



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 145166

(51) Int. Cl.³ C 08 F 14/06

(21) Patentsøknad nr. 762432

(22) Inngitt 12.07.76

(23) Løpedag 12.07.76

(41) Alment tilgjengelig fra 18.01.77

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 19.10.81

(30) Prioritet begjært 16.07.75, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 25 31 780

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av vinylklorid-
polymerer som kan danne en pasta.

(71)(73) Søker/Patenthaver CHEMISCHE WERKE HÜLS AG,
D-4370 Marl,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner
JOSEF KALKA, Herten,
HERMANN WINTER, Marl,
ALFRED KANIA, Marl,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Siv.ing.Rolf Dietrichson,
Onsagers Patentkontor, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) utl. skrift nr. 1964029

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til fremstilling av vinylkloridpolymerer som kan danne en pasta, ved polymerisasjon i vandig emulsjon i nærvær av vannoppløselige katalysatorer og av karbonsyresalter som emulgatorer.

Det er allerede kjent å fremstille vinylkloridpolymerisater som er egnet til pastaframstilling, i nærvær av alkalialter av fettsyrer som emulgatorer, idet polymerisasjonen utføres i alkalisk medium, da alkalialtene av fettsyrer har pH-verdier på minst 9,5 i vandig medium og således bare er fullt virksomme som emulgatorer ved slike pH-verdier.

Ved polymerisasjon i nærvær av alkalialter av fettsyrer som emulgatorer fås der polymerisater med en vesentlig bedre termisk stabilitet enn polymerisater som fås ved polymerisasjon i nærvær av alkylsulfater samt alkyl- og alkaryl-sulfonater og andre vanlige emulgatorer (se tabell 2). De med alkalialter av fettsyrer fremstilte polymerisater gir imidlertid ved anvendelse som plastisolmaterialer pastaer med utilfredsstillende høye viskositeter (sammenligningsforsøk A).

Til grunn for den foreliggende oppfinnelse ligger således den oppgave å forbedre plastisolegenskapene av vinylkloridpolymerer som er fremstilt med alkalialter av fettsyrer som emulgatorer, samtidig som polymerisasjonen i overensstemmelse med den moderne teknologiske krav skal gjennomføres i emulsjoner som inneholder minst 45 vektprosent monomerer, enten diskontinuerlig i polymerisasjonskjeler som kan romme minst 6 m^3 , ved et emulgatorinnhold på høyst 1 vektprosent, regnet på polyvinylklorid, eller kontinuerlig i nærvær av høyst 2 vektprosent emulgator, regnet på polyvinylklorid.

Ifølge oppfinnelsen er der nå funnet en fremgangsmåte til fremstilling av vinylkloridpolymerer som kan benyttes til fremstilling av pastaer, ved forstøvningstørking av latekser som er oppnådd ved polymerisasjon av vinylklorid alene eller sammen med inntil 30 vektprosent andre monomerer, regnet på den samlede monomermengde, i vandig emulsjon i nærvær av vannoppløselige katalysatorer og av salter av fettsyrer med 8-18 karbonatomer som emulgatorer ved en pH-verdi på 9,5-11,5 til en omsetning på minst 80%, karakterisert ved at man forstøver en lateks som er oppnådd ved polymerisasjon i emulsjoner som inneholder minst 45 vektprosent monomerer, i nærvær av natrium- eller kaliumsalter av de nevnte fettsyrer som emulgatorer enten

- a) diskontinuerlig i kjeler som kan romme minst 6 m^3 , i nærvær av høyst 1 vektprosent emulgator, regnet på polyvinylklorid, idet det angitte pH-område overholdes ved en omsetning på over 30%, eller
- b) kontinuerlig i nærvær av høyst 2 vektprosent emulgator, regnet på polyvinylklorid,

idet man innstiller pH-verdien enten på 6-7,5 før forstøvnings-tørkingen eller på 4-7,5 under forstøvningstørkingen.

I en spesiell utførelsesform av fremgangsmåten forstøver man en lateks som er fremstilt i henhold til punkt a), samtidig som hele polymerisasjonen gjennomføres i et pH-område på 9,5-11,5.

