

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 751858 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 751858

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 23.06.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 23.06.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 28.12.1975

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

27.06.1974 DE 2430901

29.08.1974 DE 2441289

29.08.1974 DE 2441290

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Chemische Werke Huels Ag, Postfach 1180 Marl, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Hoffmann, Kurt, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Schick, Anton, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Smolinski, Manfred, BRD, SAKSA, (DE)

4 •Hinz, Lothar, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä monomeerisen vinyylikloridin pitoisuuden alentamiseksi vinyylikloridin polymeraateissa

Förfarande för sänkning av vinykloridhalten i vinykloridpolymerat

Chemische Werke Hüls Aktiengesellschaft, Postfach 1180, 4370 Marl, Saksa-DT

Menetelmä monomeerisen vinyylikloridin pitoisuuden alentamiseksi vinyylikloridin polymeraateissa - Förfarande för sänkning av vinylikloridhalten i vinylikloridpolymerat

Vinyylikloridin homo-, ko- ja ympipolymeraattien valmistus on hyvin tunnettu (vrt. esim. Kainer'in tutkimusta, Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1965, s. 12 eteenpäin ja s. 111 eteenpäin).

Tavanomaisten menetelmien mukaan valmistetut suspensiopolymeraatit sisältävät muutaman tuhannen ppm:n suuruusluokkaa olevia vinyylikloridimeerimääriä. DT-hakemusjulkaisusta 2 331 895 on tunnettua poistaa vinyylikloridimonomeeria polymeraatista käsittelemällä vesihöyryllä. Tässä julkaisussa selitettyjen menetelmien mukaan kondensoidaan kuivalle polymeraatille vesihöyryä, annetaan sen olla siinä vähän aikaa ja poistetaan se lopuksi evakkuoimalla. Tämän menetelmän mukaan saadaan tuotteita, jotka sisältävät vielä 500 (l.c. esimerkki 3) - 3000 ppm (l.c. esimerkki 1) monomeerista vinyylikloridia.

Vinyylikloridinpitoisuuden edelleen vähentäminen valmiissa polymeraatissa on tärkeä päämäärä polyvinyylikloridi-valmistajille ympäristöön kohdistuvan kuormituksen vähentämistä silmällä pitäen. Tällöin on otettava huomioon että

vinyylikloridipolymeraateilla on laaja käyttö myös vesijohtojen valmistuksessa sekä elintarvikepakkauksissa (pullojen valmistuksessa). Keksinnön tarkoituksena on näin ollen poistaa vinyylikloridi lopputuotteesta käytännöllisesti katsoen täydellisesti, ainakin vähentää sen pitoisuutta mahdollisimman alhaiseen ppm-arvoon.

Keksinnön mukaisen menetelmän avulla saavutetaan vielä toinenkin päämäärä. Valmistettaessa polyvinyylikloridia suurteknillisessä mittakaavassa suspensiossa saatetaan polyvinyylikloridisuspensio yleensä paineen alaisena suoritettuna polymeroinnin jälkeen laajenemaan suljettuun systeemin reagoimattoman monomeerisen vinyylikloridin poistamiseksi, minkä jälkeen paisutettu vinyylikloridi kokonaisuudessaan kerätään talteen tunnettujen menetelmien mukaan (tiivistämällä) paineen vaikutuksesta mukanakulkeutuneen veden poistamisen jälkeen ilman ilman läsnäoloa. Sen jälkeen paisutettu suspensio joka tutkimuksen mukaan sisältää vielä jopa 7000 ppm vinyylikloridia suspensiosta laskettuna, viedään jatkuvasti linkoihin, joista, poislingotun veden ohella jolle suoritetaan erillinen kaasunpoisto, saadaan linkokosteata PVC:tä jonka vesipitoisuus on 10-40 paino-% ja vinyylikloridi-pitoisuus enintään 6000 ppm, laskettuna linkokosteasta tuotteesta.

