

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) PATENTSKRIFT

(11) 168298 B1

(21) Patentansøgning nr.: 1049/82

(51) Int.Cl.5

C 08 J 9/28

(22) Indleveringsdag: 10 mar 1982

(41) Alm. tilgængelig: 12 sep 1982

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 07 mar 1994

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 11 mar 1981 GB 8107658 26 jun 1981 GB 8119740

(73) Patenthaver: *UNILEVER NV; Burgemeester s'Jacobplein 1; Rotterdam, NL

(72) Opfinder: Donald *Barby; GB

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Porøst homogent tværbundet polymert blokmateriale og fremgangsmåde til fremstilling af et sådant materiale

(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 0000933

GB pat. nr. 1493356

US pat. nr. 3255127, 3256219

(57) Sammendrag:

1049-82

Porøst homogent tværbundet polymerblokmateriale med en tør densitet på mindre end $0,1 \text{ g/cm}^3$ er fremstillet i form af en tværbundet porøs struktur med et porevolumen på mere end $9 \text{ cm}^3/\text{g}$ og en absorptionsevne med hensyn til hydrophobe væsker defineret som oleinsyre på mindst $7 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Polymerblokmaterialerne fremstilles ved, at monomere polymeriseres i form af en emulsion med højt indre faseforhold, hvor den indre fase indbefatter mindst 90 vægtprocent vand beregnet på emulsionen, og resten er polymeriserbare monomere, og fra 5-30 vægtprocent, beregnet på monomere, af et overfladeaktivt middel og fra 0,0005-10 vægtprocent, beregnet på monomere, af en polymerisationskatalysator.

De pågældende materialer har meget lav densitet, stor kapacitet med hensyn til at absorbere og fastholde væsker og en evne til at medføre væsker, der er bedre, end hvad der er kendt.

Den foreliggende opfindelse angår et porøst tværbundet polymert blokmateriale og en fremgangsmåde til fremstilling af et sådant materiale. Det porøse tværbundne polymere blokmateriale har usædvanlig lav densitet og stor absorptions-
5 evne.

Det har tidligere i USA patentskrift nr. 4.039.489 været foreslået at fremstille olieabsorberende polymere materialer med forholdsvis lav densitet i form af polystyren- og polyurethanskumstoffer, idet der anvendes forskellige opskum-
10 ningsmidler. I engelsk patentskrift nr. 1.291.649 har det været foreslået at fremstille olieabsorberende polymerskum med forholdsvis lav densitet ved i en præpolymer at indeslutte et flygtigt materiale og derefter hurtigt reducere trykket og tillade det flygtige materiale at ekspandere det polymere ma-
15 teriale, så at der dannes et skum.

I USA patentskrift nr. 3.988.508 omtales fremstilling af polymere materialer ved polymerisation af et olie-i-vand emulsionssystem med et højt indre faseforhold monomer: vand, fortrinsvis 85-95%, selv om der angives forhold mellem
20 monomer og vand i intervallet 20:80 til 95:5 uden tværbindingsmiddel.

Studiet af emulsioner med højt indre faseforhold har stået på i mange år, og den grundlæggende teori bag deres fremstilling og opbygning har været diskuteret af K.J. Lissant
25 i "Surfactant Science Series", bd. 6, "Emulsion and Emulsion Technology", 1. del, udgivet af K.J. Lissant, Marcel Dekker Inc., New York, 1974. I dette arbejde behandler Lissant den geometriske sammenpakning af smådråber i emulsioner med højt indre fastforhold og mener, at der må udvises særlig omhu ved
30 valget af emulgeringsmidler til sådanne sammensætninger, og at der i intervallet 94-97 volumenprocent indre fase indtræffer kritiske forandringer i emulsioner med højt indre faseforhold (HIPE). Beerbower, Nixon, Philippoff og Wallace fra Esso Research and Engineering Company har studeret emulsioner med højt
35 indre faseforhold som sikkerhedsbrændstoffer, idet sådanne sammensætninger indeholder mindst 97 vægtprocent carbonhydridbrændstof (American Chemicals Society, Petro-chemical Pre-

-prints, 14, 79-59, 1969).

I USA patentskrift nr. 3.255.127 omtales porøse polymere materialer, med høj adsorptionskapacitet, der fremstilles ved polymerisation ud fra emulsioner, hvor vand er den indre fase, og polymerisebare monomere er den ydre fase. I dette patentskrift emulgeres vand ind i en blanding af emulgeringsmiddel, katalysator og monomer, idet vægtforholdet mellem monomer og vand er mellem 100:5 og 1:80, især mellem 100:10 og 1:20, og den således fremstillede emulsion blandes i en langt større andel vand, der i reglen indeholder en stabilisator såsom polyvinylalkohol, der holder de små dråber af omvendt emulsion i en forholdsvis stabil form. Polymerisation finder sted i et tidsrum af størrelsesordenen 24 timer ved 55°C. I polymerisationstrinnet foreligger der en "dobbelt" emulsion, vand-i-olie-i-vand, og det polymeriserende materiale ("olien") er dispergeret, og der fås følgelig en partikelformig polymer eller en polymerblok, der let kan opbrydes og i realiteten er en samling af polymerpartikler.

