



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTELEGNINGSSKRIFT Nr. 137155**

(51) Int. Cl.<sup>2</sup> C 08 F 14/06

(21) Patentsøknad nr. 201/70  
(22) Inngitt 20.01.70  
(23) Løpedag 20.01.70

(41) Alment tilgjengelig fra 22.07.70  
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 03.10.77

(30) Prioritet begjært 21.01.69, 30.10.69, Frankrike, nr. 6901008,  
6937326, 6937327

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av vinylklorid-  
polymerisat og -kopolymerisat som er uoppløselige  
i sine monomere utgangsstoffer.

(71)(73) Søker/Patenthaver PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-GOBAIN,  
67, Boulevard du Chateau (92), Neuilly-  
sur-Seine,  
Frankrike.

(72) Oppfinner JEAN CHATELAIN, 69 Lyon 6,  
SALOMON SOUSSAN, 69 Saint-Fons,  
Frankrike.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk patent nr. 964195,  
Fransk patent nr. 1423164

Foreliggende oppfinnelse angår fremstilling av polymerisat og kopolymerisat på basis av vinylklorid, hvilke er uoppløselige i sine monomere utgangsstoffer.

Hensikten med oppfinnelsen er å fremstille polymer og kopolymere harpikser på basis av vinylklorid hvilke har en kornfordeling som er meget begrenset og hvis gjennomsnittlige diametere kan være mellom 0,1 og 500 mikron og mere bestemt fra 0,2-200 mikron.

En annen hensikt er å oppnå polymere og kopolymere harpikser på basis av vinylklorid hvis elementærpartikler har en øket tetthet. Disse elementærpartikler kan oppnås fri fra hverandre hvilket fører til harpikser med en meget høy tilsynelatende tetthet, noe som tillater ekstrudering av stive polyvinylklorider uten en forutgående fortetning av harpiksene.

Disse elementærpartikler kan også være agglomerert på ny under polymeriseringen, hvilket fører til plastmasser hvis tilsynelatende tetthet er mindre og hvis porøsitet er større, hvilket tillater anvendelse av slike plastmasser i fremstilling av mykgjort polyvinylklorid. Forøvrig har slike produkter ingen "fiskeøyne" hvilket gir dem en fullstendig gjennomsiktighet.

Andre hensikter og fordeler vil fremgå av følgende beskrivelse.

Disse hensikter og formål oppnås ifølge oppfinnelsen ved at man i findelt form og i små mengder dispergerer en vandig oppløsning av minst en katalysator i en monomersammensetning, basert på vinylklorid, og utfører polymerisasjon av den nevnte sammensetning, slik det angis nærmere i krav 1.

En utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er karakterisert ved at man i et første trinn samtidig på den ene side utfører dispergering av den vandige oppløsning, av minst

en del av det katalytiske system i monomersammensetningen, og på den annen side polymeriseringen av denne under stor omrørings-hastighet til en omdannelse, som generelt ligger mellom 1 og 50% og fortrinnsvis mellom 3 og 25%, og deretter underkastes reaksjonsmiljøet, under et annet trinn, en polymerisering under langsommere omrøring med tilstrekkelig oppholdstid til å unngå en reagglomerering av kornene under utviklingen.

En tredje variant for utøvelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er karakterisert ved at man i et første trinn i en forpolymerisator samtidig utfører dispergering i findelt tilstand av suspensjonen av den vandige oppløsning av minst en del av det katalytiske system i monomeren eller komonomeren på basis av vinylklorid og forpolymerisering i den således dannede reaksjonsmasse under en sterkt omrøring til en omdannelse, som generelt ligger mellom 1-30%, og fortrinnsvis mellom 3 og 15%, hvorefter forpolymerisatet i et annet trinn, etter overføring til en polymerisator, underkastes en endelig polymerisering under langsom omrøring med tilstrekkelig oppholdstid til å unngå en reagglomerering av kornene under utviklingen.

Man kunne likeledes i det tilfelle hvor man anvender et katalytisk system sammensatt av flere bestanddeler, som er oppløselige i vann, separat innføre de vandige oppløsninger av de nevnte bestanddeler, separat i reaksjonsblandingen i forskjellige trinn av polymeriseringen.

I det følgende beskrives to varianter som er særlig gunstige for utøvelse av fremgangsmåten utført kontinuerlig.

En første utførelse av fremgangsmåten, ifølge oppfinnelsen, er karakterisert ved at man i det vesentlige kontinuerlig og i små mengder, utfører dispergeringen av en vandig oppløsning av minst en del av det katalytiske system i hele eller en del av monomersammensetningen, hvorefter polymerisasjonen av nevnte forbindelse utføres kontinuerlig i kontakt med en bestemt mengde av monomeren og en mengde av polymeren eller kopolymeren idet den siste på forhånd er tilberedt, ifølge samme fremgangsmåte, og idet reaksjonsmiljøet er holdt under en moderat omrøring i polymeriseringsreaktoren, idet det hele utføres ved kontinuerlig fjerning av de polymerer eller kopolymerer som er dannet, samt avgassing for å skille disse fra monomeren som ikke har reagert.

For en god utøvelse av denne variant av fremgangsmåten,

ifølge oppfinnelsen, til fremstilling av polymerer og kopolymerer i det vesentlige av vinyltypen, kunne man i polymeriseringsreaktoren holde vektforholdet mellom polymer og monomer ved verdier på mellom 0,3 og 9, og fortrinnsvis mellom 1 og 4, ved eventuelt å tilsette en komplementærmonomer, fri for katalysator.

Ifølge en foretrukket utførelsesform av denne variant av fremgangsmåten, ifølge oppfinnelsen, blir vektreguleringene for tilsetning av monomer, av polymerisering og fjerning av polymer, gjort uavhengig på vesentlig automatisk måte for etter behov å kunne regulere betingelser for polymerisering og følgende omsetningen og naturen for de dannede polymerer og kopolymerer.

Utmatingen av pulverformet polymer, som er svellet av monomeren, kan skje ved hjelp av alle egnede anordninger, og fortrinnsvis ved hjelp av den fremgangsmåte som er beskrevet i det franske patent nr. 1.261.921, som er en fremgangsmåte ifølge hvilken man utfører utmatingen gjennom en åpning, som er direkte forbundet med kretsen for avgassing og utskilling av polymerisat, idet denne åpning avvekslende åpnes og lukkes meget hurtig og hver gang meget kort, idet disse åpninger gjentas et antall ganger pr. tidsenhet, tilstrekkelig til å fjerne den ønskede mengde polymer som kontinuerlig er dannet.

For en god utøvelse av denne variant av fremgangsmåten, bør man, for alltid å arbeide med en tilstrekkelig omrøring, påbegynne den kontinuerlige innføring av monomersammensetningen og innføringen av den vandige oppløsning av katalysatoren med en viss mengde polymer eller kopolymer som er tilberedt på forhånd.

Denne mengde polymer eller kopolymer, som er fremstilt på forhånd ved kontinuerlig polymerisering, blir vanligvis fremstilt enten direkte ved polymerisering i en reaktor, hvis fylling av monomersammensetning og av katalysator i vandig oppløsning skjer gjennom en pulveriseringsdyse, eller ved polymerisering i et adskilt apparat.

For å oppnå en god dispergering av den vandige oppløsning av minst en del av det katalytiske system i monomersammensetningen, vil man fortrinnsvis, alt etter tilfelle, anvende et apparat utstyrt med en turbin, som roterer med stor hastighet, en blander forsynt med en pulveriseringsdyse eller en membranpumpe som skaper trykktap på 100-600 bar.

En annen hovedvariant av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, karakteriseres ved at man i det vesentlige kontinuerlig i en forpolymerisator samtidig med hverandre, gjennomfører på den ene side dispergeringen av vannopløsningen av katalysatoren eller katalysatorene i hele eller en del av monomersammensetningen, på den annen side forpolymeriseringen av den dannede reaksjonsblanding under omrøring med sterk turbulens til en omsättning mellom 1 og 20%, fortrinnsvis mellom 2 og 10%, og at man deretter kontinuerlig etter overføring til en polymerisator, gjennomføres polymerisering av forpolymerisatet i kontakt med en bestemt mengde monomersammensetning samt en mengde polymerisat eller kopolymerisat, som på forhånd er fremstilt etter samme fremgangsmåte, hvorved reaksjonsblandingen holdes under langsom omrøring, som dog er tilstrekkelig for å unngå reagglomerering av kornene, samtidig som man kontinuerlig sikrer såvel utmatning av de fremstilte polymerisater eller kopolymerisater, som disses avgassing for å separere dem fra ikke-omsatte rester av monomersammensetningen.

