



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 165444

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.³ C 08 F 257/02, 2/18,
//B 01 J 41/14

(21) Patentsøknad nr. **832379**

(22) Inngivelsesdag 30.06.83

(24) Løpedag 30.06.83

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **ROHM AND HAAS COMPANY,**
Independence Mall West,
Philadelphia, PA 19105,
US.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 02.01.84

(44) Utlegningsdag 05.11.90

(72) Oppfinner **JAMES HENRY BARRETT,** Feasterville, PA,
THOMAS JAMES HOWELL, Langhorne, PA,
GEORGE MAX LEIN JR., Doylestown, PA,
US.

(74) Fullmektig A/S Bergen Patentkontor, Bergen.

(30) Prioritet begjært 30.06.82, US, nr. 393953.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **POLYMERPERLER, FREMGANGSMÅTE TIL
FREMSTILLING AV SAMME, SAMT AN-
VENDELSE AV POLYMERPERLENE.**

(57) Sammendrag Polymerperler fremstilles ved omrøring av en suspensjon av svakt fornettede kimpartikler som i det minste er omtrent uten beskyttelseskolloid, hvorefter partiklene svelles ved tilsetning av monomer under polymerisasjonsbetingelser og balansering av suspensjonsbetingelser såsom tilførselshastighet, omrøring og polymerisasjonshastighet for å unngå eller minimalisere partikkelagglomerering. Polymerisasjonen fortsettes etter at tilførselen av monomer er fullført, og de resulterende perler fraskilles. Monomerene i kimpartiklene og monomermaterialet omfatter styreniske og/eller alifatisketylenisk umettede enheter, og en egnet lav grad av fornetning av kimpartiklene er fra 0,1 til 5%. I makronettform er perlene anvendbare som adsorpsjonsmidler, og når de inneholder ionebytterfunksjonelle grupper er de anvendbare, enten i gel- eller makronettform som ionebytterharpikser. Foretrukne perler oppviser flertrinns svelling i et svelingsløsningsmiddel og har et dobbeltbrytningsmønster under polarisert lys, noe som er kjennetegnende for høy spenning i perlene.

(56) Anførte publikasjoner Britisk (GB) patent nr. 1151480,
USA (US) patent nr. 3792029, 4192921.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører fornettede, kopolymerperler som er egnet for anvendelse som et polymert adsorpsjonsmiddel og/eller, etter innføring av funksjonalitet, som ionebytterharpiks, og er dannet på basis av monomerer av styreniske eller alifatisketyleniske forbindelser.

Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte til fremstilling av kopolymerperlene ifølge et av kravene 1-4, som er egnet for anvendelse som et polymert adsorpsjonsmiddel og/eller, eventuelt etter innføring av funksjonalitet, som ionebytterharpiks som er i stand til å motstå trykk som oppstår ved svelling.

Dessuten vedrører oppfinnelsen anvendelse av kopolymerperlene som ionebytterharpiks eller adsorberende harpiks ved å bringe den i kontakt med et fludium som skal behandles for fjerning eller bytting av ioner eller for fjerning av andre forurensinger, f.eks. organiske forurensinger.

Stort sett alle ionebytterharpikser fremstilles av fornettede kopolymerperler ved å behandle disse kjemisk slik at det i dem innføres eller dannes funksjonelle grupper som har evne til ionebytting. Således danner kopolymerperlene det sterke, uoppløselige og stive substrat som bærer de ionebytende funksjonelle grupper. Når det gjelder holdbarhet og hydrauliske egenskaper er en ionebytterharpiks ikke bedre enn den fornettede kopolymer som den er basert på. Sterkt porøse kopolymerperler (kjent som makronettformete eller makroporøse polymerperler), dvs. ufunksjonelle makronettformete kopolymerperler, er også anvendbare som adsorpsjonsmidler for fjerning av materialer, særlig organiske materialer, fra væskeblandinger.

Av den grunn skal betegnelsen "ionebytterkopolymerperler" her omfatte slike perler som er egnet til å tilføre funksjonalitet til ionebytterharpikser eller som er bibrakt funksjonalitet eller som inneholder funksjonelle grupper, når makronettformete og slike uten funksjonelle grupper er anvendbare som adsorpsjonsmidler.

Med tilføring av funksjonalitet, bibrakt funksjonalitet eller funksjonalisering menes kjemisk behandling av en uoppløselig fornettet kopolymerperle for innføring av en ionebyttergruppe (funksjonell gruppe) i denne. Kopolymerperlen funksjonerer som bærerpolymer, mens ionebytterdelen er den aktive eller funksjonelle del som er i stand til å bytte ioner med et omgivende væskemedium. Av de sterkt sure kationbytterharpikser er kanskje sulfonsyreharpiksen som dannes ved sulfonering av en kopolymer, f.eks. med svovelsyre, den mest kjente på området. Svakt sure kationbytterharpikser er vanligvis avledet fra fornettede akryl-kopolymerer ved enkel hydrolyse av kopolymeren, hvorved det dannes karboksylkationbyttergrupper. Klormetylering og aminering av styrenkopolymerer vil resultere i svakt basiske anionharpikser eller sterkt basiske anionharpikser. Fremgangsmåter til utførelse av suspensjonspolymerisasjon av ionebytterkopolymerer og bibringing av funksjonalitet til disse for ionisering av disse til ionebytterharpikser er kjent på området, og det henvises særlig til US-patentskrift 4.224.415.

Historisk er ionebytterkopolymerer fremstilt ifølge en satsvis prosess hvor det anvendes en reaktorkjel til fremstilling av monomerdråper og polymerisasjon av en vandig suspensjon av monomerdråpene. Monomerdråpene dannes og holdes i suspensjon ved anvendelse av en mekanisk rører i kjelen. Som ventet danner svak omrøring monomerdråper, og eventuelt kopolymerperler, med forholdsvis stor partikkelstørrelse, mens sterk omrøring bevirker mindre dråper. I begge tilfeller fører omrøring av denne type uunngåelig til perler som har en vid fordeling av kopolymerpartikkelstørrelser. Ionebytterharpikser avledet fra kopolymerer med sterkt varierende størrelser har følgelig sterkt forskjellige størrelser. For mange anvendelser er den store fordeling av perlestørrelser ikke noe stort problem. For andre anvendelser er det ønskelig å ha jevne perlestørrelser.

For å tilgodese de anvendelser hvor snever fordeling av partikkelstørrelse foretrekkes sikter de fleste produsenter enten kopolymerperlene eller de endelige ionebytterharpikser mekanisk for å eliminere for findelte og for store perler. Uheldigvis er det med den nåværende teknologi vanskelig å sikte våte perler, og tørking av perlene er ellers ikke nødvendig for de fleste formål. Minskning av produktutbyttet er en annen årsak for ikke å sikte harpiksperler. Følgelig er det et klart behov

for en kommersiell prosess for å oppnå jevnstore kopolymerperler som kan anvendes som sådanne som adsorpsjonsmidler eller bibrakt funksjonalitet slik at de har ionebyttereegenskaper.

Det er kjent atskillige metoder til fremstilling av større partikler av mindre kimpartikler. Blant disse kan det finnes metoder for (1) fremstilling av styren- eller alifatiske etylenpolymerpartikler ved mating av monomer inn i en vandig suspensjon av partikler som har samme monomersammensetning, (2) sveling av preformete styrenpolymerer eller -kopolymerer med væskeformet monomer (in situ), etterfulgt av suspensjonspolymerisering av de svelte partikler, samt (3) svelling av særlig lavmolekylære emulsjonspartikler ved absorpsjon av monomer, og eventuelt løsningsmiddel, i suspensjonen.

Illustrerende for de kjente metoder hvor det anvendes kimer som vokser til større partikler under vandige suspensjonsbetingelser er canadisk patentskrift 890.463. Spesifikke eksempler viser uforntettede polystyren- og styren/akrylnitrillkopolymerer anvendt som kim og styren eller styren/metylmetakrylat som den absorberte monomer. Kontinuerlig eller intermitterende tilsetning av monomerer i løpet av en tre- til tolvtimers periode er vist. Ifølge det som er angitt i dette patentskrift er det også nødvendig å anvende et ekspansjonsmiddel (skummiddel). Det er ikke angitt eksempler på forntettede kimer.

Videreutviklinger av fremgangsmåten med mating av monomerer til en suspendert styrenkim er kjent fra senere patentskrifter, blant annet UK-patentskrifter 1.416.405, 1.418.560 samt US-patentskrifter 3.959.189, 4.085.169 og 4.091.054. Fra disse patentskrifter er det kjent å anvende siktemetoder for kimen for å frembringe en jevn styrenperle og også variasjoner i fremgangsmåtene for tilsetning av monomerene og katalysatorblandingene. Ifølge ett av patentskriftene, UK-patentskrift 1.418.560, omfatter fremskrittet anbringelse av katalysatoren i en separat matestrøm fra reservoaret av monomerblanding og anvendelse av et løsningsmiddel sammen med katalysatoren. Kimpartikler av polyetylen svelles sammen med styren ved fremgangsmåten ifølge et av de andre patentskrifter. Selv om det fra de forskjellige ovennevnte patentskrifter er kjent kombinasjoner av monomerer i både kimen og monomerblandingene og det også antydes anvendelse av tverrbindingmidler, er det ikke fra noen av patentskriftene kjent en fremgangsmåte til fremstilling av forntettede styren-

eller alifatiske etylenkopolymerer hvor det anvendes et utgangsmateriale som inneholder betydelige mengder tverrbindingsmiddel, som er nødvendig for ionebytterkopolymerharpikser. I eksemplene i patentskriftene ovenfor er kimpartikkelen enten en homopolymer av styren, etylen eller liknende, eller monomerutgangsmaterialet består av en eneste monovinylmonomer, eller begge. Som det vil bli forklart mer fullstendig nedenfor skaper anvendelsen av en polyetylenisk umettet tverrbindingsmonomer, særlig i store mengder og høyreaktive type, såsom divinylbenzen, uvanlige og vanskelige problemer når det gjelder å opprettholde en egnet vandig suspensjon.

Andre metoder til absorpsjon av monomerer i en preformet suspensjon av partikler omfatter dannelsen av de såkalte "hybrid"-harpikser, som dannes når monomerer absorberes i makroporer i en makronettformet harpiks, hvorved det dannes to diskrete faser inne i en eneste partikkelperle (se f.eks. US-patentskrift 3.991.017). Til forskjell fra fremgangsmåten ifølge ovennevnte canadiske patentskrift, som omfatter vekst av partikler til større størrelse, absorberer hybridharpiksene hovedsakelig monomerene i hulrom eller rom inne i partikkelen og i gelgrunnmassen for selve partikkelen, og derved oppnås vanligvis begrenset svelling. For å absorbere polyetylenisk umettede tverrbindingsmidler i preformete, væskeformete monomerer som inneholder monoetylenisk umettet monomer og tverrbindingsmiddel, er det nødvendig med et nøye kontrollert suspensjonssystem (se US-patentskrift 3.792.029). Ifølge denne fremgangsmåte dannes monomerdråper som inneholder både styrenmonomer og tverrbindingsmiddel, og deretter tilføres en emulsjon som inneholder ytterligere tverrbindingsmiddel til suspensjonen for å erstatte tapet av det hurtigere reagerende tverrbindingsmiddel mens mengden stabilisator balanseres, for å hindre agglomerering av perler (koalisering). Selv om den avviker fra kjente fremgangsmåter hvor det anvendes en utgangssuspensjon av kimpartikler, erkjennes det ved fremgangsmåten ifølge nevnte US-patentskrift 3.792.029 mange av de problemer som er forbundet med unngåelse av dannelsen av nye findelte partikler når monomerer tilføres under polymerisasjon..

