



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **315327**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

C 08 J 9/00, 9/16,
C 08 F 271/02, 291/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19986217	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	1998.12.30	søknadsnummer	1997.07.03, PCT/EP97/03607
(24) Løpedag	1997.07.03	(85) Videreføringsdag	1998.12.30
(41) Alm. tilgj.	1998.12.30	(30) Prioritet	1996.07.04, EP, 96201906
(45) Meddelt dato	2003.08.18		

(71) Patenthaver	Shell Internationale Research Maatschappij BV, Postbus 302, NL-2596 HR Haag, NL
(72) Oppfinner	Hugo Angela Albert Berghmans, Heverlee-Leuven, BE Igor Chorvath, Eindhoven, NL Peter Kelemen, Heverlee-Leuven, BE Eric Wilhelmus Johannes Frederik Neijman, Breda, NL Johannes Maria Zijderveld, Breda, NL
(74) Fullmektig	Bryn Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av polymerpartikler, skumbare polymerpartikler samt anvendelse derav, og skumartikkel**

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for fremstilling av vinylarenpolymerpartikler, hvor fremgangsmåten omfatter blanding av en polar polymer i stand til å absorbere vann, med vinylarenmonomer, vinylarenmonomeren forpolymeriseres, den forpolymeriserte masse oppslemmes og de suspenderte partikler polymeriseres videre. Oppfinnelsen vedrører videre vinylarenpolymerpartikler inneholdende polar polymer og fra mer enn 3 til 40 vektprosent vann, og oppfinnelsen vedrører også skumpartikler.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av polymerpartikler inneholdende polymer av en vinylarenmonomer og et skummiddel og vedrører også polymerpartikler og skumartikler.

Partikler inneholdende slik vinylarenpolymer og skummiddel er generelt
5 kjent som skumbare polymerer. En velkjent skumbar polymer er skumbart polystyren. Skumbart polystyren fremstilles i kommersiell målestokk ved suspensjonspolymerisasjon. Skummidlet er vanligvis et lavtkokende hydrokarbon, som f.eks. et C_3 - C_6 hydrokarbon, spesielt pentan. Det skumbare polystyren anvendes for fremstilling av skumartikler som frembringes ved å la polystyrenpartiklene eks-
10 pandere. Ved skummeprosessen blir skummidlet (delvis) frigitt og kan avgis til miljøet. Slike utslipp er ansett som uønsket og man søker alltid å nedsette mengden av hydrokarbon-skummiddel.

I US-A-5.096.931 beskrives skumbart polystyren inneholdende en liten mengde av en polar polymer og noe vann og noe hydrokarbon-skummiddel.
15 Dette produkt fremstilles ved suspensjonspolymerisasjon av en blanding av styren og den polare polymer i nærvær av hydrokarbon-skummiddel. Ulempen ved det oppnådde produkt er at det fremdeles krever nærvær av et hydrokarbonskummiddel i tillegg til små mengder vann.

Det ville således være ønskelig hvis mengden av vann kunne økes på be-
20 kostning av mengden av hydrokarbon-skummiddel. En mulig måte for å øke mengden av vann ville være å øke mengden av polar polymer i polymerpartiklene. Det ville imidlertid være vanskelig å innlemme den polare polymer i polystyrenet ved suspensjonspolymerisasjon på grunn av at den polare polymer ville bli vasket ut i den vandige fase av suspensjonen. Det utilfredsstillende resultat er at for lite
25 polar polymer innlemmes i de resulterende partikler og følgelig at for lite vann er blitt opptatt i disse partikler.

Det er overraskende funnet at mere vann kunne innlemmes i polymerpartiklene hvis polymerisasjonen gjennomføres i to trinn. Mengden av vann som kan anvendes som skummiddel er slik at man kan avstå fra å innlemme noen
30 mengde av hydrokarbon-skummiddel.

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer følgelig en fremgangsmåte for fremstilling av polymerpartikler inneholdende polymeren av en vinylarenmonomer og med en gjennomsnittlig partikkeldiameter på 0,1 til 6 mm, hvor fremgangsmåten omfatter:

- a) en polar polymer som er i stand til å absorbere minst 0,5 g vann pr. gram tørr polar polymer blandes med en vinylarenmonomer;
- b) vinylarenmonomeren i den således oppnådde blanding forpolymeriseres til en polymerisasjonsgrad på 15 til 50% for oppnåelse av en forpolymerisert masse;
- c) den forpolymeriserte masse suspenderes i et vandig medium til å gi suspenderte partikler, og
- d) de suspenderte partikler polymeriseres til fullstendig monomeromdannelse.

