
Octrooiraad



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8801005**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor bereiden van een vinylchloridepolymeer.**
- ⑤1 Int.Cl⁴: C08F 14/06, C08F 2/20.
- ⑦1 Aanvrager: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. te Tokio, Japan.
- ⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8801005.
- ②2 Ingediend 19 april 1988.
- ③2 Voorrang vanaf 22 april 1987.
- ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 98895/87 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 november 1988.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor bereiden van een vinylchloridepolymeer.

Gebied van de uitvinding

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor bereiden van een vinylchloridepolymeer, meer in het bijzonder, op een werkwijze voor bereiden van een vinylchloridepolymeer met goede eigenschappen, zoals een hoge bulkdichtheid en een hoge porositeit, zonder de vorming van polymeerafzetsels.

Beschrijving van de stand van de techniek

Tot nu toe zijn een aantal voorstellen gedaan met betrekking tot werkwijzen voor bereiden van vinylchloridepolymeren met een betere verwerkbaarheid, minder visogen en uitstekende menigeenschappen.

Het niet vooronderzochte Japanse octrooischrift (Kokai) 110797/1977, 5886/1977, 115890/1977, en 112210/1980 en 6392/1978, en het Japanse octrooischrift (Kokoku) 18562/1986 bijvoorbeeld beschrijven werkwijzen, waarin de zogenaamde in olie oplosbare polyvinylalkoholen met een verzepingsgraad van 55 mol% of minder en een gemiddelde polymerisatiegraad van 600 of minder, gebruikt worden als dispersiestabilisatoren voor vergroten van de porositeit van het verkregen polymeer, voor verbeteren van de verwerkbaarheid daarvan en verminderen van de hoeveelheid restmonomeren daarin.

Hoewel deze processen de porositeit van vinylchloridepolymeren werkelijk hoger kunnen maken, hebben ze het probleem, dat de bulkdichtheid in ongewenste mate wordt verlaagd.

In de suspensiepolymerisatie van vinylmonomeren, inclusief vinylchloride, is ook praktijk op de binnenwand als bekleding aan te brengen een verscheidenheid van afzettingverhinderende middelen met het doel dat verhinderd wordt, dat afzettingen hechten aan de binnenwand enzovoort van een polymerisatievat. Dit omvat echter het probleem, dat in gevallen, waar de hiervoor genoemde in olie oplosbare polyvinylalkoholen worden gebruikt als dispersiestabilisatoren, de afzettingverhinderende werking van de afzettingverhinderende middelen kan worden verslechterd, waardoor hechten van afzettingen optreedt.

Een doelstelling van de uitvinding is een werkwijze te verschaffen voor bereiden van een vinylchloridepolymeer met hoge bulkdichtheid en hoge dichtheid, zonder gelijktijdig genereren van

afzettingen.

Samenvatting van de uitvinding

De uitvinding verschaft een werkwijze voor bereiden van een vinylchloridepolymeer, welke omvat polymeriseren van vinylchloride of een vinylmonomeermengsel, dat vinylchloride bevat, door suspensiepolymerisatie in een waterig medium in een polymerisatievat, dat bekleed is met een het afzetten verhinderend middel op de binnenwand van het polymerisatievat en andere delen daarvan, waarmee monomeren in contact kunnen komen, welke werkwijze omvat toevoegen als dispersiestabilisatoren van:

(A) een gedeeltelijk verzepte polyvinylalkohol met een gemiddelde polymerisatiegraad van 1500 tot 2700 en een verzepingsgraad van 75 tot 99 mol%;

(B) een hydroxypropylmethylcellulose met een methoxy-substitutiegraad van 26 tot 30 gew.%, een hydroxypropoxy-substitutiegraad van 4 tot 15 gew.% en een viscositeit van 5 tot 4000 cP bij 25°C, gemeten aan een waterige 2 gew.% oplossing daarvan, en

(C) een gedeeltelijk verzepte polyvinylalkohol met een gemiddelde polymerisatiegraad van 150 tot 600 en een verzepingsgraad van 20 tot 55 mol%;

waarin

het middel (A) en het middel (B) gebruikt worden in een gewichtsverhouding middel (A)/middel (B) van 4/6 tot 24/1,

het middel (C) wordt gebruikt in een hoeveelheid van 0,001 tot 0,1 gew.%, gebaseerd op de toegevoegde monomeren,

het middel (C) gelijktijdig wordt toegevoegd met het middel (A) en het middel (B), of na het toevoegen van een deel of alle middel (A) en middel (B), en, na het toevoegen, de deeltjesdiameter van middel (C), gedispergeerd in het suspensiemengsel, wordt geregeld op 100 µm of kleiner.