En annen gruppe kjent teknikk vedrører fremgangsmåter for absorpsjon av monomerer i preformete partikler for svelling av disse, og etterfølgende polymerisasjon av de svelte partikler. US-patentskrift 3.332.890 er en tidlig referanse som viser frem-

stilling av "slangekurv"-harpikser, som dannes ved absorpsjon av monomerer i en styrenelpolymer, hvorved det dannes en lineær polymer inne i den fornettede kopolymerperle. Fremgangsmåten omfatter gjennomfukting av fornettede kopolymerperler med monomer og deretter suspensjon og polymerisasjon av de svelte perler. Andre typiske fremgangsmåter for svelling av partikler eller perler før polymerisasjon er kjent fra romansk patentskrift 48.091 og britisk patentskrift 1.116.800. En variant hvor monomeren som gjennomfukter perlen omfatter både mono- og divinylmonomer er kjent fra britisk patentskrift 728.508. En såkalt dobbelpolymerisasjonsprosess er kjent fra US-patentskrift 2.960.480.

I de senere år har undersøkelser vist mulighet for vekst av større partikler fra en kim under emulsjonspolymerisasjonsbetingelser, se f.eks. US-patentskrifter 4.113.687 og 4.186.120 (også europeiske patentsøknader 3905 og 10.986 samt britisk patentskrift 1.527.312). Ifølge denne emulsjonsprosess fremmes vekst av partikler ved å opprettholde slike betingelser at molekylvektene til polymerene blir værende lave eller ved å anvende utvalgte løsningsmidler som kan svelle partiklene.

Kopolymerperlene ifølge oppfinnelsen er kjennetegnet ved at de oppviser en flertrinnssvelling i et svellingsløsningsmiddel og under polarisert lys har et dobbeltbrytningsmønster som er kjennetegnende for høy spenning i perlene, og at perlene er fremstrilt ved

a) at det dannes en omrørt vandig suspensjon av polymeriserte, svakt fornettede kimparkler med en hovedandel av styreniske eller alifatisketyleniske umettede enheter i fravær av en slik mengde beskyttelseskolloid som ville hindre absorpsjon av monomer i kimparklene,

b) at det til de suspenderte kimparkler tilføres under polymerisasjonsbetingelser monomer bestående av (i) 0-98 vekt% monoetylenisk umettet styrenisk og/eller alifatisketylenisk monomer og (ii) 2-100 vekt% polyetylenisk umettet styrenisk og/eller alifatisketylenisk fornetningsmonomer, hvorved suspensjonsbetingelser, tilførelsesshastighet og polymerisasjons

hastighet balanseres for å eliminere eller minimalisere partikkelagglomering inntil kimpartiklene har svelt til ønsket størrelse ved absorpsjon av monomeren eller monomerblandingen,

c) at polymerisasjonen av de svelte kimpartikler fortsettes for å danne kopolymerpartiklene, samt

d) at kopolymerpartiklene på i og for seg kjent måte fraskilles fra det vandige suspensjonsmedium.

Ifølge den foreliggende oppfinnelse kan det fremstilles fornettede kopolymerer med høy mekanisk styrke og fortrinnsvis liten partikkelstørrelsesfordeling ved en fremgangsmåte som omfatter gradvis tilsetning av monomer til en suspensjon av kimpartikler som holdes under polymerisasjonsbetingelser. Fremgangsmåten kjennetegnes ved

a) at det dannes en omrørt vandig suspensjon av polymeriserte, svakt fornettede kimpartikler med en hovedandel av styreniske eller alifatisketylenisk umettete enheter i fravær av en slik mengde beskyttelseskolloid som ville hindre absorpsjon av monomer i kimpartiklene,

b) at det til de suspenderte kimpartikler tilføres under polymerisasjonsbetingelser monomer bestående av (i) 0-98 vekt% monoetylenisk umettet styrenisk og/eller alifatisketylenisk monomer og (ii) 2-100 vekt% polyetylenisk umettet styrenisk og/eller alifatisketylenisk fornetningsmonomer, hvorved suspensjonsbetingelser, tilførelses hastighet og polymerisasjonshastighet balanseres for å eliminere eller minimalisere partikkelagglomering inntil kimpartiklene har sveltet til ønsket størrelse ved absorpsjon av monomeren eller monomerblandingen,

c) at polymerisasjonen av de svelte kimpartikler fortsettes for å danne kopolymerpartiklene, samt

d) at kopolymerpartiklene på i og for seg kjent måte fraskilles fra det vandige suspensjonsmedium.

Med "ubeskyttet" menes at dispersjonene er tilstrekkelig fri for beskyttelseskolloider til at absorpsjon av monomer i de suspenderte partikler ikke hindres vesentlig. Når kopolymeren skal anvendes for ionebytting, vil monomerblandingen vanligvis inneholde hovedsakelig monoetyenisk umettet monomer, f.eks. 98-80%, mens resten er fornetningsmonomer. For spesielle anvendelser kan innholdet av monoetylenisk umettet monomer være så lavt som noen få prosent. Ordet "monomer" er ment å omfatte både en eneste monomer eller en monomerblanding som i sin tur er ment å vedrøre kombinasjoner av forskjellige monomerer, enten disse er fysikalsk blandet eller ikke under tilsetningen til kimpatiklene.

Det er minst tre viktige fordeler som kan oppnås ifølge den foreliggende oppfinnelse i forhold til satsvise suspensjonspolymerisasjonsmetoder. For det første kan partikkelstørrelsen til kopolymeren, og det resulterende funksjonelle ionebytterprodukt, kan styres nøyaktig ved hjelp av størrelsen og størrelsesfordelingen av de svakt fornettede kimer og mengden monomermateriale, hvorved behovet for mye av perlesiktingen som er nødvendig i konvensjonelle prosesser kan utelates. Den andre fordel er at reaktorer for storskala kan anvendes effektivt på grunn av den gradvis monomertilsetning fordeler varmen ved polymerisasjonen over et langt tidsrom, f.eks. atskillige timer, med bare en del av den ureagerte monomersats til stede på tidspunktet for kritisk varmebelastning. Konvensjonelle satsvise polymerisasjoner er vanskelige å styre i store reaktorer på grunn av at hele den ureagerte monomersats er til stede på tidspunktet hvor polymerisasjonshastigheten er størst. Og endelig kan de resulterende ionebytterprodukter som ble fremstilt ifølge den ovennevnte kimprosess ha økt fysikalsk stabilitet, såsom sprøhet og bestandighet mot osmotisk sjokk, sammenliknet med produkter fra konvensjonelle satsvise kopolymerisasjonsprosesser.

Muligheten til kontinuerlig eller intermitterende tilførsel av frisk monomer til en preformet suspensjon av kimpartikler gir

muligheter for fleksibilitet som tidligere ikke er oppnådd ved kjente satsvise metoder i kjeler. Muligheten til å regulere forholdet mellom begynnelseskim og absorbert monomer innenfor et vidt område gir vesentlige økonomiske fordeler. På grunn av at man ikke har den hurtige eksoterme satsvise prosess er kjølebehovet for kjelen ikke så sterkt som tidligere. Dessuten er kravene til omrøring drastisk senket. Omrøreren er ikke vesentlig for dannelsen av begynnelsedispersjonen, men anvendes heller bare for å opprettholde tilstrekkelig bevegelse for absorpsjon av monomerdråpene i den preformete, fornettede kim. Sammenfatningsvis muliggjør fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen anvendelse av polymerisasjonskjeler med langt mindre strenge krav til kjøling og omrøring, og av den grunn med annen størrelseskonfigurasjon enn det som hittil har vært anvendbart på dette spesielle område.

En sats av kopolymer fremstilt ifølge kjent teknikk kan "fraksjoneres" i forskjellige partikkelstørrelsesområder, og hver fraksjon kan anvendes som kimpartikler til fremstilling av større, endelig partikkelstørrelse ved regulering av monomerabsorpsjonstrinnet under polymerisasjonen.

I de medfølgende tegninger viser fig. 1 og 2 graden av kim-ekspansjon og gode egenskaper for kopolymerer fremstilt ifølge oppfinnelsen. Kurver som representerer skjematisk partikkelstørrelsesfordelingen for en kimpolymer før og etter absorpsjon av monomerer er vist i fig. 1.

Fig. 1 viser de uvanlig hurtige innledende svelleegenskaper for sveltet (ekspandert) kimpolymer sammen med en konvensjonell ionebytterkopolymer (stiplet kurve).

De preformete, fornettede kimpartikler som er anvendbare ifølge oppfinnelsen kan være styrenisk eller alifatisketylenisk i hovedsammensetningen, dvs. at den dominerende monomer (monovinylmonomeren når det gjelder ionebytterpartikler) vil være styren eller alifatisketylenisk. Tverrbindingsmidlet er polyetylenisk umettet monomer, som i sin tur kan være enten styrenisk eller alifatisketylenisk i hovedsammensetningen. Det er mulig å absorbere styrenmonomerer i alifatisketylenisk kim og omvendt. Den effektive mengde tverrbindingsmiddel som anvendes i de svakt fornettede kimpartikler må reguleres nøyaktig til et nivå som er avhengig av den grad av svelling som behøves til fremstilling av sluttproduktet. Forsøk antyder at graden av fornetning av

kimen er en viktig, om ikke begrensende faktor som regulerer mengden monomer som kan absorberes nyttig i kimen.

De "styren" monoetylenisk umettede monomerer som anvendes ifølge oppfinnelsen er de styren- og substituerte styrenmonomerer og liknende aromatiske monomerer som er anvendbare til fremstilling av adsorpsjons- og ionebytterharpikspesler, særlig styren og alifatiske og/eller halogensubstituerte styrener. Vanlige kvaliteter av styrenmonomerer kan omfatte blandinger av to eller flere sorter. Blant de anvendbare monoetylenisk umettede styrenmonomerer er styren, etylvinylbenzen, vinyltoluen, metylstyren, vinylbenzylklorid og forskjellige styrenderivater som er halogenert i kjernen, såsom klorstyren, og videre heterocykliske aromatiske forbindelser såsom vinylpyridin og alkylsubstituerte vinylpyridiner.

