



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 151663

(51) Int. Cl.⁴ C 08 J 9/20, C 08 F 6/24

(21) Patentsøknad nr. 791908
(22) Inngitt 07.06.79
(24) Løpedag 07.06.79

(41) Alment tilgjengelig fra 11.12.79
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 04.02.85

(30) Prioritet begjært 08.06.78, Sverige, nr 7806665

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE VED REDUKSJON AV MONOMERINNHALDET
I EKSPANDERBARE TERMOPLASTPERLER.**

(71)(73) Søker/Patenthaver **KEMANORD AB,
Box 11020,
S-100 61 Stockholm,
Sverige.**

(72) Oppfinner **JÖRGEN PETERSEN,
Sundsvall,
Sverige.**

(74) Fullmektig **A/S Oslo Patentkontor Dr.ing. K.O. Berg, Oslo.**

(56) Anførte publikasjoner **BRD (DE) off. skrift nr 1795371,
DDR (DD) patent nr 126350.**

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte ved reduksjon av monomerinnholdet i ekspanderbare termoplastperler fremstilt ved polymerisasjon av en etenisk umettet monomer eller blanding av monomerer.

Ekspanderbare termoplastperler, f.eks. perler av vinylidenklorid-akrylnitril-kopolymer, polystyren eller styren-akrylnitril-kopolymer har vært fremstilt kommersielt ved en suspensjonspolymerisasjonsprosess, hvorved den flytende monomeren dispergeres i et vannholdig medium som inneholder ett eller flere suspensjonsmidler, et hydrokarbondrivmiddel og en polymerisasjonsinitiator.

Ved polymerisasjonens begynnelsestrinn danner monomerene og drivmidlet en dråpe med bare en fase. I et senere trinn av polymerisasjonen er drivmidlet ikke løselig i polymerfasen, men danner en separat fase i form av små innkapslinger i polymerdråpen.

De erholdte perler består av polymerskall hvilke inneholder det flytende, flyktige drivmidlet. Perlene ekspanderer ved oppvarming til temperaturer over drivmidlets kokepunkt og over polymerens mykningspunkt, f.eks. til ca. 70°C for vinylidenklorid-akrylnitrilkopolymerisatperler. Perlene kan anvendes for fremstilling av cellematerialer som har mange anvendelsesområder, f.eks. innenfor isolasjons- og forpakkingsindustrien.

Et alvorlig problem innenfor all polymerisasjonsteknikk er innholdet av restmonomerer. Monomerene er mer eller mindre giftige og da polymerisasjonen aldri kan gjennomføres med en 100%-ig omsetning, blir både det erholdte polymerisatet og prosessvannet forurensset av ikke-omsatte monomerer. Dette problemet er spesielt utpreget ved polymerisasjonen av ekspander-

bare perler, da disse også inneholder en tredje fase, drivmidlet, i hvilket monomerer kan løses.

Store mengder akrylnitril i kopolymerer, f.eks. vinylidenklorid-akrylnitril-kopolymer og styren-akrylnitril-kopolymer, begrenser drastisk deres anvendelsesområder og marked, da fritt akrylnitril i prosessvannet og gjenværende akrylnitril i perlene øker helsefaren for dem som arbeider med perlene.

I de senere år er det foreslått et stort antall metoder for rensning av polymerisatet for restmonomer, såkaldt stripping, spesielt innenfor polyvinylkloridteknologien. Ifølge de vanligste metodene anvendes høyere temperaturer for å bevirke diffusjonen av monomerene fra polymerfasen. Den høyere temperaturen øker monomermolekylenes mobilitet og gjør polymeren mykere, og begge disse faktorer øker utdrivningshastigheten.

Den idag oftest anvendte metode for å fjerne vinylklorid fra polyvinylklorid er å behandle den erholdte polymer og prosessvannet med damp ved temperaturer i området 80 - 125°C og ved omgivelsestrykk. Ved visse metoder utføres utdrivningen ved redusert trykk. En slik metode beskrives f.eks. i vesttysk patentsøknad 25 21 780.

