



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **328282**

(13) **B1**

**NORGE**

(51) **Int Cl.**

*C08F 257/02 (2006.01)*

*C08F 2/16 (2006.01)*

*C08F 2/18 (2006.01)*

*C08J 9/18 (2006.01)*

### Patentstyret

---

(21)	Søknadsnr	20014836	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2000.04.10 PCT/GB00/01335
(22)	Inng.dag	2001.10.04	(85)	Videreføringsdag	2001.10.04
(24)	Løpedag	2000.04.10	(30)	Prioritet	1999.04.09, GB, 9908164 2000.03.22, GB, 0007006
(41)	Alm.tilgj	2001.12.05			
(45)	Meddelt	2010.01.25			
(73)	Innehaver	Polymer Systems AS, Svelleveien 31, 2001 LILLESTRØM			
(72)	Oppfinner	Svein Tøgersen, Støttumveien 1 B, 1170 OSLO Preben Cato Mørk, Selsbakk Øvre 42, 7027 TRONDHEIM Rolf Nordal, Snekkerstuveien 32, 2020 SKEDSMOKORSET			
(74)	Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, Postboks 7007 Majorstua, 0306 OSLO			

---

(54)	Benevnelse	<b>Fremgangsmåte ved fremstilling av polymer partikler</b>
(56)	Anførte publikasjoner	US-4530956-A(John Ugelstad, 1985.07.23), NO-323323-B(Svein Tøgersen, 2000.05.30)
(57)	Sammendrag	

Oppfinnelsen gjelder en prosess for tilberedning av polymerpartikler med en modus partikkelstørrelse på minst 50  $\mu\text{m}$ , hvilken prosess omfatter (a) å oppnå et første partikulært polymert kimmateriale med en modus partikkeldiameter på ikke mer enn 50  $\mu\text{m}$ ; (b) bruke nevnte første kimmateriale, utføre en suspensjonspolymerisasjon som omfatter trinnene: (i) danne en vandig dispersjon som omfatter et polymert kimmateriale, en organisk forbindelse (f.eks. en polymerisasjonsinitiator) som har en mol.vekt på mindre enn 5000 Dalton og en vannløselighet på mindre enn  $10^{-2}$  g/L ved 25°C, en stabilisator og valgfritt et organisk løsemiddel (f.eks. aceton eller en del av monomeren nevnt under); (ii) tillate nevnte organiske forbindelse å diffundere inn i kimmaterialet til å produsere et aktivert kimmateriale; og (iii) la nevnte aktiverte kimmateriale komme i kontakt med en monomer (f.eks. styren) og med en polymerisasjonsinitiator og gjennomføre en suspensjonspolymerisasjon av denne og (c) valgfritt impregnere og/ eller varmebehandle og/eller overflatemodifisere det partikulære produktet fra trinn (b).

Denne oppfinnelsen gjelder forbedringer ved produksjonen av partikulære polymere, spesielt polystyrenpartikler.

Proessen i henhold til oppfinnelsen er spesielt velegnet  
5 for produksjonen av ekspanderbare polystyren (EPS)-kuler,  
men prosessene kan brukes for tilberedning av en hvilken  
som helst partikulær polymer som kan produseres ved  
suspensjonspolymerisasjon, spesielt styreniske homo- og  
10 kopolymere og vinyl homo- og kopolymere. Eksempler på  
velegnede monomere innbefatter vinyl alifatiske monomere  
slik som estere av akryl- og metakrylsyrer, akrylonitril,  
og vinyl aromatiske monomere slik som styren og  
substituerte styrener.

Millioner av tonn med ekspanderbar polystyren (EPS) blir  
15 produsert hvert år. EPS'en blir produsert i form av kuler  
og blir brukt for fremstilling av en lang rekke produkter  
varierende fra for eksempel tynnveggede kopper til forpak-  
ningsmaterial til store blokker brukt til konstruksjon.

De forskjellige bruksområdene krever EPS kuler med  
20 forskjellig størrelse, typisk som følger:

200-600  $\mu\text{m}$  - Kopper og brett  
400-800  $\mu\text{m}$  - Tynnveggede emballasjematerial  
600-1100  $\mu\text{m}$  - Normale emballasjematerial  
900-2000  $\mu\text{m}$  - Isoleringsplater og materialer i blokker.

25 EPS kuler som faller utenfor disse områdene for størrelser,  
blir typisk ansett for å være materialer "utenfor  
spesifikasjon" og oppnår vesentlig lavere priser.

EPS blir normalt produsert ved en suspensjonspolymerisa-  
sjons prosess hvor styren blir polymerisert i nærvær av en  
30 generator for frie radikaler. Polystyrenkulene (PS) produ-  
sert på denne måten blir impregnert med et blåsemiddel,  
typisk et C<sub>5</sub> hydrokarbon slik som pentan, for å produsere  
de ekspanderbare polystyren (EPS)-kulene.

Suspensjonspolymerisasjon produserer imidlertid PS-kuler med en bred størrelsesfordeling og PS eller EPS-kuler må bli klassifisert i henhold til størrelse, dvs. separert i fraksjoner med den passende variasjonen i størrelse for de  
5    ønskede bruksområdene.

Skjønt en variasjon av betingelsene under suspensjonspolymerisasjonen kan tillate EPS-produsenten å optimalisere den brøkdelen av polymerkuler som har den spesielle ønskede størrelsen, f.eks. for tynnveggede emballasjematerial, vil  
10   en stor del av utbyttet av kuler likevel være i mindre ønskede kvaliteter eller størrelser utenfor spesifikasjon.

Sekisui, i GB-A-1416405, beskriver en prosess hvor suspensjonspolymerisasjonen av styren blir utført i nærvær av polystyren kimer med en størrelse mindre enn den ønskede  
15   modusstørrelsen for sluttproduktet.

Sekisui-prosessen kan typisk gjennomføres som en totrinns suspensjonspolymerisasjon. Det første trinnet blir avsluttet når det har blitt dannet relativt små kuler, f.eks. med en modus størrelse på ca 900  $\mu\text{m}$ . De små kulene blir deretter  
20   sortert for å fjerne ekstra små og ekstra store fraksjoner idet man etterlater PS kimer, f.eks. med størrelser på 400 til 1800  $\mu\text{m}$ , og kimene blir deretter benyttet i det andre av trinnene i suspensjonspolymerisasjonen til å gi PS-kuler med en smalere størrelsesfordeling rundt den  
25   ønskede partikkelstørrelsen enn den som oppnås ved en konvensjonell suspensjonspolymerisasjon. Selv denne prosessen gir imidlertid et produkt som har en bred størrelsesfordeling av partiklene, og kompleksiteten i sorteringsprosedyren blir økt siden den må utføres på de mindre  
30   partiklene produsert i det første polymerisasjonstrinnet.

Gradene av EPS produsert ved den konvensjonelle prosessen og Sekisui-prosessen inneholder en variasjon av partikkelstørrelser, f.eks. partikkeldiametre som adskiller seg med flere hundre mikrometre. Dette har en skadelig virkning på

fremstillingen av EPS kuler til ekspanderte polystyren produkter.

Ved dannelsen av ekspanderte polystyren produkter blir EPS kuler først pre-ekspandert til å produsere fritt flytende ekspanderte partikler, typisk ved å bruke damp ved en  
5 temperatur under 100 °C, og blir deretter temperert i en silo som det sendes luft gjennom, før de blir fylt i en form og dampet, typisk ved 110 til 120 °C, for å fullføre ekspansjonen og sammensmeltingen av partiklene.

10 Tempereringsperioden kreves for at de pre-ekspanderte partiklene kan utvikle den nødvendige elastisitet for støpeprosessen.

Partikkel størrelsesfordelingen hos EPS-kulene blir ikke helt enkelt reprodusert i de pre-ekspanderte kulene, i  
15 stedet blir størrelsesfordelingen bredere, og det skapes en bred densitetsfordeling idet de mindre EPS-kulene vil ekspandere mindre og de store kulene mer under samme betingelser, og dette fører til at tempereringssiloen inneholder en blanding som omfatter små partikler med høy densitet og  
20 store partikler med liten densitet. I tempereringssiloen skjer det en utsedimentering av de små partiklene med høy densitet, noe som resulterer i uensartede pre-ekspanderte partikler som mates fra siloen til formene, og i samsvar med dette til variasjoner i de endelige densitetene og  
25 styrken i de endelige produktene. Således leder den brede partikkel størrelsesfordelingen for de sorterte EPS kulene og følgelig for de pre-ekspanderte partiklene til vanskeligheter ved produksjonen av ekspanderte polystyrenprodukter og gjør produktkvaliteten inkonsistent og vanskelig  
30 å kontrollere.