Linkokokosteaa polyvinyylikloridi kuivataan sitten virtauskuivurissa (vast. kahdessa peräkkäin kytketyssä virtauskuivurissa), rumpukuivurissa vast. yhdistetyssä virtauskuivurirumpukuivurisysteemissä, leijukerroskuivurissa tai yhdistetyssä virtauskuivuri-leijukerroskuivurissa, jolloin lopputuotteena saadaan polyvinyylikloridia jonka vinyylikloridipitoisuus on 200-2000 ppm.

Kuivausprosessin poistoilman mukana siirtyy tällöin vinyylikloridia ilma-kehään koska suurilla ilmamäärillä laimennetun vinyylikloridin talteenotto taloudellisesti kannattavissa olosuhteissa ei ole teknisesti mahdollista.

Ympäristösuojelelun kannalta on näin ollen erittäin tärkeätä vähentää vast. estää melkein kokonaan vinyylikloridin vapautumista kuivausprosessin aikana ja samanaikaisesti vähentää vinyylikloridipitoisuutta lopputuotteesta minimiin sen ilmeisten fysiologisesti arveluttavien ominaisuuksien johdosta.

Nyt on keksitty menetelmä monomeerisen vinyylikloridipitoisuuden alentamiseksi vinyylikloridin polymeraateissa käsittelemällä vesihöyryllä, joka menetelmä tunnetaan siitä, että vinyylikloridin vesikosteiden suspensiopolymeraattien läpi johdetaan vesihöyryä 80 - 150°C:n lämpötilassa, jolloin höyrykäsittelyn kesto aika tarkoituksenmukaisesti on 5 s - 10 min. Mikäli vesikostean polymeraatin läpi johdetaan 80 - 125°C:n lämpötilaista vesihöyryä, on höyrykäsittelyn kesto aika tarkoituksenmukaisesti 10 s - 10 min. ja mieluummin 30 s - 5 min. Jos vesikostean polymeraatin läpi johdetaan 125 - 150°C:n lämpötilaista vesihöyryä on höyrykäsittelyn kesto aika tarkoituksenmukaisesti 5 s - 5 min ja mieluummin 15 s - 2 min. Vesikostean polymeraatin vesipitoisuus on tarkoituksenmukaisesti

15 - 35 paino-%. Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaan on vesikostean polymeraatin ja vesihöyryn välinen painosuhde 50 : 2 - 50 : 50. Keksinnön erään toisen edullisen suoritusmuodon mukaan vinyylikloridi otetaan talteen vesihöyrykäsittelyn haihdutushöyryistä. Tämä voi tapahtua esimerkiksi jäähdyttämällä, kondensoimalla ja paisuttamalla tai pesemällä sopivilla liuottimilla, esimerkiksi N-metyylipyrrolidonilla.

Keksinnön mukaisesti vesihöyrykäsittelyn polyvinyylikloridin vinyylikloridipitoisuus on vain muutamia ppm, eräissä polymeraattityypeissä jopa alle 1 ppm, kuten käy ilmi seuraavista esimerkeistä.

Näin käsitellyn polyvinyylikloridin edelleen käsittelyssä, ts. jälkeenpäin seuraavassa kuivauksessa, ei siis monomeerista vinyylikloridia enää pääse atmosfääriin.

Yllättävää on myös että keksinnön mukaisesti käsiteltyjen tuotteiden vinyylikloridipitoisuus on noin kaksi suuruusluokkaa pienempi kuin ko tekniikan tason mukaan (DT-OS 2 331 895) saaduissa polymeraateissa. Keksinnön mukaisesti käsiteltyjä tuotteita voidaan siis vaaratta käyttää putki- ja pakkausalalla.

Keksinnön mukaisen menetelmän avulla voidaan siis erinomaisella tavalla yhden ainoan menetelmävaiheen avulla ratkaista kaksi erittäin huomattavaa, moderniin PVC-tuotantoon liittyvää teknistä ongelmaa. Keksinnön mukainen menetelmä on siis yksivaihemenetelmä. Vinyylikloridin suspensiopolymeraateilla tarkoitetaan ensisijassa homopolymeraatteja, kuitenkin voidaan keksinnön mukaisesti käsitellä myös kopolymeraatteja ja ympäripolymeraatteja.

