



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **333345**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C08F 14/08 (2006.01)

C08F 2/18 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20013653	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2001.07.25	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2001.07.25	(30)	Prioritet	2000.10.20, FR, 0013497 2000.07.26, US, 220752 2001.07.11, US, 902956
(41)	Alm.tilgj	2002.01.28			
(45)	Meddelt	2013.05.13			
(73)	Innehaver	Arkema, 4/8 cours Michelet, FR-92800 PUTEAUX, Frankrike			
(72)	Oppfinner	Arkema France, 420, rue d'Estienne d'Orves, FR-92705 COLOMBES CEDEX, Frankrike Christian Bonardi, 37, chemin du Clos Burtin, F-69230 Saint-Genis-Laval, FR-, Frankrike Michael Mendolia, Philadelphia, PA, US-, USA Pierre Hebrard, Lyon, FR-, Frankrike Kenneth Malone, Philadelphia, PA, US-, USA Jianfeng Lou, Wayne, PA, US-, USA Martin Nosowitz, Berwyn, PA, US-, USA Barbara Stainbrook, Collegeville, PA, US-, USA Peter Callais, Collegeville, US-, USA Richard Peres, Saint Auban-sur-Durance, FR-, Frankrike			
(74)	Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, Postboks 7007 Majorstua, 0306 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte ved fremstilling av polyvinylklorid			
(56)	Anførte publikasjoner	US-4749757, US-3222334			
(57)	Sammendrag				

oppfinnelsen vedrører vandig suspensjonspolymerisering av vinylklorid, alene eller i blanding med en annen vinyl-monomer, hvor det som polymerisasjonsinitiator anvendes minst en forbindelse valgt fra dialkyl peroksydikarbonater, peroksy-tert-alkanoater og diacyl peroksider og hvor det anvendes som middel for å stoppe polymerisasjonen et mono- disubstituert hydroksylamin. De erholdte harpikser utviser forbedret farge og varmestabilitet.

Oppfinnelsens område

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte ved vandig suspensjonspolymerisering av vinylklorid, hvor fremgangsmåten utnytter en kombinasjon av en N-substituert hydroksylamin-polymerisasjonsavbryter med visse polymerisasjonsinitiatorer.

Beskrivelse av teknikkens stilling

Ved fremstilling av polyvinylklorid er det kommersielt viktig å oppnå best utbytte og kvalitet til lavest mulig pris. Både initiator og polymerisasjonsavbryter kan være viktige faktorer. Ideelt bør PVC fremstilles med effektive, billige, ikke-giftige, ikke-gulnende polymerisasjonsavbrytere og initiatorer.

Di-2-etylheksylperoksidikarbonat og di-(sec-butyl)peroksydikarbonat (markedsført og betegnet med henholdsvis Lup 223 og Lup 225) er billige initiatorer som virker bra, men gir PVC med dårlig farge.

Den mest vanlige anvendte polymerisasjonsavbryter for vandig suspensjonspolymerisering av vinylklorid er ATSC (acetontiosemikarbazon), bisfenol A(4,4'-isopropylidendifenol) og Irganox® 245 (2,4-dimetyl-6-sec-heksadecylfenol), alene eller som en blanding med Irganox® 1076 [octadecyl 3-3(3,5-di-tert-butyl-4-hydroksyfenyl)propionat]. Irganox® 1141 (i det etterfølgende IGX 1141) er en kommersiell blanding av 80 vektdeler Irganox® 245 og 20 vektdeler Irganox® 1076. Imidlertid har alle disse polymerisasjonsavbrytere visse ulemper, dårlig vannoppløselighet, avbryter polymerisasjonen langsomt, samt toksisitet/håndterings-ulemper.

N,N-dietylhydroksylamin (DEHA), en representativ substituert hydroksylaminforbindelse, har vært anvendt ved PVC-fremstilling som vinylkloridstabilisator, som en "killer" for å stoppe sidereaksjoner, så vel som en antiscalant, og når den tilsettes i små nivåer før initiering for å modifisere PVC-densitet (enkelte ganger betegnet som "lamme" initiatoren) eller forhindre uønsket polymerisering under oppvarmingsperioden.

Hydroksylaminforbindelser er også kjent innen industrien som PVC-polymeriseringsavbrytere. Imidlertid indikerer de fleste forsøk at DEHA forårsaker gulning av polymeren.

US Patent nr. 3.222.334 (12/7/65) angir i beskrivelsen at N,N-dialkylhydroksylaminer kan anvendes for å stoppe emulsjonspolymerisering av vinylklorid. Imidlertid er det ikke gitt noen eksempler og ingen fordeler er angitt. Referansen antyder at dialkylhydroksylaminer har en "ikke-toksisk og ikke-
5 misfargende natur", med dette under henvisning til anvendelse med forskjellige gummier og en distinksjon kan trekkes mellom ikke-misfarging og stabilisering av farge, førstnevnte antyder ikke-involvering i fargedannelse, den sistnevnte innebærer en inngripen i fargeproduserende prosesser.