Engelsk patentskrift nr. 1,576.228 omtaler fremstillingen af termoplastiske mikroporøse cellestrukturer, der indbefatter mikroceller med en gennemsnitlig diameter på 0,5-100 μ , hvor porer med mindre diameter forbinder mikrocellerne. Disse strukturer fremstilles ved at opløse en egnet termoplastisk polymer i et opløsningsmiddel ved forhøjet temperatur og derefter afkøle opløsningen, så at polymeren størkner, og derefter fjerne væsken fra den termoplastiske polymerstruktur. Anvendelsen af denne fremgangsmåde er klart begrænset til polymere, der let kan opløses i egnede opløsningsmidler.

I engelsk patentskrift nr. 1.513.939 omtales ligeledes fremstillingen af porøse polymere, men disse dannes som porøse perler, der kan forenes til dannelse af en støbning, der indlysende ikke vil være homogen eller ensartet med hensyn til porøsitet. De porøse perler fremstilles ved at opløse den polymer, der skal anvendes, i et opløsningsmiddel og derefter dispergere opløsningen i en dermed forligelig bærer væske, og denne blanding tilsættes til en koagulerende væske såsom

vand for at udfælde de porøse polymerperler. Denne fremgangsmåde er ligeledes begrænset derved, at hvis man ønsker tværbundne polymere, kan de kun fremstilles ved en tilfældig binding af i forvejen dannede lineære polymerkæder.

5 Engelsk patentskrift nr. 2.000.150 omhandler fremstilling og anvendelse af tværbundne polymere porøse perler. Perlerne kan anvendes til at ekstrahere komponenter fra flydende blandinger og har typisk et porevolumen på 2,42 ml/g og er hårde nok til at blive pakket i absorberingskolonner.

10 Engelsk patentskrift nr. 1.458.203 anfører fremstilling af formede cellulære genstande ved at hærde en emulsion, der indeholder op til 90 vægtdele vand til 10 vægtdele polymeriserbar blanding.

I engelsk patentskrift nr. 1.428.125 omtaler ansø-
15 gerne det ønskelige i at gøre vandindholdet så stort som muligt i med vand strakte polymere, men anfører, at der opstår vanskeligheder med at opnå vand-i-olie emulsioner med vandindhold ud over 88 vægtprocent vand.

Fra US patentskrift nr. 3.256.219 er det kendt at
20 fremstille et porøst homogent polymert blokmateriale ved at dispergere 25-95 vægtprocent vand i en polymeriserbar organisk væske og derpå polymerisere emulsionen. I 18 af de 19 eksempler i patentskriftet anvendes dog omtrent lige dele monomer (oliefase) og vandig fase, og kun i eksempel 6
25 anvendes ca. 83% vand. Ved fremstillingen skal der anvendes en specifik defineret emulgator, og det anføres (spalte 16, linie 27-32), at overfladeaktive midler ikke må være til stede, da de vil forhindre dannelsen af vand-i-olie-emulsionen. Det anføres, at materialet kan "ånde", dvs. er permeabelt for luft, men der anføres intet om materialets absorptionssegenskaber.
30

Fra GB patentskrift nr. 1.493.356 kendes et cellulært polymert materiale, hvor cellerne kan være luftfyldte eller vandfyldte. Det er fremstillet ved polymerisation af en
35 vand-i-olie-emulsion, hvor mængden af vand er mindst 65 vægt-% af emulsionen. Indholdet af vand i det hærdede produkt

kan være op til 100 vægt-%. Der anvendes emulgatorer ved fremstillingen af produktet, og patentskriftet vedrører især de særlige emulgatorer, som anvendes. Produktet er et statistisk kondensationsprodukt dannet ud fra reaktanter

5 omfattende en polyfunktionel syre, en polyfunktionel alkohol og en vandopløselig oxetyleret polyol. Produktet er anvendeligt til fremstilling af diverse plastgenstande, men der nævnes intet om dets absorptionsegenskaber.

Fra EP 933 A kendes et hydrophobt polyurethanskumstof

10 med en stor procentdel af åbne celler og med en densitet på 8-25 g/l. Skumstoffet kan absorbere olie i en mængde på 270-640 vægt-%. Det fremstilles ud fra polyisocyanater, polyhydroxyforbindere og lipophile forbindere og opskummes med et drivmiddel.

15 Det har nu vist sig, at der kan fremstilles homogene porøse tværbundne polymerblokke, der har meget lav densitet, stor kapacitet med hensyn til at absorbere og fastholde væsker samt på grund af deres tværbundne polymere natur en evne til at medføre væsker, der er udpræget bedre end hvad

20 der kendes fra de hidtil kendte porøse termoplastiske sammensætninger.

Yderligere har disse tværbundne polymere en større dimensionel stabilitet end hvad der gælder polymere, der er i besiddelse af en udpræget elasticitet på grund af deres mang-

25 lende tværbinding.