Ifølge en foretrukket utførelsesform av fremgangsmåten forstøver man en lateks som er fremstilt i henhold til punkt a), samtidig som polymerisasjonen utføres i et pH-område på 6-6,5 inntil en omsetning på 15% og i et pH-område på 6,5-7,5 inntil en omsetning på 30%.

Det er riktignok allerede kjent å fremstille vinylkloridpolymerisater som kan benyttes til fremstilling av pastaer, ved polymerisasjon av vinylklorid i vandig emulsjon i nærvær av fettsyresalter som emulgatorer ved forholdsvis lave pH-verdier (8,0 - 9,0) og etterfølgende forstøvningstørking (DE-C- 1 051 505, krav 1, eksempel 2 og US-A- 2 957 858, krav 1). En polymerisasjon i dette pH-område lar seg imidlertid ikke gjennomføre ved overholdelse av høye monomerkonsentrasjoner (minst 45 vektprosent) og samtidig lave emulgatorkonsentrasjoner, som begge er krav som er uomgjengelige ved moderne tekniske fremgangsmåter og dermed også ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. At en slik polymerisasjon ikke

kan gjennomføres, fremgår av sammenligningsforsøkene B, C og E. Allerede i de forholdsvis små 300 liters kjeler, hvis røreverk utøver relativt små skjærkrefter, blir dispersjonen instabil under polymerisasjonen og koagulerer allerede under faststoffkonsentrasjoner på 35 - 40%.

Hvis hele polymerisasjonen i henhold til en spesiell utførelsesform av oppfinnelsen utføres diskontinuerlig i et pH-område på 9,5 - 11,5 og den oppnådde lateks innstilles på en pH-verdi på 6 - 7,5 før forstøvningstørkingen, fås der polymerisater som kan bearbeides til pastaer med meget god polymerisasjonsoppførsel (eksempel 1). Denne virkning kan imidlertid forbedres betydelig hvis polymerisasjonen i henhold til en optimal utførelsesform av oppfinnelsen utføres i et pH-område på 6 - 6,5 inntil en omsetning på 15% og i et pH-område på 6,5 - 7,5 inntil en omsetning på 30%, mens pH-verdien ved en omsetning på 30% økes til en verdi på 10 - 11,5, hvorefter man slutfører polymerisasjonen i dette pH-område (eksempel 2). Innstillingen av lavere pH-verdier under polymerisasjonen resp. i dennes begynnelsesstadier kan utføres ved tilførsel (gradvis tilsetning) av slike syrer, surtvirkende salter eller syredannende forbindelser som ikke påvirker den termiske stabilitet av sluttproduktene.

Egnet er eksempelvis syrer som saltsyre, oksalsyre, maursyre og svovelsyre, videre surtreagerende salter som natriumhydrogensulfat eller også alkoholer som i polymerisasjonsmediet oksyderer til syrer under innvirkning av aktivatorene, f.eks. glycerol og glykol.

Det er også mulig å anvende forbindelser som samtidig har syrefunksjoner og virker som samaktivator, f.eks. askorbinsyre.

Alkaliseringen ved en omsetning på 30% kan oppnås ved tilførsel av de nødvendige mengder NaOH eller KOH som vandige oppløsninger. Hvis emulgatoren under polymerisasjonen tilføres kontinuerlig eller i henhold til et bestemt program, er det også mulig å tilsette den nødvendige alkalimengde sammen med emulgatoroppløsningen.

Innstillingen av en pH-verdi på 6 - 7,5 før forstøvningstørkingen av lateksen eller på 4 - 7,5 under forstøvningstørkingen kan finne sted med de samme sure forbindelser som ble anvendt til reduksjon av pH-verdien under polymerisasjonen. Konsentrasjonen av de sure forbindelser ved reduksjon av lateksens pH-verdi før

forstøvningstørkingen må velges slik at der ikke opptrer noen lokal overforsuring, da dette kan føre til øyeblikkelig koagulasjon. Innblanding av vandige oppløsninger av de sure forbindelser i den alkaliske dispersjon før forstøvningstørkingen kan finne sted både på diskontinuerlig måte i en rørekjele og på kontinuerlig måte ved blanding av dispersjonen med en oppløsning av den sure forbindelse i en kontinuerlig drevet rørekjele eller ved blanding i et rør med innbygninger som skaper den nødvendige turbulens. Reduksjonen av dispersjonens pH-verdi finner sted umiddelbart før forstøvningen.

