

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 146340 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 0795/77

(51) Int.Cl.³: C 08 F 114/06
C 08 F 2/18

(22) Indleveringsdag: 23 feb 1977

(41) Alm. tilgængelig: 27 aug 1977

(44) Fremlagt: 12 sep 1983

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 26 feb 1976 SU 2328148

(71) Ansøger: JULIA ALEXANDROVNA *ZVEREVA; Dzerzhinsk, SU, EVGENY PAVLOVICH *SHVAREV;
Dzerzhinsk, SU, MIKHAIL ALEXANDROVICH *KARPACHEV; Dzerzhinsk, SU, BORIS GRIGORIEVICH
*MOISEEV; Dzerzhinsk, SU, VALERY YAKOVLEVICH *KOLESNIKOV; Dzerzhinsk, SU, JURY PAVLO-
VICH *FOKIN; Dzerzhinsk, SU.

(72) Opfinder: Samme.

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af polyvinyl-
chlorid

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af polyvinylchlorid til brug ved fremstilling af bløde og hårde produkter, såsom rør, slanger eller film.

Der kendes en fremgangsmåde til fremstilling af polyvinylchlorid ved suspensionspolymerisation af vinylchlorid i kombination med "in situ"-syntese af aktive initiatorer af percarbonat-typen direkte i en autoklav-polymerisationsreaktor (jvf. USA-patentskrift nr. 3.022.281). I stedet for at anvende en færdig polymerisationsinitiator anvendes udgangsmaterialer for initiatorens syntese, nemlig chlorformiat, hydrogenperoxid og en alkalisk puffer. Den ved nævnte fremgangsmåde anvendte initiator er diethylperoxydicarbonat. Fordelen ved nævnte fremgangsmåde er sikkerheden ved at arbejde med de aktive polymerisationsinitiatorer (personalet er ikke i direkte kontakt med initiatoren), og også dens høje effek-

DK 146340 B

tivitet, fordi initiatorsyntesen og -isoleringen, som et separat trin, undgås.

Ved nævnte fremgangsmåde er imidlertid polymerisationshastigheden langsommere end med den samme katalysator anvendt i færdig form.

Partikler af polyvinylchlorid vundet ved nævnte fremgangsmåde er ikke granuler men fibre. Endvidere bliver den polymere aflejret på indervæggene af polymerisationsreaktoren.

Fremgangsmåden er senere blevet forbedret. Det viste sig, at polymerisationshastigheden kunne forøges, hvis der anvendtes en yderligere, færdig initiator, f.eks. lauroylperoxid (tysk patentskrift nr. 2.039.010).

Senere er der foreslået fremgangsmåder til syntese in situ af diisopropylperoxydicarbonat (svensk patentskrift nr. 315.404) og af diethylperoxydicarbonat (UK-patentskrift nr. 1.262.706), der sikrer højere polymerisationshastighed for vinylchlorid, hvilke hastigheder svarer til de polymerisationshastigheder, der kan opnås med de samme koncentrationer af initiatorerne benyttet i færdig form. Dette blev opnået ved at opretholde ækvimolært forhold mellem chlorformiat, hydrogenperoxid og alkalisk middel, idet pH var maksimalt 7,0 ved polymerisationsprocessens begyndelse.

Senere er der foreslået en anden fremgangsmåde, der forbedrede kvaliteten af polyvinylchlorid fremstillet i form af ensartede granuler (USA-patentskrift nr. 3.799.916).

Dette blev opnået ved at gennemføre polymerisationsprocessen, og syntesen af initiatoren, i et surt medium (pH lavere end 7,0). Ved denne kendte polymerisationsmetode for vinylchlorid blev den polymere imidlertid også aflejret på indervæggen af reaktoren ("skorpedannelse").

Alle de kendte forbedringer ved fremgangsmåderne til polymerisation af vinylchlorid, omfattende syntese af initiatoren in situ, har således taget sigte på at forøge polymerisationshastigheden og forbedre kvaliteten af polyvinylchlorid, mens problemet med at hindre polymeraflejringen på indervæggene af reaktoren ikke er løst.

Den foreliggende opfindelse har til formål at formindske aflejringen af polyvinylchlorid på reaktorvæggene, samtidig med at den høje polymerisationshastighed og den høje kvalitet af den polymere bevares.

Specielt har den foreliggende opfindelse til formål at forbedre suspensionspolymerisationsmetoden til fremstilling af polyvinylchlorid omfattende syntese af polymerisationsinitiatoren in situ, således at aflejringen af polyvinylchlorid under polymerisationsprocessen formindskes.

