

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlekningsskrift nr. 124878

Int. Cl. C 08 f 27/02 Kl. 39b⁴-27/02

Patentsøknad nr. 166.860 Inngitt 15.2.1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 19.6.1972

Prioritet begjært fra: 16.2.1966 Italia,
nr. 14558

MONTECATINI EDISON S.p.A.,
Foro Bonaparte 31, Milano, Italia.

Oppfinnere: Roberto Rettore, Via D, Annunzio 28, Treviso og
Giorgio Gatta, Viale Garibaldi 56, Mestre,
(Venezia), Italia.

Fullmektig: Dr. ing. K. O. Berg.

Fremgangsmåte for klorering av vinylkloridpolymerer eller
-kopolymerer.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for klorering av vinyl-
polymerer, i særdeleshet av vinylkloridpolymerer eller -kopoly-
merer.

Ved klorering av vinylpolymerer, som er oppløst eller suspendert
i organiske væsker, hvilke er i stand til å svelle polyvinyl-
klorid, kan man oppnå i høy grad klorerte polymere forbindelser,
som oppviser en større affinitet overfor oppløsningsmidler enn
de som utgangsmaterialer anvendte polymere forbindelser.

Slike kloreringsprosesser er temmelig langsomme, krever høye

reaksjonstemperaturer og fører til produkter som har dårlig termisk stabilitet og er uegnede for fremstilling av termo-resistente gjenstander.

En annen vanskelighet ved disse kloreringsprosessene står i forbindelse med separeringen av det klorerte, polymere materiale fra den organiske væsken, i hvilken kloreringen har vært gjennomført.

Mange av egenskapene ved polymerer og kopolymerer av vinylklorid, som f.eks. den maksimale anvendelsestemperatur og en god bevarelse av de mekaniske egenskaper ved høy temperatur, kan forbedres ved kloreringen. Den utstrekning, i hvilken forbedringen finner sted, avhenger imidlertid av den særlige prosess som gjennomføres. Ved noen prosesser gjennomføres kloreringen av polyvinylklorid, mens polymerisatet er suspendert i et organisk medium med ingen eller bare liten svellende virkning på polymerisatet.

Det suspenderende medium kan bestå av en enkelt fase eller av en heterogen fase, og prosesser av denne sist anførte type fører til i høy grad klorerte polymere materialer, som især er velegnet til fremstilling av gjenstander med stor termisk resistens. Slike prosesser har imidlertid den ulempe at de krever anvendelse av store volumina av suspenderingsmedium, og det er vanskelig å oppnå konsentrasjoner av polymerisatet i det suspenderende medium større enn 35%. Derfor er den mengde av det suspenderende medium, som må gjenvinnes ved slutningen av reaksjonen meget stor.

Fremgangsmåter for klorering av polyvinylklorid er bl.a. beskrevet i de øst-tyske patenter nr. 15 957 og 19 938. Overfor disse patenter har nærværende oppfinnelse den fordel at reaksjonshastigheten er betydelig større enn ved de kjente fremgangsmåter, isoleringen av den etterklorerte polymer er langt lettere og partiklene av den etterklorerte polymer som fremstilles ifølge nærværende oppfinnelse utmerker seg ved at de undergår mindre morfologiske endringer med hensyn til form, størrelse eller porøsitet, i forhold til de som utgangsmateri-

aler anvendte partikler enn partiklene av den etterklorerte polymer som er fremstilt etter de kjente fremgangsmåter.

Det er derfor oppfinnelsens formål å angi en fremgangsmåte for klorering av vinylkloridpolymerer, som er relativt enkel og billig og i forbindelse med hvilken ulempene er redusert eller eliminert.