Vi har funnet at det er mulig å produsere i alt vesentlig monodisperse (dvs. med en enkelt størrelse) polymere kimpartikler som kan brukes ved suspensjonspolymerisering til å skape større, men fortsatt i alt vesentlig monodisperse

polymerpartikler, for eksempel praktisk talt monodisperse EPS-partikler med en størrelse velegnet for ett av EPS's typiske bruksområder. Denne prosessen for produksjon av polymerpartikler er beskrevet i WO99/ 19375. Åpenbaringene i WO99/ 19375 er medtatt her som referanse.

Siden produktet praktisk talt er monodisperst, er noen mekanisk sortering ikke påkrevet, noe som derved leder til betydelige innbesparinger med hensyn til produksjonsutstyr og prosessens varighet. Dessuten blir det ikke produsert uønskede kvaliteter, og dette leder til en betydelig økning av effektivt utbytte og en reduksjon av spillet. Videre blir problemene forbundet med et bredt område av partikkelstørrelser innenfor et sortert EPS-produkt unngått eller redusert.

Partikkelstørrelses ekspansjonssyklus ved produksjonsprosessen for polystyren partikler i henhold til WO99/ 19375 er relativt tidkrevende, og vi har nå funnet at prosessen kan akselereres hvis i det minste i en ekspansjonssyklus kimene blir pre-svellet i en prosess noe lignende Ugelstads polymerisasjonsprosess beskrevet i EP-B-3905 (Sintef) og US-A-4530956 (Ugelstad).

Polymerkuler kan produseres ved å la en monomer og en polymerisasjonsinitiator (eller katalysator) diffundere inn i polymerkimer i en vandig dispersjon. Kimene sveller og etter en initiering av polymerisasjonen, f.eks. ved oppvarming for å aktivere initiatoren, blir det produsert større polymerpartikler. Den maksimale volumøkningen på grunn av svelling og polymerisasjon er normalt ca 5 x eller mindre. Den nå avdøde Professor John Ugelstad fant at kimes kapasitet til å svelle kunne økes til en volumøkning på 125 X eller til og med mer, hvis en organisk forbindelse med relativt lav molekylvekt og lav vannløselighet får diffundere inn i kimene før hovedmengden av monomeren brukes til å svelle kimene. Effekten er basert på entropi,

snarere enn spesielt på den kjemiske naturen til den organiske forbindelsen.

Hensiktsmessig kan polymerinitiatoren benyttes for dette formålet. Organiske løsemidler, f.eks. aceton eller en del av monomeren, kan brukes til å forbedre diffusjonen av den organiske forbindelsen inn i kimene. Denne "Ugelstad polymerisasjonsprosessen", som er beskrevet for eksempel i EP-B-3905 (Sintef) og US-A-4530956 (Ugelstad), kan brukes til å produsere monodisperse partikler, om nødvendig ved å utføre mange svelle- og polymerisasjonstrinn for å få den ønskede partikkelstørrelsen.

I en forenklet versjon av Ugelstad prosessen kan den forbedrede svellingskapasiteten oppnås helt enkelt ved bruken av oligomere kimparkler, f.eks. hvor oligomerens vektmidlere molvekt tilsvarer opptil 50 monomerenheter eller opp til 5000 Dalton.

Betraktet fra ett aspekt frembringer således oppfinnelsen en prosess for tilberedning av polymerpartikler med en modus partikkel størrelse på minst 50  $\mu\text{m}$ , foretrukket minst 70  $\mu\text{m}$ , f.eks. minst 120  $\mu\text{m}$ , hvilken prosess omfatter

- (a) oppnå et første partikulært polymert kimmateriale (med i en utførelse en modus partikkeldiameter på ikke mer enn 50  $\mu\text{m}$ , foretrukket ikke mer enn 40  $\mu\text{m}$ , mer foretrukket ikke mer enn 30  $\mu\text{m}$ );
- (b) benytte nevnte første kimmateriale til å utføre en suspensjonspolymerisasjon til å gi et andre partikulært kimmateriale med en modus partikkeldiameter større enn den i det nevnte første kimmaterialet, og hvis påkrevet, benytte nevnte kimmateriale til å utføre minst en ytterligere suspensjonspolymerisasjon til å gi et partikulært polymert kimmateriale med en modusstørrelse større enn 50  $\mu\text{m}$ , foretrukket større enn 70  $\mu\text{m}$ , og mer foretrukket større enn 120  $\mu\text{m}$ , hvorved

økningen i modus partikkeldiameter i trinn (b) er minst 2X, foretrukket 4X, og mer foretrukket minst 10X, f.eks. 10X til 15X; og

- 5 (c) valgfritt impregnere og/eller varmebehandle og/eller overflatemodifisere det partikulære produktet fra trinn (b);

karakterisert ved at minst en av suspensjonspolymerisasjonene utført i trinn (b) innbefatter

- 10 (i) danne en vandig dispersjon som omfatter et polymert kimmateriale, en organisk forbindelse (f.eks. en polymerisasjonsinitiator) som har en molvekt på mindre enn 5000 Dalton og en vannløselighet på mindre enn  $10^{-2}$  g/L ved 25 °C, en stabilisator og valgfritt et
- 15 organisk løsemiddel (f.eks. aceton eller en del av monomeren nevnt under):

- (ii) tillate nevnte organiske forbindelse å diffundere inn i kimmaterialet til å produsere et aktivt kimmateriale; og

- 20 (iii) la nevnte aktiverte kimmateriale komme i kontakt med en monomer (f.eks. styren) og med en polymerisasjonsinitiator og gjennomføre en suspensjonspolymerisasjon av denne.

Alternativt kan økningen i modus partikkeldiameter i trinn 25 (b) i ovennevnte prosess være minst 1,5X, f.eks. minst 1,8X.

I prosessen i henhold til oppfinnelsen er kimene og det endelige produktet foretrukket i alt vesentlig monodisperse.

I prosessen i henhold til oppfinnelsen innebærer aktiveringstrinnet for kimene (trinn (i) og (ii)) foretrukket å produsere en vandig dispersjon av polymerkimer som også er en "olje-i-vann" emulsjon av den organiske forbindelsen, foretrukket en polymerisasjonsinitiator slik som benzoyl peroksid. Opptaket av den organiske forbindelsen av polymerkimene kan hjelpes ved å bruke et organisk løsemiddel, i hvilket den organiske forbindelsen er løselig, f.eks. et løsemiddel slik som en keton (f.eks. aceton, alkanol, eter, etc. eller mer foretrukket en monomer slik som en styren. Der hvor den organiske forbindelsen er en polymerisasjonsinitiator, og spesielt der hvor en monomer brukes som et løsemiddel, blir formasjonstrinnet (i) foretrukket utført ved en temperatur under aktiveringstemperaturen for initiatoren for å hindre dannelsen av nye partikler, f.eks. ved en temperatur mellom 10 og 65 °C, foretrukket mellom 20 og 55 °C, og spesielt foretrukket mellom 30 og 45 °C.

Etter opptak av den organiske forbindelsen blir temperaturen foretrukket hevet til et nivå hvor polymerisasjonsinitiatoren er aktiv, f.eks. 60 til 100 °C, foretrukket 70 til 95 °C, mer foretrukket 75 til 90 °C, og monomeren blir tilsatt, foretrukket som en vandig emulsjon eller som en enkelt monomerfase. For produksjonen av partikler med modusstørrelser opp til 80 µm og spesielt over 100 µm (f.eks. opp til 1500 µm), er det hensiktsmessig å tilsette monomeren som et material i en enkelt fase.

Både med den organiske forbindelsen og monomeren blir emulsjonsdannelsen foretrukket utført ved å bruke en intensiv blander, f.eks. en trykk homogenisator eller en rotor-stator blander slik som en ultra-Turrax homogenisator, slik at dråpene i emulsjonen blir mindre enn 15 µm, mer foretrukket mindre enn 10 µm i modus diameter.

Polymerisasjonsmediet inneholder foretrukket en polymerisasjonsinhibitor i den vandige fasen, f.eks. kaliumjodid, for å hindre dannelsen av nye partikler. Bruken av

kaliumjodid eliminerer praktisk talt finstoff og dets bruk gir et annet aspekt på oppfinnelsen. Betraktet fra dette aspektet frembringer oppfinnelsen en prosess for tilberedning av polymerpartikler ved suspensjons- (eller 5 dispersjons) polymerisasjon, foretrukket en kimet suspensjons- (eller dispersjons) polymerisasjon, karakterisert ved at en vannløselig polymerisasjonsinhibitor, foretrukket kaliumjodid, brukes i den vandige fasen. Denne kan tilsettes ved begynnelsen av polymerisasjonstrinnet (dvs. 10 når monomeren blir tilsatt eller når hovedmengden av monomeren begynner å bli tilsatt), imidlertid er det foretrukket å tilsette ytterligere inhibitor under polymerisasjonen. Den vannløselige initiatoren kan tilsettes i en konsentrasjon på for eksempel 1 til 50 ppm på vektbasis, 15 foretrukket 3 til 30 ppm.