En meget hensiktsmessig utførelsesform for tilførselen av de sure forbindelser for reduksjon av pH-verdien før forstøvnings-tørkingen av dispersjonen omfatter å tilføre den sure forbindelse i den med en blandeinnretning forsynte dispersjonsledning umiddelbart før forstøvningstørkingen.

En reduksjon av pH-verdien i varme er spesielt effektiv med henblikk på lave viskositeter av de oppnådde pastaer. Dispersjonen (lateksen) blir til dette formål oppvarmet til 30-60°C før innblanding av den sure forbindelse. Hvis der ikke ligger lange transportveier og tidsrom mellom polymerisasjonskjelen og forstøvningstørkeren, kan dispersjonen behandles med den sure forbindelse mens den ennå er varm fra polymerisasjonsprosessen.

En optimal utførelsesform til reduksjon av polymerisatdispersjonens pH-verdi består i å tilføre den nødvendige mengde av den sure forbindelse under forstøvningstørkingen, slik resultatene av eksemplene 4-6 i tabell 1 viser. Det er mulig å forstøve en vandig oppløsning av den sure forbindelse sammen med polymerisatdispersjonen i forstøvningstørkeren, idet man ved hjelp av ytterligere anordnede dyser lar den sure, vandige oppløsning strømme ut i forstøvningstårnet sammen med dispersjonen. Herunder er det viktig at der fås en homogen fordeling av den sure forbindelse i dispersjonen under forstøvningstørkingen. Dysene bør av denne grunn være regelmessig fordelt i tårnet. Der kan anvendes både tostoffdyser og enstoffdyser.

Det er også mulig å tilføre den varme tørkeluft en gass som i vandig medium danner sure oppløsninger, f.eks. HCl, SO₃, SO₂ og CO₂.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan anvendes til fremstilling av vinylkloridhomopolymerer og -kopolymerer som kan

benyttet til fremstilling av pastaer. Som komonomerer kommer der fortrinnsvis på tale hovedsakelig monoalkenisk umettede forbindelser som f.eks. vinylidenklorid eller vinylestere av rettkjedete eller forgrenede karbonsyrer med 2 - 20, fortrinnsvis 2 - 4 karbonatomer, som vinylacetat, vinylpropionat, vinylbutyrat, videre umettede syrer som f.eks. maleinsyre, fumarsyre, itakonsyre, krotonsyre, akrylsyre og metakrylsyre samt disses mono- eller diestere med mono- eller dialkoholer med 1 - 10 karbonatomer og α -alkener som f.eks. eten, propen, isobuten, styren og akrylnitril, men også flerumettede forbindelser. Komonomerene kan foreligge i polymerisasjonssatsen i en mengde på inntil 30 vektprosent.

Som katalysatorer kommer på tale de vannoppløselig forbindelser som vanligvis anvendes ved emulsjonspolymerisasjon av vinylklorid, f.eks. vannoppløselig persulfat som natrium- eller kaliumpersulfat, eventuelt kombinert med en reduserende komponent som vannoppløselig bisulfit, hydrosulfit, hydrazin, tiosulfat og formaldehydsulfoksydat, vannstoffperoksyd kombinert med reduserende komponenter som bisulfit, hydrazin, hydroksylamin eller askorbin-syre, og videre vannoppløselig persulfat kombinert med vannstoffperoksyd og en aktiviserende komponent som kobbersalter, som i alkalisk medium anvendes sammen med kompleksdannere som pyrofosfater. De vanlige konsentrasjoner blir anvendt. Ytterligere katalysatorer som kan anvendes ved polymerisasjon av vinylklorider i vandig emulsjon, er beskrevet av f.eks. Bovey Kolthoff o.a. "Emulsionspolymerisation", New York, 1955, side 59 - 93.