Oppfinnelsen vedrører således en fremgangsmåte for klorering av polyvinylklorid, hvorved man blander polyvinylklorid-pulver med i det minste et kloralkan, i det vesentlige i fravær av vann, og utsetter denne blanding for gassformig klor, mens man aktiverer systemet katalytisk, og hvor behandlingen gjennomføres ved en temperatur, som ligger under glassovergangstemperaturen av polymeret og karakteristikken for fremgangsmåten er at kloralkanet anvendes i en mengde av 10-55 cm³ for hver 100 g av polymeret, slik at polymerpulveret bare blir fuktet, uten at det dannes noen oppløsning eller suspensjon.

Kloreringsprosessen ifølge oppfinnelsen kan med fordel anvendes både i forbindelse med vinylklorid-homopolymerer og kopolymerer av vinylklorid med andre monomerer som f.eks. vinylacetat, vinylidenklorid, akrylater, metakrylater og fumarater, samt blandingen av disse og podningspolymerisater og kopolymerer av vinylklorid.

I tilfelle av polyvinylklorid foretrekkes det å anvende en homopolymer, fremstilt ved vandig suspensjonspolymerisasjon, som har en molekylvekt, bestemt ved sin viskositet i cykloheksan i en konsentrasjon på 0,40% vekt-volum-basis ved 25°C, liggende mellom 0,30 og 0,75, fortrinnsvis mellom 0,40 og 0,60, og hvis partikkelstørrelse ligger mellom 50 og 150 μ . Spesielt velegnet til oppfinnelsen er de homopolymerisater av vinylklorid, hvis partikkelstørrelsesfordeling, bestemt ifølge ASTM E 11-61, kan karakteriseres ved:

124878

4

% tilbakeholdt på en sikt med maskevidden	40 mesh	0
" " " "	60 mesh	0
" " " "	80 mesh	0
" " " "	100 mesh	0
" " " "	140 mesh	40
" " " "	200 mesh	40
% gjennomløp gjennom en sikt med maskevidden	200 mesh	20

Slike polymerisater har en prosentvis konsentrasjon av kjemisk bundet klor på ca. 56,4, en tetthet på ca. $1,4 \text{ g/cm}^3$, en glassovergangstemperatur av annen orden på 75 til 85°C , en Vicat-penetrasjons-temperatur (5 kg i olje, penetrasjon 1 mm) på ca. 85 til 90°C , en middelporøsitet uttrykt som porevolumet på mellom 0,2 og $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ og en middeldiameter av porene på mellom 0,30 og 0,60 μ .

Kloreringen kan gjennomføres slik som en kloreringsprosess for organiske stoffer normalt gjennomføres. Det foretrekkes å anvende tørt, gassformig klor. Selve reaksjonen kan enten aktiveres ved fysiske eller kjemiske midler. Det er faktisk mulig å arbeide i nærvær av fotokjemisk aktive lysgivende utstrålinger eller i nærvær av små mengder av stoffer som er i stand til å danne radikaler.

Det har vist seg at man foruten de alminnelige radikalkatalysatorer, som f.eks. azo-bis-iso-butyronitril, laurylperoksyd og benzoylperoksyd med henblikk på en akselerering av kloreringen også kan anvende peroksydforbindelser med en stor dekomposisjonskonstant (lav halveringstid innenfor det temperaturintervall som er anvendelig til kloreringsreaksjonen ifølge oppfinnelsen), som tert.-butyl-perpivalat og di-isopropyl-peroksydikarbonat.

Kloreringshastigheten av en fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen er relativt høy, og den kan ved samme lysintensitet eller katalysatormengde og konsentrasjonen av gassformig klor reguleres ved endring av typen og mengden av det anvendte kloralkan.

Reaksjonstiden velges slik at det fremkommer et produkt med den

önskede prosentdel av kjemisk bundet klor.

Det finnes mange egnede kloralkaner. Kloroform, karbontetra-klorid og 1,2-diklorethan er f.eks. særlig velegnede. Kloroform foretrekkes fordi det er billig, og fordi det er lett rekvirerbart.