Vesikostealla polymeraatilla tarkoitetaan raemaista suspensiopolymeraattia, jonka vesipitoisuus polymeroinnin ja linkoamisen jälkeen on noin 15-35 paino-%.

Polymeraattien valmistuksessa voidaan käyttää mukana mitä tahansa tavanomaisia monomeeriin liukenevia katalysaattoreita, suspensiostabilisaattoreita ja mahdollisesti suspensioapuaaineita. Tällaisia tunnettuja polymerointimenetelmiä ja niissä tarvittavia aineita on kuvattu edellä mainitussa Kainer'in tutkimuksessa, s. 12 eteenpäin. Tunnettuja suspensiostabilisaattoreita on kuvattu sivuilla 16-25.

Kysymykseen tulevat pääasiassa seuraavat aineet: selluloosajohdannaiset kuten selluloosaeetterit ja -esterit, poluvinyyliasetaatit, osittain saippuoitu polyvinyyliasetaatit, polyvinyylipyrrolidoni, vinyyliasetaatit ja vinyylipyrrolidonin kopolymeerit, vinyylimetyylietterin ja maleiinihappoanhydridin kopolymeerit, liivatteet.

Myös katalysaattoreina voidaan käyttää kaikkia suspensiopolymeroinnissa tunnettuja öljyliukoisia katalysaattoreita, kuten orgaanisten sulfoperhappojen ja perkarbonihappojen seka-anhydrideja, esim. asetyylisykloheksyyli-sulfonyli-peroksidia, orgaanisia peroksiedeja, kuten diasetyyli-, asetylibentsoyyli-, dibentsoyyli-, dilauroyyli-, 2,4-diklooribentsoyyli-peroksidia, perestereitä, kuten

isopropyyliperasetaattia, tert.-butyyliperasetaattia, tert.-butyyliperoktoaattia, tert.-butyyliperneodekanaaattia, tert.-butyyliperpivalaattia, dialkylperoksidi-karbonaattia kuten diisopropyyli-, dietyyliheksyyli-, disykloheksyyli-, dietyylisykloheksyyli-, diketyyli-, di-tert.-butyyli- sykloheksyyli-peroksidikarbonaattia, atsoyhdisteitä, kuten atsodi-isovoihappodinitriiliä ja atsobisdimettylivalerodinitriiliä. Katalysaattoreita voidaan käyttää sellaisinaan tai seoksina. Suspensioapuvaineina tulevat kysymykseen mahdollisesti tavanomaiset tensidit, kuten pitkäketjuisten alkyylisulfonihappojen alkalisuolat, alkyyliaaryylisulfonihappojen alkalisuolat, glykolin, glyseriinin tai polyolin, esim. sorbiitin, esterit tai osaesterit pitkäketjuisten karbonihappojen kanssa, polykarbonihappojen, esim. sitruunahapon, itakoni- hapon esterit tai osaesterit pitkäketjuisten alkoholien kanssa.

Komonomeereina voidaan käyttää pääasiassa monoolofiinisia tyydyttämättömiä yhdisteitä, kuten esim. suoraketjuisten tai haarautuneiden, 2-20, mieluiten 2-4 hiiliatomia sisältävien karboonihappojen vinyyli- estereitä, kuten vinyyli- asetaattia, vinyylipropionaattia, vinyylibutaraattia, vinyylidenikloridia; lisäksi tyydyttämättömiä happoja, kuten esimerkiksi maleiini-, fumaari-, itakoni-, krotoni-, akryyli-, metakryyli- happea, sekä näiden mono- tai diestereitä 1-10 hiiliatomia sisältävien mono- tai dialkoholien kanssa; α -olefiineja, kuten esim. etyleeniä, propyleeniä, isobutyleeniä, styreeniä; akryylinitriiliä mutta myös moninkertaisesti tyydyttämättömiä yhdisteitä. Polymerointiin voidaan käyttää 1-50 paino-% komonomeeriä, kopolymeerista laskettuna.