Tilsetningen av monomer og initiator blir foretrukket utført over en forlenget periode, dvs. 1 til 15 timer, og hastigheten av monomertilsetningen kan være konstant, men blir foretrukket økt i denne perioden. En slik tilsetning 20 kan gjøres satsvis, men er mer foretrukket kontinuerlig. Under tilsetningen blir polymerisasjonsblandingen med fordel omrørt.

I det minste i en endelig polymerisasjonssyklus i prosessen i henhold til oppfinnelsen, blir temperaturen i polymerisasjonsblandingen foretrukket økt, f.eks. med fra 10 til 25 40°C, foretrukket med 25 til 35 °C, mot slutten av polymerisasjonstrinnet for å redusere nivået på ureagert monomer. Temperaturøkningen er foretrukket fra ca 0,1 til 2,0 °/ min, mer foretrukket fra 0,2 til 1,0 °C/ min, og 30 polymerisasjonsblandingen blir med fordel holdt på den høyere temperaturen inntil en analyse viser i alt vesentlig fravær av ureagert monomer, f.eks. i 30 til 120 minutter.

Monomeren, som nevnt ovenfor, blir foretrukket tilsatt som en olje-i-vann emulsjon, og denne emulsjonen omfatter 35 foretrukket vann, monomer, initiator (f.eks. Trigonox 117

og BPO), og overflateaktivt stoff (f.eks. en poloksamer eller et etoksyliert sorbitanester overflateaktivt stoff slik som Tween 20).

I en foretrukket utførelse av oppfinnelsen i henhold til oppfinnelsen, spesielt velegnet for produksjon av partikler med en modus partikkelstørrelse på 50 til 120  $\mu\text{m}$ , omfatter aktivering av polymerkimerne og polymerisasjonssyklusen de følgende trinnene:

- 10 (A) danne en vandig dispersjon av polymerkimer som i den vandige fasen inneholder en sterisk stabilisator (f.eks. en celluloseeter eller en uorganisk forbindelse slik som trikalsium fosfat (TKP);
- 15 (B) bringe dispersjonen opp til 38 til 42 °C og blande inn monomeren (f.eks. styren) i en løsning av initiator under moderat omrøring hvorved det dannes en emulsjon/ løsning av initiatoren;
- (C) tillate initiatoren å diffundere inn i kimerne, f.eks. i 30 til 120 minutter, foretrukket ca 60 minutter;
- 20 (D) bringe den "aktiverte" dispersjonen opp til en temperatur hvor initiatoren blir aktivert (f.eks. 60 til 95 °C, foretrukket 70 til 90 °C, og tilsette en vandig løsning av en polymerisasjonsinhibitor (f.eks. KI) og begynne en kontinuerlig tilsetning av en emulsjon av vann, monomer, stabilisator, polymerisasjonsinitiator og, valg-
- 25 fritt, en oljeløselig polymerisasjonsinitiator, og inhibitor;
- 30 (E) fortsette tilsetningen av monomeremulsjon, og valgfritt tilsette ytterligere vannløselig inhibitor en eller flere ganger; og valgfritt

(F) bringe polymerisasjonsblandingen opp til en høyere temperatur, f.eks. 90 til 100 °C for å redusere monomeren (foretrukket etter avsluttet tilsetning av monomer).

5 En slik aktivering og polymerisasjonssyklus kan bli gjentatt for å produsere polymerpartikler med den ønskede størrelsen. Foretrukket, vil enhver slik syklus omfatte en økning av partikkelvolumet på minst 5X. Således kan for eksempel opprinnelige polymerkimer med en modus diameter på  
10 20  $\mu\text{m}$  hensiktsmessig bli transformert i to polymerisasjonssykluser, først til en modus diameter på 40  $\mu\text{m}$  og deretter til en modus diameter på 80  $\mu\text{m}$ . Foretrukket blir kimerne ekspandert på denne måten fra 5 til 25  $\mu\text{m}$  til 70 til 90  $\mu\text{m}$  (f.eks. i 2 eller 3 ekspansjonssyklus) og fra 70 til  
15 90  $\mu\text{m}$  til 200 til 2000  $\mu\text{m}$  (f.eks. i 2 til 5 ekspansjonssyklus).

I prosessen i henhold til oppfinnelsen, kan trinn (b) innbefatte, men gjør det fortrinnsvis ikke, fjerning av partikler med over- og understørrelse fra kimmaterialet slik  
20 produsert så man får et praktisk talt monodisperst kimmermaterial.

Det totale antall suspensjonspolymerisasjons trinn benyttet i prosessen i henhold til oppfinnelsen vil typisk være opp til 12, foretrukket opp til 8. Typisk vil en overgang fra  
25 mindre enn 50  $\mu\text{m}$  til over 500  $\mu\text{m}$  kreve mer enn ett trinn, generelt to eller mer foretrukket tre eller fire trinn. Hensiktsmessig, for kimer med størrelser over 100  $\mu\text{m}$  vil veksten i partikkelvolum pr. trinn være minst 2,74X, f.eks. minst 4X, og mindre enn 60X, foretrukket mindre enn 30X, og  
30 foretrukket fra 5 til 25X, f.eks. 5 til 15X. For kimer med størrelser under 100  $\mu\text{m}$  vil veksten i partikkelvolum pr. trinn foretrukket være mellom 2,74X og 50X, f.eks. 4X til 40X og mer foretrukket mellom 5X og 30X, spesielt foretrukket 6X til 15X, f.eks. ca 8X.

Hvis ønskelig kan en blanding av to eller flere populasjoner av praktisk talt monodisperse kimer med forskjellige modus diametre brukes i foreliggende oppfinnelse til å produsere et multimodalt, foretrukket et bimodalt sluttprodukt som relativt enkelt kan sorteres til å produsere forskjellige i alt vesentlig monodisperse kvaliteter, f.eks. tilsvarende EPS kvalitetene foretrukket for forskjellige sluttanvendelser.

Med moduspartikkelstørrelse menes det toppen på partikkelstørrelsen for detekterbare partikler, observert i partikkelstørrelses fordelingen bestemt ved å bruke apparatur for å bestemme partikkelstørrelsen slik som Coulter LS 130 partikkelstørrelses analysator f.eks. en modus partikkelstørrelse i fordelingen av partikkelstørrelse mot totalt partikkelvolum.

Med i alt vesentlig monodisperse menes det at for en rekke partikler (f.eks. minst 100, og mer foretrukket minst 1000) har partiklene en variasjonskoeffisient (VK) på mindre enn 20 %, for eksempel mindre enn 15%, foretrukket mindre enn 12%, mer foretrukket mindre enn 11 % , enda mer foretrukket mindre enn 10% og mest foretrukket ikke mer enn ca 8%. VK blir bestemt i prosent som

$$VK = 100 \times \text{standard avvik} / \text{middeltall}$$

hvor middeltall er den midlere partikkeldiameteren og standard avviket er standard avviket i partikkelstørrelse. VK blir foretrukket beregnet på hovedmodus, dvs. ved å tilpasse en monomodal fordelingskurve til den detekterte partikkel størrelsesfordelingen. Således kan noen partikler under eller over modusstørrelsen bli holdt utenfor beregningen som for eksempel kan bli basert på ca 90%, eller mer foretrukket på ca 95%, av det totale antallet partikler (dvs. av detekterte partikler). En slik bestemmelse av VK kan utføres på en Coulter LS 130 partikkelstørrelses analysator.

Graden av monodispersitet som kreves av kimene og de forstørrede partiklene fra hvert trinn av forstørrelse, har en tendens til å variere ettersom forstørrelsen fremskrider. For det første og de tidlige kimetrinnene er det ønskelig med en høy grad av monodispersitet, og en sortering av produktet kan også være ønskelig. Således, hvis produktet fra et polymerisasjonstrinn generelt har en VK på ca 25%, vil det foretrukket bli sortert til å gi kimer med en VK på mindre enn 25%, foretrukket mindre enn 20% for de påfølgende trinnene. For kimer med en modus størrelse på mindre enn 150  $\mu\text{m}$ , er VK spesielt foretrukket under 5%. For kimer med en modus størrelse større enn 150  $\mu\text{m}$  er VK foretrukket på eller under ca 10%.