De alifatiske "etylenisk" monoetylenisk og polyetylenisk umettede monomerer som er egnet for anvendelse ifølge fremgangsmåten er hovedsakelig, men ikke utelukkende, derivater særlig av estre (særlig alkylestre), nitriller og amider av akryl- og metakrylsyre, og syrene selv. Av særlig interesse er alkylakrylater, alkylmetakrylater og akryl- og metakrylsyrer, akrylamid, metakrylamid, akrylnitrill, metakrylnitrill samt de forskjellige vinylhalogenider og vinylacetat samt blandinger av disse. Eksempler på klassen av anvendbare alifatiske etyleniske monomerer er metyl-, etyl- og butylakrylat, metyl-, etyl- og butylmetakrylat, akrylnitrill, metakrylnitrill, akryl- og metakrylsyre, dimetylaminopropylmetakrylamid (DMAPMA), trimetylolpropantrimetakrylat (TMPTMA), vinylacetat, vinylklorid, N-vinylpyrrolidon samt vinylidenklorid.

Fortrinnsvis anvendes det sammen med de ovennevnte monomerer andre monoetylenisk umettede komonomerer, såsom dialkylmaleat, dialkylfumarat, dialkylkrotonat, dialkylitakonat og dialkylglutakonat.

Egnete polyumettede tverrbindingsmonomerer omfatter styren-, og alifatiske etylen-tverrbindingsforbindelser som er anvendbare ved fremstillingen av adsorpsjons- og ionebytterharpiks-bærerpolymerperler. Innbefattet i denne gruppe er divinylbenzen, divinylpyridin, divinyltoluen, diallylftalat, etylenglykoldiakrylat, etylenglykoldimetakrylat, divinylxylen, divinyletylbenzen, divinylsulfon, divinylketon, divinylsulfid, allylakrylat, diallylmaleat, diallylfumarat, diallylsuccinat, diallylkarbonat,

diallylmalonat, diallyloksalat, diallyladipat, diallylsebacat, divinylsebacat, diallyltartrat, diallylsilikat, triallyltrikarballylat, triallylakonitat, triallylcitrat, triallylfosfat, N,N-metylendimetakrylamid, N,N-etylendiakrylamid, trivinylbenzen og polyvinyletre av glykol, glycerol, pentaerytritol, resorcinol, samt monotio- og ditioderivatene av glykoler. Særlig foretrukne tverrbindingsmonomerer omfatter aromatiske hydrokarboner som divinylbenzen og trivinylbenzen, og akrylater som trimetylolpropantrimetakrylat (TMPTMA).

I den ovennevnte vide klasse av monoumettede og polyumettede monomerer kan der være visse monomerer som ikke er egnet for fremstilling av kopolymerer som er bestemt for etterfølgende innføring av funksjonelle grupper til fremstilling av visse ionebytterharpikser. Som eksempel kan visse umettede tverrbindingsmidler spaltes ved sulfonering og bør følgelig ikke anvendes ved fremstilling av kopolymerer som til slutt skal omdannes til sterkt basiske kationbytterharpikser (ved sulfonering). Slike tverrbindingsmidler kan imidlertid være anvendbare til fremstilling av anionbytterharpikser som er bibrakt funksjonalitet ved klormetylering og etterfølgende aminering eller kvaternisering. Fagfolk på området vil lett forstå parametrene for valg av monomerer avhengig av den endelige anvendelse av kopolymerperlene.

Iakttagelsen at svakt fornettede kimpartikler kan tjene til å frembringe større partikler uten for mye agglomerering eller tap av perlenes integritet er en viktig iakttagelse i forbindelse med den foreliggende oppfinnelse. De kjente fremgangsmåter med bruk av kjeler for kimpolymerisasjon har vanligvis begynt med lineære polymerer istedenfor fornettede polymerer, og man kunne følgelig stille opp den teori at en slik teknologi ville kunne ekstrapoleres til fremstilling av fornettede ionebytter-kopolymerperler. Forsøk har imidlertid bevist at utgangskimen som anvendes ifølge den foreliggende oppfinnelse må være svakt fornettet for å unngå svikt ved dispergeringen når den mer reaktive tverrbindingsmonomer tilsettes til dispersjonen. Generelt er en konsentrasjon av tverrbindingsenheter på mellom 0,1 og 3 vekt% av den totale kopolymerkim en egnet lav grad av fornetning. Når det f.eks. anvendes et divinyltverrbindingsmiddel, såsom ubiquitær divinylbenzen (DVB), er konsentrasjonen av tverrbindingsmiddel vanligvis fra 0,1 til 3 vekt%, fortrinnsvis fra 0,1 til 1,5%, og enda mer foretrukket fra 0,1 til 1 vekt%, helst

fra 0,5 til 1 vekt%. Polyetylenisk umettede tverrbindingsmidler som har 3 eller flere grupper som er i stand til å danne tverrbindinger kan vanligvis anvendes i en lavere konsentrasjon av tverrbindingsmiddel for tilfredsstillende resultater. Som eksempel er når TMPTMA anvendes som tverrbindingsmiddel en foretrukket konsentrasjon fra 0,1 til 2 vekt%. Den øvre konsentrasjon på 3% for DVB vil i de fleste tilfeller være for høy for fyllestgjørende absorpsjon av monomerer. Når det gjelder makronettformete eller makroporøse kimer er høyere konsentrasjoner av tverrbindingsmiddel mulig, dvs. 3%, muligens opptil ca. 6 vekt%. Overalt, både for makronettformete og gelharpikser, imidlertid den foretrukne konsentrasjon av svak fornetning for 0,5 til 1%. Generelt bevirker lavere konsentrasjoner av tverrbindingsmiddel hurtigere absorpsjon av monomermaterialet, men er tilbøyelig til å føre til større klebrighet hos dispersjonen og derved økning av muligheten for dispersjonssvikt. Høyere konsentrasjoner av tverrbindingsmiddel i kimen vil ha tendens til å begrense kimens totale svellingskapasitet og følgelig graden og kapasiteten for absorpsjon av monomermaterialet.

Det er i forbindelse med oppfinnelsen påvist at en fullstendig ufornettete polymerkim er uegnet for kimpolymerisasjon (f.eks. ifølge ovennevnte canadiske patentskrift). De etterfølgende eksempler viser et forsøk på å foreta kjent styrenkim-polymerisasjon ved fremstilling av en styrenionbytterkopolymer. Alle andeler er etter vekt med mindre noe annet er angitt.

Eksempel 1

I alle forsøk ble det anvendt en 2-liters laboratorieharpikskjel (10 cm x 28 cm) utstyrt med en dråpetrakt, nitrogeninnløp, varmekappe, termoelement, kondensator og omrører. Omrøreren hadde en metallstamme utstyrt med 6 tverrstenger (1,3 cm x 5 cm) og 3 skråttstilte skovler nedentil.

Innledende forsøk var ment å evaluere en kjent fremgangsmåte hvor den eneste modifikasjon var nærværet av tverrbindingsmiddel (DVB) i monomermaterialet. Sammensetningen var følgende:

(a) vandig/organisk	= 1,2
(b) % DVB i tilført monomer	= 9,5
(c) forhold monomer/kimvekt	= 85/15
(d) % TCP (total) vandig	= 0,5
(e) % BPO i tilført monomer	= 0,5

Polystyrenkimer (-40 + 50 mesh) ble anvendt i alle forsøk. Forkortelsen "TCP" betyr trikalsiumfosfat, en suspensjonstabilisator. Forkortelsen "BPO" betyr benzoylperoksyd, en polymerisasjonsinitiator.

Et forråd av TCP-oppslemming ble fremstilt på følgende måte:

33 g TCP ble langsomt tilsatt til 67 ml avionisert vann i en blander. Ytterligere vann ble tilsatt for å øke fluiditeten inntil det var oppnådd en sluttkonsentrasjon av TCP på 16%. Deretter ble det tilsatt 0,5 ml av et alkylsulfat som overflateaktivt stoff under blanding i ytterligere 15 minutter.

Satser i et typisk forsøk var:

Styren	316 g
DVB (55%)	66 g
BPO	1,9 g
Polystyrenkim	67,5 g
TCP-oppslemming (16%)	2 x 8,0 g
Avionisert vann	550 g
Alkylsulfonat (overflateaktivt stoff)	3 ml

Følgende fremgangsmåte ble benyttet: vannet ble anbrakt i reaktoren, etterfulgt av den første sats av TCP og polystyrenkimen. Omrøreren ble innstilt på 490-500 omdr./min., hvorefter en nitrogenspyling ble startet og satsen oppvarmet til 85°C i løpet av 15-30 minutter. Deretter ble det overflateaktive stoff tilsatt. 15 minutter senere ble det siste monomermateriale som inneholdt initiatoren dråpevis tilsatt etter følgende skjema:

Første time	80 ml
andre time	95 ml
tredje time	115 ml
fjerde time	134 ml

Ved slutten av monomertilsetningen ble den andre sats TCP tilsatt. Satsen ble deretter holdt på 80-85°C i 3 timer, etterfulgt av en times herding ved 95°C. Etter avkjøling av satsen ble 25 ml konsentrert salpetersyre (HNO_3) tilsatt for oppløsning av TCP. Den resulterende polymer ble deretter vasket og tørket.

I tabell I nedenfor er det angitt en sammenfatning av seks forsøk som omfattet tverrbindingsmonomerholdig materiale med polystyrenkim. I tabellen er det også angitt et kontrollforsøk

uten DVB-tverrbindingsmiddel, dvs. den kjente standard-fremgangsmåte for lineær polystyren.

Nærværet av tverrbindingsmiddel i monomermaterialet var ansvarlig for at dispersjonsvikt opptrådte halvveis gjennom monomertilsetningen (forsøkene 1-3). "Klebrigheten" av svelte fornettbar kimer overskrider tydeligvis beskyttelsen som bevirkes av TCP-stabilisatoren. Økte mengder av TCP (forsøkene 4 og 5) bedret situasjonen noe, men dispersjonsvikt ble bare forsinket inntil etter monomertilsetningen. Økning av hastigheten for monomertilsetning (forsøk 6) var heller ikke av noen vesentlig hjelp. Som følge av at et kontrollforsøk (forsøk 7) uten tverrbindingsmiddel gikk glatt, må det konkluderes med at forsøksprosedyren (utstyr, råmaterialer etc.) ikke var feil, men at TCP/polystyrenkimsystemet ikke var egnet for denne type av fornettbart monomermateriale.

En annen viktig iakttagelse som den foreliggende oppfinnelse er basert på er den iakttagelse at kimpolymerisasjonen utføres mest effektivt under anvendelse av et suspensjonssystem som er ganske forskjellig fra de som tidligere er blitt benyttet for vandig suspensjon av kopolymerdråper. I en typisk satsvis fremgangsmåte i kjel har det vært vanlig å anvende (1) beskyttelseskolloider, (2) dispergeringsmidler samt (3) overflateaktive stoffer. Formålet med beskyttelseskolloidene er å hindre koalisering av dråpene når disse er dannet og å sørge for noe dispergeringsvirkning.