WO 98/51714 viser anvendelse av etylhydroksylamin som polymerisasjonsavbryter
10 for friradikalpolymerisering. Imidlertid er nyheten krevet å være via den påståtte "overraskende ikke-flyktighet" for etylhydroksylamin, så vel som dens lave korrosivitet og vannoppløselighet. Imidlertid diskuterer dette patentet, mens det krever anvendelse av alle friradikalpolymerisasjoner, kun emulsjonspolymerisasjon av gummi, og alle eksemplene vedrører sammenligninger relaterte til slike prosesser.

15 US Patent nr. 4.749.757 innbefatter anvendelse av DEHA (og andre polymerisasjonsinhibitorer) i forbindelse med PVA (et suspensjonsmiddel) for samtidig å øke densiteten og porøsiteten av PVC ved å bibeholde en lav konsentrasjon (foretrukket 5-10 ppm) i reaktoren. Imidlertid er DEHA ikke vist som en polymerisasjonsavbryter for PVC.

20 I JP 02235912 beskriver Kanolo et al et "reaksjonsprodukt av DEHA, syklopentadien og pyrogallol" som når det påføres reaktorvegger forhindrer dannelse av avsetninger. Dette vedrører en kjent anvendelse som utnytter egenskapene for hydroksylaminer som en del av et belegg for å gi antiavsetningsegenskaper på veggene i PVC-reaktorer.

25 Det er også kjent i teknikkens stand å anvende DEHA som et "kill"-middel for å stoppe vinylkloridpolymerisering som går ut av kontroll. Som følge av DEHAs utmerkede oppløselighet og den raske dispergerbarhet i vann er det effektivt for å stoppe vinylkloridpolymerisering, eksempelvis ved strømbrudd når mekanisk omrøring stopper opp.

30 Sammendrag av oppfinnelsen

I henhold til foreliggende oppfinnelse er det funnet at kombinasjoner av substituerte hydroksylaminpolymerisasjonsavbrytere sammen med visse organiske initiatorer

gir utmerket polymerisasjonskinetikk og en rask og effektiv polymerisasjonsavbrytning, hvilket resulterer i høye utbytter av høykvalitetspolymerer ved lave omkostninger.

5 Når vinylkloridharpiks avledet fra foreliggende fremgangsmåte bearbeides, er den termiske stabilitet og farging av produktet enkelte ganger funnet å være forbedret i forhold til harpiks som er fremstilt uten noen polymerisasjonsavbryter.

Et annet trekk ved oppfinnelsen vedrører å forbedre fargen av ekstrudert PVC ved å tilsette et substituert hydroksylamin til varmestabilisatoren.

10 Et annet trekk ved oppfinnelsen vedrører fremgangsmåten som gir utmerket polymerisasjonskinetikk og rask, effektiv polymerisasjonsavbrytning, hvilket resulterer i høye utbytter av høykvalitetspolymerer ved lave omkostninger ved anvendelse av kombinasjoner av alkylsubstituerte hydroksylaminpolymerisasjonsavbrytere med dialkylperoksydikarbonater, peroksy-tert-alkanoater og diacylperoksider som initia-

15 I henhold til et annet trekk ved oppfinnelsen for vandig suspensjonspolymerisering av vinylklorid, alene eller i en blanding, med mindre enn 50 % av en annen vinylmonomerer, så omfatter polymerisasjonsinitiatoren minst en forbindelse valgt fra dialkylperoksydikarbonater, peroksy-tert-alkanoater og diacylperoksider under anvendelse av, som en polymerisasjonsavbryter, mono- eller dialkylsubstituert N-

20 hydroksylamin, hvor hver alkylgruppe omfatter 1-4 karbonatomer. De derved erholdte harpikser utviser utmerket hvithet.

Et avsluttende trekk ved oppfinnelsen vedrører forbedret opptak av mykgjørere som finner sted når polymerisasjonsavbrytingen utføres med mono- eller dialkylhydroksylaminer.

25 Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

Det er nå funnet at kombinasjonen av et initieringssystem omfatter minst en forbindelse valgt fra dialkylperoksydikarbonater, peroksy-tert-alkanoater og diacylperoksider og en polymerisasjonsavbryter bestående av mono- eller di-alkyl-

30 substituert N-hydroksylamin gjør det mulig ikke bare effektivt å stoppe polymeriseringen, men samtidig også å oppnå en PVC eller kopolymerharpiks som gir materialer som utviser utmerket hvithet. Videre, sammenlignet med konvensjonelle po-

lymerisasjonsavbrytere, så utviser mono- og dialkylsubstituerte hydroksylaminer fordelen ved å være øyeblikkelig fortynnbar i vann ved arbeidskonsentrasjoner uten tilsetning av stabilisator eller oppløsningsmiddel.