Ympäripolymerointiin käytettävänä aineina tulevat kysymykseen polybutadieeni, polyvinyylipropionaatti, luonnon kautsu, etyleenin ja vinyyliasetaatin kopolymerit, etyleenin ja propyleenin kopolymerit, etyleenin, propyleenin ja ei-konjugoitujen dieenien terpolymeerit, akryylinitriilin, butadieenin ja styreenin terpolymeerit jne., jolloin käytetyt aineet voivat olla 1-50 paino-% kokonaispolymeristä laskettuna.

Polymerointi suoritetaan tavanomaiseen tapaan aina riippuen halutusta K-arvosta, sekoittimella varustetussa paineautoklaavissa tavallisissa 40-70°C:n lämpötiloissa.

Polymerointi suoritetaan vesipitoisessa suspensiossa. Suhde monomeeri:vesi voi olla 1:1 - 1:3. Polymeroinnin aikana voidaan tilavuuden kutistumaa vastaavasti amostella lisää sekä vettä että myös monomeeriä.

Myös keksinnön mukaisesti käsiteltyjen tuotteiden stabiliteettia on kokeiltu. Kuten asiantuntija tietää on polyvinyylidikloridilla taipumus hajota korkeiden lämpötilojen vaikutuksesta samalla kun siitä lohkeaa kloorivetyä. Kun tämä hajoaminen kerran on alkanut se jatkuu yhä nopeammin autokatalyyttisesti samalla kun muodostuu polyeenirakenteita.

Näin ollen oli odotettavissa että kuumennettaessa yli 80°C vast. yli 100°C useiden minuuttien aikana, kuten asianlaita on suoritettaessa keksinnön mukainen menetelmä, esiintyisi polyvinyylikloridirakenteen hajoamista ja työstetävyyden huononemista tai sen häviämistä kokonaan.

Yllättävästi on kuitenkin keksinnön mukaisesti käsitellyillä polymeraateilla sama lämpöstabiliteetti kuin käsittelemättömillä tuotteilla, mikä käy ilmi seuraavista kokeista:

100 g PVC:tä sekoitetaan 30 g:n kanssa pehmenintä DOP, 0,5 g:n kanssa liukastusainetta Wachs E ja 1 g:n kanssa kiinteätä Ba/Cd-stabilisaattoria. Sen jälkeen seos valssataan valsseilla 165°C:ssa 1 mm:n valssimattopaksuuteen. Valssimatosta stanssatut levyt lämmitetään 190°C:ssa uunissa. Määritetään se aika jolloin levyjen värimuutos alkaa. Tällöin saadaan seuraavat tulokset:

Näyte	Höyrykäsittelyn kesto aika /min/ 90°C	Aika, jolloin esiintyy värimuutos /min/
Suspensio-PVC		
K-arvo 70 (pehmeätyöstöä varten)	0	40
" " "	1	40
" " "	2	40
" " "	5	40
Suspensio-PVC		
K-arvo 68 (kovatyöstöä varten)	0	40
" " "	1	40
" " "	2	40
" " "	5	40
Ympipolymeraatti		
K-arvo 77	0	40
" " "	1	40
" " "	2	40
" " "	5	40

Nähdään että vesihöyryllä käsiteltyjen näytteiden lämpöstabiliteetti on muuttumaton käsittelemättömiin lähtönäytteisiin verrattuna.