Den foreliggende fremgangsmåte er således i stand til å gi polymerpartikler med tilfredsstillende skumbarhetsegenskaper og som ikke inneholder et organisk skummemiddel. Disse polymerpartikler kan separeres fra den vandige blanding og skummes til å gi forekspanderte partikler, som eventuelt behandles videre for oppnåelse av skumartikler.

Egnede vinylarenmonomerer for anvendelse ved den foreliggende fremgangsmåte er velkjent på området og kan passende velges fra styren, α -metylstyren, klorostyren, dimetylstyren, vinyltoluen o.l. derivater av styrentypen. Foretrukket er vinylarenet styren.

De polare polymerer er definert som i stand til å absorbere minst 0,5 g vann pr. gram tørr polymer. Absorpsjonsevnen bestemmes i henhold til ASTM-metode F 716-82. Egnede absorpsjonsevner er i området fra 0,5 g vann/g polar polymer til mere enn 200 g vann/g polar polymer. Selv om hvilken som helst polar polymer kan anvendes, velges den passende fra polyvinylalkohol, polyvinylacetat, polyakrylsyre, polyetylglykoler og cellulosederivater. Polyvinylpyrrolidon (PVP) er en særlig foretrukket polar polymer. Denne polare polymer er fullstendig blandbar med vann innenfor temperaturområdet fra 0 til 120°C. Absorpsjonsevnen kan derfor settes til høyere enn 200 g vann/g tørr polymer.

En ytterligere foretrukket klasse polar polymer utgjøres av stivelse og modifiserte stivelser. Modifikasjonen av stivelse gjennomføres passende ved foretering eller foretering. Vannabsorpsjonen for stivelse kan økes ved gelatinisering. Stivelse kan også modifiseres ved foretering av en del av hydroksylgruppene, f.eks. fra 0,1 til 10%, med en alkylgruppe, f.eks. en C₁-C₆-alkylgruppe. Deler av hydroksylgruppene kan også foresteres. Det er mulig å fremstille estere med en mono- eller en dikarbonsyde. Egnede syrer inkluderer eddiksyre, propionsyre

og smørsyre, og malonsyre, maleinsyre og ravsyre. Foretrukne syrer er ravsyrer som inneholder en alkyl- eller alkenylsubstituent. Alkyl- eller alkenylsubstituenten har passende fra 1 til 16 karbonatomer. Dikarboksylysyrer kan anvendes i slike mengder at fra 0,1 til 10% av hydroksylgruppene foresteres. Foretrukket dannes
 5 monoesteren. Den resterende karboksylgruppe kan etterlates sur eller omdannes til et salt, f.eks. et alkalimetall- eller ammoniumsalt.

Stivelsen kan modifiseres før den tilsettes prosessen eller stivelsen kan modifiseres in situ. Det sistnevnte kan oppnås ved å bringe stivelsen i kontakt med den modifiserende forbindelse under fremstillingsprosessen, foretrukket ved
 10 fremgangsmåtettrinnet a). Modifiserende forbindelser som foretrukket anvendes for in situ modifikasjon er metakrylsyre og maleinsyre. Disse forbindelser foretrekkes på grunn av at de også kan polymerisere med vinylarenmonomeren. Maleinsyre er særlig foretrukket.

Vinylarenkjeder kan tverrbindes ved å bruke tverrbindingsmidler med to
 15 eller flere vinylgrupper. Det mest fordelaktige tverrbindingsmiddel er divinylbenzen. Den sistnevnte forbindelse er meget egnet på grunn av dens fullstendige blandbarhet med vinylarenmonomeren. Foretrukket gjennomføres polymeriseringen i nærvær av en forholdsvis liten mengde tverrbindingsmiddel, f.eks. fra 0,001 til 0,1 vektprosent, basert på mengden av vinylaren, foretrukket fra 0,01 til
 20 0,1 vektprosent. Denne mengde tverrbindingsmiddel gjør at molekylvekten av vinylarenpolymeren øker, mens det hovedsakelig ikke iakttas noen tverrbinding. Det er funnet at denne polymer gir polymerpartikler med økt skumbarhet.

