



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 150084

**[C] (45) PATENT MEDDELT
— 15. AUG. 1984**

(51) Int. Cl.³ C 08 F 14/06

(21) Patentsøknad nr. 762433

(22) Inngitt 12.07.76

(24) Løpedag 12.07.76

(41) Alment tilgjengelig fra 04.04.77

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 07.05.84

(30) Prioritet begjært 01.10.75, BRD, P 2543823

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av vinylklorid-polymerer som egner seg for hardbearbeiding.

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

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

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

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) patent nr 145166.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte til fremstilling av vinylkloridpolymerer hvis korndiameter for mer enn 90%'s vedkommende er på over 63 μm , ved forstøvningstørking i tostoffdyser og frasikting av de finere korn eller i enstoffdyser med en diameter på 1,5-3,0 mm under et trykk på 5-30 ato eller ved forstøvningsskive-forstøvning av vinylkloridpolymer-latekser som er fremstilt ved polymerisasjon av vinylklorid og eventuelt kopolymeriserbare monomerer i en mengde på inntil 30 vektprosent, regnet på den samlede monomermengde, i vandig emulsjon i nærvær av vannoppløselige katalysatorer og salter av fettsyrer med 8-18 karbonatomer som emulgatorer ved en pH-verdi på 9,5-11,5 til en omsetning på minst 80%.

For at vinylkloridpolymerisater skal være egnet for hardbearbeiding, må de ha en god risledyktighet. En god risledyktighet oppnås ved grove, enhetlige korn. I alminnelighet forlanges det derfor til hardbearbeiding en kornfordeling hvor over 90% av kornene er større enn 63 μm og mindre enn 50% er større enn 160 μm . Dessuten ønskes der til hardbearbeiding en høy varmestabilitet av polymerisatene og en god glideevne i ekstruderen.

Det er allerede kjent å fremstille vinylkloridpolymerisater som egner seg til hardbearbeiding, i nærvær av alkalialter av fettsyrer som emulgatorer, samtidig som polymerisasjonen gjennomføres i alkalisk medium, idet alkalialtene av fettsyrer i vandig medium har pH-verdier på minst 9,5 og dermed bare er fullt virksomme som emulgatorer ved slike pH-verdier.

Ved polymerisasjon i nærvær av alkalialter av fettsyrer som emulgatorer, får man polymerisater med en betydelig bedre varmestabilitet enn polymerisater som fås ved polymerisasjon i nærvær av alkylsulfater samt alkyl- og alkylarylsulfonater og andre vanlige emulgatorer (se tabell 2). De med alkalialter av fettsyrer fremstilte polymerisater har imidlertid en utilfredsstillende, svakt gulig farge.

Til grunn for den foreliggende oppfinnelse ligger derfor den oppgave å forbedre den naturlige farge av vinylkloridpolymerer som er fremstilt med alkalialter av fettstyrer som emulgatorer.

Denne oppgave blir ifølge oppfinnelsen løst ved at man forstøver en lateks som er oppnådd ved polymerisasjon i en dispersjon som inneholder minst 45 vektprosent monomerer, i nærvær av natrium- eller kaliumsalter av de nevnte emulgatorer, og at pH-verdien under forstøvningstørkingen reduseres til 6,0-8,0.

Forstøvningstørkingen utføres slik at der fås polyvinylkloridpulver hvor minst 90 vektprosent har korn på mer enn 63 μm , mindre enn 50 vektprosent har korn på mer enn 160 μm og mindre enn 15 vektprosent har korn på mer enn 300 μm . Slike kornfraksjoner kan fremstilles både ved en tostoff-forstøvning med etterfølgende sikteprosess og ved en enstoff-forstøvning av dispersjonen.

Som syrer til reduksjon av pH-verdien kan der anvendes saltsyre, svovelsyre, oksalsyre, maursyre og eddiksyre. Det er pH-verdien av pulveret, oppslemmet i vann, som måles.

Syremengden kan avstemmes etter dispersjonsmengden ved beregning på grunn av en titreringskurve av dispersjonen eller også rent empirisk.

Graden av fargeforbedring skyldes også arten av den syre som anvendes til reduksjon av pH-verdien, og den lave verdi av dispersjonens pH-verdi. Jo lenger pH-verdien av dispersjonen senkes under forstøvningstørkingen, desto sterkere er fargereduksjonen. En reduksjon av pH-verdien til verdier under 6,0 er i alminnelighet ikke nødvendig, fordi der under en pH-verdi på 6,0 ikke lenger oppnås noen fargeforbedring. De beste fargeresultater fås med saltsyre, deretter følger maursyre, oksalsyre, svovelsyre og eddiksyre.

