

NORGE [B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. 131203



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl.² C 08 F 2/20
C 08 J 3/08

(21) Patentsøknad nr. 170.508
(22) Inngitt 13.11.1967
(23) Løpedag 13.11.1967
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 13.1.1975
(30) Prioritet begjært fra: 14.11.66, 6.11.67
Storbritannia, nr. 50915/66

- (71)(73) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
Thames House North, Millbank,
London SW1P 4QG, England.
- (72) OSMOND, Desmond Wilfrid John, Windsor, Berkshire,
WAGSTAFF, Ian, Datchet, Buckinghamshire,
WAITE, Frederick Andrew, Slough, Buckinghamshire,
England.
- (74) Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll.
- (54) Fremgangsmåte for fremstilling av en
dispersjon av polymerpartikler i en
organisk væske.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av dispersjoner av partikler av polymerer i organiske væsker, særlig slike dispersjoner som fremstilles ved re-dispergering av forhåndsformede partikler av polymerer.

Polymerer som vanligvis fremstilles ved vandig emulsjonspolymerisasjon omfatter polymerer av (og kopolymerer som inneholder en hovedmengde av) vinylklorid, vinylfluorid, metylmetakrylat, styren, akrylnitril, vinylidenklorid, vinylidenfluorid, vinylacetat, og kloropren og polybutadien/akrylnitril. De resulterende vandige dispersjoner tørkes, f.eks. ved forstøvningstørkning, mens den opprinnelige partikkelstørrelse i alt vesentlig bibeholdes, slik at det dannes pulverformet polymer som derpå re-dispergeres i organiske væsker slik at det dannes organosoler og plastisoler. I slike

131203

organosoler og plastisol er stabiliteten av dispersjonen for en stor del avhengig av at partiklene er delvis oppsvulget av et oppløsningsmiddel eller mykningsmiddel, og dispersjonen er karakterisert ved en høy grad av utflokning av polymerpartiklene og ved ekstreme ikke-newtonske flyte- eller strømmingsegenskaper.

Ved i den nyere tid utviklede prosesser fremstilles dispersjoner av slike polymerpartikler i organiske væsker ved dispersjonspolymerisering av monomeren i den organiske væske i nærvær av et stabiliseringsmiddel med en amfipatisk (to-veis) molekylstruktur, dvs. en struktur som omfatter en komponent som er solvatisert av den organiske væske, og en annen komponent med forskjellig polaritet og som er relativt ikke-solvatisert av den organiske væske og som blir forenet eller assosiert med polymerpartiklene og herved vil det til partiklene være vedheftet eller tilbundet en sterisk stabiliserende kappe eller hinne av den solvatiserte komponent av stabiliseringsmidlet. De to nevnte komponenter har molekylvekter på minst 1000, og stabiliseringsmidlet som helhet er polymer. Dispersjoner som fremstilles ved slike fremgangsmåter kan oppvise meget forbedrede flyte-egenskaper sammenlignet med de vanlige organosoler og plastisol, og dette i en slik utstrekning at de tilveiebringer et meget nyttig grunnlag for fremstilling av belegningskomposisjoner. Slike dispersjoner og fremgangsmåter er beskrevet i GB-PS 941.305, BE-PS 676.271, FR-PS 1.455.273 og FR-PS 1.456.668.

Som følge av tilgjengeligheten av pulverformet polymer i bulk-form er det blitt gjort forsøk på å re-dispergere pulverne i organiske væsker under anvendelse av den type av stabiliseringsmiddel som er effektive ved dispersjonspolymerisasjon. Selv om dispersjoner kan fremstilles på denne måte, så oppviser de dog en dårlig stabilitetsgrad med hensyn til utflokning, og videre er dispersjonene tikso-tropiske og har dårlige flyte- eller strømmingsegenskaper.

Søkerne har nå funnet at polymerdispersjoner med forbedrede flyteegenskaper kan oppnås ved å dispergere forhåndsformede partikler av polymer i en organisk væske i nærvær av et polymerstabiliseringsmiddel med amfipatisk struktur, forutsatt at den tilhørende eller assosierte komponent av stabiliseringsmidlet, mens det fremdeles blir relativt ikke-solvatisert av den organiske væske, er en elastisk istedenfor en fast kjede, dvs. en bulk-polymer av denne komposisjon er, selv om den er uoppløselig i den organiske væske i dispersjonen, under de forhold ved hvilke stabiliseringsmidlet skal anvendes, et plastisk, fast stoff eller en viskøs væske istedenfor et hårdt, seigt, ikke-deformerbart eller glassaktig, fast stoff.

