



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **169016**

(13) **B**

(51) Int Cl⁵ C 08 F 12/08, C 08 F 2/18

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr 873893
(22) Inng. dag 16.09.87
(24) Løpedag 16.09.87
(41) Alm. tilgj. 18.03.88
(44) Utlegningsdag 20.01.92
(62)

(86) Int. inng. dag og søknadsnummer

(85) Videreføringsdag
(30) Prioritet 17.09.86, FR, 8613006

(71/73) Søker/Innehaver Société Chimique des Charbonnages SA, Place des Reflets, F-92080 Paris la
Défense Cédex 5, FR
(72) Oppfinner(e) Didier Lozachmeur, Compiègne, FR
(74) Fullmektig Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, Oslo

(54) **Benevnelse** Vandig suspensjonspolymerisasjonsprosess for blandinger inneholdende styren i
nærvær av harpikssyrederivater og deres salter

(56) **Anførte publikasjoner** BRD (DE) off. skrift nr. 2511680, USA (US) patent nr. 3526605.

(57) **Sammendrag**

Polymerisering av blandinger som inneholder styren ved en vandig suspensjonsprosess i hvilken det anvendes et suspenderingsmiddelsystem som utgjøres av et mineralmiddel og et drøymiddel som er minst et harpikssyrederivat (abietinsyre, neoabietinsyre, dekstropimarsyre) eller deres salter av et metall som tilhører gruppe IIA i det periodiske system. Anvendelse av dette drøymiddel har den fordel å forbedre overflateaspektet til støpte gjenstander oppnådd fra ekspanderte polymerperler fremstilt ved hjelp av ovennevnte polymerisasjonsprosess.

Oppfinnelsen vedrører en vandig suspensjonspolymeriseringsprosess for blandinger som inneholder styren, i nærvær av harpikssyrederivater og deres salter.

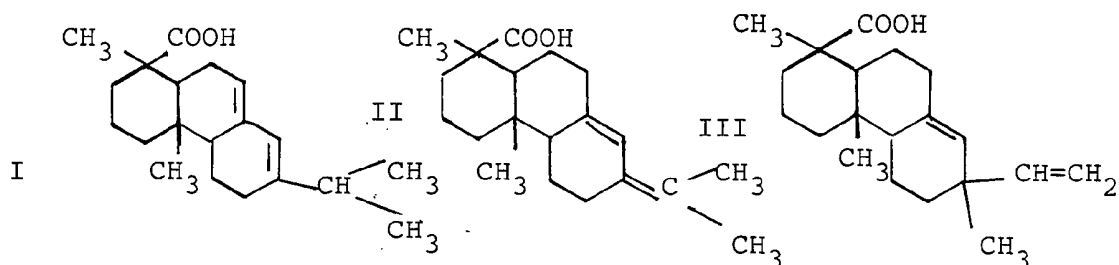
I foreliggende beskrivelse vil, for enkelhets skyld, blandinger som inneholder styren bety homopolymerer som stammer fra vinylaromatiske monomerer, inklusive styren, α -metylstyren, isopropylstyren, etylvinylbenzen, vinyltoluen, vinylxylen, klor- og bromstyren, såvel som kopolymerer av de ovennevnte vinylaromatiske monomerer med kopolymeriserbare monomerer som f.eks. akrylnitriler, alkylakrylater eller -metakrylater, i hvilke alkylgruppen inneholder 1 - 10 atomer hvor den monovinylaromatiske monomer er tilstede i minst 50 vektprosent og/eller en fornettende monomer som f.eks. divinylbenzen i liten mengde som ikke overstiger 5 vektprosent.

Polymerisering av styren i vandig suspensjon er velkjent. Den utføres i nærvær av et suspenderingsmiddelsystem for styren som kan enten være et organisk middel, f.eks. polyvinylalkohol, hydroksyetylcellulose, polyvinylpyrrolidon eller et uorganisk suspenderingsmiddel, f.eks. trikalsiumfosfat, bentonitt, talk i kombinasjon med et drøymiddel. I henhold til en generelt anerkjent teori virker det uorganiske middel som en barriere rundt dråpene av styren og unngår at de koalescerer. Imidlertid er det uorganiske suspenderingsmiddel hydrofilt og har tendens til å forbli spredt i suspensjonsvann. Funksjonen til drøymiddelet er å tiltrekke partikler av uorganisk middel rundt dråpene av styren.

Vi har funnet at harpikssyrederivater og deres salter fra gruppe IIA i det periodiske system tjener som drøymidler.