Det er ikke mulig å anvende disse metoder for å fjerne monomerer fra ekspanderbare perler, da disse er meget ømfindtlige overfor varme og trykk. Ved høyere temperaturer så vel som ved lavere trykk, ekspanderer perlene pga. drivmidlet. Et annet problem er at monomerer i ekspanderbare perler og spesielt akrylnitril, er mer vannløselige enn vinylklorid og således vanskeligere å fjerne fra vannfasen. Dessuten har mange av de monomerer som vanligvis anvendes for fremstilling av ekspanderbare perler høyt kokepunkt, hvilket medfører at det er vanskelig å fjerne dem fra vannfasen ved økning av temperaturen. Akrylnitril har således et kokepunkt på 77°C, styren 145°C og vinylidenklorid 32°C, mens vinylklorid har et kokepunkt på -14°C.

Den høye konsentrasjonen av drivmiddel inne i perlene og den

høye temperaturen ved monomerutdrivningen gir et betydelig trykk inne i perlene, og de ekspanderer i den ikke-fylte eller gassfylte delen av utdrivningsapparatet.

De forekspanderte perlene utgjør et problem og medfører økede produksjonsomkostninger. De forekspanderte perlene må separeres fra de ikke-ekspanderte ved filtrering eller på annen måte og de forekspanderte perlene øker avfallsmengden.

Man har forsøkt å unngå forekspansjonen av perlene ved å nytte et høyt trykk under avdrivningen, f.eks. 500 - 1500 kPa med en inert gass, f.eks. nitrogen. Dette eliminerer imidlertid ikke de forekspanderte perlene. Gassen gir i virkeligheten ikke et høyere ytre trykk på perlene. En likevekt mellom gassen inne i perlen og gassen i det "frie volumet" i utdrivningsapparatet innstiller seg. Perlene fortsetter å ekspandere pga. det "frie volumet" og det høye hydrokarbontrykket inne i perlene.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en utdrivningsmetode for ekspanderbare perler ved hvilken forekspansjon av perlene reduseres i betydelig utstrekning. Fremgangsmåten reduserer også monomerinnholdet i prosessvannet.

Ifølge foreliggende oppfinnelse oppvarmes en oppslemming av de ekspanderbare perler og vann i nærvær av en vannløselig initiator for etenisk umettede monomerer til en temperatur i området 65-150°C i et kar som er fullstendig fylt med flytende medium under et slikt trykk at det flytende mediet ikke kan strøme ut fra karet, inntil en vesentlig del av monomerinnholdet er redusert.

Ved anvendelse av et kar som er fullstendig fylt med flytende medium under varmebehandlingen av de ekspanderbare perlene, gir væsken et trykk på overflaten av perlene, hvilket forhindrer dem i å ekspandere under utdrivningsprosessen. Restmonomerene i de ekspanderbare perlene står i likevekt med monomerene i vannfasen. Da monomerene i vannfasen fjernes ved polymerisasjon forårsaket av den vannløselige initiatoren, antas

det at mer monomer diffunderer fra perlene og drivmidlet til vannfasen og prosessen fungerer som en utdrivningsprosess. Diffusjonen er forholdsvis rask på grunn av den relativt høye temperaturen.

Det kar som utnyttes er fortrinnsvis polymerisasjonsautoklaven, men et hvilket som helst egnet kar kan anvendes. Ved å forbinde f.eks. polymerisasjonsautoklaven med en utvendig anordning for væsketrykk slik som en vannledning eller et ekspansjonskar som er delvis fylt med flytende medium og som er utstyrt med egnede midler for anbringelse av trykk på vannflaten, kan autoklaven lett fylles under varmebehandlingen av perleoppslemmingen. Karet holdes gjerne fylt ved tilsetning av vann. Hvilken som helst egnet væske kan imidlertid anvendes slik som f.eks. når avdrivningen utføres i et kar adskilt fra autoklaven, prosessvannet fra polymerisasjonsautoklaven for de ekspanderbare perlene. Om et annet kar enn autoklaven anvendes for utdrivningsprosessen, ligger det innenfor oppfinnelsens ramme å tilsette ytterligere flytende medier, f.eks. vann, for å fylle karet, eller for å underkaste en del av den oppslemming av perler og vann som erholdes etter polymerisasjonen utdrivningsprosessen.