Met het bereidingproces volgens de uitvinding kan een vinylchloridepolymeer met een deeltjesstructuur met hoge porositeit, goede verwerkbaarheid, kleinere hoeveelheid restmonomeer en goed droogvloeigedrag van de deeltjes worden verkregen zonder dat gelijktijdig hechting van afzetsels optreedt.

Gedetailleerde beschrijving van de uitvinding

Het in de werkwijze voor bereiden van een vinylchloridepo-

8801005

lymeer volgens de uitvinding toegepaste polymerisatievat is een vat, dat vooraf bekleed is met een afzetting-verhinderend middel op de binnenwand van het polymerisatievat en andere delen daarvan, waarmee monomeren in contact kunnen komen, zoals keerschotten, roerbladen, enzovoort.

5 Er is geen bepaalde beperking aan het toegepaste het afzetten-verhinderend middel en dit omvat bijvoorbeeld kleurstoffen, pigmenten, in water oplosbare polymeren, nitrieten, stikstofbevattende aromatische verbindingen, heteroverbindingen, jodiumverbindingen, pyrogallolderivaten, fenolische verbindingen, aromatische amineverbindingen, enzovoort. Specifieke verbindingen daarvan kunnen die omvatten, welke bijvoorbeeld worden beschreven in de Japanse octrooischriften (Kokoku) No. 16084/1971, No. 30343/1970, No. 4753/1971, No. 37988/1970, No. 20821/1971, No. 30835/1970, No. 29795/1973, 10 No. 21672/1976, No. 37306/1976, No. 37308/1976, No. 24953/1976, No. 6023/1978, No. 6024/1978, No. 6025/1978, No. 6026/1978, No. 21908/-1978, No. 28347/1978, No. 28348/1978, No. 46235/1978, No. 1413/1984, No. 13564/1983, No. 5442/1981, No. 5443/1981, No. 5444/1981, No. 4721/1984, No. 11884/1983, No. 6361/1985, No. 31522/1984, No. 48522/-20 1985, No. 48523/1985, No. 1471/1976, No. 1472/1976, No. 59243/1982, No. 5523/1980, No. 22445/1981, No. 22447/1981, No. 31730/1982, No. 47922/1982, No. 59246/1985, No. 25730/1986, No. 24070/1977, No. 4327/1980, No. 12893/1983, No. 14444/1983, No. 14445/1983, No. 14446/1983, No. 14447/1983, No. 42245/1985, No. 21247/1986, No. 25 842/1986, No. 843/1986, No. 2992/1974, No. 36509/1978, No. 34286/1982, No. 40444/1985 en No. 59247/1985; De niet-vooronderzochte Japanse octrooischriften (Kokai) No. 195702/1982, No. 198710/1982, No. 11504/1983, No. 1800509/1983, No. 180510/1983, No. 78210/1984, No. 20909/1985, No. 50089/1979, No. 101889/1979, No. 21436/1980, No. 30 73709/1980, No. 98207/1980, No. 112209/1980, No. 8709/1983, No. 61104/1983, No. 168607/1983, No. 180511/1983, No. 204006/1983, No. 71614/1985, No. 54305/1980, No. 54317/1980, No. 192413/1982, No. 192414/1982, No. 129207/1984, No. 7309/1986, No. 108187/1978, No. 184202/1984, No. 202201/1984, No. 210902/1984, No. 47002/1985, No. 35 71601/1985, No. 72902/1985, No. 96603/1985, No. 233103/1985, No. 31406/1986, No. 34006/1986, No. 51001/1986, No. 51002/1986, No. 155001/-1980, No. 155002/1980, No. 112903/1981, No. 69203/1983, No. 101103/-1983, No. 103503/1983, No. 210902/1983, No. 11303/1984 en No. 170102/1984, enzovoort.

. 8801005

In de uitvinding worden als het afzetten-verhinderende middelen bij voorkeur die toegepast, welke een in water oplosbare anionogene kleurstof, een in water oplosbare kationogene kleurstof en fytinezuur in combinatie bevatten en bij voorkeur worden die toegepast, welke bovendien monohydrische alcoholen met 4 tot 6 koolstofatomen bevatten.