Den mengde kloralkan som absorberes av polymerisatet eller kopolymerisatet er en viktig faktor i forbindelse med kloreringens fremskridelse, og man settes ved hjelp derav i stand til å oppnå et klorert produkt med de ønskede egenskaper. Kloralkanmengden avhenger av det anvendte, polymere materiale, dvs. av dettes kornstørrelsesfordeling og porøsitet, samt av det anvendte kloralkan.

Hvis kloralkanmengden er for lav, er reaksjonshastigheten liten, og det fremkommer et produkt med dårlig termisk stabilitet. Hvis på lignende måte kloralkanmengden er for høy, foreligger det en tendens til at det polymere materiale sveller for meget, og den fremkommende klorerte blanding mister sin normale jevnhet og flyteevene. I et slikt tilfelle vil det være en tendens til skorpedannelse på veggene av reaksjonsbeholderen, og kloreringen foregår således inhomogent. Det er ytterligere ikke mere mulig å utvinne det polymere materiale i pulverform.

Ved den utførelsesform for oppfinnelsen hvor det som kloralkan er valgt kloroform, har det vist seg at man ved anvendelse av mellom 10 og 55, fortrinnsvis mellom 40 og 55 volumdeler kloroform pr. 100 vektdeler polymere materialer oppnår de beste resultater.

Den pulverformige blandingen av polymerisat og kloralkan fremstilles ved å absorbere kloralkanet i polymerisatet, fortrinnsvis ved værelsestemperatur. Det foretrekkes å arbeide med en apparatur, som er av lignende type som den apparatur som normalt anvendes ved fremstilling av blandinger av polyvinylklorid og mykningsmidler.

I forbindelse med oppfinnelsen foretrekkes det å arbeide i

totalt fravær av vann. Dog kan tilstedeværelsen av meget små vannmengder, enten i det polymere materiale eller i kloralkanet, tolereres. Man oppnår de beste resultater når den totale mengde av det tilstedeværende vann er mindre enn 0,2 vektprosent.

De klorerte polymerisater eller kopolymerisater av vinylklorid, som fremkommer ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, har en god termisk stabilitet, som er bedre enn den termiske stabilitet av det som utgangsmateriale anvendte polymerisat eller kopolymerisat.

Den termiske stabilitet bestemmes ved følgende to forsøk:

- (a) i overensstemmelse med ASTM D-793-49 bestemmes den mengde HCl, som utvikles ved 180°C i en nitrogenstrøm ut fra 1 g polymerisat, med en oppvarmingstid som ikke er mindre enn 60 minutter. Deretter bestemmes heldningen av den grafiske avbildningen av den utviklede HCl-mengde mot oppvarmingstiden. Heldningen uttrykt i h^{-1} og kalt "dehydroklorineringskonstanten" (DHC), er desto lavere, i jo høyere grad polymerisatets stabilitet forbedres, og
- (b) man bestemmer den tid som går før det opptrer en sennepslignende farge, samt den tid som går før denne farge endres til en ravgul farge, i en prøve av pulverisert, ikke-stabilisert polymerisat, som blir oppbevart i aluminium smuldrer i en ovn med luft-sirkulasjon ved 190°C .

Når det innføres klor i et vinylkloridpolymer eller kopolymerisat, endres mange av de egenskaper som det som utgangsmateriale tjeneende polymere materiale er i besittelse av.

Det har faktisk vist seg at tettheten, glassovergangstemperaturen, den iboende, ildslukkende sone og Vicat-penetrasjonstemperaturen økes med en voksende mengde av innført klor.

Polymerisater av vinylklorid som inneholder 68,2 vektprosent

kjemisk bundet klor, har en tetthet på $1,570 \text{ g/cm}^3$, en glass-
overgangstemperatur på 140°C og en termisk stabilitet (DHC),
som definert i det foregående, på $0,280 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, i sammen-
ligning med verdien $1.620 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ for et ikke-klorert vinyl-
kloridpolymerisat.

Det har imidlertid overraskende vist seg at molekylvekten,
målt ved viskositeten, ikke endrer seg vesentlig under klorer-
ingen.