Tverrbinding kan også oppnås ved å anvende en tverrbundet polar polymer, f.eks. tverrbundet stivelse. Stivelsen kan være blitt tverrbundet med en tobassisk syre, f.eks. α , ω -dikarboksylalkaner med fra 2 til 10 karbonatomer, som f.eks.
 25 adipinsyre.

Den polare polymer tilsettes fordelaktig som en polymer til vinylarenmonomeren. Det er imidlertid også mulig å fremstille den polare polymer in situ. Et eksempel på en slik in situ fremstilling er dannelsen av en blanding av akrylsyre og
 30 vinylaren, hvori akrylsyre polymeriseres in situ, før forpolymeriseringen av vinylarenet.

Den polare polymer kan ha molekylvekter som kan variere innenfor vide grenser som f.eks. fra 50 til 500.000.000. Egnede molekylvekter (vektmidlere molekylvekt) er fra 50.000 til 750.000.

Den foreliggende oppfinnelse gjør det mulig å fremstille polymerpartikler inneholdende en forholdsvis høy mengde polar polymer og vann. Disse mengder er passende høyere enn de mengder som anvendes i polymerene beskrevet i US-A-5.096.931. Fordelaktig er mengden av polar polymer fra 2,0 til 20, foretrukket fra 3,0 til 7,5 vektprosent, basert på vekten av den polare polymer og vinylarenmonomeren, og mengden av vann i de fremstilte partikler, før forskummingen, er fra mer enn 3 til 40 vektprosent. Hvis innholdet av polar polymer er for lavt kan den vannadsorberende evne for de resulterende partikler forbli utilfredsstillende lavt, hvis mengden er for høy kan de mekaniske egenskaper av skumartiklene, fremstilt fra de resulterende partikler, skadelig påvirkes.

Forpolymerisasjonstrinnet kan gjennomføres på en hvilken som helst kjent måte. Dette inkluderer anionisk polymerisasjon, fri-radikal polymerisasjon og termisk polymerisasjon. Graden av monomeromdannelse kan lett styres ved termisk polymerisasjon ved å øke eller minske temperaturen. Derfor foretrekkes termisk polymerisasjon for forpolymerisasjonstrinnet. Foretrukket gjennomføres den termiske polymerisasjon ved oppvarming av oppløsningen til en temperatur på 60 til 180°C, foretrukket fra 110 til 130°C. Når den ønskede omdannelse er oppnådd nedsettes temperaturen og polymerisasjonen stanser. Det er mest foretrukket å gjennomføre forpolymerisasjonstrinnet ved termisk polymerisasjon i nærvær av en forholdsvis liten mengde fri-radikalinitiator. En passende mengde er mellom 0,005 og 0,20 vektprosent initiator, basert på mengden av vinylaren. Det er funnet at nærværet av den lille mengde initiator gir polymerpartikler med økt skumbarhet.

Optimale omdannelsesgrader kan variere hvis det anvendes polare polymerer. Foretrukket varierer omdannelsen mellom 15 og 40% av vinylarenmonomeren, foretrukket mellom 25 og 40%. Det antas at på grunn av forpolymerisasjonen nedsettes mobiliteten av den polare polymer i den forpolymeriserte masse, slik at den fine fordeling av den polare polymer i den forpolymeriserte masse muliggjøres. Det antas at ved denne fine fordeling begunstiges vannopptaket i form av meget fine smådråper.

Etter forpolymerisasjonstrinnet suspenderes den forpolymeriserte masse i et vandig medium. Volumforholdet mellom det vandige medium og den forpolymeriserte masse kan variere innen vide grenser, som forstått av en fagkyndig på området. Egnede volumforhold inkluderer 1:1 til 1:5 (forpolymerisert masse: vandig fase). Det optimale forhold bestemmes ut fra økonomiske betraktninger.