De in water oplosbare anionogene kleurstoffen omvatten in water oplosbare azokleurstoffen, in water oplosbare anthrachinonkleurstoffen, in water oplosbare triallylmethaankleurstoffen, in water oplosbare xantheenkleurstoffen, in water oplosbare azinekleurstoffen, in water oplosbare chinolinekleurstoffen, in water oplosbare nitrokleurstoffen, in water oplosbare fthalocyaninekleurstoffen en dergelijke.

Voorbeelden van de hiervoor genoemde in water oplosbare azokleurstoffen zijn C.I. Acid Orange 7, C.I. Acid Red 37, C.I. Acid Red 264, C.I. Acid Blue 113, C.I. Acid Black 1, C.I. Acid Yellow 42, C.I. Acid Blue 158, C.I. Acid Green 12, C.I. Acid Orange 97, C.I. Acid Black 124, C.I. Direct Yellow 50, C.I. Direct Red 37, C.I. Direct Red 2, C.I. Direct Violet 12, C.I. Direct Blue 1, D.I. Direct Brown 1, C.I. Direct Black 77, C.I. Direct Green 1, C.I. Direct Orange 26, C.I. Direct Red 79, C.I. Direct Red 31, C.I. Direct Black 32, C.I. Direct Yellow 12, C.I. Direct Orange 41, C.I. Direct Red 113, C.I. Direct Yellow 28, C.I. Direct Green 26, C.I. Direct Red 81, C.I. Direct Violet 51, C.I. Direct Blue 71, C.I. Direct Brown 37, C.I. Direct Black 19, enzovoort.

Voorbeelden van de in water oplosbare anthrachinonkleurstoffen zijn C.I. Acid Blue 40, C.I. Acid Red 80, C.I. Acid Green 41; de in water oplosbare triallylmethaan-kleurstoffen, C.I. Acid Blue 1, C.I. Acid Violet 17, C.I. Acid Green 16, enzovoort; de in water oplosbare xantheenkleurstoffen, C.I. Acid Red 87, C.I. Acid Red 52, enzovoort; de in water oplosbare azinekleurstoffen, C.I. Acid Blue 59, C.I. Acid Black 2, enzovoort; de in water oplosbare chinolinekleurstoffen, C.I. Acid Yellow 3, C.I. Acid Yellow 7, enzovoort; in water oplosbare nitrokleurstoffen, C.I. Acid Orange 3, C.I. Acid Yellow 1, enzovoort; de in water oplosbare fthalocyaninekleurstoffen, C.I. Direct Blue 86, enzovoort.

Voorbeelden van de in water oplosbare kationogene kleurstoffen zijn azinekleurstoffen zoals C.I. Basic Red 2, C.I. Basic Blue

16 en C.I. Basic Black 2; in water oplosbare acridine-kleurstoffen zoals C.I. Basic Orange 14 en C.I. Basic Orange 15; in water oplosbare trifenylmethaankleurstoffen zoals C.I. Basic Blue 1, C.I. Basic Violet 3, C.I. Basic Blue 26, C.I. Basic Violet 14, C.I. Basic Blue 5 en C.I. Basic Blue 7; in water oplosbare thiazinekleurstoffen zoals C.I. Basic Blue 9, C.I. Basic Yellow 1, C.I. Basic Blue 24, C.I. Basic Blue 25 en C.I. Basic Green 5; in water oplosbare methinekleurstoffen zoals C.I. Basic Red 12 en C.I. Basic Yellow 11; in water oplosbare difenylmethaankleurstoffen zoals C.I. Basic Yellow 2; in water oplosbare xantheenkleurstoffen zoals C.I. Basic Violet 10 en C.I. Basic Red 1; in water oplosbare azokleurstoffen zoals C.I. Basic Orange 2 en C.I. Basic Brown 1; in water oplosbare oxazinekleurstoffen zoals C.I. Basic Blue 12 en C.I. Basic Blue 6; enzovoort.

De fytinezuurverbinding omvat fytinezuur (inositolhexafofaat) en derivaten daarvan, waarvan voorbeelden zijn alle soorten metaalzouten, alle soorten aminezouten en ammoniumzouten en dergelijke, als beschreven in het Japanse octrooischrift (Kokoku) 39957/1977. Met betrekking tot de zouten daarvan wordt in het bijzonder de voorkeur gegeven aan die, welke in water oplosbaar zijn en er kan geen uitstekend het afzetten-verhinderend effect verkregen, wanneer niet in water oplosbare zouten worden gebruikt.