Tabell 1

Forsøk nr.	Polymerisasjoner med polystyrenkim i laboratorieskala						
	1	2	3	4	5a)	6b)	7c)
Forhold monomer/kim	85/15	85/15	85/15	85/15	67/33	85/15	85/15
TCP-oppslemming (g)							
(a) i begynnelsen	8	8	8 ^{d)}	13 ^{d)}	13 ^{d)}	13 ^{d)}	9 ^{d)}
(b) under tilsetning	-	-	-	3 x 4,5	-	2 x 9	-
(c) etter tilsetning	-	-	-	9	-	-	9
Polymerisasjons- temperatur (°C)	80	85	80	80	80	80	80
Dispersjonsvikt (% monomer tilsatt)	50	40	50	Under stopp ved 80°	Under stopp ved 80°	50	Ikke

a) Bare 191 g monomerblanding anvendt, 2 timers tilsetning.

b) Monomertilsetningshastighet økt med 50%.

c) Kontroll: ingen DVB i tilførselen (bare styren).

d) Oppslemmingen utsatt for lydbad før tilsetning.

Eksempler på vanlig anvendte beskyttelseskolloider er filmdannende polymermaterialer som gelatin, polyvinylalkohol og forskjellige cellulosematerialer. Dispergeringsmidler anvendes vanligvis i vandige suspensjoner for å fremme dannelsen av nye dråper og minske den energimengde som omrøreren må tilføre for å danne dråper. Slike dispergeringsmidler er vanligvis ikke emulgeringsmidler. Polymermaterialer såsom "PADMAC" og Akrysoler blir vanligvis anvendt som dispergeringsmidler. Formålet med et overflateaktivt stoff (emulgator) er å emulgere partiklene og er følgelig et mer typisk nødvendig tilsetningsmiddel for emulsjonspolymerisasjon enn suspensjonspolymerisasjon. De overflateaktive stoffer som anvendes mest omfatter seper og lavmolekylære vaskemidler, såsom "Triton", og andre materialer som er velkjente på emulsjonspolymerisasjonsområdet.

Beskyttelseskolloider skal holdes på et lavest mulig nivå eller unngås ifølge den foreliggende oppfinnelse på grunn av at de er tilbøyelige til å hindre kimen fra å absorbere monomermaterialet under polymerisasjon. Selv om dispergeringsmidler vanligvis ikke er nødvendige ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, kan de anvendes, særlig under forhold hvor monomermaterialet ikke er i emulsjonsform. Når det anvendes et emulsjonsmonomermateriale, slik det foretrekkes ifølge oppfinnelsen, er det vesentlig at overflateaktivt stoff anvendes i materialet, og det foretrekkes at overflateaktivt stoff også anvendes i begynnelsessuspensjonen.

Blant de spesifikke overflateaktive stoffer som kan anvendes for å hindre klebrighet under tilførselen av monomeren er natriumlaurylsulfat, natriumdodecylbensensulfonater, "Triton" X405 eller 100, forsåpete kokusnøtt- eller talgfettsyrer og andre seper som normalt er anvendbare for emulsjonspolymerisasjon. For et uemulgert materiale kan kalsiumfosfater og andre konvensjonelle kjente stabilisatorer også anvendes.

I de kjente kimmetoder til fremstilling av polystyrenperler, anvendes det vanligvis uorganiske stabilisatorer såsom trikalsiumfosfat. På grunn av den klebrighet som påtreffes i systemene ved anvendelse av en polyvinyltverrbindingsmonomer, har trikalsiumfosfat vist seg å være utilstrekkelig for stabilisering av suspensjonen, særlig under betingelser med lav skjærkraft som benyttes i fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse. Men i kombinasjon med andre mer effektive stabilisa-

torer kan trikalsiumfosfat være anvendbar i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Beskyttelseskolloider som danner en film rundt de suspenderte partikler er på den annen side så effektive når det gjelder å beskytte de suspenderte dråper at de inhiberer absorpsjon av monomeren i kimen og kan følgelig ikke anvendes generelt i noen større mengde i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Derimot anvendes det i den kjente vandige suspensjonsmetode til fremstilling av ionebytterkopolymerer beskyttelseskolloid for å hindre agglomerering av perlene.

I tillegg til monomeren, kimpartiklene og stabilisatoren, er det vanlig å tilsette polymerisasjonsinitiatorer, såsom benzo-ylperoksyd (BPO), til suspensjonen. En ønskelig ny klasse katalysatorer og hastighetsmoderatorer for polymerisasjon er kjent fra US-patentskrifter 4.192.921, 4.246.386 samt 4.283.499 og er også anvendbare ved den foreliggende oppfinnelse.

Tilførsel av monomer til den preformete suspensjon av kimpartikler kan utføres på forskjellige måter. Den enkleste fremgangsmåte er å blande den polyumettede tverrbindingsmonomer med den monoetylenisk umettede monomer (dersom den foreligger) i de ønskete mengder sammen med en mindre mengde polymerisasjonsinitiator, og deretter tilføre monomeren dråpevis i en strøm, kontinuerlig eller intermitterende. Noen alternativer til denne fremgangsmåte omfatter (a) separat tilførsel av tverrbindingsmonomer og monoetylenisk umettet monomer, (b) separat målt mating av de forskjellige monomerer til en in-line blandeanordning, hvorved de innbyrdes forhold kan varieres for å frembringe spesielle, ønskete polymerisasjonsbetingelser eller (c) separat mating av monomer og initiator. Som antydnet ifølge kjent teknikk er det av og til mer ønskelig, for å oppnå homogene perler, å mate en større mengde av den mer reaktive polyumettede monomer på et senere trinn i polymerisasjonen.

En foretrukket fremgangsmåte til mating av en blanding av initiert monoumettet monomer og tverrbindingsmiddel er å fremstille en vandig emulsjon av denne og en egnet emulgator (og eventuelt andre bestanddeler) og tilsette denne blanding til en suspensjon av kimpartiklene. Det er ifølge oppfinnelsen oppnådd utmerkete resultater ved tilsetning av preemulgert, initiert styren/DVB-monomer, som inneholder 0,1-100% DVB, til svakt fornett styrenkim. Det emulgerte materiale som inneholder 1-20 vekt% DVB foretrekkes og 2-12% er mest foretrukket. I de fleste

kommersielle ionebytterharpikskopolymerer er minst 2% DVB den nedre grense som kan godtas for å gi den ønskete styrke og holdbarhet. Det har ifølge oppfinnelsen imidlertid vist seg at på grunn av den økte homogenitet av polymerene som fremstilles ifølge den foreliggende kimprosess, er det ønskelig å anvende lavere konsentrasjoner av tverrbindingsmiddel (så lavt som 2%) enn det som hittil har vært benyttet kommersielt til fremstilling av et produkt med tilsvarende fysikalske egenskaper. Lengre tilsetningstider for monomer til en suspendert kim har tendens til å svare til mer effektiv fornetning for en gitt mengde tilsatt tverrbindingsmiddel. Således synes ikke en styrenharpiks med en gitt mengde tverrbindingsmonomer tilsatt i løpet av et tidsrom på 2 timer å ha samme grad av fornetning (målt ved vanlige testmetoder) som en kopolymer fremstilt ved tilsetning av samme totale monomer i løpet av en 4 timers periode.

Fra et praktisk-økonomisk standpunkt for kimpolymerisasjon har det vist seg at de mest foretrukne vektforhold mellom monomermateriale (monoumettet monomer pluss tverrbindingsmiddel) til kimen er 2-20:1. Meget gode produkter er blitt fremstilt ved forhold mellom monomermateriale og kim på 20-10:1, og følgelig foretrekkes disse forhold her. Selv om et vidt område av vektforhold mellom monomermaterialet og kim muliggjør en høy grad av styring av partikkelstørrelse uavhengig av begynnelseskimstørrelsen, gir ikke ytterendene av området vesentlige problemer med å styre polymerisasjonen. Når den totale monomertilførsel overskrider med 4-5 ganger vekten av de opprinnelige kimpartikler (med en typisk kim fremstilt av 1% DVB-tverrbindingsmiddel) avtar hastigheten hvormed kimen vil absorbere ny monomer ved enden av matetrinnet. Følgelig kan det ved høyere konsentrasjoner av monomermateriale være nødvendig å forlenge polymerisasjonen eller akseptere en høyere konsentrasjon av findelte partikler i sluttproduktet. De findelte partikler resulterer i uønsket polymerisasjon av de tilførte emulsjonsdråper før disse kan bli absorbert av kimpartiklene.

Typen og mengden tverrbindingsmiddel som anvendes i begynnelsen for kimen kan også ha en innvirkning på kvaliteten på den ferdige ionebytterharpiks som avledes av kopolymeren. Også når det ikke inntreffer agglomerering under tilsetning av monomermaterialet, kan den resulterende, funksjonelle ionebytterharpiks fremstilt av et slikt produkt ha dårlige fysikalske egen-

skaper dersom kimen absorberer mer monomer enn det som er ønskelig. For enhver gitt monomerenhets sammensetning i kimen, må vekten av monomermateriale som kan absorberes uten skadelig virkning på sluttproduktet bestemmes empirisk. Generelt er det imidlertid med et innhold av tverrbindingsenheter på fra 0,5 til 1,5 vekt% av kimen mulig å tilføre monomer opptil 4-5 ganger av vekten av kimen for å fremstille en kopolymer som er meget resistent mot at perlen skal briste og som har meget gode andre fysikalske parametre, inklusivt tørrstoffinnhold og ionebytterkapasitet.

Monomer kan hensiktsmessig tilsettes til den suspenderte kim i løpet av et tidsrom på 2-8 timer, hvorved 3-6 timer foretrekkes, og 3-5 timer er mest foretrukket. Egnete reaksjonstemperaturer er de som konvensjonelt benyttes i kjente kjel-polymerisasjonsprosesser, nemlig fra 30 til 90°C, med 70-90°C som foretrukket, hvorved det vil forstås at 10-timers, halvlevetids-temperaturen er en nøkkelfaktor ved valg av polymerisasjonstemperatur. På grunn av at opptaket av monomermateriale av kimpartiklene synes å være meget hurtig, er det mulig å tilsette beskyttelseskolloider til den vandig fase av dispersjonen innen ca. 15 minutter etter at matingen er fullstendig mens polymerisasjon fortsetter i kjelen. Som beskrevet ovenfor er der dersom en betydelig mengde beskyttelseskolloider anvendes før dette, mulighet for å danne nye små dråper som vil opptre i produktet som finkelte partikler.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er anvendbar ved fremstilling av både gelformete og makroporøse kopolymerpartikler ved anvendelse av variasjon av utgangsmateriale og kimkomponenter. Med en fornettete polystyrenkim kan således et styrenmateriale absorberes uten nærvær av tverrbindingsmiddel (i det minste i deler av utgangsmaterialet) og senere utlutes av den fornettede perle under eller etter den endelige innføring av funksjonalitet. Makronettformete (makroporøse) harpikser fremstilles vanligvis under anvendelse av organiske løsningsmidler sammen med monomermaterialet, eller alternativt ved tilsetning av løsningsmidlet til suspensjonen før tilsetning av monomermaterialet, eller en kombinasjon av disse. Den generelle fremgangsmåte til fremstilling av makronettformete harpikser kan anvendes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen (se f.eks. US-patentskrift 4.224.415).