Temperaturområdet for behandlingen av oppslemmingen kan varieres innenfor vide grenser og høyere temperaturer gir en mer effektiv utdrivning. Temperaturen bør overstige 65°C , den øvre grensen er i stor grad økonomisk betinget og den kan settes til 150°C . Gode resultater oppnås når temperaturen overstiger den aktuelle polymerens glassovergangstemperatur. Gjerne ligger området innenfor intervallet $70 - 120^{\circ}\text{C}$ og fortrinnsvis $75 - 95^{\circ}\text{C}$. Utdrivningshastigheten avhenger også av den tid som oppslemmingen utsettes for varmebehandlingen og ved f.eks. en temperatur på 75°C er fra 15 min. opptil 8 timer en formålstjenlig tid for akrylnitril/polyvinylidenkloridperler. Ved høyere temperaturer kan tiden reduseres, og ved en utdrivningstemperatur på 95°C gir en tid på 1 time tilstrekkelig reduksjon av monomerinnholdet i perlene og prosessvannet.

Det nødvendige trykket på det fylte karet er en funksjon både

av temperatur og type drivmiddel og kan lett bestemmes ved enkle forsøk. Et drivmiddel med lavt kokepunkt krever et høyere trykk, da perlene ellers ekspanderer og trykket i karet fører en del av det flytende mediet tilbake til ekspansjonstanken. Således skal det laveste trykket i ekspansjonskaret være av en slik størrelse at ikke noe flytende medium kan tilbakeføres til karet. Det trykk som kreves for f.eks. polystyrenperler med pentan som drivmiddel, ligger innenfor intervallet 500 - 2000 kPa ved temperaturer på 75 - 95°C, mens ved isobutan som har et kokepunkt på -12°C, kreves et trykk innenfor intervallet 1000 - 2500 kPa ved samme temperaturer.

Som eksempler på egnede vannløselige initiatorer for etenisk umettede monomerer kan nevnes velkjente uorganiske fri-radikalkatalysatorer, slik som hydrogenperoksyd, kalium- eller ammoniumpersulfater, eller organiske fri-radikalkatalysatorer som hydroperoksyder, cykloheksanonperoksyd eller metylisobutylketonperoksyd. Det faller også innenfor oppfinnelsens ramme å tilsette en blanding av vannløselige initiatorer eller en kombinasjon av vannløselige og monomerløselige initiatorer som peroksyder, f.eks. laurylperoksyd, peroksydkarbonater, f.eks. cetylperoksydikarbonat eller azo-forbindelser. Mengden vannløselig initiator kan ligge i intervallet 0,01 - 5% beregnet på mengden anvendt monomer, og ligger fortrinnsvis i intervallet 0.1 - 2%.

Egnede flytende, flyktige drivmidler er: petroleter, pentan, iso-pentan, neo-pentan, heksan, heptan, cyklopentan, cykloheksan, isobuten, n-butan og iso-butan. Drivmidlet kan på kjent måte anvendes i mengder på 2 - 95, fortrinnsvis 5 - 40 vekt-% beregnet på monomerene.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan tilpasses på alle etenisk umettede monomerer eller blandinger av forskjellige monomerer som kan danne polymerperler hvilke inneholder drivmiddel. Som eksempel på slike monomerer kan nevnes styren, vinylidenklorid, akrylestere, metakrylestere, akrylnitril og metakrylnitril.

Fremgangsmåten anvendes fortrinnsvis for ekspanderbare perler av styren eller styren og opptil 40% av dets vekt av kopolymeriserbare etenisk umettede monomerer, spesielt kopolymerer av styren med opptil 40 vekt-% akrylnitril beregnet på styrenet, eller kopolymerer av vinylidenklorid og opptil 40 vekt-%, beregnet på vinylidenkloridet, av akrylnitril eller vinylklorid, spesielt kopolymerer av 65 - 90 vekt-% vinylidenklorid og 35 - 10 vekt-% akrylnitril. Perlene fremstilles fortrinnsvis ved kopolymerisasjon hvorved en komonomer er akrylnitril eller metakrylnitril.