For å fremme gjennomføringen av denne variant av fremgangsmåten, er det hensiktsmessig i polymerisatoren å opprettholde et forhold mellom 0,3 og 9, fortrinnsvis mellom 1 og 4, mellom vektmengden polymerisat og vektmengden monomer, eventuelt ved tilsetning av en kompletterende mengde monomersammensetning, som er fri for katalysator.

Noen, som eksempler valgte anlegg for utøvelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, beskrives nærmere nedenfor i tilknytning til de ledsagende tegninger.

Fig. 1 viser et prinsippskjema over et anlegg for gjennomføring av fremgangsmåtens første hovedvariant.

Fig. 2 viser et prinsippskjema over et anlegg for gjennomføring av fremgangsmåtens andre hovedvariant.

Reservoaret 1 inneholder en monomerblanding og er anbragt på en elektronisk vekt 2 og er forsynt med en rører 1a. Den omfatter nedentil et utløpsrør med en sikkerhetsventil 3 og er gjennom ledningen 4 forbundet med doseringspumpen 5, som ved hjelp av ledningen 4a, mater monomer til homogeniserings-tanken 6.

Reservoaret 7, likeledes anbragt på en elektronisk vekt 7a og utstyrt med en rører 8, inneholder blandingen av vann,

emulgeringsmiddel og den vannoppløselige del av det katalytiske system. Dette reservoar 7 omfatter ved sin nedre del, et rør 9 forbundet med en ledning 10 til en doseringspumpe 11 som mater vandig katalytisk oppløsning gjennom ledningen 10a til homogeniseringsstanken 6.

Homogeniseringsstanken 6, som mates via ledningene 4a og 10a, omfatter en hurtigroterende rører 12, og mater igjen reaktoren 14 via ledningen 13. Ved sin innføring i reaktoren 4, blir blandingen av monomer, vann, emulgeringsmiddel og katalysator-system findispersert ved hjelp av en spreder 15.

Reaktoren 14 er av den vertikale type og omfatter i den øvre del av lokket 14a, rør 16, 17, 18, som er nødvendig for ifylling av monomeren, til avtapping av monomer som ikke har reagert ved slutten av reaksjonen ved avgassing, og for en sikkerhetsanordning samt med en gjennomføring for den øvre del av akselen 19 for røranordningen, idet akselen går gjennom en helt tett pakk-boks 20.

Reaktoren 14 er anbragt på den elektroniske vekt 21 og forsynt med en dobbelkappe 22 hvori det sirkulerer et varmeutvekslingsmedium som kommer inn ved hjelp av røret 23 og går ut ved hjelp av røret 24. Omrøring av reaksjonsmiljøet er sikret ved hjelp av rørreren 25 som bæres og drives ved hjelp av akselen 19.

Den kontinuerlige uttømming av polymer-monomer-blandingens skjer fra reaktorens 14 bunn gjennom røret 26, hvortil er festet en stempelventil 27 som reguleres pneumatisk.

Blandingens av polymer og monomer blir deretter overført gjennom ledningen 28 til en avgasser 29.

Avgasserens 29 er av horisontal type og gjennomløpes av en roterende aksel 30 som holdes av lagere 31 og 32, idet det er sikret vanntetthet ved hjelp av pakninger 33 og 34.

Den roterende aksel 30 holder en omrører av skruetypen 35, som sikrer en slik omrøring av blandingens av polymer og monomer i avgasserens 29, at eliminering av monomeren begünstiges.

Avgasserens 29 er forsynt med en dobbelkappe 36 hvori det sirkulerer et varmeutvekslingsmedium som kommer inn gjennom røret 38 og går ut gjennom røret 38. I den øvre del av beholderen 29 er det anordnet uttak for et rør 39, som er koblet til kretser for vakuum og avgassing, hvorved man fortsetter avtrek-

king av ikke-omsatt monomer, og dette hele tiden under polymeriseringen, evakueringen og avgassing av polymer. Avgassingsanordningen 29 er videre forsynt med et sikkerhetsrør 40.

Uttømmingen av polymer utføres ved hjelp av røret 41, som befinner seg ved den nedre del av sideveggene 42 og 43 på avgassingsanordningen 20, og fortrinnsvis på den motsatte side av inntaket for blandingen polymer-monomer. Den mengde, som tas ut av polymer, reguleres ved åpningen for kranen 44 anbragt på røret 41.

Videre gis et eksempel i forbindelse med fig. 2.

Beholderen 1 inneholder en monomerblanding og er anbragt på den elektroniske vekt 2 og forsynt med en rører 1a, og den omfatter ved sin nedre del et rør med sikkerhetsventil 3, forbundet med ledningen 4 til en doseringspumpe 5, som ved hjelp av ledningen 4a, mater monomerblanding til forpolymerisatoren 6.

Beholderen 7, som likeledes er montert på en elektronisk vekt 9 og utstyrt med en rører 8, inneholder blandingen av vann, emulgeringsmiddel og en eller flere vannoppløselige katalysatorer. Denne beholder 7 omfatter ved sin nedre del et rør med sikkerhetsventil 10, forbundet via en ledning 11 til en doseringspumpe 12, som mater vandig oppløsning gjennom ledningen 11a til forpolymerisatoren 6.

Forpolymerisatoren 6 er av vertikal type, og den er anbragt på en elektronisk vekt 12 og er forsynt med en dobbelkappe 13, hvori det sirkulerer et varmeutvekslingsmedium som går inn gjennom røret 14 og ut gjennom røret 15. Omrøringen av reaksjonsblanding er sikret ved hjelp av en hurtigroterende rører 16, som holdes av akselen 16a.

Forpolymerisatoren 6 omfatter, ved den øvre del av sitt lokk 6a, de nødvendige rør for ifylling av monomerblanding ved hjelp av ledningen 4a, innføring av vandig katalysatoroppløsning gjennom ledningen 11a, uttømming av monomer, som ikke har reagert, ved slutten av reaksjonen ved avgassing gjennom ledningen 17, for tilslutning av en sikkerhetsanordning 18 samt for gjennomføring av den øvre del av akselen 16a av rører, idet det er sørget for tetthet ved hjelp av en pakning 16b.

Den kontinuerlige uttømming av forpolymerisat skjer ved den nedre del i forpolymerisatoren 6 ved hjelp av røret 19, hvortil det er festet en ventil 20.

Blandingen av polymer og monomer, som uttømmes fra forpolymerisatoren 6, overføres ved hjelp av ledningen 21 til polymerisatoren 22.

Polymerisatoren 22 er av vertikal type og er anbragt på den elektroniske vekt 23, og den er forsynt med en dobbelkappe 24, hvori det sirkulerer et varmeutvekslingsmedium som går inn gjennom røret 25 og ut gjennom røret 26. Omrøring av reaksjonsblandingen er sikret ved hjelp av rørerer 27, som holdes av akselen 27a.

Polymerisatoren 22 omfatter, ved den øvre del av sitt lokk 22a, de nødvendige rør for ifylling av monomer (4b), uttømming av monomer, som ikke har reagert ved slutten av reaksjonen ved avgassing (28), og en sikkerhetsanordning (29) samt for gjennomføring av den øvre del av akselen 27a for rørerer, idet det er sørget for tetthet ved hjelp av en pakning 27b.

Anordning av en ikke vist utjevnings- og buffertank mellom forpolymerisatoren 6 og polymerisatoren 22, hvori forpolymerisatet holdes under omrøring ved en temperatur av størrelsesorden 15-20°C, hvilket svarer til et effektivt trykk på 2 bar, tillater en jevnere drift ved at mulige uregelmessige virkninger mellom forpolymerisatoren 6 og polymerisatoren 22 utjevnes.