Det vandige medium kan inneholde ett eller flere konvensjonelle stabiliseringsmidler, som polyvinylalkohol, gelatin, polyetylenglykol, hydroksyetylcellulose, karboksymetylcellulose, polyvinylpyrrolidon, polyakrylamid, men også salter av polyakrylsyre, fosforsyre eller pyrofosforsyre, maleinsyre, etylendiamintetraeddiksyre o.l., som forstått av den fagkyndige på området. Mengden av stabiliseringsmidler kan passende variere fra 0,1 til 0,9 vektprosent basert på vekten av det vandige medium. For fullstendighets skyld påses det at under suspensjonstrinnet c) og polymerisasjonstrinnet d) innlemmes vann i den forpolymeriserte masse. Et hvilket som helst polymert stabiliseringsmiddel, som f.eks. polyvinylpyrrolidon eller hydroksyetylcellulose, blir imidlertid ikke i særlig grad tatt opp av den suspenderte forpolymeriserte masse.

Polymerisasjonstrinnet d) gjennomføres fordelaktig ved hjelp av fri-radikal polymerisasjon ved hjelp av en fri-radikal initiator. Termisk polymerisasjon er mindre foretrukket etter som den ville måtte gjennomføres ved et forhøyet trykk av hensyn til det tilstedeværende vann.

Fri-radikalinitiatoren kan velges fra de konvensjonelle initiatorer for fri-radikal styrenpolymerisasjon. De inkluderer spesielt organiske peroksyforbindelser, som peroksider, peroksykarbonater og perestere. Kombinasjoner av peroksyforbindelser kan også anvendes. Typiske eksempler på egnede peroksyinitiatorer er C₆-C₂₀ acylperoksider som dekanoylperoksid, benzoylperoksid, oktanoylperoksid, stearylperoksid, 3,5,5-trimetylheksanoylperoksid, perestere av C₂-C₁₈ syrer og C₁-C₅ alkylgrupper, som t-butylperbenzonat, t-butylperacetat, t-butylperpivalat, t-butylperisobutyrat og t-butylperoksylaurat, og hydroperoksidene og dihydrokarbyl (C₃-C₁₀) peroksidene, som diisopropylbenzenhydroperoksid, di-t-butylperoksid, dikumylperoksid eller kombinasjoner derav. Radikalinitiatorer til forskjell fra peroksyforbindelser er ikke utelukket. Et passende eksempel på en slik forbindelse er α, α' -azobisisobutyronitril. Mengden av radikalinitiator er egnet fra 0,01 til 5 vektprosent, basert på vekten av vinylarenmonomeren. Fremgangsmåten initieres passende ved å oppvarme reaksjonsproduktblandingen til forhøyet temperatur, f.eks. i området 60 til 140°C.

Polymerisasjonsprosessen i trinn d) kan passende gjennomføres i nærvær av et kjedeoverføringsmiddel. Den fagkyndige på området vil innse at disse kjedeoverføringsmidler kan velges fra merkaptaner, som C₂-C₁₅-alkylmerkaptaner, f.eks. n-dodecylmerkaptan, t-dodecylmerkaptan, n-butylmerkaptan eller t-

butylmerkaptan. Foretrukket er aromatiske forbindelser som pentafenyletan, og spesielt dimeren av α -metylstyren.

Fri-radikal polymerisasjonen gjennomføres passende ved en temperatur på 60 til 140°C, foretrukket 80 til 120°C, og ved et trykk på $0,3 \cdot 10^5$ til $6,0 \cdot 10^5$ Pa (0,3
5 til 6,0 bar), foretrukket $2,5 \cdot 10^5$ til $4,0 \cdot 10^5$ Pa (2,5 til 4,0 bar). Disse reaksjonsbetingelser er velkjent for den fagkyndige på området.

Den foreliggende oppfinnelse tillater at den fagkyndige på området kan fremstille skumbare polymerpartikler med forholdsvis høye innhold av polare polymerer og vann. Følgelig tilveiebringer den foreliggende oppfinnelse også polymerpartikler inneholdende en polymer av en vinylarenmonomer, en polarpolymer i
10 stand til å absorbere minst 0,5 g vann pr. gram tørr polarpolymer, og vann, idet polymerpartiklene inneholder 2,0-20 vekt% av polar polymer basert på mengde av polar polymer og vinylarenmonomer fra mer enn 3 til 40% vann, basert på mengden av vinylaren og med en gjennomsnittlig partikkeldiameter på 0,1 til 6 mm. Foretrukket inneholder partiklene fra 4 til 16 vektprosent vann. Disse partikler er
15 skumbare uten nærvær av et C₃-C₆ hydrokarbon skummemiddel. Dette gjør at partiklene kan inneholde mindre enn 0,5 vektprosent C₃-C₆ hydrokarbon, mer foretrukket mindre enn 0,25 vektprosent, basert på mengden av vinylaren. Mest foretrukket inneholder partiklene ikke noe C₃-C₆ hydrokarbon. Mengden av polar
20 polymer kan variere i samsvar med den ønskede mengde vann. Fordelaktig inneholder partiklene fra 2,0 til 20 vektprosent polar polymer, basert på den polare polymer og vinylaren.