Heterogeenisten kaasusysteemien ollessa kysymyksessä suoritetaan polyvinyylikloridin höyrykäsittely myötä-, poikittais- tai vastavirrassa. Höyryn ja polyvinyylikloridin heterogeeninen kaasusysteemi voidaan aikaansaada esimerkiksi antamalla polyvinyylikloridin, josta vesi on etukäteen poistettu, pudota vapaasti

syöksyputkessa, pneumaattisesti kuljettamalla tai saattamalla leijutelaan joko kiinteässä, liikkuvilla sisälaitteilla varustetussa laitteessa, tai sisäasennuksilla varustetussa pyörivässä putkessa.

Irtomassan ollessa kysymyksessä tapahtuu höyrykäsittely huokoisella alustalla joko epäjatkuvasti tai jatkuvasti. Esimerkki epäjatkuvasta käsittelystä on höyrystys huokoisella alustalla varustetussa säiliössä, joka mahdollisesti voi vielä olla varustettu sekoittimella. Esimerkkejä jatkuvasti toimivista höyrytykseen sopivista laitteista, ovat huokoiset kuljetushihnat ja -kourut, huokoisella vaipalla varustetut kuljetuskierukat sekä pyörivät ja nauhasuodattimet.

Erään erityisen suoritusmuodon mukaan voidaan veden esipoisto ja monomeerin poisto polyvinyylikloridista suorittaa samassa laitteessa. Esimerkkejä tällaisista ovat pyörivät ja nauhasuodattimet sekä seulalingot.

Keksintöä ja sen avulla saavutettavia teknisiä edistysaskeleita havainnollistetaan seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

Paineautoklaavissa polymeroidaan 2700 osaa vinyylikloridia käyttämällä mukana 4650 osaa vettä, 0,2 osaa selluloosaetteriä, 0,11 osaa polyolin osasteriä ja 0,2 osaa dilauroyyliperoksidia 55°C:ssa ja 8 aty:n paineessa samalla hämmentäen 8 tuntia. Autoklaavi saatetaan normaalipaineeseen ja evakuoidaan 30 minuuttia 150 torrissa. Sen jälkeen suspensio siirretään keräysastian kautta linkoon jossa tapahtuu erotus linkokostean tuotteeseen ja linkopoistoveteen.

200 g näin valmistettua, 30 paino-% vettä sisältävää suspensiopolymeraattia, jonka K-arvo on 70 ja vinyylikloridipitoisuus 4100 ppm, käsitellään sopivassa laitteessa 100°C:lla vesihöyryllä. Tämä tapahtuu teknisesti siten että kostea PVC, josta vesi on mekaanisesti poistettu, poistuttuaan lingon annostusrumpusululla tai kaksoisheiluriläpällä varustetusta syöksykuilusta, siirretään huokoiselle kuljetushihnalle, jossa sitä käsitellään 100-125°C:sella vesihöyryllä, jolloin höyry syötetään sopivassa muodossa ja tuote kaasutetaan. Höyryn kanssa mukana kulkeutunut jauhe erotetaan syklonissa, joka on suljettu annostusrumpusululla tai kaksoisheiluriläpällä suljetussa systeemissä olevasta kuljetinhihnasta. Syklonin yläosasta poistuva vesihöyry erotetaan jälkeensä yhdistetyssä erottimessa joka on yhdistetty laitteen kaasunpoistosysteemiin, jolloin vinyylikloridi kerätään talteen selitetyllä tavalla. Kuljetinhihnan päässä, ennen poistokohtaa kuivaussysteemiin, on vielä annostusrumpusulku tai kaksoisheiluriläppä, joka estää syötetyn höyryn kulkeutumisen kuivaussysteemiin. Kuljetushihnan asemesta voidaan käyttää myös polysiuskourua jolloin vesihöyryvirta vinyylikloridipoiston ohella aikaansaa jauheen kuljetuksen.

