



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **310360**

(13) B1

(51) Int Cl<sup>7</sup> C 08 F 2/06, 20/14

## Patentstyret

|                    |            |                        |       |
|--------------------|------------|------------------------|-------|
| (21) Søknadsnr     | 19970247   | (86) Int. inng. dag og |       |
| (22) Inng. dag     | 1997.01.20 | søknadsnummer          |       |
| (24) Løpedag       | 1997.01.20 | (85) Videreføringsdag  |       |
| (41) Alm. tilgj.   | 1998.07.21 | (30) Prioritet         | Ingen |
| (45) Meddelet dato | 2001.06.25 |                        |       |

|                  |                                               |
|------------------|-----------------------------------------------|
| (71) Patenthaver | Norsk Hydro ASA, 0240 Oslo, NO                |
| (72) Oppfinner   | Bård Sæthre, 3942 Porsgrunn, NO               |
|                  | Steinar Pedersen, Skien, NO                   |
| (74) Fullmektig  | Rita Lillegraven - Norsk Hydro ASA, 0240 Oslo |

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for fremstilling av selvaktiverede polymerpartikler med en smal størrelsesfordeling

(56) **Anførte publikasjoner** CANADA JOURNAL OF CHEMISTRY, VOL. 63, 1985, KAR P. LOK ET AL, "PARTICLE SIZE CONTROL IN DISPERSION POLYMERIZATION OF POLYSTYRENE"  
EP A 743382, EP A 212980, NO A 961625, DE A 1965740, DE A 2304847, US 4141806

(57) **Sammendrag**

Fremstilling av aktiverede polymerpartikler av vinyl monomere med en smal størrelsesfordeling etter en spesiell presipiteringspolymerisasjon i et polart organisk medium eventuelt i et organisk polart medium blandet med vann. Mediet kjennetegnes ved at det er et godt løsningsmiddel for monomeren og et dårlig løsningsmiddel for polymeren. Polymerisasjonen utføres med en temperaturprofil som øker omsetningshastigheten, reduserer partikkelfordelingen og gir en spredning på kjedelengdefordelingen. Metoden for fremstillingen av partiklene gir også en økt frihetsgrad når det gjelder å fremstille partikler med en bestemt partikkelstørrelse på en gitt omsetningstid. Partiklene, som kan være kryssbundne, kan også aktiveres enten med en aktiv gruppe gjennom kopolymerisasjon eller ved grafting-reaksjoner i et sent stadium av polymerisasjonen eller i et etterbehandlingstrinn. For lettere å anvende partiklene som seed ved en polymerisasjon med vinylmonomere innebærer oppfinnelsen at partiklene inneholder en fraksjon molekyler med kortere kjedelengder og eventuelt rester av en oljeløselig initiator.

5

- Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av aktiverte
- 10 polymer- partikler med en smal størrelsesfordeling i området 0.5-15  $\mu\text{m}$  ved fri radikal polymerisasjon av vinyl monomer(e) som er godt løselig i polymerisasjonsmediet mens polymeren presipiterer ut med påfølgende nukleering av partikler.
- 15 Det er et økende behov for små polymerpartikler med smal størrelsesfordeling innen kromatografi, biologisk separasjon, katalysatorfremstilling, bærere for katalysatorer, immunoassays, peptidsyntese, pulverlakker, tonere, avstandsgivere, viskositets modifikatorer, glans modifikator, ionebyttere og i flere andre områder. De små polymerpartiklene kan også benyttes som seed i
- 20 fremstillingen av større partikler av vinyl monomere eller harpikser. Seeden kan da utgjøre bare en liten del av total partikkelen slik at egenskapene kan være totalt forskjellige fra utgangspartikkelen. Anvendelses- områdene til partiklene økes betraktelig med funksjonalisering med funksjonelle grupper som i seg selv gir de spesielle egenskapene eller som kan benyttes videre som koblingssteder
- 25 av andre grupper/forbindelser.

#### Bakgrunn for oppfinnelsen

- Med små polymerpartikler menes partikler i størrelsesområdet 0.5 til 15
- 30 mikrometer. Monodisperse partikler betyr at samtlige partikler har identisk størrelse. Siden slike systemer har homogene egenskaper kan dette for enkelte anvendelser være fordelaktig, men i de fleste tilfeller er det tilstrekkelig å ha en smal fordeling, for eksempel med en variasjonskoeffisient, C.V., i området 5-25%.

Konvensjonelle partikler fremstilles ved suspensjonspolymerisasjon, emulsjonspolymerisasjon, seed-polymerisasjon, aktivert seed polymerisasjon, dispersjonspolymerisasjon og beslektede teknikker.

- 5 Suspensjonspolymerisasjon resulterer i partikler med en bred størrelsesfordeling, ofte 10 til 200 mikrometer, noe som gjør det nødvendig å klassifisere partiklene og ta ut den ønskede fraksjonen som dermed i regelen kun oppnås i et lite utbytte. I vanlig emulsjonspolymerisasjon fremstilles som oftest partikler med diameter i området 0.1 til 1 mikron, og det er ikke vanlig å lage større partikler enn
- 10 1 mikron med denne teknikken. I norsk patent søknad nr. 139410 beskrives en såkalt to-trinns svelle-teknikk, aktivert svelling, og påfølgende polymerisasjon som muliggjør fremstilling av monodisperse partikler i et bredt størrelsesområde. Ulempen med denne teknikken er at hvert svelle trinn er svært tidkrevende. Dette skyldes den lange tiden det tar å dispergere svellingsreagensen i vann og
- 15 transportere den gjennom vannfasen og inn i partiklene som skal vokse. Dersom ikke alt svelles inn og dråper blir igjen i vannfasen resulterer det i store polymerpartikler som må fjernes fra hovedproduktet før bruk.