Karakteristisk for fremgangsmåten er anvendelsen av et kar som er helt fylt med reaksjonsmedium under varmebehandlingen. Det er således åpenbart at alle kjente polymerisasjonsforskrifter for fremstilling av ekspanderbare perler fra ovennevnte monomerer kan tilpasses.

Det er eventuelt mulig å holde autoklaven fylt under polymerisasjonen eller den avsluttende delen av denne ved å forbinde autoklaven med en ytre trykkilde eller et ekspansjonskar som er delvis fylt med vann og som har egnede organer for å anbringe et trykk på vannflaten. Ifølge en utførelsesform av oppfinnelsen avbrytes polymerisasjonen av perlene etter 70% omvandling, fortrinnsvis 95%, hvorefter den vannløselige initiatoren tilsettes, autoklaven fylles og temperaturen økes ifølge oppfinnelsen under sluttpolymerisasjonen.

EKSEMPEL 1 (sammenligningsforsøk)

Polymerisasjonsforsøket utførtes i en 13 liters autoklav utstyrt med rører og en kappe for oppvarming og kjøling av reaksjonsmediet. Autoklaven var forbundet med et ytre kar, hvilket også anvendtes for tilsetning av monomerblandingen til reaktoren.

Følgende forskrift ble anvendt for sammensetningen av systemet:

Vinylidenklorid/akrylnitril i forholdet 70:30	100,0 deler
Drivmiddel, pentan	10,0 deler
Suspensjonsmiddel, polyvinylalkohol	1,0 deler
Suspensjonsmiddel, kolloid av kiseldioksydtype	0,5 deler
Initiator, laurylperoksyd	1,0 deler
Vann	400,0 deler

Vannet, 8,0 l, sattes sammen med suspensjonsmidlet til autoklaven og denne ble evakuert 900 sek. Vinylidenklorid, akrylnitril, pentan og initiator (totalt 2,9 l) sattes til autoklaven fra det ytre karet. Temperaturen ble øket til 55°C og holdt der i 12 timer. Forbindelsen mellom autoklaven og det ytre karet ble brutt og ved disse betingelser steg trykket til ca. 500 kPa.

Autoklaven kjøltet fra 55°C til ca. 25°C. Den erholdte suspensjonen av perler inneholdt ikke forekspanderte perler, og mengden avfall, som ble samlet på en DIN 60 sikt, var omtrent 15 g pr. 1000 g tilsatt monomer.

Mengdene av restmonomerer i perlene var: akrylnitril 3200 mg/kg og vinylidenklorid 29000 mg/kg. Mengde akrylnitril i prosessvannet var 1410 mg/kg.

EKSEMPEL 2 (sammenligningsforsøk)

Polymerisasjonen utførtes med samme forskrift og ifølge samme fremgangsmåte som i eksempel 1. Imidlertid tilsattes 1,0 deler

kaliumpersulfat i vannløsning til autoklaven etter 12 timers polymerisasjon og temperaturen ble øket til 75°C og holdt der i 4 timer. Mengden avfall var mer enn 100 g pr. 1000 g tilsatt monomer.

Mengden restmonomer i perlene var: akrylnitril 50 mg/kg og vinylidenklorid 1500 mg/kg og mengden akrylnitril i prosessvannet var 30 mg/kg. Som det fremgår av dette eksempel reduseres monomerinnholdet i perlene og prosessvannet betydelig, mens mengden avfall var uakseptabelt høy.

EKSEMPEL 3

Polymerisasjonen ble utført etter samme forskrift og ifølge samme fremgangsmåte som i eksempel 1. Imidlertid tilsattes 1,0 deler kaliumpersulfat i vannløsning til autoklaven etter 12 timers polymerisasjon. Autoklaven ble forbundet med det ytre karet og holdt helt fylt med vann fra dette ved et trykk på 850 kPa. Temperaturen ble øket til 75°C og holdt der i 4 timer.