Den foreliggende opfindelse angår således et porøst homogent tværbundet polymert blokmateriale, som er ejendommeligt ved, at det er dannet ved polymerisation af vinylmonomere fra en vand-i-olie-emulsion, hvor emulsionen in-

30 deholder mindst 90 vægtprocent vand, og at det tørrede polymere blokmateriale har en densitet på mindre end $0,1 \text{ g/cm}^3$ og er dannet i en beholder og har en tværbundet porøs struktur med et porevolumen på mere end $9 \text{ cm}^3/\text{g}$ og en absorptions-

35 evne med hensyn til hydrophobe væsker, defineret på basis af oliesyre, på mindst $7 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Det porøse materiale, der fås ved opfindelsen, ind-

befatter en række porer, indbyrdes forbundet med knappenålstore åbninger, hvilket giver et materiale med usædvanlig absorptionsevne.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af et homogent porøst tværbundet polymert blokmateriale, som i tør form har en densitet på mindre end $0,1 \text{ g/cm}^3$ og har en tværbundet porøs struktur, som har et porevolumen på mere end $9 \text{ cm}^3/\text{g}$ og en absorptionsevne for hydrofobe væsker, defineret på basis af oliesyre, på mindst $7 \text{ cm}^3/\text{g}$, hvilket materiale er ejendommeligt ved, at vinylmonomere polymeriseres i en beholder fra en vand-i-olie-emulsion med høj indre fase, som omfatter, som indre fase, mindst 90 vægtprocent vand, beregnet på emulsionen, idet resten er polymeriserbare monomere, samt 5-30 vægtprocent, beregnet på monomerene, af et overfladeaktivt middel med en HLB-værdi i området 2-6 og valgt blandt anioniske, ikke-ioniske og kationiske typer og blandinger deraf, og 0,0005-10 vægtprocent, beregnet på monomerene, af en polymerisationskatalysator.

Materialet ifølge opfindelsen adskiller sig især fra materialet ifølge US patentskrift nr. 3.255.127 ved, at det er fremstillet ud fra en vand-i-olie-emulsion, at det er et egentligt blokmateriale, og at det har den særlige, definerede porøse struktur og absorptionsevne.

Materialet ifølge opfindelsen adskiller sig især fra materialet ifølge US patentskrift nr. 3.256.219 ved, at det har den særlige, definerede porøse struktur og absorptionssevne.

Denne struktur og evne er opnået ved at anvende en emulsion indeholdende 5-30% overfladeaktivt middel ved fremstillingen, og et sådant middel ikke er anvendt ved fremstillingen af det porøse materiale, beskrevet i US 3.255.127.

Materialet ifølge opfindelsen adskiller sig især fra materialet ifølge GB patentskrift nr. 1.493.356 ved, at det er fremstillet ud fra en emulsion af vinylmonomere, og at det har den særlige, definerede porøse struktur og absorp-

tionsevne.

Materialet ifølge opfindelsen adskiller sig især fra materialet ifølge EP 933 A ved, at det er fremstillet ud fra en vand-i-olie-emulsion af vinylmonomere.

- 5 Det porøse polymere materiale ifølge opfindelsen kan i poresystemet indeholde indesluttet væske eller luft eller andet gasformigt materiale.

- Det porøse polymere materiale ifølge opfindelsen har fortrinsvis en tør densitet på 0,02 til 0,08 g/cm³ og har
10 fortrinsvis et porevolumen på mere end 15 cm³/g, og indeholder i porerne fortrinsvis en vandig eller ikke-vandig væske.

Polymer/væske-blandingsmaterialet ifølge opfindelsen består fortrinsvis i en udstrækning på mindst 95 vægtprocent af væske udtrykt som vand.

- 15 På grund af polymerens struktur bibeholdes væsken i polymerens poresystem og har kun ringe eller ingen tendens til at undvige under indvirkning af tyngdekraft, men kan let trykkes ud ved med hånden at sammenpresse den tværbundne polymerblok.

- 20 Når væsken er presset ud af blokken, genvinder den ikke-elastiske polymerblok ikke sin oprindelige form eller porestruktur.

Overførsel eller udskiftning af den indesluttede væske fra polymeren kan foregå på forskellige måder.

- 25 For mange væskers vedkommende, der på passende måde fugter polymeren, kan overførsel ske ved diffusion af væskerne.

Når det drejer sig om væsker, over for hvilke polymeren ikke har høj affinitet, f.eks. vandige væsker, kan overførselsoperationen understøttes af vakuum.

- 30 Det er indlysende, at denne absorptionsevne vil være afhængig både af absorbatets hydrophobicitet og dets viskositet. Hvis ligeledes absorbatet fungerer som opløsningsmiddel for det tværbundne polymere materiale, vil absorptionsevnen reduceres, eftersom det polymere materiales struktur vil
35 gå tabt.

0 Ved hjælp af mikroskopisk undersøgelse af prøver af
den porøse polymer har man iagttaget, at denne i det væsent-
lige indbefatter en række hovedsagelig sfæriske, tyndvæggede
hulheder med flere huller i væggene, der forbinder disse med
5 tilgrænsende hulheder. Ofte kan der iagttages 6 eller flere
huller i hulhederne ved undersøgelse af elektronmikrografier
af polymerprøver. Det er blevet fastslået, at absorptionsev-
nen udtrykt som maksimal olieoptagelse er afhængig af hulhe-
dernes størrelse udtrykt som hulrumsdiameter, og antallet og
10 størrelsen af hullerne i hulhedsvæggene, udtrykt som småhul-
ler.

I reglen er det ønskeligt, at den gennemsnitlige
diameter af et enkelt lille hul ikke må være under 0,5 μ ,
og at hulrummets gennemsnitlige diameter er mindst 20% højere
15 end dette tal.