De separate polymerisasjonstrinnene i prosessen i henhold til oppfinnelsen er karakterisert ved at de utføres i forskjellige reaksjonskammer eller blir utført i det samme reaksjonskammeret, men med tilsetning av ytterligere monomer og ønskelig også ytterligere suspensjonsmedium. Den ytterligere monomeren blir foretrukket tilsatt kontinuerlig inntil den ønskede mengden monomer har blitt tilsatt. Denne tilsetningen kan skje ved konstant hastighet, men mer foretrukket blir tilsetningshastigheten økt etter hvert som tilsetningen fremskrider, og med økningen enten gradvis eller trinnvis.

Det opprinnelige praktisk talt monodisperse polymere kimmaterialet som brukes i prosessen i henhold til oppfinnelsen, kan hensiktsmessig bli produsert ved en hver prosess som gir et praktisk talt monodisperst polymert produkt, f.eks. ved en dispersjons polymerisasjonsprosess utført i et organisk løsemiddel eller, mer foretrukket, ved Ugelstad (Sintef) prosessen beskrevet for eksempel i US-A-4336173 og US-A-4459376. Monodisperse polymerpartikler produsert ved Sintef prosessen blir solgt kommersielt av Dyno Specialty Polymers AS, Norge under handelsnavnet Dynospheres ®, typisk med modus partikkelstørrelser i området fra 2 til 30  $\mu\text{m}$ .

Ugelstadprosessen er en "aktivert svelling" prosess snarere enn en suspensjonspolymerisasjon fordi polymerisasjonen bare blir initiert etter at all monomeren har blitt absorbert i de opprinnelige polymerkimene. Som kontrast, som  
5 beskrevet her, kommer i en kimet suspensjonspolymerisasjon de voksende kimene kontinuerlig i kontakt med frisk monomer og initiator.

Mindre foretrukket kan det opprinnelige polymere kim- materialet bli produsert ved en prosess som gir et poly-  
10 disperst produkt, f.eks. en konvensjonell suspensjons- polymerisasjons prosess, og hvor det polydisperse produktet deretter blir sortert på størrelse til å gi en praktisk talt monodispers partikkelpopulasjon.

De opprinnelige monodisperse partiklene kan transformeres  
15 til større i alt vesentlig monodisperse polymerkimer ved en suspensjons polymerisasjonsprosess i alt vesentlig som beskrevet i US-A-5147937 (Frazza), med et antall og en varighet av de individuelle polymerisasjonstrinnene valgt til å gi et endelig i alt vesentlig monodisperst kimprodukt  
20 med den ønskede modus partikkelstørrelsen. Generelt vil den ønskede modus partikkelstørrelsen for det endelige kimproduktet være i samsvar med en størrelse fra hvilken det endelige suspensjonspolymerisasjonsproduktet kan produseres med den ønskede median partikkelstørrelsen i ett, eller  
25 mindre foretrukket flere enn ett polymerisasjonstrinn i en enkelt reaktor. Således kan endelige modus størrelser for kimene ligge innenfor  $\pm 10\%$  av 170  $\mu\text{m}$ , 340  $\mu\text{m}$ , 600  $\mu\text{m}$  og 925  $\mu\text{m}$  for fremstillingen av endelige produktkuler med modus størrelser på 400, 600, 1000 og 1300  $\mu\text{m}$ , dvs.  
30 velegnet for bruk i forskjellige kvaliteter av EPS kuler for eksempel.

Det er spesielt forbausende at partiklenes praktisk talt fullstendige monodispersitet blir opprettholdt til tross for den graden av partikkelvekst som finner sted, f.eks.  
35 flertrinns vekst fra opprinnelige Ugelstad partikler med

mikronstørrelse til et sluttprodukt med millimeterstørrelse.

Det har blitt funnet at denne flertrinnsveksten er fordelaktig siden betingelsene i polymerisasjonsprosessen separat  
5 kan optimaliseres for hvert veksttrinn, og den tillater at det endelige veksttrinnet kan gjennomføres med prosessbetingelser og kontroller konvensjonelle ved suspensjonspolymerisasjons produksjon av partikler med millimeter størrelse.

10 Utførelsen av Ugelstad prosessen for å skape utgangskimer med mikron størrelse er relativt tidkrevende og kostbar, og tiden og kostnaden øker sterkt ettersom størrelsen på partiklene øker. De kommersielt tilgjengelige Ugelstad partiklene er dessuten for små til å bli brukt i en enkelt  
15 trinns suspensjonspolymerisasjon til å produsere EPS partikler i kommersielle kvaliteter og i samsvar med dette representerer ikke slike partikler noen opplagt kandidat til bruk som polymerkimer til EPS, delvis på grunn av kostnaden og delvis på grunn av forventningen om at monodispersiteten ville bli tapt under vekstprosessen. Imidlertid, ved å bruke flertrinns suspensjonspolymerisasjon til å  
20 oppnå vekstprosessen, beholder man ikke bare det alt vesentlige av monodispersiteten, men også kostnadene med Ugelstad prosessen blir utvannet og således kan 1g av et 20  
25  $\mu\text{m}$  Ugelstad produkt bli overført til omtrent 275 kg av et 1300  $\mu\text{m}$  sluttprodukt.

Prosessene og produktene i henhold til oppfinnelsen vil nå bli beskrevet i ytterligere detalj gjennom å bruke styrenets polymerisasjonssystem som eksempel. Imidlertid, som indikert ovenfor, mens EPS er et spesielt viktig  
30 produkt, er prosessene anvendbare til andre polymere og produkter.

De opprinnelige kimpartiklene benyttet er foretrukket polystyren partikler slik som Dynosphere's (Dyno Specialty

Polymers AS, Lillestrøm, Norway) produsert ved Sintef prosessen, spesielt foretrukne partikler med en modus størrelse i området 0,5 til 50  $\mu\text{m}$ , spesielt 5 til 30  $\mu\text{m}$ , og mest spesielt ca 10-20  $\mu\text{m}$ . Alternativt kan de være polystyren partikler fraksjonert på størrelse produsert ved standard emulsjonspolymerisasjon prosedyrer, f.eks. med en modus størrelse på 0,05 til 1,0  $\mu\text{m}$ , eller polystyren partikler med en modus størrelse på opptil 20  $\mu\text{m}$ , mer spesielt 1 til 10  $\mu\text{m}$ , produsert ved dispersjonspolymerisasjon i et organisk løsemiddel. De opprinnelige kimpartiklene kan deretter bli forstørret til å gi endelige kimpartikler med en modus størrelse på opptil 1.000  $\mu\text{m}$  i en trinnvis suspensjons polymerisasjonsprosess hvor minst ett trinn omfatter et aktiveringstrinn som beskrevet ovenfor. Et eller flere av polymerisasjonstrinnene kan imidlertid i alt vesentlig være slik som beskrevet i US-A-5147 937.

Prosesen i US-A-5147937 omfatter å kombinere en vandig dispersjon av kimpartiklene med en vandig emulsjon av en vann-uløselig monomer eller monomerblanding og en oljeløselig fri radikal polymerisasjonsinitiator eller en forløper for denne med en slik hastighet at en mengde av monomeren eller monomerblandingen lik den totale vekten av opprinnelige polymerkimer blir kombinert med dispersjonen over en periode på 45 til 120, foretrukket 60 til 90 minutter. Kombinasjonen blir foretrukket gjennomført ved en temperatur minst så høy som den ved hvilken initiator eller forløper blir aktivert, og reaksjonsblandingen blir holdt ved en temperatur hvor initiator eller forløper blir aktivert inntil kimene har vokst i passende grad, passende til monomeren er oppbrukt. Fremgangsmåten blir deretter gjentatt inntil den endelige ønskede partikkelstørrelsen blir oppnådd.

I prosessen i henhold til oppfinnelsen er det spesielt foretrukket at monomerinnholdet i reaksjonsblandingen blir holdt på ikke mer enn 20 %, og mer foretrukket ikke mer enn

10 % på vektbasis av polymerinnholdet på noe gitt tidspunkt.

Foretrukket øker hvert veksttrinn partikkelvolumet med fra 1,1X til 1000 X, f.eks. fra 1,5 til 60X, mer foretrukket fra 2 til 50X, og spesielt 2 til 30X (f.eks. 3 til 30 X), mer foretrukket fra 4 til 30X (f.eks. 4 til 25X, eller 4 til 20X), og mest foretrukket fra 6 til 25X (f.eks. 6 til 15X). Faktisk kan trinnene med fordel omfatte en volumøkning på ikke mer enn 15X (dvs. ikke mer enn en 15 ganger volumøkning), spesielt ved produksjonen av mindre partikler.