Voorbeelden van de monohydrische alcoholen met 4 tot 6 koolstofatomen zijn n-butylalcohol, iso-butylalcohol, sec-butylalcohol, t-butylalcohol, n-amylalcohol, t-amylalcohol, iso-amylalcohol, sec-amylalcohol, sec-hexylalcohol, enzovoort. Eén of meer soorten daarvan kan worden toegepast in een hoeveelheid van ongeveer 10 tot 20 gew.% in termen van de concentratie in een uiteindelijk bereide waterige oplossing.

Anderzijds kan de aldus bereide waterige oplossing een bijzonder goed het afzetten-verhinderend effect geven, wanneer het een zure waterige oplossing met pH 7,0 of kleiner, in het bijzonder pH 4,0 of kleiner is. Als middel om de oplossing zuur te maken, kunnen zodanige maatregelen worden genomen dat, van het hiervoor genoemde fytinezuur en zouten daarvan, in het bijzonder een lager zout, bijvoorbeeld een zout waarin slechts ongeveer 1 tot 4 groepen van de 12 hydroxylgroepen in 6 fosforzuur residugroepen van het fytinezuur een zout hebben gevormd, wordt gebruikt in een voldoende hoeveelheid, of een geschikt zuur wordt toegevoegd en voorbeelden van dit zuur zijn zwavelzuur,

waterstofchloride, fosforzuur, salpeterzuur, koolzuur, perchloorzuur, molybdeenzuur, wolfraamzuur, mierenzuur, azijnzuur, oxaalzuur, melkzuur, maleïnezuur, glycolzuur, thioglycolzuur, enzovoort.

Andere geprefereerde het afzetten-verhinderende middelen kunnen omvatten stikstofbevattende organische verbindingen, gekozen uit een groep van verbindingen met een azogroep, een nitrogroep, een nitrosogroep, welke worden beschreven in het Japanse octrooi-schrift (Kokoku) 30343/1970, waarvan voorbeelden zijn azomethaan, azobenzeen, nitrobenzeen, nitrosobenzeen, monoaminomononitroazobenzeen, pyrazine, pyridine, thiazine, oxazine, aniline, benzalaniline, EDTA, α -naphthylamine, ethanolamine, diethanolamine, Methylene Blue, Nigrosine Black, Oil Black, Spirit Black en gom; zwavelbevattende organische verbindingen met een thiocarbonylgroep, een thioethergroep of een thioalkoholgroep, waarvan voorbeelden zijn thioglycolzuur, thiourinezuur, thiocarbanilinezuur, thiocarbaminezuur en thiobenzofinezuur, alle soorten thioethers met de formule



waarin R en R' dezelfde of een andere soort alkylgroepen zijn alle soorten mercaptanen; chinonverbindingen zoals parabenzo-chinon; ketonverbindingen zoals aceton; aldehydverbindingen, formaldehyde, aceetaldehyde en benzaldehyde; alkanolverbindingen zoals cetylalkohol en octylalkohol; alle soorten alazalinekleurstoffen; stearinezuur; enzovoort.

In het bereidingsproces volgens de uitvinding worden het middel (A), het middel (B) en het middel (C) als dispersiestabilisatoren aan het polymerisatievat toegevoegd.

De gedeeltelijk verzepte polyvinylalkohol voor middel (A) met een gemiddelde polymerisatiegraad kleiner dan 1500 of een verzeppingsgraad kleiner dan 75 mol% kan de bulkdichtheid van het verkregen vinylchloridepolymeer verlagen en een ernstige hechting geven van afzettingen aan de binnenwand en dergelijke van het polymerisatievat, wanneer deze wordt gebruikt in combinatie met de gedeeltelijk verzepte polyvinylalkohol van middel (C), dat hiervoor is genoemd. De gemiddelde polymerisatiegraad ervan van meer dan 2700 of de verzeppingsgraad van meer dan 99 mol% kunnen resulteren in verlagen van de porositeit van het verkregen polymeer, en de hoeveelheid van de residuomeren groter maken. Bijgevolg moeten de gemiddelde polymerisatiegraad en verzeppingsgraad zijn in het traject van 1500 tot 2700

. 880 1005

respectievelijk 75 tot 99 mol%.