Den mekanisme, hvorved hullerne dannes i hulheder-
nes tynde vægge, er ikke ganske klarlagt. Imidlertid antyder
forsøgsarbejde, at den er afhængig af den mængde overflade-
aktivt middel, der er til stede, og af dettes forligelighed
20 med den tværbundne polymer, og derfor også af graden af tvær-
binding i polymeren. Man mener, at før polymerisering be-
står emulsionen med højt indre faseforhold af tre hovedbestand-
dele: monomer og overfladeaktive midler i den kontinuerlige fase
og vand i den indre fase. Den kontinuerlige fase, der består
25 af en homogen opløsning af overfladeaktivt middel, og monome-
ren og tværbindingsmiddel, og i dette tilfælde er det overfla-
deaktive middel forligeligt med monomerblandingen. Man mener,
at på dette stadium er der ingen forbindende huller til ste-
de i den ydre fase. Under polymerisering finder kædepropage-
30 ring sted, og eftersom det overfladeaktive middel ikke er po-
lymeriserbart og ikke har nogen reaktionsdygtige pladser i sin
opbygning, kan det ikke deltage i polymerisationsreaktionen.
Som følge heraf skiller det overfladeaktive middels molekyler
sig fra, fordi det overfladeaktive middel ikke længere er for-
35 eneligt med den voksende polymere struktur, og den er også uop-
løselig i vandfasen. På grund af et overfladeaktivt middels

0

natur forbliver det overfladeaktive middels sammenklumpede molekylær en del af polymerfasen og forårsager formodentlig frembringelse af svage steder og den følgende dannelse af småhuller i den tværbundne polymerfilm.

5

Den homogene struktur, der tilvejebringes hos de porøse polymerblokke ifølge opfindelsen, står i modsætning til den struktur, der fås ved at sammenpresse polymerperler.

10

Det siger sig selv, at når porøse polymerperler sammentrykkes og knyttes sammen til dannelse af en blok, vil mange af hulhederne og de forbindende porer på perlernes overflade blive blokeret og danne ikke-homogene zoner i polymerblokken, og de sammenpressende kræfter, der anvendes, vil yderligere forøge den porøse polymers densitet i disse ikke-homogene zoner.

15

I blokkene ifølge den foreliggende opfindelse er blokkenes indre homogent, og dersom det udvendige lag på blokkene, der dannes i berøring med emulsionsbeholderen, fjernes, så er blokkene homogene og ensartede med hensyn til pore- og hulhedsfordeling.

20

En anden faktor, der påvirker strukturen i den porøse tværbundne polymer, er strukturen i den emulsion med højt indre faseforhold, hvorefter den dannes. Dette kan lettest defineres i henseende til viskositet, og tabel I og II angiver virkningen af omrørers hastighed på to typiske emulsioner og viser viskositeten af emulsioner fremstillet ved forskellige hastigheder af omrøreren samt den detaljerede struktur i de tværbundne porøse polymere, der fremstilles af emulsioner ved forskellige omrøringshastigheder.

25

Den grundemulsion, der anvendes i det arbejde, der er vist i tabel I, indeholder 10 ml styren, 1 ml divinylbenzen og 2 g "Span 80" og 200 ml vand indeholdende 0,2% natriumper-sulphat. Den emulsion, der anvendes til arbejdet i tabel II, er den samme med undtagelse af, at der anvendes 300 ml vand, og i begge tilfælde udføres fremstillingen generelt som beskrevet i eksempel 1 nedenfor.

35

0

Emulsionerne fremstilles ved en omrøringshastighed på 200 omdr./min, og efter at alle komponenterne er blevet i-blandet, omrøres emulsionsprøverne ved de i tabellerne viste hastigheder i 30 minutter før tværbinding, hvilket giver po-
 5 røse tværbundne polymerprøver.

Viskositetsmålinger foretages med et "Brookfield Viscosimeter" monteret med en "C"-spindel ved, som det fremgår af tabellerne, 10 og 20 omdr./min.

10

Tabel I

Polymerisationsemulsions viskositet					Tværbundet polymers struktur (gen.sn.)		
	10 o/m		20 o/m				
	Motor-	Visco-		Visco-	Kugle-	Forbindende	
	hast.	meter	x 10 ²	meter	x 10 ²	str.	porestørrel-
15	(o/m)	afl.	Pa.s	afl.	Pa.s	(µm)	se (µm)
	200	12,3	12,3	14,5	7,3	38,4	5,3
	300	21,8	21,8	24,5	12,3	25,1	4,1
	500	23,2	23,2	26,5	13,3	15,4	2,8
	800	50,8	50,8	55,0	27,5	9,1	1,6
20	1000	60,8	60,8	69,9	35,0	8,1	1,4
	2000	100+	100+			7,1	1,0