Ifølge en foretrukken utførelsesform for oppfinnelsen gjennom-
føres kloreringen i en reaksjonsbeholder, i hvilken det først
sørges for en grundig blanding av det polymere materiale med
kloralkanet, og til hvilken det deretter kontinuerlig tilføres
gassformig klor, samtidig som hydrogenklorid, som er dannet
under reaksjonen bortføres.

Kloreringen aktiveres fortrinnsvis av en lampe med fotokjemisk
aktivt lys, især lys med bølgelengder i intervallet mellom
 350 og 450μ . Aktiveringen kan alternativt gjennomføres ved
hjelp av radikalkatalysatorer, og disse siste kan oppløses i
kloralkanet før behandlingen av det polymere materiale, eller
de kan tilføres kontinuerlig i løpet av kloreringen i form av
en konsentrert oppløsning i et passende oppløsningsmiddel.

Ved slutten av kloreringen fjernes overskudd av klor og hydro-
genklorid ved gjennomblåsning av nitrogen gjennom den pulver-
formede masse, mens den holdes under omrøring. Deretter
fjernes kloralkanet, enten ved enkel destillasjon eller ved
destillasjon under redusert trykk i en nitrogenstrøm.

Det således fremkommende polymerisatpulver behandles deretter
med en vandig oppløsning av NaHCO_3 for å fjerne de siste
aciditetsrester og filtreres deretter, hvorefter det til slutt
vaskes med et oppløsningsmiddel, som metanol, for å fjerne de
siste spor av kloralkan.

Da oppløsningsmidlet er fjernet, vil de gjennomsnittlige
partikkeldimensjoner av det klorerte polymerisat samt partikkel-

størrelsesfordelingen i det vesentlige stemme overens med de tilsvarende egenskaper av det som utgangsmateriale anvendte polymerisat.

De klorerte polymerisater og kopolymerisater kan behandles på maskiner og apparatur, som vanligvis anvendes til behandling av de ikke-klorerte polymerisater og kopolymerisater.

For fremstilling av en stiv vinylplate under anvendelse av en Kollergang kan man arbeide med et temperaturintervall mellom 180 og 220°C, hvilket også er det mest egnede temperaturintervall til fremstilling av et klorert vinylklorid med en vektprosent av klor på mellom 56,7 og 70%.

De klorerte polymerer, som fremstilles ifølge oppfinnelsen, kan mykgjøres på samme måte som de initiale vinylpolymerer og kopolymerer, selv hvis de normale mykningsmidler er mindre effektive i forbindelse med de klorerte polymerer enn med de initiale polymerer.

Støpekomposisjoner basert på de klorerte polymere materialer, som fremstilles ifølge oppfinnelsen, kan fremstilles ved å blande materialene med de vanlige additiver, som fyllstoffer, stabilisatorer, mykningsmidler, fargestoffer, pigmenter, smøremidler og frigjøringsmidler, hvilke anvendes i forbindelse med polyvinylklorid.

Oppfinnelsen skal nå beskrives mere detaljert under henvisning til de følgende eksempler, i hvilke maskeviddene svarer til de maskevidder som er offisielt anerkjent i U.S.A, og i hvilke Tg betyr glassovergangstemperaturen.

EKSEMPEL 1

I dette eksempel anvendes det Sicron 548 FN, et kommersielt polyvinylklorid med høy porøsitet, fremstilt ved suspensjonspolymerisasjon av Societa Edison i Milano. Det har følgende egenskaper:

Spesifikk viskositet ved 25°C	0,467
Porøsitet av partiklene:	
(a) porenes middelvolum	0,27 cm ³ /g
(b) porenes middeldiameter	0,48 μ
Partikkelstørrelser:	
Vekt-% tilbakeholdt på en 40 mesh sikt	0
" " " 60 "	0
" " " 80 "	0
" " " 100 "	0
" " " 140 "	41
" " " 200 "	40
Vekt-% gått igjennom en 200 "	19
Tetthet 20/20	1,40-1,41 g/cm ³
Klorid-% (Schoeniger-metode)	56,4%
Verdi av dehydroklorineringskonstanten K ved 180°C under nitrogen	1,620 x 10 ⁻³ h ⁻¹
Teknologisk termisk stabilitet ved 190°C	sennepslignende farge i løpet av 30 minutter
Teknologisk termisk stabilitet ved 190°C	ravgul farge i løpet av 100 minutter
Tg	81°C
Vicat-penetrasjonstemperatur	87°C

