



FI0000928388

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT****92838**C (45) Patenti myönnetty
Patent meddelat 10 01 1995

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08F 12/08, 2/18, 2/44, C 08L 25/04, C 08J 9/16

SUOMI-FINLAND**(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	874049
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	16.09.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	16.09.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	18.03.88
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.09.94
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
17.09.86 FR 8613006 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Société Chimique des Charbonnages S.A., Tour Aurore, Place des Reflets, Cedex 5,
92080 Paris la Defense, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Lozachmeur, Didier, 10, rue Winston Churchill, 60200 Compiègne, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Borenus & Co Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä styreeniä sisältävien seosten polymeroimiseksi sekä seoksista saadut tuotteet
Förfarande för polymerisation av sammansättningar som innehåller styren samt produkter av
sammansättningarna

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE B 1926480 (C 08F 112/08), GB B 1491077 (C 08J 9/18), US A 3526605 (C 08f 47/10)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu styreeniä sisältävien seosten polymerointiin vesisuspensioon perustuvalla menetelmällä, jossa käytetään epäorgaanisesta aineesta ja jatkeaineesta koostuvaa suspendoivaa järjestelmää. Mainittu jatkeaine on vähintään yksi hartsihappojohdannainen (abietiinihappo, neoabietiinihappo, dekstropimaarihappo) tai sen suola, joka on muodostunut alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä ryhmään IIa kuuluvan metallin kanssa. Tämän jatkeaineen käytön etuna on se, että se parantaa edellä esitetyn polymerointimenetelmän mukaisesti valmistetuista, paisutetuista polymeerihelmistä muottiin valamalla saatujen tuotteiden pinnan laatua.

Uppfinningen avser polymerisation i ett vattensuspensionsförfarande av styrenhaltiga blandningar, varvid man använder ett suspenderande system bestående av ett mineraliskt ämne och ett utdrygningsmedel. Nämda medel utgörs av minst ett hartssyraderivat (av abietinsyra, neoabietinsyra, dextropimarinsyra) eller deras salter med metaller valda ur grupp IIa i det periodiska systemet. Användningen av nämnda utdrygningsmedel har fördelen av att det förbättrar ytkvaliteten hos formade produkter som framställts av expanderade polymerkulor erhållna genom den ovan nämnda polymerisationsprocessen.

Menetelmä styreeniä sisältävien seosten polymeroimiseksi sekä seoksista saadut tuotteet

Förfarande för polymerisation av sammansättningar som innehåller styren samt produkter av sammansättningarna

Oheinen keksintö kohdistuu styreeniä sisältävien seosten vesisuspensionona toteutettavaan polymerointimenetelmään kolofonihartsihappojohdannaisten (engl. rosin acid derivatives) sekä niiden suolojen läsnäollessa, sekä näin saatuun paisuvaan tai paisumattomaan styreeniin.

Oheisessa selityksessä styreeniä sisältävillä seoksilla tarkoitetaan tarkoituksenmukaisesti homopolymeereja, jotka on saatu aromaattisista vinyylimonomeereista, mukaan lukien styreeni, alfa-metyylistyreeni, isopropyylistyreeni, etyylivinylibentseeni, vinyylitolueeni, vinyyliksyleeni, kloori- ja bromistyreeni, sekä kopolymeerit, jotka saadaan edellä mainituista aromaattisista vinyylimonomeereista ja kopolymeroituvista monomeereista, kuten esimerkiksi akrylonitriileistä, alkyylakrylaateista tai -metakrylaateista, joissa alkyyliryhmä sisältää 1 - 10 hiiliatomia, ja joissa aromaattista monovinyylimonomeeria on läsnä vähintään 50 paino-%, ja/tai ristisidoksia muodostavasta monomeerista, kuten divinylibentseenistä, jota on läsnä pieni, korkeintaan 5 paino-% oleva määrä.