- Dispersjonspolymerisasjon (presipiteringspolymerisasjon) kan ses på som en
- 20 spesiell type utfellingspolymerisasjon og var fra starten av ment som et alternativ til tradisjonell emulsjons-polymerisasjon. Typiske komponenter som inngår i en dispersjons- polymerisasjonsprosess er monomer(er), initiator, sterisk stabilisator, eventuelt også en ko-stabilisator og et medium der disse komponentene er godt løslige. Typiske dispersjonspolymerisasjoner blir utført i ikke polare organiske
- 25 medier som hydrokarboner. I den senere tid er det også tatt i bruk polare medier som alkoholer, blandinger av alkoholer, vann og etere. Polymeren som dannes, mest vanlig med fri radikal eller anionisk polymerisasjon, er imidlertid uløselig i mediet og blir stabilisert mot koagulering med den steriske stabilisatoren.
- Grunnen til at det dannes partikler med en smal fordeling med denne
- 30 polymerisasjonsteknikken er ikke fullstendig kartlagt. Enkelte forklaringer er imidlertid gitt (f.eks K.E. Barrett, Br. Polym. J., 5, 259, 1973 og E. Shen et al., J. of Pol. Sci., 32, 1087, 1994).

Parametre for å styre partikkelstørrelsen i et dispersjonspolymerisasjons system er polymerisasjonsmediet, polymerisasjonstemperaturen, initiator type og konsentrasjon, stabilisator type og konsentrasjon og monomer type og konsentrasjonen. Når løsligheten av oligomer/polymer molekylet øker i mediet vil kjedelengden før presipitering øke. Størrelsen på partiklene som dannes vil dermed øke. Løsligheten av oligomer/polymer molekylene øker også med økende temperatur. Kjedelengden hvorved molekylene presipiterer ut vil dermed øke. Konsentrasjonen av radikaler vil også øke med en økende temperatur med følge av økt dekomponeringshastighet av initiatoren. Økt radikal konsentrasjon medfører at hastigheten hvorved kjeder presipiterer ut øker. Samtidig vil adsorpsjonen av stabilisator på presipiterte/agglomererte partikler avta på grunn av økt løslighet av stabiliseringsmiddel i mediet. Ved økende initiatorkonsentrasjon øker radikal konsentrasjonen og dermed også hastigheten hvorved oligomer/polymer kjeder presipiterer ut. Siden adsorpsjonen av stabilisator er sen medfører øket aggrergering at større partikler dannes. Med samme bakgrunn gir initiatorer med en kortere halveringstid større partikler enn initiatorer med lengre halveringstider. Økende stabilisator konsentrasjon øker både hastigheten hvorved stabilisator adsorberes på partiklene og viskositeten av mediet. Begge deler nedsetter størrelsen på partiklene som dannes. Økende molvekt på stabilisatoren øker viskositeten på mediet og nedsetter dermed partikkelstørrelsen. Økende monomer konsentrasjonen øker oftest løsligheten av oligomer/polymer molekylene i mediet og partikkelstørrelsen øker.

En av ulempene ved dispersjonspolymerisasjon er at reaksjonene tradisjonelt tar meget lang tid. I Shen et al. (Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry, Vol 31, 1393-1402, 1993) rapporteres det om polymerisasjonstider på 48 timer ved fremstilling av PMMA-partikler. Grunnen til den lange tiden er at temperaturen har en avgjørende betydning på størrelsen av partiklene som dannes. En høyere temperatur for øket polymerisasjonshastighet gir samtidig øket mengde fri radikaler og øket løselighet av oligomer/polymer. Med dette øker også partikkelstørrelsen og tendensen til at partikkelfordelingen blir bredere.

Ingen av de nevnte referanser løser problemet med å fremstille polymerpartikler som på en enkel måte er funksjonaliserte, dvs som inneholder en kjemisk

funksjonalitet eller stoffer som gjør at en direkte kan benytte partiklene for spesielle anvendelser og videre modifiseringer. Referansene gir heller ikke noe komplett løsning på hvordan de organiske mediene skal resirkuleres for gjennbruk. Med de store mengder av løsningsmiddel og stabilisator som benyttes

5 i dispersjonspolymerisasjonsprosessen er dette både ut fra et økonomisk og miljømessig synspunkt lite fordelaktig. Shen et al. dekanterte fra partiklene og benyttet etter å ha korrigert for uomsatt monomer og udekomponert initiativ, reaksjonsmediet om igjen. Dette ble rapportert utført tre ganger bare med en svak økning i partikkeldiameteren. Det at problemet med gjennbruk ikke er totalt løst

10 sammen med den ufordelaktige lange syklustiden for fremstilling gjør de beskrevne metodene ugunstige å benytte i praktiske anvendelser som f.eks i industriell produksjon.