Kloreringsapparatet består i det vesentlige av en roterende del og en stasjonær del. Den roterende delen er en 2 liter reaksjonsbeholder, hvis rotasjonsakse heller 5° i forhold til vannrett plan. Beholderen blir drevet av en elektrisk motor med en hastighet på 38 omdreininger pr. minutt. Den stasjonære delen er forbundet med den roterende delen gjennom en sfærisk forbindelse og består av et tilførselssystem for klør, en serie kjøleorganer til kondensering og gjensirkulering av kloralkanampene, og en inndelt sylinder, som tjener som en reservetank til kloralkan eller som tank til den katalytiske oppløsningen.

Overskudd av klor og hydrogenklorid, som utvikles under reaksjonen, tilføres til en absorber med NaOH-oppløsning, som er

forbundet med reaktoren.

Apparatets beholder gjennomskylles med en nitrogenstrøm, og deretter innføres 200 g av det ovenfor beskrevne polyvinylklorid i form av et pulver. Pulveret blir holdt under omrøring ved å holde beholderen i rotasjon, og det tilføres langsomt 80 cm^3 (40 volumdeler pr. 100 vektdeler polymerisat) kloroform ved en temperatur på 23°C . Når hele kloroformmengden er tilført til beholderen, blir blandingen holdt under omrøring i ytterligere 70 minutter.

Derpå innføres det en strøm av tørt klor i beholderen, slik at det reagerer med den pulverformige massen, hvorved reaksjonen gjennomføres i nærvær av en fotometrisk aktiv lyskilde fra en 125 Watt Wood-lampe. Denne klorering gjennomføres ved en temperatur på 30°C i 3 timer, hvorefter klortilførselen stanses, utstrålingen fra lampen blir avbrutt, og det klorerte polyvinylklorid utvinnes.

Det klorerte polymerisat har følgende egenskaper:

Spesifikk viskositet ved 25°C	0,463
Prosendel av klor	65
Partikkelstørrelser:	
Vektprosent tilbakeholdt på en 40 mesh sikt	0
" " 60 "	0
" " 80 "	0
" " 100 "	1
" " 140 "	52
" " 200 "	35
" gått gjennom en 200 "	12
Tetthet $20^\circ/20^\circ\text{C}$	$1,535 \text{ g/cm}^3$
Vicat-penetrasjonstemperatur	128°C
Termisk stabilitet uttrykt som D.H.C. konstanten	$0,375 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$
Teknologisk termisk stabilitet ved 190°C	sennepslignende farge i løpet av 60 minutter
Teknologisk termisk stabilitet ved 190°C	ravgul farge i løpet av 140 minutter

EKSEMPEL 2

Under anvendelse av det i eksempel 1 anvendte apparatur kloreres polyvinylklorid av samme type som det i eksempel 1 angitte polyvinylklorid. Det anvendes samme arbeidsbetingelser som i dette eksempel, men med kloreringstider mellom 2 og 4 timer. Det fremkommer to klorerte produkter, hvis egenskaper er sammenstilt i nedenstående tabell.