131203

Frengangsmåten i henhold til oppfinnelsen går følgelig ut på å fremstille en dispersjon av polymerpartikler i en organisk væske ved dispergering av partikler av polymeren i væsken i nærvær av et stabiliseringsmiddel som i sitt molekyl har en komponent som blir solvatisert av den organiske væske og en annen komponent av forskjellig polaritet som blir relativt ikke-solvatisert av den organiske væske og som blir assosiert eller forenet med de polymere partikler, hvorved det til partiklene bindes en sterisk stabiliserende kappe eller hinne av den solvatiserte komponent av stabiliseringsmidlet, og frengangsmåten er karakterisert ved at det anvendes polymerpartikler som er forhåndsdannet, og ved at det anvendes en assosiert eller forenet komponent i stabiliseringsmidlet som, under de betingelser ved hvilke dispersjonen fremstilles, er et plastisk, fast stoff eller en viskøs væske.

Et enkelt forsøk for å bestemme hvorvidt en tilhørende eller assosiert komponent er egnet, er å tilsette en bulk-polymer som har samme sammensetning og molekylvekt som komponenten til den flytende fase i dispersjonen i den mengde som skulle være tilstede i dispersjonen, og gi den anledning til å komme i likevekt med væsken under de forhold ved hvilke dispergeringen skal utføres, f.eks. med den passende temperatur og i nærvær av et organisk oppløsningsmiddel eller mykningsmiddel som skal anvendes i dispersjonen. Hvis polymeren, når likevekt er oppnådd under disse betingelser, er i form av et separat sjikt (dette viser en passende uoppløselighet i væsken) som er deformerbart når det utsettes for en påført kraft (f.eks. en vekt eller enden av en belastet stang som stadig synker inn i laget), så er polymeren egnet som den assosierte komponent i et stabiliseringsmiddel for bruk under disse betingelser.

Generelt er egenskapene eller karakteristikaene og de gjensidige forhold mellom den disperse polymer, væsken og stabiliseringsmidlet slik som beskrevet i de ovennevnte patentskrifter. Økningen i elastisitetsgraden av den assosierte komponent kan frembringes enten ved å modifisere den assosierte komponent eller ved å modifisere den organiske væske for å øke dens oppløsningsevne for den assosierte komponent slik at den mykgjøres, eller ved å øke systemets temperatur. Den første modifikasjon kan f.eks. frembringes ved å innføre en assosiert komponent i en polymer, en komonomer som selv vil danne enten en meget bløt eller flytende homopolymer eller en som er oppløselig i den organiske væske. En annen modifikasjon kan f.eks. frembringes ved å tilsette til den organiske væske en viss

131203

mengde av et oppløsningsmiddel for den assosierte komponent, og dette oppløsningsmiddel kan være et mykningsmiddel.

Den assosierte komponent i stabiliseringsmidlet som anvendes ved dispersjonspolymerisasjon har ofte en lignende sammensetning som sammensetningen av den disperse polymer, og dette beror vesentlig på to årsaker. For det første skal den assosierte komponent, i likhet med den disperse polymer, være i alt vesentlig uoppløselig eller ikke-solvatisert av den organiske væske i dispersjonen, og for det annet er det undertiden å foretrekke at den assosierte komponent og den disperse polymer er forlikelige med hverandre. I tilfelle av polyvinylklorid kan ikke bare den assosierte komponent være en lignende polymer, men på grunn av forlikeligheten av polyvinylkloridet og polymetylmetakrylat, kan den også være en homopolymer eller kopolymer av metylmetakrylat.

Slike assosierte komponenter kan ved den praktiske utførelse av oppfinnelsen modifiseres for å tilfredsstille de ovenfor beskrevne krav. Ved dispersjoner av polymer i ikke-polare organiske væsker, som f.eks. hydrokarboner, kan f.eks. elastisiteten av en polymer-assosiert komponent økes ved innføring av slike komonomerer som etyl- og høyere alkylakrylater, butyl- og høyere alkylmetakrylater, alkoksyalakrylater, f.eks. β -etoksyetylmetakrylat, alkylstyrener, f.eks. vinyltoluen, alkener, f.eks. buten-1 eller decen-1, vinyl-estere eller etere og høyere alkylmaleater.

Når den organiske væske i dispersjonen er i alt vesentlig av alifatisk hydrokarbon-karakter, f.eks. pentan, heksan, heptan og oktan, er følgende eksempler på passende kjedelignende komponenter som vil bli solvatisert av væsken:

—

lange paraffiniske kjeder som f.eks. forekommer i stearinsyre, selv-polyestere av -OH-fettsyrer, som f.eks. 12-OH stearinsyre eller polyestere som forekommer i karnauba-voks, polyestere av di-syrer med dioler, f.eks. polyestere av sebacinsyre med 1,12-dodekandiol eller av adipinsyre med neo-pentylglykol, polymerer av langkjedede estere av akrylsyre eller metakrylsyre, f.eks. stearyl-, lauryl, oktyl-, 2-etylheksyl og heksylestere av akrylsyre eller metakrylsyre, polymere vinylestere, polymerer av butadien og isopren og ikke-krystallinske polymerer av etylen og propylen.