Etter at all monomeren er blitt tilsatt til den suspenderte kim, er det ønskelig å holde suspensjonen under polymerisasjons-

betingelser (høyere temperatur og under omrøring) i et ytterligere tidsrom, f.eks. en time, for å fullføre polymerisasjonen. En "følger"-katalysator (chaser catalyst) kan være ønskelig dersom det anvendes en lavtemperatur-initiator under polymerisasjonen og det er ønskelig å ferdigbehandle produktet ved en høyere temperatur på ca. 95°C eller mer.

For optimale praktiske kommersielle resultater er det å foretrekke å ha så mye kim i suspensjonen i kjelen under tilførselen som mulig, så lenge suspensjonen eller produktet ikke påvirkes skadelig. Når der er et overskudd av kim vil dette resultere i dårlig omrøring, og i ekstreme tilfeller kan separering av kimen fra den vandige fase iakttas. Vanligvis inneholder kimen 30-40 vekt% av satsen i kjelen, mens resten er den vandige fase. For å bibeholde et høyt forhold mellom organisk (kim og monomermateriale) og vann, kan det være nødvendig å tilsette vann mens det samtidig tilføres frisk monomer. Når det anvendes en emulsjon kan balansen mellom organisk og vann bibeholdes ved hjelp av emulsjonens sammensetning. En emulsjonmonomerkonsentrasjon så høy som 60% er mulig, men en noe lavere mengde, såsom 50-55%, er mer ønskelig for en stabil suspensjon.

Emulsjonsmating kan gi følgende fordeler:

- (a) god regulering av fordeling av monomermateriale (homogenitet)
- (b) bedre fysikalsk kontakt mellom monomermateriale og kim
- (c) mindre kraftbehov for omrøring
- (d) bedre kinetikk ved opptaking (svelling).

Selv om homogen partikkelstørrelse i sluttkopolymerproduktet vanligvis er ønskelig, er det ikke et vesentlig krav for et egnet ionebytterprodukt i alle situasjoner. Følgelig er det mulig å starte fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen under anvendelse av et kimprodukt som har en vidt partikkelstørrelsesfordeling, og likevel oppnå et resulterende produkt som har liknende spredning av partikkelstørrelser, selv om kanskje noe videre enn den opprinnelige kim. Forsikting av kimpartiklene bevirker en homogenitet i sluttproduktstørrelsene som hittil ikke har vært oppnåelig direkte med satsen i kjelen, og følgelig er det en meget stor fordel som eventuelt kan oppnås ved hjelp av den foreliggende oppfinnelse.

Tabellen nedenfor angir spesifikke eksempler på veksten

av kimpartikler ved anvendelse av forhold mellom monomermateriale og kim på 4:1. Kopolymerperler ble sulfonert til dannelsen av kationbytterharpikser med ytterligere økning av størrelse som følge av innføringen av sulfonatgruppen. Kimpartiklene var stort sett runde og de angitte størrelser er perlenes diameter, i μm .

Tabell II

Kimstørrelse, μm (mesh)*)	Ekspandert volum (4x) Kopolymerstørrelse μm (mesh)*)	Størrelse på sulfonert produkt μm (mesh)*)
840 (20)	1.400 (14)	2.000 (10)
590 (30)	1.000 (18)	1.450 (14)
420 (40)	720 (25)	1.000 (18)
300 (50)	500 (35)	720 (25)
210 (70)	360 (45)	520 (35)
150 (100)	250 (60)	360 (45)
75 (200)	125 (120)	180 (80)

*) US-standard-siktstørrelse.

Tabell II ovenfor viser det størrelsesområde som vil bli mest typisk benyttet i kimpolymerisasjonen ifølge oppfinnelsen. Mindre partikkelstørrelser og partikler med større størrelser kan også benyttes som kim med resulterende størrelse på ekspandert kopolymer og harpiks.

Ved de anvendelser hvor homogenitet i det ferdige ionebytterharpiksprodukt ikke er essensielt, kan det være mulig å fremstille kimpartiklene og sluttproduktet i en serie trinn som utføres i samme polymerisasjonskjel. I en slik trinnvis vekstprosess kan en monomerblanding som inneholder tverrbindingsmidlet først anbringes i kjelen, dispergeres til dråper ved omrøring og polymeriseres, hvorved bare en del av kjelens kapasitet utnyttes. Deretter, etter betydelig polymerisasjon av kimpartiklene, kan ytterligere monomer tilføres til kjelen og absorberes av kimen. På grunn av at kimen ikke er siktet for å fjerne findelte partikler og for store partikler, har sluttproduktet fra kjelen en vidt partikkelstørrelsesfordeling.

For ytterligere å illustrere kimekspansjonen ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen henvises det til fig. 1, som er et

diagram som viser partikkelstørrelsesfordelingen for en typisk kim før ekspansjon og etter absorpsjon av monomer og polymerisasjon. Diagrammet er en kvalitativ, skjematisk gjengivelse av den relative hyppighet av partikkelstørrelser i det angitte område, bestemt ved flere gangers sikting av kimperlene og de ekspanderte kimpolymerperler og inntegning av de relative vektprosentandeler. Data for kurvene ble frembrakt fra en suspensjonsfremstilt kim som hadde en normal partikkelstørrelsesfordeling med innhold av findelte og meget store partikler.

Som ventet for kimer fremstilt i en satssuspensjon, angir fordelingskurvene i fig. 1 en klokkefordeling. Ved ekspansjon av kimen ble det en forskyvning av klokken mot større partikkelstørrelser, og klokken ble bredere. I dette spesielle tilfelle var forholdet mellom monomermateriale og kim 4:1 etter vekt, hvorav det beregnes en økning av perlens diameter med ca. 1,7 ganger den opprinnelige perlediameter. Dette forklarer hvorfor kurven blir bredere ved ekspansjon. Bortsett fra et videre partikkelstørrelsesområde følger kurven for ekspandert kim den generelle kontur til kimkurven, også med utbuingen i hver ende, noe som angir nærvær av store og små størrelser.

I visse ionebytterharpiksprosesser er bekvemmeligheten med homogene partikkelstørrelser fremstilt direkte i kjelen meget vesentlig. F.eks. har i kromatografisk sukkerseparering kjente harpikser vært meget kostbare i fremstilling på grunn av det store tap av utbytte på grunn av sikting av kopolymeren for å tilfredsstille den nødvendige smale partikkelstørrelsesfordeling (et område på 200-500 μm i forhold til et område på 200-1.000 μm som er typisk ved satsvis fremstilling). Reguleringen til smal partikkelstørrelse som kan oppnås i kimprosessen minsker omkostningene for spesialharpikser av ovennevnte type vesentlig, noe som resulterer i en markedsmessig fordel.

Kanskje er den viktigste fordel som kan oppnås ved å benytte den foreliggende oppfinnelse særlig gode fysikalske egenskaper for kopolymermellomproduktene og de resulterende ionebytterharpikser og adsorpsjonsmidler. Det er ifølge den foreliggende oppfinnelse oppnådd produkter som i forhold til kjente produkter har (1) større mekanisk styrke, (2) økt bestandighet mot svellingstrykk utøvet inne i perlen under den cykliske syre/basetest (osmotisk sjokk), (3) større bestandighet mot ytre krefter, såsom vekt av harpikssøylesjiktet, samt (4) høy fluidum-

strømningsevne (kondensat-poleringsanvendelser etc.). Det er oppstilt den teori at kopolymermorfologi spiller en viktig rolle for fysikalsk stabilitet av de resulterende ionebytterprodukter. Generelt fører den høye DVB-reaktivitet, i forhold til styren, til meget homogen polymerstruktur ved vanlig satsvis polymerisasjon. De utførelsesformer av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen som fører til mer homogen polymerstruktur (mer jevn fordeling av plasseringen av fornetningsstedene) antas å bedre den kjemiske og mekaniske stabilitet hos de resulterende ionebytterprodukter. Den gradvise tilsetning av monomeren under hele polymerisasjonen i kimprosessen opphever virkningene av DVB-reaktivitet på polymerheterogenitet.

Den forbedrede produktstabilitet er blitt vist ved visuell iakttagelse av prosentandelen av perfekte perler etter tilført funksjonalitet av kopolymeren og ved standard laboratorietester, såsom syre-basesyklus-testen (mikrosyklus-testen) og Chatillon-testen vedrørende harpikssprøhet. Disse laboratorietester er forklart i detalj nedenfor.

Syre-basesyklus-test (mikrosyklus-test)

Mikrosyklus-testen er utformet for å simulere, ved akselerert tidsskala, forholdene som harpiksen vil bli anvendt under. Disse studier utføres over et tidsrom på noen få dager istedenfor måneder eller år som er typisk for feltbetingelser. Gjentatte påkjennings-regenereringssykluser utføres på harpiksen med forutbestemte intervaller i et helautomatisk apparat.

Harpiksen som skal testes siktes og undersøkes under et mikroskop når det gjelder utseende før mikrosyklus-testen: fire forskjellige synsfelter av et enkelsjikt av perler iakttas, og gjennomsnittsresultatet for hver av de følgende registreres:

- (a) % perfekte perler
- (b) % knuste perler
- (c) % splintrede/istykkerslåtte perler.

En liten andel av den siktede harpiks (0,5 ml) anbringes i et sintret glassfilterrør slik at et enkeltlag av perler dannes i røret. Denne lille mengde harpikspersler sikrer god kontakt mellom løsning og harpiks og total omdannelse av harpiksen i hvert trinn. Løsningen som ble anvendt for påkjenning og regenerering fremstilles på forhånd og lagres i 50 liters beholdere.

Løsningene som ble anvendt for anion- og kationharpikksene er beskrevet nedenfor:

<u>Harpikstype</u>	<u>Påkjennings- løsning</u>	<u>Regenererings- løsning</u>
Anion	0,25 N H_2SO_4 /HCl	1,0 N NaOH
Kation	0,5 N NaOH	1,0 N HCl

I et typisk forsøk tilsettes 100-200 ml påkjenningsløsning dråpevis til harpiksprøven i løpet av 10 minutter, etterfulgt av fjerning av det meste av løsningen under svakt vakuum, vasking med avionisert vann etterfulgt av svakt vakuum og dråpevis tilsetning av regenereringsløsning i løpet av 10 minutter etterfulgt av fjerning av det meste av regenereringsløsningen under svakt vakuum og vasking med vann. Fullføring av nevnte prosess representerer en påkjennings-regenereringssyklus og tar ca. 30 minutter. Fullstendig automatisering muliggjør fullføring av 100 sykluser i løpet av ca. 48 timer. Etter fullføring av 100 sykluser (anion 250 sykluser), uttas harpiksen og inspiseres mikroskopisk når det gjelder utseende. Minskningen i antall prosent innhold av perfekte perler registreres som nedbrytning.

Chatillon-testen vedrørende harpikssprøhet

Chatillon-testen er navnet på et apparat fremstilt av John Chatillon and Sons, New York, N.Y. og konstruert for måling av harpikssprøhet. Dette instrument (modell LTCM, Gauge DPP-2,5 kg) måler kraften i g som er nødvendig for å knuse eller splintre en harpiksperle når denne er anbrakt mellom to parallelle plater. Platene bringes gradvis sammen med en jevn hastighet inntil harpiks-knusepunktet er nådd. Formålet med denne test er å simulere de friksjons- og trykkrefter som utøves på individuelle harpiksperler under aktuelle anvendelsesbetingelser.