Polymerpartiklene kan videre inneholde forskjellige tilsetningsmidler eller overtrekningsmidler i effektive mengder. Slike tilsetningsmidler inkluderer fargestoffer, fyllstoffer, stabiliseringsmidler, flammehemmende forbindelser, kjernedannende midler, antistatiske forbindelser og smøremidler. Av særlig interesse er overtrekksblandinger inneholdende glyserol- eller metallkarboksylater. Slike forbindelser nedsetter partiklenes tendens til å agglomerere. Egnede karboksylater er glyserolmono-, di- og/eller tristearat og sinkstearat. Eksempler på slike ytterligere midler er omhandlet i GB-A-1.409.285. Overtrekksblandingen avsettes på partiklene ved hjelp av kjente metoder, f.eks. ved hjelp av tørrebelegging i en båndskrueblander eller ved hjelp av oppslemming eller oppløsning i en lett fordampbar væske.

Partiklene har foretrukket en gjennomsnittlig diameter på 0,1 til 6 mm, foretrukket fra 0,4 til 3 mm.

De ekspanderbare partikler kan forskummes ved hjelp av konvensjonelle metoder, f.eks. ved bruk av damp, til å gi partikler med en redusert densitet, f.eks. fra 80 til 140 kg/m³. Det innses at for å fordampe vannet inkludert i partiklene for å bevirke skummingen må temperaturen være høyere enn den som anvendes for C₃-C₆ hydrokarbonskummemidler, som har et lavere kokepunkt enn vann. Hvis damp anvendes er det nødvendig med overopphetet damp. Skumming kan også bevirkes ved oppvarming i olje, f.eks. silikonolje, eller ved hjelp av mikrobølger.

De forskummede partikler kan omdannes videre til skumpartikler på en hvilken som helst konvensjonell måte.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører også skumartikler inneholdende en polymer av en vinylarenmonomer, og en polar polymer i stand til å absorbere minst 0,5 g vann pr. gram tørr polar polymer, hvori mengden av polar polymer er i området fra 2,0 til 20 vektprosent, basert på det polare polymer og vinylarenet.

De oppnådde partikler kan anvendes ved fremstilling av skumartikler.

Oppfinnelsen skal illustreres nærmere ved hjelp av de etterfølgende eksempler.

Eksempel 1

Et forsøk ble gjennomført ved bruk av polyvinylpyrrolidon (PVP) med en vektmidlere molekylvekt 360.000. Vannabsorpsjonsevnen av det anvendte PVP var mer enn 200 g vann/g tørt PVP. Forsøket ble gjennomført ved omrøring av 50 g styren og 5,5 g PVP og 1 g dibenzoylperoksid (DBP) som initiator under nitrogen i 1 time. Blandingen ble oppvarmet til 80°C i 0,5 timer under nitrogen under intensiv omrøring. Den resulterende meget viskøse væske (styrenomdannelsen var 17%) ble suspendert i en oppløsning av 3 g PVP og 1 g hydroksyetylcellulose (HEC) (for å stabilisere suspensjonen) i 300 g vann ved 90°C under kraftig omrøring. Reaksjonsblandingen ble holdt ved 90°C i 8 timer for å fullstendiggjøre reaksjonen. Deretter ble reaksjonsblandingen avkjølt til vanlig temperatur til å gi polymerkorn som ble separert fra den vandige fase ved filtrering. Kornene ble skummet ved å utsette dem for varm silikonolje ved 150°C. Kornene inneholdt omtrent 10% PVP som bestemt spektroskopisk ved hjelp av NMR. Vanninnholdet i kornene og deres skumbarhet når de ble oppvarmet til 140°C (uttrykt i forholdet mellom

volum av de ekspanderte korn til volumet av kornene før skummingen), er vist i tabell 1.