∴

Styreenin polymerointi vesisuspensiossa on hyvin tunnettua. Se toteutetaan styreeniä suspendoivan aineen läsnäollessa, joka suspendoiva aine voi olla joko orgaanista ainetta, kuten polyvinyylialkoholia, hydroksietyyliiselluloosaa, polyvinyylipyrrolidonia, tai epäorgaanista suspendoivaa ainetta, kuten trikalسيومfosfaattia, bentoniittia, talkkia, jatkeaineeseen yhdistettynä. Yleisesti hyväksytyn teorian mukaan tällainen epäorgaaninen aine toimii rajakerroksena styreenipisaroiden ympärillä, ja estää niiden yhdistymisen. Tällainen epäorgaaninen suspendoiva aine on kuitenkin hydrofiilistä ja se pyrkii pysymään hajallaan suspendoivassa vedessä. Jatkeaineen tehtävänä on houkutella epäorgaanisen aineen hiukkasia styreenipisaroi-

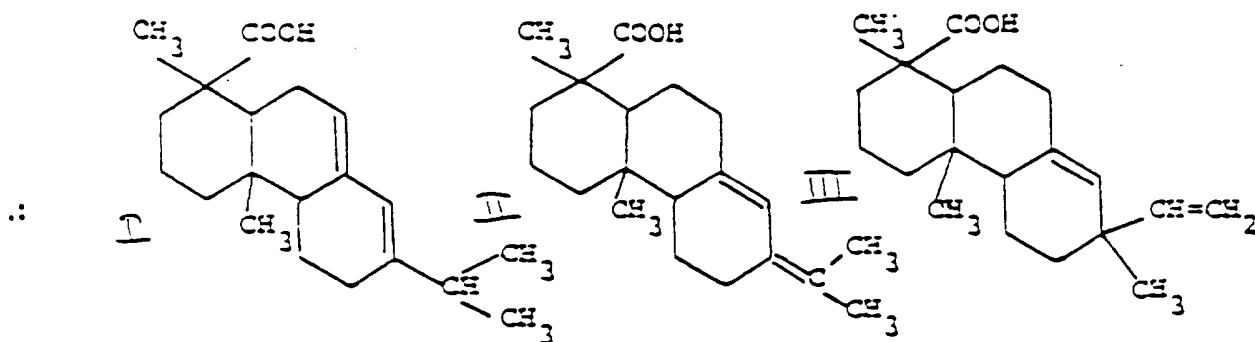
∴

den ympärille.

Oheisen keksinnön puitteissa todettiin, että kolofonihartsihappojohdannaiset ja niiden suolat jaksollisen järjestelmän ryhmään IIa kuuluvien alkuaineiden kanssa toimivat jatkeaineina.

Oheisen hakemuksen ensimmäisenä tavoitteena on saada aikaan menetelmä styreeniä sisältävien seosten polymeroimiseksi, jossa menetelmässä styreenin vesisuspensio valmistetaan epäorgaanista ainetta ja jatkeainetta käsittävän suspendoivan järjestelmän läsnäollessa, minkä jälkeen suspensio polymeroidaan ja saadut hiukkaset erotetaan, kuivataan ja luokitellaan. Keksintö tunnetaan siitä, että mainittu jatkeaine on vähintään yksi komponentti, joka valitaan kolofonihartsihappojohdannaisten ja niiden suolojen joukosta, jotka suolat ovat muodostuneet alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmään IIa kuuluvien metallien kanssa.

Tärkeimmät kolofonihartsihappojohdannaiset ovat abietiini-, neoabietiini- ja dektropimaarihappo, joilla on seuraava kaava:



ja/tai näiden happojen oligomeerit.

Kolofonihartsihappojohdannaisten seuraavia, oligomeerejä sisältäviä seoksia voidaan käyttää:

monomeerejä:	noin 70 - 80 paino-%
dimeerejä:	noin 10 - 30 paino-%
trimeerejä:	noin 1 %.

∴ Hartsihappojohdannaisten, jotka ovat vähintään osittain suolaan, seokset voivat myös sisältää yhdisteitä, jotka ovat

seurauksena silloittumisesta tai yhdistymisestä sen johdosta, että jaksollisen järjestelmän ryhmään IIa kuuluvien metallien suolat ovat kaksiarvoisia.

Hartsihappojohdannaisten suolat ovat erityisesti magnesiumsuoloja, erityisemmin kalsiumsuoloja.

Lisätyn jatkeaineen määrä vaihtelee alueella 1...5000 ppm, erityisemmin alueella 10...1000 ppm, styreenipolymeeristä laskien. Huomattakoon, ettei hartsihappojen johdannaisilla eikä niiden suoloilla ole jatkavaa vaikutusta määränä, joka on suurempi kuin 5000 ppm.