Monomeren benyttet kan være rent styren eller et styren derivat eller kan alternativt være en blanding av et styren og/ eller et styrenderivat og valgfritt en ikke-styrenisk komonomer, f.eks. en konvensjonell styren komonomer. Styren og styrenderivater slik som alkylstyrener (f.eks. C<sub>1-3</sub>-alkylstyrener slik som o-metylstyren, m-metylstyren, p-metylstyren, dimetylstyren, etylstyren, etyl-metylstyren, etc.) og halostyrener (f.eks. p-klorostyren eller 2,4-diklorostyren), og andre konvensjonelle eller ikke-konvensjonelle styrener kan brukes til å produsere homopolymere eller kopolymere. Generelt vil imidlertid styrener og spesielt styren foretrukket være dominerende, og faktisk den eneste monomeren brukt til vekst fra kimpartikler.

I en spesielt foretrukket utførelse av prosessen i henhold til oppfinnelsen blir aminostyren (spesielt 4-aminostyren) brukt som en komonomer, spesielt foretrukket i det avsluttende suspensjonspolymerisasjonstrinnet. På denne måten kan aminfunksjonaliserte partikler bli produsert direkte. Slike funksjonaliserte partikler er spesielt velegnet for bruk i fastfase organiske synteser, f.eks. av peptider og oligonukleotider og små organiske molekyler, i separasjoner, f.eks. ved kromatografi, og for forbedring av kompatibilitet. Aminostyrenet blir med fordel brukt sammen med en styrenisk komonomer (f.eks. styren) i et 1:2 til

1:10 vektforhold, spesielt et 1:2 til 1:5 vektforhold. I denne utførelsen er tverrbinding generelt til stede i partiklene dannet som et resultat av eksponeringen for organiske løsemidler i polymerisasjonsprosessen.

5 Andre komonomere som kan benyttes, innbefatter etylenisk umettede monomere, for eksempel akrylsyrer og estere (slik som akrylsyre, metylakrylat, etylakrylat, butylakrylat, metakrylsyre, metyl metakrylat og etyl metakrylat), maleinsyre og estere av denne (f.eks. maleinsyreanhydrid, fumar-  
10 syrer og estere av disse (f.eks. dimetyl fumarat og dietyl fumarat), vinyl monomere, og akrylonitril.

Ikke styreniske komonomere vil foretrukket utgjøre 0% eller 1 til 40 % av polymeren på vektbasis tilsatt i et hvilket som helst veksttrinn. For eksempel, kan akrylsyre metakrylat komonomere brukes som ikke-styreniske komonomere, for  
15 eksempel kan etylen dimetylakrylat, (EDMA), hydroksyetylmetakrylat (HEMA), metyl metakrylat (MMA), glysidyl metakrylat (GMA), akrylsyre, metylakrylat, etylakrylat, butylakrylat, metakrylsyre, etyl metylmetakrylat brukes som  
20 100% av monomeren.

Kimpartiklene er foretrukket av en polymer analog med eller i det minste kompatibel med polymeren tilsatt i veksttrinnet for hvilket polymerkimene blir brukt. Således er Ugelstadkimene foretrukket hovedsakelig styreniske poly-  
25 mere, spesielt på overflatene av disse.

Ved siden av enkle etyleniske komonomere kan komonomere som er i stand til å tverrbindes, også benyttes, for eksempel divinyl benzen og polyetylen glykol dimetakrylat. Slike tverrbindingsbare komonomere vil generelt bli brukt i rela-  
30 tivt små mengder.

Eksempler på egnede polymerisasjonsinitiatorer innbefatter organiske peroksider slik som dibenzoyl peroksid og lauroyl peroksid, peroksy estere slik som t-butylperoksybenzoat og

t-butyl peroksydvalat og azo-forbindelser slik som azo-bisisobutyronitril og azo-bisdimetylvaleronitril. Disse kan brukes i konvensjonelle konsentrasjoner (f.eks. fra 0,1 til 10%, foretrukket fra 0,2 til 4 % på vektbasis i forhold til monomeren), og blir foretrukket tilsatt i løsning i monomeren eller monomerblandingen eller i et inert organisk løsemiddel, f.eks. benzen, toluen eller diklorpropan. Der hvor et organisk løsemiddel blir brukt, er dette foretrukket i en mindre mengde i forhold til polymerinnholdet.

Det er foretrukket å bruke minst en oljeløselig polymerisasjonsinhibitor som blir fordelt i monomeren eller monomerblandingen for å forhindre en polymerisasjon i de kimpri monomerdråpene og derved en kjernedannelse av nye partikler. En slik inhibitor har foretrukket en høy molekylvekt (f.eks. minst 300 Dalton) og lav vannløselighet for å redusere diffusjonen gjennom vannfasen. Inhibitoren kan for eksempel være en fenolisk forbindelse (slik som 3,5-di-tert-butyl-4-hydroksytoluen, 1,1-bis(4-hydroksyfenyl)sykloheksan, 4,4-butylden-bis(3-metyl-6-t.butyl fenol), 1,3,5-trimetyl-2,4,6-tris-(3,5-di-t.butyl-4-hydroksybenzyl)benzen (tilgjengelig som Irganox 1330), 2,2'-metylenbis(6-t.butyl-4-metyl fenol), en svovelforbindelse (slik som dilaurylthiodipropionat, 4,4'-thiobis(3-metyl-6-t-butyl-fenol)), eller en amin (slik som N,N'-di- $\beta$ -naftyl-p-fenylendiamin og N-fenyl-N-isopropyl-p-fenylendiamin).

Inhibitoren blir hensiktsmessig brukt i mengder på 0,5 til 10%, foretrukket 1 til 5 % på vektbasis i forhold til initiatoren.

Som ved konvensjonell suspensjonspolymerisasjon er det også foretrukket å inkludere en eller flere stabilisatorer i reaksjonsmediet. Det er spesielt foretrukket å inkludere en suspensjonsstabilisator (dvs. en sterisk stabilisator) i den vandige kimsuspensjonen og en emulsjonsstabilisator i den vandige polymeremulsjonen som blir tilsatt til denne.

Eksempler på egnede stabilisatorer innbefatter ioniske, etoksylierte ioniske, ikke-ioniske og polymere amfifile molekyler og uorganiske partikler, f.eks. vannløselige stoffer med høy molekylvekt, trikalsiumfosfat (TKF), celluloser (innbefattet cellulose etere slik som alkylcellulose etere, spesielt C<sub>1-4</sub> alkyl-C<sub>1-4</sub> alkyl cellulose etere, for eksempel hydroksyalkyl metylcelluloser slik som hydroksypropylmetyl celluloser, tilgjengelig for eksempel som Methocel K-100 ), polyoler, polyvinylalkoholer, polyalkylen oksider og uorganiske materialer slik som kalsiumfosfat og magnesium pyrofosfat. Cellulose etere og TKF blir foretrukket som suspensjonsstabilisatorer, spesielt ved produksjonen av større polymerpartikler. Foretrukket er slike stabilisatorer til stede ved fra 10 til 60 % vekt/vekt, spesielt fra 15 til 55% vekt/vekt, i forhold til de opprinnelige polymerkimene i en hvilken som helst polymerisasjonssyklus. For cellulose etere er stabilisatorkonsentrasjonen passende opp til 25% vekt/vekt, mens stabilisatorkonsentrasjonen for uorganiske stabilisatorer slik som TKF med fordel kan være opp til 55 % vekt/vekt, f.eks. fra 1 til 55 % vekt/vekt, passende fra 30 til 55 % vekt/vekt, i forhold til de opprinnelige polymerkimene i polymerisasjonssyklusen. TKF blir spesielt foretrukket siden den kan brukes ved slike høyere konsentrasjoner og siden har liten miljømessig virkning.

Emulsjonstabilisatorene kan for eksempel være overflateaktive stoffer, f.eks. poloksamere eller andre polyalkylen oksider slik som Tween'er. Videre kan det brukes emulsjonsstabilisatorer slik som nonylfenol-polyetylen oksider som inneholder 20 til 150 etylenoksid enheter, f.eks. Berol 274 eller Igepal CO 990. Alternativt kan ioniske eller etoksylierte ioniske overflateaktive stoffer benyttes. Disse stabilisatorene er foretrukket til stede i monomeremulsjonen, f.eks. ved konsentrasjoner på 0,1 til 2%, foretrukket fra 0,2 til 1,0 % på vektbasis i forhold til monomerinnholdet.