Eksempel 2

5 Et lignende forsøk som i eksempel 1 ble gjennomført men med 0,5 g DBP som initiator. Forpolymerisasjonsreaksjonen ble gjennomført i 45 min. ved 80°C. I den resulterende viskøse væske var styrenomdannelsen 18%. Den forpolymeriserte masse ble suspendert i en vandig fase bestående av 1,2 g HEC og 3 g PVP og 0,5 mg kaliumpersulfat i 300 g vann. Polymerisasjonen ble gjennomført i 6 ti-
10 mer ved 90°C til å gi fullstendig polymerisasjon. Reaksjonsblandingen ble avkjølt til vanlig temperatur til å gi polystyrenkorn. PVP-innholdet i kornene var på nytt 10 vektprosent. Vanninnhold og skumbarhet er vist i tabell 1.

Eksempel 3

15 Et tredje lignende forsøk ble gjennomført hvori 55 g styren og 5 g PVP ble underkastet polymerisasjon i nærvær av 0,55 g DBP og 0,37 g tertbutylperbenzoat som initiatorer. Denne blanding ble omrørt under nitrogen i 12 timer. Deretter ble reaksjonsblandingen oppvarmet til 80°C under kraftig omrøring for å frembringe forpolymerisasjon. Reaksjonsblandingen ble holdt ved denne temperatur i 45 min.
20 til å gi en viskøs væske (styrenomdannelse 18%). Væsken ble oppslemmet i et vandig medium bestående av 1,2 g HEC og 2 g PVP i 300 g vann ved 90°C. Reaksjonsblandingen ble holdt ved 90°C i 5 timer for å gi fullstendig omdannelse. Reaksjonsblandingen ble avkjølt til vanlig temperatur og de produserte korn ble frafiltrert. PVP innholdet i kornene var 9 vektprosent. Vanninnhold og skumbarhet
25 er vist i tabell 1.

TABELL 1

Eksempel nr.	Vanninnhold, vektprosent regnet på totale korn	Skumbarhet
1	25	4
2	25	4
3	20	4

Sammenligningseksempel

50 g styren og 5 g PVP ble homogenisert. Til denne blanding ble det tilsatt 0,5 g DBP. Den resulterende blanding ble suspendert i 300 g vann. Under omrøring ble suspensjonen oppvarmet til 80°C. Suspensjonen ble omdannet til en hvit lateks uten at det ble dannet noen distinkte smådråper. Etter 4 timer ved 80°C ble blandingen oppvarmet til 90°C i 1 ytterligere time. Blandingen ble avkjølt til vanlig temperatur og det resulterende produkt er en hvit lateks uten noen synlige korn.

Eksempel 4

Et antall forsøk i større skala ble gjennomført hvor mengden av styren var 1. 320 g og mengden av det PVP var 79, 120 eller 211 g. Initiatorene var 18 g DBP og 8,9 g tert-butylperbenzoat (TBPB). Forpolymerisasjonen ble gjennomført ved 120°C i 2 timer i fravær av initiatorene (modus 1) eller ved 80°C i 45 min. i nærvær av initiatoren (modus 2). I det første tilfelle ble initiatorene tilsatt til blandingen etter dispersjon av den forpolymeriserte masse i suspensjonen. Suspensjonsmediet bestod av 43,6 g PVP, 26,1 g HEC og 36, 1 mg kaliumpersulfat i 6.550 g vann. Suspensjonspolymerisasjonen ble gjennomført i 4 timer ved 90°C og etterfulgt av oppvarming ved 120°C i 2,5 timer. Resultatene av disse forsøk er anført i tabell 2. Tabellen inkluderer også skumbarhetsresultater for kornene, idet disse resultater ble bestemt ved å måle volumutvidelse i silikonolje ved 140°C.