#### Kommersiell utnyttelse av dispersjonspolymerisasjon

15 (presipiteringspolymerisasjon) i polare organiske medier krever en kortere polymerisasjonstid enn det som tradisjonelt har vært beskrevet. Det viste seg overraskende nok mulig å benytte en ønsket temperatur, mest fordelaktig lavere enn gjennomsnittlig polymerisasjonstemperatur i prosessen, ved start av polymerisasjonen (under utfellingen/dannelsen av partiklene) til å styre størrelsen

20 av partiklene, for deretter å øke temperaturen for å oppnå tilfredstillende omsetningshastighet uten at dette medførte en ugunstig størrelse og fordeling på partiklene fremstilt. Reaksjonstiden kunne dermed reduseres for forsøk med metylmetakrylat som til ca. 90% omsetning tidligere tok rundt 48 timer til tider på rundt 10 timer. Dette gjør den nye prosessen mer fleksibel enn det som tidligere

25 er rapportert. I tillegg medfører oppfinnelsen at det er mulig å anvende en varierende initiativ- konsentrasjon for fremstilling av en bestemt partikkelstørrelse uten at andre prosessparametre enn temperaturen varieres.

En annen fordel med oppfinnelsen er at molvekten på polymerkjedene i partiklene

30 med denne måten å regulere temperaturen på kan styres. Kjedelengden for både metylmetakrylat, MMA, styren og andre vinyl monomere vil ofte til en stor grad være avhengig av initiativ konsentrasjonen og polymerisasjonstemperaturen. Molvekt og molvektfordeling har igjen en avgjørende betydning for svelling av partiklene siden økende fraksjoner av lavmolekylære kjeder i partiklene vil

aktivere videre svelling da dette blir mer termodynamisk gunstig. Partiklene blir dermed mer anvendelige for videre modifiseringer og som seed i en påfølgende polymerisasjonsprosess.

- 5 Oppfinnelsen oppnås slik det er definert i de vedlagte kravene, og for øvrig slik det er nærmere beskrevet i den etterfølgende beskrivelsen.

Fremgangsmåten for fremstilling av aktiverte polymerpartikler med en smal størrelsesfordeling ifølge oppfinnelsen er karakterisert ved at det anvendes en  
10 varierende initiatorkonsentrasjon for å fremstille en bestemt partikkelstørrelse, ved lavere enn gjennomsnittlig polymerisasjonstemperatur, og at temperaturen, etter at antall partikler er konstant, gradvis økes slik at det dannes en fraksjon molekyler med en lavere molekylvekt.

- 15 Denne nye metoden for å fremstille polymer partikler med en gitt størrelse, gjennom- snittlig molekylvekt og molekylvektsfordeling med en tilfredstillende omsetningshastighet under polymeriseringen gir i prinsippet ingen begrensninger når det gjelder valg av monomer eller monomer sammensetning, løsningsmiddel, stabilisator eller initiator. Eksemplene er basert på polymeriseringen av  
20 metylmetakrylat og styren som hovedmonomer i et polart organisk medium da dette for tiden er mest interessant sett fra et teknisk/økonomisk synspunkt.

Det er også mulig å benytte en kjedeoverfører for å videre øke fraksjonen av lavmolekylær polymere i partiklene. Det ble funnet mulig å tilsette en  
25 kjedeoverfører mot slutten av polymerisasjonen uten at dette påvirket partikkelstørrelse og partikkelfordeling. Som kjedeoverfører kan benyttes de tradisjonelt kjente for fri-radikalpolymerisasjon av den anvendte vinyl monomeren, med svovelholdige forbindelser såsom 2-etylheksylthioglykolat og butylmerkaptan som er mest foretrukket for henholdsvis metylmetakrylat og styren.

30

For å forbedre lønnsomhet og miljø bør reaksjonsmediet i en dispersjons- polymerisasjons- prosess resirkuleres. Antall ganger mediet kan benyttes før det er nødvendig med separasjonsprosesser eller destruksjon er til en viss grad avhengig av omsetningen i prosessen. Lav og varierende omsetning medfører

varierende oppkonsentrering av initiator og monomer. Begge disse komponentene påvirker dannelsen og veksten av partiklene og repeterbarheten fra batch til batch avtar. Temperaturprofil gjennom polymerisasjonen øker omsetningen og variasjonene fra batch til batch blir mindre. For å øke

5 repeterbarheten ved gjennbruk av medium ble det i tillegg til å korrigere for rest monomer og initiator i resirkulert medium funnet fordelaktig å måle og korrigere for stabilisator mengden. På denne måten ble det funnet mulig å øke antall resirkuleringer uten at partikkel størrelse og fordeling ble påvirket. En enkel og fordelaktig metode for å bestemme stabilisator konsentrasjonen er å måle

10 elektrisk konduktivitet på mediet. En annen metode er titrering, enten på en aktiv gruppe i stabilisatoren eller mediumets overflatespenning.