De vandige oppløsninger av syrene kan anvendes i konsentrasjoner på mellom 1 og 25%. Jo lavere alkalioverskuddet og emulgatorinnholdet i dispersjonen og jo sterkere den anvendte syre er, desto lavere verdier vil man velge for konsentrasjonen av den vandige syre. Ved høye emulgatorinnhold og eventuelt høyt alkalioverskudd av dispersjonen samt anvendelse av en mindre sterk syre, vil konsentrasjonen hensiktsmessig være høyere.

De sure forbindelser som er nødvendige til reduksjon av pH-verdien under forstøvningen, blir sprøytet inn i tørketårnet i form av en vandig oppløsning gjennom ekstra dyser anordnet i forstøvningstårnet. Herunder er det viktig at der fås en homogen

fordeling av den sure forbindelse i dispersjonen under forstøvningstørkingen. Av denne grunn bør dysene være regelmessig fordelt rundt tårnet. Der kan anvendes både tostoffdyser og enstoffdyser. Det er også mulig å tilsette gassformet HCl til den varme tørkeluft.

Som materiale for dysene kan der til unngåelse av korrosjon fortrinnsvis anvendes VA-stål.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan anvendes til fremstilling av homo- og kopolymerer av vinylklorid for hardbearbeiding. Som kopolymerer kan anvendes alle kopolymeriserbare forbindelser, men fortrinnsvis slike med gruppen $-\text{CH}=\text{C}<$, f.eks. vinylidenklorid, vinylestere av karboksylsyrer, f.eks. vinylacetat, vinylformiat og akrylestere og umettede dikarboksylsyrer, f.eks. maleinsyre og fumarsyre. Komonomerene kan foreligge i polymerisasjons-satsen i en mengde på inntil 30 vektprosent.

Som katalysatorer kommer på tale de vannoppløselige forbindelser som vanligvis anvendes ved emulsjonspolymerisasjon av vinylklorid, f.eks. vannoppløselig persulfat, vannoppløselig persulfat kombinert med en reduserende komponent, f.eks. vannoppløselig bisulfit, hydrosulfit, hydrazin, tiosulfat, formaldehyd, sulfoksylater, hydrogenperoksyd kombinert med reduserende komponenter, f.eks. bisulfit, hydrazin, hydroksylamin eller askorbin-syre, videre vannoppløselig persulfat kombinert med hydrogenperoksyd eller en aktiverende komponent, f.eks. kobbersalter som i alkalisk medium anvendes sammen med kompleksdannere, f.eks. pyrofosfater. Som emulgatorer anvendes natrium- eller kaliumsalter av uforgrenede og forgrenede fettsyrer med 8 - 18 karbonatomer, f.eks. natrium- eller kaliumkaprinat, natrium- eller kaliumlaurat, natrium- eller kaliummyristat, natrium- eller kaliumpalmitat og natrium- eller kaliumstearat. Natriumlaurat og natriummyristat foretrekkes.

Den etter polymerisasjonen oppnådde lateks bør i alminnelighet ikke inneholde mer enn 1 vektprosent emulgator, da høye emulgatorkonsentrasjoner vanligvis har uheldig virkning i sluttproduktene og ved bearbeidelsen. De reduserer gjennomskinnligheten og øker polyvenylkloridets vannømfintlighet. På den annen side kan høye emulgatorkonsentrasjoner absolutt være en fordel, da høye emulgatorkonsentrasjoner øker de elektriske verdier av polymeri-

satet og de fra dette fremstilte gjenstander og dermed reduserer en elektrostatisk oppladning av gjenstandene.

Dessuten skal fremstillingen av de til grovforstøvning egnede polymerisater gjennomføres i høykonsentrerte emulsjoner, nærmere bestemt emulsjoner som inneholder minst 45 vektprosent monomer, for å tilfredsstille de krav til økonomi som må stilles til en moderne teknisk fremgangsmåte. Høye monomerkonsentrasjoner garanterer et høyt utbytte pr. volum- og tidsenhet i polymerisasjonskjelene og i forstøvningstørketårnet og reduserer dessuten energibehovet ved forstøvningstørkeprosessen.

En fremgangsmåte som tillater fremstilling av spesielt høykonsentrerte emulgatorpolymerisatdispersjoner, er beskrevet i DE-B 1 964 029, som angir at emulgatoren tilsettes etter et bestemt program under polymerisasjonsprosessen. Polymerisasjonen kan finne sted ved vanlige temperaturer på mellom 35 og 70°C under trykk på 5,5 - 13 bar.