5 Søknadsgjenstanden i henhold til oppfinnelsen er således en fremgangsmåte for vandig suspensjonspolymerisering av vinylklorid, alene eller i en blanding, med mindre enn 50% av en annen vinylmonomer, hvor fremgangsmåten har en polymerisasjonsinitiator som omfatter minst en forbindelse valgt fra dialkylperoksydikarbonater, peroksy-tert-alkanoater og diacylperoksider, som er kjennetegnet ved at det som en polymerisasjonsavbryter anvendes mono- og dialkyl-substituert
10 N-hydroksylamin, hvor hver alkylgruppe omfatter 1-4 karbonatomer.

Det anvendte oljeoppløselige initieringssystem består av en eller flere radikal-genererende forbindelse som trigger polymerisasjonen av monomerkomponenten. Disse radikaler vil generelt resultere fra termisk spaltning av diacylperoksider, dialkylperoksydikarbonater eller av peroksy-tert-alkanoater. Det er industriell praksis å uttrykke mengden av initiator(er) innført i reaksjonsblandingen med det totale
15 innhold av aktivt oksygen som kan frigis av initieringssystemet. De totale mengder av aktivt oksygen som anvendes er generelt 0,0005-0,01 vektdeler, fortrinnsvis 0,0015-0,005 vektdeler per 100 vektdeler av monomerkomponenten. Når det anvendes en blanding av initiatorer med forskjellige halveringstider for en gitt temperatur så kan andelen av en i forhold til andre ligge i området 1-99 vekt%, fortrinnsvis 10-90 vekt%. Ved den samme temperatur vil jo mer initiator som innføres i reaksjonsmediet jo raskere vil polymeriseringen forløpe. Ved identiske polymerisasjonstider vil høyere polymerisasjonstemperatur føre til at mindre initiator forblir i reaksjonsmediet.

25 I en vandig suspensjon polymerisasjonsprosess som industrielt utføres satsvis er det generelt ønskelig å stoppe polymerisasjonen etter at denne har nådd en forhåndsbestemt omdannelsesgrad for således å oppnå en stabil og jevn polymer. Det kan også enkelte ganger være nødvendig å stoppe eller senke reaksjonshastigheten i den avsluttende polymerisasjonsfase, dvs. at omdannelsen har nådd verdier større enn 60% eller for å unngå avsluttende eksoterme reaksjoner som er vanskelige å
30 kontrollere kun ved varmeveksling med vegger (kappe eller kondensator).

I dialkylperoksydikarbonater kan hver alkylgruppe omfatte 1-16 karbonatomer og være lineære, forgrenede eller sykliske. Som ikke-begrensende eksempler på slike dialkylperoksydikarbonater kan nevnes dietyl-, diisopropyl-, di-n-propyl-, dibutyl-,

dicetyl-, dimyristyl-, di(4-tert-butylcycloheksyl)- eller di(2-etylheksyl)-peroksydikarbonater. Foretrukket er peroksydikarbonater de hvor hver alkylgruppe omfatter 6-16 karbonatomer og mer foretrukket di(2-etylheksyl)peroksydikarbonat.

5 Dialkylperoksydikarbonatene som anvendes i henhold til oppfinnelsen klassifiseres i familien av raske initiatorer. De har generelt en halveringstid på en time ved 56-67°C og kan således anvendes for vinylklorid polymerisasjonstemperaturer i området 50-70°C.

Som ikke-begrensede eksempler på svært raske initiatorer kan nevnes familien av peroksy-tert-alkanoater av 1,1-dimeyl-3-hydroksybutyl peroksyneodekanoat, cumyl-peroksyneodekanoat, 1,1,3,3-tetrametylbutyl-peroksyneodekanoat og 1,3-di(2-noedcanoylperoksyisopropyl)benzen. De svært raske peroksy-tert-alkanoater har generelt en halveringstid på en time ved 53-61°C.

Hydroksylaminer innbefattende N-substituerte forbindelser som er nyttige i foreliggende oppfinnelse, innbefatter, men er ikke begrenset til, strukturene:

15



hvor R^1 og R^2 kan være like eller forskjellig og er valgt fra: H, C_1 - C_{14} hydrokarboner hvor hvert kjede kan være forgrenet, umettet eller ha hydrogen substituert med funksjonelle grupper som -OH, - SO_3 , benzyl, amino, -SH, keto, karboksyl og andre slike funksjonelle grupper. To av R'ene kan også være en del av en syklisk struktur, slik som i piperodinyloksyforbindelser. Blandinger av enhver av disse med andre fra denne liste eller med andre kjente PVC-polymerisasjonsavbrytere, slik som bisfenol A kan også anvendes med fordel.

25 Det substituerte hydroksylamin som anvendes i henhold til foreliggende oppfinnelse som polymerisasjonsavbryter innføres ved 60-90 vekt% omdannelse, fortrinnsvis ved 70-80% vekt%, dvs. når trykkfallet allerede har begynt. Mengden av mono- eller dialkylhydroksylaminet som anvendes kan ligge i området 0,005-0,1 vektdeler og er fortrinnsvis 0,001-0,05 vektdeler per 100 vektdeler av monomerkomponenten.