Tabel II

25	<u>Polymerisationsemulsions viskositet</u>					Tværbundet polymers	
	10 o/m			20 o/m		struktur (gen.sn.)	
	Motor-	Visco-		Visco-		Kugle-	Forbindende
	hast.	meter	$\times 10^2$	meter	$\times 10^2$	str.	porestørrel-
	(o/m)	afl.	Pa.s	afl.	Pa.s	(μ m)	se (μ m)
30	200	7,1	7,1	8,1	4,0	45,8	5,4
	300	13,5	13,5	15,0	7,5	20,0	4,0
	500	18,8	18,8	21,5	10,8	17,1	2,4
	800	34,9	34,9	42,4	21,2	11,7	1,5
	1000	39,7	39,7	46,6	23,3	8,4	1,5
35	1500	43,4	43,4	54,1	27,1	9,0	1,3
	2000	55,6	55,6	61,8	30,9	7,7	0,95

Det vil fremgå af tabellerne, at emulsionsviskositeten er klart afhængig af pore- eller hulhedsstørrelsen i den tværbundne polymer og af størrelsen af hullerne eller de forbindende kanaler mellem hulhederne. Det er åbenbart, at ved
5 at vælge den rigtige omrørerhastighed og følgelig emulsionens viskositet kan størrelsen af hulhederne i den tværbundne polymer ganske nøje reguleres.

Der kan anvendes forskellige monomere ved fremstillingen af de porøse polymere blokmaterialer ifølge den fore-
10 liggende opfindelse, og en foretrukket polymer er en let tværbundet polystyren, der indeholder en lille andel af divinylbenzen. Desuden er der fremstillet polymere materialer ved anvendelse af forskellige acrylatpolymere, der er tværbundet med f.eks. allylmethacrylat.

15 I reglen vil det bemærkes, at forholdet mellem kugle- eller hulhedsstørrelse og størrelsen af de forbindende porer eller småhuller er af størrelsesordenen 7:1.

Polymerisationskatalysatoren foreligger fortrinsvis i vandfase, og polymerisation indtræffer, efter at katalysatoren er overført til oliefasen. Alternativt kan polymerisationskatalysatoren indføres direkte i oliefasen. Egnede vand-
20 opløselige katalysatorer indbefatter kaliumpersulphat og forskellige redox-systemer såsom ammoniumpersulphat sammen med natriummetabisulphit. Monomer-opløselige katalysatorer indbefatter azodibisisobutyronitril (AIBN), benzoylperoxid og di-2-
25 -ethylhexylperoxydicarbonat. Temperaturen, ved hvilken polymerisationen udføres, kan variere temmelig bredt mellem ca. 30 og 90°C, men er klart afhængig af den særlige katalysator-initiator, der anvendes.

30 Det overfladeaktive middel, der anvendes ved fremstillingen af emulsionen med højt indre faseforhold, der skal polymeriseres, er ret kritisk, selv om en langvarig stabilitet for emulsionen med højt indre faseforhold ikke er nogen vigtig faktor, forudsat at den er lang nok til at kunne op-
35 retholdes under polymerisation. Ifølge den kendte HLB-terminologi med hensyn til overfladeaktive midler har det over-

fladeaktive middel en HLB-værdi på 2-6, fortrinsvis på ca. 4. Forudsat at HLB-kriteriet opfyldes, kan mange overfladeaktive midler anvendes ved fremstillingen af de porøse tværbundne polymere. Blandt de bedst egnede kan nævnes:

5	<u>Ikke-ioniske</u>	<u>HLB</u>
	"Sorbitan" monoleat (Span 80)	4,3
	Glycerol monoleat	3,8
	Glycerol monoricinoleat	4,0
10	PEG 200 dioleat	4,6
	Delvise fedtsyreestere af polyglycerol	
	("Admul Wol 1403" fra Food Industries Limited, Bromborough, England)	
	Ricinusolie 5-10 EO	3-6
15	<u>Kationiske</u>	
	Distearyldimethylammoniumchlorid	5-6
	Dioleyldimethylammoniumchlorid	5-6
20	<u>Anioniske</u>	
	Bis-tridecylsulphoravsyre (Na-salt)	5-6

Mængden af overfladeaktivt middel i systemet er kritisk, og hvis der anvendes utilstrækkeligt overfladeaktivt middel, fås hulhederne utilstrækkelige huller til at danne den ønskede adsorptionsevne.

En illustration af denne virkning er vist i fig. 1 på den ledsagende tegning, der viser virkningen af koncentrationen af overfladeaktivt middel på den olieabsorberende evne hos en emulsion med et indre faseforhold på 96,5% fremstillet som beskrevet i eksempel 1 i den foreliggende beskrivelse. Det vil fremgå heraf, at den optimale koncentration af overfladeaktivt middel i forhold til vægten af monomere er af størrelsesordenen 20%, men brugelige resultater kan opnås inden for intervallet 5-30%, og fortrinsvis 15-25%.

Polymerene ifølge den foreliggende opfindelse kan

0 fremstilles ved først at fremstille et vand-i-olie-emulsions-
system med højt indre faseforhold, hvor oliefasen udgøres af
monomeren eller blandingen af monomere, sammen med en lille
smule tværbindingsmiddel. Polymerisationsinitiatoren eller
5 -katalysatoren kan opløses i enten vandfasen eller i olie-(mo-
nomer)-fasen. Emulsionssystemet med højt indre faseforhold
fremstilles ved, at den vandige indre fase langsomt tilsættes
til olie-(monomer)-fasen, hvori emulgeringsmidlet (overflade-
aktivt middel) fortrinsvis er opløst, idet der anvendes om-
10 røring med moderat forskydning. Beholderen, hvori polymeri-
sationen udføres, er passende omsluttet for at gøre tabet af
flygtige monomere så lille som muligt, og emulsionerne poly-
meriseres termisk i beholderen. Vandet i hulhederne eller
hulrummene i polymerstrukturen kan erstattes med andre væsker
15 eller kan let fjernes ved at udsætte polymeren for vakuum
eller ved at lade materialet tørre i en tør atmosfære ved mel-
lem ca. 30 og 60°C. Væsker kan derefter genindføres i den
tørrede polymer, fortrinsvis efter at luften er fjernet under
formindsket tryk.