Et annet problem ved kommersiell utnyttelse av dispersjonspolymerisasjon er at det oppstår temperaturgradienter ved dosering av initiator. Dette gir igjen en

15 bredere fordeling på partiklene. Problemet med inhomogenitet blir større jo større reaktoren er siden reaksjonsvolum delt på reaktorens kjøleflate øker ved oppskalering. Høy røreintensitet under hele polymerisasjonen er lite fordelaktig da en kan få et ustabilt system med koagulering. Økende røring kun under dosering av initiator og eventuelt andre kjemikalier reduserer denne inhomogeniteten og

20 det ble funnet at partikkelfordelingen ble smalere. Det ble også funnet fordelaktig å forvarme initiatorløsningen til mest fordelaktig rett i underkant av initiatorens selvakselererende dekomponerings temperatur, SADT- temperaturen, rett før dosering til reaktor. Dette reduserer også temperaturgradientene i polymerisasjonssystemet ved og rett etter dosering og partikkelfordelingen blir

25 smalere.

Den mest anvendte inititoren ved polymerisering i et dispersjonssystem med polare medier er azo-initiatorer med 2,2-Azobis(isobutyronitril), AIBN, som den mest foretrukne. Denne type initiatorer avgir nitrogen gass ved dekomponering.

30 Dette er ikke alltid ønskelig og kan også i anvendelse av produktet, partiklene, ha negative effekter hvis ikke rest initiator fjernes. Det er derfor for enkelte applikasjoner funnet fordelaktig å benytte andre typer initiatorer.

Det ble for oppfinnelsen funnet mulig å benytte oljeløslige peroksider som diacylperoksidene, didecanoylperoksid og dioktanoylperoksid ved polymerisering i polare medium. Disse peroksidene er relativt termisk stabile ved de aktuelle polymerisasjonstemperaturer og overraskende ble det funnet at det kun er  
5 nødvendig å benytte endel av initiatoren tilsatt ved fremstillingen av partiklene. Det er dermed mulig å fremstille partikler som er funksjonalisert med en initiator ved dispersjonspolymerisasjon uten å ta i bruk noen etterinnsvelling. Ikke dekomponert initiator vil ved avsluttet polymerisasjon foreligge svellet inn i partiklene og i reaksjonsmediet. Fordelingen vil avhenge av løseligheten av  
10 initiatoren i reaksjonsmediet kontra i partiklene.

Siden løseligheten av de oljeløselige peroksidene er dårligere i vann enn i polare organiske medier vil en gradvis tilsats av vann øke fraksjonen av initiator i partiklene. Partikler funksjonalisert med initiator er meget gunstig å benytte som  
15 seed for videre fremstilling av partikler fra vinyl monomere. Ved filtrering, eventuelt dekantering og vasking med vann kan partiklene først tas over i et vandig medium. For å lette innsvellingen av monomer og reaksjonshastigheten i det andre trinnet er det ofte fordelaktig å vaske partiklene godt siden den steriske stabilisatoren kan ha en tendens til å senke/hindre inndiffunderingen av monomer.  
20 For å øke dekomponeringshastigheten av peroksidet i dette andre trinnet kan det benyttes et redokssystem, f.eks askorbinsyre i kombinasjon med kobberioner. I norsk patentsøknad 961625 (Norsk Hydro) beskrives anvendelse av dispersjonspolymerisasjon for fremstilling av seedpartikler som etter denne metoden benyttes til produksjon av spesielle PVC partikler.

25

For å gjøre partiklene kjemikalieresistente og å øke temperaturstabiliteten er partiklene blitt kryssbundet. For metylmetakrylat, MMA, er det mest fordelaktig å benytte flerfunksjonelle akrylater som f.eks etylen glycol dimetakrylat, EGDMA, eller allyl metakrylat, ALMA mens det for styren er fordelaktig å benytte  
30 divinylbensen, DVB. Typisk konsentrasjon for kryssbindingsreagenset er 0.1-0.5% på den monofunksjonelle monomerkonsentrasjonen. Ved å kryssbinde partiklene er det også mulig å bygge opp kjerne/skall partikler ved å ha en høy andel kryssbinder i start monomer blanding og deretter tilsette den monofunksjonelle

monomer. Etterdoseringen av monomer kan også gjøres som en separat seed polymerisasjon som beskrevet over.

For å funksjonalisere polymetakrylat, PMMA, partiklene med en funksjonell gruppe er metylmetakrylat, eventuelt i kombinasjon med en flerfunksjonell akrylat, blitt kopolymerisert med glycidyl metakrylat, GMA. Dette kan gjøres ved å tilsette vinyl monomeren med en aktiv gruppe fra start polymerisasjon eller senere i prosessen alt etter hvilke egenskaper som ønskes for partiklene. Motsvarende ble det funnet ved fremstilling av MMA-GMA kopolymer en økende molvekt med økende fraksjon GMA.

Oppfinnelsen viser også at komonomere kan benyttes til å styre molvekten til den dannede polymeren i et dispersjonspolymerisasjonssystem siden løsligheten til dannet polymer oligomer i mediet forandres. I motsetning til hva som er vanlig i tradisjonelle polymerisasjonsmetoder for partikkelfremstilling ble det funnet at molvekten av MMA/EGDMA kopolymer reduseres ved økende tilsats av EGDMA selv om EGDMA er flerfunksjonell og vil virke som en kryssbinder i kopolymeren.

