

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 117657

Int. Cl. C 08 f 7/02 Kl. 39b⁴-7/02

Patentsøknad nr. 168.673 Inngitt 20.VI 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 8.IX 1969

Prioritet begjært fra: 27.VI-66 USA,
nr. 560.821

The Dow Chemical Company, (a Corporation of Delaware),
929 East Main Street, Midland, Mich., USA.

Oppfinnere: John Yu, 9941 76th Street, Edmonton, Alberta, og
Clifford Paul Ronden, 6203 128th Street, Edmonton,
Alberta, Canada.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte for fremstilling av polymerperler av
vinylarylmonomerer.

Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av polymerperler i vandig suspensjon. Mer spesielt angår den suspensjonspolymerisasjon av vinylarylmonomerer, for eksempel styren, i vandige, alkaliske medier stabilisert med kalsiumoksalat.

Det er kjent at polymerperler av polymeriserbare, etyleniske monomerer kan erholdes ved polymerisering av monomeren i et vandig medium i nærvær av et dispergeringsmiddel som hjelper til med å holde monomerkulene dispergert. Blant de dispergeringsmidler som er kjent for å være egnet for slike formål, er de tungtoppløselige fosfater så som kalsiumfosfat, bariumfosfat, magnesiumfosfat, aluminiumfos-

117657

fat, kalsiumkarbonat, magnesiumkarbonat, sinkoksyd og hydroksyapatit, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. Det er også kjent at effektiviteten av fosfatmidlene økes ved anvendelse av anioniske overflateaktive midler, og særlig når fosfatet anvendes i "submikron" størrelse, dvs. i form av partikler som har en diameter mellom 0,2 og 0,005 mikron.

Det er nu funnet at polymerperler lett kan fremstilles ved polymerisering av en vinylarylmonomer ved en pH over 7 i en vandig alkalisk suspensjon stabilisert med "varm-utfelt" og finfordelt kalsiumoksalat fremstilt ved omsetning i en vandig oppløsning, av overskudd av et alkalioksalat med et uorganisk, vannoppløselig kalsiumsalt, for eksempel kalsiumklorid, som beskrevet i det følgende.

Kalsiumoksalatet fremstilles i vandig oppløsning ved oppløsning av en ønsket mengde av et alkalioksalat så som ammoniumoksalat, natriumoksalat eller kaliumoksalat, i vann, vanligvis som en fortynnet oppløsning med fra 0,5 til 5 % konsentrasjon. Oppløsningen omrøres og oppvarmes ved forhøyet temperatur på fra 38 til 100°C, fortrinnsvis fra 54 til 93°C. En oppløsning av et vannoppløselig kalsiumsalt så som kalsiumnitrat, kalsiumklorid eller kalsiumbromid, hensiktsmessig i en konsentrasjon på fra 10 til 50 vektprosent, settes derefter raskt til den kraftig omrørte, varme, fortynnede alkalioksalat-oppløsning, og i en mengde svarende til fra 0,5 til 0,75 kjemiske ekvivalentdeler av kalsiumsaltet pr. gram moldel av alkalioksalatet. Fortrinnsvis er alkalioksalatet i støkiometrisk overskudd som er tilstrekkelig til å bringe den vandige oppløsning til en pH på 7,8 eller høyere.. Til den varme, omrørte suspensjon av det utfelte kalsiumoksalat kan man sette en vandig oppløsning av et alkalihydroksyd så som ammoniumhydroksyd, kaliumhydroksyd eller natriumhydroksyd, i en mengde som er tilstrekkelig til å bringe den vandige suspensjon til en pH-verdi mellom 8,0 og 9,0. Kalsiumoksalatet anvendes i mengder på fra 0,1 til 2 % basert på vekten av monomeren.

Ved fremstilling av den vandige suspensjon er det hensiktsmessig at det vannoppløselige kalsiumsalt settes som en oppløsning raskt, for eksempel alt på en gang, til den oppvarmede og kraftig omrørte, fortynnede oppløsning av alkalioksalatet, og at omsetningen mellom de nevnte bestand-

117657

deler i den varme, vandige oppløsning gir et overskudd av natriumoksalat i oppløsningen, og den vandige suspensjon bringes til en pH-verdi høyere enn 7,0, og fortrinnsvis til en pH-verdi fra 8,0 til 9,5, eventuelt ved tilsetning av alkali.