Nævnte formål er nået ved tilvejebringelse af en fremgangsmåde til fremstilling af polyvinylchlorid ved polymerisation af vinylchlorid i vandig suspension i nærværelse af et chlorformiat, hydrogenperoxid og alkali, hvilken fremgangsmåde ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at der som chlorformiat anven-

des 2-ethylhexyl-chlorformiat, cyclohexyl-chlorformiat eller 2-butoxyethyl-chlorformiat i en mængde på 0,01 til 0,1 vægtdele pr. 100 vægtdele vinylchlorid, hvorhos det molære forhold mellem chlorformiat, hydrogenperoxid og alkali ligger mellem 2:1:3 og 2:1:20, og pH er mindst 10.

Vinylchlorid polymeriseres effektivt ved det molære forhold mellem chlorformiat, hydrogenperoxid og alkali mellem 2:1:3 og 2:1:8 og pH 10 til 12.

Den foreskrevne fremgangsmåde eliminerer praktisk talt (90 til 100%) dannelsen af polyvinylchloridaflejring på reaktorvæggene under polymerisationsprocessen. Polymerisationshastigheden er høj, praktisk talt lige så høj som ved anvendelse af færdig initiator, f.eks. det færdige 2-ethylhexyl-peroxydicarbonat, cyclohexyl-peroxydicarbonat og 2-butoxyethyl-peroxydicarbonat.

Den her foreslåede fremgangsmåde er let at gennemføre. Vand, emulgeringsmiddel, alkali og hydrogenperoxid anbringes i en polymerisationsreaktor. Apparatet evakueres, og chlorformiat og vinylchlorid tilsættes til slut. Polymerisationsprocessen gennemføres ved en temperatur på 45-65°C. Initiatoren syntetiseres effektivt, mens reaktionsblandingen opvarmes til den ønskede polymerisationstemperatur i løbet af 0,5 til 1,0 time.

Nævnte effekt kan kun opnås på den betingelse, at nævnte forskrifter for processen nøje overholdes, nemlig hvis nævnte chlorformiater, hydrogenperoxid og alkali anvendes i det molære forhold mellem 2:1:3 og 2:1:20, og hvis pH for mediet er mindst 10. Hvis ikke disse krav er opfyldt, kan nævnte effekt ikke opnås. Dette vil fremgå af nedenstående eksempler.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen beskrives nærmere gennem nedenstående eksempler, hvoraf eksemplerne 1-6 illustrerer fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af polyvinylchlorid, eksempel 7 illustrerer fremgangsmåden til fremstilling af polyvinylchlorid med den færdige initiator, og eksemplerne 8, 9 og 10 illustrerer fremgangsmåden til fremstilling af polyvinylchlorid under betingelser, hvor de stillede krav ikke er opfyldt.

Eksempel 1

I en reaktor med en kapacitet på 195 liter og udstyret med en omrører og et automatisk varme-udvekslingssystem blev der indført 200 vægtdele vand, 0,06 vægtdele af et emulgeringsmiddel ("Methocel" 65 GH-50), 0,0165 vægtdele (3 mol) NaOH, pH = 10,6, og 0,0185 vægtdele (1 mol) 28 %'s hydrogenperoxid. Reaktoren blev evakueret, og der blev tilsat 0,05 vægtdele (2 mol) 2-ethylhexyl-chlorformiat og 100 vægtdele vinylchlorid. Reaktionsblandingen blev opvarmet til 53°C i løbet af 40-50 minutter. Ca. 0,04 vægtdele di-2-ethylhexyl-peroxydicarbonat blev herved dannet. Processen blev fortsat ved denne temperatur i 6 timer og 30 minutter. Udbyttet af den polymere var 90 vægtdele. Ingen polymer blev aflejret på reaktorens vægge.

Eksempel 2

Fremgangsmåden var den samme som beskrevet i Eksempel 1, bortset fra at 0,042 vægtdele (2 mol) cyclohexyl-chlorformiat blev tilsat. Processen blev fortsat i 5 timer og 45 minutter. Udbyttet af polyvinylchlorid var 90 vægtdele.

Eksempel 3

Fremgangsmåden var den samme som beskrevet i Eksempel 1, bortset fra at 0,047 vægtdele (2 mol) 2-butoxyethyl-chlorformiat blev tilsat. Processen blev fortsat i 6 timer og 40 minutter. Udbyttet af polyvinylchlorid var 90 vægtdele.

Eksempel 4

Fremgangsmåden var den samme som beskrevet i Eksempel 1, bortset fra at 0,0033 vægtdele (3 mol) NaOH, pH=10,2, 0,0037 vægtdele (1 mol) 28 %'s hydrogenperoxid og 0,01 vægtdele (2 mol) 2-ethylhexyl-chlorformiat blev tilsat. Processen blev fortsat i 16 timer. Udbyttet af den polymere var 90 vægtdele.