Forstøvningstørkingen kan utføres i vanlige forstøvnings-tørkeinnretninger, slik det f.eks. er beskrevet i Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 1951, 1. bind, side 602.

Den dyse som er beskrevet i DE-C 1 263 619, er egnet for en tostoff-forstøvning til grovt pulver. For herunder å oppnå en kornanalyse med 90% korn > 63 μm må der etter tørkeprosessen innkobles en sikteprosess for fjerning av de finere korn.

En riktig kornanalyse som oppnås allerede ved forstøvningen, kan imidlertid fås ved forstøvning ved hjelp av enstoffdyser. Ved forstøvning på denne måte blir dispersjonen presset gjennom en dyse med en diameter på 1,5 - 3,0 mm under et trykk på 5 - 30 ato.

Også med en forstøvning med forstøvningsskiver fås den kornanalyse som er egnet for grovforstøvning.

Til nærmere beskrivelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen tjener følgende eksempler:

Sammenligningseksempel 1

2200 l avsaltet vann fylles under utelukkelse av oksygen fra luften i en 6 m³'s trykkbeholder sammen med en på forhånd fremstilt oppløsning av 60 g kobbernitratt som aktiverende komponent og 1440 g natriumpyrofosfat som kompleksdanner for kobbernitratt i 5000 g vann. Disse bestanddeler innstilles på en pH-

verdi på 11,0. Reaktorkaret oppvarmes til ca. 56°C, og under omrøring tilføres 700 kg vinylklorid og 20 l aktivatoroppløsning (3%'s oppløsning av kaliumpersulfat i vann). Etter begynt polymerisasjon blir 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	Vinyl klorid kg	Hydrogen peroksyd l	Omsetning %
	1			
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 = 9050 g			62,0
5,25	96 = 3360 g			67,5

Polymerisasjonen er avsluttet etter ca. 6 - 7 h. Der fås en lateks med tørrstoffinnhold på 48%. K-verdien er 70 (K-verdimetode av Fikentscher : Lunge-Berl 1934/5, side 945), slutt-pH-verdien er 11,0, overflatespenningen er 48 dyn/cm, og emulgatorinnholdet er 0,75 vektprosent.

Den således oppnådde dispersjon blir forstøvet i et forstøvningstårn av vanlig konstruksjon med et volum på ca. 200 m³. Forstøvningstårnet inneholder 10 enstoffdyser med en munningsdiameter på 2,0 mm. 110 l dispersjon pr. time blir presset gjennom hver dyse. Inngangstemperaturen i tårnet er 165°C og utgangstemperaturen 80°C. Trykket av forstøvningsluften er 3,5 ato og varmluftmengden 22 000 Nm³/h.

Dispersjonen holdes under et trykk på 8 ato. Det PVC-pulver som kommer ut av tårnet og fraskilles i et filter, har følgende kornfordeling:

96% av pulveret har en større diameter enn 63 µm, 40 vektprosent har en diameter på mer enn 160 µm og 6 vektprosent har en diameter på over 300 µm.

Følgende egenskaper av pulveret blir prøvet på en måte som vil bli nærmere beskrevet senere:

Varmestabiliteten og fargetallet for det termisk ikke nedbrutte produkt. Dataene er sammenfattet i tabell 1.

Sammenligningseksempel 2

I en autoklav som er utstyrt med en mantelkjøler og en bladrøreinnetning og har et volum på 3 m³, blir der pr. time tilført:

140 l vinylklorid

116 l av en vandig 2,0%'s natriumlauratoppløsning

2 l av en 3%'s vandig kaliumpersulfatoppløsning

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

Polymerisasjonstemperaturen holdes på 46°C. Omsetningen utgjør ca. 90%. Fra bunnen av beholderen blir der kontinuerlig avtappet en dispersjon med et faststoffinnhold på 49%, en pH-verdi på 9,5, en K-verdi på 70 og en overflatespenning på 37,4 dyn/cm.

Dispersjonen bearbeides videre som angitt i sammenligningseksempel 1. Varmestabiliteten og egenfargen av pulveret er angitt i tabell 1.