30 Polymerisasjonsavbryteren i henhold til oppfinnelsen er fortrinnsvis valgt fra dialkylhydroksylaminer, den mest foretrukne dialkylhydroksylamin per N,N-

dietylhydroksylamin, som følge av dets vannoppløselighet, høye effektivitet og kommersiell tilgjengelighet.

Polymerene som kan fremstilles ved foreliggende fremgangsmåte innbefatter, men er ikke begrenset til, polyvinylklorid, polyvinylidenfluorid, polyvinylfluorid og PTFE.

5 Betegnelsen "vandig suspensjonspolymerisering" må forstås å mene polymerisering utført i nærvær av minst en oljeoppløselig initiator, monomerkomponenten (vinylklorid, alene eller i blanding med andre vinylmonomerer) som er dispergert ved hjelp av mekaniske midler i et vandig medium omfattende minst et suspensjonsmiddel.

10 Andelen av vinylklorid i monomerkomponenten er minst 50 vekt%, fortrinnsvis mer enn 80 vekt%. Vinylmonomerene som kan kopolymeriseres i vandig suspensjon med vinylklorid er velkjente og som ikke-begrensede eksempler kan nevnes vinyl-
estere, slik som vinylacetat, vinylidenhalogenider, slik som vinylidenklorid og vinyl-
idenfluorid, akrylestere, slik som butylakrylat og metakrylsyreestere, slik som me-
15 tylmetakrylat.

Suspensjonsmiddelet som generelt anvendes ved suspensjonspolymerisering er velkjent beskyttende kolloider, eksempelvis vannoppløselige polymerer slik som polyvinylalkoholer, polyetylenoksider, vannoppløselige cellulosederivater, slik som metylcellulose, polyvinylpyrrolidon, gelatin og vinylacetat/maleinsyreanhydrid kopo-
20 lymerer. Disse suspensjonsmidler kan anvendes alene eller i form av en blanding i mengder som generelt ligger i området 0,01-0,5 vektdeler, fortrinnsvis 0,04-0,2 vektdeler per 100 vektdeler av monomerkomponenten.

Det anvendes generelt et system for bufring av pH av det vandige medium. Dette system som eksempelvis kan være sitronsyre for sur pH og natriumhydrogenkarbo-
25 nat for basisk pH anvendes i en mengde i området 0,01-0,2 vektdeler, fortrinnsvis 0,02-0,1 vektdeler per 100 vektdeler monomerkomponent.

Den vandige suspensjonspolymerisering av vinylklorid eller en monomerkomponent basert på vinylklorid blir generelt utført ved 45-80°C, fortrinnsvis 50-70°C, hvilket
gjør det mulig å anvende et bredt antall forskjellige initiatorer fra familien av
30 dialkylperoksydikarbonater.

Imidlertid, når den valgte polymerisasjonstemperatur ikke er svært høy (i området 50-57°C), kan det være nyttig å anvende kombinasjon av initiatorer med forskjellige halveringstider ved de valgte temperaturer, for eksempel omfattende en dialkylperoksydikarbonat og en initiator fra familien av meget raske peroksy-tert-alkanoater, eller en kombinasjon av initiatorer fra familien av peroksy-tert-alkanoater omfattende en rask peroksy-tert-alkanoat og en svært rask peroksy-tert-alkanoat.

Når den valgte polymerisasjonstemperatur er noe høyere (56-63°C) kan det være nyttig å anvende en kombinasjon av initiatorer med forskjellige halveringstider ved de valgte temperaturer, for eksempel omfattende en dialkylperoksydikarbonat og en initiator fra familien av raske peroksy-tert-dialkanoater eller en kombinasjon av raske peroksy-tert-alkanoater.

De raske peroksy-tert-alkanoater har generelt en halveringstid på 1 time ved 61-71°C og kan således anvendes for vinylkloridpolymerisasjonstemperaturer i området 50-70°C. Som ikke-begrensede eksempler for raske peroksy-tert-alkanoater kan nevnes tert-butyl-peroksyneodekanoat og tert-amyl-peroksyneodekanoat.

For tilfelle av en relativt høy polymerisasjonstemperatur (62-70°C) kan det være nyttig å anvende en kombinasjon av initiatorer med forskjellige halveringstider ved de valgte temperaturer, eksempelvis omfattende en dialkylperoksydikarbonat eller en rask peroksy-tert-alkanoat og en heller langsom initiator fra familien av diacylperoksider, slik som dilaurylperoksid.

Den foreliggende fremgangsmåte kan utføres på i og for seg kjent måte bestående av eksempelvis å oppløse et beskyttende kolloid i et vandig medium eller en monomerkomponent, å dispergere oljeoppløselige polymerisasjonsinitiator i det vandige medium eller oppløse initiatoren i monomerkomponenten og oppløse et system for bufring av pH i det vandige medium. Spor av oksygen fjernes slik at restinnholdet av oksygen oppløst i vannet ligger i området 0,0005-0,05 vektdeler, fortrinnsvis 0,001-0,02 vektdeler per 100 vektdeler vann. Monomerkomponenten blir deretter innført i reaktoren hvor blandingen omrøres og bringes til en temperatur i området 45-80°C, fortrinnsvis 50-70°C.