20 Beholderen kan have en hvilken som helst passende
form, der sikrer, at den fremstillede blok kan få den ønskede
form til den påtænkte slutanvendelse, og fremgangsmåden er
ikke begrænset til beholdere, hvori agglomerering af perler
under tryk kan udføres.

25 Det homogene porøse tværbundne polymerblokmateriale
ifølge opfindelsen kan vaskes og tørres, så at der fås en ab-
sorberende blok, der er særlig anvendelig til absorption af
hydrophobe materialer såsom olier. Blokmaterialet er i stand
til at indeholde mindst 10 gange sin egen vægt af væske, defi-
30 neret som vand, fortrinsvis mindst 15 gange og i den mest fore-
trukne form mindst 35 gange sin egen vægt af vand i op til et
muligt maksimum på 65 gange sin egen vægt af vand.

35 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan modificeres,
så at der i stedet for vand som indre fase anvendes en vandig
væske, der indeholder et anvendeligt produkt i opløsning. En
sådan polymerisationsfremgangsmåde in situ kan naturligvis kun
anvendes til vandige væsker, der ikke afstabiliserer emulsio-
nen med højt indre faseforhold. Den egner sig f.eks. ikke til

0 væsker, der indeholder overfladeaktive midler med høj HLB, hvilket ville afstabilisere emulsionen.

En type væsker, der også er egnet til polymerisation in situ, udgør opløsninger af oxygenblegemidler, især på hydrogenperoxid baserede blegemidler.

5 Opfindelsen vil i det følgende blive nærmere belyst ved hjælp af eksempler, hvor "Span"[®], "Antarox"[®], "Polyhipe"[®] og "Admul"[®] er registrerede varemærker.

10 Eksempel 1

10 ml styren, 0,5 ml i handelen værende divinylnbenzen indeholdende 0,25 ml ethylvinylbenzen og 2 g emulgeringsmiddel ("Sorbitan" monoleat "Span 80") blandes sammen i et plastbæger ved 15°C, der anbringes beskyttende folie over bægeret, efter at omrøreren er anbragt, for at reducere fordampning af monomerene. Omrørerhastigheden indstilles til ca. 300 omdr./min., 0,7 g kaliumpersulphat opløses i 350 ml destilleret vand, og den fremkomne opløsning tilsættes derefter til bægeret dråbevis, indtil de 350 ml opløsning er tilsat. På denne måde fås en tyk flødefarvet stabil emulsion, og denne emulsion polymeriseres i en lukket plastbeholder ved 50°C i 3 dage. Den fremkomne vandfyldte polymer opskæres i små blokke og tørres under en tør atmosfære ved 25-30°C. Den tørrede polymer har en halv-fleksibel struktur og indbyrdes forbundne hulrum. Når denne polymer anbringes i oleinsyre, absorberer den 30 gange sin egen vægt af syre på ca. 10 minutter; også når polymeren anbringes i en blanding af oleinsyre og vand, absorberer den effektivt kun oleinsyren. Polymeren har en tør densitet på 0,037 g/cm³, og et porevolumen på 27 cm³/g.

30

Eksempel 2

10 ml styren, 0,25 divinylnbenzen, og 2 ml "Span 80" blandes sammen ved 25°C i et plastbæger. Der tilsættes 300 ml 0,25%'s opløsning af kaliumpersulphat i destilleret vand til monomerfasen, og polymerisation udføres ved 60°C i 8 timer på nøjagtig samme måde som beskrevet i eksempel 1. Når denne polymer anbringes i en svær kvalitet flydende paraffin

35

med en densitet ved 20°C på 0,870-0,890 g/cm³ og en viskositet på 178 mPa·s (centipoises) ved 25°C, absorberer den ca. 20 gange sin egen vægt paraffin. Polymeren har en tør densitet på 0,044 g/cm³ og et porevolumen på 22 cm³/g.

5

Eksempel 3

8,5 ml styren, 1,0 ml mono-octylitaconat, 0,5 ml divinylbenzen, 0,2 ml di-2-ethylhexylperoxydicarbonat (som initiator) og 2 ml nonylphenol/1,5 EO -"Antarox" C 0210, blandes sammen ved 15°C. Der tilsættes 200 ml destilleret vand til monomerfasen, og polymerisation udføres ved 50°C i 24 timer, idet man følger samme fremgangsmåde som i eksempel 1. Når denne polymer anbringes i oleinsyre, absorberer den ca. 15 gange sin egen vægt oleinsyre. Polymeren har en tør densitet på 0,061 g/cm³ og et porevolumen på 16 cm³/g.