Oheisen keksinnön mukaisesti jatkeaine lisätään ennen polymeroinnin päättymistä. Se voidaan lisätä reaktanttien kanssa tai polymeroitumisen aikana, ennen kuin polymeroitumisaste ylittää 80 %, mielellään 50 %. Se voidaan lisätä yhdessä epäorgaanisen suspendoivan aineen kanssa tai sen jälkeen yhtenä tai monena peräkkäisenä annoksena.

Polymerointi voidaan toteuttaa tunnetulla tavalla käynnistimienä toimivien vapaiden radikaalien, kuten orgaanisten peroksidien (bentsoyyliperoksidin tai t-butyyliperbentsoaatin) läsnäollessa, tai atso-bis-isobutyronitriilin läsnäollessa.

Alalla tunnetaan samoin polystyreenihelmien valmistaminen vesisuspensiossa toteutettavalla polymerointimenetelmällä. Tässä tapauksessa reaktioseokseen johdetaan nestemäistä tai kaasumaista paisutinta polymeroitumisen aikana tai polymeroitumisen päätyttyä. Erityisesti seuraavat paisuttimet voidaan mainita: molekyylissä 1 - 10 hiiliatomia sisältävät alifaattiset hiilivedyt, esimerkiksi propaani, butaani, pentaani, heksaani, sykloheksaani tai niiden seokset, kuten petroolieetteri; sekä halogenoidut alifaattiset hiilivedyt, joiden kiehumislämpötila on polymeerin pehmenemispisteen alapuolella. Edellä mainittuja paisuttimia tai niiden seoksia lisätään paisuvaan polystyreeniin määränä, joka on alueella 3 - 20 % polystyreenin painosta laskien.

Saatua paisuvaa polymeeriä esipaisutetaan avoimessa tai suljetussa reaktorissa höyryn avulla niin kauan, kunnes se saavuttaa toivotun irtotiheyden.

Paisuvien polystyreenihiukkasten pinta käsitellään perinteisesti polymeroinnin ja esipaisuttamisen välissä stearaatilla, esimerkiksi paakkuuntumisen estämiseksi ja esipaisuttamisen helpottamiseksi. Tämän jälkeen esipaisutetut hiukkaset syötetään muottiin (joka ei ole kaasutiivis) paisuttavan aineen kiehumispistettä alhaisemmassa lämpötilassa, kunnes saadaan tiheydeltään pieni tuote. Tähän saakka käytetty jatkeaine johti paisuuntuneisiin tuotteisiin, joiden solukkoisuus oli vähäinen. Tämän haittana on kuitenkin se, että muovattujen tuotteiden pinta on huonolaatuinen. Tämä on epäedullista siinä tapauksessa, että pinnan laatu on tärkeä tekijä, kuten esimerkiksi myyntipakkauksissa.

Hakemuksen puitteissa todettiin samoin, että kolofonihartsihappojohdannaisien tai niiden suolojen, jotka ovat muodostuneet jaksollisen järjestelmän ryhmään IIA kuuluvien metallien kanssa, lisääminen parantaa huomattavasti paisutetusta polystyreenistä muovattujen tuotteiden pinnan laatua. Huomattakoon, että hartsihappojohdannaiset ja niiden suolat toimivat sekä jatkeaineena että pinnan laatuun vaikuttavana aineena.

Pinnan hyvä laatu vaikuttaa johtuvan siitä, että pinnalla on läsnä paljon suuria haljenneita soluja. Muovattujen tuotteiden kirkkaus on tällöin pienentynyt ja pinnan puutteellisuuksia ei voida nähdä. Lisäksi huomattakoon, että solukkoisuus tuotteen sisällä ja sen pinnan läheisyydessä on suurin piirtein samanlainen.

Hiukkasten, joita saadaan polymeroimalla styreeniä vesisuspensionä, halkaisija on yleensä keskimäärin 0,1 - 5 mm, edullisesti 0,2 - 3 mm paisuvan polystyreenin tapauksessa.