Som emulgatorer anvendes natrium- eller kaliumsalter av uforgrenede og forgrenede fettsyrer med 8 til 18 karbonatomer, f.eks. natrium- eller kaliumkaprinat, natrium- eller kaliumlaurat, natrium- eller kaliummyrisat, natrium- eller kaliumpalmitat, natrium- eller kaliumstearat. Natriumlaurat og natriummyristat foretrekkes.

De dispersjoner (latekser) som fås etter den diskontinuerlige polymerisasjon, bør ikke inneholde mer enn 1,0 vektprosent emulgator, og de som fås etter kontinuerlig polymerisasjon, bør ikke inneholde mer enn 2 vektprosent emulgator, regnet på polyvinylklorid, da høye emulgatorkonsentrasjoner har uheldig virkning i sluttproduktene og ved forarbeidelsen. De reduserer gjennomskinnligheten og øker vannømfintligheten samt de elektriske verdier av polymerisatene og de gjenstander som fremstilles herav.

Dessuten skal fremstillingen av de til pastaer bearbeidbare polymerisater utføres i høykonsentrerte emulsjoner, nærmere bestemt emulsjoner som inneholder minst 45 vektprosent monomerer, for å imøtekomme de krav til økonomi som stilles til en moderne teknisk fremgangsmåte. Høye monomerkonsentrasjoner sikrer et høyt utbytte pr. volum- og tidsenhet i polymerisasjonskjelen og i forstøvnings-tørketårnet og reduserer dessuten energiforbruket under forstøvningstørkeoperasjonen.

En diskontinuerlig fremgangsmåte som tillater fremstilling av spesielt høykonsentrerte emulgatorfattige polymerisatdispersjoner, er beskrevet i DE-B- 1 964 029. I henhold til dette skrift skal emulgatoren tilsettes under polymerisasjonsoperasjonen i henhold til et bestemt program. Polymerisasjonen kan finne sted ved vanlige temperaturer mellom 35 og 70°C ved trykk på 5,5 - 13 bar. Polymerisasjonskjelen har et volum på minst 6 m³, fortrinnsvis minst 40 m³, og spesielt 200 m³.

Under polymerer som kan brukes til fremstilling av pastaer, forstås pulvere som kan omdannes til pastaer, og som ikke inneholder mer enn ca. 2 vektprosent andeler med en størrelse på over 40 µm.

Forstøvningstørkingen kan utføres i vanlige forstøvnings-tørkeinnretninger, slik de f.eks. er beskrevet i Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 1951, 1. bind, side 602 o.f. En fremgangsmåte som er meget egnet til forstøvningstørking av vinylkloridpolymerisatdispersjoner, og som fører til pulvere som uten videre har en kornstørrelse som er egnet til fremstilling av pastaer, er beskrevet i DE-B- 2 146 753.

De følgende eksempler tjener til nærmere belysning av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen:

Sammenligningsforsøk A

I en 6 m³'s trykkbeholder ble der under utelukkelse av oksygen i luften innført 2200 l avsaltet vann samt en på forhånd fremstilt oppløsning av 60 g kobbernitratt som redokskomponent og 1440 g natriumpyrofosfat (som kompleksdanner for kobbernitrattet) i 5000 g vann. Denne fylling ble innstilt på en pH-verdi på 11,0. Reaktorbeholderen ble oppvarmet til ca. 56°C, og 700 kg vinylklorid og 20 l aktivatoroppløsning (3%'s oppløsning av K₂S₂O₈ i vann) ble tilsatt under omrøring. Etter begynt polymerisasjon

ble emulgatoroppløsning (3,5%'s oppløsning av natriumlaurat i vann med et overskudd av 0,15 ekvivalenter NaOH, regnet på laurinsyre), vinylklorid og en 1,5%'s hydrogenperoksydoppløsning tilsatt etter følgende program:

Time	Emulgator l	Vinyl- klorid kg	Hydrogen- peroksyd l	Omsetning %
0,75	3 = 115 g	500	5	5,5
1,5	6 = 250 g	500	5	10,5
2,25	11 = 385 g	500	5	28,2
3,0	48 = 1680 g	500	5	40,7
3,75	134 = 4690 g			53,5
4,5	230 = 8050 g			62,0
5,25	96 = 3360 g			67,5