Oppfinnelsen tilveiebringer følgende en fremgangsmåte for polymerisering av blandinger som inneholder styren, hvorved en vandig suspensjon av styren fremstilles i nærvær av et suspenderingsmiddelsystem som omfatter et mineralmiddel og et drøymiddel, suspensjonen polymeriseres og de oppnådde partikler blir separert, tørket og klassifisert, idet det som drøymiddel anvendes minst én forbindelse som er valgt fra harpikssyrederivater og deres salter med metaller som tilhører gruppe IIA i det periodiske system, og det karakteristiske ved fremgangsmåten er at drøymidlet innføres under polymerisasjonen.

Hoved-harpikssyrederivatene er abietin-, neoabietin- og dekstropimarsyre som har følgende formel:



og/eller oligomerer av disse syrer.

De følgende blandinger av harpikssyrederivater som inneholder oligomerer kan anvendes.

monomerer: ca. 70 - 80 vektprosent

dimerer : ca. 10 - 30 vektprosent

trimerer : ca. 1%.

Blandinger av harpikssyrederivater, i det minste delvis saltdannet, kan også inneholde forbindelser som resulterer fra brodannelse eller assosiasjon som skyldes det faktum at salter av metaller fra gruppe IIA i det periodiske system er toverdige.

Saltene av harpikssyrederivater er mer spesielt magnesiumsalter og enda mer spesielt kalsiumsalter.

Mengden av drøymiddel som tilsettes, varierer mellom 1 og 5 000 ppm, mer spesielt mellom 10 og 1 000 ppm i forhold til styrenpolymeren. Det skal bemerkes at harpikssyrederivater og deres salter ikke har noen drøeyevirkning for mengder høyere enn 5 000 ppm.

I henhold til foreliggende oppfinnelse innføres drøymiddelet før slutten av polymerisasjonen. Det kan innføres sammen med reaktantene, eller under polymerisasjonen, før polymerisasjonstakten overskrider 80%, fortrinnsvis 50%. Det kan tilsettes sammen med uorganisk suspenderingsmiddel eller etter dette, i en eller flere påfølgende doser.

Polymerisasjonen kan bli utført som allerede kjent, i nærvær av friradikalinitiatorer, f.eks. organiske peroksyder (benzoylperoksyd eller t-butylperbenzoat) eller i nærvær av azo-bis-isobutyronitril.

Det er også kjent å produsere polystyrenperler ved en vanlig suspensjonspolymerisasjonsprosess.

I dette tilfelle innføres et flytende eller gassformig esemiddel i den reaktive blanding under polymerisasjonen eller ved slutten av polymerisasjonen.

De følgende esemidler kan mer spesielt bli angitt: alifa-

tiske hydrokarboner som inneholder 1 - 10 karbonatomer i molekylet, f.eks. propan, butan, pentan, heksan, cykloheksan eller blandinger av disse, f.eks. petroleter; og halogenerte alifatiske hydrokarboner som koker ved en temperatur under mykningspunktet for polymeren. De ovennevnte esemidler eller blandinger av dem innføres i det ekspanderbare polystyren i en mengde som varierer mellom 3 og 20 vektprosent i forhold til polystyren.

Den ekspanderbare polymer som oppnås blir preekspandert i en åpen eller lukket reaktor ved hjelp av vanndamp inntil den når den ønskede volumdensitet.

Konvensjonelt ekspanderbare polystyrenpartikler er overflatebehandlet mellom polymerisasjonen og preekspansjonen med et stearat, f.eks. i den hensikt å unngå tilstopping og forenkle pre-ekspansjonen. Så blir de pre-ekspanderte partikler matet inn i en støpeform (ikke gasstett) ved en temperatur under kokepunktet for esemiddelet inntil en gjenstand med lav densitet oppnås. Hittil har det anvendte drøymiddel ført til ekspanderte artikler som har lav cellularitet. Det finnes imidlertid en ulempe; de støpte gjenstander har dårlig overflateaspekt. Dette er en ulempe når overflateaspektet er viktig, som f.eks. i tilbudsemballasje.

Vi har også funnet at tilsetning av harpikssyrederivater eller deres salter av metall fra gruppe IIA i det periodiske system betydelig forbedrer overflateaspektet ved støpte gjenstander av ekspandert polystyren.

Det skal bemerkes at harpikssyrederivatene og deres salter da virker både som drøymiddel og aspektoverflatemiddel.

Det ser ut som det gode overflateaspekt skyldes nærværet på overflaten av et stort antall av store, splittede celler. Således blir lysheten til støpte gjenstander redusert, og overflatedefektene blir maskert for visuell observasjon. Videre må det bemerkes at cellularitet i gjenstandens indre og nær overflaten er omtrent det samme.

Middeldiameteren på de partikler som oppnås ved vandig suspensjonspolymerisering av styren varierer generelt mellom 0,1 og 5 mm, fortrinnsvis mellom 0,2 og 3 mm for ekspanderbart polystyren.

På bakgrunn av oppfinnelsen kan termoplastiske materialer lages av ekspanderbare eller ikke-ekspanderbare poly-

merer av blandinger som inneholder styren som inneholder 1 - 5 000 ppm, fortrinnsvis 10 - 1 000 ppm i forhold til den samlede vekt av blandingen, av minst én substans som er valgt fra gruppen som består av harpikssyrederivater og deres salter av metaller som tilhører gruppe IIA i det periodiske system.

Polymere materialer fremstilt ved hjelp av oppfinnelsen kan inneholde andre additiver, f.eks. flammehemmende midler, brannsikrende midler, organiske eller uorganiske fyllstoffer, farvestoffsikrende midler, organiske eller uorganiske fyllstoffer, farvestoffer, pigmenter, antistatiske midler, mykningsmidler.

Oppfinnelsen blir ytterligere illustrert ved de følgende eksempler.

Eksempel 1 (for sammenligning)

Til en omrørt polymerisasjonsreaktor med en kapasitet på 500 l ble satset:

- 200 kg demineralisert vann
- 200 kg styren
- 5,80 g benzoylperoksyd med 75% aktiv substans
- 200 g tert.-butylbenzoat.

Blandingen omrøres, og den oppnådde suspensjon oppvarmes til 90°C. Sistnevnte temperatur holdes i 1 time.

- 440 g trikalsiumfosfat tilsettes, og temperaturen blir ytterligere holdt. 2½ time senere er det ikke noe mer suspensjon. Organisk fase dekanteres, og det dannes ingen polymerperler.

Eksempel 2

Fremgangsmåten fra eksempel 1 gjentas, med unntagelse av at de 440 g trikalsiumfosfat innføres i 2 porsjoner, og at etter 20 g, som en 20% løsning i styren, av en blanding av harpikssyrederivater og av deres kalsiumsalter markedsført under varemerket URAPRINT 62126 blir tilsatt.

5 timer senere blir reaktoren automatisk lukket, og 8% pentan i forhold til polymerens vekt blir tilsatt. Temperaturen blir hevet opp til 130°C og holdt der i 1 time. Reaktoren ble så avkjølt til 30°C. Perlene av ekspanderbar polymer blir tørket og klassifisert slik at man oppnår et produkt som varierer mellom 0,8 og 1,3 mm. Det klassifiserte produkt blir lagret i 5 dager og blir pre-ekspandert til en volumdensitet på ca. 20 g/l i en vandampreaktor. Så blir kasser formstøpt og vurdert.

Eksempel 3

Fremgangsmåten fra eksempel 2 ble gjentatt med unntagelse av at 6 ppm i forhold til vekten av reaktiv blanding av en løsning av kaliumsulfat ved 10 g/l blir tilsatt. Den målte lyshet, resultater av observasjon av en klisjé oppnådd ved sveipemikroskopi (HEB) på en tynn plate av polystyren og visuell observasjon er angitt i nedenstående tabell.

TABELL

Ekspandert polymer	Cellularitet	
	i det indre	nær overflaten
Eksempel 2	250 μm	210 μm
Eksempel 3	140 - 190 μm	100 μm
	lyshet	visuell observasjon
Eksempel 2	7,7	godt overflateaspekt
Eksempel 3	8,4	dårlig overflateaspekt

*Lysheten ble målt ved reflektometri under en innfallsvinkel på 60° med et GARDNER reflektometer i henhold til ASTM-D-523.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for polymerisering av blandinger som inneholder styren, hvorved en vandig suspensjon av styren fremstilles i nærvær av et suspenderingsmiddelsystem som omfatter et mineralmiddel og et drøyemiddel, suspensjonen polymeriseres og de oppnådde partikler blir separert, tørket og klassifisert, idet det som drøyemiddel anvendes minst én forbindelse som er valgt fra harpikssyrederivater og deres salter med metaller som tilhører gruppe IIA i det periodiske system, k a r a k t e r i s e r t v e d at drøyemidlet innføres under polymerisasjonen.
2. Fremgangsmåte for polymerisering av blandinger som inneholder styren, i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som salter av harpikssyrederivater anvendes magnesiumsalter.
3. Fremgangsmåte for polymerisering som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som salter av harpikssyrederivater anvendes kalsiumsalter.
4. Fremgangsmåte for polymerisering av blandinger som inneholder styren i henhold til krav 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en mengde av harpikssyrederivater og deres salter som tilhører gruppe IIA i det periodiske system, som varierer mellom 1 og 5 000 ppm, fortrinnsvis 10 - 1 000 ppm, regnet på polymeren, av blanding som inneholder styren.
5. Fremgangsmåte for polymerisering av blandinger av styren i henhold til krav 1 - 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at harpikssyrederivatene og deres salter tilsettes før polymerisasjonstakten når 80%, fortrinnsvis 50%.