Oheinen keksintö kohdistuu myös kestopuoviseoksiin, jotka on

saatu paisuvista tai paisumattomista, styreeniä sisältävien seosten polymeereista, mainittujen styreeniä sisältävien seosten sisältäessä lisäksi 1 - 5000 ppm, edullisesti 10 - 1000 ppm seoksen kokonaispainosta laskien vähintään yhtä ainetta, joka valitaan kolofonihartsihappojohdannaisten ja niiden suolojen joukosta, jotka mainitut suolat ovat muodostuneet alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmään IIA kuuluvien metallien kanssa.

Oheisen keksinnön mukaiset polymeeriseokset voivat sisältää muita lisäaineita, kuten palamista hidastavia aineita, palamista estäviä aineita, orgaanisia tai epäorgaanisia täyteaineita, väriaineita, pigmenttejä, antistaattisia aineita, pehmentäviä aineita.

Esimerkki 1 (vertailu)

Sekoittimella varustettuun polymerointireaktoriin, jonka kapasiteetti on 500 litraa, laitettiin:

200 kg vettä, josta suolat oli poistettu

200 kg styreeniä

5,80 g bentsoyyliperoksidia, joka sisältää 75 % aktiivista ainetta

200 g tert.-butyylibentsoaattia.

Seosta sekoitetaan ja saatu suspensio kuumennetaan 90 °C:n lämpötilaan, jota ylläpidetään yhden tunnin ajan.

Seokseen lisätään 440 g trikalsiumfosfaattia, ja mainittua lämpötilaa ylläpidetään edelleen. Kahden ja puolen tunnin kulluttua suspensiota ei ole enää todettavissa. Orgaaninen faasi dekantoidaan ja polymeerihelmiä ei muodostu.

Esimerkki 2

Esimerkissä 1 esitetyt toimenpiteet toistetaan, paitsi että 440 g trikalsiumfosfaattia lisätään kahdessa erässä, ja että sen jälkeen lisätään 20-prosenttisena styreeniliuoksena 20 g

kolofonihartsihappojohdannaisten ja niiden kalsiumsuolojen seosta, jota yhtiö DSM myy tavaramerkkinä RAPPRINT 62126.

Reaktori sulkeutuu automaattisesti 5 tunnin kuluttua, ja siihen lisätään 8 % pentaania polymeerin painosta laskien. Lämpötila nostetaan arvoon 130 °C, jota pidetään yllä yhden tunnin ajan. Sitten reaktori jäähdytetään 30 °C:n lämpötilaan. Paisuvat polymeerihelmet kuivataan ja luokitellaan siten, että saadun tuotteen koko on 0,8 - 1,3 mm. Tällä tavalla luokiteltua tuotetta säilytetään 5 vuorokautta, minkä jälkeen sitä esipaisutetaan höyryreaktorissa siten, että sen irtotiheydeksi saadaan noin 20 g/l. Tämän jälkeen valmistetaan laatikoita muottiin valamalla ja ne arvioidaan.

Esimerkki 3

Esimerkissä 2 esitetyt toimenpiteet toistetaan, paitsi että reaktioseokseen lisätään 6 ppm, reaktioseoksen painosta laskien, kaliumsulfaattiliuosta, jonka pitoisuus on 10 g/l. Seuraavassa taulukossa esitetään mitattu kirkkaus sekä havaintotulokset, jotka saatiin ohuesta polystyreenilevystä pyyhkäisy-mikroskoopilla (HEB) ja näköhavainnon perusteella.

TAULUKKO

Paisutettu polymeeri	Solukkoisuus	
	ytimessä	pinnan läheisyydessä
Esim. 2	250 μ	210 μ
Esim. 3	140-190 μ	100 μ
	kirkkaus	näköhavainto
Esim. 2	7,7	hyvä pinnan laatu
Esim. 3	8,4	huono pinnan laatu

* Kirkkaus mitattiin reflektometrisesti Gardner-reflektometrillä käyttäen tulokulmana 60 astetta, menetelmän ASTM-D-523 mukaisesti.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä styreeniä sisältävien seosten polymeroimiseksi, jossa menetelmässä styreenin vesisuspensio valmistetaan epäorgaanista ainetta ja jätkeainetta käsittävän suspendoivan järjestelmän läsnäollessa, minkä jälkeen suspensio polymeroidaan ja saadut hiukkaset erotetaan, kuivataan ja luokitellaan, t u n n e t t u siitä, että mainittu jätkeaine on vähintään yksi yhdiste, joka valitaan kolofonihartsihappojohdannaisten ja niiden suolojen joukosta, jotka suolat ovat muodostuneet alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmään IIa kuuluvien alkuaineiden kanssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä styreeniä sisältävien seosten polymeroimiseksi, t u n n e t t u siitä, että mainitut kolofonihartsihappojohdannaisten suolat ovat magnesiumsuoloja.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä styreeniä sisältävien seosten polymeroimiseksi, t u n n e t t u siitä, että mainitut kolofonihartsihappojohdannaisten suolat ovat kalsiumsuoloja.

4. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukainen menetelmä styreeniä sisältävien seosten polymeroimiseksi, t u n n e t t u siitä, että kolofonihartsihappojohdannaisten ja niiden suolojen, jotka ovat muodostuneet alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmään IIa kuuluvien metallien kanssa, määrä on 1 - 5000 ppm, edullisesti 10 - 1000 ppm styreeniä sisältävästä seospolymeristä laskien.

5. Patenttivaatimusten 1 - 4 mukainen menetelmä styreeniä sisältävien seosten polymeroimiseksi, t u n n e t t u siitä, että kolofonihartsihappojohdannaiset ja niiden suolat lisätään ennen polymeroitumisen päättymistä, ennen kuin polymeroitumisaste nousee 80 prosentiksi, edullisesti 50 prosentiksi.

6. Styreeniä sisältävistä seoksista saatujen paisuvien tai paisumattomien polymeerien hiukkasista muodostuvat kestopuoviseokset tai näistä seoksista muottiin valamalla saadut tuotteet, t u n n e t t u siitä, että mainitut styreeniä sisältävät seokset sisältävät 1 - 5000 ppm, edullisesti 10 - 1000 ppm, kestopuoviseosten tai muottiin valettujen tuotteiden kokonaispainosta laskien, vähintään yhtä ainetta, joka valitaan kolofonihartsihappojohdannaisten ja niiden suolojen joukosta, jotka suolat ovat muodostuneet alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä ryhmään IIa kuuluvien metallien kanssa.

Patentkrav

1. Förfarande för polymerisation av sammansättningar som innehåller styren, i vilket förfarande en vattensuspension av styren framställs i närvaro av ett suspenderande system som omfattar ett mineralämne och ett extensionsämne, varefter suspensionen polymeriseras och de erhållna partiklarna separeras, torkas och klassificeras, k ä n n e t e c k n a t av att extensionsämnet är minst en förening som väljs bland kolofoniumhartssyraderivat och deras salter med grundämnen som hör till grupp IIa i grundämnenas periodiska system.

2. Förfarande enligt patentkravet 1 för polymerisation av sammansättningar innehållande styren, k ä n n e t e c k n a t av att kolofoniumhartssyraderivatens salter är magnesiumsalter.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 för polymerisation av sammansättningar innehållande styren, k ä n n e t e c k n a t av att kolofoniumhartssyraderivatens salter är kalciumsalter.

4. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3 för polymerisation av sammansättningar innehållande styren, k ä n n e t e c k n a t av att mängden av kolofoniumhartssyraderivat och deras salter

som bildats med metaller ur grupp IIa i grundämnenas periodiska system är 1 - 5000 ppm, fördelaktigt 10 - 1000 ppm av den styreninnehållande polymersammansättningen.

5. Förfarande enligt patentkraven 1 - 4 för polymerisation av sammansättningar innehållande styren, k ä n n e t e c k n a t av att kolofoniumhartssyraderivaten och deras salter tillsätts före polymersationen förlöpt till ända, innan polymerisationsgraden stiger till 80 %, fördelaktigt 50 %.

6. Termoplastiska sammansättningar av partiklar av expanderande eller icke-expanderande polymerer av sammansättningar innehållande styren, eller formade produkter erhållna genom formgjutning av dessa sammansättningar, k ä n n e t e c k n a d e av att de styreninnehållande sammansättningarna innehåller 1 - 5000 ppm, fördelaktigt 10 - 1000 ppm beräknat på de termoplastiska sammansättningarnas eller de formade produkternas totalvikt av minst ett ämne valt bland kolofoniumhartssyraderivat och deras salter med grundämnen ur grupp IIa i grundämnenas periodiska system.