Det er ikke nødvendig under polymerisasjonen å holde trykk og temperatur av reaksjonsblandingen konstant. En programmert temperaturøkning, enten ved begynnelsen eller ved slutten av polymerisasjonssyklusen gjør det mulig å akselerere

initiatorens spaltningshastighet og derved polymerisasjonshastigheten. Hvis dette trykk og denne temperatur holdes konstant, vil polydispersiteten av molekylvekten for polymerkjedene ligge i området 1,8-2,5. I de tilfelle hvor polymerisasjonen utføres med en programmert temperaturgradient under hele varigheten av polymerisasjonen kan det observeres en polydispersitet i området 1,8-3,5.

Polymerisasjonen bringes til avslutning ved utarming av den flytende monomerfase, og dette reflekteres ved modifisering av monomer væske/damp-likevekten, og et fall i trykk observeres. Ved begynnelsen av temperaturfallet vil omdannelsen av monomermengden være i området 65-75%.

Straks polymerisasjonen er fullstendig blir dannede polymer separert fra det vandige medium og deretter avvannet og tørket. Polymeren vil generelt eksistere i form av partikler med en partikkelstørrelse av størrelsesorden 80-250 nm.

I en foretrukket utførelsesform av foreliggende oppfinnelse blir vinylklorid polymerisert i en suspensjon, slik som velkjent for fagmannen under anvendelse av en mengde peroksydikarbonatinitiator (eller blanding av initiatorer innbefattende peroksydikarbonat og en "rask" perester) optimal for betingelsene og reaktoren, og polymeriseringen avbrytes med en kalkulert mengde alkylhydroksylamin, basert på et empirisk forhold under trykkfasen.

I en mer foretrukket utførelsesform er peroksidet di-2-etylheksylperoksydikarbonat, og alkylhydroksylaminet er N,N-dietylhydroksylamin (DEHA).

I henhold til foreliggende oppfinnelse er det funnet at både DEHA og dibetylhydroksylamin reagerer med di-2-etylheksylperoksydikarbonat og akselererer dets nedbrytning.

Ytterligere, når DEHA anvendes som polymerisasjonsavbryter for suspensjons-PVC, vil hvitheten av det erholdte PVC enkelte ganger være forbedret sammenlignet med PVC fremstilt uten polymerisasjonsavbryter. Det er også funnet at hvis et overskudd av DEHA tilsettes som polymerisasjonsavbryter, vil resultatet føre til en økning i polymerens gulhet. Dette kan skyldes den nukleofile natur for hydroksylaminet. Således er kvaliteten av polymeren avhengig av at det anvendes tilstrekkelig hydroksylamin for å effektivt utføre en fullstendig polymerisasjonsavbrytning og fullstendig fjerning av restinitiator, uten noe overskudd som forårsaker misfarging.

Den korrekte mengde vil være avhengig av betingelsene under polymerisasjonen, samt mengde og natur av tilsatt peroksidinitiator.

Et annet trekk ved oppfinnelsen er anvendelse av substituerte hydroksylaminer for å forbedre fargen av ekstrudert PVC ved tilsetning som en synergist til varme-
5 stabilisatoren. I en serie forsøk ble DEHA anvendt som en komponent av en blanding som tilsettes til PVC-harpiks før ekstrudering. Andelen av DEHA ble variert fra 0-60 ppm regnet på harpiksen, og resultatene indikerte en synergistisk reduksjon av fargen når DEHA var til stede under 60 ppm, mer spesielt ca. 35 ppm. Når mer enn 60 ppm DEHA ble tilsatt, ble en antagonisme observert. Det foretrukne område
10 det er 20-50 ppm.

I den foreliggende fremgangsmåte hvor substituert hydroksyalkylamin anvendes som polymerisasjonsavbryter ved slutten av reaksjonen oppnås et høyere opptak av mykgjørere.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen. Deler og prosentandeler er per vekt
15 hvis intet annet er angitt.

Eksempel 1 (kontroll)

14 kg avmineralisert vann, 2,52 g sitronsyre, 3,73 g polyvinylalkohol med en hydrolysegrad på 78 mol%, 3,73 g polyvinylalkohol med en hydrolysegrad på 72 mol%, 8,08 g vandig oppløsning (omfattende 39% aktivt materiale) av polyvinyl-
20 alkohol med en hydrolysegrad på 55 mol% og 13,63 g di(2-etylheksyl)peroksydikarbonatemulsjon omfattende 40% aktivt materiale (Luperox® 223 EN40) ble innført ved romtemperatur og ved omrøring (250 omdr./min.) i en reaktor med en kapasitet på 30 l forsynt med en rører av en impellertypen omfattende 3 armer og med en kappe. Innholdet av aktivt oksygen var 22 ppm i forhold
25 til vekten av vinylkloridmonomer (VCM) som deretter skulle innføres.