Spesifikasjoner for testing omfatter omdannelse av harpiksen til egnet form (hydrogen eller natrium for testede kationharpikser og kloridform for testede anionharpikser) ifølge kjente standard metoder. Den omdannede harpiks siktes og tillates deretter å hydratisere fullstendig i avionisert vann i minst 15 minutter før testing. Aktuell testing utføres på en eneste harpiksperle (dekket med en liten dråpe vann) i Chatillon-instrumentet under anvendelse av den praktisk laveste senkningshastighet for knuse-

platen. De individuelle splintringskrefter registreres på instrumentet i g pr. perle, og resultatene angis som et gjennomsnitt (minst 20 perler, typisk 30 perler), en standard avvikelse, et 95% tillitsintervall samt prosentandel perler som tilfredsstillende en minstesprøhets-standard.

Fremstilt i overensstemmelse med foretrukne parametre ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse kan det oppnås en ionebytterkopolymer som har usedvanlig høy fysikalsk stabilitet etter bibrakt funksjonalitet. Overraskende og i motsetning til tidligere antagelser viser de foretrukne kopolymerperler seg å være under høy spenning, men likevel av utmerket kvalitet. Kopolymerperlenes høye spenning kan iakttas under polarisert lys i et optisk mikroskop ved testmetoden for dobbeltbrytning som er beskrevet i US-patentskrift 4.192.921, hvorved et malteserkors eller en variant av dette typisk iakttas i harpiksdeformasjons-dobbeltbrytningsmønstrene og angir sfærisk symmetrisk spenningsorientering. Bredden og skarpheten av armene i malteserkorset gir en kvalitativ, noen ganger kvantitativ, angivelse av deformasjon, hvorved skarpere, smalere armer angir høyere spenning, særlig sammen med lyse områder mellom armene. Et ytterligere, uvanlig kjennetegn for de foretrukne kopolymerer fremstilt ifølge oppfinnelsen er ujevn svelling i et svellingsløsningsmiddel, dvs. at de i begynnelsen sveller hurtig når de anbringes i et svellingsløsningsmiddel, deretter avtar (eller stopper) svellingshastigheten, og senere begynner de å svelle med en hurtig hastighet inntil svellingen er fullstendig. Kopolymerer som fremstilles på kjent måte sveller vanligvis jevnt inntil svellingen er fullstendig.

Den unike, ujevne eller tottrinns-svellingshastighet for gelkopolymerer fremstilt ifølge den foreliggende oppfinnelse er vist i fig. 2, som er et diagram av prosent kopolymersvelling i et løsningsmiddel til punktet med maksimal svelling (100% = 1,7 ganger opprinnelig volum). Volumøkningene ble bestemt med en kopolymerprøve pakket i et rør med 10 mm diameter og 113 mm høyde. Prøven ble neddykket i det valgte løsningsmiddel og holdt i et vannbad ved 25°C med hyppig omrøring for fjerning av luftbobler. Kopolymerens høyde i røret ble bestemt periodisk og angitt som forholdet mellom iakttatt høyde og opprinnelig høyde. De iakttatte data for svelling av en kopolymer fremstilt ifølge den foreliggende kimpusprosess (styren/6,6% DVB) er inntegnet i

fig. 2 (angitt som "kim"). En kontrollprøve (styren/8,0% DVB) fremstilt ifølge konvensjonell satsvis metode ble utsatt for samme løsningsmiddel, og data inntegnet i fig. 2 (angitt som "kontroll"). Den ujevne svelling av kimpartiklene sees lett når log-tid (istedenfor tid) inntegnes mot prosent svelling.

Fig. 2 viser at ved svelling i toluen er der dramatiske forskjeller i kinetiske data mellom konvensjonelle (kjente) kopolymerer og kopolymerene ifølge oppfinnelsen. I løsningsmidler sveller kimpartiklene hurtig til ca. 50% av deres totale svellingskapasitet i løpet av mindre enn en time. Som sammenlikning krever konvensjonelle kopolymerer et mye lengre tidsrom for å nå samme 50%-nivå. Denne iakttagelse kan indikere at det effektive fornetningsnivå i den ytre struktur av kimpartiklene er lavere enn den som finnes i konvensjonelle styrenharpikser (8% DVB). Mikroskopisk undersøkelse viser dessuten at kopolymerene som er avledet fra kimer sveller på vanlig måte, dvs. at partiklene oppviser et løsningsmiddelsvelt ytre overtrekk og en usvelt kjerne. Den usvelte kjerne er synlig under mikroskopet under hele induksjons- (relaksasjons) perioden hvor det foregår lite svelling (horisontal del av kimkurven). Avhengig av det anvendte løsningsmiddel varer induksjonsperioden vanligvis 1-6 timer ved romtemperatur.

Andre kopolymerer fremstilt ved kimprosessen ifølge oppfinnelsen, såsom akrylharpiksene, viser også totrinns-svellingsfenomenet. Men med mer effektive løsningsmidler, f.eks. diklorometan (CH_2Cl_2) foregår det hurtigere svelling som fører til mindre utpreget induksjonsperiode ved svellingen av kopolymerene avledet fra kimen. Konvensjonelle harpikser med forskjellige sammensetninger fremstilt ved satsvis prosess i kjel oppviser alle langsom innledende svelling, etterfulgt av kontinuerlig svelling, uten induksjonsperiode, inntil de er fullstendig svelt. "Kontrollen" i fig. 2 er typisk for de konvensjonelle harpikser.

Det antas at totrinns-svellingen av den foretrukne kopolymer og den tilsynelatende spenning i selve kopolymerperlen skyldes et interpenetrerende, sammenflokke polymernettverk dannet inne i en svelt kimpartikkel som selv er et separat polymernettverk. Det antas således, selv om man ikke ønsker å være bundet til de gitte teoretiske forklaringer, at den foreliggende foretrukne fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen kan omfatte utvidelse av kimen slik at det dannes åpninger som det andre polymernett-

verk trenger inn i, istedenfor en mindre foretrukket overtrekk/kjernestruktur. Overtrekk/kjernestrukturen kan dannes i kopolymerperler og tegn på dette kan sees i dobbeltbrytningsmønstrene som viser to klare malteserkors, hvor det ene er overlappet på og inne i det annet, inne i en eneste perle. Tilsynelatende er en mer fornettete kim ikke i stand til å swelle tilstrekkelig til å absorbere den væskeformete monomer, og følgelig dannes det en andre perle som omslutter kimen. Ved å anvende de svakt fornettede kimpartikler ifølge den foreliggende oppfinnelse antas det imidlertid at der er tilstrekkelig fleksibilitet hos polymeren til å muliggjøre enten jevn utvidelse eller nominell overtrekks/kjernestruktur.

I de etterfølgende eksempler belyses fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen med kopolymerer fremstilt og tilført funksjonalitet i overensstemmelse med de etterfølgende generelle fremgangsmåter både til kopolymerfremstilling og tilførsel av funksjonalitet (sulfonering/kation, aminering/anion). Arbeidsbetingelsene for kopolymerfremstillingsmetodene og de kjemiske og fysikalske egenskaper for de funksjonelle harpikser fremstilt av kopolymeren er angitt i tabell III.

Polymerfremstilling

Kopolymerene ble fremstilt i 1,5-2,0 l harpikskjeler (6-8 tverrstenger med turbinskovler) ved 300-400 omdr./min. Den foretrukne kimsats og en del av vann/emulgeringsmiddelsatsen ble anbrakt i reaktoren og oppvarmet til reaksjonstemperatur (75-90°C) under omrøring. Den initierte monomerblanding ble emulgert, omrørt om nødvendig, og tilført under overflaten i løpet av et tidsrom på 3-5 timer. Etter fullføring av monomertilsetningen ble reaksjonsblandingen holdt på nevnte temperatur i 30-60 minutter og deretter oppvarmet til 95°C som en avslutning på 1-2 timer. Kopolymerperlene ble deretter vasket og lufttørket før innføring av funksjonalitet.

Råmaterialsatser (typiske)

Utgangssuspensjon

Avionisert H ₂ O	210 g
"Triton QS-44" (10% aktiv)*	10 g
Kim (siktet/preformet)	64 g

Monomerblanding (typisk)

Avionisert H ₂ O	150 g
"Triton QS-44" (10% aktiv)*)	20 g
Styrenmonomer	218 g
DVB-monomer (55% aktiv)	38 g
Benzoylperoksyd (initiator/BPO)	1,8 g

*) pH regulert til 7,0-7,5/"Triton QS-44" er et overflateaktivt stoff.

Sulfonering (kationbytter)

Den lufttørkede kopolymer ble sulfonert i en 1-liters 3-hals rundkolbe utstyrt med røreverk, dråpetrakt, kondensator og termometer. Varme ble tilført ved hjelp av en varmekappe og regulert ved hjelp av et Thermowatch-kolbeløfterapparat. Svovelsyre ble først innført, etterfulgt av kopolymeren, deretter etylendiklorid. Blandingen ble oppvarmet til 130°C i løpet av en tre-timers periode under omrøring. Etter å ha vært holdt på 130°C i en time ble blandingen avkjølt til 120°C, og vann ble tilsatt med en slik hastighet at temperaturen i hovedmassen ble holdt under 125°C. Vann ble deretter tilsatt hurtig under omrøring avbrutt av uttaing ved hjelp av hevert for å fjerne oppbygging av vaskevasker inntil vaskingene var klare. Den hydratiserte harpiks ble deretter nøytralisert med 50 prosentig kaustisk middel tilsatt i løpet av 30 minutter, etterfulgt av 30 minutters omrøring. Harpiksen ble satsvis vasket for fjerning av overskudd av kaustisk middel og fikk renne av seg for fjerning av overskudd av vann.

Råmaterialsats (typisk)

H ₂ SO ₄ (96%)	505 g
Kopolymer (lufttørket)	100 g
Etylendiklorid (EDC)	35 g
H ₂ O	
(a) hydratisering	1500-2000 g
(b) nøytralisering	1000-1500 g
50% NaOH	100 g

Klormetylering

1 mol kopolymer ble sveltet i 4 mol klormetylmetyleter (CME),

og deretter ble en løsning av 0,6-0,8 mol AlCl_3 i 75 ml CME tilsatt til den omrørte blanding i løpet av 2-4 timer under kjøling for å holde 20°C . Blandingen ble deretter holdt på $20-25^\circ\text{C}$ i 2-4 timer etter tilsetningen av AlCl_3 . Overskuddet av klormetylmetyleter ble deretter dekomponert ved tilsetning av vann mens temperaturen ble holdt under 25°C

Aminering (anionbytter)

1 mol klormetylert mellomprodukt ble oppslemmet i vann, og blandingen ble gjort basisk (pH over 13) med 50 prosentig NaOH. 1,5 mol vannfritt trimetylamin, TMA, ble deretter tilsatt gjennom et gassdispersjonsrør i løpet av 1-2 timer under kjøling for å opprettholde $0-5^\circ\text{C}$. Etter at TMA-tilsetningen var fullført ble blandingen holdt nær romtemperatur i 8-12 timer, etterfulgt av oppvarming til 100°C for fjerning av overskudd av TMA. Harpiksen ble deretter vasket med vann og isolert for analyse.