	Näytteen vesipitoisuus paino-%	Höyrykäsittelyn kesto aika, min	Näytteen VC-pitoisuus ppm
A)	30	0	4100
B)	31	1	2
C)	32	2	< 1
D)	32	5	< 1

Esimerkki 2

2450 osaa vinyylidikloridia polymeroidaan käyttämällä mukana 3300 osaa vettä, 0,14 osaa selluloosaetteriä, 0,04 osaa polyolin osaesteriä ja 0,2 osaa dilauro-
yyliperoksidia 58°C:ssa ja 8,6 aty:n paineessa 7 tuntia kuten esimerkissä 1 on
selitetty, kaasut poistetaan ja suspensio lingotaan. 200 g näin valmistettua
24 paino-% vettä sisältävää suspensiopolymeraattia jonka K-arvo on 68 ja vinyyli-
kloridipitoisuus 4200 ppm, käsitellään kuten kohdassa 1) on selitetty 100°C:sella
vesihöyryllä.

	Näytteen vesipitoisuus paino-%	Höyrykäsittelyn kesto aika, min	Näytteen VC-pitoisuus ppm
A)	24	0	4200
B)	25	1	43
C)	25	2	16
D)	26	5	3

Esimerkki 3

1325 osaa etyleeni-vinyyliaasetatti-kopolymeeriä, jonka K-arvo on 66,
ymppipolymeroidaan käyttämällä mukana 3500 osaa vettä, 0,6 osaa selluloosaetteriä,
0,2 osaa K_2HPO_4 ja 0,02 osaa atso-di-isovoihapponitriiliä 1640 osan kanssa vinyy-
likloridia 61°C:ssa ja 9 aty:n paineessa 8 tuntia kuten esimerkissä 1 on selitetty,
kaasut poistetaan ja suspensio lingotaan. 200 g näin valmistettua, 17 paino-%
vettä sisältävää ymppipolymeraattia, jonka K-arvo on 77 ja vinyylidikloridipitoisuus
on 870 ppm, käsitellään kuten esimerkissä 1) on selitetty 100°C:sella vesihöyryllä:

	Näytteen vesipitoisuus paino-%	Höyrykäsittelyn kesto aika, min	Näytteen VC-pitoisuus ppm
A)	17	0	870
B)	18	1	21
C)	18	2	14
D)	19	5	7

Esimerkki 4

Esimerkissä 1 selitetyn menetelmän mukaan valmistettua linkokosteata polyvinyylikloridia syötettiin jatkuvasti määrässä 5 t/h. yläpäässä olevan sulun kautta 20 m pitkään syöksyputkeen jonka halkaisija oli 1000 mm. Vastavirrassa vapaasti putoavaan tuotteeseen nähden syötetään ylikuumennettua 95°C:sta vesihöyryä määrässä 1 t/h. PVC, josta kaasut on poistettu, poistetaan syöksykuilun alapäässä olevan sulun kautta, VC/höyry-seos poistetaan syöksykuilun yläpäästä ja siirretään lauhduttimeen. Tuotteen keskimääräinen oloaika syöksyputkessa on noin 15 s. VC-pitoisuus voitiin alentaa arvosta noin 4000 ppm arvoon 40 ppm.

Esimerkki 5

Meneteltiin kuten esimerkissä 4 on selitetty, kuitenkin oli syöksyputken pituus vain 5 m syöksyputken pää päättyi suppilormuotoiseen säiliöön, jossa oli huokoinen seinämä jonka läpi systeemiin syötettiin höyryvirta nopeudella 5 t/h. PVC:n keskimääräinen viipymä oli 5 min. VC-pitoisuus aleni arvosta noin 4000 ppm arvoon < 10 ppm.

Esimerkki 6

200 g kg esimerkin 1 mukaisesti polymeroitua polyvinyylikloridia josta vesi oli poistettu, syötettiin panoksittain toimivaan leijukerroskuivuriin, jonka halkaisija oli 1,2 m, syötetään pohjan kautta sulun kautta. Vastavirrassa tuotteeseen nähden 50 kg 90°C:sta höyryä (5 min sisällä. VC/höyryseos imetään pois ja siirretään lauhduttimeen. Jäännösmonomeeripitoisuus aleni arvosta noin 4000 ppm arvoon < 10 ppm.