Etter at reaktoren var lukket ble den satt under partielt vakuum (6,66 kPa abso-
lutt), som ble bibeholdt i 15 min. Omrøringen ble deretter utført ved 330 omdr./min og 9 kg VCM ble deretter innført.

Oppvarmingen ble regulert ved sirkulering av kaldtvannet i kappen slik at dette i
30 løpet av 30 min. nådde polymerisasjonstemperaturen på 56,5°C. Det øyeblikk po-

lymerisasjonsmediet nådde 56,5°C anses å være begynnelsen av polymerisasjonen (tid= t_0) og trykket i dette øyeblikk (p_0) blir tatt som referanse.

Etter polymerisering i 30 min (dvs. ved tid $t_0 + 30$ min), ble 4 kg vann innført kontinuerlig i reaktoren med en konstant strømningshastighet på 1,2 kg/timer for å forbedre varmevekslingen ved å holde overflatearealet av kappen konstant og for å nedsette viskositeten av den vandige suspensjon etter 60% omdanning av VCM til PVC, hvilken omdannelse beregnes ut fra varmebalansen bestemt ved grensene for reaktoren.

Utarming av VCM-gassfasen i reaktoren viser seg som et trykkfall ved 65-70% omdannelse. Straks trykket har falt med 1 bar i forhold til P_0 , blir polymerisasjonen avbrutt ved rask avkjøling av mediet ved hjelp av kaldt vann injisert i kappen.

Restinnholdet av di(2-etylheksyl)peroksidikarbonat er ca. 90 vekt-ppm i forhold til den initiale vekt av monomeren.

Rest VCM er blir deretter fjernet fra reaksjonsmediet ved konvensjonelle teknikker for å returnere til atmosfærisk trykk (avgassing) og spor av VCM ble deretter fjernet ved avgassing under vakuum med 13,33 kPa ved 50°C (stripping).

Den således erholdte PVC-harpiks (K-verdi = 67) blir deretter trukket av, tørket i 6 timer i et fluidisert sjikt med en strøm av tørr luft, oppvarmet til 50°C og siktet gjennom en 50 μ m sikt.

Fargeindeksen for denne harpiks på en presset plate eller WIPP (White Index Pressed Plate) ble evaluert som følger:

150 g av harpiksen ble blandet i en 600 ml "Brabender" blander i 5 min ved 50 omdr./min og ved 96°C med 12 g av en oppløsning av 1 del dioktylfthalat i 17 deler MOK (flytende varmestabiliserende oppløsning basert på tinn, solgt av Ciba). Blandingen ble fjernet fra blanderen og ved hjelp av en "Weber" presseanordning og i det minste i løpet av de følgende 15 min ble 20 g av blandingen presset i 2 min ved 184°C under 300 bar i en form med en diameter på 70 mm og en tykkelse på 3 mm mellom de to aluminiummarkene med en tykkelse på 0,05 mm. Den erholdte plate ble deretter avkjølt i vann i 45 s og deretter i løpet av en tidsperiode på 30-90 min etter pressing, ble fargen målt ved hjelp av en "Hunterlab" D 25 M DP 9000 anordning og beregnet i følge ASTM standard E 313 i WIPP med formelen:

$$WIPP = (L/100)(L-5,71b)$$

verdiene L og b er gitt av anordningen.

Eksempel 2

5 Polymerisasjonen ble utført som i eksempel 1, bortsett fra straks trykkfallet nådde 0,3 bar (dvs. ved $P_0 = 0,3$ bar) ble en 1,35% vandig dietylhydroksylamin (DEHA) oppløsning injisert i reaksjonsmediet i andeler på henholdsvis 100, 150, 175 200 og 300 vekt-ppm DEHA i forhold til den initiale vekt av VCM, og reaksjonsmediet ble bibeholdt ved 56,5°C i 15 min før avkjøling. Avgassing, stripping og avvanning, tørking og sikting ble deretter utført på samme måte som i eksempel 1, og PVC-

10 harpiksen således erholdt ble evaluert i WIPP i henhold til den samme bestemmelse.

Tabell 1

Initiator – di-2-etylheksylperoksydikarbonat

Initial ladning (ppm)	Polymerisasjonstid (min)	Anvendt DEHA polymerisasjonsavbryter (ppm)	$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
600	230	0	41	35
600	230	100	20	38
600	215	150	17	49
600	220	175	1	39
600	205	200	0	44
600	205	300	0	42

15 Resultatene indikerer at PVC-fargen, bestemt ved WIPP forbedres ved anvendelse av DEHA som polymerisasjonsavbryter og at forbedringen er avhengig av mengden anvendt DEHA. Overskudd av DEHA er ikke gunstig og kan i realiteten reversere fargeforbedringen.

