

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 122862

Int. Cl. C 08 f 41/02 kl. 39b⁴-41/02
C 08 f 19/04 39b⁴-19/04

Patentsøknad nr. 153.325 - Inngitt 20.V 1964

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 8.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 23.VIII 1971

Prioritet begjært fra: 20.V 1963 Frankrike,
nr. 935.402

Produits Chimiques Pechiney-Saint Gobain,
67, Boulevard du Chateau, (92) Neuilly-sur-Seine, Frankrike.

Oppfinner: Juliette Gavoret,
5 Avenue d'Eylau, Paris 16e, Frankrike.

Fullmektig: Siv.ing. Karsten B.Halvorsen.

Fremgangsmåte for fremstilling av ekspanderbare perler av
sampolymerer.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for å fremstille ekspanderbare perler av sampolymerer på basis av substituerte eller usubstituert styren, eller på basis av en blanding av et slikt styren og et sampolymeriserbart monomer, ved sampolymerisering i vandig suspensjon av et slikt styren med ett eller flere umettede alifatiske hydrokarboner som er gassformet under normale temperatur- og trykk- forhold, idet minst ett av hydrokarbonene delvis bibeholdes i perlene som drivmiddel for disse.

Det er vel kjent å fremstille ekspanderbare polystyrenperler, i vandig oppløsning, ved å innføre i polymerpartiklene inerte gassformige eller flytende drivmidler under normale trykk- og

122862

temperaturbetingelser.

Det er også kjent å innføre drivmidlet under polymeriseringen av styrenet. Fra det engelske patentskrift nr. 850.634 er det videre kjent å anvende en blanding av C_4 -hydrokarboner som drivmiddel, og å lede dette inn etter at polymeriseringen har pågått i 6 timer ved $90^{\circ}C$. De blandinger som er foretrukket er de blandinger som er kommersielt tilgjengelige og som inneholder umettede hydrokarboner. I henhold til patentskriftet tilsettes styrenet på forhånd ca. 1,2% toluen.

Det har nå vist seg at prosessen går langt raskere i fravær av toluen. Dette medfører store økonomiske fordeler. Under den største delen av prosessen er monomert styren til stede, og det har vist seg at det ikke bare er overflødig, men direkte uheldig, å anvende andre oppløsnings- og/eller svellemidler enn styren.

Foreliggende oppfinnelse går således ut på en fremgangsmåte som angitt ovenfor, hvor det særegne består i at polymeriseringen foretas i fravær av oppløsningsmiddel og/eller annet svellmiddel enn styren.

Blant de substituerte styrener som kan anvendes ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan spesielt nevnes α -metylstyren, etylstyren og klorstyren, og blant sampolymerer: styren-arylnitril, styren-metylmetylacrylat og styren- α -metylstyren.

Umettede alifatiske hydrokarboner som er spesielt egnet for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, omfatter f.eks. buten, propen, butadien og deres halogenerte derivater, særlig fluorerte (så vel som vinylidenhalogenidene) o.l.

Sampolymerene som danner de ekspanderbare perler, kan enten være sampolymerer basert på de nevnte styrener og et av de nevnte hydrokarboner, eller terpolymerer basert på de nevnte styrener og flere hydrokarboner. Disse sampolymerer som inneholder ett eller flere hydrokarboner kan ha en statistisk fordeling, eller de kan ha en fordeling som skriver seg fra blokk-polymerisering,

sekvens-polymerisering eller poded-polymerisering, alt etter de betingelser for temperatur, trykk, polymerisasjonshastighet, o.l., som er karakteristiske for den klassiske teknikk som passer for disse forskjellige sampolymerer. De velges i henhold til oppfinnelsen, i samsvar med de ønskede karakteristikk som allerede er kjent for disse sampolymerer.

I henhold til oppfinnelsen innføres det ene og/eller hvert av de umettede alifatisk hydrokarboner under trykk i reaksjonsmediet når som helst i polymerisasjonstiden, alt etter det sampolymer som ønskes. I en foretrukket utførelsesform for oppfinnelsen innføres disse hydrokarbonene når der allerede foreligger 30 til 90% av det dannede polymer eller det dannede sampolymer basert på styrenet, i vandig suspensjon. Denne innføring kan utføres samtidig eller i flere trinn ved en temperatur som er lavere, lik eller høyere enn smeltepunktet for polymeret. Mengdeforholdene for de anvendte hydrokarboner varierer med det sampolymer som ønskes og ligger fortrinnsvis i området fra 3 til 18 vektprosent i forhold til vekten av styrenet, substituert eller ikke-substituert, eller av dets sampolymerer, og mer fordelaktig mellom 8 og 12 vektprosent, slik at disse hydrokarboner ikke sampolymeres fullstendig og slik at en del av de nevnte hydrokarboner blir tilbake i perlene som er dannet, som drivmiddel for disse.