	<u>Reaksjonstid</u>	
	<u>2 timer</u>	<u>4 timer</u>
Spesifikk viskositet ved 25°C	0,468	0,465
Prosendel klor	64	68,2
Tetthet 20°C/20°C, g/cm ³	1,52	1,57
Vicat-penetrasjonstemperatur, °C	122	146
Dehydroklorineringskonstant ved 180°C, h ⁻¹	0,480 x 10 ⁻³	0,280 x 10 ⁻³
Tg, °C	108	140
Teknologisk termisk stabilitet:		
Tidsrom i minutter, før det ved 190°C dannes en sennepslignende farge	50	90
Tidsrom i minutter før det ved 190°C dannes en ravgul farge	130	> 140

Det sees at en forøkning av kloreringstiden bevirker en forøkning av prosentdelen av kjemisk bundet klor. Samtidig foreligger det også en betydelig forøkning av den termiske stabilitet og av Vicatpenetrasjonstemperaturen.

EKSEMPEL 3

Under anvendelse av det samme apparatur som det i eksempel 1 angitte og under anvendelse av samme type polyvinylklorid som angitt i eksempel 1 gjennomføres kloreringene med forskjellige vektvolumforhold mellom polyvinylklorid og kloroform. Det kreves forskjellige tidsrom til oppnåelse av tørre pulverformige blandinger av polymerisatet og kloroformen.

124878

12

Reaksjonsbetingelsene er sammenstilt i tabell 1.

TABELL 1

<u>Forsøk</u>	A	B	C	D
Sicron 548 FN, g	200	200	200	200
CHCl ₃ , ml	0	10	55	85
Nödvendig tidsrom i minutter til oppnåelse av en tørr, pulverformig blanding	-	10	50	70
Kloreringstemperatur, timer	4	4	4	4
Kloreringstemperatur, °C	26	28	25	25

I den følgende tabell II er egenskapene av de fremkommende klorerte polymerisater sammenstillet.

TABELL II

<u>Forsøk</u>	A	B	C	D
Prosentdel klor	59	61,7	63,5	67,2
Spesifikk viskositet	0,441	0,450	0,460	0,465
Tetthet 20/20°, g/cm ³	1,455	1,490	1,510	1,560
Tg (°C)	88	93	101	131
Vicat-penetrasjons-temperatur	95	103	116	140
Termisk stabilitet:				
dehydroklorerings-konstant, 180°C, h ⁻¹	1,330·10 ⁻³	1,030·10 ⁻³	0,680·10 ⁻³	0,370·10 ⁻³
Teknologisk termisk stabilitet, 150°C:				
Tidsrom i min., før det dannes en senneps-lignende farge	15	30	40	70
Tidsrom i min. før det dannes en ravgul farge	80	100	110	140

Av de oppnådde resultater fremgår det at en økning av mengden av kloralkanet, som kloroform, og dets like, i betydelig grad vil forøke kloreringshastigheten (og som følge derav mengden av det kjemisk bundene klor), slik at det fremkommer produkter med bedre motstandsdyktighet overfor kjemisk angrep og med bedre termisk stabilitet.

EKSEMPEL 4

I dette eksempel anvendes det et reaksjonsapparat av lignende type som det i eksempel 1 angitte, med unntagelse av at beholderen har et volum på 20 liter, og at den holdes i rotasjon med en rotasjonshastighet på 19 omdreininger pr. minutt. Det utføres forskjellige forsøk under forskjellige betingelser og med forskjellige forhold mellom reaktantene.

I et første forsøk, E, blandes 1000 g Sicrom 548 FN i form av et pulver med $400 \text{ cm}^3 \text{ CHCl}_3$ ved 23°C i et tidsrom av 3 timer, hvorefter den pulverformige blandingen fikk karakter av en tørr tilstand.

Deretter gjennomføres kloreringen som før i nærvær av en ultrafiolett kvikksølvlampe beregnet til høyt trykk. Kloreringsreaksjonen gjennomføres over en periode av 4 timer ved en gjennomsnittlig temperatur på 16°C .

Et annet forsøk, F, gjennomføres under de samme omstendigheter med unntagelse av at kloreringsreaksjonstiden er 6 timer.