PMMA partiklene kan også transamidiseres med avspaltning av metanol ved tilsats av  $\text{NH}_3$  i et avsluttende stadium av polymerisasjonsprosessen. Dette er en relativt langsom prosess og det er fordelaktig å heve temperaturen og da eventuelt også trykket. Ammoniakk kan være løst i et organisk medium eller i vann. Siden polymerisasjons- medium eventuelt blandet med et polart medium som vann ikke vil svelle partiklene i større grad vil amidiseringen bare skje på partikklenes ytre lag. Skal en få transamidisering gjennom hele partikkelmatriksen må partiklene svelles med et egnet løsningsmiddel. Ammoniakk gir primære amider ved reaksjon med ester gruppen i metylmetakrylat og det vil ikke dannes kryssbindinger. For å få en homogen fordeling av amid gruppene i partiklene vil det være mer fordelaktig å kopolymerisere MMA med foreksempel akrylamid.

Eksempler

Maksimal partikkelsvelling ble målt ved at partikler (1 g) ble tilsatt en varierende mengde homogenisert løsning bestående av organisk forbindelse (5 g), vann (10g) og natriumlaurylsulfat (0.01 g). Midlere vekt og antall molvekt ( $M_w$  og  $M_n$ ) ble bestemt med GPC analyser i tetrahydrofuran med polystyren som standard. Omsetningen i prosessen ble bestemt gravimetrisk.

## 10 A1 Standard polymetylmetakrylat, PMMA, partikler

Det ble utført polymerisasjon av metylmetakrylat, MMA, i metanol med poly(vinyl pyrrolidon), PVP, med  $M_w=40.000$  som sterisk stabilisator. Initiator var 2,2-azobis(isobutyronitril), AIBN. 2-etylheksylthioglykolat, ETG, ble tilsatt fra start eller ved et gitt tidspunkt under polymerisasjonen for å fremstille en fraksjon lavmolekylært materiale.

| Materialer | Vekt%   |
|------------|---------|
| 20 MMA     | 10-15   |
| Metanol    | 80-85   |
| PVP K30    | 2.5-5.0 |
| AIBN       | 0.1-0.4 |
| ETG        | 0-0.06  |

25

Avhengig av eksakt resept benyttet ble det fremstilt partikler i størrelsesområdet 1-14  $\mu\text{m}$  med en smal fordeling. Da kjedoverfører ble benyttet fra start ble fordelingen bredere.

## 30 A 1.1

En løsning av PVP K30 (10.00 g) i metanol (175.75 g) ble tilsatt reaktor (500 ml) og blandingen ble kokt under  $N_2$  atmosfære i 1 time. Blanding ble avkjølt til 55°C før tilsats av metylmetakrylat (25.00 g). En blanding av ETG (0.15 g), AIBN

(0.30 g) og metanol (39.00 g) ble tilsatt da temperaturen var stabil 55°C.

Polymerisasjonen ble gjennomført på 48 timer. Det ble oppnådd sfæriske partikler med en diameter på 12.5 µm med en fraksjon av partikler på 4µm.

#### 5 A 1.2

En løsning av PVP K30 (93.75 g) i metanol (2636.25 g) ble tilsatt reaktor (5.00 l) og blandingen ble kokt under N<sub>2</sub> atmosfære i 1 time og en rørehastighet på 50 rpm. Blandingen ble avkjølt til 54.0°C før tilsats av metylmetakrylat (375.00 g). En blanding av AIBN (9.00 g) og metanol (585.00 g) forvarmet til 30°C ble tilsatt ved stabil temperatur i reaktoren på 54.0°C. Under tilsatsen ble rørerhastigheten satt opp til 200 rpm. Total polymerisasjonstid var 48 timer og en omsetning på 94% ble oppnådd. Det ble fremstilt sfæriske partikler med en smal fordeling og en diameter på 8 µm. Gjennomsnittelig molvekt ble funnet til å være:  $M_w=78940$  og  $M_n=25286$ . Svellingsgraden på volum i en 1,2-diklorethan-vann emulsjon ble bestemt til å være ca. 80 ganger.

#### A 1.3

En løsning av PVP K30 (93.75 g) i metanol (2636.25 g) ble tilsatt reaktor (5.00 l) og blandingen ble kokt under N<sub>2</sub> atmosfære i 1 time og en rørehastighet på 50 rpm. Blandingen ble avkjølt til 54.0°C før tilsats av metylmetakrylat (375.00 g). En blanding av AIBN (9.00 g) og metanol (585.00 g) forvarmet til 30°C ble tilsatt ved stabil temperatur i reaktoren på 54.0°C. Under tilsatsen ble rørerhastigheten satt opp til 200 rpm. Etter 3 timers polymerisasjon ble temperaturen gradvis over en 3 timers periode øket til 60.0°C. Total polymerisasjonstid var 10 timer og en omsetningen på 91% ble oppnådd. Det ble fremstilt sfæriske partikler med en smal fordeling og en diameter på 8 µm. Gjennomsnittlig molvekt ble funnet til å være:  $M_w=54220$  og  $M_n=18904$ . Svellingsgraden på volum i en finfordelt 1,2-diklorethan-vann emulsjon ble bestemt til å være over 100 ganger.