En kontinuerlig uttømming av polymer-monomer-blandingen, som er fremstilt, foregår ved den nedre del av polymerisatoren 22 ved hjelp av røret 30, hvortil er festet en ventil 31 med stempel for pneumatisk styring.

Blandingen av polymer-monomer blir da overført ved hjelp av ledningen 32 til avgasserer 33.

Avgasserer 33 av horisontal type, gjennomløpes av en roterende aksel 34, som holdes av lagre 35 og 35a, idet tetthet er sikret ved hjelp av en pakning 36 og 36a.

Den roterende aksel 34 holder en rører av skruetypen 37, som sikrer en omrøring av blandingen av polymer og monomer i avgasserer 33, slik at det begunstiger en fjerning av monomeren.

Avgasserer 33 er forsynt med en dobbelkappe 38 hvori det sirkulerer et varmeutvekslingsmedium, som går inn gjennom røret 39 og ut gjennom røret 40. Ved den øvre del av avgassingstanken 33 er det ansatt for et rør 41 forbundet med kretser for vakuum og for avgassing, ved hjelp av hvilke man fjerner monomeren, som ikke har reagert, og dette foregår under

hele polymeriseringen, utmatingen og avpassingen av polymerisatet. Avgasseren 33 er forsynt med en stuss 42 for en sikkerhetsventil.

Uttømming av polymer foregår ved hjelp av røret 33, som befinner seg ved den nedre del av en av veggene 44 og 44a, og fortrinnsvis på den side som er motsatt inntaket for polymer-monomer-blanding.

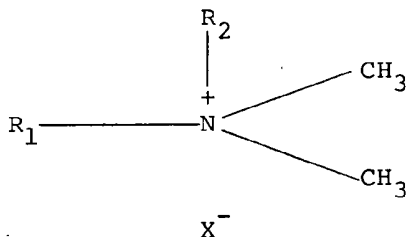
Mengden polymer, som tas ut per tidsenhet, reguleres ved hjelp av kranen 45 som er anordnet på røret 43.

For en god utøvelse av fremgangsmåten, er det nødvendig at påbegynnelsen av polymeriseringen, enten denne finner sted diskontinuerlig i et kar, i to kar eller i to trinn, eller kontinuerlig i et eneste eller i to apparater, skjer i nærvær av en tilstrekkelig mengde vandig katalytisk oppløsning i en findelt form for at det skal forekomme en vandig fase som er adskilt fra den organiske fase. Således anvendes, ved polymerisering av vinylklorid, fortrinnsvis en mengde vandig oppløsning, som er minst lik 0,1 vekt-% for en polymerisasjonstemperatur på 60°C, og som kan ventes og nå 10%.

For en god utøvelse av fremgangsmåten, ifølge oppfinnelsen, til polymerisering, og for dens varianter, innføres det i reaksjonsmiljøet, vanligvis ved innføring av en suspensjon av den vandige katalytiske oppløsning, et emulgeringsmiddel som kan være av typen vann i olje. Blant de emulgeringsmidler, som kan anvendes, kan f.eks. følgende angis:

Av katjonisk type slik som:

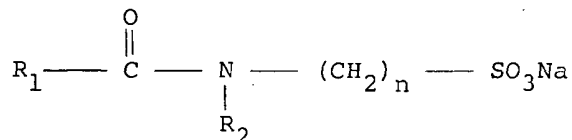
Kvaternære ammoniumsalter med den generelle formel:



hvor  $R_1$  og  $R_2$  er alifatiske eller armoatiske rester og  $X$  er et halogenatom.

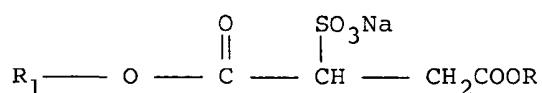
Av den anjoniske type slik som:

Alkalisulfonat med den generelle formel:



hvor  $\text{R}_1$  og  $\text{R}_2$  er alifatiske kjeder som har mellom 1 og 20 karbonatomer og  $n$  er fra 2-6, og

alkalisulfosuccinater slik som:



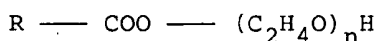
hvor  $\text{R}_1$  og  $\text{R}_2$  er alifatiske kjeder som har fra 3-15 karbonatomer.

Av den ikke-joniske type slik som:

Polyetylenoksyd podet med styren eller vinylacetat,

eller

fettsyrepolyetoksyestere med den generelle formel:



hvor  $\text{R}$  er en alifatisk kjede som har fra 5-20 karbonatomer, og  $n$  er fra 10-150,

hvilke alle kan anvendes hver for seg eller i blandinger.

For en god utøvelse av fremgangsmåten og dens varianter, utføres generelt polymeriseringen i et buffret reaksjonsmiljø, slik at man hensiktsmessig har en pH-verdi på 2-10, og fortrinnsvis 4-8,5. Blant buffermidlene, som kan anvendes, kan f.eks. angis: vandige oppløsninger av natriumkarbonat, kaliummonofosfat, av boraks og saltsyre, av natriumkarbonat og surt kaliumftalat.

Ifølge foreliggende oppfinnelse anvendes monomerer og komonomerer, som har en viss oppløselighet i den ovenfor definerede findisperserte vandige fase.

Ifølge foreliggende oppfinnelse skal den dannede polymer eller kopolymer være uoppløselig i det monomere eller komonomere utgangsmiljø.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan således, på tilfredsstillende måte, tillempe på reaksjonsblandinger på basis av vinylklorid alene eller på basis av vinylklorid eller på vinylklorid og opp til 15% (på vektbasis av monomerblandingen) vinylacetat.

Blant de katalytiske systemer, som kan anvendes, kan nevnes f.eks.: persalter eller hydrogenperoksyd, persalter eller hydrogenperoksyd sammen med et uorganisk eller organisk reduksjonsmiddel, slik som flerverdige metallsalter og særlig jern og kopper, slik som rongalitt, bisulfitter, metabisulfitter, tiosulfater, sulfinater, ascorbinsyre, monosakkarider og andre.

Polymeriseringsreaksjonen, ifølge oppfinnelsen, kan utføres etter en stor temperaturskala, generelt mellom 0 og 90°C, og fortrinnsvis mellom 50 og 70°C. Man kan likeledes utføre polymeriseringene ved meget lav temperatur, idet man på forhånd tilsetter et antigel, særlig kalsiumklorid eller en polyalkohol, til den vandige oppløsning av katalysatoren.

I det følgende illustreres oppfinnelsen ved hjelp av en del eksempler på utførelse av polymeriseringen, ifølge oppfinnelsen og varianter innenfor denne.

#### Eksempel 1

Ifølge dette eksempel utføres først en dispergering av den vandige katalytiske fase i monomeren og deretter føres denne til en homogenisator, alt ved omgivende temperatur, og deretter utføres polymeriseringen i et eneste trinn.

En vertikal autoklav på 500 l fylles med en oppløsning av 0,2 kg natriumdioctylsulfosuccinat og 0,2 kg ammoniumpersulfat i 10 l vann. Deretter innføres 250 kg vinylklorid, og man utfører en dispergering i vandig fase i monomeren ved omgivelsestemperatur under innvirkning av et skrueformet røreverk ved 150 omdr./min. Deretter lar man denne fordispersjon gå gjennom en homogenisator av "Manton Gaulin"-typen, under et trykk på 200 bar. Den erholdte findelte dispersjon oppsamles i en autoklav med en kapasitet på 500 l forsynt med en rører av klassisk type med en hastighet på 150 omdr./min. Polymeriseringen utføres ved en temperatur på 60°C. Reaksjonen varer i 10 timer til begynnelsen av trykkfallet. Etter avgassing og avkjøling, oppsamles en polymer, hvis midlere diameter ligger mellom 5 og 50 mikron, med en fremherskende del av partiklene på 20 mikron. Utbyttet

fra polymeriseringen er 65%. Når man blander 60 vektdeler av polymeren med 40 vektdeler dioktylfталат, fås en plastisol, hvis viskositet ved 25°C, målt ved hjelp av et "Drage"-viskometer, er 12.000 centipoises.

#### Eksempel 2

I en autoklav av vertikal type med en kapasitet på 200 l, forsynt med en turbinrører med en hastighet på 700 omdr./min., fylles etter hverandre: 100 kg vinylkloridmonomer, 2 kg vann og 100 g ammoniumpersulfat.