Het hydroxypropylmethylcellulose van middel (B) met een methoxy-substitutiegraad kleiner dan 26 gew.% of de hydroxypropoxy-substitutiegraad kleiner dan 4 gew.% kunnen een verlaging geven van de porositeit van het verkregen polymeer. De methoxy-substitutiegraad daarvan van meer dan 30 gew.% of de hydroxypropoxy-substitutiegraad van meer dan 15 gew.% kunnen resulteren in een brede deeltjesgrootteverdeling van het verkregen vinyltypemonomeer. Daarin moeten de methoxy-substitutiegraad en de hydroxypropoxy-substitutiegraad zijn in het traject van 26 tot 30 gew.% respectievelijk 4 tot 15 gew.%. Het hydroxypropylmethylcellulose van middel (B) moet een viscositeit hebben van 5 tot 4000 cP, bij voorkeur 5 tot 1000 cP, bij 25°C. Het hydroxypropylmethylcellulose met een viscositeit kleiner dan 5 cP kan resulteren in een verlaging van de bulkdichtheid van het verkregen polymeer en dat met een viscositeit groter dan 4000 cP kan resulteren in een toename van de visogen in polymeerprodukten, die zijn verkregen uit het verkregen polymeer.

De toe te voegen hoeveelheden van middel (A) en middel (B) kunnen in een ruim traject worden geregeld, afhankelijk van de deeltjesdiameter van het beoogde vinylchloridepolymeer. In het algemeen worden middel (A) en middel (B) gebruikt in een hoeveelheid van 0,005 tot 0,5 gew.% respectievelijk 0,001 tot 0,5 gew.%, gebaseerd op de toegevoegde monomeren. Maar middel (A) en middel (B) moeten worden toegepast in een gewichtsverhouding van middel (A)/middel (B) van 4/6 tot 24/1, bij voorkeur 6/4 tot 24/1. Een verhouding kleiner dan 4/6 kan resulteren in verlagen van de bulkdichtheid van het verkregen vinylchloridepolymeer en een verhouding groter dan 24/1 kan resulteren in verlagen van de porositeit.

De gedeeltelijk verzepte polyvinylalkohol van middel (C) moet een gemiddelde polymerisatiegraad hebben van 150 tot 600, bij voorkeur van 200 tot 500. Een polymerisatiegraad kleiner dan 150 kan resulteren in een brede deeltjesgrootteverdeling van het verkregen polymeer en een polymerisatiegraad van meer dan 600 kan resulteren in verlaging van de porositeit. De verzepingsgraad van middel (C) moet zijn van 20 tot 55 mol%, bij voorkeur van 30 tot 50 mol%. Een verzepingsgraad kleiner dan 20 mol% kan resulteren in verlagen van de bulkdichtheid en een verzepingsgraad groter dan 55 mol% kan resulteren in verlagen van de porositeit. Middel (C) moet worden toegevoegd

in een hoeveelheid van 0,001 tot 0,1 gew.%, bij voorkeur 0,005 tot 0,05 gew.%, gebaseerd op de toegevoegde hoeveelheid van de monomeren. Een toegevoegde hoeveelheid kleiner dan 0,001 gew.% kan geen verbetering geven van de porositeit en een hoeveelheid groter dan 0,1 gew.% kan resulteren in verlagen van de bulkdichtheid.

In de werkwijze volgens de uitvinding moet middel (C) gelijktijdig worden toegevoegd met het toevoegen van middel (A) en middel (B), of na het toevoegen van een deel of van alle middel (A) en middel (B). Het toevoegen in een andere volgorde kan resulteren in vormen van afzettingen in het polymerisatievat. Voor gelijktijdig toevoegen van middel (C) met middel (A) en middel (B), kan het bijvoorbeeld praktisch zijn, dat voor het toevoegen, middel (A), middel (B) en middel (C) worden opgelost of gedispergeerd in een oplosmiddel en daarna onder roeren worden gemengd door toepassen van een voorafgaande mengtank en vervolgens worden toegevoegd of die, welke afzonderlijk zijn opgelost of gedispergeerd, kunnen worden gemengd in een voedingspijp en vervolgens worden toegevoegd. Wanneer middel (C) wordt toegevoegd na het toevoegen van een deel of alle middel (A) en middel (B), is het gewenst dit onder geschikt roeren toe te voegen en is het ook gewenst middel (A), middel (B) en middel (C) in opgeloste of gedispergeerde toestand te brengen. In dit geval wordt als het oplosmiddel toegepast een organisch oplosmiddel of water, met dien verstande, dat water voldoende kan zijn voor middel (A) en middel (B), daar deze in water oplosbaar zijn en middel (C) wordt opgelost in de organische vloeistof, waarvan voorbeelden zijn methanol, aceton, methylethylketon, enzovoort of gedispergeerd in water voor maken van een waterige dispersie. In de werkwijze volgens de uitvinding moet na het toevoegen de deeltjesdiameter van middel (C) in het suspensiemengsel worden geregeld op 100 μm of minder, bij voorkeur 30 μm of minder. Door een deeltjesgrootte van meer dan 100 μm zouden in het polymerisatievat afzettingen kunnen worden gevormd. Voor regelen van de deeltjesdiameter op 100 μm of minder, in het geval dat middel (C) wordt toegevoegd in de vorm van de waterige suspensie, kan de temperatuur van het water, dat wordt gebruikt voor bereiden van de waterige suspensie, of van een dergelijke waterige suspensie geregeld worden op 50 tot 90°C. In het geval, dat het is opgelost in het oplosmiddel, zoals methanol en aceton en toegevoegd, kan de deeltjesdiameter van middel (C), in het systeem gevormd na toevoegen, geregeld worden door ver-