Det har vist seg at de sampolymer-perler som oppnås i henhold til oppfinnelsen, og som kan ha et høyt innhold av styren og/eller styrenderivater har bemerkelsesverdige egenskaper med hensyn til tilbakeholdelse eller bevaring av det gassformede drivmiddel, uten at det er nødvendig å bruke noe hjelpeoppløsningsmiddel, til forskjell fra de perler som oppnås på vanlig, tidligere kjent måte.

Sampolymeriseringen i vandig suspensjon utføres i alminnelighet i nærvær av en katalysator og et dispergeringsmiddel.

Som katalysator for polymerisasjonen kan det brukes hvilken som helst av de vanlige katalysatorer f.eks. benzoyl-peroksyd, lauroyl-peroksyd, di-tert.-butyl-peroksyd, dicumyl-peroksyd, klorbenzoyl-peroksyder, cumen-hydroperoksyd, alfa-alfa'-azodi-isobutyronitril, o.l. Alle disse katalysatorer kan anvendes hver for seg eller i kombinasjon.

4
122862

Mengdene av katalysatoren som skal anvendes, ligger i området fra 0,1 til 1 og fortrinnsvis fra 0,2 til 0,5 vektprosent i forhold til vekten av det substituerte eller usubstituerte styren, eller av dets sampolymerer.

De dispergeringsmidler som kan tilsettes omfatter kolloidale beskyttelsesmidler og dispergeringsmidler som vanlig anvendes ved suspensjonspolymerisering av styren, hvorav kan nevnes metylcellulose, etylcellulose, polyvinylalkohol, trikalsiumfosfat, kaliumsalter av styren-maleinsyreanhydrid-sampolymerer, idet disse forskjellige dispergeringsmidler anvendes alene eller sammen med hverandre.

Mengdene av dispergeringsmidler bør ligge i området fra 0,01 til 1 vektprosent av den samlede vekt av reaksjonsmediet og fortrinnsvis fra 0,1 til 0,5%, og innføring av dispergeringsmidlet i reaksjonsmediet som kan foretas i ett eller flere trinn.

I en foretrukket utførelsesform for oppfinnelsen, blir det brukt buten-isomer, f.eks. buten-1-, buten-2, isobuten såvel som C_4 -hydrokarbonfraksjoner som inneholder en stor mengde butener, som sammonomer for det substituerte eller usubstituerte styren eller dets sampolymerer.

I dette tilfelle innføres det vann som er nødvendig for suspensjon sammen med den substituerte eller usubstituerte styrenmonomer i autoklaven i mengdemessige forhold varierende fra 10-70 deler styren til 90-30 deler vann og fortrinnsvis fra 40-60 deler styren til 60-40 deler vann.

Til slutt, etter avkjøling av autoklaven, fraskilles de dannede sampolymerperler fra reaksjonsmediet på vilkårlig passende metode. Når det eksempelvis gjelder styren-butensampolymerer har perlene en gjennomsnittlig diameter på mellom 0,5 og 5 mm og vanligvis omtrent 1 mm. De holder seg godt.

De styrensampolymerperler, som er oppnådd ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan ekspanderes på vilkårlig kjent måte, i alt etter deres sammensetning, spesifikke vekt og prosentuale innhold av drivmiddel og så videre, og det kan således fås

ekspanderte styrensam polymerer med en minste spesifikke vekt så lav som ca. 15 kg/m^3 , i det spesielle tilfelle av styren-butensam polymerer. De forandrer seg ikke og kan formes ved skjæring, saging, fresing o.l. Det er klart at det før ekspanderingen kan tilsettes farvestoffer, fyllstoffer, mykningsmidler, stabiliseringsmidler, osv. De følgende eksempler vil vise hvorledes fremgangsmåten kan gjennomføres.

Eksempel 1.

I en autoklav med 500 liters rominnhold og utstyrt med en rører, med et væskeinnløp, et gassinløp og en oppvarmingsanordning ble det innført 200 liter vann, 200 liter styren og 600 g benzoylperoksyd. Det hele ble oppvarmet til 90°C under omrøring, og deretter ble 461 g trikalsiumfosfat og 380 g polyvinylalkohol innført som dispergeringsmidler. Reaksjonsmediet ble holdt på 90°C i 4 timer og deretter ble det tilsatt ytterligere 380 g polyvinylalkohol. Etter oppvarming i 5 timer ved 90°C ble det innført 14,7 kg av en C_4 -hydrokarbonfraksjon som inneholdt 91% butener, ved et trykk av $7,5 \text{ kg/cm}^2$ og i løpet av 15 minutter.

Temperaturen ble holdt på 90°C i 2 timer. Trykket sank herunder fra 10 til $8,2 \text{ kg/cm}^2$.