Eksempel 1

Den i sammenligningseksempel 1 fremstilte dispersjon blir forstøvningstørket som angitt i dette eksempel. På tårnet er der imidlertid mellom dispersjonsdysene anordnet ytterligere tre enstoffdyser på en innbyrdes avstand av 1/3 av tårnomkretsen. Disse dyser har en utløpsdiameter på 0,8 mm. Gjennom disse dyser presses der pr. time 40 l 25%'s maursyre. Maursyreoppløsningen blir holdt på et trykk av 1,1 bar. Det PVC-pulver som forlater tårnet, har en kornanalyse som beskrevet i sammenligningseksempel 1 og en pH-verdi på 7,9. Fargetall og varmestabilitet er angitt i tabell 1.

Eksempel 2

Der arbeides som i eksempel 1, men istedenfor maursyre anvendes der en 2,0%'s saltsyreoppløsning. pH-verdien av det oppnådde pulver er 7,1. Fargetall og varmestabilitet er angitt i tabell 1.

Eksempel 3

Der arbeides som i eksempel 1, men istedenfor maursyre anvendes der en 6,5%'s saltsyre. pH-verdien av det oppnådde pulver er 6,4. Fargetall og varmestabilitet er angitt i tabell 1.

Eksempel 4

Der arbeides som i eksempel 1, men istedenfor maursyre anvendes der en 3,0%'s svovelsyre. pH-verdien av det oppnådde pulver er 7,1. Fargetall og varmestabilitet er angitt i tabell 1.

Eksempel 5

Der polymeriseres som angitt i sammenligningseksempel 2 og forstøvningstørkes som angitt i eksempel 2. pH-verdien av det oppnådde pulver er 7,6. Fargetall og varmestabilitet er angitt i tabell 1.

Utprøving av varmestabiliteten og egenfargen

Det pulver som skal undersøkes, blandes med mykner og stabilisator i følgende forhold i en porselensskål:

100 vektdeler PVC

30 vektdeler "VESTINOL AH" (dioktylfthalat)

1 vektdel Ba-Cd-stabilisator.

Blandingen vales 5 min på en valsestol og trekkes deretter av i form av en matte med en tykkelse på 1,0 mm. Fra matten stanses der ut kvadrater på 18 x 18 mm som underkastes en temperaturbelastning på 180°C i en karusell-Brabender-varmeovn. Prøver tas ut i tidsavstander på 5 min. Den termiske belastning kan fastslås fra misfargingen. Den tid som forløper til like før sortfargingen, er et mål for varmestabiliteten.

For bedømmelse av egenfargen anvendes PVC som er underkastet en temperaturbelastning på 180°C og ennå ikke er termisk nedbrutt. Fargetallet 1,0 tildeles en suspensjonspolyvinylklorid som etter sin natur har en meget god egenfarge.

Som det fremgår av resultatene i tabell 1, kan fargetallene for polymerene forbedres med ca. en størrelsesorden ved anvendelse av arbeidsmåten ifølge oppfinnelsen i forhold til teknikkens stand.

Tabell 2 inneholder en sammenligning mellom varmestabiliteten av polyvinylklorid fremstilt med forskjellige emulgatorer for å klarlegge forskjellen i varmestabilitet i avhengighet av den anvendte emulgatortype.

Som det vil ses, kan der ved anvendelse av alkalialter av karbonsyrer som emulgatorer fås polyvinylkloridpolymerisater med vesentlig bedre varmestabilitet enn ved anvendelse av andre kjente emulgatortyper.

150084

8

T a b e l l 1
=====

PVC	Varmestabilitet (min)	Fargetall
Suspensjons-PVC	65	1,0
Sammenligningstabell 1	65	10
Sammenligningstabell 2	45	20
Eksempel 1	75	3,0
Eksempel 2	65	2,5
Eksempel 3	55	1,5
Eksempel 4	65	3,0
Eksempel 5	60	2,5

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

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

P a t e n t k r a v:

Fremgangsmåte til fremstilling av vinylkloridpolymerer hvis korndiameter for mer enn 90%'s vedkommende er på over 63 μm , ved forstøvningstørking i tostoffdyser og frasikting av de finere korn eller i enstoffdyser med en diameter på 1,5-3,0 mm under et trykk på 5-30 ato eller ved forstøvnings-skive-forstøvning av vinylkloridpolymer-latekser som er fremstilt ved polymerisasjon av vinylklorid og eventuelt kopolymeriserbare monomerer i en mengde på inntil 30 vektprosent, regnet på den samlede monomermengde, i vandig emulsjon i nærvær av vannoppløselige katalysatorer og 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 en dispersjon som inneholder minst 45 vektprosent monomerer, i nærvær av natrium- eller kaliumsalter av de nevnte emulgatorer, og at pH-verdien under forstøvningstørkingen reduseres til 6,0-8,0.