minderen van de roersnelheid, roertijd, temperatuur enzovoort van het suspensiemengsel in het polymerisatievat. Wanneer de monomeren nog niet zijn toegevoegd, kan de temperatuur in het polymerisatievat gewijzigd worden in het traject van 20 tot 70°C.

5 De monomeren, die gepolymeriseerd worden met de werkwijze volgens de uitvinding, omvatten vinylchloride, alleen, en bovendien monomere mengsels, die hoofdzakelijk vinylchloride bevatten (gewoonlijk 50 gew.% of meer vinylchloride). Voorbeelden van comonomeren, gecopolymeriseerd met dit vinylchloride, zijn vinylesters zoals
10 vinylacetaat en vinylpropionaat, acrylaten of methacrylaten zoals methylacrylaat en ethylacrylaat, olefinen zoals etheen en propheen, maleïnezuuranhydride, acrylonitril, styreen, vinylideenchloride en andere monomeren, die copolymeriseerbaar zijn met vinylchloride.

Andere polymerisatiecondities in de werkwijze volgens de uit-
15 vinding kunnen dezelfde zijn als die in de bereiding van de conventionele vinylchloridepolymeren en een polymerisatieinitiator omvat bijvoorbeeld percarbonaatverbindingen zoals diisopropylperoxydicarbonaat, di-2-ethylhexylcarboxydicarbonaat en diethoxyethylperoxydicarbonaat; peresterverbindingen zoals t-butylperoxyneodecanaat,
20 α -cumylperoxyneodecanaat en t-butylperoxyneodecanaat; peroxyden zoals acetylcyclohexylsulfonylperoxyde en 2,4,4-trimethylpentyl 2-peroxyfenoxycetaat; azoverbindingen zoals azobis-2,4-dimethylvaleronitril, azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril; en verder kaliumpersulfaat, ammoniumpersulfaat, waterstofperoxyde, enzovoort, die alleen
25 of in combinatie van twee of meer kunnen worden gebruikt. Indien nodig kunnen ook modificeermiddelen voor de polymerisatiegraad, instelmiddelen voor de pH, enzovoort worden toegevoegd en ook kan een kleine hoeveelheid grensvlakactieve middelen worden toegevoegd, afhankelijk van de doelstelling.

30 De uitvinding zal nu gedetailleerd worden toegelicht in de voorbeelden.

Voorbeelden

Voorbeeld 1

35 De binnenwand, bladen en keerschotten van een autoclaaf met een capaciteit van 100 liter werden uniform bekleed met een toluenoplossing van monoaminomononitroazobenzeen, en gedroogd.

Vervolgens werden 60 kg zuiver water aan de autoclaaf toegevoegd en daarin werd een homogeen mengsel gebracht, dat was verkre-

gen door oplossen in 1 liter zuiver water van 12 g van middel (A), gedeeltelijk verzepte polyvinylalkohol met een polymerisatiegraad van 2550 en een verzepingsgraad van 80 mol% en 3,0 g van middel (B), hydroxypropylmethylcellulose met een methoxy-substitutiegraad van 29 gew.%, een
5 hydroxypropoxy-substitutiegraad van 10 gew.% en een viscositeit van 50 cP bij 25°C in een waterige 2 gew.% oplossing daarvan. Aan het mengsel werd toegevoegd een oplossing, die was verkregen door oplossen in 50 ml methanol van 3 g van middel (C), gedeeltelijk verzepte polyvinylalkohol met een gemiddelde deeltjesdiameter van 500 μm , een polymerisatiegraad van 235 en een verzepingsgraad van 58 mol%. De deeltjesdiameter van middel (C) werd gemeten nadat de waterige suspensie uniform was geworden. Daarna werd geëvacueerd met behulp van een vacuumpomp, totdat de inwendige druk van de autoclaaf -700 mm Hg was. Na het evacueren werden 30 kg vinylchloridemonomeer toegevoegd
15 en verder werden 12,6 g di-2-ethylhexylperoxydicarbonaat toegevoegd als polymerisatieinitiator, teneinde de polymerisatie uit te voeren bij 57°C. De reactie werd gestopt op het ogenblik, dat de binnendruk daalde tot 6,0 kg/cm². G en daarna werden niet omgezette monomeren verwijderd, gevolgd door dehydrateren en drogen voor verkrijgen van
20 het polymeer.