Deretter ble temperaturen hevet trinnvis fra 90 til 110°C slik at et trykk på 10 kg/cm^2 ikke ble overskredet og temperaturen holdt på 110°C i en time. Temperaturen ble deretter senket langsomt til romtemperatur, og trykket var da $0,5 \text{ kg/cm}^2$. Autoklaven ble så tømt. De perler som var dannet ble skilt fra det flytende reaksjonsmedium ved dekantering og deretter vasket med vann.

Perlene var stort sett kuleformede og størrelsesfordelingen ble bestemt f.eks. ved den franske standard AFNOR X 11501 ved en 80% tilbakeligging på en sikt nr. 30 tilsvarende en maskevidde på 0,80 mm. Når disse perler anbringes i en form vil det ved innvirkning av damp oppnås en ekspandert masse med en spesifikk vekt på 46 kg/m^3 .

122862Eksempel 2.

I en 20 liters autoklav ble det ført inn 4,5 liter vann, 20 g polyvinylalkohol, 4,5 liter styren og 10,5 g benzoylperoksyd. Det ble foretatt oppvarming under omrøring til 90°C og temperaturen ble holdt på 90°C i 5 timer og 30 minutter. Det ble så foretatt kjøling, med nedsettelse av temperaturen til 60°C i løpet av 30 minutter. 405 g buten ble innført under et trykk av 7,5 kg/cm² i løpet av 10 minutter. Temperaturen i reaksjonsmediet ble hevet til 90°C i løpet av 1 time og denne temperaturen opprettholdt i 1 time og 30 minutter.

Temperaturen ble deretter hevet trinnvis til 130°C slik at trykket ikke kom over 10 kg/cm². Temperaturen ble holdt på 130°C i 1 time. Etter avkjøling av de dannede perler ble disse dekantert av og den granulometriske prøve viste en tilbaketillegging på 100% i en sikt nr. 30. Når disse perlene blir anbragt i en form ble det ved innvirkning av damp oppnådd en ekspandert masse med en spesifikk vekt på 44 kg/m³.

Eksempel 3.

Fremgangsmåten i eksempel 2 ble gjentatt, men temperaturen ble holdt på 90°C i 7 timer. Deretter ble det innført 405 g buten ved 90°C under et trykk av 7,5 kg/cm² i løpet av 10 minutter. Temperaturen ble deretter hevet trinnvis til 130°C slik at trykket ikke oversteg 10 kg/cm² og temperaturen ble holdt på 130°C i en time. Perlene viste, etter dekantering, en tilbaketillegging på 87% i sikt nr. 30 og den ekspanderte masse som ble oppnådd med disse perler hadde en spesifikk vekt på 50 kg/m³.

Eksempel 4.

Under anvendelse av det samme apparat som i eksempel 1 ble det ført inn 280 liter vann, 92 liter styren, 28 liter akrylnitril, 600 g laurolylperoksyd, og 2000 g polyvinylalkohol. Det ble foretatt oppvarming til 70°C under omrøring og denne temperatur ble holdt i 4 timer. Deretter ble det ført inn 9,6 kg buten under et trykk på 7,5 kg/cm². Suspensjonen ble holdt ved 70°C i 1 time

og deretter ved 90°C i 1 time, og til slutt ved 110°C i 1 time. De oppnådde perler viste en tilbakeligging på 90% i en sikt nr. 30. En ekspandert masse fremstilt av disse perlene hadde en spesifikk vekt på 30 kg/m³.

Eksempel 5.

I en 500 liters autoklav ble det ført inn 200 liter vann, 190 liter styren, 10 liter butadien, 500 g benzoylperoksyd og 2000 g polyvinylalkohol. Blandingen ble oppvarmet til 90°C i 5 timer og 30 minutter under omrøring, og deretter ble det ført inn 20 kg buten under et trykk av 8 kg/cm². Det ble igjen foretatt oppvarming til 90°C i 2 timer, deretter til 100°C i 1 time, til 110°C i 1 time og til 120°C i 1 time. De oppnådde perler viste en tilbakeligging på 85% i en sikt nr. 30. En ekspandert masse fremstilt fra disse perler hadde en spesifikk vekt på 20 kg/m³.

PATENTKRAV.

Fremgangsmåte for fremstilling av ekspanderbare perler av sampolymerer på basis av substituert eller usubstituert styren, eller på basis av en blanding av et slikt styren og et sampolymeriserbart monomer, ved sampolymerisering i vandig suspensjon av et slikt styren med ett eller flere umettede alifatiske hydrokarboner som er gassformet under normale temperatur- og trykkforhold, idet minst ett av hydrokarbonene delvis bibeholdes i perlene som drivmiddel for disse, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeriseringen foretas i fravær av oppløsningsmiddel og/eller annet svelle-middel enn styren.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 96.171 (39b-22/06)

Britisk patent nr. 687.398 807.237 og 850.634

Fransk patent nr. 1 168.334 + 1^{re} Addition (nr 76.020) begge 39d-31)

U.S.patent nr. 3.088.925 (260-2.5)