Eksempel 3-8 (sammenligning)

20 Eksempel 2 ble gjentatt bortsett fra at den vandige DEHA-oppløsning ble erstattet med en oppløsning av forskjellige forbindelser som er kjent som polymerisasjons-

avbrytere, nemlig:

- bisfenol A (BPA) anvendt i form av en 35% metanoppløsning i en andel på 370 vektppm BPA i forhold til den initiale vekt av VCM (eksempel 3)
- Irganox® 1141 (IGX 1141) som ble tilsatt i form av en 8% oppløsning av en epoksidert soyabønneolje, i en andel på 620 vektppm IGX 1141 i forhold til den initiale vekt av VCM (eksempel 4)
- butylhydroksyanisol (BHA) anvendt i form av en 3% metanoppløsning, en andel på 76 vekt-ppm BHA i forhold til den initiale vekt av VCM (eksempel 5)
- α -metylstyren (α -MS) anvendt i form av en 2% metanoppløsning i en andel på 196 vekt-ppm α -MSA i forhold til den initiale vekt av VCM (eksempel 6)
- natriumnitritt anvendt i form av en 1% vandig oppløsning i en andel på 116 vekt-ppm NaNO_2 i forhold til den initiale vekt av VCM (eksempel 7)

Ammoniumsalt av N-nitrosofenyl-hydroksylamin (Cupferon) anvendt i form av en 2,5% vandig oppløsning i en andel på 65 vekt-ppm Cupferon i forhold til den initiale vekt av VCM (eksempel 8). Sammenligningseksempel 3-8 og deres resultater er gjengitt i den etterfølgende tabell.

Eksempel	Polymerisasjonsavbryter			$\Delta P/\Delta t$ (mbar/ min)	WIPP
	Type	Mengde vektppm	Mengde i mol		
3	BPA	370	15	0	46
4	IGX 1141	620	15	3	47
5	BHA	76	4	0	48
6	α MS	198	15	0	33
7	NaNO_2	116	15	0	opak
8	Cupferon	65	4	0	opak

BPA (eksempel 3), IGX 1141 (eksempel 4) og BHA (eksempel 5) resulterte i harpikser med en hvithetsindeks nær den for eksempel 2 med 150 ppm DEHA. Imidlertid har disse polymerisasjonsavbrytere en ulempe at de ikke er tilstrekkelig vannoppløselige, og derfor må de anvendes i form av en metanoppløsning. α MS (eksempel 6) har den samme ulempe og fører ytterligere til en dårligere hvithetsindeks.

Natriumnitritt og Cupferon (eksempel 7 og 8) er tilstrekkelig vannoppløselige, men fører til opake harpikser.

Eksempel 9 (kontroll)

Polymerisasjonen ble utført som i eksempel 1, men ved å erstatte halvparten (300 ppm) av di(2-etylheksyl) peroksydikarbonatet med 350 ppm 1,1-dimetyl-3-hydroksybutyl-peroksyneodekanoat i form av en 50 vekt% oppløsning i isododekan.

- 5 Varigheten av polymerisasjonen var identisk med den for eksempel 1. Restinnholdet av 1,1-dimetyl-3-hydroksybutyl-peroksyneodekanoat og av di-(2-etylheksyl)-peroksydikarbonat var henholdsvis 7 ppm og 43 ppm.

Eksempel 10

- 10 Polymerisasjonen ble utført som i eksempel 9, bortsett fra at straks trykkfallet nådde 0,3 bar (dvs. $P_0 = 0,3$ bar), ble en 1,35% vandig dietylhydroksylamin (DEHA) oppløsning injisert i reaksjonsmediet i løpet av 2 minutter i en andel på 50 ppm DEHA i forhold til den initiale vekt av VCM, og reaksjonsmediet ble bibeholdt ved 56,5°C i 15 min før det ble avkjølt. Avgassing, stripping, avvanning, tørking, sikting og bestemmelse av WIPP ble deretter utført på samme måte som i eksempel 1.

- 15 Eksemplene 9 og 10 og deres respektive resultater er gjengitt i den etterfølgende tabell.

Eksempel	DEHA tilsatt	$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
9	intet	34	45
10	50 ppm	25	49

Effekten av DEHA som polymerisasjonsregulerende middel kan observeres med kun 50 ppm. Hvithetsindeksen for harpiksen ble forbedret.

20 Eksempel 11 (kontroll)

Polymerisasjonen ble utført som i eksempel 1, men 600 ppm di(2-etylheksyl)peroksidikarbonat ble erstattet med 600 ppm tert-butyl peroksyneodekanoat i form av en 50 vekt% i isodekan.

Varigheten av polymerisasjonen var den samme som den vist i eksempel 1. Restinnholdet av tert-butyl-peroksyneodekanoat var ca. 180 ppm.

Eksempel 12

5 Polymerisasjonen ble utført som i eksempel 11, bortsett fra at straks trykkfallet nådde 0,3 bar (dvs. $P_0 - 0,3$ bar), ble en 1,35% vandig dietylhydroksylamin (DEHA) oppløsning injisert i reaksjonsmediet i løpet av 2 min i en andel på 50 ppm DEHA i forhold til den initiale vekt av VCM, og reaksjonsmediet ble holdt ved 56,5°C i 15 min før det ble avkjølt. Avgassing, stripping, avvanning, tørking, sikting og bestemmelse av WIPP ble deretter utført på samme måte som i eksempel 1.