Anioniske, kationiske eller amfotære overflateaktive midler innføres i den vandige suspensjon, i mengder på fra 0,02 til 2 % av monomerens vekt.

Den vandige suspensjon er egnet for fremstilling av polymerperler ved polymerisering av en flytende vinylarylmonomer så som styren, vinyltoluen, vinylxylen, etylvinylbenzen, isopropylstyren, tert-butylstyren, klorstyren, di-klorstyren, fluorstyren eller blandinger av hvilke som helst to eller flere av slike monomerer, eller blandinger av hvilke som helst en eller flere av slike monomerer og en eller flere andre sampolymeriserbare monomerer så som metylmetakrylat, akrylnitril eller alfa-metylstyren.

Ved fremstilling av polymerperler, eller polymerpartikler med perle- eller kuleform, dispergeres en vinylarylmonomer, for eksempel styren, eller en flytende blanding av monomerer omfattende én eller flere vinylarylmonomerer og andre etylenisk umettede monomerer som er sampolymeriserbare dermed, i det stabiliserte, vandige medium, dvs. det vandige medium inneholdende det "varm-utfelte" og finfordelte kalsiumoksalat. Monomeren anvendes hensiktsmessig i mengder svarende til 0,4 til 4 vektdeler av den vandige suspensjon pr. vektdel av monomeren, selv om et forhold av den vandige suspensjon til monomer på fra 0,8:1 til 2:1 foretrekkes.

Blandingen omrøres og oppvarmes ved forhøyede polymerisasjonstemperaturer på fra 60 til 180°C og ved atmosfærisk, underatmosfærisk eller overatmosfærisk trykk, hensiktsmessig under det autogene trykk fra blandingen av de reagerende bestanddeler ved den anvendte temperatur, når polymerisasjonen utføres i et lukket, trykksikkert kar.

Polymerisasjonen utføres hensiktsmessig med en polymerisasjonsinitiator eller -katalysator så som benzoylperoksyd, kumenperoksyd, di-tert.-butylperoksyd, tert.-

117657

butylperacetat, di-tert.-butyldiperftalat, tert.-butylperoksyisopropylkarbonat, tert.-butylperbenzoat, 2,5-dimetyl-2,5-di-(tert.-butylperoksy)heksan eller 2,5-dimetyl-2,5-di-(tert.-butylperoksy)heksyn-3. Blandinger av slike polymerisasjonsinitiatorer eller -katalysatorer kan også anvendes.

Ved en foretrukken utførelsesform utføres polymerisasjonen i nærvær av og blandet med minst tre katalysatorer så som en blanding av α, α' -azobisisobutyronitril, benzoylperoksyd og tert.-butylperbenzoat, eller en blanding av α, α' -azobisisobutyronitril, benzoylperoksyd og tert.-butylperoksydisopropylkarbonat, i hvilken blanding de respektive katalysatorer virker sammen og suksessivt, på grunn av deres overlappende spaltningsstemperatur og halveringstid under polymerisasjonen.

Det vandige medium og fremgangsmåten for fremstilling av polymerperlene er også egnet for fremstilling av skumbare polymerperler. Etter polymerisering av monomeren for å danne perler er fullført eller i det vesentlige fullført, er det da bare nødvendig at et flyktig, organisk hydrokarbon, eller perfluorhydrokarbon, drivmiddel, for eksempel pentan, isopentan, neopentan, petroleter, heksan, heptan, diklordi-fluormetan, diklortetrafluoretan, oktafluorcyklobutan eller blandinger derav, som koker ved temperaturer mellom 0 og 100°C, settes til suspensjonen av polymerperlene og innføres i denne under trykk ved temperaturer mellom 60 og 180°C, hvorefter suspensjonen avkjøles til 40°C eller lavere, karet åpnes, og polymeren som inneholder drivmidlet, utvinnes.

De følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

Eksempel 1

Et vandig medium for polymerisering av styren i et suspensjonssystem ble i hver av en serie av forsøk fremstilt ved oppløsning av 18,9 gram (0,141 mol) natriumoksalat i én liter demineralisert vann i et 3,75 liter glass-reaksjonskar ustyrt med en rører av propelltypen, med en diameter på 3,81 cm. Oppløsningen ble omrørt ved å rotere røreren med en hastighet på 600 omdreininger pr. minutt og ble oppvarmet til en temperatur på 82°C. Derefter ble en oppløsning på 11,5 gram (0,104 mol) kalsiumklorid og 100 ml demineralisert vann tilsatt på en gang under omrøring, og den resulterende blanding ble holdt på en temperatur på 82°C i ca. 10 minutter, hvorefter et overflateaktivt middel av den type som

117657

er angitt i den følgende tabell, ble tilsatt. Det vandige medium ble undersøkt for å bestemme dets pH-verdi. Til den vandige suspensjon ble satt 1250 gram styren og 2,5 gram α, α' -isobisbutyronitril, 0,625 gram benzoylperoksyd og 1,125 gram tert.-butylperbenzoat som kombinert polymerisasjonskatalysator eller -initiator. Blandingen ble omrørt og oppvarmet i det lukkede reaksjonskar under følgende tid- og temperaturbetingelser: 6 timer ved 80°C , 5 timer ved 87°C , og 3 timer ved 95°C . Derefter ble blandingen avkjølt til romtemperatur og ble gjort sur til en pH på 1 ved tilsetning av fortynnet, vandig salt-syreoppløsning. Polymeren ble utvunnet ved filtrering. Den ble vasket med vann og tørret ved en temperatur på 70°C i luft i 5 timer. Noe av polymerproduktet ble underkastet en siktanalyse for å bestemme prosentdelen av partikler eller perler av en gitt størrelse deri. Tabell I viser disse forsøk og gir mengde og type av overflateaktivt middel, basert på vekten av den opprinnelig anvendte styrenmonomer, anvendt sammen med kalsiumoksalat-dispergeringsmidlet. Tabellen angir pH-verdien for det vandige medium som det var ved begynnelsen. Tabellen viser også siktanalysen for det kornete polymerprodukt erholdt ved forsøket. For sammenligningsformål ble et forsøk utført under tilsvarende betingelser, bortsett fra at intet overflateaktivt middel ble anvendt, og ved et annet forsøk under anvendelse av et ikke-ionisk overflateaktivt middel, og ved ytterligere forsøk under anvendelse av et anionisk overflateaktivt middel, og ved nok et forsøk under anvendelse av et kationisk overflateaktivt middel, og resultatene er vist i tabell I.

117657

Tabell I

Forsøk nr.	1	2	3	4	5
Kalsiumoksalat %	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06
Natriumoksalat gram	5	5	5	5	5
Overflateaktivt middel (type)	Intet	ikke-ionisk	anionisk ^a	kationisk ^b	amfotært ^c
Overflateaktivt middel %	--	0,16	0,4	0,08	0,008
pH	7,6	8,2	7,7	7,5	7,8
U.S. standard sikt					
10			1,0	1,8	--
14			7,2	73,5	--
16			12,3	17,8	--
20			54,5	5,3	--
25			17,5	1,2	--
30			5,1	0,4	0,4
35			1,5	--	2,8
40			0,8	--	1,3
50			0,1	--	1,9
60			--	--	7,8
Rest			--	--	10,4
			100,0	100,0	75,4
					100,0

^a Natriumbetanaftalensulfonat

"Deriphat 154", et N-alkylaminodipropionat med formelen $RN(CH_2CH_2COONa)_2$ hvor R er de blandede alkylgrupper fra fettsyrene av talg.

^b Polyvinylpyrrolidon

117657

Eksempel 2

Et vandig suspensjonsmedium inneholdende varmutfelt kalsiumoksalat og natriumoksalat ble fremstilt ved den tilsvarende fremgangsmåte som i eksempel 1, og 15 gram natriumbetanaftalensulfonat ble anvendt som anionisk overflateaktivt middel. Til den vandige suspensjon ble satt 1250 gram styren, 1,25 gram α, α' -isobisburtyronitril, 0,625 gram benzoylperoksyd og 1,125 gram tert.-butylperoksyisopropylkarbonat. Styrenet ble polymerisert ved omrøring og oppvarming av blandingen under tilsvarende tid- og temperaturbetingelser som anvendt i eksempel 1. Produktet ble erholdt i form av perler med følgende størrelser:

<u>U.S. standard sikt maskestørrelse</u>	<u>Vektdeler</u>
16	0,4
20	2,1
25	1,9
30	3,0
35	2,6
40	7,4
50	18,6
60	15,8
Rest	48,2
	<u>100,0.</u>

Eksempel 3

Et vandig suspensjonsmedium inneholdende varmutfelt kalsiumoksalat og natriumoksalat fremstilt ved tilsetning av en kalsiumkloridoppløsning til 1 liter av en vandig oppløsning av natriumoksalat under anvendelse av tilsvarende fremgangsmåte som anvendt i eksempel 1, og i slike mengder at de vandige suspensjonsmedier inneholdt 1,5, 1,0, 0,9 og 0,8 % kalsiumoksalat basert på vekten av de 1250 gram styren som ble anvendt, og tilstrekkelig overskudd av natriumoksalat for å bringe den vandige oppløsning til en pH på 7,8, ble anvendt ved en serie forsøk. Til det vandige medium ble satt 12,5 gram natriumbetanaftalensulfonat, 1250 gram styren, 1,25 gram α, α' -isobutyronitril, 0,625 gram benzoylperoksyd og 1,125 gram tert.-butylperoksyisopropylkarbonat ble derefter tilsatt. Den resulterende blanding ble omrørt og oppvarmet under tilsvarende tid- og temperaturbetingelser som anvendt i eksempel 1 for å

117657

polymerisere styrenet. Produktet ble utvunnet og vasket med vann og ble tørret. Produktet var i form av perler med følgende størrelser:

Tabell II

Forsøk nr.	1	2	3	4
Kalsiumoksalat, gram	18,75	12,5	11,25	10
Kalsiumoksalat, %	1,5	1,0	0,9	0,8
beta-naftalensulfonat	12,5	12,5	12,5	12,5
U.S. standard sikt maskestørrelse	Vektdeler			
14	0,4	0,4	3,1	7,1
16	0,4	0,2	3,2	11,4
20	2,1	2,0	5,4	16,8
25	2,6	1,8	6,3	10,7
30	3,1	3,6	8,4	11,2
35	2,8	4,0	7,0	8,7
40	3,9	10,8	10,7	11,8
50	10,9	31,6	23,4	15,5
60	9,2	18,0	9,5	4,3
Rest	64,6	27,6	23,0	2,5
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Tilsvarende resultater ble oppnådd ved at det istedenfor styren som monomer ble anvendt vinyltoluen, klorstyren og blandinger av styren med metylmetakrylat eller akrylnitril.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte for fremstilling av polymerperler av vinylarylmonomerer, fortrinnsvis styren, ved polymerisasjon av en vinylarylmonomer i en vandig, alkalisk suspensjon ved en pH over 7, karakterisert ved at den vinylaromatiske monomer polymeriseres i en vandig suspensjon stabilisert med finfordelt kalsiumoksalat, fremstilt ved omsetning i en vandig oppløsning ved temperaturer mellom 38 og 100°C, av et støkiometrisk overskudd av et alkalioksalat med et vannoppløselig, uorganisk kalsiumsalt, hvilket overskudd av nevnte alkalioksalat er tilstrekkelig til å bringe pH-verdien av nevnte vandige suspensjon til en verdi høyere enn 7.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at den vandige suspensjon som

117657

anvendes, inneholder et anionisk overflateaktivt middel som består av et alkylaminopropionat med formelen

$(RN(CH_2CH_2COONa)_2$ hvor R er den blandede alkylgruppe fra fettsyrene av talg.

3. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonen fortsetter inntil minst 70 vektprosent av monomeren er polymerisert, derefter settes et flyktig alifatisk hydrokarbon som fortrinnsvis inneholder 5 karbonatomer i molekylet og med kokepunkt mellom 0 og 100°C, til den vandige suspensjon, oppvarming av blandingen fortsettes under trykk til i alt vesentlig fullstendig polymerisasjon av monomeren, fulgt av avkjøling til 40°C eller lavere.

Anførte publikasjoner: -