Det effektive trykk bringes ved oppvarming til 11,5 bar, og man holder dette under omrøring i 1 time. Den oppnådde reaksjonsmengde er 8%. Suspensjonen blir deretter overført til en autoklav av horisontal type med en kapasitet på 500 l og forsynt med en rammerør, og på forhånd spylt fri for oksygen ved forgassing av 10 kg vinylkloridmonomer og inneholdende allerede 100 kg vinylkloridmonomer. Man fortsetter polymeriseringsreaksjonen ved å holde effektive trykk ved 11,5 bar i 5 timer. Man får 180 kg pulverformig polymer.

#### Eksempel 3

Man går frem som i eks. 2, men idet man i forpolymerisatoren innfører 30 g av en polyetylenoksyd, som er podet med polystyren. Reaksjonen går frem på samme måte som i eks. 2.

I tabell 1 i det følgende, finnes egenskapene for harpikser oppnådd ifølge eks. 2 og 3.

Tabell 1

	<u>Eksempel 2</u>	<u>Eksempel 3</u>
Tilsynelatende volumvekt (g/cm <sup>3</sup> )	0,8	0,6
Viskositetsindeks AFNOR ifølge norm NFT 51013	84	84
Midlere diameter µm	210	100
Pulverets risleevne angitt i sekunder <sup>x</sup>	17	24
Opptak av mykgjøringsmiddel i kald tilstand (ml)	3	6
"Fiskeøyne"	intet	intet
Flyktige stoffer (%) <sup>xx</sup>	1,4	0,8
Termisk stabilitet i minutter <sup>xxx</sup>	30	30

<sup>x</sup>Den for denne måling anvendte apparatur er den som er beskrevet i normen ASTM D 1895-65T. Den anvendte trakt var fullsten-

dig fylt, og man måler den tid som går med for en total tømming av trekten.

**xx** Mengde flyktige stoffer er det vekttap, (i prosent) som harpiksen undergår etter 2 timer ved 110°C.

**xxx** Den sammensetning, som anvendes for måling av den termiske stabilitet består av:

Harpiks	100
Blanding av 75 deler di-n-oktyltinn og 25 deler epoksydert soyaolje	2
Partielt forsåpet ester av montanvoks	1

Man trekker en folie fra et valseverk etter 10 min. ved 180°C. Denne anbringes under trykk ved 190°C. Den tid det tar, inntil det opptrer en farging, noteres.

#### Eksempel 4

Man går frem som i eks. 2, men til den vandige oppløsning av persulfat tilsettes: 40 g natriumsalt av oktanoylsulfosuccinat, 40 g natriumsalt av oleylmetyltaurid, 126,5 ml soda og 27,2 g kaliummonofosfat (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>).

Etter 4 timers polymerisering ved 11,5 bar effektivt trykk, fås 186 g tørr harpiks, hvis egenskaper er angitt i tabell 2.

Tabell 2

	<u>Eksempel 4</u>
Tilsynelatende volumvekt (g/cm <sup>3</sup> )	0,45
Viskositetsindeks AFNOR ifølge norm NFT 51013	82
Midlere diameter μm*	133
Pulverets risleevne angitt i sekunder	26
Opptak av mykgjøringsmiddel i kald tilstand (ml)	13
"Fiskeøyne"	intet
Flyktige stoffer (%)	0,38
Termisk stabilitet i minutter	55

\*Disse korn utgjøres av reaggglomererte kompakte og sfæriske elementærpartikler med en diameter på 10 μm.

Eksempel 5

I en forpolymerisator med en kapasitet på 200 l, forsynt med en rører av turbintypen, drevet med 700 omdr./min., ifylles 100 kg vinylkloridmonomer, 2 kg vann, 160 kg ammoniumpersulfat, 80 g natriummetabisulfitt. Det effektive trykk bringes ved oppvarming til 8,3 bar og holdes ved denne verdi i 2 timer. Omsetningsmengden er da 5-6%. Chargen overføres deretter til en polymeriseringsautoklav, som på forhånd er spylt og fylt med 100 kg vinylkloridmonomer. Trykket holdes i 10 timer ved 8,3 bar. Man samler opp 170 kg pulverformig harpiks. Egenskapene for denne harpiks er angitt i tabell 3.

Tabell 3

	<u>Eksempel 5</u>
Tilsynelatende volumvekt (g/cm <sup>3</sup> )	0,74
Viskositetsindeks AFNOR ifølge norm NFT 51013	127
Midlere diameter $\mu\text{m}$	280
Pulverets risleevne angitt i sekunder	17
Opptak av mykgjøringsmiddel i kald tilstand (ml)	3
Flyktige stoffer (%)	1,0

Eksempel 6

Ifølge dette eksempel fremstilles en homopolymer av vinylklorid med en viskositetsindeks AFNOR 100 ifølge norm NFT 51013. I en autoklav av vertikal type på 200 l, utstyrt med en rører av typen "Turbine Ligthning" med en hastighet på 700 omdr./min., ifylles etter hverandre: 100 kg vinylkloridmonomer, 2 kg vann, 80 g natriummetabisulfitt, 160 g ammoniumpersulfat og 30 g av polyetylenoksyd, podet med styren.

Det effektive trykk bringes ved oppvarming til 9,5 bar og holdes ved denne verdi i 1 time og 15 min. Omsetningsgraden når da 12,8%. Suspensjonen overføres til en autoklav av en fast, horisontal type med en kapasitet på 500 l og utstyrt med en rører av rammetypen. Autoklaven er spylt på forhånd, og den inneholder allerede 100 kg vinylkloridmonomer. Polymeriseringen gjennomføres i 9 timer under et effektivt trykk på 9,5 bar. Man får 184 kg tørt pulver. I det følgende angis i tabell 4 egenskapene for den erholdte harpiks.

Tabell 4

	<u>Eksempel 6</u>
Tilsynelatende volumvekt (g/cm <sup>3</sup> )	0,67
Viskositetsindeks AFNOR ifølge norm NFT 51013	102
Midlere diameter $\mu\text{m}$	160
Pulverets risleevne angitt i sekunder	22
Opptak av mykgjøringsmiddel i kald tilstand (ml)	8
"Fiskeøyne" (stiv ekstrudering)	intet
Flyktige stoffer (%)	0,6

Eksempel 7

Ifølge dette eksempel fremstilles en homopolymer av vinylklorid med viskositetsindeks AFNOR i nærheten av 110.

Fremgangsmåten og ifyllingen er identisk med det som er utført i eks. 6, men det effektive trykk blir i begge auto-klaver holdt på 9 bar.

Etter 9 timer og 15 min., hvorav 35 min. forpolymerisering, oppsamles 160 kg pulverformet harpiks.

Egenskapene for denne harpiks er angitt i tabell 5.

Tabell 5

	<u>Eksempel 7</u>
Tilsynelatende volumvekt (g/cm <sup>3</sup> )	0,65
Viskositetsindeks AFNOR ifølge norm NFT 51013	114
Midlere diameter $\mu\text{m}$	180
Pulverets risleevne angitt i sekunder	22
Opptak av mykgjøringsmiddel i kald tilstand (ml)	10
Flyktige stoffer (%)	0,7

Eksempel 8

Man går frem som i eks. 7, men i stedet for polyetylenoksyd som er podet med styren anvendes: 40 g natriumsalt av oktanoylsulfosuccinat, 40 g natriumsalt av oleylmetyltaurid, 140 ml soda og 24 g kaliummonofosfat (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>).

Etter 8 timers polymerisering fås 182 kg tørt pulver.

I den følgende tabell 6 angis egenskapene for den erholdte harpiks.

Tabell 6

	<u>Eksempel 8</u>
Tilsynelatende volumvekt (g/cm <sup>3</sup> )	0,40
Viskositetsindeks AFNOR ifølge norm NFT 51013	110
Midlere diameter $\mu\text{m}^*$	110
Pulverets risleevne angitt i sekunder	28
Opptak av mykgjøringsmiddel i kald tilstand (ml)	19
Flyktige stoffer (%)	0,20
Termisk stabilitet i minutter	60

\*Disse korn utgjøres av agglomererte kompakte og sfæriske elementærpartikler med en diameter på 10  $\mu\text{m}$ .