Polymerisasjonen var avsluttet etter ca. 6 - 7 h. Man fikk en lateks med et tørrstoffinnhold på 48%. K-verdien var 70 (målt i henhold til Fikentscher : Lunge-Berl 1934/5, side 945), og slutt-pH-verdien 11,0, mens overflatespenningen var 48 dyn/cm og emulgatorinnholdet 0,75 vektprosent, regnet på polyvinylklorid. Den således oppnådde dispersjon ble forstøvningstørket i henhold til DE-A- 2 146 753, hvorefter 60 vektdeler av pulveret ble omdannet til en pasta med 40 vektdeler dioktylfthalat og viskositeten av pastaen ble målt etter to timer ved hjelp av et Haake-Rotaviskosimeter. I tabell 1 er viskositetene for flere skjærhastigheter anført.

Sammenligningsforsøk B

I en 300 l's trykkbeholder ble der under utelukkelse av oksygen i luften tilsatt 100 l avsaltet vann samt en på forhånd fremstilt oppløsning av 1,37 g kobbernitrat i 33 g natriumpyrofosfat i 100 g vann samt 0,1 liter 5%'s ammoniumlauratoppløsning. Under omrøring med 40 omdreininger/min ble autoklaven oppvarmet til 56°C. Deretter ble 100 l vinylklorid samt 1,5 l av en 3%'s kaliumpersulfatoppløsning tilsatt. Etter begynt polymerisasjon ble emulgatoroppløsningen (5%'s ammoniumlauratoppløsning med et overskudd på 15% NH₄OH, regnet på laurinsyre), vinylklorid og en 0,5%'s hydrogenperoksydoppløsning tilsatt etter følgende program:

Time	Emulgator l	Vinyl- klorid kg	Hydrogen- peroksyd l	Omsetning %
0,5	0,1 = 5 g	15	1,5	-
1,0	0,2 = 10 g	15	1,0	15
1,5	0,6 = 30 g	15	0,5	-
2,0	1,0 = 50 g	5	0,25	30
2,5	5,0 = 250 g			
3,0	6,0 = 300 g			50
3,5	9,4 = 470 g			
4,0	5,4 = 270 g			75

Polymerisasjonen måtte avbrytes etter 4 - 4,5 h, idet dispersjonen koagulerte. Til tross for gjentatte forsøk lyktes det ikke å oppnå en stabil dispersjon med 1% ammoniumlaurat, regnet på polyvinylklorid. pH-verdien av den koagulerte dispersjon var 8,6.

Sammenligningsforsøk C

2200 l avsaltet vann ble fylt i en 6 m³'s trykkbeholder under utelukkelse av oksygen fra luften. Reaksjonsbeholderen ble oppvarmet til 56°C, og 700 kg vinylklorid og 20 l av en 3%'s kaliumpersulfatoppløsning som aktivator samt 10 l av en 3%'s natriumlauratoppløsning som emulgator ble tilsatt. Etter begynnelsen av polymerisasjonen ble en 1,5%'s hydrogenperoksydoppløsning som aktivator og en 0,8%'s askorbinsyreoppløsning for innstilling av pH-verdien og som reduksjonsmiddel samt vinylklorid tilsatt etter følgende program:

Time	Emulgator l	Vinyl- klorid kg	Hydrogen- peroksyd l	Omsetning %
0,75	3 = 115 g	500	5	20
1,5	6 = 250 g	500	5	5
2,25	11 = 385 g	500	5	5
3,0	48 = 1680 g	500	5	
3,75	96 = 3360 g			
4,5	134 = 4690 g			
5,25	230 = 8050 g			

Polymerisasjonen var avsluttet etter ca. 5,5 - 6 h. Slutt-pH-verdien var 8,8. En del av dispersjonen koagulerte allerede under polymerisasjonen, og resten kunne ikke lenger pumpes, slik at dispersjonen ikke kunne forstøves gjennom dyser. Emulgatorinnholdet utgjorde 0,75 vektprosent, regnet på polyvinylklorid.