Mengden avfall var 15 g pr. 1000 g tilsatt monomer. Mengden restmonomerer i perlene var: akrylnitril 50 mg/kg og vinylidenklorid 1450 mg/kg. Mengden akrylnitril i prosessvannet var 25 mg/kg.

Ved å holde autoklaven helt fylt med vann ifølge oppfinnelsen kunne monomerinnholdet i perlene og prosessvannet reduseres betydelig og mengden forekspanderte perler holdes på et minimum.

EKSEMPEL 4

- En rekke forsøk ble utført med forskjellige monomersys-
- 5 temer. Forsøkene ble utført i en 13 liters autoklav utstyrt med rører og en kappe for kjøling og varming av reaksjonsmediet. Autoklaven var forbundet med en ytre tank som også ble anvendt for satsing av monomer til autoklaven.
- 10 Følgende oppskrift ble anvendt, idet alle mengder er angitt som vektdeler:

	Forsøk I	Forsøk II	Forsøk III
Styren	100	-	90
15 Akrylnitril	-	-	10
Metylmetakrylat	-	100	-
Suspenderingsmiddel, polyvinylalkohol	1,0	1,0	1,0
Suspenderingsmiddel, kolloid			
20 av silisiumdioksydtype	0,5	0,5	0,5
Drivmiddel, pentan	10	10	10
Initiator, laurylperoksyd	1,0	1,0	1,0
Vann	400	400	400

- 25 8 liter vann ble tilført autoklaven sammen med suspensjonsmidlene og autoklaven ble evakuert i 900 sekunder. Monomer henholdsvis monomerblanding, drivmiddel og initiator (til sammen 2,9 liter) ble tilført autoklaven fra den ytre tanken, hvorefter forbindelsen mellom tanken og autoklaven
- 30 ble brutt. Temperaturen ble øket til 55°C og holdt der i 12 timer. Deretter ble autoklaven avkjølt til ca. 25°C, og den erholdte suspensjon av perler undersøkt med hensyn til restmonomerinnhold. Resultatene fremgår av den følgende tabell.

- 35 Forsøket ble gjentatt med den forskjell at etter 12 timers polymerisasjon ble 1,0 deler kaliumpersulfatløsning tilsatt autoklaven. Autoklaven ble forbundet med den ytre tank og holdt helt fylt med vann fra tanken ved et trykk på 850

151663

10 .

kPa. Temperaturen ble øket til 75°C og holdt der i 6 timer.
Deretter ble restmonomerinnholdet undersøkt i de behandlede
perler. Resultatet fremgår av tabellen.

5

Restmonomerinnhold mg/kg polymer
uten redusering med redusering
iflg. oppf.

	Forsøk I	50 000	500
	Forsøk II	20 000	600
10	Forsøk III styren	40 000	300
	akrylnitril	5 000	9

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved reduksjon av monomerinnholdet i ekspanderbare termoplastperler fremstilt ved polymeri-
5 sasjon av en etenisk umettet monomer eller blanding av monomerer, spesielt slike hvor en av monomerene er akrylnitril, i vannholdig suspensjon i nærvær av et drivmiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d at en oppslemming av de ekspanderbare perler og vann i nærvær av en vannløselig
10 initiator for etenisk umettede monomerer oppvarmes til en temperatur i området $65-150^{\circ}\text{C}$ i et kar som er fullstendig fylt med flytende medium under et slikt trykk at det flytende mediet ikke kan strøme ut fra karet, inntil en vesentlig del av monomerinnholdet er redusert.
- 15 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingen utføres i polymerisasjonsautoklaven.
- 20 3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingen utføres ved temperaturer i området $70-120^{\circ}\text{C}$.
- 25 4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som flytende medium anvendes vann.
- 30 5. Fremgangsmåte ifølge krav 1 til 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at oppslemmingen av ekspanderbare perler polymeriseres til en omsetningsgrad på mer enn 70% før tilsetningen av den vannløselige initiatoren.