Foretrukket er suspensjonsstabilisatoren benyttet i det avsluttende polymerisasjonstrinnet eller trinnene et uorganisk fast partikulært material, slik som et fosfat (f.eks. trikalsiumfosfat), som lett kan fjernes fra produktet i et vasketrinn. Suspensjonsstabilisatoren vil generelt bli brukt ved fra 0,5 til 25 % på vektbasis i forhold til kimene.

Typisk kan kimtilberedningen fra mindre kimer bli gjennomført i en reaktor (f.eks. en 1,5 til 10L autoklav reaktor) utstyrt med røreverk, innløps- og utløpsåpninger og temperaturkontroller.

Reaktoren blir påfylt opprinnelige kimer eller kimer fra senere trinn, suspensjonsstabilisator, avionisert vann og når kimene er små (f.eks. under 50  $\mu\text{m}$ , spesielt under 30  $\mu\text{m}$ ) foretrukket også en vannløselig inhibitor slik som natriumnitrat. Der hvor en inhibitor blir brukt i de tidlige trinnene av partikkelvekst vil den typisk bli brukt ved fra 0,001 til 0,005 vekt% konsentrasjon i vannfasen.

Kimene utgjør typisk opptil 65 vekt%, f.eks. 1 til 60 %, foretrukket fra 10 til 60 vekt% av den vandige suspensjonen og stabilisatoren typisk fra 0,5 til 15 %, foretrukket fra 1 til 10 vekt% i forhold til kimene.

Temperaturen i kimsuspensjonen blir typisk hevet til ca 70 til 100 °C, foretrukket 78 til 92 °C, og en monomeremulsjon blir tilsatt.

Monomeremulsjonen blir typisk tilberedt ved å oppløse den oljeløselige initiatoren og den oljeløselige inhibitoren (f.eks. dibenzoyl peroksid og Irganox 1330) i styrenmonomeren (eller monomerblandingen) og blandet med en vandig løsning av en emulsjonsstabilisator (f.eks. Berol 274 eller Igepal CO 990). Olje (monomer) fasen utgjør ønskelig fra 30 til 60 vekt% av monomeremulsjonen som blir tilberedt ved en

hvilken som helst passende emulgeringsteknikk, f.eks. ved bruk av en rotorstator blander slik som en Ultra-Turrax.

Så langt som det gjelder emulgeringen er det spesielt viktig for mindre kimer å forsikre seg om at dråpestørrelsen i monomeremulsjonen er liten, og generelt blir det foretrukket at dråpene i monomeremulsjonen skal være mindre enn kimpartiklene benyttet i et hvilket som helst oppgitt trinn.

I samsvar med dette er det foretrukket å danne emulsjonen ved å sende blandingen gjennom en trykk homogenisator eller en rekke rotorstator trinn. På denne måten blir produksjonen av overdimensjonerte dråper minimert. Alternativt kan blandingen sendes sekvensielt gjennom en serie med separate rotorstatorer eller gjentatte ganger sirkulert gjennom en enkelt rotostator blander.

Monomeren eller monomeremulsjonen blir deretter hensiktsmessig matet kontinuerlig inn i den omrørte suspensjonen i reaktoren, foretrukket ved å bruke en pumpe med justerbar matehastighet. Matehastigheten blir foretrukket holdt på 0,1 til 2,0g, spesielt 0,15 til 1,0g og mer spesielt ca 0,15 til 0,8g, spesielt 0,15 til 0,6g, monomer/ time pr.gram polymer i reaktoren, dvs. at matehastigheten foretrukket blir økt under tiden for tilsetning. Med en gang monomertilsetningen er fullstendig, blir reaksjonsblandingen omrørt inntil monomeren er oppbrukt, f.eks. i ca 2 timer, eller polymerisasjonen blir stoppet ved tilsetning av en "jeger" (dvs. en monomerblanding med en høy initiatorkonsentrasjon) eller ved å øke reaktortemperaturen. Hvis det er ønskelig, kan det brukes en andre polymerisasjonsinitiator, aktivert ved en høyere temperatur enn den første.

Ved slutten av et hvert slikt polymerisasjonstrinn blir partikkelstørrelsene foretrukket bestemt (ved å bruke en

Coulter teller) og mengdene av monomer benyttet i et hvert etterfølgende trinn beregnet i samsvar med dette.

Der hvor et polymerisasjonstrinn er funnet å produsere en uønsket stor partikkelstørrelses fordeling, skal volumet av størrelsesøkningen bli redusert for påfølgende ytelse i det samme veksttrinnet. Imidlertid kan produktet likevel bli brukt i ytterligere veksttrinn hvis det blir sortert for å fjerne overdimensjonerte små eller store partikler.

Etter at polymerisasjonen er fullstendig, kan de forstørrede partiklene fjernes og hvis ønskelig vaskes for å fjerne uønsket stabilisator, initiator etc.

Stabiliteten til polymerisasjonssuspensjonen, og molvekten til den produserte polymeren beror på en rekke variable (f.eks. hastigheten for monomertilsetningen, initiatorkonsentrasjon, temperatur, dråpestørrelse i emulsjonen, kimstørrelse etc.) på forskjellige måter.

Stabilitet krever at koagulering unngås. Dette kan typisk sikres ved å forsikre seg om at monomerkonsentrasjonen i kimpartiklene ikke overskrider ca 20-25 vekt%, mer foretrukket at de ikke overskrider ca 10 til 20 % og spesielt foretrukket at de ikke overskrider ca 10 vekt%. Å unngå et overskudd av monomerkonsentrasjonen kan oppnås ved å øke initiatorkonsentrasjonen (skjønt dette reduserer molvekten til den dannede polymeren, polymerens viskositet og dets glassomvandlingstemperatur) eller ved å redusere hastigheten på monomertilsetningen (som øker polymerens molvekt og reaksjonstiden). Vesentlig er det derfor at driften av prosessen må balansere initiatorkonsentrasjon og tilsetningshastighet for monomeren for å unngå koagulering og oppnå den ønskede molvekten innenfor en akseptabel prosessetid.

Vanninnholdet i fasene kan generelt varieres uten alvorlige problemer skjønt hvis suspensjonsfasen har for lavt vanninnhold, kan stabiliteten gå tapt.

Likeledes er emulgatoren, dvs. emulsjonsstabilisatoren generelt ikke kritisk, skjønt hvis den er for lav, kan stabiliteten gå tapt, og hvis den er for høy, kan det oppstå micelledannelse og dermed dannelse av finstoff. Generelt kan prosessen i henhold til oppfinnelsen kjøres med mindre enn ca 1 vekt% finstoff som blir produsert.

Fra et utgangspunkt med typisk 10-20  $\mu\text{m}$  Dynospheres  $\text{\textcircled{R}}$ , kan en forstørrelse til fullstore partikler med for eksempel 200 til 1300  $\mu\text{m}$  i modusstørrelse typisk bli gjennomført i 5 eller flere trinn, f.eks.

Trinn 1 - 10 til 40  $\mu\text{m}$ , f.eks. 20 til 40  $\mu\text{m}$   
 Trinn 2 - 40 til 80  $\mu\text{m}$   
 Trinn 3 - 80 til 250  $\mu\text{m}$ , f.eks. 80 til 200  $\mu\text{m}$   
 Trinn 4 - 200 til 650  $\mu\text{m}$ , f.eks. 200 til 400  $\mu\text{m}$  eller 250 til 650  $\mu\text{m}$   
 Trinn 5 og videre - 400 til 2000  $\mu\text{m}$ , f.eks. 400 til 600  $\mu\text{m}$  eller opp til 1300  $\mu\text{m}$  eller 650 til 1700  $\mu\text{m}$

For å produsere EPS kuler må PS kulene fylles med et blåsemiddel, dvs. et stoff som ikke er et løsemiddel for polymeren eller som bare svakt sveller det og har et kokepunkt lavere enn mykgjøringspunktet for polymeren og er i gass- eller væskeform ved omgivende temperatur eller som er et fast stoff i stand til å generere en gass. Typisk blir det brukt et valgfritt substituert alifatisk hydrokarbon med opptil 8 karboner, foretrukket 3 til 5 karbonatomer, og et kokepunkt i området fra  $-50$  til  $+50$   $^{\circ}\text{C}$ , f.eks. propan, pentan, syklopentan, syklobutan, metylklorid, etylklorid, diklorodifluorometan (eller andre Freoner), propylen, butylen, etc. Pentan eller butan er foretrukket. Blåsemidlet blir typisk tilsatt i det siste polymerisa-

sjonstrinnet eller trinnene eller til det endelige polymerisasjonsproduktet, valgfritt etter gjenvinning, vasking, tørking, etc. En blanding av blåsemidler kan brukes.