10 Eksemplene 11 og 12 og deres respektive resultater er vist i den følgende tabell.

Eksempel	DEHA tilsatt	$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
11	intet	35	50
12	50 ppm	25	50

Effekten av DEHA som polymerisasjonsregulerende middel kan observeres med kun 50 ppm. Hvithetsindeksen for harpiksen ble forbedret.

15 Eksempel 13 (kontroll)

Polymerisasjonen ble utført som i eksempel 11, men halvparten (300 ppm) tert-butyl-peroksyneodekanoat ble erstattet med 350 ppm 1,1-dimetyl-3-hydroksybutyl-peroksyneodekanoat i form av 50 vekt% oppløsning i isododekan.

20 Varigheten av polymerisasjonen var identisk med den i henhold til eksempel 11. Restinnholdet av 1,1-dimetyl-3-hydroksybutyl-peroksyneodekanoat og tert-butyl-peroksyneodekanoat var henholdsvis ca 7 ppm og 90 ppm.

Eksempel 14

5 Polymerisasjonen ble utført som i eksempel 13, bortsett fra at straks trykkfallet nådde 0,3 bar (dvs. $P_0 - 0,3$ bar), ble en 1,35% vandig dietylhydroksylamin (DEHA) oppløsning injisert i reaksjonsmediet i løpet av 2 min i en andel på 50 ppm DEHA i forhold til den initiale vekt av VCM, og reaksjonsmediet ble bibeholdt ved 56,5°C i 15 min før det ble avkjølt. Avgassing, stripping, avvanning, tørking, sikting og bestemmelse av WIPP ble deretter utført på samme måte som i eksempel 1.

Eksemplene 13 og 14 og deres respektive resultater er vist i den følgende tabell.

Eksempel	DEHA tilsatt	$\Delta P/\Delta t$ (mbar/min)	WIPP
13	intet	23	48
14	50 ppm	18	48

10 Effekten av DEHA som polymerisasjonsregulerende middel kan observeres med en så liten mengde som 50 ppm. Hvithetsindeksen for harpiksen ble bibeholdt.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved vandig suspensjonspolymerisering av vinylklorid, alene eller i en blanding, med mindre enn 50% av en annen vinylmonomer, hvor fremgangsmåten har en polymerisasjonsinitiator som omfatter minst en forbindelse valgt fra dialkylperoksydikarbonater, peroksy-tert-alkanoater og diacylperoksider, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som en polymerisasjonsavbryter anvendes mono- eller dialkyl-substituert N-hydroksylamin, hvor hver alkylgruppe omfatter 1-4 karbonatomer.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonsavbryteren er dialkylhydroksylamin, hvor hver alkylgruppe omfatter 1-4 karbonatomer, fortrinnsvis dietylhydroksylamin.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjons-initiatoren omfatter dialkylperoksydikarbonat, hvor hver alkylgruppe omfatter 1-16 karbonatomer, fortrinnsvis 8 karbonatomer.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjons-initiatoren er di(2-etylheksyl)peroksydikarbonat.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonsinitiatoren omfatter dialkylperoksydikarbonat og peroksy-tert-alkanoat som har en halveringstid på 1 time ved en temperatur på 53-61°C.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at peroksy-tert-alkanoatet er 1,1-dimetyl-3-hydroksybutyl-peroksyneodekanoat.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonsinitiatoren omfatter dialkylperoksydikarbonat og peroksy-tert-alkanoat som har en halveringstid på 1 time ved en temperatur på 56-67°C.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonsinitiatoren er en blanding av dialkylperoksydikarbonat eller peroksy-tert-alkanoat med diacylperoksid, fortrinnsvis er peroksy-tert-alkanoatet 1,1-dimetyl-3-hydroksybutyl-peroksy-
5 neodekanoat.
9. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonsinitiatoren er en blanding av to peroksy-tert-alkanoater som har en halveringstid på 1 time ved en temperatur på 56-67°C eller en blanding av peroksy-tert-alkanoat som har en halveringstid på 1 time ved en temperatur på 53-61°C og peroksy-tert-alkanoat som har
10 en halveringstid på 1 time ved en temperatur på 56-67°C.
10. Fremgangsmåte ifølge krav 9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at peroksy-tert-alkanoatet er 1,1-dimetyl-3-hydroksybutylperoksyneodekanoat.
11. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av krav 1-10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjons-avbryteren innføres ved 60-90 vekt% omdannelse av monomerkomponent.
15
12. Fremgangsmåte ifølge krav 11,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonsavbryteren innføres ved
20 70-80 vekt% omdannelse av monomerkomponent.
13. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av krav 1-10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjons-avbryteren innføres etter et trykkfall forårsaket av utarming av monomerkomponenten.