15

Eksempel 4

10 ml styren, 1 ml divinylbenzen (50% ethylvinylbenzen), 2 g "Span 80" blandes sammen. Der tilsættes 450 ml 0,2% 's natriumpersulphatopløsning i destilleret vand til monomerfasen, og den fremkomne emulsion polymeriseres på nøjagtig samme måde som beskrevet i eksempel 1. Når polymeren er tørret, absorberer den ca. 40 gange sin egen vægt oleinsyre. Efter at de opløselige urenheder er fjernet med methanol ved hjælp af et soxhlet-apparat, absorberer polymeren ca. 43 gange sin egen vægt oleinsyre. Polymerens tørre densitet efter tørring er 0,025 cm³/g, og emulsionen indeholder 97,8% dispergeret vandig fase.

25

30

Eksempel 5-26

Ved hjælp af de almene metoder, der er beskrevet i eksempel 1, og ved hjælp af de materialer, der er anført nedenfor og i tabel III, fås de data, der henfører til eksemplerne 5-26.

35

0

Materialer anvendt i eksemplerne 6-27 og anført i tabel III

Materialer anvendt i ydre fase

A = styren

B = butylstyren

5

C = butylmethacrylat

D = ethylmethacrylat

E = ca. 50% divinylbenzen + 50% ethylvinylbenzen

F = allylmethacrylat

G = N-octadecylravsyre

10

H = "Span 80" (sorbiton-monooleat)

J = "Ethomeen 18/12" (bis-(2-hydroxyethyl)octadecylamin)

K = "Aerodobs" ("Dob 102" syre + "Arromox" DMHTD

alkylbenzensulphonsyre + dimethyl-hærdet talg-aminoxid)

L = "Admul wal 1403" (delvise fedtsyreestere af polyglycerol)

15

N = benzylperoxid

Materialer anvendt i indre fase

O = vand

P = glycerol

20

Q = natriumpersulphat

R = kaliumpersulphat

S = 2,2-azobis-(2-amidenopropan)-hydrochlorid

25

30

35

0

Tabel III

Bestanddele	Eks. 5	Eks. 6	Eks. 7	Eks. 8	Eks. 9	Eks. 10
A (ml)	10	10	10	10	5	5
B (ml)						
5 C (ml)						
D (ml)						
E (ml)	1	1	1	1	0,5	0,5
F (ml)						
G (g)						
10 H (g)	2	2	2	1		
J						1
K					1	
L						
N (% på monomer)						
15 O (ml)	300	200	150	100	100	100
P (ml)						
Q (% ind. fase)	0,2	0,2	0,2	0,08	0,15	0,15
R (% ind. fase)						
S (% ind. fase)						
20 <u>Egenskaber</u>						
% ind. fase til						
monomere	96,5	94,8	93,2	90,1	94,8	94,8
Omtr. olieoptag.						
(vægt/vægt)	23	12	10	8	12	13
25 Omtr. tør densi-						
tet (g/cm ³)	0,04	0,065	0,082	0,099	0,06	0,06

30

35

0

Tabel III (forts.)

Bestanddele	Eks. 11	Eks. 12	Eks. 13	Eks. 14	Eks. 15	Eks. 16
A (ml)	5	10		9	9	5
B (ml)			5			
5 C (ml)				1		
D (ml)					1	
E (ml)	0,5	1	0,5	1	1	5
F (ml)						
G (g)	1					
10 H (g)			1	2	2	2
J						
K						
L		2				
N (% på monomer)						
15 O (ml)	100	200	100	300	300	300
P (ml)						
Q (% ind. fase)	0,15	0,2	0,5	0,2	0,2	0,1
R (% ind. fase)						
S (% ind. fase)						
20 <u>Egenskaber</u>						
% ind. fase til						
monomere	94,8	94,8	94,8	96,5	96,5	96,5
Omtr. olieoptag.						
(vægt/vægt)	13	12	15	24	24	20
25 Omtr. tør densi-						
tet (g/cm ³)	0,06	0,065	0,055 [*])	0,04	0,04	0,045

*) tør densitet efter vask med methanol/vand

30

35

0

Tabel III (forts.)

	Bestanddele	Eks. 17	Eks. 18	Eks. 19	Eks. 20	Eks. 21
	A (ml)	1	8	10	10	10
	B (ml)					
5	C (ml)		2			
	D (ml)					
	E (ml)	9		1	1	1
	F (ml)		1			
	G (g)					
10	H (g)	2	2	2	2	2
	J					
	K					
	L					
	N (% på monomer)			1		
15	O (ml)	300	200	200	200	240
	P (ml)					60
	Q (% ind. fase)	0,1				0,2
	R (% ind. fase)		0,1			
	S (% ind. fase)				0,1	
20	<u>Egenskaber</u>					
	% ind. fase til					
	monomere	96,5	94,8	94,8	94,8	96,5
	Omtr. olieopta.					
	(vægt/vægt)	20	13	12	12	24
25	Omtr. tør densitet (c/cm ³)	0,042	0,06	0,06	0,06	0,034 ^{*)}

*) tør densitet efter vask med methanol/vand.

30

35

0

Tabel III (forts.)