TABELL 2

Forsøk nr.	PVP, g	Forpol	Omdannelse etter forpol	Vanninnhold vektprosent	Skumbarhet
4,1	79	modus 1	18	29	4
4,2	120	modus 2	30	37	4
4,3	211	modus 1	20	38	4

Eksempel 5

Styren (79 vektdeler) ble anbrakt i en rustfri stålreaktor og omrørt under nitrogen. Stivelse modifisert med 5% natrium n-oktenylsuccinat («CERESTAR» 062E7 fra Cerestar Benelux B.V.) i en mengde på 5,3 vektdeler modifisert stivelse

dispergert i 15 vektdeler styren ble tilsatt reaktoren. Den anvendte modifiserte stivelse hadde en vannabsorpsjonsevne på 14 g vann/tørr modifisert stivelse. En oppløsning av 0,8 vektdeler DBP og 0,2 vektdeler TBPB i 6 vektdeler styren ble tilsatt reaksjonsblandingen. Temperaturen i reaktoren ble økt til 80°C i 30 min. og holdt ved denne temperatur i 155 min. Deretter ble temperaturen senket til 70°C og holdt ved denne temperatur i 130 min. Styrenomdannelsen i den forpolymeriserte masse var 48%. Massen ble deretter overført til en suspensjonspolymeriseringsreaktor inneholdende 226 vektdeler avionisert vann og 0.9 vektdeler HEC. Suspensjonen ble oppvarmet i 240 min. ved 80°C, 60 min. ved 90°C og 60 min. ved 120°C. Deretter fikk reaksjonsblandingen avkjøle seg til vanlig temperatur. De fremstilte korn ble frafiltrert. Kornene hadde et vanninnhold på 7 vektprosent basert på mengden av styren, stivelse og vann.

Kornene med en densitet på omtrent 1.050 g/dm³, ble utsatt for en luftstrøm på 135°C. Skummingen av kornene med en partikkeldiameter på 0,9-1,25 mm resulterte i et skum med en densitet på 110-140 g/dm³.

Eksempel 6

Styren (80 vektdeler), maleinsyreanhydrid (0,5 vektdel i 3 vektdeler styren) og modifisert stivelse tverrbundet med 0,4% adipinsyre («CERESTAR» 06309 fra Cerestar Benelux B.V.) (5,3 vektdeler i 11 vektdeler styren) ble omrørt under nitrogen ved 30°C. Den anvendte tverrbundne stivelse hadde en vannabsorpsjonsevne på 19 g vann/g tørr tverrbundet stivelse. Ved oppvarming av blandingen til 130°C i 70 min. og ved å opprettholde denne temperatur i 110 min. omdannes styrenet ved hjelp av termisk polymerisasjon. Deretter avkjøles reaksjonsblandingen til 70°C i løpet av 40 min. Styrenomdannelsen er omtrent 39%. En oppløsning av 0,4 vektdel DBP og 0,2 vektdel TBPB i 6 vektdeler styren ble tilsatt og blandingen ble homogenisert ved 70°. Blanding ble deretter dispergert i 139 vektdeler vann med 0,6 vektdel HEC. Suspensjonen ble oppvarmet i 240 min. ved 80°C, 60 min. ved 90°C og 120 min. ved 120°C til å gi fullstendig styrenpolymerisasjon. De oppnådde korn hadde et vanninnhold på 8 vektprosent og et stivelsesinnhold på 4,8 vektprosent.

De oppnådde korn viste samme skummeegenskaper som kornene i eksempel 5.

Eksempel 7

Styren (75 vektdeler), maleinsyreanhydrid (0,5 vektdel i 4 vektdel styren), og modifisert stivelse som i eksempel 5 (5,3 vektdel i 15 vektdel styren), ble blandet ved 30°C. Temperaturen ble hevet til 120°C i løpet 60 min. og blandingen ble holdt ved denne temperatur i 160 min. Deretter ble temperaturen nedsatt til 70°C. Styrenomdannelsen i den således oppnådde forpolymeriserte masse var 32%. Til den forpolymeriserte masse ble det tilsatt 0,4 vektdel DBP, 0,2 vektdel TBPB og 0,04 vektdel divinylbenzen i 6 vektdel styren. Massen ble homogenisert ved 70°C. Den forpolymeriserte masse ble oppslemmet i 226 vektdeler vann inneholdende 0,9 vektdel HEC. Suspensjonen ble oppvarmet i 240 min. ved 80°C, i 60 min. ved 90°C og i 120 min. ved 120°C til å gi fullstendig styrenpolymerisasjon. De oppnådde korn hadde et vanninnhold på 10 vektprosent og et stivelsesinnhold på 4,8 vektprosent.