#### 30 A 1.4

En løsning av PVP K30 (93.75 g) i metanol (2636.25 g) ble tilsatt reaktor (5.00 l) og blandingen ble kokt under N<sub>2</sub> atmosfære i 1 time og en rørehastighet på 50 rpm. Blandingen ble avkjølt til 51.5°C før tilsats av metylmetakrylat (375.00 g). En

blanding av AIBN (11.20 g) og metanol (585.00 g) forvarmet til 30°C ble tilsatt ved stabil temperatur i reaktoren på 51.5°C. Under tilsatsen ble rørerhastigheten satt opp til 200 rpm. Etter 3 timers polymerisasjon ble temperaturen gradvis over en 3 timers periode øket til 60.0°C. Total polymerisasjonstid var 10 timer og en omsetning på 94% ble oppnådd. Det ble fremstilt sfæriske partikler med en smal fordeling og en diameter på 8 µm. Gjennomsnittlig molvekt ble funnet til å være:  $M_w=44519$  og  $M_n=11883$ . Svellingsgraden på volum i en finfordelt 1,2-diklorethan-vann emulsjon ble bestemt til å være over 100 ganger.

#### 10 A 1.5

Tilsvarende som eksempel A 1.3 men etter 7 timers polymerisasjon ble det meget sakte tilsatt en blanding av ETG (2.00 g) og metanol (75.00 g). Total polymerisasjonstid var 10 timer og omsetningen var 92%. Det ble oppnådd sfæriske partikler med en smal fordeling og en diameter på 8 µm.

15 Gjennomsnittelig molvekt ble funnet til å være:  $M_w=52891$  og  $M_n=17106$ .

### A 2 Didecanoylperoksid funksjonaliserte PMMA-partikler

#### 20 A 2.1

En løsning av polyvinylpyrrolidon, PVP K-30, (93.75 g) i metanol (2635.00 g) ble tilsatt en reaktor (5.00 l) og blandingen ble kokt under  $N_2$  atmosfære i 1 time og en rørehastighet på 50 rpm. Blandingen ble avkjølt til 55°C før tilsats av metylmetakrylat, MMA, (375 g). Da temperaturen var stabil ved 55°C ble det tilsatt en blanding forvarmet til 30°C av didecanoylperoksid (18.77 g) og metanol (585 g). Under tilsatsen ble rørerhastigheten satt opp til 200 rpm. Polymerisasjonen ble avsluttet etter 24 timer med en omsetning av MMA på 90%. De fremstilte partiklene hadde en diameter på 8 µm.

#### 30 A 2.2

En løsning av polyvinylpyrrolidon, PVP K-30, (4.725 kg) i metanol (117.2 kg) ble tilsatt en reaktor (250.00 l) og blandingen ble kokt under  $N_2$  atmosfære i 1 time. Blandingen ble avkjølt til 55.0°C før tilsats av metylmetakrylat, MMA, (18.900 kg).

Temperaturen ble satt til 54.0°C og da den var stabil ble det tilsatt en blanding av didecanoylperoksid (1.892 kg) og metanol (45.45 kg). Rørehastigheten ble holdt konstant under doseringen. Temperaturen i reaktoren ble holdt konstant på 54°C. Polymerisasjonen ble avsluttet etter 20 timer med en omsetning av MMA på 5 87%. De fremstilte partiklene hadde en tilnærmet bidispers fordeling med diameter på 5 og 13 µm.

### A 2.3

En løsning av polyvinylpyrrolidon, PVP K-30, (4.725 kg) i metanol (117.2 kg) ble 10 tilsatt en reaktor (250.00 l) og blandingen ble kokt under N<sub>2</sub> atmosfære i 1 time. Blandingen ble avkjølt til 53.0°C før tilsats av metylmetakrylat, MMA, (18.900 kg). Da temperaturen var stabil 50.0°C ble det tilsatt en blanding forvarmet til 31.6 °C av didecanoylperoksid (1.892 kg) og metanol (45.45 kg). Rørehastigheten ble under doseringen øket fra 60 til 120 rpm. Temperaturen i reaktoren ble etter 2 15 timer gradvis øket over en 2 timers periode til 60°C. Polymerisasjonen ble avsluttet etter 10 timer med en omsetning av MMA på 89%. De fremstilte partiklene hadde en diameter på 6 µm. Partiklene bestod av 1.1 vekt% didecanoylperoksid. Etter vakuum destillasjon med kontinuerlig tilsats av vann øket innholdet til 4.3 vekt%.

20

## A3 Epoxy funksjonaliserte PMMA-partikler

### A 3.1

25 En løsning av PVP K30 (93.75 g) i metanol (2636.25 g) ble tilsatt en reaktor (5.00 l) og blandingen ble kokt under N<sub>2</sub> atmosfære i 1 time og en rørehastighet på 50 rpm. Blandingen ble avkjølt til 53.0°C før tilsats av metylmetakrylat (337.50 g) og glycidylmetakrylat (37.50 g). En blanding av AIBN (9.00 g) og metanol (585.00 g) forvarmet til 30°C ble tilsatt ved stabil temperatur i reaktoren på 53.0°C. Under 30 tilsatsen ble rørerhastigheten satt opp til 200 rpm. Etter 3 timers polymerisasjon ble temperaturen gradvis over en 3 timers periode øket til 60.0°C. Total polymerisasjonstid var 10 timer og en omsetningen på 93% ble oppnådd. Det ble fremstilt sfæriske partikler med en smal fordeling og en diameter på 5 µm.

Konsentrasjonen av epoxy-grupper ble målt til å være 0.616 mmol/g partikler.