Eksempel 1

20 l av en 4% 's maursyre ble blandet med 100 l av en dispersjon som var fremstilt i henhold til sammenligningsforsøk A og fremdeles hadde en temperatur på 45°C. pH-verdien av dispersjonen ble på denne måte redusert til 7,5. Tilførselen av syre kan finne sted ved at dispersjonen føres inn i en rørekjele og blandes med maursyre under omrøring, eller at rørekjelen kontinuerlig gjennomstrømmes av dispersjon og 0,4% 's maursyre i et forhold på 10:2 med en midlere oppholdstid på 15 min. Dispersjonen med pH-verdien 7,5 ble umiddelbart etter reduksjon av pH-verdien forstøvningstørket som beskrevet i DE-B- 2 146 753. Pastaviskositeten av pulveret, hvorav 60 vektdeler ble benyttet til pastaframstilling sammen med 40 deler dioktylfthalat, er angitt i tabell 1.

Eksempel 2

2200 l avsaltet vann samt en på forhånd fremstilt oppløsning av 60 g kobbernitratt og 1440 g natriumpyrofosfat i 5600 g vann ble fylt i en 6 m³ 's trykkbeholder under utelukkelse av oksygen fra luften. Reaksjonsbeholderen ble oppvarmet til ca. 56°C, og der ble tilsatt 700 g vinylklorid og 20 l av en 3% 's kaliumsulfatoppløsning som aktivator samt 10 l av en 3,5% 's natriumlauratopp-løsning som emulgator, en 1,5% 's hydrogenperoksydoppløsning som aktivator og en 0,8% 's askorbinsyreoppløsning til pH-regulering samt ytterligere vinylklorid i henhold til følgende program:

Time	Emulgator l	Vinyl- klorid kg	H ₂ O ₂ l	Askorbin- syre l	pH-verdi	Omsetning %
0,75	3 = 115 g	500	5	20	6,1	6
1,5	6 = 260 g	500	5	5	6,3	11
2,25	11 = 385 g	500	5	5	6,6	29
3,0	48 = 1680 g	500	5		10,3	45
3,75	96 = 3360 g				10,4	62
4,5	134 = 4690 g				10,5	70
5,25	230 = 8050 g				11,0	80

Etter 2,5 h ble 1000 g 5%'s natronlut tilsatt polymerisasjonsblandingen. De emulgatoropløsninger som ble tilsatt etter 3 timers polymerisasjonstid, inneholdt hver 250 g 50%'s natronlut.

Polymerisasjonen var avsluttet etter 5,5 - 6 h. Dispersjonen hadde et tørrstoffinnhold på 48%, K-verdien var 79, overflatespenningen 48 dyn/cm og emulgatorkonsentrasjonen 0,75%, regnet på faststoff.

Før forstøvningstørkingen av dispersjonen ble pH-verdien redusert til 7,5, som i eksempel 1. Av det forstøvningstørkede pulver ble der fremstilt en pasta med dioktylfталат (forhold 60:40) og pastaens viskositet ble bestemt etter to timers lagringstid.

Eksempel 3

Den dispersjon som ble fremstilt i sammenligningsforsøk A, ble forstøvet i et forstøvningstårn forsynt med 35 dyser. Dysene var av den art som er beskrevet i DE-A- 2 146 753. De 35 dyser forstøvet 1800 kg dispersjon pr. h. Gjennom tre ytterligere dyser av samme art ble 36 kg 2,5%'s maursyre sprøytet inn i tårnet under forstøvning. Dysene var regelmessig fordelt rundt forstøvningstørkeren. Dysene hadde en nippelinnsats med en åpning på 0,6 mm og en innsugningshøyde på 12 cm. pH-verdien av den blanding som befant seg i tårnet, utgjorde 7,3. Pastaviskositeten av de med pulvrene oppnådde pastaer, utblandet i forholdet 60:40, er angitt i tabell 1. I forhold til sammenligningsforsøk A er pastaviskositeten forbedret med faktoren 40.

Eksempel 4

Der ble arbeidet som i eksempel 3, men 1800 kg dispersjon pr. h ble forstøvet sammen med 36 kg 5%'s saltsyre. pH-verdien av blandingen i tårnet var 4,8. Tabell 1 viser pastaviskositeten av de i et forhold på 60:40 til pastaer utrørte pulvere. Der fås en forbedring av viskositeten i forhold til sammenligningsforsøk A med faktoren 60.