Eksempel 9

Ifølge dette eksempel fremstilles kopolymer på basis av vinylklorid og vinylacetat med en viskositetsindeks AFNOR på 75.

I en autoklav på 200 liter ifylles etter hverandre: 89,5 kg vinylklorid, 10,5 kg vinylacetat, 140 g ammoniumpersulfat, 2 kg vann og 30 g etylenperoksyd, podet med styren.

Forpolymeriseringen varer i 1 time og 30 min. under et effektivt trykk på 11,5 bar og deretter overføres polymerisasjonsmassen til en autoklav på 500 l, som på forhånd er spylt og fyllt med 100 kg vinylkloridmonomer, og reaksjonen utføres ved samme trykk i 4 timer og 45 min. Til slutt oppsamles 164 kg kopolymerharpiks, som er pulverformet, og hvis karakteristika er angitt i tabell 7.

Tabell 7

	<u>Kopolymer VK/VA fra eksempel 9</u>
Tilsynelatende volumvekt (g/cm <sup>3</sup> )	0,72
Viskositetsindeks AFNOR ifølge norm NFT 51013	75
Midlere diameter $\mu\text{m}$	180
Kopolymerisert vinylacetat (%)	4,6
Temperatur for å ha et utbytte svarende til 20 g/10 minutter (°C)*	170

\*Man bestemmer den temperatur som er nødvendig for å få et ut-

bytte på 20 g/10 min. i et apparat som er kjent fra industrien under navnet "Gråder". Dette apparat består av en sylinder på 10,45 mm innvendig diameter, hvori det kan forskyves et stempel på 10,4 mm. Ved hjelp av stemplet tvinges den varme harpiks til å gå gjennom en dyse på 2,1 mm i diameter, under et trykk på 52 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Eksempel 10

Ifølge dette eksempel fremstilles en kopolymer på basis av vinylklorid og vinylacetat og med en viskositetsindeks AFNOR i nærheten av 90.

Man går frem som beskrevet i eks. 9, men tilsetter dessuten 90 g natriummetabisulfitt i forpolymerisatoren. Det effektive trykk for polymeriseringen er 9 bar. Det oppnås etter 50 min. forlpolymerisering og 10 timer polymerisering 160 kg kopolymerharpiks, hvis karakteristika er angitt i tabell 8.

Tabell 8

	<u>Kopolymer VK/VA fra eksempel 10</u>
Tilsynelatende volumvekt (g/cm <sup>3</sup> )	0,71
Viskositetsindeks AFNOR ifølge norm NFT 51013	92
Midlere diameter µm	180
Kopolymerisert vinylacetat (%)	4
Temperatur for å ha et utbytte svarende til 20 g/10 minutter (°C)	187

#### Eksempel 11

Man anvender den apparatur som er beskrevet i det foregående og vist på fig. 1.

I en vertikal reaktor av rustfritt stål og med en kapasitet på 200 l, innføres ved hjelp av en homogenisator og en pulverisator 165 kg vinylkloridmonomer (spyling av apparatet er utført ved forgassing av 15 kg vinylkloridmonomer), samt en vandig oppløsning inneholdende 2250 kg avmineralisert vann, 30 g natriumpersulfat (eller kaliumpersulfat), idet den nevnte oppløsning er buffret til en pH-verdi på 7 ved tilsetning av 160 g soda og 27 g kaliummonofosfat.

Rotasjonshastigheten før rørreren reguleres og holdes til 50 omdr./min. Temperaturen i reaksjonsmiljøet bringes hurtig til 67°C, og holdes ved denne verdi, hvilket svarer til

et effektiv trykk på 11,5 bar i reaktoren. Denne første diskontinuerlige fase varer i 2 timer og 30 min. for å oppnå en totalt omsetning på 65-70%.

Deretter innføres kontinuerlig, ved hjelp av en homogenisator og en pulverisator, vinylkloridmonomer i en mengde på 30 kg/time, og den vandige oppløsning av emulgeringsmiddel og av katalysator med en mengde på 0,511 kg/time, hvilket svarer til 1,5% vann, 0,02% emulgeringsmiddel og 0,06% katalysator i vekt-% i forhold til vinylkloridmonomer som anvendes. Man holder på den ene side en konstant vekt i reaktoren, og på den annen side en total omsetning i nærheten av 70%.

Det fremstilte polyvinylklorid fjernes kontinuerlig fra reaktoren i en mengde uttrykt som tørt polymer på 105 kg/h.m<sup>3</sup>, og oppsmales i en tilknyttet mottaker hvor ikke-omsatt vinylkloridmonomer kontinuerlig avgasses.

Ved tømningen av avgassingsinnretningen oppsamles et pulverformet polymer, hvis hovedkarakteristika etter 20 timers kontinuerlig drift er følgende:

Viskositetsindeks AFNOR ifølge norm NFT 51013	80
Tilsynelatende volumvekt, g/cm <sup>3</sup>	0,65
Opptak av mykgjøringsmiddel i kald tilstand, ml	8.

I tabell 9 angis kornfordelingen for den erholdte harpiks.

Tabell 9

Maskestørrelse i $\mu\text{m}$	630	500	400	315	250	200	160	100
% gjennomgang	95	95	95	94	90	77	62	19

Eksempel 12

Dette eksempel ligner eksempel 11, men til det anvendte emulgeringsmiddel, nemlig natriumdioktylsulfosuccinat, tilsettes et annet emulgeringsmiddel som er natriumsaltet av oleylmetyltaurid.

Det innføres således i reaktoren en vandig oppløsning som inneholder 2250 kg avmineralisert vann, 30 g natriumdioktylsulfosuccinat, 30 g natriumsalt av oleylmetyltaurid og 90 g natriumpersulfat (eller kaliumpersulfat), idet den nevnte oppløsning buffres til en pH-verdi på 7 ved tilsetning av 160 g

soda og 27 g kaliummonofosfat. Polymeriseringsbetingelsene er identiske med betingelsene som er beskrevet i eks. 11.

Det fremstilte polyvinylklorid ekstraheres kontinuerlig fra reaktoren hvor den totale omsetningsmengde alltid er i nærheten av 70% i en mengde uttrykt som tørt polymer på 105 kg/h.m<sup>3</sup>. Det oppnås et pulverformig polymer hvis hovedkarakteristika etter 20 timer i kontinuerlig drift, er følgende:

Viskositetsindeks AFNOR ifølge norm NFT 51013	ca. 80
Tilsynelatende volumvekt, g/cm <sup>3</sup>	0,38
Opptak av mykgjøringsmiddel i kald tilstand, ml	19.

I tabell 10 finnes en oppstilling over kornfordelingen for den erholdte harpiks.

Tabell 10

Maskestørrelse i $\mu\text{m}$	630	500	400	315	250	200	160	100
% gjennomgang	95	95	92	90	89	80	55	10

Hvis man sammenligner disse tall med tallene, som finnes i eks. 11, finnes at den tilsynelatende volumvekt for polymeren, som er oppnådd med to emulgeringsmidler, er betydelig lavere og at opptaksevnen av mykgjøringsmiddel i kald tilstand er større.

#### Eksempel 13

I det følgende gis et eksempel på kontinuerlig polymerisering med påbegynnelse av polymeriseringen på et podningspolymerisat som på forhånd er fremstilt ved forpolymerisering i et separat apparat.

I en forpolymerisator av rustfritt stål med en kapasitet på 200 l innføres 165 kg vinylkloridmonomer, idet spylingen av apparatet er utført ved forgassing av 15 kg vinylkloridmonomer, og idet chargene er identiske med det som er nevnt i eks. 11. Hastigheten for rørreren av turbintypen med plateskovler er regulert til 400 omdr./min.

Temperaturen i reaksjonsmiljøet bringes hurtig til 67°C og holdes ved denne verdi, hvilket svarer til et effektivt trykk på 11,5 bar. Etter 40 min. forpolymerisering, er omsetningsmengden ca. 7%, og blandingen får ved egen tyngde, renne ned i den vertikale reaktor, som beskrevet i eks. 11,

idet reaktoren på forhånd er spylt ved forgassing av 15 kg vinylkloridmonomer.