Gjennomsnittelig molvekt ble funnet til å være:  $M_w=111090$  og  $M_n=34376$ .

## 5 A4 Kryssbundne PMMA-partikler

### A 4.1

En løsning av PVP K30 (93.75 g) i metanol (2636.25 g) ble tilsatt en reaktor (5.00 l) og blandingen ble kokt under  $N_2$  atmosfære i 1 time og en rørehastighet på 50 rpm. Blandingen ble avkjølt til 53.0°C før tilsats av monomer blandingen metylmetakrylat (375.00 g) og etylenglycoldimetakrylat (0.750 g). En blanding av AIBN (9.00 g) og metanol (585.00 g) forvarmet til 30°C ble tilsatt ved stabil temperatur i reaktoren på 53.0°C. Under tilsatsen ble rørehastigheten satt opp til 200 rpm. Ettter 3 timers polymerisasjon ble temperaturen gradvis over en 3 timers periode øket til 60.0°C. Total polymerisasjonstid var 10 timer og en omsetningen på 91% ble oppnådd. Det ble fremstilt sfæriske partikler med en smal fordeling og en diameter på 8  $\mu m$ .

### A 4.2

En løsning av PVP K30 (93.75 g) i metanol (2636.25 g) ble tilsatt en reaktor (5.00 l) og blandingen ble kokt under  $N_2$  atmosfære i 1 time og en rørehastighet på 50 rpm. Blandingen ble avkjølt til 53.0°C før tilsats av monomer blandingen metylmetakrylat (356.20 g), glycidylmetakrylat (18.75 g) og etylenglycoldimatakrylat (0.375 g). En blanding av AIBN (9.00 g) og metanol (585.00 g) forvarmet til 30°C ble tilsatt ved stabil temperatur i reaktoren på 53.0°C. Under tilsatsen ble rørehastigheten satt opp til 200 rpm. Ettter 3 timers polymerisasjon ble temperaturen gradvis over en 3 timers periode øket til 60.0°C. Total polymerisasjonstid var 10 timer og en omsetning på 93% ble oppnådd. Det ble fremstilt sfæriske partikler med en smal fordeling og en diameter på 5  $\mu m$ .

Konsentrasjonen av epoxy-grupper ble målt til å være 0.319 mmol/g partikler. Gjennomsnittlig molvekt ble funnet til å være:  $M_w=93003$  og  $M_n=29110$ .

## A5 Amid funksjonaliserte PMMA-partikler

### A 5.1

Tilsvarende som i eksempel A 4.1. Etter 10 timer ble det tilsatt 25% vanndig

- 5  $\text{NH}_3$ -løsning (2.00 l) og transamidiseringen av metylesterfunksjonen i partiklene til metakrylamid ble utført ved 64°C i 10 timer.

## A6 Polymerisasjon med didecanoyl funksjonaliserte PMMA partikler

10

Seed partikler fra eksempel A 2.3 (6  $\mu\text{m}$ , 7.50 g), natriumlaurylsulfat (0.25 g), kaliumjodid (0.19 g), metylhydroksylpropylcellulose løst i destillert vann (2.00 g/l, 1.00 g), kobbersulfatpentahydrat (2.00 mg) og vann (630.40 g) ble tilsatt en reaktor (1.10 l). Etter evakuering ble det tilsatt vinyl klorid monomer, VCM, (40 ml) som fikk svulle inn 1 time ved 20°C. Temperaturen ble øket til 60°C og VCM (130 ml) ble i 6 timer dosert kontinuerlig med en stempel pumpe. For å regulere polymerisasjonshastigheten ble det dosert en løsning av askorbinsyre (4.00 g/l, 2.00 ml). Reaksjonen ble kjørt til 2.5 bar trykkfall. Det ble fremstilt partikler med en smal partikkelfordeling og diameter på 14  $\mu\text{m}$ .

20

## A7 Standard polystyren partikler

### A 7.1

- 25 En løsning av PVP K30 (2.64 g) i etanol (700 g) ble tilsatt en reaktor (2.00 l) og varmet opp til kokepunktet for deretter å bli holdt på koking under nitrogen atmosfære i 1 time. Temperaturen ble satt til 70°C og styren (250 g) ble tilsatt. Ved stabil temperatur ( $T=70^\circ\text{C}$ ) ble en formvarmet løsning ( $T=31^\circ\text{C}$ ) av AIBN (1.60 g) i etanol (50 g) tilsatt. Under tilsatsen av løsningen ble røringen øket fra 50 til 150 rpm. Polymerisasjonen ble avsluttet etter 24 timer. De fremstilte partiklene hadde en smal fordeling og en diameter på 6  $\mu\text{m}$ . Svellingsgraden på volum i en toluen emulsjon ble bestemt til å være ca. 50 ganger.

## A 7.2

En løsning av PVP K30 (2.64 g) i etanol (700 g) ble tilsatt en reaktor (2.00 l) og varmet opp til kokepunktet for deretter å bli holdt på koking under nitrogen atmosfære i 1 time. Temperaturen ble satt til 68°C og styren (250 g) ble tilsatt.