De resultater som oppnås ved begge forsøk er sammenstilt i etterfølgende tabell III

124878

14

TABELL III

Forsök	E	F
Tetthet 20/20°, g/cm ³	1,510	1,555
Prosentdel klor	63,3	67,0
Spesifikk viskositet	0,467	0,462
Porøsitet:		
porevolum, cm ³ /g	0,16	0,15
porediameter, μ	0,70	0,70
Vicat-penetrasjonstemperatur, °C	118	142
Tg, °C	102	130
Dehydroklorineringskonstant ved 180°C, h ⁻¹	$0,460 \cdot 10^{-3}$	$0,200 \cdot 10^{-3}$
Teknologisk termisk stabilitet:		
Tidsrom i minutter for det dannes en sennepslignende farge	50	90
Tidsrom i minutter for det dannes en ravgul farge	> 140	> 140

EKSEMPEL 5

Det anvendes samme reaksjonsapparat som det i eksempel 1 anvendte, og reaksjonsbetingelsene er de samme, med unntagelse av at man i stedet for fotokjemisk aktivering anvender aktivering med en peroksydkatalysator.

Det gjennomføres forskjellige forsøk under forskjellige reaksjonsbetingelser med forskjellige peroksydkatalysatorer og ved forskjellige temperaturer.

I et første forsøk, G, anvendes det 300 g pulverformet Sicron 548 FN og 120 cm³ CHCl₃, hvori det er oppløst 3 g tert.-butylperpivalat. Derpå holdes de to bestanddeler i omrøring i 85 minutter ved 15°C, hvorefter det oppnås et fullstendig tørt pulver.

Deretter påbegynnes kloreringsreaksjonen ved å arbeide på samme måte som den i det foregående beskrevne, og etter 4 timers

reaksjon ved 45°C fremkommer det et produkt, hvis egenskaper er sammenstilt i den nedenstående tabell IV.

Et annet forsøk, H, gjennomføres på samme måte som forsøk G, men som katalysator anvendes det 3 g di-isopropylperoksyd-karbonat oppløst i kloroform.

Etter 4 timers reaksjons ved 36°C fremkommer det et klorert polymerisat, hvis egenskaper er sammenstilt i nedenstående tabell IV

TABELL IV

Forsøk	G	H
Tetthet 20/20°, g/cm ³	1,535	1,560
Prosentdel klor	63,2	67,3
Spesifikk viskositet	0,460	0,466
Porøsitet:		
porevolum, cm ³ /g	0,11	0,11
porediameter, μ	0,66	0,70
Vicat-penetrasjonstemperatur, °C	127	143
Tg, °C	111	131
Termisk stabilitet:		
Dehydroklorineringskonstant ved 180°C, h ⁻¹	0.490·10 ⁻³	0.450·10 ⁻³
Teknologisk termisk stabilitet		
Tidsrom i minutter for det dannes en sennepslignende farge	40	50
Tidsrom i minutter for det dannes en ravgul farge	140	> 140

EKSEMPEL 6

Sicron 945, et kopolymerisat mellom vinylklorid og vinylacetat, som inneholder 5% kjemisk bundet vinylacetat, og som er fremstilt ved suspensjonspolymerisasjon, har følgende egenskaper:

124878

16

Spesifikk viskositet ved 25°C	0,495
Tetthet 20/20°C, g/cm ³	1,398
Prosentdel klor	55,2

Partikkelstørrelser:

Vekt-% tilbakeholdt på en	40 mesh sikt		0
"	60 "		0
"	80 "		1
"	100 "		2
"	140 "		40
"	200 "		25
"	gått gjennom en 200 "		32

Vicat-penetrasjonstemperatur, °C	85
Tg, °C	78

Termisk stabilitet:

Dehydroklorineringskonstant ved 180°C, h ⁻¹	1,460·10 ⁻³
---	------------------------

Teknologisk termisk stabilitet ved 190°C

Tidsrom i minutter før det dannes en sennepslignende farge	25
Tidsrom i minutter før det dannes en ravgul farge	50

Under anvendelse av den i eksempel 1 angitte fremgangsmåte og av et apparat med et volum på 20 liter, som beskrevet i eksempel 4, kloreres 1000 g av dette kopolymerisat ved først å blande med 400 ml kloroform og ved deretter å behandle med tørr, gassformig klor ved en temperatur på 20°C i 4 timer. Reaksjonen fremmes ved bestråling med en 70 Watt ultrafiolett kvikksølvlampe beregnet til høytrykk.