Eksempel 5

12600 l avsaltet vann, 6,2 kg 50%'s natronlut, 3,3 kg natriumpyrofosfat, 135 g kobbernitrat og 185 l 3,75%'s natriumlauratopløsning ble fylt i en 40 m³'s trykkbeholder under ute-

lukkelse av oksygen fra luften. pH-verdien av fyllingen var 12,2. Reaksjonsbeholderen ble oppvarmet til 56°C under omrøring med 35 omdreininger pr. min, samtidig som 6350 l vinylklorid ble ført inn.

Deretter ble der tilsatt en 3,70% 's natriumlauratoppløsning som hadde et overskudd av 0,15 ekvivalenter NaOH, regnet på laurinsyre, vinylklorid, en 3% 's oppløsning av $K_2S_2O_8$ i vann og en 2% 's H_2O_2 -oppløsning etter følgende program:

Time	Emulgator 1	Vinyl- klorid kg	$K_2S_2O_8$ - oppløsning 1	H_2O_2 - oppløsning 1
0,6	46	3000	100	25
1,2	49	3000	60	10
1,8	270	2500		5
2,4	743	2000		5
3,0	1200			5
3,6	507			

Polymerisasjonen var avsluttet etter ca. 6 h. Den oppnådde lateks hadde et tørrstoffinnhold på 48% og en pH-verdi på 11,5. Emulgatorinnholdet i polyvinylkloridet var 0,75%.

Dispersjonen ble forstøvningstørket som i eksempel 3. pH-verdien av blandingen i tårnet var 7,0. Pastaviskositeten av de med pulveret oppnådde pastaer, fremstilt i forhold 60:40, er angitt i tabell 1.

Eksempel 6

Der ble polymerisert som i sammenligningsforsøk A, men med den forskjell at en blanding av 95% vinylklorid og 5% vinylacetat ble polymerisert. Den oppnådde dispersjon, som hadde et faststoffinnhold på 48%, ble bearbeidet videre som i eksempel 3. pH-verdien av blandingen i tårnet var 7,0. Pastaviskositeten av den med pulveret oppnådde pasta, fremstilt i et forhold på 60:40, er angitt i tabell 1.

Sammenligningsforsøk D

I en autoklav med et volum på 300 l og forsynt med mantelkjøler og bladrør ble der pr. time tilsatt:

14 l vinylklorid

11,6 l av en vandig 2,0% 's natriumlauratoppløsning (2 vektprosent, regnet på polyvinylklorid)

0,2 l av en 3%'s vandig kaliumpersulfatoppløsning, og
0,2 l av en 0,5%'s vandig hydrogenperoksydoppløsning.

Fyllingsgraden av autoklaven var 90%. Polymerisasjonstemperaturen ble holdt på 46°C. Omsetningen var 90%. Fra bunnen av beholderen ble der kontinuerlig tappet av en dispersjon med et faststoffinnhold på 49%, en pH-verdi på 9,5 - 9,7 og en overflatespenning på 37,4 dyn/cm.

Dispersjonen ble forstøvningstørket som i sammenligningsforsøk A. I tabell 2 er pastaviskositeten av det til pasta i forholdet 60:40 med dioktylfthalat omdannede pulver angitt.

Sammenligningsforsøk E

Der ble arbeidet som i sammenligningsforsøk D, men det ble forsøkt å innstille en pH-verdi på $\leq 9,3$, idet der ved fremstillingen av natriumlauratoppløsningen ble anvendt et overskudd av laurinsyre. Såsnart pH-verdien falt under 9,3, ble dispersjonen instabil og begynte å koagulere.

Eksempel 7

Den i henhold til sammenligningsforsøk D kontinuerlig polymeriserte dispersjon ble forstøvet som i eksempel 3, men for den samme dispersjonsmengde pr. h ble 36 kg 50%'s maursyre forstøvet i tårnet. pH-verdien av blandingen i tårnet var 7,2. Pastaviskositeten er angitt i tabell 1. Den er forbedret med faktoren 40 i forhold til sammenligningsforsøk D.