- 5 Ved stabil temperatur ( $T=68^{\circ}\text{C}$ ) ble en formvarmet løsning ( $T=31^{\circ}\text{C}$ ) av AIBN (3.2 g) i etanol (50 g) tilsatt. Under tilsatsen av løsningen ble røringen øket fra 50 til 150 rpm. Etter 2 timers polymerisasjon ble temperaturen over en periode på 3 timer gradvis øket til 75°C. Polymerisasjonen ble avsluttet etter 10 timer. De fremstilte partiklene hadde en smal fordeling og en diameter på 6  $\mu\text{m}$ .
- 10 Svellingsgraden på volum i en finfordelt toluen-vann emulsjon ble bestemt til å være ca. 350 ganger.

## A8 Polystyren med dioktanoylperoksid

15

En løsning av polyvinylpyrrolidon, PVP K-30, (5.15 g), i etanol (236.07 g) ble tilsatt en reaktor (500 ml) og varmet opp til kokepunktet for deretter å bli holdt på koking i 1 time under  $\text{N}_2$  atmosfære. Temperaturen ble regulert til 70°C og styren (78.04 g) ble tilsatt. Når temperaturen var stabil på 70°C ble en blanding av

- 20 dioktanoylperoksid (4.08 g) og etanol (35.24 g) tilsatt og polymerisasjonen ble gjennomført ved 70°C i 24 timer. De fremstilte partiklene hadde en diameter på 5  $\mu\text{m}$  og en smal fordeling.

Patentkrav

- 1 Fremgangsmåte for fremstilling av aktiverte polymerpartikler med en  
5 smal størrelsesfordeling i området 0.5-15  $\mu\text{m}$  ved fri radikal polymeri-  
sasjon av vinylmonomer(e) som er godt løselig i polymerisasjonsme-  
diet mens polymeren presipiterer ut med påfølgende nukleering av  
partikler,  
karakterisert ved at det anvendes en varierende initiator-  
konsentrasjon for å fremstille en bestemt partikkelstørrelse, ved  
10 lavere enn gjennomsnittlig polymerisasjonstemperatur, og at tempera-  
turen, etter at antall partikler er konstant, gradvis økes slik at det  
dannes en fraksjon molekyler med en lavere molekylvekt.
- 2 Fremgangsmåte i følge krav 1,  
15 karakterisert ved at det ved tilsats av aktivator/initiator  
eller en løsning som inneholder aktivator/initiator utføres en oppvar-  
ming av denne løsningen før tilsats til reaktoren.
- 3 Fremgangsmåte i følge krav 1,  
20 karakterisert ved at rørehastigheten økes under  
dosering av aktivator/initiator eller en løsning som innehol-  
der aktivator/initiator.
- 4 Fremgangsmåte for å funksjonalisere polymetylmetakrylat, PMMA,  
25 partikler med epoxygrupper,  
karakterisert ved at de fremstilles ved presipiteringspoly-  
merisasjon ifølge krav 1 i et polart organisk medium, under tilsats av  
en epoxy vinyl forbindelse med fordelaktig kopolymerisasjonskon-  
stant i et forhold på opptil 50 vekt% av metylmetakrylat, MMA, fordel-  
30 aktig opptil 15 vekt%, til reaktoren fra start eller som en batchvis  
eller kontinuerlig etterdosering.

- 5 Fremgangsmåte for å fremstille kryssbundet polymetylmetakrylat, PMMA, partikler, k a r a k t e r i s e r t v e d at de fremstilles ved presipiteringspolymerisasjon ifølge krav 1 i et polart organisk løsningsmiddel, under tilsats av en flerfunksjonell vinyl monomer med fordelaktig kopolymerisasjonskonstant med metylmetakrylat, MMA, i et forhold på 0.001-5 vekt%, mest fordelaktig 0.1-0.5 vekt%, av MMA til reaktoren fra start eller som en batchvis eller kontinuerlig etterdosering.
- 10 6 Fremgangsmåte i følge krav 4 og 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at både en flerfunksjonell vinyl monomer og en epoxy aktivert vinyl monomer med en fordelaktig kopolymerisasjonskonstant med metylmetakrylat, MMA, inngår.
- 15 7 Fremgangsmåte i følge krav 1 og 4-6, k a r a k t e r i s e r t v e d at det tilsettes en kjedeoverfører, mest fordelaktig 0-1.0 vekt% på vinyl monomer, på et hvilket som helst tidspunkt etter at intervallet for nukleering av partiklene er over.
- 20 8 Fremgangsmåte for å transamidisere polymetylmetakrylat, PMMA, partikler, k a r a k t e r i s e r t v e d at de fremstilles ved presipiteringspolymerisasjon i polart organisk medium ifølge krav 1, og at det tilsettes ammoniakk,  $\text{NH}_3$ , til mediet i et sent stadium av polymerisasjon.
- 25 9 Fremgangsmåte for å fremstille partikler funksjonalisert med en aktivator/initiator, k a r a k t e r i s e r t v e d at de fremstilles ved presipiteringspolymerisasjon ifølge krav 1 i et organisk medium, hvor det anvendes et oljeløselig aktivator/initiator i et så stort overskudd i polymeriseringen av partiklene at det ikke er nødvendig med noe ny tilsats ved anvendelse av partiklene som seed i et påfølgende polymerisasjonstrinn.
- 30

- 10 Fremgangsmåte ifølge krav 9,  
karakterisert ved at et polart medium, mest foretrukket  
vann, tilsettes gradvis under inndampning av det organiske medium.