Tällä tavalla kaasuista vapautettu polymeeri kuivataan sen jälkeen kuumalla ilmalla jota myös syötetään vastavirrassa pohjan kautta.

Esimerkki 7

Esimerkin 1 mukaisesti polymeroitua PVC:tä, josta vesi on etukäteen poistettu, syötetään 1 t/h:n määrinä sulun kautta sopivaan nostokauhoilla varustettuun pyörivään rumpuun. Rummuun läpimitta on 800 mm, pituus 3000 mm ja pyörimisnopeus 4 rpm. Vastavirtaan tuotevirtaan nähden syötetään 200 kg/h höyryä jonka lämpötila on 85°C. VC/höyry-seos imetään pois tuotteen tulopäästä ja siirretään lauhduttimeen. Tuotteen keskimääräinen viipymä on 10 min. VC-pitoisuus aleni arvosta noin 400 ppm arvoon < 10 ppm.

Esimerkki 8

Esimerkin 1 mukaisesti polymeroitua PVC:tä syötetään 500 kg/h:n määränä 25 %:sena vesipitoisena suspensiona suljettuun tasosuodattimeen, jonka suodatuspinta-ala on 0,25 m². Suodattimeen kytketään 150 torr:n tyhjö. Suodatinlautasen yläpuolelle syötetään 20 kg/h höyryä, jonka lämpötila on 95°C, joka virtaa suodattimen läpi ja imetään pois imupuolella yhdessä syrjäytetyn monomeerin kanssa. Kun PVC:n keskimääräinen viipymä suodattimella on 1 min, VC-pitoisuus aleni arvosta noin 4500 ppm arvoon 25 ppm.

Esimerkki 9

Esimerkissä 1 selitetyllä tavalla valmistettua linkokosteata polyvinyylikloridia syötetään jatkuvasti sulun kautta pituudeltaan 20 m ja läpimitaltaan 1000 mm olevan syöksyputken yläpäähän nopeudella 5 t/h. Vastavirtaan vapaasti putoavaan tuotteeseen nähden johdetaan ylikuumennettua 140°C:sta höyryä määrässä 1 t/h. Kaasuista vapautettu polyvinyylikloridi poistetaan syöksykuilun alapäästä sulun kautta. Vinyylikloridi/höyry-seos poistetaan syöksykuilun yläpäästä ja siirretään lauhduttimeen. Tuotteen keskimääräinen viipymä syöksyputkessa on noin 15 s. Vinyylikloridi-pitoisuutta voitiin vähentää arvosta noin 4000 ppm arvoon < 10 ppm.

Esimerkki 10

Meneteltiin kuten esimerkissä 1 on selitetty kuitenkin oli syöksyputken pituus vain 5 m ja syöksyputki päättyi suppilomuotoiseen säiliöön, jossa oli huokoinen seinämä, jonka läpi syötettiin 0,5 t/h:n höyryvirta systeemiin. Polyvinyylikloridin keskimääräinen viipymä oli 5 min. Vinyylikloridi-pitoisuus aleni arvosta noin 4000 ppm arvoon < 5 ppm.

Esimerkki 11

200 kg esimerkin 1 mukaisesti polymeroitua polyvinyylikloridia josta vesi oli etukäteen poistettu, syötetään panoksittain toimivaan läijukerroskuivuriin, jonka läpimitta on 1,2 m, sulun kautta. Pohjan kautta vastavirtaan tuotteeseen nähden syötetään tuotteeseen 10 kg höyryä, jonka lämpötila on 130°C yhden minuutin kuluessa. Vinyylikloridi/höyry-seos poistetaan ja siirretään lauhduttimeen. Jäännösmonomeeripitoisuus aleni arvosta noin 4000 ppm arvoon < 10 ppm. Täten kaasuista vapautettu polymeeri kuivataan sen jälkeen kuumalla ilmalla, jota myös syötetään vastavirtaan pohjan kautta.