Temperaturen i reaksjonsmiljøet reguleres igjen til 67°C. Etter 2 timers polymerisering når omsetningsmengden totalt befinner seg mellom 65 og 75%, påbegynnes den kontinuerlige polymerisering under de samme betingelser som i eks. 11.

Polyvinylkloridet, som er fremstilt, ekstraheres kontinuerlig fra reaktoren hvor den totale omsetning hele tiden er ca. 70%, med et utbytte, uttrykt som tørt polymer, på 105 kg/h.cm<sup>3</sup>, og oppsamles i tilstøtende mottaker eller kar hvor ikke-omsatt vinylkloridmonomer kontinuerlig avgasses.

Det oppsamles et pulverformig polymer, hvis hovedkarakteristika, etter 20 timers kontinuerlig drift, er følgende:

Viskositetsindeks AFNOR ifølge norm NFT 51013	80
Tilsynelatende volumvekt, g/cm <sup>3</sup>	0,67
Opptak av mykgjøringsmiddel i kald tilstand, ml	5.

I tabell 11 gis en oversikt over kornfordelingen for den erholdte harpiks.

Tabell 11

Maskestørrelse i µm	630	500	400	315	250	200	160	100
% gjennomgang	99	99	99	99	93	76	57	15

Eksempel 14

Dette eksempel utføres på samme måte som eks. 13, idet det emulgeringssystem, som anvendes, er det samme som beskrevet i eks. 12.

Det fremstilte polyvinylklorid ekstraheres kontinuerlig fra reaktoren, hvor den totale omsetning alltid holdes på ca. 70%, med et utbytte uttrykt som tørr polymer på 105 kg/h.m<sup>3</sup> og oppsamles i et tilstøtende kar hvor det monomere vinylklorid, som ikke har reagert, kontinuerlig avgasses.

Det oppsamles et pulverformig polymer, hvis hovedkarakteristika, etter 20 timers kontinuerlig drift, er følgende:

Viskositetsindeks AFNOR ifølge norm NFT 51013	ca. 80
Tilsynelatende volumvekt, g/cm <sup>3</sup>	0,50
Opptak av mykgjøringsmiddel i kald tilstand, ml	14.

I tabell 12 angis kornfordelingen for den erholdte harpiks.

Tabell 12

Maskestørrelse i $\mu\text{m}$	630	500	400	315	250	200	160	100
% gjennomgang	97	96	95	94	92	83	62	6

Hvis man sammenligner disse tall med tallene som er angitt i eks. 13, kan man fastslå:

på den ene side er den tilsynelatende volumvekt for denne polymer klart lavere enn for produktet som oppnås ifølge eks. 13,

på den annen side at dens kornfordeling er litt mere snever. Man ser at bare 6% av partiklene har dimensjoner som er mindre enn 100  $\mu\text{m}$  og at opptatt mengde mykgjøringsmiddel i kald tilstand, er 14 ml mot 5 ml for produktet som oppnås med et eneste emulgeringsmiddel.

Eksempel 15

Det anvendes den apparatur som er beskrevet i det foregående og vist på fig. 2.

I en vertikal reaktor (ikke vist på fig. 2) av rustfritt stål med en kapasitet på 200 l, innføres 165 kg vinylkloridmonomer (spyling av apparater har funnet sted ved forgassing av 16 kg vinylkloridmonomer), samt en vandig oppløsning som inneholder 2250 kg avmineralisert vann, 60 g emulgeringsmidler hvorav 30 g natriumdioktylsulfosuccinat og 30 g natriumsalt av oleyl-metyltaurid og 90 g ammoniumpersulfat (eller kaliumpersulfat), idet den nevnte oppløsning er buffret til en pH-verdi på 7 ved tilsetning av 160 g soda og 27 g kaliummonofosfat.

Hastigheten for rørreren, som er av turbintypen med plateskovler, er regulert til 400 omdr./min. Temperaturen for reaksjonsmiljøet bringes til 67°C, og dette tilsvarer et effektivt trykk på 11,5 bar. Denne første diskontinuerlige fase varer i 40 min. for å oppnå en omsetningsmengde på 7-9%.

Deretter tillates blandingen ved egen tyngde å renne til en vertikal polymerisator med en kapasitet på 200 l, og som på forhånd er spylt ved forgassing av 15 kg vinylkloridmonomer.

Rotasjonshastigheten for rørreren i polymerisatoren er

regulert til 40 omdr./min., og temperaturen i reaksjonsmiljøet er bragt hurtig til 65°C, og den holdes ved denne verdi, hvilket svarer til et effektivt trykk på 11,3 bar. Denne fase er likeledes diskontinuerlig og varer i 2 timer for å oppnå en omsetningsmengde på 65-75%.

1 time og 15 min. etter påbegynnelse av polymeriseringen i polymerisatoren, innføres i forpolymerisatoren, som har en kapasitet på 25 l, 16,5 kg vinylkloridmonomer (spylingen av apparatet er utført ved forgassing av 1,5 kg vinylkloridmonomer) og en vandig oppløsning, som er bufret til en pH-verdi på 7 ved tilsetning av 16 g soda og 2,7 g kaliummonofosfat, inneholdende 225 g avmineralisert vann, 3 g natriumdioktylsulfosuccinat, 3 g natriumsulat av oleylmetyltaurid og 9 g ammoniumpersulfat (eller kaliumpersulfat).

Rotasjonshastigheten for rørreren i forpolymerisatoren reguleres og holdes ved 700 omdr./min. Temperaturen i reaksjonsmiljøet bringes til og holdes på 70°C, hvilket svarer til et effektivt trykk på 11,8 bar. Denne fase, som igjen er diskontinuerlig, varer i 30 min. for å oppnå en omsetning på 7%.

Man innfører deretter samtidig kontinuerlig, på den ene side i forpolymerisatoren, vinylkloridmonomer i en mengde på 30 kg/time samt den vandige oppløsning av emulgeringsmidler og katalysator med en mengde på 0,517 kg/time, hvilket svarer til 1,5% vann, 0,04% emulgeringsmidler og 0,06% katalysator, alt beregnet i vekt i forhold til anvendt vinylkloridmonomer, og på den annen side i polymerisatoren, den blanding av polymer og monomer, som kommer fra forpolymerisatoren, i en mengde på 30, 517 kg/time. Man holder en konstant vekt i forpolymerisatoren og i polymerisatoren, og videre en omsetning på 6% hhv. 65-70%.

Polyvinylkloridet, som er fremstilt, ekstraheres kontinuerlig fra polymerisatoren i et utbytte uttrykt som tørt polymer, på 95-105 kg/h.m<sup>3</sup>, og denne oppsamles i en tilknyttet beholder hvor ikke-omsatt vinylkloridmonomer kontinuerlig avgasses.

Det oppsamles en pulverformig polymer, hvis hovedkarakteristika, etter 20 timers kontinuerlig drift, er følgende:

Viskositetsindeks AFNOR ifølge norm NFT 51013	80-85
Tilsynelatende volumvekt, g/cm <sup>3</sup>	0,55
Opptak av mykgjøringsmiddel i kald tilstand, ml	11.

I tabell 13 angis en oversikt over kornfordelingen for den erholdte harpiks.

Tabell 13

Maskestørrelse i $\mu\text{m}$	630	500	400	315	250	200	160	100
% gjennomgang	98	95	95	93	91	85	60	20

Eksempel 16.

Dette eksempel ligner eks. 15 og utføres i samme apparatur, men det anvendes et eneste emulgeringsmiddel, nemlig natriumdioktylsulfosuccinat i en mengde på 0,02 vekt-% i forhold til det anvendte vinylkloridmonomer.

Betingelsene for forpolymerisering og polymerisering (charger, omrøring, temperatur) er de samme som beskrevet i eks. 15. Under det kontinuerlige forløp, er mengden av vinylkloridmonomer 30 kg/time, og mengden av vandig oppløsning av emulgeringsmiddel og katalysator er 0,511 kg/time, hvilket svarer til 1,5% vann, 0,02% emulgeringsmiddel og 0,06% katalysator, alt i vekt i forhold til den anvendte vinylkloridmonomer.