Det således fremkommende klorerte produkt har følgende egenskaper:

Spesifikk viskositet ved 25°C	0,455
Tetthet ved 20/20°C, g/cm ³	1,450
Prosentdel klor	63,0

Partikkelstørrelser:

Vekt-% tilbakeholdt på en 40 mesh sikt	0
" " 60 "	0
" " 80 "	4
" " 100 "	5
" " 140 "	48
" " 200 "	22
" gått gjennom en 200 "	21

Vicat-penetrasjonstemperatur, °C	110
Tg, °C	100

Termisk stabilitet:

Dehydroklorineringskonstant ved 180°C, h ⁻¹	0,450 · 10 ⁻³
---	--------------------------

Teknologisk stabilitet ved 190°C

Tidsrom i minutter før det dannes en sennepslignende farge	40
Tidsrom i minutter før det dannes en ravgul farge	110

Av ovenstående tabell sees det at den termiske stabilitet og varmemotstandsdyktigheten kan forbedres ved klorering av et vinylklorid-vinylacetat-kopolymerisat, samt ved klorering av et polyvinylklorid-homopolymerisat.

EKSEMPEL 7

Under anvendelse av den fremgangsmåte som er beskrevet i de foregående eksempler, kloreres et kopolymerisat av propylen og vinylklorid som inneholder ca. 4% kjemisk bundet propylen, idet det som utgangsmateriale anvendes en blanding av 1200 g av polymerisatet og 400 ml kloroform. Reaksjonstemperaturen er 20°C, reaksjonstiden er 4 timer, og aktiveringeringen gjennomføres med en ultrafiolett lampe, som beskrevet i eksempel 6.

124878

18

I den følgende tabell V er egenskapene av både det uklorerte og det klorerte kopolymerisat sammenstilt.

TABELL V

	<u>Uklorert ko-</u> <u>polymerisat</u>	<u>Klorert</u> <u>polymerisat</u>
Spesifikk viskositet ved 25°C	0,345	0,327
Tetthet 20/20°C, g/cm ³	1,387	1,523
Prosentdel klor	55,3	63,8
Partikkelstørrelser:		
Vekt-% tilbakeholdt på en 40 mesh sikt ..	0	0
" " 60 "	0	0
" " 80 "	9	18
" " 100 "	18	27
" " 140 "	59	50
" " 200 "	10	4
" gått gjennom en 200 "	4	1
Vicat-penetrasjonstemperatur, °C	83	117
Tg, °C	74	106
Termisk stabilitet		
Dehydroklorineringskonstant ved 180°C, h ⁻¹	1,430·10 ⁻³	0,510·10 ⁻³
Teknologisk stabilitet ved 190°C		
Tidsrom i minutter før det dannes en sennepslignende farge	10	30
Tidsrom i minutter før det dannes en ravgul farge	40	70

Ved klorering av dette vinylklorid-propylen-kopolymerisat oppnås det en forbedring av den termiske stabilitet og varme-motstandsdyktigheten.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte for klorering av polyvinylklorid, hvorved man blander polyvinylklorid-pulver med i det minste et kloralkan, i det vesentlige i fravær av vann, og utsetter denne blanding for gassformig klor, mens man aktiverer systemet katalytisk, og hvor behandlingen gjennomføres ved en temperatur som ligger under glassovergangstemperaturen av polymeret, k a r a k - t e r i s e r t v e d at kloralkanet anvendes i en mengde av $10-55 \text{ cm}^3$ for hver 100 g av polymeret, slik at polymerpulveret bare blir fuktet, uten at det dannes noen oppløsning eller suspensjon.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 107.481

Tysk patent nr. 15.957 og 19.938