Esimerkki 12

Esimerkin 1 mukaisesti polymeroitua polyvinyylikloridia syötetään 500 kg/h:n määränä 25 %:sena vesipitoisena suspensiona suljettuun tasosuodattimeen, jonka suodatuspinta-ala on 0,25 m². Suodattimeen liitetään 150 torr:n tyhjö. Suodatinlevyn yläpuolelle syötetään suodattimeen 20 kg/h höyryä jonka lämpötila on 130°C, joka virtaa suodatinkakun läpi ja joka poistetaan imupuolella yhdessä poistetun monomeerin kanssa. Kun polyvinyylikloridin keskimääräinen viipymä suodattimella oli 1 minuutti, voitiin vinyylikloridipitoisuus vähentää arvosta noin 4500 ppm arvoon noin < 10 ppm.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä monomeerisen vinyylidikloridin pitoisuuden alentamiseksi vinyylidikloridin polymeraateissa käsittelemällä vesihöyryllä, t u n n e t t u siitä, että vinyylidikloridin vesikosteiden suspensiopolymeraattien läpi johdetaan vesihöyryä jonka lämpötila on $80 - 150^{\circ}\text{C}$.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että höyrykäsittelyn kesto aika on 5 s - 10 min.
3. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesikostean polymeraatin läpi johdetaan vesihöyryä, jonka lämpötila on $80-125^{\circ}\text{C}$, ja että höyrykäsittelyn kesto aika on 10 s - 10 min.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesikostean polymeraatin läpi johdetaan vesihöyryä, jonka lämpötila on $80 - 125^{\circ}\text{C}$ ja että höyrykäsittelyn kesto aika on 30 s - 5 min.
5. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesikostean polymeraatin läpi johdetaan vesihöyryä, jonka lämpötila on $125-150^{\circ}\text{C}$, ja että höyrykäsittelyn kesto aika on 5 s - 5 min.
6. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesikostean polymeraatin läpi johdetaan vesihöyryä, jonka lämpötila on $125-150^{\circ}\text{C}$, ja että höyrykäsittelyn kesto aika on 15 s - 2 min.
7. Patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesikostean polymeraatin vesipitoisuus on 15 - 35 paino-%.
8. Patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesikostean polymeraatin ja vesihöyryn välinen painosuhde on 50:2 - 50:50.
9. Patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vinyylidikloridi kerätään talteen vesihöyrykäsittelyn haihdutushöyryistä.

PATENTKRAV

1. Förfarande för sänkning av halten av monomer vinylklorid i polymerisater av vinylklorid genom behandling med vattenånga, k ä n n e t e c k n a t av att vattenfuktiga suspensionspolymerisater av vinylkloriden genomströmmas med vattenånga av temperaturer på 80 - 150°C.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att varaktigheten på ångbehandlingen är från 5 sek till 10 min.
3. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t av att vattenfuktigt polymerisat genomströmmas med vattenånga med en temperatur på 80 - 125°C och att ångbehandlingens varaktighet är från 10 sek till 10 min.
4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att vattenfuktigt polymerisat genomströmmas med vattenånga med en temperatur på 80 - 125°C och att ångbehandlingens varaktighet är från 30 sek till 5 min.
5. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t av att vattenfuktigt polymerisat genomströmmas med vattenånga med en temperatur på 125 - 150°C och att ångbehandlingens varaktighet är från 5 sek till 3 min.
6. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t av att vattenfritt polymerisat genomströmmas med vattenånga med en temperatur på 125 - 150°C och att ångbehandlingens varaktighet är från 15 sek till 2 min.
7. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t av att vattenhalten i det vattenfuktiga polymerisatet är 15 - 35 viktprocent.
8. Förfarande enligt patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t av att viktförhållandet mellan vattenfuktigt polymerisat och vattenånga är 50:2 till 50:50.
9. Förfarande enligt patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t av att vinylklorid återvinnes ur vätskorna från vattenångbehandlingen.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland 2331895

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Riyo Kurdi