Aan het verkregen polymeer werden gemeten de bulkdichtheid, deeltjesgrootteverdeling, dioctylfthalaat (DOP) absorptiesnelheid en hoeveelheid residu monomeer. De verkregen resultaten zijn vermeld in tabel 1. Met betrekking tot de deeltjesgrootteverdeling werden zeven
25 gebruikt van 60, 100 en 200 mesh voor bepalen van de hoeveelheid (gew.%), van het geheel, die door de zeven passeerde vanaf de 60 mesh zeef (doorvalverdeling).

Voorbeeld 2

Voorbeeld 1 werd herhaald, met dien verstande, dat de hoeveelheden van middel (A) en (B) in voorbeeld 1 en de eigenschappen van het verkregen polymeer werden gemeten. De verkregen resultaten zijn weergegeven in tabel 1.
30

Voorbeeld 3 en 4

De binnenwand, bladen en keerschotten werden bekleed met een waterige oplossing, die was verkregen door oplossen van 1 g C.I. Direct Blue 1 en 0,2 g C.I. Basic Blue 12 in 1000 ml gedeïoniseerd water en verder toevoegen van 1,7 g fytinezuur, en 10 minuten drogen bij 50 °C, gevolgd door wassen met water. Daarna had polymerisatie
35

. 880 1005

plaats op dezelfde wijze als in voorbeeld 1 en de eigenschappen van het verkregen polymeer werden gemeten. De verkregen resultaten zijn vermeld in tabel 1.

Vergelijkingsvoorbeeld 1

5

Voorbeeld 1 werd herhaald, met dien verstande, dat de toevoegvolgorde in voorbeeld 1 werd gewijzigd, zodat middel (C) eerst werd toegevoegd en vervolgens middel (A) en middel (B) werden toegevoegd en de eigenschappen van het verkregen polymeer werden gemeten. De resultaten zijn vermeld in tabel 1.

10

Vergelijkingsvoorbeeld 2

Voorbeeld 1 werd herhaald, met dien verstande, dat de toevoegvolgorde in voorbeeld 1 werd gewijzigd, zodat middel (A) en middel (B) eerst werden toegevoegd en vervolgens middel (C) werd toegevoegd onder roeren en dat middel (C) met een gemiddelde deeltjesdiameter van 500 μm als zodanig werd toegepast, dat wil zeggen zonder oplossen in methanol en de eigenschappen van het verkregen polymeer werden gemeten. De resultaten zijn vermeld in tabel 1.

15

Vergelijkingsvoorbeeld 3

Voorbeeld 1 werd herhaald, met dien verstande, dat middel (A) in voorbeeld 1 werd vervangen door een gedeeltelijk verzepte polyvinylalkohol met een polymerisatiegraad van 750 en een verzepingsgraad van 72,3 mol% en de eigenschappen van het verkregen polymeer werden gemeten. De verkregen resultaten zijn vermeld in tabel 1.

20

Vergelijkingsvoorbeeld 4

Voorbeeld 1 werd herhaald, met dien verstande, dat de hoeveelheden van het middel (A), het middel (B) en het middel (C) werden gewijzigd als weergegeven in tabel 1 en de eigenschappen van het verkregen polymeer werden gemeten. De verkregen resultaten zijn vermeld in tabel 1.

25

Vergelijkingsvoorbeeld 5 en 6

30

Voorbeeld 1 werd herhaald, met dien verstande, dat de hoeveelheid van het middel (C) werd gewijzigd, als vermeld in tabel 1, en de eigenschappen van het verkregen polymeer werden gemeten. De verkregen resultaten zijn vermeld in tabel 1.