Eksempel 5

Fremgangsmåden var den samme som beskrevet i Eksempel 1, bortset fra at 0,033 vægtdele (3 mol) NaOH, pH 11,6, 0,037 vægtdele (1 mol) 28 %'s hydrogenperoxid og 0,1 vægtdele (2 mol) 2-ethylhexyl-chlorformiat blev tilsat. Processen blev fortsat i 3 timer. Udbyttet af den polymere var 90 vægtdele.

Eksempel 6

Fremgangsmåden var den samme som i Eksempel 1, bortset fra at 0,11 vægtdele (20 mol) NaOH, pH 13,8, 0,0185 vægtdele (1 mol) 28 %'s hydrogenperoxid og 0,05 vægtdele (2 mol) 2-ethylhexyl-chlorformiat blev tilsat.

Processen blev fortsat i 6 timer og 35 minutter. Udbyttet af polyvinylchlorid var 90 vægtdele.

Polyvinylchlorid var heller ikke aflejret på reaktorvæggene i eksemplerne 2-6.

Eksempel 7 (Sammenligning)

I reaktoren beskrevet i Eksempel 1 blev indført 200 vægtdele vand og 0,06 vægtdele "Methocel-65 GH-50" emulgeringsmiddel, hvorefter reaktoren blev evakueret, og der blev tilsat 0,04 vægtdele færdig di-2-ethylhexyl-peroxydicarbonat og 100 vægtdele vinylchlorid. Reaktorindholdet blev opvarmet til 53°C i løbet af 40-50 minutter. Polymerisationsprocessen ved denne temperatur blev fortsat i 6 timer og 25 minutter. Udbyttet af polyvinylchlorid var 90 vægtdele. Den polymere var af-

lejret på reaktorvæggene.

Sammenligning af eksemplerne 1 og 7 viser, at polymerisationshastigheden med di-2-ethylhexyl-peroxydicarbonat syntetiseret in situ var praktisk talt den samme som med den samme koncentration af det færdige di-2-ethylhexyl-peroxydicarbonat.

Eksempel 8 (Sammenligning)

Fremgangsmåden var den samme som i Eksempel 1, bortset fra at 0,011 vægtdele (2 mol) NaOH, pH=9,0, 0,0185 vægtdele (1 mol) 28 %'s hydrogenperoxid og 0,05 vægtdele (2 mol) 2-ethylhexyl-chlorformiat blev tilsat. Polymerisationstiden var 10 timer. Temperaturen ved polymerisationen var 53°C. Udbyttet af den polymere var mindre end 15 vægtdele.

Eksempel 9 (Sammenligning)

Fremgangsmåden var den samme som i Eksempel 1, bortset fra at 0,0165 vægtdele (3 mol) NaOH, pH=10,6, 0,0185 vægtdele (1 mol) 28 %'s hydrogenperoxid og 0,034 vægtdele (2 mol) isopropyl-chlorformiat blev tilsat. Polymerisationen blev fortsat i 10 timer, og udbyttet af den polymere var 10 vægtdele.

Eksempel 10 (Sammenligning)

Fremgangsmåden var den samme som i Eksempel 1, bortset fra at 0,0165 vægtdele (3 mol) NaOH, pH=10,6, 0,0185 vægtdele (1 mol) 28 %'s hydrogenperoxid og 0,0235 vægtdele (2 mol) ethylchlorformiat blev tilsat. Polymerisationen blev fortsat i 10 timer, og udbyttet af den polymere var 12 vægtdele.

Eksemplerne 8, 9 og 10 tjener til sammenligning og illustrerer resultaterne, når man afviger fra fremgangsmåden foreskrevet ifølge opfindelsen.

I Eksempel 8 er alkali, hydrogenperoxid og chlorformiat anvendt i det kendte molære forhold, men det foreskrevne 2-ethylhexyl-chlorformiat er anvendt som chlorformiat. I dette tilfælde var polymerisationshastigheden meget langsom, og processen forløb praktisk talt ikke.

I eksemplerne 9 og 10 anvendtes de kendte chloroformiater, og komponenterne anvendtes i det molære forhold foreskrevet for fremgangsmåden i den foreliggende opfindelse. Polymerisationshastigheden var langsom også i dette tilfælde, og processen forløb praktisk talt ikke.

P A T E N T K R A V

Fremgangsmåde til fremstilling af polyvinylchlorid ved polymerisation af vinylchlorid i vandig suspension i nærværelse af et chlorformiat, hydrogenperoxid og alkali, k e n d e t e g n e t ved, at der som chlorformiat anvendes 2-ethylhexyl-chlorformiat, cyclohexyl-chlorformiat eller 2-butoxyethyl-chlorformiat i en mængde på 0,01 til 0,1 vægtdele pr. 100 vægtdele vinylchlorid, hvorhos det molære forhold mellem chlorformiat, hydrogenperoxid og alkali ligger mellem 2:1:3 og 2:1:20, og pH er mindst 10.

Fremdragne publikationer:
