



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **170730**

(13) **B**

(51) Int Cl⁵ C 08 F 291/00, 257/02

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	881728	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	21.04.88	søknadsnummer	
(24) Løpedag	21.04.88	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	24.10.88	(30) Prioritet	22.04.87, JP, 99524/87
(44) Utlegningsdato	17.08.92		

(71) Patentsøker	Mitsubishi Kasei Corporation, 5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, JP
(72) Oppfinner	Hiroshi Kusano, Yokohama-shi, Kanagawa-ken, JP
	Hideaki Kiniwa, Yokohama-shi, Kanagawa-ken, JP
	Akihiro Shimura, Machida-shi, Tokyo, JP
	Masahiko Annaka, Mitaka-shi, Tokyo, JP
(74) Fullmektig	Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, Oslo

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for fremstilling av tverrbundne polymerpartikler

(56) **Anførte publikasjoner** US patent nr. 4661564, 4663357.

(57) **Sammendrag**

Fremgangsmåte for å fremstille tverrbundne polymerpartikler som omfatter et første trinn med polymerisering av en polymeriserbar monomer som inneholder 0,1-2,0 vektprosent, basert på hele den polymeriserbare monomer, av en tverrbindbar monomer i et medium, hvori den polymeriserbare monomeren er løselig, men den resulterende polymeren er uløselig, for å fremstille tverrbundne polymerpartikler med en partikkelstørrelse på 0,8-10 µm, og et annet trinn med å la de tverrbundne polymerpartiklene absorbere 1-50 ganger etter vekt av en polymeriserbar monomer som inneholder 2-100 vektprosent, basert på hele den polymeriserbare monomer, av en tverrbindbar monomer i et vandig medium, fulgt av polymerisering for å fremstille tverrbundne polymerpartikler med en partikkelstørrelse på 1-30 µm og en tverrbindingsgrad på 1,0-98 prosent.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av tverrbundne polymerpartikler. Mer spesielt vedrører den en fremgangsmåte for fremstilling av tverrbundne polymerpartikler som har en snever partikkelstørrelsefordeling innenfor et partikkelstørrelseområde på 1-30 μm .

Polymerpartikler som har en partikkelstørrelse på ca. 10 μm er sterkt etterspurt på mange områder i industrien. Fremstillingen av dem er dog som regel ikke lett.

For fremstilling av konvensjonelle polymerpartikler anvender man suspensjonspolymerisering, emulsjonspolymerisering og dispersjonspolymerisering. Ved suspensjonspolymerisering utføres polymeriseringen ved å suspendere dråper av monomerolje i et vandig medium med mekaniske krefter for å fremstille polymerpartikler. Partiklene som fremstilles ved en slik fremgangsmåte har vanligvis en partikkelstørrelse på minst 100 μm , og det er svært vanskelig å oppnå polymerpartikler som har en partikkelstørrelse på ca. 10 μm . Dessuten vil partikkelstørrelsefordelingen av polymerpartiklene som fremstilles ved å dispergere de monomere oljedråpene med mekaniske krefter naturligvis være vid, hvilket vil nødvendiggjøre en klassifisering av partikler, som er ufordelaktig. Utbyttet har en tendens til å bli lavt hvis man forsøker å oppnå polymerpartikler som har en snevrere partikkelstørrelsefordeling.

På den annen side, i emulsjonspolymeriseringen hvor et overflateaktivt middel anvendes for emulgering og dispergering, er det mulig å fremstille polymerpartikler som har en svært trang partikkelstørrelsefordeling. Partikkelstørrelsen av polymerpartiklene som oppnås er dog maksimalt 1 μm , og det er praktisk umulig å oppnå polymerpartikler som har en partikkelstørrelse på omlag 10 μm .

I dispersjonspolymerisering, hvor polymeriseringen utføres i et medium hvori den polymeriserbare monomeren er løselig, men den resulterende polymeren er uløselig, er det svært vanskelig å oppnå partikler som har en høy grad av tverrbinding på et nivå på 2,0 prosent eller høyere, da partiklene helst vil koagulere. Dessuten har denne metoden en ulempe, slik at partikkelstørrelsefordelingen har tendens til å bli bred hvis man

forsøker å oppnå partikler som har en partikkelstørrelse på 10 μm eller større.

I tillegg til metodene ovenfor kjenner man til sådd polymerisering, som er blitt aktivt studert i senere år.

I denne metoden blir en polymeriserbar monomer absorbert i polymerpartikler ("kim"- eller "så"-polymer) fremstilt ved emulsjonspolymerisering, etterfulgt av polymerisering for å fremstille forstørrede polymerpartikler. Følgende ulemper er dog blitt påpekt ved denne metoden. Størrelsen av partiklene som oppnås ved emulsjonspolymeriseringen er nemlig svært liten, og for å forstørre dem til en størrelse på minst 1 μm må så-polymeren være en ikke-tverrbundet lineær polymer. Dersom så-polymeren er tverrbundet, vil graden av forstørrelse være begrenset, og det vil være svært vanskelig å forstørre partiklene til en størrelse på ca. 10 μm . Japansk, ikke gransket patentsøknad nr. 97582/1979 åpenbarer at man ved å tilsette et kjedeoverføringsmiddel under emulsjonspolymeriseringen kan fremstille en lineær polymer som har betydelig lavere molekylvekt enn en vanlig polymer lateks, og denne polymeren anvendes som så-polymer, slik at en polymeriserbar monomer som er svakt løselig i vann blir absorbert av denne så-polymeren, etterfulgt av polymerisering. Ved denne metoden er det dog en begrensning i størrelsen på de fremstilte polymerpartiklene. Dessuten, når man bruker en vanlig anvendt oljeløselig polymeriseringsinitiator eller vannløselig polymeriseringsinitiator, vil koagulering eller dannelse av nye partikler være et problem, og det vil derfor være vanskelig å være sikker på å oppnå et godt utbytte av polymerpartikler.

Dessuten åpenbarer japansk, ikke gransket patentsøknad nr. 126288/1979 en fremgangsmåte, hvori i det første polymeriseringstrinnet, en så-polymer tillates å absorbere en organisk forbindelse som har en løselighet på mindre enn 10^{-2} g/l (10^{-3} vektprosent) i vann, som tjener som hjelpemiddel for svellingen, og i det andre trinnet tillates så-polymeren å absorbere en monomer som er svakt løselig i vann, vanligvis i en mengde som er 20-300 ganger, maksimalt 1000 ganger, i volum i forhold til så-polymeren, for å danne monomerpartikler som har svellet,

etterfulgt av polymerisering under bibehold av partikkelformen.

Etter denne fremgangsmåten er dog mengden av hjelpe-middelet for svellingen som er absorbert i så-polymeren liten, og absorpsjonen av den polymeriserbare monomeren kan ikke være så høy. Denne metoden har derfor den vanskeligheten at for-størrelsen av polymerpartiklene ikke kan oppnås tilfreds-stillende. Størrelsen av polymerpartiklene som oppnås i det første trinnet er nemlig på det beste ca. 10 ganger størrelsen av så-polymeren. Følgelig, dersom polymerpartikler som har en størrelse på 10 μm skal fremstilles ved å anvende en så-polymer som har en størrelse på 0,5 μm , er det nødvendig å utføre polymeriseringen først ved å anvende så-polymeren på 0,5 μm for å oppnå polymerpartikler som har en størrelse på ca. 3 μm og deretter å gjenta det samme polymeriseringstrinnet ved å anvende polymerpartiklene som så-polymer. Denne fremgangsmåten har derfor den ulempe at den involverer et antall trinn, og frem-stillingen er ikke lett.

På den annen side åpenbarer japansk, ikke gransket patent-søknad nr. 190504/1986 en fremgangsmåte for å forstørre lineær-polymere partikler minst 1000 ganger etter volum for å kompensere for de ovenfor nevnte ulempene. For effektivt å utføre forstørrelsen tillates, etter denne fremgangsmåten, så-polymeren først å absorbere et hjelpemiddel for svellingen, en organisk forbindelse som har en løselighet på ikke mer enn 0,02 vektprosent i vann og en molekyllvekt som ikke er høyere enn 5000, og tillates deretter å absorbere en polymeriserbar monomer, etterfulgt av polymerisering. Denne fremgangsmåten har dog den ulempe at det tar 66 timer bare for å absorbere hjelpe-middelet for svellingen.

I hver av de nevnte fremgangsmåtene for sådd polymeri-sering blir så-polymeren ekstremt forstørret, og egenskapene til polymeren som anvendes som så-polymer kan ikke reflekteres tilfredsstillende i karakteren av de forstørrede polymerpartik-lene som oppnås til slutt. Dessuten er det nødvendig i slike metoder å ekstrahere og fjerne den lineære polymeren som anvendes som så-polymer, og derfor har de polymerpartiklene som oppnås til slutt tendens til å være porøse, og det er vanskelig

å fremstille polymerpartikler av geltypen.

Problemene med de ovenfor nevnte konvensjonelle teknikkene kan sammenfattes som følger.

(a) I suspensjonspolymeriseringen er partikkelstørrelsefordelingen bred, og det er vanskelig å fremstille polymerpartikler med jevn partikkelstørrelse.

(b) I emulsjonspolymeriseringen er det vanskelig å oppnå polymerpartikler som har en partikkelstørrelse på minst 1 μm .

(c) I dispersjonspolymeriseringen er det vanskelig å oppnå polymerpartikler som har en høy grad av tverrbinding.

(d) I den sådde polymeriseringen er det nødvendig å forstørre ekstremt en så-polymer som er fremstilt ved emulsjonspolymerisering, og det er derfor nødvendig å anvende en viss spesiell type av hjelpemiddel for svelling. Dessuten er det en begrensning i prosessen, slik at den krever en lang tidsperiode for forstørningstrinnet.

Det er et formål ved den foreliggende oppfinnelse å kompensere for de ovenfor nevnte ulempene ved den konvensjonelle teknikken og å tilveiebringe en fremgangsmåte for å fremstille polymerpartikler som har en mulig tverrbindingsgrad innenfor et område på 1,0-98 prosent og en mulig partikkelstørrelse innenfor et område på 1-30 μm , og som har en snever partikkelstørrelsefordeling.

Under disse forhold har vi utført forskjellige studier for å fremstille polymerpartikler som har en høy jevnhetskoeffisient, spesielt partikler på 1-30 μm som egner seg til separasjonsmedia, basert på dispersjonspolymeriseringen. Som resultat har de funnet det mulig å produsere partikler som har en midlere partikkelstørrelse (1-10 μm) mellom partikkelstørrelsene som kan oppnås ved emulsjonspolymeriseringen og suspensjonspolymeriseringen som åpenbaret i J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 24, 2955, (1987). Man har således funnet at endog i dispersjonspolymeriseringen, hvor det har vært betraktet som unødvendig å utføre etterpolymerisering som kreves for forstørrelse ved så-polymeren, er det viktig å kombinere slik etterpolymerisering for fremstillingen av tverrbundne partikler. Når det gjelder tverrbundne partikler er det nemlig tendens til

at standardavviket for partikkelstørrelsefordelingen av de resulterende partiklene blir dårligere, og mengden av deformert polymer øker ettersom partikkelstørrelsen øker, også når man skal fremstille partikler på 1-30 μm ved dispersjonspolymerisering.

Ved foreliggende oppfinnelse er partikkelstørrelsen stor på en så-polymer som er fremstillet i det første trinnet, og graden av forstørrelse til den ønskede partikkelstørrelsen kan være liten (dvs. at mengden av monomeren som impregneres i det andre trinnet kan være liten). I tillegg er så-polymeren en tverrbundet polymer. Ved den synergistiske effekten av disse to trekkene ved absorpsjon av en monomer i så-polymeren i det andre trinnet, vil stabiliteten av polymerpartikler som svelles av monomeren være betydelig høyere enn tilfellet hvor den konvensjonelle lineære polymeren anvendes som så-polymer, hvorved man kan forhindre koagulering, sammensmelting eller deformering av partiklene under polymeriseringen. Den foreliggende oppfinnelse er oppnådd på basis av disse oppdagelsene.

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte for å fremstille tverrbundne polymerpartikler, og er karakterisert ved at den omfatter et første trinn med polymerisering av en monoetylenisk umettet monomer valgt blant en aromatisk vinylmonomer og et etylenisk umettet karboksylat som inneholder 0-2,0 vektprosent, basert på hele monomeren, av en tverrbindbar etylenisk umettet monomer valgt blant en aromatisk divinylforbindelse og et dietylenisk umettet karboksylat, i et medium, hvori monomeren er løselig, men den resulterende polymer er uløselig, for å fremstille tverrbundne polymerpartikler med en partikkelstørrelse på 0,8-10 μm , og et andre trinn hvor man lar de tverrbundne polymerpartikler absorbere 1-50 ganger etter vekt av en monoetylenisk umettet monomer som inneholder 2-100 vektprosent, basert på hele monomeren, av en tverrbindbar etylenisk umettet monomer i et vandig medium, etterfulgt av polymerisering for å fremstille tverrbundne polymerpartikler som har en partikkelstørrelse på 1-30 μm og en tverrbindingsgrad på 1,0-98%.

De tverrbundne polymerpartiklene som er fremstilt i det

andre trinnet kan anvendes som pakningsmateriale for væskekromatografi, eller som bærer for dette. Bæreren for væskekromatografi er fortrinnsvis en bærer for analyse av aminosyrer eller et pakningsmateriale for væskekromatografi i reversert fase.

Den foreliggende oppfinnelse skal nå beskrives i detalj med referanse til de foretrukne utførelsene.

I den foreliggende oppfinnelse er det viktig å oppnå en tverrbundet polymer i det første trinnet, hvilket er signifikant for oppfinnelsen.

Betydningen av den foreliggende oppfinnelse fremgår særlig av den følgende tabell 1 som sammenligner de ikke-tverrbundne partiklene fremstilt ved å bruke styrenmonomer, med de tverrbundne partiklene som er fremstilt på samme måten som i eksempel 1 ved å anvende styrenmonomer og divinylbenzen.

Tabell 1

Dannet polymer		Første trinn polymerisering (partikkel- størrelse)	Annet trinn polymerisering (partikkel- størrelse)	Standard avvik for partikkel- størrelseforde- lingen av den dannede polymer	Andel deformert polymer
Ikke-tverrbundet polymer	1	Dispersjon polymerisering (3,0 μm)	-	1,4%	0%
	2	Dispersjon polymerisering (3,0 μm)	-	25%	35%
Tverrbundet polymer (tverrbindingsgrad: 2,0%)	3	Dispersjon polymerisering (1,2 μm)	Så-polymerisering (3,2 μm)	1,2%	0%

Som det fremgår av tabellen ovenfor, ved fremstillingen av ikke-tverrbundne partikler, er partiklene som oppnås ved dispersjonspolymerisering (nr. 1 i tabellen) utmerkede både når det gjelder standardavviket for partikkelstørrelsefordelingen og andelen av deformert polymer i de dannede polymerpartiklene, hvorav fremgår at det er uten betydning å gjennomføre så-polymerisering hvor polymeriseringen utføres i to trinn. På den annen side er betydningen av så-polymeriseringen betydelig når det gjelder fremstilling av tverrbundet polymer.

Ifølge foreliggende oppfinnelse polymeriseres en polymeriserbar monomer som inneholder en tverrbindbar monomer i det første trinnet i et medium, hvori den polymeriserbare monomeren er løselig, men den resulterende polymeren er uløselig, for å oppnå tverrbundne polymerpartikler, og i det andre trinnet tillates de tverrbundne polymerpartiklene som er oppnådd på denne måten å absorbere en polymeriserbar monomer som inneholder en tverrbindbar monomer, etterfulgt av polymerisering for å fremstille tverrbundne polymerpartikler.

Som den polymeriserbare monomeren som er anvendelig for det første trinnet i den foreliggende oppfinnelsen, dvs. for polymeriseringen av så-polymeren, kan nevnes en vanlig vinylmonomer. Spesielt kan nevnes en aromatisk vinylmonomer som styren, et halogenert styren eller vinylbenzylglycidyleter, en etylenisk umettet karboksylsyre som akrylsyre eller metakrylsyre, et etylenisk umettet karboksylat som metylakrylat, metylmetakrylat, glycidylakrylat, glycidylmetakrylat, 2-hydroksyetylakrylat eller 2(N,N'-dimetylamino)etylmetakrylat og et akrylamid.

Som den tverrbindbare monomeren som kan anvendes for polymeriseringen av så-polymeren kan nevnes en aromatisk divinylforbindelse som divinylbenzen, et dietylenisk umettet karboksylat som etylenglykoldimetakrylat, en alifatisk diolefinforbindelse som 1,7-octadien, et konjugert diolefin som butadien eller isopren og metylenbisakrylamid.

I den foreliggende oppfinnelse er tverrbindingsgraden for så-polymeren vanligvis innenfor et område på 0,1-2,0 vektprosent, fortrinnsvis 0,1-1,5 vektprosent, helst 0,3-1,0 vekt-

prosent.

Dersom tverrbindingsgraden er mindre enn 0,1 prosent, har produktet en tendens til å inneholde en betydelig mengde ikke-tverrbundet polymer, hvorved det er sannsynlig at det vil foregå deformering eller koagulering under så-polymeriseringen, som er uønsket. På den annen side, dersom tverrbindingsgraden er høyere enn 2,0 prosent, er det sannsynlig at deformeringen eller koaguleringen av partiklene vil foregå under dispersjons-polymeriseringen, slik at det vil være vanskelig å oppnå en sfærisk så-polymer.

Tverrbindingsgraden betyr her vektforholdet av den tverrbindbare monomeren i hele monomeren. Når det gjelder glycidylakrylat eller glycidylmetakrylat vil allikevel en del av en slik monomer tjene som tverrbindbar monomer, og en egnet så-polymer kan oppnås selv om tverrbindingsgraden er mindre enn det ovenfor nevnte området.

For å oppnå polymerpartikler som har en ønsket partikkelstørrelse, er det nødvendig, i det første trinnet av den beskrevne fremgangsmåte, å velge den riktige løselighetsparameter for mediet. Det er nemlig tendens til at jo større forskjellen er mellom løselighetsparameteren av de resulterende polymerpartiklene og løselighetsparameteren representert ved $(\Delta E/V)^{1/2}$ hvor ΔE er fordampningsvarmen for det medium som skal anvendes og V er molvolumet av dette, jo mindre vil partikkelstørrelsen på de resulterende polymerpartiklene være. Som det medium som skal anvendes i den foreliggende oppfinnelse, kan anvendes et medium som har sin løselighetsparameter innenfor et område på 10,0-20,0 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, fortrinnsvis 10,6-16,5 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$. Spesielt kan det være en alkohol som f.eks. metanol, etanol, 2-propanol eller 2-metyl-2-propanol, en alkohol som har en eterbinding i molekylet som f.eks. 2-metoksyetanol, en eter som tetrahydrofuran eller dioksan eller en blanding av slike løsningsmidler med vann.

I den foreliggende oppfinnelse, for å moderere en brå forandring av løselighetsparameteren i reaksjonssystemet under polymeriseringen av så-polymeringen, kan man anvende et fortynningsmiddel ettersom tilfellet krever det. Mengden av et

slikt fortynningsmiddel kan variere avhengig av typen og mengden av den polymeriserbare monomeren, og løselighetsparameteren er fortrinnsvis innenfor et område på 8,0-9,0 (cal/cm³)^{1/2}. Spesielt kan nevnes cykloheksan eller xylen.

I den foreliggende oppfinnelse foretrekker man å bruke en dispersjonsstabilisator for å forhindre koaguleringen, deformeringen eller sammensmeltingen av de resulterende polymerpartiklene og for å øke dispersjonsstabiliteten av partiklene under polymeriseringen av så-polymeringen. Som en slik dispersjonsstabilisator er det mulig å anvende syntetiske polymerforbindelser som forskjellige homopolymerer, innpodningspolymerer eller blokk-polymerer, eller naturlige polymerforbindelser eller deres derivater. Spesielt kan nevnes poly(vinylpyrrolidon), poly(vinylmetyleter), poly(etylenimin), poly(akrylsyre), kopoly(vinylalkohol-vinylacetat), etylcellulose og hydroksypropylcellulose. Dessuten er det også mulig å bruke en hjelpestabilisator i tillegg til dispersjonsstabilisatoren ovenfor, for å stabilisere polymeriseringen og forbedre dispersjonsstabiliteten under polymeriseringen av så-polymeren. Som en slik assisterende stabilisator kan det anvendes et anionisk tensid, et ikke-ionisk tensid, et kvaternært ammoniumsalt eller en langkjedet alkohol. Spesielt kan nevnes natriumdi(2-etylheksyl)sulforavsyre, nonylfenoksyetyetanoltrikaprylyl-metylammoniumklorid og cetylalkohol. Dessuten kan nevnes som en polymeriseringsinitiator som fortrinnsvis kan anvendes for polymeriseringen av så-polymeren i den foreliggende oppfinnelse, en azopolymeriserings-initiator som 2,2'-azobisisobutyronitril, 4,4'-azobis-(4-cyanopentansyre), 2,2'-azobis-(2-metylbutyronitril) eller 2,2'-azobis-(2,4-dimetylvaleronitril) og et peroksyd som benzoylperoksyd.

For polymeriseringen av så-polymeren i henhold til den foreliggende oppfinnelse er polymeriseringstemperaturen vanligvis 40-90°C, fortrinnsvis 60-80°C.

For det andre trinnet i den foreliggende oppfinnelse, dvs. for forstørring av så-polymeren, anvendes så-polymerisering.

Som så-polymer som kan brukes for så-polymeriseringen i den foreliggende oppfinnelsen kan nevnes en tverrbundet polymer

som den tverrbundne polymeren av styrentypen eller den tverrbundne polymeren av akryltypen som oppnås i det første trinnet. En slik så-polymer kan anvendes i for av en dispersjon som f.eks. en emulsjon eller suspensjon.

Partikkelstørrelsen av så-polymeren kan velges alternativt innenfor et område på minst 1/4 av partikkelstørrelsen på den ønskede polymeren. Dessuten er det også mulig å anvende polymerpartiklene som fremstilles i den foreliggende oppfinnelse som så-polymer for det etterfølgende trinnet for å fremstille større polymerpartikler.

I den foreliggende oppfinnelse foretrekker man å impregnere en polymeriseringsinitiator i så-polymeren før impregneringen av den polymeriserbare monomeren for å forhindre dannelsen av nye partikler. I dette tilfellet løses polymeriseringsinitiatoren i en liten mengde av et løsningsmiddel, og løsningen impregneres som oljedråper fint dispergert i den vandige dispersjonen av så-polymeren. Tiden for å impregnere polymeriseringsinitiatoren er vanligvis et par timer. Løsningsmiddelet for polymeriseringsinitiatoren må være et som ikke har noen løselighet eller en ekstremt lav fordelingskoeffisient i dispersjonsmediet for så-polymeren. Spesielt kan nevnes en aromatisk forbindelse som benzen, toluen eller xylen, eller en halogenert alifatisk forbindelse som 1,2-dikloreten eller 1,1',2-trikloreten.

Polymeriseringsinitiatoren som fordelaktig kan anvendes for så-polymeriseringen i den foreliggende oppfinnelsen omfatter en azotype polymeriseringsinitiator som f.eks. 2,2-azobisisobutyronitril, 4,4'-azobis(4-cyanopentansyre), 2,2'-azobis(2-metylbutyro-nitril) eller 2,2'-azobis(2,4-dimetylvaleronitril) og et peroksyd som f.eks. benzoylperoksyd, lauroylperoksyd, oktanoylperoksyd eller 3,3,5-trimetylheksanoylperoksyd.

Den polymeriserbare monomeren som fordelaktig kan anvendes for så-polymeriseringen i henhold til oppfinnelsen omfatter en aromatisk vinylmonomer som styren, en halogenert styren eller vinylbenzylglycidyleter, en etylenisk umettet karboksylsyre som f.eks. akrylsyre eller metakrylsyre, og et etylenisk umettet karboksylat som f.eks. metylakrylat, metylmetakrylat, glycidyl-

akrylat, glycidylmetakrylat, 2-hydroksyetylakrylat eller 2(N,N'-dimetylamino)etylmetakrylat. Disse polymeriserbare monomerene kan anvendes alene eller i kombinasjon som en blanding, avhengig av det spesielle formålet.

Den tverrbindbare monomeren som kan anvendes for så-polymeriseringen i den foreliggende oppfinnelse omfatter en aromatisk divinylforbindelse som f.eks. divinylbenzen, et dietylenisk umettet karboksylat som f.eks. etylenglykolmetakrylat, en alifatisk diolefinforbindelse som f.eks. 1,7-oktadien og et konjugert diolefin som butadien eller isopren.

Tverrbindingsgraden for råstoffet i så-polymeriseringen i oppfinnelsen er fra 1 til 100 prosent.

Dessuten er det mulig å oppnå porøse polymerpartikler ved å tilsette et egnet poredannende løsningsmiddel til monomerfasen under så-polymeriseringen. Som det poredannende løsningsmiddel foretrekker man å bruke et organisk løsningsmiddel med liten evne til å swelle de resulterende polymerpartiklene. For fremstillingen av dispersjonen foretrekker man dessuten å anvende en dispersjonsstabilisator, for å forbedre dispergeringsevnen. Som en slik dispersjonsstabilisator kan man anvende en kjent stabilisator. F.eks. kan nevnes et anionisk tensid som natriumdodecylbenzensulfonat, natriumlaurylsulfat eller natriumdi-alkylsulforavsyre. Dessuten kan anvendes sammen et ikke-ionisk tensid som f.eks. poly(oksyetylennonylfenyleter), poly(etylen-glykolmonostearat) eller sorbitanmonostearat, eller en syntetisk polymerforbindelse som f.eks. poly(vinylpyrrolidon), poly(etylenimin) eller et kopoly(vinylalkohol-vinylacetat).

I forbindelse med oppfinnelsen anvendes en dispersjonsstabilisator for å forhindre koaguleringen, deformeringsen eller sammensmeltingen av så-polymeren som er forstørret etter absorpsjon av (polymeriserings-)initiatoren og den polymeriserbare monomeren og for å øke dispersjonsstabiliteten av polymeren under så-polymeriseringen. Som en slik dispersjonsstabilisator kan anvendes et konvensjonelt anionisk eller ikke-ionisk tensid. Dessuten kan et slikt tensid anvendes i kombinasjon med en syntetisk polymerforbindelse som f.eks. polyvinylpyrrolidon, polyetylenimin eller en vinylalkohol-vinylacetatkopolymer.

For så-polymeriseringen i forbindelse med oppfinnelsen er polymeriseringstemperaturen som regel 40-90°C, fortrinnsvis 50-80°C.

Den foreliggende oppfinnelse vil nå bli beskrevet i videre detalj med referanse til eksempler. I disse eksemplene skal "prosent" bety "vektprosent".

Eksempel 1

1,8 g poly(vinylpyrrolidon) K-30 (produsert av Tokyo Kasei Kogyo K.K., gjennomsnittlig molekylvekt: 40 000), 0,5 g natrium-di-2-etylheksylsulfuravsyre, 12,5 g styrenmonomer, 0,08 g divinyl-benzen og 0,13 g 2,2'-azobisisobutyronitril ble løst i en løsningsmiddelblanding inneholdende 2,5 g etanol og 13 g cykloheksan og polymerisert ved 70°C i 8 timer under nitrogenstrøm. Omdanningen ved denne polymeriseringen var 95%. Polymerpartiklene som ble fremstilt ved denne polymeriseringen ble observert med et scanningelektronmikroskop, hvorved de ble funnet å være sfæriske partikler med en svært høy monodispers karakter med en partikkelstørrelse på 2,0 µm og et standard avvik på 1,0%. Ved å anvende partiklene som så-polymer ble følgende operasjon utført.

Først ble 0,015 g 2,2'-azobis(2,4-dimetylvaleronitril), 0,035 g toluen og 2×10^{-4} g natriumalkyldifenyleterdisulfonat "Pelex SS-H" (produsert av Kao Corporation) og 1 g vann blandet, emulgert og fint dispergert, slik at partikkelstørrelsen på oljedråpene ble høyst 0,5 µm. Denne dispersjonen ble tilsatt til en vandig dispersjon fremstilt ved å emulgere 1 g av den monodisperse polystyren med en tverrbindingsgrad på 0,6% og en partikkelstørrelse på 2,0 µm fremstilt i den foregående polymeriseringen, 0,01 g natriumalkyldifenyletersulfonat Pelex SS-H" og 9 g vann. Blandingen ble sakte omrørt ved romtemperatur i to timer for å la så-polymeren absorbere de dispergerte oljedråpene som inneholder polymeriseringsinitiatoren.

Deretter ble den vandige dispersjonen av denne så-polymeren tilsatt til 48 g av en 0,1% vandig løsning av natriumalkyldifenyl-etersulfonat "Pelex SS-H". Deretter ble tilsatt

3,5 g styren og 1,3 g divinylbenzen til denne, og blandingen ble sakte omrørt ved 30°C i én time for å la så-polymeren absorbere monomeren, etterfulgt av polymerisering ved 60°C i 7 timer og ved 70°C i én time.

Polymerpartiklene som ble fremstilt ved polymeriseringen ovenfor ble observert i en scanningelektronmikroskop, hvorved de ble funnet å være sfæriske partikler med en ekstremt høy monodispers natur med en partikkelstørrelse på 3,0 μm og et standard avvik på 1,2%. Tverrbindingsgraden av polymerpartiklene fremstilt således ble bestemt ved en pyrolysegasskromatografi og funnet å være 0,9%, som indikerer at så-polymeriseringen foregikk tilfredsstillende i betraktning av det faktum at omdanningen ved denne polymeriseringen var 75%.

Eksempel 2

1,8 g poly(vinylpyrrolidon) K-30, 0,5 g natriumdi-2-etylheksylsulforavsyre, 5,6 g styrenmonomer, 0,084 g divinylbenzen og 0,057 g 2,2'-azobisisobutyronitril ble løst i en løsningsmiddelblanding omfattende 74,9 g etanol og 17,1 g cykloheksan og polymerisert ved 70°C i 8 timer under en nitrogengasstrøm. Omdanningen ved denne polymeriseringen var 90%. Polymerpartiklene fremstilt ved denne polymeriseringen ble observert i et scanning-elektronmikroskop, hvorved de ble funnet å være sfæriske partikler med en ekstremt høy monodispers natur med en partikkelstørrelse på 1,2 μm og et standard avvik på 2,0%. Ved å anvende disse partiklene som så-polymer ble følgende operasjon utført:

Først ble 0,015 g 2,2'-azobis(2,4-dimetylvaleronitril), 0,035 g toluen, 2×10^{-4} g natriumalkyldifenyleterdisulfonat (Pelex SS-H" og 1 g vann emulgert og fint dispergert, slik at partikkelstørrelsen på oljedråpene ble høyst 0,5 μm . Denne dispersjonen ble tilsatt til en vandig dispersjon fremstilt ved å emulgere 1 g av den monodisperse polystyren med en tverrbindingsgrad på 1,5% og en partikkelstørrelse på 1,2 μm fremstilt ved den foregående polymeriseringen, 0,01 g natriumalkyldifenyletersulfonat "Pelex SS-H" og 9 g vann. Blandingens ble sakte omrørt ved romtemperatur i to timer for å la så-polymeren

absorbere de dispergerte oljedråpene.

Deretter ble den vandige dispersjonen av denne så-polymeren tilsatt til 50 g av en 0,1% vandig løsning av natriumalkyldifenyletersulfonat "Pelex SS-H". Deretter ble 4,4 g styren og 0,6 g divinylbenzen tilsatt til denne, og blandingen ble sakte omrørt ved 30°C i én time for å la så-polymeren absorbere monomeren, etterfulgt av polymerisering ved 60°C i 7 timer og ved 70°C i én time.

Polymerpartiklene oppnådd ved polymeriseringen ovenfor ble observert i et scanningelektronmikroskop, hvorved det ble funnet å være sfæriske partikler med en ekstremt høy monodispers natur med en partikkelstørrelse på 2 μm og et standard avvik på 2,1%. Videre ble tverrbindingsgraden på polymerpartiklene oppnådd på denne måten bestemt ved pyrolysegasskromatografi og funnet å være 9,0%. Omdanningen ved denne så-polymeriseringen var 70%.

Eksempel 3

1,8 g poly(vinylpyrrolidon) K-30, 0,5 g natriumdi-2-etylheksylsulforavsyre, 20 g styrenmonomer, 0,12 g divinylbenzen og 0,21 g 2,2'-azobisisobutyronitril ble løst i en løsningsmiddelblanding omfattende 35 g etanol og 42 g xylen og polymerisert ved 70°C i 8 timer under en nitrogengasstrøm. Omdanningen ved denne polymeriseringen var 85%. Polymerpartiklene fremstilt ved denne polymeriseringen ble observert i et scanningelektronmikroskop, hvorved de ble funnet å være sfæriske partikler med en ekstremt høy monodispers natur med en partikkelstørrelse på 6,0 μm og et standard avvik på 2,3%. Ved å anvende partiklene som så-polymeren ble følgende operasjon utført.

Først ble 0,015 g 2,2'-azobis(2,4-dimetylvaleronitril), 0,035 g toluen, 2×10^{-4} g natriumalkyldifenyleterdisulfonat "Pelex SS-H" og 1 g vann emulgert og fint dispergert, slik at partikkelstørrelsen på oljedråpene ble høyst 0,5 μm . Denne dispersjonen ble tilsatt til en vandig dispersjon fremstilt ved å emulgere 1 g av den monodisperse polystyren med en tverrbindingsgrad på 0,6% og en partikkelstørrelse på 6,0 μm fremstilt ved den foregående polymeriseringen, 0,01 g natriumalkyldifenyletersulfonat "Pelex SS-H" og 9 g vann. Blandingen ble

sakte omrørt ved romtemperatur i to timer for å la så-polymeren absorbere de dispergerte oljedråpene.

Deretter ble den vandige dispersjonen av denne så-polymeren tilsatt til 31,6 g av en 0,1% vandig løsning av natriumalkyldifenyletersulfonat "Pelex SS-H". Deretter ble det til denne tilsatt 29,6 g styren og 2,0 g divinylbenzen, og blandingen ble sakte omrørt ved 30°C i én time for å la så-polymeren absorbere monomeren. Deretter ble polymeriseringen utført ved 60°C i 7 timer og ved 70°C i én time.

Polymerpartiklene fremstilt ved polymeriseringen ovenfor ble observert i et scanningelektronmikroskop, hvorved de ble funnet å være sfæriske partikler med en ekstremt høy monodispers natur med en partikkelstørrelse på 18 μm og med et standard avvik på 2,6%. Deretter ble tverrbindingsgraden av polymerpartiklene fremstilt på denne måten bestemt ved pyrolysegass-kromatografi og funnet å være 5,0%. Omdanningen ved denne så-polymeriseringen var 80%.

Eksempel 4

1,8 g poly(vinylpyrrolidon) K-30, 0,5 g natriumdi-2-etylheksylsulfuravsyre, 12,5 g styrenmonomer, 0,08 g divinylbenzen og 0,13 g 2,2'-azobisisobutyronitril ble løst i en løsningsmiddelblanding omfattende 72,5 g etanol og 13 g cykloheksan og polymerisert ved 70°C i 8 timer under nitrogengasstrøm. Omdanningen ved denne polymeriseringen var 95%. Polymerpartiklene fremstilt ved denne polymeriseringen ble observert i et scanningelektron-mikroskop, hvorved de ble funnet å være sfæriske partikler med en ekstremt høy monodispers natur med en partikkelstørrelse på 2,0 μm og et standard avvik på 1,0%. Ved å anvende partiklene som så-polymer, ble følgende operasjon utført.

Først ble 0,015 g 2,2'-azobis(2,4-dimetylvaleronitril), 0,035 g toluen, 2×10^{-4} g natriumalkyldifenyleterdisulfonat "Pelex SS-H" og 1 g vann emulgert og fint dispergert, slik at partikkelstørrelsen på oljedråpene ble høyst 0,5 μm . Denne dispersjonen ble tilsatt til en vandig dispersjon fremstilt ved å emulgere 1 g av den monodisperse polystyren med en tverr-

bindingsgrad på 0,6% og en partikkelstørrelse på 2,0 μm fremstilt ved den foregående polymeriseringen, 0,01 g natriumalkyldifenyletersulfonat "Pelex SS-H" og 9 g vann. Blandingen ble sakte omrørt ved romtemperatur i to timer for å la så-polymeren absorbere de dispergerte oljedråpene.

Deretter ble den vandige dispersjonen av denne så-polymeren tilsatt til en vandig løsning omfattende 0,02 g polyvinylpyrrolidon K-30, 8×10^{-3} g di-2-etylheksylsulfonravn og 28 g vann. Videre ble det til denne tilsatt 0,7 g styren og 2,1 g divinylbenzen, og blandingen ble sakte omrørt ved 30°C i én time for å la så-polymeren absorbere monomeren. Deretter ble polymeriseringen utført ved 60°C i 7 timer og ved 70°C i én time.

Polymerpartiklene fremstilt ved polymeriseringen ovenfor ble observert i et scanningelektronmikroskop, hvorved det ble funnet å være sfæriske partikler med en ekstremt høy monodispers natur med en partikkelstørrelse på 3,1 μm og et standard avvik på 1,5%. Videre ble tverrbindingsgraden av polymerpartiklene slik fremstilt, bestemt ved en pyrolysegasskromatografi og funnet å være 43%. Omdanningen i denne så-polymeriseringen var 78%.

Eksempel 5

1,8 g poly(vinylpyrrolidon) K-30, 12,5 g styrenmonomer, 0,08 g divinylbenzen, 0,13 g glycidylmetakrylat og 0,13 g 2,2'-azobisisobutyronitril ble løst i en løsningsmiddelblanding omfattende 60 g etanol og 25,4 g cykloheksanon og polymerisert ved 70°C i 8 timer under nitrogenstrøm. Omdanningen ved denne polymeriseringen var 80%. Polymerpartiklene fremstilt ved denne polymeriseringen ble observert i et scanningelektronmikroskop, hvorved de ble funnet å være sfæriske partikler med en ekstremt høy monodispers natur med en partikkelstørrelse på 4 μm og et standard avvik på 2,8%. Ved å anvende partiklene som så-polymer ble følgende operasjon utført.

Først ble 0,015 g 2,2'-azobis(2,4-dimetylvaleronitril), 0,035 g toluen, 2×10^{-4} g natriumalkyldifenyleterdisulfonat "Pelex SS-H" emulgert og fint dispergert, slik at partikkel-

størrelsen på olje-dråpene ble høyst 0,5 μm . Denne dispersjonen ble tilsatt til en vandig dispersjon fremstilt ved å emulgere 1 g av den monodisperse kopoly(styrendivinylnbenzenglycidylmetakrylat) med en tverrbindingsgrad på 0,6% og en partikkelstørrelse på 4 μm fremstilt ved den tidligere polymeriseringen, 0,01 g natriumalkyldifenyleter-disulfonat "Pelex SS-H" og 9 g vann. Blandingen ble sakte omrørt ved romtemperatur i to timer for å la så-polymeren absorbere de dispergerede oljedråpene.

Deretter ble den vandige dispersjonen av denne så-polymeren tilsatt til en vandig løsning omfattende 0,02 g polyvinylpyrrolidon K-30, 8×10^{-3} g av di-2-etylheksylsulfonravnsvyre og 21 g vann. Videre ble det tilsatt 1,2 g styren og 0,92 g divinylnbenzen til denne, og blandingen ble sakte omrørt ved 30°C i én time for å la så-polymeren absorbere monomeren. Deretter ble polymeriseringen utført ved 60°C i 7 timer og ved 70°C i én time.

Polymerpartiklene fremstilt ved polymeriseringen ovenfor ble observert i et scanningelektronmikroskop, hvorved de ble funnet å være sfæriske partikler med en ekstremt høy monodispers natur med en partikkelstørrelse på 5 μm og et standard avvik på 3,0%. Videre ble tverrbindingsgraden av polymerpartiklene fremstilt på denne måten bestemt ved pyrolysegasskromatografi og funnet å være 24%. Omdanningen i denne så-polymeriseringen var 83%.

Eksempel 6

Polymeriseringen ble utført på samme måten som i eksempel 5, unntatt at 0,13 g 2-(N-N'-dimetyl)etylmetakrylat ble anvendt isteden for glycidylmetakrylat i eksempel 5.

Partikkelstørrelsen på så-polymeren som ble oppnådd, dens standard avvik og omdanningen ved polymeriseringen, såvel som partikkelstørrelsen på de polymere partiklene forstørret ved så-polymeriseringen, dennes standard avvik, omdanningen ved så-polymeriseringen og tverrbindingsgraden bestemt ved pyrolysegasskromatografien er vist i tabell 2.

Eksempel 7

Polymeriseringen ble utført på samme måte som i eksempel 5, unntatt at 0,13 g klormetylstyren ble brukt istedenfor glycidylmetakrylat i eksempel 5.

Partikkelstørrelsen på den oppnådde så-polymeren, dens standard avvik og omdanningen ved polymeriseringen, såvel som partikkelstørrelsen på polymerpartiklene forstørret ved så-polymeriseringen, dennes standard avvik, omdanningen ved så-polymeriseringen og tverrbindingsgraden bestemt ved pyrolyse-gasskromatografien er vist i tabell 2.

Eksempel 8

Polymeriseringen ble utført på samme måte som i eksempel 5, unntatt at 0,13 g vinylbenzylglycidyleter ble anvendt istedenfor glycidylmetakrylat i eksempel 5.

Partikkelstørrelsen på den oppnådde så-polymeren, dennes standard avvik og omdanningen ved polymeriseringen, såvel som partikkelstørrelsen av polymerpartiklene forstørret ved så-polymeriseringen, dennes standard avvik, omdanningen ved så-polymeriseringen og tverrbindingsgraden bestemt ved pyrolyse-gasskromatografien er vist i tabell 2.

Tabell 2

		Eksempel 5	Eksempel 6	Eksempel 7	Eksempel
Så-polymer	Partikkelstørrelse (μm)	4,0	4,0	3,4	3,4
	Standard avvik (%)	2,8	3,0	1,0	1,5
	Omdanning (%)	80	80	87	85
Fremstilt ved den foreliggende oppfinnelse	Partikkelstørrelse (μm)	5,0	4,9	4,6	4,6
	Standard avvik (%)	3,0	3,3	1,2	1,8
	Omdanning (%)	83	77	85	81
	Tverrbindingsgrad (%)	24	23	25	24

Eksempel 9

1,8 g poly(vinylpyrrolidon) K-30, 12,5 g glycidylmetakrylat, 0,01 g etylenglykoldimetakrylat og 0,13 g 2,2'-azobisisobutyro-nitril ble løst i en løsningsmiddelblanding omfattende 73,0 g etanol og 12,5 g cykloheksan og polymerisert ved 70°C i 8 timer under nitrogenstrøm. Omdanningen ved polymeriseringen var 98%. Polymerpartiklene fremstilt ved denne polymeriseringen ble observert i et scanningelektronmikroskop, hvorved de ble funnet å være sfæriske partikler med en ekstremt høy monodispers karakter med en partikkelstørrelse på 1,6 μm og et standard avvik på 1,0%. Ved å anvende partiklene som så-polymer ble følgende operasjon utført:

Først ble 0,36 g 2,2'-azobisisobutyronitril, 36,6 g etylenglykoldimetakrylat, 43,8 g 1,2-dikloretean, 0,66 g natriumdodecyl-sulfat og 280 g vann fint dispergert, slik at partikkelstørrelsen på oljedråpene ble høyst 0,5 μm . Denne emulsjonen ble tilsatt dråpevis ved romtemperatur over en periode på to timer til en vandig dispersjon omfattende 5,0 g av den monodisperse kopoly(glycidylmetakrylat-etylenglykoldimetakrylat) med en tverrbindingsgrad på 0,1% og en partikkelstørrelse på 1,6 μm fremstilt ved foregående polymerisering, 0,01 g natriumdodecylsulfat og 124 g vann. Blandingen ble deretter sakte omrørt ved den samme temperaturen i 12 timer for å la så-polymeren absorbere oljedråpene. Deretter ble tilsatt til denne 30,5 g av en 3% vandig løsning av polyvinylalkohol, og polymeriseringen ble utført ved 70°C i 8 timer under nitrogen-gasstrøm. Den endelige omdanningen ved denne polymeriseringen var 93%. Polymerpartiklene fremstilt på denne måten var porøse partikler med en spesifikk overflate på 10,50 m^2/g målt ved BET-metoden. Polymerpartiklene fremstilt ved denne polymeriseringen ble observert i scanningelektronmikroskop, hvorved de ble funnet å ha en ekstremt høy monodispers karakter med en partikkelstørrelse på 3,2 μm og et standard avvik på 1,9%.

Eksempel 10

1,8 g poly(vinylpyrrolidon) K-30 (fremstilt av Tokyo Kasei

K.K., gjennomsnittlig molekylvekt: 40 000), 12,5 g glycidylmetakrylat, 0,005 g etylenglykoldimetakrylat og 0,13 g 2,2'-azobisisobutyronitril ble løst i en løsningsmiddelblanding omfattende 73,0 g etanol og 12,5 g cykloheksan og polymerisert ved 70°C i 8 timer under nitrogengasstrøm. Omdanningen ved denne polymeriseringen var 98%. Polymerpartiklene fremstilt ved denne polymeriseringen ble observert i scanningelektronmikroskop, hvorved de ble funnet å være sfæriske partikler med en ekstremt høy monodispers karakter med en partikkelstørrelse på 1,4 μm og et standard avvik på 1,0%. Ved å anvende partiklene som så-polymer ble følgende operasjon utført:

Først ble 0,36 g 2,2'-azobisisobutyronitril, 32,9 g etylenglykoldimetakrylat, 3,7 g glycerolmonometakrylat, 43,8 g 1,2-dikloretan, 0,66 g natriumdodecylsulfat og 280 g vann fint dispergert, slik at partikkelstørrelsen på oljedråpene ble høyst 0,5 μm . Denne dispersjonen ble tilsatt dråpevis ved romtemperatur over en periode på to timer til en vandig dispersjon omfattende 5,0 g av det monodisperse kopoly(glycidylmetakrylat-etylenglykoldimetakrylat) med en tverrbindingsgrad på 0,05% og en partikkelstørrelse på 1,4 μm fremstilt ved den foregående polymeriseringen, 0,01 g natriumdodecylsulfat og 124 g vann. Blandingen ble deretter sakte omrørt ved den samme temperaturen i 12 timer for å la så-polymeren absorbere oljedråpene.

Deretter ble det til denne tilsatt 30,5 g av en 3% vandig løsning av polyvinylalkohol, og polymeriseringen ble utført ved 70°C i 8 timer under nitrogengasstrøm for å oppnå partikler med en endelig omdanning ved polymeriseringen på 90%.

De polymere partiklene fremstilt ved denne polymeriseringen ble observert i scanningelektronmikroskop, hvorved de ble funnet å ha en ekstremt høy monodispers karakter med en partikkelstørrelse på 3,2 μm og et standard avvik på 2,0%.

Eksempel 11

Polymeriseringen ble utført på samme måte som i eksempel 4, unntatt at mengden av divinylbenzen ble forandret til 0,04 g fra 0,08 g ved fremstillingen av så-polymeren i eksempel 4, for å oppnå sfæriske partikler med en ekstremt høy monodispers

karakter med en partikkelstørrelse på $2,0\ \mu\text{m}$ og et standard avvik på 1,0%. Ved å anvende partiklene som så-polymer ble følgende operasjon utført:

Først ble 1,6 g benzoylperoksyd, 158 g toluen, 105 g etylenglykoldimetakrylat, 4,6 g natriumdodecylsulfat og 2 000 g vann fint dispergert, slik at partikkelstørrelsen på oljedråpene ble høyst $0,5\ \mu\text{m}$. 260 g av dispersjonen fremstilt på denne måten ble tilsatt dråpevis ved 50°C over en periode på 10 minutter til en vandig dispersjon inneholdende 1,5 g av den monodisperse kopoly(styrendivinylden) med en tverrbindingsgrad på 0,3% og en partikkelstørrelse på $2,0\ \mu\text{m}$ fremstilt ved den foregående polymeriseringen, 0,15 g natriumdodecylsulfat og 15 g vann. Blandingen ble videre langsomt omrørt ved den samme temperaturen i én time for å la så-polymeren absorbere de dispergerte oljedråpene.

Deretter ble det til denne tilsatt 220 g av en 3% vandig løsning av poly(vinylalkohol), og polymeriseringen ble utført ved 80°C i 8 timer under nitrogengasstrøm. Den endelige omdanningen ved polymeriseringen var 90%. Partiklene oppnådd på denne måten var porøse partikler med en spesifikk overflate på $350\ \text{m}^2/\text{g}$ målt ved BET-metoden.

Polymerpartiklene fremstilt ved denne polymeriseringen ble observert i et scanningelektronmikroskop, hvorved de ble funnet å ha en ekstremt høy monodispers karakter med en partikkelstørrelse på $4,0\ \mu\text{m}$ og et standard avvik på 2,4%.

Eksempel 12

1,8 g poly(vinylpyrrolidon) K-30, 30 g glycidylmetakrylat og 0,3 g 2,2'-azobisisobutyronitril ble løst i 67,9 g etanol og polymerisert ved 70°C i 8 timer under nitrogengasstrøm. Omdanningen ved denne polymeriseringen var 95%. Polymerpartiklene oppnådd ved denne polymeriseringen ble observert i scanningelektronmikroskop, hvorved de ble funnet å være sfæriske partikler med en ekstremt høy monodispers karakter med en partikkelstørrelse på $2,5\ \mu\text{m}$ og et standard avvik på 2,0%. Ved å anvende partiklene som så-polymer ble følgende så-polymerisering utført:

Først ble 0,004 g 2,2'-azobisisobutyronitril, 40 g etylen-glykoldimetakrylat, 40 g 1,2-diklorethan, 0,77 g natriumdodecyl-sulfat og 32+ g vann fint dispergert, slik at partikkel-størrelsen på de dispergerte oljedråpene ble høyst 0,5 μm . Dispersjonen ble tilsatt dråpevis ved romtemperatur over en periode på 2 timer til en vandig dispersjon inneholdende 5,0 g av den tverrbundne poly(glycidylmetakrylat) med en partikkel-størrelse på 2,5 μm fremstilt ved den foregående polymeri-seringen, 0,01 g natriumdodecylsulfat og 50 g vann. Blandingen ble videre omrørt langsomt ved den samme temperaturen i 12 timer for å la så-polymeren absorbere oljedråpene.

Deretter ble det til denne tilsatt 166 g av en 3% vandig løsning av poly(vinylalkohol), og polymeriseringen ble utført ved 70°C i 8 timer under nitrogengasstrøm for å fremstille porøse partikler med en endelig omdanning ved polymeriseringen på 92%.

Polymerpartiklene fremstilt ved denne polymeriseringen ble observert i scanningelektronmikroskop, hvorved de ble funnet å ha en ekstremt høy monodispers karakter med en partikkel-størrelse på 4,9 μm og et standard avvik på 2,8%.

Anvendelse eksempel 1

10 g av polymeren fremstilt i eksempel 1 ble helt opp i 50 g 1,2-diklorethan, som ble holdt ved en temperatur på 80°C i 5 timer og deretter oppsamlet ved filtrering. Polymeren frem-stilt på denne måten ble tilsatt til 80 g av 98% svovelsyre og holdt ved en temperatur på 80°C i 8 timer for sulfonering. Etter fullstendig reaksjon ble avionisert vann tilsatt for å bringe svovelsyrekonsentrasjonen til et nivå på ikke mer enn 30%, og en 10% vandig løsning av Na_2CO_3 ble tilsatt til denne for å nøytra-lisere systemet. Deretter ble det tilsatt 20 g av en 2% vandig løsning av NaClO , og blandingen ble kraftig omrørt og deretter filtrert. Polymeren fremstilt på denne måten ble holdt i vann ved 95°C i 5 timer for å oppnå en kationbytter av styrentypen med kvantitativt innhold av sulfongrupper.

Ionebyttekapasiteten av ionebyttepolymeren fremstilt på måten ovenfor var 4,0 meq/g.

Ved å anvende ionebytterpolymeren av styrentypen med sulfongrupper fremstilt på denne måten ble separasjonen av en aminosyreblending omfattende asparaginsyre, serin, glutaminsyre og glysin utført ved ionebyttekromatografi ifølge en isoklastisk elueringsmetode.

Elueringstidene for de respektive aminosyrene ble 15 minutter (asparaginsyre), 18 minutter (serin), 22,5 minutter (glutaminsyre) og 29 minutter (glycin), og på denne måten ble det oppnådd et kromatogram som viste utmerket separasjonsevne.

Apparatet for ionebyttekromatografien ifølge den isoklastiske elueringsmetoden var LC-3A-systemet fra Shimadzu Corporation. Målebetingelsene var som følger.

Målebetingelser

Kolonne:	4,6 mm ID x 150 mm
Strømningshastighet:	0,5 mm/ml
Eluering:	Buffer av typen isoklastisk natriumcitrat
Reaksjon:	Natriumhypokloritt-OPA
Deteksjon:	Fluorescens-metode (Ex. 360 nm, Em. 450 nm)
Temperatur:	60°C

Anvendelse eksempel 2

Polymerpartiklene fremstilt i eksempel 11 ble pakket i en kolonne, og separasjon av ftalater ble utført ved reversert fasekromatografi ifølge den isoklastiske elueringsmetoden.

Elueringstidene for de respektive ftalatene ble 3,6 minutter (dimetylfthalat), 4,4 minutter (dietylfthalat) og 8,0 minutter (dibutyfthalat), og det ble således oppnådd et kromatogram som viste utmerket separasjonsevne.

Målebetingelsene er vist nedenfor.

Målebetingelser

Kolonne:	7,5 mm ID x 75 mm
Strømningshastighet:	0,8 ml/min
Eluering:	Isoklastisk 65 v/v% vandig løsning av acetonitril
Deteksjon:	UC 254 nm
Temperatur:	25°C

Ifølge den foreliggende oppfinnelse er partikkelstørrelsen på så-polymeren som ble oppnådd i det første trinnet stor, og derfor kan graden av forstørrelse i så-polymeriseringen være liten. Mengden av den polymeriserbare monomeren som skal absorberes i så-polymeren kan nemlig kontrolleres til et nivå som ikke er høyere enn 50 ganger etter volum i forhold til partiklene av så-polymer. Derfor kan impregneringen av polymeriseringsinitiatoren og den polyme-riserbare monomeren utføres på en betydelig kortere tidsperiode enn ved de konvensjonelle metodene, og allikevel er det mulig å fremstille sikkert tverrbundne polymerpartikler som har en spesielt utmerket monodispers karakter. I den foreliggende oppfinnelse anvendes dessuten en tverrbundet polymer som så-polymer, hvorved det er mulig å fremstille polymerpartikler av geltypen, og dessuten kan den samme effekten oppnås med en lavere tverrbindingsgrad enn den vanlige tverrbindingsgraden, for å danne et nettverkssystem av interpenetrerende polymerer. Dessuten er det også mulig å øke den fysiske styrken av partiklene. Enn videre kan egenskapene hos så-polymeren reflekteres i de forstørrede partiklene, ettersom graden av forstørrelse av så-polymeren kan reduseres.

Polymerpartiklene fremstilt ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er polymerpartikler med alternativ tverrbindingsgrad og partikkelstørrelse innenfor områdene av en tverrbindingsgrad på fra 2,0-98% og en partikkelstørrelse på fra 1-30 μm og som har en trang partikkelstørrelsefordeling.

Polymerpartiklene fremstilt ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er anvendelige på forskjellige områder. F.eks. kan de anvendes som bærere for forskjellige kromatografier, som standard prøver for mikroskopisk undersøkelse, som modell-

materialer for separasjon, væskestrømning, sentrifugal separasjon, diffusjons-målinger og støvstudier, som bærere for biomedisinske diagnose-reagenser, som bærere for immobiliserte enzymer, som pulverblekk, som donere for elektrostatisk fremkalling, som beleggmateriale, som pulverismøremidler, som modifikasjonsmidler for filmer av følsomme agenser, som avstandsmaterialer for å beskytte mikro-kapsler i trykkfølsomt kopipapir, som avstandsmidler for celler for flytende krystaller, som plastiske pigmenter for veggta-peter, som plastiske pigmenter for klebemidler, som bindemidler i keramisk materiale, som basispolymerpartikler for slagfaste polymerer, eller som plastiske pigmenter for kosmetiske produkter.

Polymeren som fremstilles ved oppfinnelsen egner seg spesielt for anvendelse som bærer i væskerkromatografien. F.eks. er den nyttig som bærer for aminosyreanalyse, som separasjonsmiddel for proteiner, som bærer for ionekromatografi, eller som bærer for kolonnekromatografi med reversert fase av polymer-typen.

Når polymerpartiklene fremstilt ifølge oppfinnelsen ble anvendt som bærer i kromatografien, viste de seg å ha en utmerket separasjonsevne i kraft av jevnheten i partikkelstørrelse.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av tverrbundne polymerpartikler, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter et første trinn med polymerisering av en monoetylenisk umettet monomer valgt blant en aromatisk vinylmonomer og et etylenisk umettet karboksylat som inneholder 0-2,0 vektprosent, basert på hele monomeren, av en tverrbindbar etylenisk umettet monomer valgt blant en aromatisk divinylforbindelse og et dietylenisk umettet karboksylat, i et medium, hvori monomeren er løselig, men den resulterende polymer er uløselig, for å fremstille tverrbundne polymerpartikler med en partikkelstørrelse på 0,8-10 μm , og et andre trinn hvor man lar de tverrbundne polymerpartikler absorbere 1-50 ganger etter vekt av en monoetylenisk umettet monomer som inneholder 2-100 vektprosent, basert på hele monomeren, av en tverrbindbar etylenisk umettet monomer i et vandig medium, etterfulgt av polymerisering for å fremstille tverrbundne polymerpartikler som har en partikkelstørrelse på 1-30 μm og en tverrbindingsgrad på 1,0-98%.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det i første trinn som monoetylenisk umettet monomer anvendes en glycidylakrylatmonomer eller glycidylmetakrylatmonomer og 0-1,0 vektprosent, basert på hele monomeren, av den tverrbindbare etylenisk umettede monomer.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at de tverrbundne polymerpartiklene fremstilt i det første trinnet har en partikkelstørrelse på 1-5 μm .

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes i det andre trinnet, som den polymeriserbare monomeren til forskjell fra den tverrbindbare monomeren, en aromatisk vinylmonomer eller et etylenisk umettet karboksylat, og at det anvendes, som den

tverrbindbare monomeren, en aromatisk divinylmonomer eller et dietylenisk umettet karboksylat.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at mengden av den polymeriserbare monomeren som inneholder den tverrbindbare monomeren absorbert av de tverrbundne polymerpartiklene i det andre trinnet er fra 1-30 ganger etter vekt i forhold til partiklene, fortrinnsvis 1-15 ganger etter vekt i forhold til partiklene.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at løselighetsparameteren av det anvendte medium i det første trinnet er innenfor et område på $10,0-20,0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at det anvendes som medium, et medium som har en alkoholisk hydroksylgruppe, et medium som har en eterbinding, et medium som har en alkoholisk hydroksylgruppe og en eterbinding, et medium som tilhører et alifatisk hydrokarbon, et medium som tilhører et alicyklisk hydrokarbon, en blanding av disse media eller en blanding av disse media med vann.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 3, karakterisert ved at det medium som anvendes i det første trinnet inneholder fra $1/10-1/3$ etter vekt av et fortynningsmiddel som har en løselighetsparameter på $8,0-9,0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, mens fortynningsmiddelet fortrinnsvis er et alifatisk hydrokarbon, et alicyklisk hydrokarbon, et aromatisk hydrokarbon eller en blanding av disse fortynningsmidler.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at de tverrbundne polymerpartiklene som er fremstilt i det første trinnet, anvendes i det andre trinnet i form av en emulsjon eller suspensjon.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at et løsningsmiddel som har en polymeriseringsinitiator oppløst i seg, blir impregnert i de tverrbundne polymerpartiklene i det andre trinnet, og deretter den polymeriserbare monomeren blir impregnert i partiklene.
11. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at en polymeriserbar monomer som har en polymeriseringsinitiator oppløst i seg, i det andre trinnet blir impregnert i de tverrbundne polymerpartiklene.
12. Fremgangsmåte ifølge krav 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at løsningsmiddelet for polymeriseringsinitiatoren er et løsningsmiddel som i det vesentlige er uløselig i det dispergerende medium for polymerpartiklene, idet løsningsmiddelet fortrinnsvis er en halogenert alifatisk forbindelse eller et aromatisk hydrokarbon.
13. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at et poredannende løsningsmiddel i det andre trinnet tilsettes til monomerfasen som skal impregneres, slik at det dannes en porøs polymer.
14. Fremgangsmåte ifølge krav 13,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes i det andre trinnet, som poredannende løsningsmiddel som skal tilsettes i monomerfasen, et aromatisk hydrokarbon, et alifatisk hydrokarbon eller et halogenert alifatisk hydrokarbon.