I tabell III nedenfor er det angitt et antall eksempler utført ved de ovennevnte metoder: forskjellige områder for forhold mellom monomermateriale og kim, konsentrasjon av kimtverrbindingsmiddel (DVB), konsentrasjon av monomerblandingtverrbindingsmiddel (DVB), kimstørrelse, reaksjonstemperatur, initiatorkonsentrasjon og tilsetningstid er angitt. Prøver med en stjerne angir at emulgert monomerblanding ble anvendt, i andre tilfeller ble monomerblanding tilsatt ren.

Tabell III

Fremgangsmåte for kopolymerfremstilling/fysikalske/kjemiske egenskaper for de fremstilte harpikser

Eksempel nr.	Kopolymerdata					Data for ionebytterharpiksprodukt						
	Vektforhold monomer- iale/kim	Kim DVB (%)	Tverr- bindings- i monomer (% DVB)	Kim- stør- relse (mesh)	Poly- merisa- sjons- temp. °C	Ini- tia- tor (BPO) Kons. (%)	Tilset- ning av monomer- materiale, h	Sprø- het (H)	% Tørr- stoff (H)	Kapa- sitet, mekv./ g	Utse- ende, % PB tet**)	Syklisk (% sam- menbrudd)
2	80/20	1,0	4,7	-70+200	85	0,5	3,1	-	35,0	5,33	100	-
3	80/20	1,0	6,0	-70+120	85	0,7	3,0	-	40,1	5,12	98	-
4	80/20	1,0	7,3	-40+120	85	0,4	3,5	1210	48,7	5,41	95	2
5	80/20	1,0	7,3	-40+120	87	0,6	3,0	880	46,7	4,94	98	-
6	80/20	1,0	7,5	-40+120	86	0,2	4,0	1695	44,0	5,37	99	-
7	80/20	1,0	7,5	-40+120	90	0,2	4,0	1750	45,4	5,50	93	-
8	80/20	1,0	8,0	-45+70	83	0,55	3,0	-	44,0	5,32	98	1
9	80/20	1,0	8,0	-35+40	85	0,4	3,5	-	43,0	4,93	97	1
10	80/20	1,0	8,0	-45+70	85	0,7	3,0	1228	46,0	5,35	98	1
11	80/20	1,0	8,0	-45+70	85	0,7	3,0	1355	45,2	5,23	98	0
12	80/20	1,0	8,0	-35+45	85	0,7	3,0	-	47,5	5,17	94	0
13	80/20	1,0	8,0	-40+120	86	0,4	3,5	1022	45,8	4,92	99	2
14	80/20	1,0	8,0	-45+70	87	0,55	3,0	-	46,9	5,18	98	1
15	80/20	1,0	8,5	-40+120	87	0,3	4,0	1570	50,7	5,28	96	2
16	80/20	1,0	8,5	-40+120	87	0,4	4,8	700	51,4	5,04	94	2
17	80/20	1,0	8,5	-40+120	90	0,4	3,5	550	51,8	4,91	93	4
18	80/20	1,0	10,0	-40+120	81	0,4	3,5	1150	46,7	5,33	99	1
19	80/20	1,0	10,0	-60+100	85	0,5	3,0	-	42,3	5,47	95	-
20	80/20	1,0	11,0	-40+120	85	0,7	3,0	1749	54,6	5,01	96	0
21	80/20	1,0	11,0	-35+45	85	0,7	3,0	-	49,9	5,23	98	0

Tabell III (forts.)
Fremgangsmåte for kopolymerfremstilling/fysikalske/kjemiske egenskaper for de fremstilte harpikser

Kopolymerdata					Data for ionebytterharpiksprodukt							
Eksempel nr.	Vektforhold monomerale/kim	Kim DVB (%)	Tverrbindinger i monomer (% DVB)	Kimstørrelse (mesh)	Polymerisasjonstemp. °C	Initiator (BPO) Kons. (%)	Tilsetning av monomerale h	Sprøhet, g/perle*	% Tørrstoff (H)	Kapasitet, mekv./g	Utseende, ende, % PB tet**)	Syklisk stabilitet, (% sammenbrudd)
22	85/15	1,0	7,0	-40+60	85	0,7	3,1	920	45,4	5,10	90	1
23	85/15	1,0	8,0	-40+100	85	1,0	3,0	-	49,3	5,11	93	-
24	85/15	1,0	8,0	-60+100	90	0,5	3,0	1234	40,7	5,25	96	9
25	85/15	1,25	7,0	-40+50	80	0,5	3,0	-	39,2	5,29	90	10
26	85/15	1,5	5,0	-45+50	80	0,5	3,0	966	43,6	5,17	87	13
27	85/15	1,5	5,5	-40+50	80	0,5	3,0	-	39,7	-	95	5
28	90/10	1,0	8,0	-45+60	85	0,5	2,7	-	47,9	5,09	45	0
29 (Anionharpiks)	80/20	1,0	5,0	-45+60	85	0,5	2,0	1249	51,0	3,72	96	6
Kontroll (typisk anionisk)	-	-	-	-	-	-	-	200-400	(Cl) (46-52)	(3,9-4,2)	90-95	10-30
Kontroll (typisk kationisk)	-	-	-	-	-	-	-	500-1000	46-50	4,9-5,3	70-95	10-30

*) = Chatillon-test

**) = Mikrocyklustest

Ved å følge den generelle fremgangsmåte og anvende apparatet som er beskrevet ovenfor under kopolymerfremstilling, ble det fremstilt et antall etylenkopolymerer og blandete styren/etylenkopolymerer. På grunn av at monomerene som ble anvendt til fremstilling av etylenkopolymerene vanligvis er vannløselige, anvendes polymerisasjonsinhibitorer, såsom NaNO_2 , i den vandige fase. Den høye vannløselighet av visse monomerer kan også hindre anvendelsen av et emulgert materiale, og den foretrukne fremgangsmåte er å tilføre væskeformete styrenmonomerer. Sammensetningen av kimen, monomerene og katalysatoren sammen med tilførselshastigheten og polymerisasjonsbetingelsene for forskjellige eksempler på polymerisasjoner er angitt i den etterfølgende tabell IV.

Tabell IV

Eksempel nr.	Etylenkopolymerer					Kinsamsenstning ⁵⁾ , vektforhold	Monomerblending ^{4,5)} vektforhold
	Forhold monomer/ kim	Kim DVB, %	Monomer- blanding % DVB	Kinstør- relse, mesh	Tilsetningstid, h		
30 ¹⁾	80/20	1,0	6,0	-60+100	3,0	99/1 P(St/DVB)	89/6/5 (MA/DVB/EVB)
31 ²⁾	80/20	1,0	6,0	-40+60	2,0	49/49/1/1 P(MA/MMA/DVB/EVB)	87/6/5/2 (MA/DVB/EVB/DEGDVE)
32 ²⁾	80/20	1,0	6,0	-40+60	2,0	98/1/1 P(MMA/DVB/EVB)	87/6/5/2 (MA/DVB/EVB/DEGDVE)
33 ³⁾	80/20	1,0	6,0	-40+60	2,0	49/49/1/1 P(MA/MMA/DVB/EVB)	89/6/5 (MA/DVB/EVB)
34 ³⁾	80/20	1,0	6,0	-40+60	2,0	98/1/1 P(MMA/DVB/EVB)	89/6/5 (MA/DVB/EVB)

Anm.: I alle tilfeller ble monomerblandingen tilsatt ren, dvs. ingen emulgering.

- 1) Den vandige fase i kjelen inneholdt 1% "Triton QS-44", regnet av monomeren, og 750 ppm NaNO₂ (regnet av monomeren).
- 2) Den vandige fase i kjelen inneholdt 1,2% trikalsiumfosfat, regnet av monomeren, 0,6% gelatin, regnet av monomeren, ble tilsatt etter fullført tilsetning av monomer.
- 3) Den vandige fase inneholdt 1% trikalsiumfosfat og 0,5% "Padmac A", regnet av monomeren, 0,4% gelatin ble tilsatt etter fullført tilsetning av monomer.
- 4) Polymerisasjon utført under anvendelse av 1% laurylperoksyd (initiator) ved 65°C.
- 5) "St" = styren, "DVB" = divinylbenzen, "MA" = metylakrylat, "MMA" = metylmetakrylat, "EVB" = etylvinylbenzen, "DEGDVE" = dietylenglykoldivinyleter.

Eksempler 35-39

Disse viser fremstillingen av makronettformete (porøse) kopolymerer og adsorpsjonsmidler ifølge oppfinnelsen. I dette tilfelle var kim- og monomermaterialene alle styrenisk (dvs. styren og DVB). I eksempel 35 ble 1% fornettede makronettformete kimpartikler anvendt, mens 0,1-0,5% fornettede, gelformete kimpartikler ble anvendt i eksemplene 36-39. Porøsitet ble fremmet ved anvendelse av løsningsmiddel (MIBC) for å bevirke faseseparering av de absorberte monomerer på i og for seg kjent måte. I eksemplene var det faseutvidende løsningsmiddel tilsatt til reaktoren sammen med kimen og en del av vann/emulgeringsmiddelsatsen, mens det faseutvidende løsningsmiddel i eksemplene 36 og 37 ble tilsatt til reaktoren sammen med monomerblandingen.

Kopolymerene ble fremstilt i en 4-halset, 2,0 liter kjel med rund bunn, utstyrt med et nitrogeninnløp, termometer, tilbakeløpskjøler og omrører av rustfritt stål som arbeidet med 300 omdr./min. I eksemplene 35, 38 og 39 ble de preformete kimpartikler, en del av vann/emulgeringsmiddelsatsen og det faseutvidende løsningsmiddel (MIBC) tilsatt til kjelreaktoren og oppvarmet til reaksjonstemperatur (85°C) under tilførsel av nitrogen og omrøring etter behov. Den initierte styrenmonomerblanding ble emulgert og matet til kjelreaktoren i løpet av ca. 3 timer. Etter fullføring av tilførselen av monomer, ble reaksjonsblandingen holdt på nevnte temperatur i fra 4 til 5 timer (5 timer i eksempel 35, 4 timer i eksemplene 38 og 39), hvorefter den fikk kjølnes. Det faseutvidende løsningsmiddel (MIBC) ble deretter avdestillert fra kopolymeren, og produktet ble vasket med vann og tørket, hvorved det ble oppnådd opake perler.