Det fremstilte polyvinylklorid ekstraheres kontinuerlig fra polymerisatoren hvor den totale omsetning alltid er ca. 70%, med et utbytte uttrykt som tørr polymer på 105 kg/h.m<sup>3</sup>, og det oppsamles i et tilknyttet kar hvor ikke-omsatt vinylkloridmonomer kontinuerlig avgasses.

Det oppsamles en pulverformig polymer, hvis hovedkarakteristika, etter 20 timers kontinuerlig drift, har følgende

Viskositetsindeks AFNOR ifølge norm NFT 51013	80-85
Tilsynelatende volumvekt, g/cm <sup>3</sup>	0,68
Opptak av mykgjøringsmiddel i kald tilstand, ml	5.

I tabell 14 gis en oversikt over partikkelfordelingen i den erholdte harpiks.

Tabell 14

Maskestørrelse i $\mu\text{m}$	630	500	400	315	250	200	160	100
% gjennomgang	98	97	96	94	92	80	40	0

Hvis man sammenligner disse tall med tallene i eks. 15, fastslås:

på den ene side at den tilsynelatende volumvekt for denne polymer klart er høyere enn for det produkt som oppnås ifølge eks. 15,

på den annen side at kornfordelingen er snevrere og at den midlere diameter for kornene er større enn for det erholdte produkt ifølge eks. 15. Man ser at 80% av partiklene har dimensjoner som ligger mellom 100 og 200  $\mu\text{m}$ .

#### Eksempel 17

Det anvendes samme apparatur som i eks. 15 og 16.

I den vertikale reaktor (som ikke er vist på fig. 2) av rustfritt stål og med en kapasitet på 200 l, innføres 140 kg vinylkloridmonomer (spylingen av apparatet utføres ved forgassing av 15 kg vinylkloridmonomer) samt en vandig oppløsning som inneholder 1,875 kg avmineralisert vann, 50 g emulgeringsmiddel hvorav 25 g natriumdioktylsulfosuccinat og 25 g natriumsalt av oleylmetyltaurid og 75 g ammoniumpersulfat (eller kaliumpersulfat), idet den nevnte oppløsning er bufret til en pH-verdi på 7 ved tilsetning av 133 g soda og 22 g kaliummonofosfat.

Omdreiningshastigheten for rørreren er regulert og holdes ved 400 omdr./min. Temperaturen i reaksjonsmiljøet bringes hurtig til 60°C og holdes ved denne verdi, hvilket svarer til et effektiv trykk på 9 bar. Denne første diskontinuerlige fase, varer ca. 1 time for å oppnå en omsetning på 4-6%.

Blandingen overføres deretter til vertikalpolymerisatoren med en kapasitet på 200 l som på forhånd er spylt ved forgassing av 15 kg vinylkloridmonomer.

Rotasjonshastigheten for rørreren i polymerisatoren, er regulert til 40 omdr./min., og temperaturen i reaksjonsmiljøet er bragt til og holdt ved 60°C, hvilket svarer til et effektivt trykk på 9 bar. Denne fase er likeledes diskontinuerlig og varer 6 timer for å oppnå en omsetning på 65-75%.

4 timer etter påbegynnelsen av polymerisasjonen i polymerisatoren, innføres i forpolymerisatoren, som har en kapasitet på 25 l, 16,5 kg vinylkloridmonomer (spyling av apparatet er utført ved forgassing av 1,5 kg vinylkloridmonomer), og den vandige oppløsning, som er bufret til en pH-verdi på 7 ved tilsetning av 16 g soda og 2,7 g kaliumfosfat, inneholdende

225 g avmineralisert vann, 3 g natriumdioktylsulfosuccinat, 3 g natriumsalt av oleylmetyltaurid og 9 g ammonumpersulfat (eller kaliumpersulfat).

Rotasjonshastigheten for rørreren i forpolymerisatoren reguleres og holdes ved 700 omdr./min. Temperaturen i reaksjonsmiljøet bringes til og holdes ved 60°C, hvilket svarer til et effektivt trykk på 9 bar. Denne fase, som igjen er diskontinuerlig, varer 1 time, for å oppnå en omsetning på 4-6%.

Deretter startes den kontinuerlige fase. Mengden vinylkloridmonomer er 15 kg/time, og mengden av vandig oppløsning av emulgeringsmidler og katalysator er 0,258 kg/time, hvilket svarer til 1,5% vann, 0,04% emulgeringsmidler og 0,06% katalysator, angitt på vektbasis i forhold til den anvendte vinylkloridpolymer.

Det fremstilte polyvinylklorid ekstraheres kontinuerlig fra polymerisatoren hvor den totale omsetning alltid er ca. 75% med et utbytte uttrykt som tørr polymer på 50 kg/h.m<sup>3</sup>, og oppsamles i et tilknyttet kar hvor ikke-omsatt vinylkloridmonomer kontinuerlig avgasses.

Det oppsamles en pulverformig polymer, hvis hovedkarakteristika, etter 20 timers kontinuerlig drift, er følgende:

Viskositetsindeks AFNOR ifølge norm NFT 51013	105-110
Tilsynelatende volumvekt, g/cm <sup>3</sup>	0,38-0,4
Opptak av mykgjøringsmiddel i kald tilstand, ml	15-20.

I tabell 15 angis kornfordelingen for erholdt harpiks:

Tabell 15

Måkestørrelse i µm	630	500	400	315	250	200	160	100
% gjennomgang	97	97	96	94	91	86	40	2

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av vinylkloridpolymerisater og -kopolymerisater som er uoppløselige i sine monomere utgangsstoffer, karakterisert ved at man i en monomersammensetning av vinylklorid eller vinylklorid i blanding med opptil 15 vekt-% (beregnet på monomersammensetningen)

vinylacetat i finfordelt form og i en mengde på 0,1-10 vekt-% (beregnet på monomersammensetningen) dispergerer en vannoppløsning av en eller flere katalysatorer av vannoppløselig type og gjennomfører polymeriseringen av denne sammensetning.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man i et første trinn samtidig med hverandre, gjennomfører på den ene side dispergeringen av vannoppløsningen av katalysatoren eller katalysatorene i monomersammensetningen, på den annen side påbegynnelsen av polymeriseringen av denne sammensetning under omrøring med stor hastighet inntil en omsetning på mellom 1 og 50%, fortrinnsvis mellom 3 og 25%, og at man deretter i et andre trinn, underkaster reaksjonsblandingen polymerisering under langsommere omrøring, som dog er tilstrekkelig for å unngå reagglomerering av kornene under deres utvikling.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man i en første etappe i en forpolymerisator samtidig med hverandre, gjennomfører på den ene side dispergeringen av vannoppløsningen av katalysatoren eller katalysatorene i monomersammensetningen, på den annen side forpolymeriseringen av den således dannede reaksjonsblanding under omrøring med sterk turbulens inntil en omsetning på mellom 1 og 30%, fortrinnsvis mellom 3 og 15%, og at man deretter i en andre etappe, etter overføring av blandingen til en polymerisator, underkaster forpolymerisatet en sluttpolymerisering under langsommere omrøring som dog er tilstrekkelig til å unngå reagglomerering av kornene under deres utvikling.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man ved anvendelse av flere vannoppløselige katalysatorer setter vannoppløsninger av disse til reaksjonsblandingen hver for seg i forskjellige stadier av polymeriseringen.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man i det vesentlige kontinuerlig i en forpolymerisator samtidig med hverandre gjennomfører på den ene side dispergeringen av vannoppløsningen av katalysatoren eller katalysatorene i hele eller en del av monomersammensetningen, på den annen side forpolymeriseringen av den således dannede reaksjonsblanding under omrøring med sterk turbulens, til en omsetning mellom 1 og 20%, fortrinnsvis mellom 2 og 10%, og at man deretter kontinuerlig, etter overføring til en polymerisator,

gjennomfører polymerisering av forpolymerisatet i kontakt med en bestemt mengde monomersammensetning samt en mengde polymerisat eller kopolymerisat som på forhånd er fremstilt ved samme fremgangsmåte, hvorved reaksjonsblandingen holdes under langsom omrøring, som dog er tilstrekkelig for å unngå reagglomerering av kornene mens dette foregår, samtidig som man kontinuerlig sikrer såvel utmatning av fremstilt polymerisat eller kopolymerisat som avgassing av dette for å separere det fra en ikke-omsatt rest av monomersammensetningen.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at man i polymerisatoren opprettholder et forhold på mellom 0,3 og 9, fortrinnsvis mellom 1 og 4, mellom vektmengden polymerisat og vektmengden monomer, eventuelt ved tilsetning av en kompletterende mengde monomersammensetning fri for katalysator.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man, særlig ved hjelp av suspensjonen av vannoppløsningen av katalysatoren, tilsetter til reaksjonsblandingen minst ett emulgeringsmiddel, valgt blant kationiske emulgeringsmidler, fortrinnsvis kvaternære ammoniumsalter, anioniske emulgeringsmidler og fortrinnsvis alkalisulfonater eller salter av typen sulfosuccinat, og ikke-ioniske emulgeringsmidler og fortrinnsvis polyetylenoksyd, som er podet med styren, vinylacetat eller polyetoksyestere av fettsyrer.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeriseringen gjennomføres i et på en slik måte bufret miljø at dette har en pH-verdi mellom 2 og 10, fortrinnsvis mellom 4 og 8,5.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeriseringen gjennomføres ved temperaturer mellom 0 og 90°C, fortrinnsvis mellom 50 og 70°C, eller ved temperaturer under 0°C under tilsetning av antigelmidler.