5 Hvis det er ønskelig kan partiklene også behandles med et flammeretarderende middel, f.eks. heksabromosyklododekan, eller de kan bli overflatebehandlet for å feste andre stoffer med en ønsket egenskap, f.eks. antistatiske tilsetningsstoff, eller funksjonelle og reaktive kjemiske grupper.

10 Ved siden av å være nyttige ved tilberedningen av EPS kuler kan prosessene i henhold til oppfinnelsen brukes til å produsere polymerkuler for mange andre anvendelser. Spesielt kan det tilberedes praktisk talt monodisperse partikler velegnet til bruk som ionebytterharpikser (f.eks. for  
15 vannrensing). Slike harpikskuler vil generelt kreve en viss grad av tverrbinding (f.eks. med divinyl benzen) av polymermatrisen og kan bli derivatisert etter at kuledannelsen har foregått, f.eks. ved sulfonering ved behandling med svovelsyre for å produsere kuler av en sur ionebytter-  
20 harpiks eller ved aminering av en reaktiv komonomer benyttet i det avsluttende trinnet eller ett av de senere polymerisasjonstrinnene, f.eks. klorometylstyren, for å produsere en basisk ionebytterharpiks. Slike harpikser vil ha den fordel at ved gjentatt bruk og utspyling vil det  
25 være mindre tendens til separasjon av kulestørrelsene i harpikssjiktet, et problem som leder til redusert ytelse. Generelt vil kulestørrelsene til bruk i ionebyttere være fra ca 100 til 500  $\mu\text{m}$ .

Videre eksempler på anvendelser innbefatter bruk som sub-  
30 strater for generering av kombinatoriske kjemibiblioteker hvor den praktisk talt fullstendige monodispersiteten til partiklene gir forbedret fordeling av bibliotekelementene ved generering av bibliotek ved å bruke splitte og blande teknikker. For denne anvendelsen, hvis ikke en hensikts-  
35 messig funksjonalisert komonomer (f.eks. aminostyren) har

blitt brukt ved produksjonen av kulene, vil kulene generelt få reagere etter produksjonen for å innføre en overflate funksjonalitet hensiktsmessig for fester av bibliotekementene. Igjen kan typisk kulestørrelser fra 100 til 500  $\mu\text{m}$  brukes.

Kulene produsert i henhold til oppfinnelsen kan også brukes som pigmenter eller additiver for maling (f.eks. for å erstatte  $\text{TiO}_2$ ), som romgivere (f.eks. i LCD'er), til å redusere friksjon, som smøremiddel, som bærer av celler, enzymer eller katalysatorer, som bærere av medikamenter i formuleringer for forlenget frigivelse, som filtere, som mikrolinser, som bærer for additiver for bindemidler, som flytmarkører, eller de kan termoformes, f.eks. ved sint-ring, til å produsere filtere eller filterkaker med høy uniformitet med hensyn til porøsitet.

Partiklene kan også benyttes som additiver i andre polymere, spesielt polyolefiner, slik som polyetylen og polypropylen, polykarbonater, ABS, og polystyrener (f.eks. GPPS og HIPS). Tilsetning av partikler med lav molvekt kan gjøres for å forbedre flytegenskapene, f.eks. for å øke smelteindeksen, eller for å modifisere molvekt fordelingen.

For mange av disse anvendelsene blir det krevet en viss grad av porøsitet for partiklene, f.eks. når de er til bruk som bærer av katalysatorer eller enzymer. Dette kan oppnås relativt enkelt ved å kontrollere graden av tverrbinding av polymermatrisen og ved å inkludere en porogen (f.eks. toluen, pentan eller et hvilket som helst annet flyktig eller gassgenererende middel som ikke reagerer med polymeren) i monomeremulsjonen benyttet i det avsluttende trinnet eller ett av de senere polymerisasjonstrinnene.

Der hvor det er ønskelig, kan en porøs partikkel bli fylt, f.eks. med et medikament, en katalysator, et enzym eller lignende, og deretter forsynt med en ytterligere polymer

for å innelukke fyllmaterialet eller forsinke dets frigivelse.

Porøse partikler kan brukes ikke bare som bærere, men også som en kilde til kontrollert porøsitet i keramiske material, polymermembraner, etc.

Alle dokumenter henvist til her, blir herved inkorporert som referanser.

Oppfinnelsen vil nå bli ytterligere beskrevet med henvisning til de følgende ikke-begrensede Eksemplene og til de medfølgende tegningene hvor:

Figur 1 er et diagram som viser reaksjonsblandingens temperatur mot tiden og indikerer trinnene ved hvilke forskjellige reagenser blir tilsatt i Eksempel 2; og Figur 2 er en grafisk fremstilling som tilsetningshastigheten for monomeren over tid i Eksempel 2.

#### Eksempel 1

En reaktor blir oppfylt med 1929 kg av en vandig suspensjon av 55 kg 20  $\mu\text{m}$  polystyren Dynospheres <sup>®</sup>, 18 kg cellulose eter (Methocel K100) (på forhånd oppløst i vann) og 1600 kg vann. Suspensjonen ble omrørt ved 40 rpm og oppvarmet til 40 °C over ½ time.

1,0 kg dibenzoyl peroksid (75% i vann) ble oppløst i 10 kg styren i et 10L kar ved å bruke en konvensjonell propell som omrører. Etter fullstendig oppløsning ble denne påfylt reaktoren. Suspensjonen ble holdt ved 40 °C i 1 time og deretter hevet til 80 °C over 1,5 time.

En styren monomer emulsjon ble tilberedt ved å blande 385 kg styren, 3,0 kg benzoyl peroksid (75% i vann) i 30 minutter. Deretter ble det tilsatt 770 kg vann og 1,66 kg Tween 20 som stabilisator, og blandingen ble emulgert og

tilsatt til reaktoren over 8 timer ved hastigheter på 90,75 kg/h, 115,09 kg/h, 133,5 kg/h, 146,3 kg/h, 156,2 kg/h, 165 kg/h, 173 kg/h og 177,5 kg/h i en time for hver.

Etter 10 minutter ved 80 °C ble reaktoren påfylt 5 g KJ  
5 oppløst i 12,5g vann og etter 2 timer ved 80 °C ble det tilsatt ytterligere 15g KJ oppløst i 37,5g vann.

Etter at polymerisasjonsreaksjonen var avsluttet, ble reaksjonsblandingen holdt ved 80 °C i ytterligere to timer.

Produktet ble gjenvunnet og analysert med hensyn til partikkel størrelsesfordeling ved å bruke en Coulter Counter  
10 256.

Modus diameter: 39-41  $\mu\text{m}$

VK : 5-6 %

### Eksempel 2

15 En reaktor ble påfylt 1929 kg av en vandig suspensjon av 50 kg av 40  $\mu\text{m}$  partiklene fra Eksempel 1, 11 kg cellulose eter (Methocel K100), og 1863 kg vann. Cellulose eteren ble på forhånd oppløst i vann.

Suspensjonen ble omrørt ved 40 rpm og oppvarmet til 40°C  
20 over 1 1/2 time.

0,25 kg dibenzoyl peroksid (75% vekt/vekt i vann) ble oppløst i 10 kg styren og blandet med suspensjonen. Suspensjonen/ emulsjonen ble holdt ved 40 °C i 1 time og deretter hevet til 80 °C over 1 ¼ time.

25 En styren monomeremulsjon ble tilberedt ved å blande 385 kg styren, 770 kg vann, 1,66 kg Tween 20 stabilisator, 0,4 kg Trigonox og 3,0 kg dibenzoyl peroksid (75% i vann). Denne ble emulgert og tilsatt til reaktoren i løpet av 8 timer med en hastighet på 90,75 kg/h (1 time), 115,09 (1 time),

133,50 kg/h (1 time), 146,26 kg/h (1 time), 156,14 kg/h (1 time), 165,38 kg/h (1 time), 173,04 kg/h (1 time) og 177,50 kg/h (1 time). Reaksjonsblandingen ble deretter oppvarmet til 110 °C over 2 ¼ time, holdt ved 110 °C i 1 time og deretter nedkjølt. Ved begynnelsen av tilsetningen av monomeremulsjonen og 2 timer deretter ble det tilsatt 5g KJ i 50g vann.

Produktet ble gjenvunnet og analysert med hensyn til partikkel størrelsesfordeling.

10 Modus diameter: 79-81 µm  
VK : 5-6 %

### Eksempel 3

En reaktor ble påfylt med 1359 kg kimer av en vandig suspensjon av 70 kg Dynoseeds 40 (dvs. 40 µm monostore polystyren kimer, tilgjengelige fra Dyno Specialty Polymers AS). Suspensjonen ble omrørt ved 40 rpm.