Når kornene ble utsatt for en luftstrøm ved 135°C ble det oppnådd et ekspandert skum med en densitet på 80-120 g/dm³.

Eksempel 8

Styren (77 vektdel), maleinsyreanhydrid (0,5 vektdel i 3 vektdel styren), TBPB (0,025 vektdel i 3 vektdeler styren), og den modifiserte stivelse som anvendt i eksempel 5 (5,3 vektdel i 11 vektdeler styren) ble omrørt ved 30°C. Polymerisasjon ble igangsatt ved å øke temperaturen til 120°C i løpet av 60 min. og opprettholder denne temperatur i 50 min. Temperaturen ble deretter forhøyet til 70°C, og styrenomdannelsen i den oppnådde forpolymeriserte masse var da 28%.

En oppløsning av lauroylperoksid (0,66 vektdel), TBPB (0,2 vektdel) og divinylbenzen (0,02 vektdel) i styren (6 vektdeler) ble tilsatt den forpolymeriserte masse og etter homogenisering ble den resulterende blanding oppslemmet i et vandig medium bestående av 139 vektdel avionisert vann, 0,57 vektdel tricalciumdifosfat og 0,1 vektdel «Natrosol» (et cellulosederivat). Suspensjonen ble oppvarmet ved 80°C i 240 min., ved 90°C i 60 min. og ved 120°C i 120 min. De således oppnådde polystyrenkorn ble separert fra suspensjonen ved filtrering. Kornene inneholdt 12 vektprosent vann og 4,8 vektprosent stivelse, basert på mengden av polystyren.

Når kornene ble utsatt for luft ved 135°C ga de et skum med en densitet på 80-100m g/dm³.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte for fremstilling av polymerpartikler inneholdende polymeren av en vinylarenmonomer og med en gjennomsnittlig partikkeldiameter på 0,1 til 6 mm, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:
 - a) blanding av en polar polymer i stand til å absorbere minst 0,5 g vann pr. gram tørr polar polymer, med en vinylarenmonomer;
 - b) forpolymerisering av vinylarenmonomeren i den således oppnådde blanding til en polymerisasjonsgrad på 15 til 50% for å oppnå en forpolymerisert masse;
 - c) den forpolymeriserte masse suspenderes i et vandig medium til å gi suspenderte partikler; og
 - d) de suspenderte partikler polymeriseres til fullstendig monomeromdannelse.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at de oppnådde polymerpartikler separeres fra den vandige blanding og skummes til å gi forskummede partikler.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at de forskummede partikler behandles videre til å gi skumartikler.
4. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at den polare polymer er polyvinylpyrrolidon.
5. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at den polare polymer er stivelse eller stivelse modifisert ved forestering eller foretering.
6. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden av polar polymer er i området fra 2,0 til 20 vektprosent, basert på mengden av polar polymer og vinylarenmonomer.

7. Skumbare polymerpartikler, karakterisert, ved at de inneholder en polymer av en vinylarenmonomer, en polar polymer i stand til å absorbere minst 0,5 g vann pr. gram tørr polar polymer, og vann, idet polymerpartiklene inneholder 2,0-20 vekt% av polar polymer basert på mengde av polar polymer og vinylarenmonomer fra mer enn 3 til 40 vektprosent vann, basert på mengden av vinylaren og med en gjennomsnittlig partikkeldiameter på 0,1 til 6 mm.
8. Polymerpartikler ifølge krav 7, karakterisert ved at de inneholder mindre enn 0,5 vektprosent av et C₃-C₆ hydrokarbon, foretrukket ikke noe C₃-C₆ hydrokarbon.
9. Polymerpartikler ifølge krav 8 eller 9, karakterisert ved at mengden av polar polymer er i området fra 2,0 til 20 vektprosent basert på den polare polymer og vinylarenet.
10. Skumartikkel, karakterisert ved at den inneholder en polymer av en vinylarenmonomer og en polar polymer i stand til å absorbere minst 0,5 g vann pr. gram tørr polar polymer, hvori mengden av polar polymer er i området fra 2,0 til 20 vektprosent basert på den polare polymer og vinylarenet.
11. Anvendelse av polymere partikler ifølge hvilket som helst av kravene 7-9 ved fremstilling av skumartikler.