137155

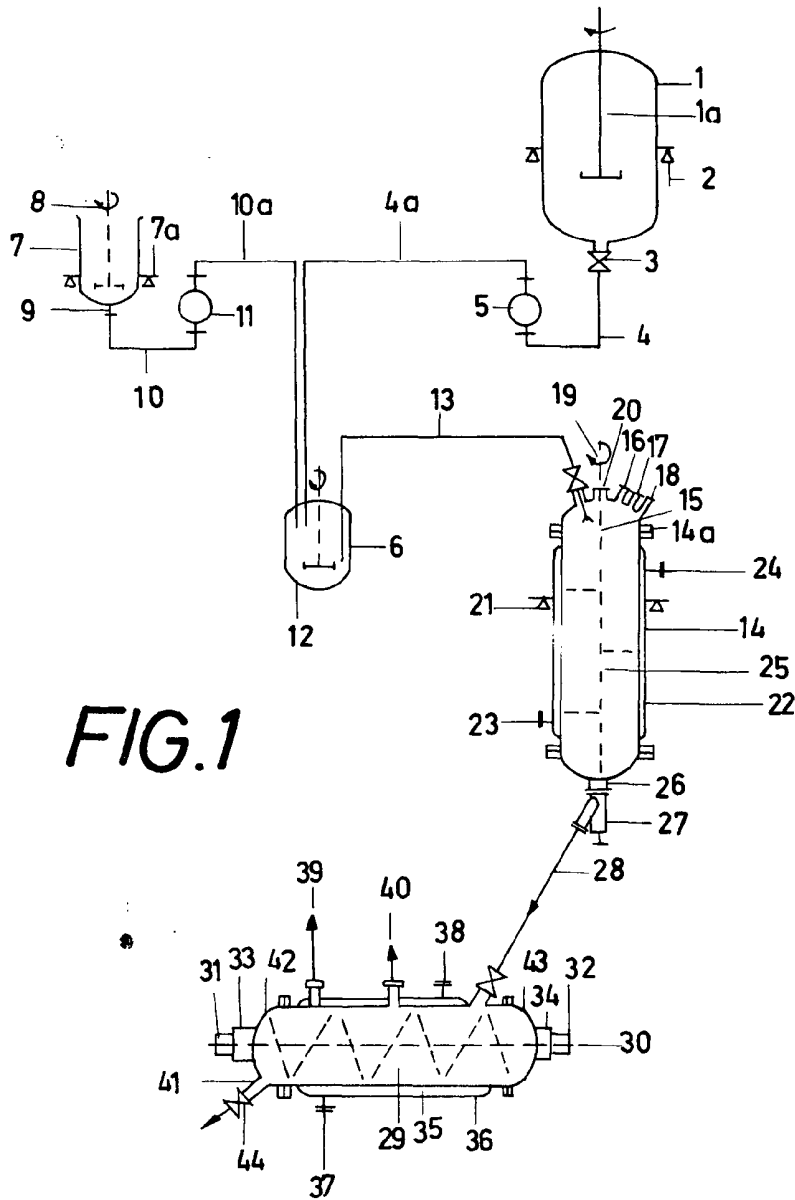


FIG. 1

137155

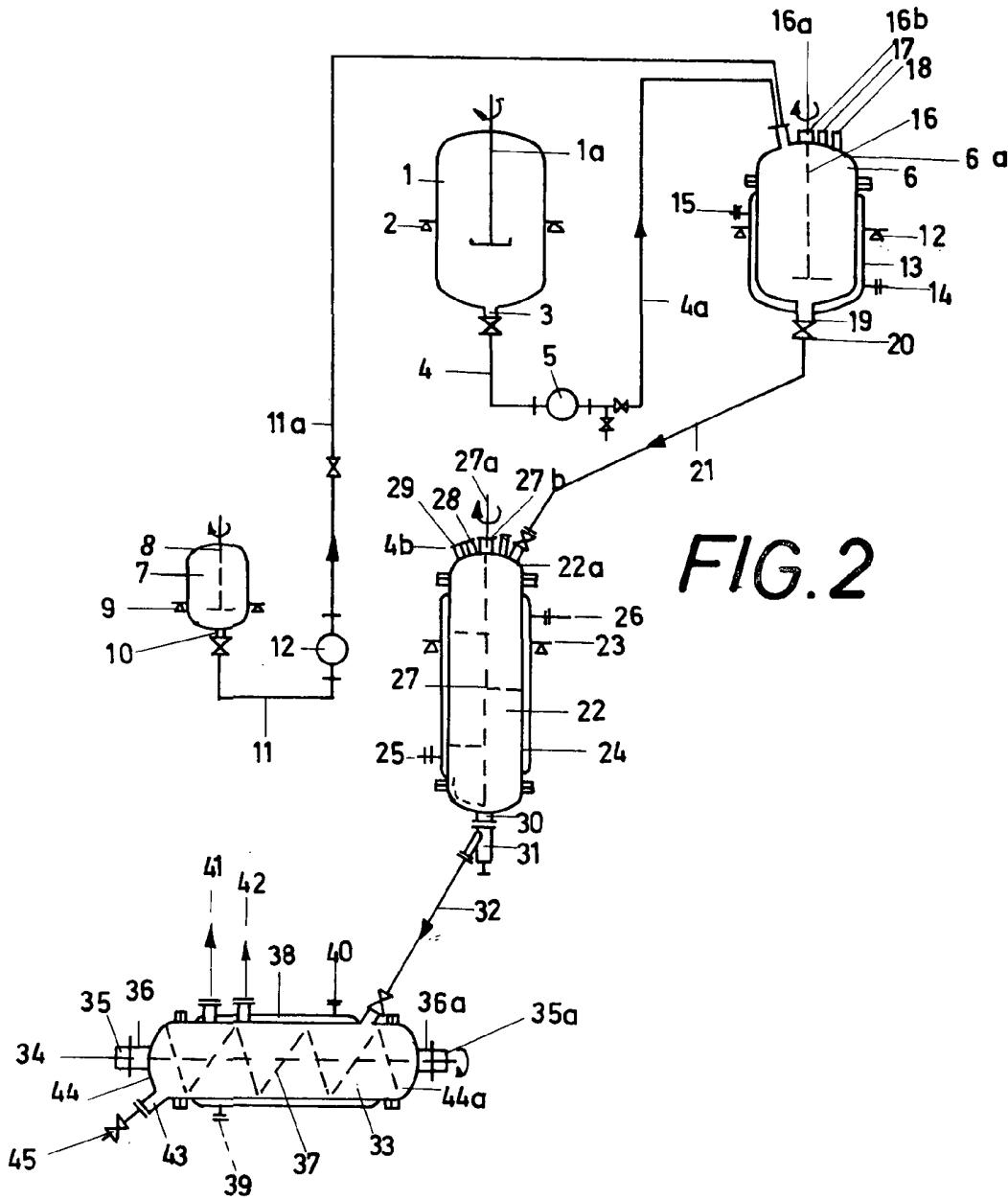


FIG. 2