Bestanddele	Eks. 22	Eks. 23	Eks. 24	Eks. 25	Eks. 26
A (ml)	10	15	15	15	15
B (ml)					
5 C (ml)					
D (ml)					
E (ml)	1	1	1	1	1
F (ml)					
G (g)					
10 H (g)	2	1	2	3	4
J					
K					
L					
N (% monomer)					
15 O (ml)	100	200	200	200	200
P (ml)	100				
Q (% ind. fase)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
R (% ind. fase)					
S (% ind. fase)					
20 <u>Egenskaber</u>					
% ind. fase til					
monomere	94,8	92,6	92,6	92,6	92,6
Omtr. olieoptag.					
(vægt/vægt)	13	9	12	11	10
25 Omtr. tør densitet (g/cm ³)	0,06 [*])	0,08	0,078	0,083	0,087

*) tør densitet efter vask med methanol/vand.

30

35

Eksempel 27"Polyhipe"[®] med siliciumoxidpartikler

10 ml styren, 1 ml divinylbenzen (50 ethylvinylbenzen), 1 g "Span 80" og 1,5 siliciumoxid ("Aerosil R072" fra Degussa) blandes sammen. Der tilsættes 200 ml 0,5% natriumpersulphat til ovenstående blanding, og der polymeriseres ved den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde til dannelse af et porøst materiale kendt som "Polyhipe"[®]. Efter tørring absorberer den fremkomne polymer ca. 10 gange sin egen vægt oleinsyre.

Eksempel 28Fremstilling af porøs polymer indeholdende en rensesammensætning, der ikke danner striber

En flydende rensesammensætning fremstilles på følgende måde:

	<u>Vægtprocent</u>
C ₁₂ -C ₁₅ primær ligekædet alkohol, kondenseret med 7 mol ethylenoxid	10
Delvis ester af en styren/maleinsyreanhydridcopolymer, neutraliseret til natriumsaltet (gen.sn. molekylvægt 10.000 teor. syretal 190)	2
Afmineraliseret vand, parfume indtil	100

Denne sammensætning fortyndes derefter 100 gange i afmineraliseret vand.

Der fremstilles en polymer som beskrevet i eksempel 2, og den tørres under tør atmosfære ved 25-30°C. Den tørrede polymer udvaskes flere gange med ethanol, idet der anvendes et Soxhlet-apparat, og tørres derefter igen i tør atmosfære ved 25-30°C. Den fyldes derpå under vakuum med den fortyndede ovenfor anførte flydende sammensætning. Væskeoptagelsen er 96 vægtprocent.

Det fremkomne polymermateriale, der indeholder en flydende rensesammensætning, er en fast blok, der kun føles lidt fugtig ved berøring. Væsken kan uddrives ved presning eller klemning.

0

Eksempel 29Med hydrogenperoxid

5

Styren	10 ml
DVB	1 ml
"Span 80"	28 g
Vand (25% hydrogenper- oxid, 0,2% kaliumper- sulphat)	300 ml

10

Den tværbundne polymer, der indeholder H_2O , anvendes som pletfjerner på tekstilstof.

Eksempel 30Fremstilling i industrimålestok (26 kg)

15

Styren	800 ml
DVB	80 ml
"Span 80"	160 g

20

blandes sammen ved $20^{\circ}C$ i en hydrophob beholder, der tilsættes 25 l vand (+ 0,2% natriumpersulphat) (12 liter/time) til monomerfasen under moderat omrøring (ved hjælp af en skrueformet skovlomrører overtrukket med PTFE).

Den fremkomne emulsion polymeriseres ved $60^{\circ}C$ natten over og giver en blok af homogen tværbundet polymer ifølge opfindelsen.

25

30

35

P A T E N T K R A V.

1. Porøst homogent tværbundet polymert blokmateriale, k e n d e t e g n e t ved, at det er dannet ved polymerisation af vinyl-monomere fra en vand-i-olie-emulsion, hvor
5 emulsionen indeholder mindst 90 vægtprocent vand, og at det tørrede polymere blokmateriale har en densitet på mindre end $0,1 \text{ g/cm}^3$ og er dannet i en beholder og har en tværbundet porøs struktur med et porevolumen på mere end $9 \text{ cm}^3/\text{g}$ og en absorptionsevne med hensyn til hydrophobe væsker, defineret
10 på basis af oliesyre, på mindst $7 \text{ cm}^3/\text{g}$.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af et homogent porøst tværbundet polymert blokmateriale, som i tør form har en densitet på mindre end $0,1 \text{ g/cm}^3$ og har en tværbundet porøs struktur, som har et porevolumen på mere end $9 \text{ cm}^3/\text{g}$
15 og en absorptionsevne for hydrofobe væsker, defineret på basis af oliesyre, på mindst $7 \text{ cm}^3/\text{g}$, k e n d e t e g n e t ved, at vinylmonomere polymeriseres i en beholder fra en vand-i-olie-emulsion med høj indre fase, som omfatter, som indre fase, mindst 90 vægtprocent vand, beregnet på emul-
20 sionen, idet resten er polymeriserbare monomere, samt 5-30 vægtprocent, beregnet på monomerene, af et overfladeaktivt middel med en HLB-værdi i området 2-6 og valgt blandt anioniske, ikke-ioniske og kationiske typer og blandinger deraf, og 0,0005-10 vægtprocent, beregnet på monomerene, af
25 en polymerisationskatalysator.

Fig. 1.