I eksemplene 36 og 37 ble de preformete, gelformete kimpartikler og en del av vann/emulgeringsmiddelsatsen anbrakt i kjelreaktoren og oppvarmet til reaksjonstemperatur (85°C) under tilførsel av nitrogen og omrøring etter behov. Den initierte monomerblanding og det faseutvidende løsningsmiddel (MIBC) ble emulgert og matet til reaktoren i løpet av ca. 3 timer. Etter fullføring av monomertilførselen, ble reaksjonsblandingen holdt på nevnte temperatur i fra 4 til 6 timer (6 timer i eksempel 36 og 4 timer i eksempel 37), hvorefter den fikk kjølnes. Det faseutvidende løsningsmiddel (MIBC) ble deretter avdestillert fra kopolymeren, og produktet ble vasket med vann og tørket, hvor-

165444

34

ved det ble oppnådd opake perler. Vaskevannet i eksemplene 35-39 var hvitt, noe som antydte at en ukjent mengde emulsjonspolymer var dannet. Prosessbetingelsene, porøsitet og overflateareal for sluttproduktene er angitt i tabell V nedenfor.

Tabell V

Makronettformete kopolymerer (styrenisk)

Eksempel nr.	Forhold monomer/ kim	Kim DVB %	Monomer- blanding DVB (%)	Reak- sjons- temp. °C	BPO- kons., %	Tilset- nings- tid, h	Kjel	Monomer- blanding	Kons., % mono- mer	Porgsitet (cm ³ /g)	Overflate- areal (m ² /g)
35	80/20	1,0 ¹⁾	8,0	85	0,5	2,8	MIBC ²⁾	-	66	0,44	20
36	80/20	0,5	8,0	85	0,25	3,0	-	MIBC	66	0,11	5,0
37	80/20	0,1	25	85	0,5	3,2	-	MIBC	66	0,65	33
38	80/20	0,1	54,5	85	0,5	3,25	MIBC	-	66	0,68	133
39	80/20	0,1	80,4	85	0,5	2,8	MIBC	-	66	0,60	83

1) Kimen ble fremstilt med MIBC (100% regnet av monomeren)

2) MIBC = metylisobutylkarbinol.

165444

P A T E N T K R A V.

1. Fornettete, kopolymerperler som er egnet for anvendelse som et polymert adsorpsjonsmiddel og/eller, etter innføring av funksjonalitet, som ionebytterharpiks, og er dannet på basis av monomerer av styreniske eller alifatisketyleniske forbindelser, k a r a k t e r i s e r t v e d at perlene oppviser en flertrinns svelling i et svellingsløsningsmiddel og under polarisert lys har et dobbeltbrytningsmønster som er kjennetegnende for høy spenning i perlene, og at perlene er fremstilt ved

a) at det dannes en omrørt vandig suspensjon av polymeriserte, svakt fornettede kimpartikler med en hovedandel av styreniske eller alifatisketylenisk umettede enheter i fravær av en slik mengde beskyttelseskolloid som ville hindre absorpsjon av monomer i kimpartiklene,

b) at det til de suspenderte kimpartikler tilføres under polymerisasjonsbetingelser monomer bestående av (i) 0-98 vekt% monoetylenisk umettet styrenisk og/eller alifatisketylenisk monomer og (ii) 2-100 vekt% polyetylenisk umettet styrenisk og/eller alifatisketylenisk fornetningsmonomer, hvorved suspensjonsbetingelser, tilførelses hastighet og polymerisasjonshastighet balanseres for å eliminere eller minimalisere partikkelagglomering inntil kimpartiklene har sveltet til ønsket størrelse ved absorpsjon av monomeren eller monomerblandingen,

c) at polymerisasjonen av de svelte kimpartikler fortsettes for å danne kopolymerpartiklene, samt

d) at kopolymerpartiklene på i og for seg kjent måte fraskilles fra det vandige suspensjonsmedium.

2. Kopolymerperler i samsvar med krav 1, hvor svellingsløsningsmidlet er toluen, k a r a k t e r i s e r t v e d at dobbeltbrytningsmønsteret er et malteserkors.

3. Kopolymerperler i samsvar med krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerperlene er fornettede styrenkopolymerperler.

4. Kopolymerperler i samsvar med et av kravene 1-3, k a r - a k t e r i s e r t v e d at de er bibrakt funksjonalitet ved innføring av ionebyttergrupper, slik at perlene er anvendbare som ionebytterharpiks.

5. Fremgangsmåte til fremstilling av kopolymerperlene ifølge et av kravene 1-4, som er egnet for anvendelse som et polymert adsorpsjonsmiddel og/eller, eventuelt etter innføring av funksjonalitet, som ionebytterharpiks som er i stand til å motstå trykk som oppstår ved svelling, k a r a k t e r i s e r t v e d

a) at det dannes en omrørt vandig suspensjon av polymeriserte, svakt fornettede kimpartikler med en hovedandel av styreniske eller alifatisketylenisk umettede enheter i fravær av en slik mengde beskyttelseskolloid som ville hindre absorpsjon av monomer i kimpartiklene,

b) at det til de suspenderte kimpartikler tilføres under polymerisasjonsbetingelser monomer bestående av (i) 0-98 vekt% monoetylenisk umettet styrenisk og/eller alifatisketylenisk monomer og (ii) 2-100 vekt% polyetylenisk umettet styrenisk og/eller alifatisketylenisk fornetningsmonomer, hvorved suspensjonsbetingelser, tilførelsesshastighet og polymerisasjonshastighet balanceres for å eliminere eller minimalisere partikkelagglomering inntil kimpartiklene har sveltet til ønsket størrelse ved absorpsjon av monomeren eller monomerblandingen,

c) at polymerisasjonen av de svelte kimpartikler fortsettes for å danne kopolymerpartiklene, samt

d) at kopolymerpartiklene på i og for seg kjent måte fraskilles fra det vandige suspensjonsmedium.

6. Fremgangsmåte i samsvar med krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som styrenmonomer i kimpartikkelen og/eller monomermaterialet anvendes styren, etylvinylbenzen, vinyltoluen, metylstyren, vinylbenzylklorid, kjernehalogenerte styren-derivater og/eller heterocykliske aromater, særlig vinylpyridin og/eller alkylsubstituerte vinylpyridiner, og at det som den alifatisketyleniske monomer i kimpartikkelen og/eller monomermaterialet anvendes akryl- og/eller metakrylsyre, alkylester, amider, nitril, vinylhalogenider og/eller vinylacetat.

7. Fremgangsmåte i samsvar med krav 5 eller 6, k a r a k - t e r i s e r t v e d at det både i kimpartikkelen og i monomermaterialet anvendes alifatisketyleniske eller styreniske monomerer.

8. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 5-7, k a r - a k t e r i s e r t v e d at det som kimpartikler anvendes fornettet polystyren, og at monomeren i monomermaterialet omfatter en blanding av styren og divinylbenzen, fortrinnsvis inneholdende 80-98 vekt% styren.

9. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 5-8, k a r - a k t e r i s e r t v e d at det anvendes kimpartikler med en slik grad av svak fornetning at partiklene inneholder 0,1-5%, fortrinnsvis 0,1-3%, helst 0,1-1 vekt% tverrbindingseenheter.

10. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 5-9, k a r - a k t e r i s e r t v e d at det anvendes kimpartikler som inneholder 0,5-1 vekt% tverrbindingseenheter.

11. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 5-10, k a r - a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et vektforhold på 2-10:1 mellom monomermaterialet i trinn b) og kimpartiklene som monomeren tilføres til.

12. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 5-11, k a r - a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonen utføres i nærvær av en slik mengde organisk materiale som er i stand til å bevirke faseseparering av den polymeriserende monomer i en slik grad at det dannes en stort sett makronettformet kopolymer.

13. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 5-12, k a r - a k t e r i s e r t v e d at tilsetningen av monomeren til de suspenderte kimpartikler utføres i løpet av et tidsrom på 2-5 timer.

14. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 5-13, k a r - a k t e r i s e r t v e d at det i trinn b) anvendes et monomermateriale som omfatter en blanding av 80-90 vekt% monoetylenisk umettet styrenisk og/eller alifatisketylenisk monomer og 1-20 vekt% polyetylenisk umettet styrenisk eller alifatisketylenisk tverrbindingsmonomer.

15. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 5-14, k a r - a k t e r i s e r t v e d at monomermaterialet emulgeres.

16. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 5-15, k a r - a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et monomermateriale som omfatter styren og 2-12 vekt% divinylbenzen, regnet av den totale monomer.

17. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 5-16, k a r - a k t e r i s e r t v e d at det i trinn a) anvendes et monomermateriale som omfatter partikler av styren/divinylbenzenko-polymer som inneholder 0,5-1,5 vekt% divinylbenzenenheter, at det i trinn b) anvendes et monomermateriale som omfatter 88-98 vekt% styren og 12-2 vekt% divinylbenzen, og at tilsetningen utføres i løpet av 3-5 timer inntil vektforholdet mellom monomermaterialet og den opprinnelige kim er fra 3:1 til 6:1, samt at polymerisasjonstrinnet c) fortsettes i 1-3 timer slik at monomeren polymeriseres stort sett fullstendig.

18. Anvendelse av kopolymerperlene ifølge et av kravene 1-4 eller fremstilt ved fremgangsmåten ifølge et av kravene 4-17 som ionebytterharpiks eller adsorberende harpiks ved å bringe den i kontakt med et fluidum som skal behandles for fjerning eller bytting av ioner eller for fjerning av andre forurensninger, f.eks. organiske forurensninger.

165444

Fig. 1.

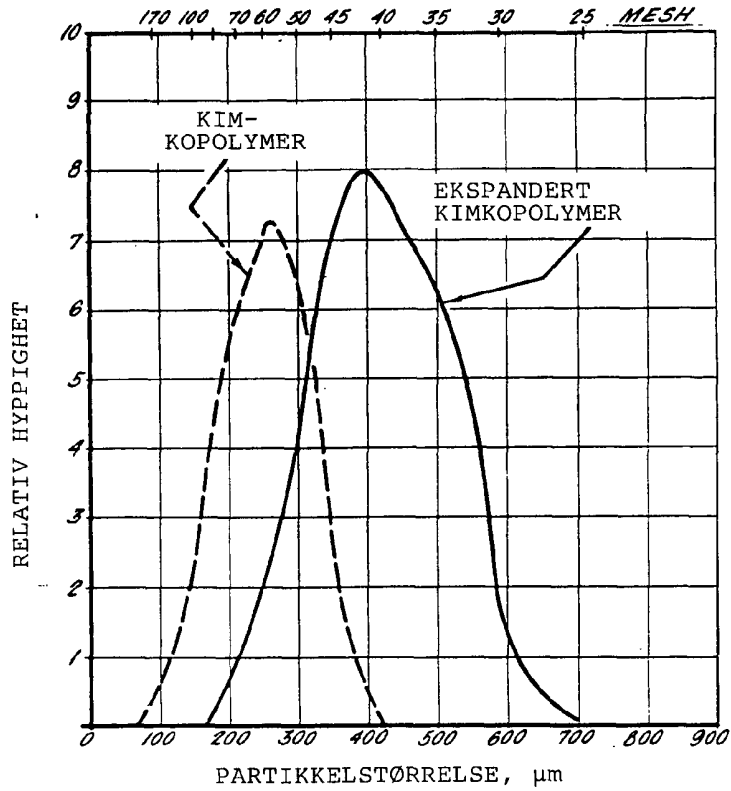


Fig. 2.