Tabel 1

Voorbeelden		Vergelijkingsvoorbeelden									
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	
5	Middel (A)/middel (B): (gewichtsverhouding)	8/2	24/1	4/6	9/1	8/2	8/2	9/1	1/9	8/2	8/2
	Middel (A) + middel (B): (gew.%) *	0,05	0,06	0,04	0,06	0,05	0,05	0,10	0,03	0,05	0,05
	Middel (C) (gew.%) *:	0,01	0,015	0,01	0,012	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00067	0,2
10	Deeltjesdiameter van middel (C) in suspensie mengsel (µm):	10	15	16	14	22	150	25	23	10	10
	Bulkdichtheid (kg/lit):	0,0545	0,555	0,544	0,550	0,542	0,537	0,489	0,491	0,544	0,482
15	Deeltjesgrootteverdeling: (mesh, doorval %) <u>60</u>	100	100	100	100	98,2	96,1	100	100	100	100
	<u>100</u>	34,1	29,1	54,1	52,3	22,3	17,2	62,1	57,9	30,2	72,4
	<u>200</u>	0,3	0,2	0,4	0,4	0,1	0,1	0,7	0,6	0,1	1,0
	DOP absorptiesnelheid (gew. %) :	24,8	24,2	25,0	24,7	24,2	22,6	24,9	25,1	18,1	25,9
	Hoeveelheid rest monomeer:	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	2,7	0,1	0,1	34	0,1
20	Aanhechting van afzettingen: (X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(Y)	(Y)	(Y)	(Y)	(X)	(Y)

*: Gebaseerd op toegevoede hoeveelheid monomeer

(X): trad weinig op (Y): trad op op bijna alle oppervlakken binnen het polymerisatievat

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor bereiden van een vinylchloridepolymeer, welke omvat polymeriseren van vinylchloride of een vinylmonomeermengsel dat vinylchloride bevat, door suspensiepolymerisatie in een waterig medium in een polymerisatievat, dat bekleed is met een het afzetten-verhinderend middel op de binnenwand van het polymerisatievat en andere delen daarvan, die in contact kunnen komen met de monomeren, en welke werkwijze omvat het toevoegen als dispersiestabilisatoren van:

(A) een gedeeltelijk verzepte polyvinylalkohol met een gemiddelde polymerisatiegraad van 1500 tot 2700 en een verzepingsgraad van 75 tot 99 mol%;

(B) een hydroxypropylmethylcellulose met een methoxy-substitutiegraad van 26 tot 30 gew.%, een hydroxypropoxy-substitutiegraad van 4 tot 15 gew.% en een viscositeit van 5 tot 4000 cP bij 25°C, gemeten aan een 2 gew.% waterige oplossing daarvan; en

(C) een gedeeltelijk verzepte polyvinylalkohol met een gemiddelde polymerisatiegraad van 150 tot 600 en een verzepingsgraad van 20 tot 55 mol%;

waarin

het middel (A) en het middel (B) worden toegepast in een gewichtsverhouding middel (A)/middel (B) van 4/6 tot 24/1;

het middel (C) wordt toegepast in een hoeveelheid van 0,001 tot 0,1 gew.%, gebaseerd op de toegevoegde monomeren;

het middel (C) gelijktijdig wordt toegevoegd met het middel (A) en het middel (B), of na toevoegen van een deel of alle middel (A) en middel (B), en na het toevoegen de deeltjesdiameter van het middel (C), gedispergeerd in het suspensiemengsel, wordt geregeld op niet meer dan 100 μ m.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin het afzetten-verhinderend middel een middel is, dat in combinatie bevat een in water oplosbare anionogene kleurstof, een in water oplosbare kationogene kleurstof en fytinezuur.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, waarin het afzetten-verhinderend middel een middel is, dat verder een monohydrische alcohol

met 4 tot 6 koolstofatomen in combinatie met de in water oplosbare anionogene kleurstof, die in water oplosbare kationogene kleurstof en het fytinezuur bevat.

5 4. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin het middel (C) een gemiddelde polymerisatiegraad heeft van 200 tot 600 en een verzepingsgraad van 30 tot 15 mol%.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin de gewichtsverhouding van middel (A)/middel (B) 6/4 tot 24/1 is.

10 6. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin het middel (C) wordt toegevoegd in een hoeveelheid van 0,005 tot 0,05 gew.%, gebaseerd op de hoeveelheid van de toegevoegde monomeren.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin de deeltjesdiameter van het middel (C) in het suspensiemengsel na het toevoegen wordt geregeld op 30 μ m of minder.

15 8. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin het middel (A), middel (B) en/of middel (C) is of worden toegevoegd als een waterige suspensie.

//