Eksempel 8

Der ble forstøvningstørket som i eksempel 7, men istedenfor maursyre anvendtes der 18 kg 5%'s saltsyre. pH-verdien var 6,0. Pastaviskositeten er angitt i tabell 1. Den er forbedret med faktoren 150 i forhold til sammenligningsforsøk D.

Prøving av varmestabiliteten av emulsjonspolyvinylklorid fremstilt ved anvendelse av forskjellige emulgator typer

Det polyvinylkloridpulver som skulle undersøkes, ble i en porselensskål blandet med mykner og stabilisator i følgende forhold:

- 100 vektdeler polyvinylklorid
- 30 vektdeler dioktylfthalat
- 1 vektdel Ba-Cd-stabilisator (fettsure salter)

T a b e l l 1

	Pastaviskositet (poise) ved skjær- hastigheter (s^{-1}) på			
	0,3	1,0	10,0	100
Sammenligningsforsøk A	12 000	4 000	500	100
Sammenligningsforsøk B	-	-	-	-
Sammenligningsforsøk C	-	-	-	-
Eksempel 1	1 000	500	200	100
Eksempel 2	600	300	120	100
Eksempel 3	300	160	100	90
Eksempel 4	200	100	80	80
Eksempel 5	270	150	90	85
Eksempel 6	350	180	110	100
Sammenligningsforsøk D	12 000	4 000	500	100
Sammenligningsforsøk E	-	-	-	-
Eksempel 7	300	200	150	100
Eksempel 8	80	70	70	70

T a b e l l 2
=====

Emulgator 0,75%	Alkylsulfat	Alkylaryl- sulfonat	Natrium- laurat
Varmestabilitet (min)	20	25	70

Blandingen ble valset i 5 min på en valsestol og deretter trukket ut til en bane med en tykkelse på 1,0 mm. Fra banen ble der stan-
set ut kvadrater på 18 X 18 mm som ble underkastet en temperatur-
belastning på 180°C i en karusell-Brabender-varmeovn. Prøver ble tatt
ut i tidsavstander på 5 min. Varmebelastningen kan avleses på
misfargingen. Tiden til like før sortfarging er angitt i tabell
2 som et mål for varmestabiliteten.

Som det ses, kan der ved anvendelse av alkalisalter av
karbonsyrer som emulgatorer fås vinylkloridpolymerisater med be-
tydelig bedre varmestabilitet enn ved anvendelse av andre kjente
emulgatortyper.

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåte til fremstilling av vinylkloridpolymerer som kan benyttes til fremstilling av pastaer, ved forstøvnings-tørking av latekser som er oppnådd ved polymerisasjon av vinylklorid alene eller sammen med inntil 30 vektprosent andre monomerer, regnet på den samlede monomermengde, i vandig emulsjon i nærvær av vannoppløselige katalysatorer og av salter av fettsyrer med 8-18 karbonatomer som emulgatorer ved en pH-verdi på 9,5-11,5 til en omsetning på minst 80%, k a r a k t e r i s e r t v e d at man forstøver en lateks som er oppnådd ved polymerisasjon i emulsjoner som inneholder minst 45 vektprosent monomerer, i nærvær av natrium- eller kaliumsalter av de nevnte fettsyrer som emulgatorer enten
 - a) diskontinuerlig i kjeler som kan romme minst 6 m^3 , i nærvær av høyst 1 vektprosent emulgator, regnet på polyvinylklorid, idet det angitte pH-område overholdes ved en omsetning på over 30%, eller
 - b) kontinuerlig i nærvær av høyst 2 vektprosent emulgator, regnet på polyvinylklorid, idet man innstiller pH-verdien enten på 6-7,5 før forstøvnings-tørkingen eller på 4-7,5 under forstøvningstørkingen.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man forstøver en lateks som er fremstilt i henhold til punkt a), og at hele polymerisasjonen gjennomføres i et pH-område på 9,5-11,5.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man forstøver en lateks som er fremstilt i henhold til punkt a), og at polymerisasjonen utføres i et pH-område på 6-6,5 inntil en omsetning på 15% og i et pH-område på 6,5-7,5 inntil en omsetning på 30%.