Trikalsiumfosfat (TKF) 14 kg, og Nacconol G90 (alkyl aryl sulfonat) 0,039 kg ble fylt direkte på reaktoren og suspensjonen ble oppvarmet til 40 °C.

20 2,8 kg dibenzoyl peroksid (75 vekt% i vann) ble oppløst i 20 kg styren i en glass reaktor. Ved 40 °C i polymeriseringsreaktoren ble denne løsningen påfylt reaktoren. Suspensjonen ble holdt ved 40 °C i 1 time og deretter hevet til 80 °C i løpet av ca 1 time.

25 470 kg styren og 5,5 kg dibenzoyl peroksid (BPO) (75% i vann) ble blandet sammen i 1 time. Da temperaturen i reaktoren var 80 °C ble denne styren/ BPO løsningen tilsatt til reaktoren i løpet av 5 timer med konstant hastighet.

30 Etter 3 timer ved 80 °C ble reaktoren påfylt med 10 kg trikalsiumfosfat og 0,028 kg Nacconol G90.

Temperaturen ble holdt på 80 °C i ytterligere 2 timer etter at påfyllingen av styren/ BPO var avsluttet. Restinnholdet av monomer var omtrent 3%.

Produktet ble gjenvunnet og analysert.

5 Resultater:

Modus diameter : 79,5 µm  
Utseende : TKF til stede  
VK (hovedtopp) : 8,9% (Coulter LS)  
Molvekt : 86800  
10 Mv/ Mn : 2,47  
Smelteindeks : 150g/ 10 min. (200 °C, 3 kg)

Eksempel 4

En reaktor ble påfylt med 274 kg kimer av en vandig suspensjon med 60 kg Dynoseeds 40 (40 µm monostore polystyren  
15 kimer) og en stabilisatorløsning på 12 kg Methocel K-100 og 1493 kg vann. Suspensjonen ble omrørt ved 40 rpm og oppvarmet til 40 °C.

1,47 kg dibenzoyl peroksid (75% i vann) ble oppløst i 8,8 kg styren i en glass reaktor. Ved 40 °C i polymerisasjons-  
20 reaktoren ble denne løsningen fylt på reaktoren. Suspensjonen ble holdt på 40 °C i 1 time og deretter hevet til 80 °C i løpet av omtrent 1 time.

En styren monomeremulsjon ble tilberedt ved å blande 353 kg styren og 5,1 kg dibenzoyl peroksid (75% i vann), 708 kg  
25 vann og 1,52 kg Tween 20. Da temperaturen var 80 °C i reaktoren, ble denne emulsjonen tilsatt til reaktoren i løpet av 5 timer med konstant hastighet.

Etter 10 minutter ved 80 °C ble reaktoren påfylt 15g KJ oppløst i vann.

Temperaturen ble holdt på 80 °C i ytterligere 2 timer etter at påfyllingen av emulsjonen var avsluttet. Restinnholdet av monomer var omtrent 1,5%.

Produktet ble gjenvunnet og analysert.

5 Resultater:

Modus diameter : 83,3 µm

VK (hovedtopp) : 7,9% (Coulter LS)

Molvekt : 99700

Mv/ Mn : 2,55

10 Smelteindeks : 100g/ 10 min. (200 °C)

Kulene fra Eksemplene 3 og 4 ble tilsatt til prøver av polypropylen, polyetylen, polykarbonat og ABS (akrylonitril/polybutadien/styren ): i alle tilfellene resulterte tilsetningen av 5 vekt% kuler i en signifikant økning av smelteindeksen.

15

Eksempel 5

En reaktor ble påfylt med 556 kg kimer av en vandig suspensjon av 70 kg Dynoseeds 40 (40 µm polystyren kimer). Suspensjonen ble omrørt ved 40 rpm.

20 Trikalsiumfosfat og Nacconol G90 (alkyl aryl sulfonat) ble direkte påfylt reaktoren og suspensjonen ble oppvarmet til 40 °C.

2,8 kg dibenzoyl peroksid (75% i vann) ble oppløst i 20 kg styren i en glass reaktor. Ved 40 °C i polymerisasjonsreaktoren ble denne løsningen påfylt reaktoren. Suspensjonen ble holdt ved 40 °C i 1 time og deretter hevet til 80 °C i løpet av omtrent 1 time.

25

En styren monomerløsning ble tilberedt ved å blande 470 kg styren og 1,68 kg dibenzoyl peroksid (BPO) (75% i vann) i 1

time. Da temperaturen i reaktoren var 80 °C, ble denne styren/ BPO-løsningen tilsatt til reaktoren i løpet av 5 timer ved konstant hastighet.

Etter 3 timer ved 80°C ble reaktoren påfylt 10 kg trikal-  
5 siumfosfat og 0,25 kg Nacconol G90.

Temperaturen ble holdt på 80°C i ytterligere 2 timer etter at påfyllingen av styren/ BPO var avsluttet. Restinnholdet av monomer var omtrent 3,5 %.

Produktet ble gjenvunnet og analysert.

10 Resultater:

Modus diameter	:	81,1 µm
VK (hovedtopp)	:	9,4% (Coulter LS)
Molvekt	:	132000
Mv/ Mn	:	2,47
15 Restinnhold styren	:	3,7%

**P a t e n t k r a v**

1.    Prosess for tilberedning av polymerpartikler med en modus partikkelstørrelse på minst 50 µm hvilken prosess omfatter

5

(a)   oppnå et første partikulært polymert kimmateriale med en modus partikkeldiameter på ikke mer enn 50 µm;

10

(b)   bruke nevnte første kimmateriale, utføre en suspensjonspolymerisasjon til å få et andre partikulært polymert kimmateriale med en modus partikkeldiameter større enn den i nevnte første kimmateriale, og hvis påkrevet, bruke nevnte andre kimmateriale til å utføre minst en ytterligere suspensjonspolymerisasjon til å gi et partikulært polymert kimmateriale med en modus størrelse større enn 50 µm, hvorved økningen i modus partikkeldiameter i trinn (b) er minst 2X; og

15

(c)   valgfritt impregnere og/eller varmebehandle og/eller overflatemodifisere det partikulære produktet fra trinn (b);

20

k a r a k t e r i s e r t   v e d   at minst en av suspensjonspolymerisasjonene gjennomført i trinn (b) innebærer

25

(i)    å danne en vandig dispersjon som omfatter et polymert kimmateriale, en organisk forbindelse som har en molvekt mindre enn 5000 Dalton og en vannløselighet mindre enn 10<sup>-2</sup> g/L ved 25 °C, en stabilisator og valgfritt et organisk løsemiddel;

30

(ii)   tillate nevnte organiske forbindelse å diffundere inn i kimmaterialet for å produsere et aktivert kimmateriale; og

(iii) la nevnte aktiverte kimmaterial komme i kontakt med en monomer og med en polymerisasjonsinitiator mens det gjennomføres suspensjonspolymerisasjonen derav.

2. Prosess i henhold til krav 1

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte første partikulære kimmaterial har en modus partikkeldiameter på ikke mer enn 40  $\mu\text{m}$ .

3. Prosess i henhold til enten krav 1 eller 2

10 k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte første partikulære kimmaterial har en modus partikkeldiameter på ikke mer enn 30  $\mu\text{m}$ .

4. Prosess i henhold til et hvilket som helst av kravene 1 til 3

15 k a r a k t e r i s e r t v e d at det partikulære polymere kimmaterialet som resulterer av trinn (b) har en modus størrelse større enn 70  $\mu\text{m}$ .

5. Prosess i henhold til et hvilket som helst av kravene 1 til 4

20 k a r a k t e r i s e r t v e d at det partikulære polymere kimmaterialet som resulterer fra trinn (b), har en modus størrelse større enn 100  $\mu\text{m}$ .

6. Prosess i henhold til et hvilket som helst av kravene 1-5

25 k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte økning i modus partikkeldiameter i trinn (b) er minst 4X.

7. Prosess i henhold til et hvilket som helst av kravene 1-6

k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte økning i modus partikkeldiameter i trinn (b) er minst 10X.

8.    Prosess i henhold til et hvilket som helst foregående krav  
k a r a k t e r i s e r t   v e d   at den videre omfatter  
en impregnering av polymerpartiklene med et blåsemiddel.

5    9.    Prosess i henhold til krav 8  
k a r a k t e r i s e r t   v e d   at det fremstilles et  
ekspandert produkt som omfatter ekspanderte partikler.