--

Den organiske væske kan naturligvis være en handelsvanlig hydrokarbonblanding, som f.eks. petroleumprodukter og white spirit som også er egnet. Når den organiske væske hovedsakelig har aromatisk hydrokarbon-karakter, f.eks. xylen og xylen-blandinger, benzen, toluen og andre alkylbenzener og løsningsmiddel-nafta, kan lignende solvatiserbare komponenter anvendes og dessuten analoge substanser med kortere kjeder, f.eks. polymerer av etoksyetylmetakrylat, metylmetakrylat og etylakrylat. Andre komponenter som er egnet for bruk ved denne type av organisk væske omfatter:

aromatiske polyestere, f.eks. ikke-tørkende olje-modifiserte alkydharpiks,
aromatiske polyetere,
aromatiske polykarbonater og
polymerer av styren og vinyltoluen.

Når den organiske væske har svak polar karakter, f.eks. en høyere alkohol, keton eller ester, omfatter passende solvatiserbare komponenter følgende:

alifatiske polyetere,
polyestere av kortkjedede syrer og alkoholer,
polymerer av akrylsyrer eller metakrylsyre-estere av
kortkjedede alkoholer.

For å klargjøre oppfinnelsen skal nevnes at følgende stabiliseringsmidler er blitt anvendt:

- (A) Det amfipatiske makromolekyl som fremstilles ved å kondensere en selv-ester av 12-hydroksystearinsyre med molekylvekt ca. 1500 med glycidylmetakrylat (for å innføre en etylenisk umettet gruppe) og derpå kopolymeriseres dette med metylmetakrylat og metakrylsyre i et vektforhold av 50:49:1 for å danne et polyakrylat-rygggradsprodukt som bærer gjennomsnittlig ca. 5 sidekjeder av stearatet pr. molekyl.
- (B) Et lignende stabiliseringsmiddel som (A), men som ikke inneholder noe metakrylsyre eller monomer.
- (C) Det amfipatiske makromolekyl som fremstilles ved kopolymerisering av det ovennevnte kondensat av stearatet og glycidylmetakrylat med metylmetakrylat og etylakrylat i vektforholdet 50:25:25.

131203

- (D) Det amfipatiske makromolekyl som fremstilles ved kopolymerisering av det ovennevnte kondensat av stearatet og glycidylmetakrylat med metylmetakrylat, etylakrylat og metakrylsyre i vektforholdet 50:23,75:23,75:2,5.
- (E) Det amfipatiske makromolekyl som fremstilles ved kopolymerisering av det ovennevnte kondensat av stearatet og glycidylmetakrylat med styren i vektforholdet 50:50.
- (F) Et lignende stabiliseringsmiddel som (B) hvor metylmetakrylatet er erstattet med etylakrylat.

Re-dispergeringen ble utført ved maling i en kulemølle av 100 vektdeler av partikkelformet PVC-polymer og 60 vektdeler av en organisk væske som inneholdt 5 vektdeler av et stabiliseringsmiddel. Den organiske væske var i alt vesentlig en blanding av alifatisk hydrokarbon og en liten mengde av aromatisk hydrokarbon, og blandingens kokeområde var 150 - 190°C. Slike blandinger er tilgjengelige i handelen under navnet white spirit. Tiden for malingen i møllen var 18 timer.

Det følgende er en liste av bestanddeler i møllen og bemerkninger med hensyn til de fremstilte dispersjoners flyteeenskaper:

<u>Eks.</u>	<u>Partikkel-</u> <u>formet</u> <u>polymer</u>	<u>Stabili-</u> <u>serings-</u> <u>middel</u>	<u>Ytterligere</u> <u>væsketilset-</u> <u>ning (% ba-</u> <u>sert på par-</u> <u>tikkelformet</u> <u>polymer)</u>	<u>Temperatur</u>	<u>Bemerkning</u>
1.	"Corvic P65/55"	A	-	Romtemp.	Tykk pasta
2.	"	A	10 % isodecyl- ftalat	"	Flytende
3.	"	A	5 % dimetyl- ftalat	"	Flytende - svakt tiksotropisk
4.	"	A	5 % dibutyl	"	"
5.	"	A	-	50°C	Flytende
6.	"	B	-	Romtemp.	Meget tiksotropisk
7.	"	B	-	50°C	Svakt tiksotropisk
8.	"	B	5 % dimetyl- ftalat	Romtemp.	Flytende
9.	"	C	-	"	"
10.	"Breon 121"	D	-	"	"

131203

<u>Eks.</u>	<u>Partikkel- formet polymer</u>	<u>Stabili- serings- middel</u>	<u>Ytterligere væsketil- setning (% basert på partikkel- formet polymer)</u>	<u>Temperatur</u>	<u>Bemerkning</u>
11.	"Breon 121"	B	-	50°C	Flytende
12.	"	B	-	Romtemp.	Meget tikotropisk
13.	"	C	-	"	Flytende
14.	"	B	5 % dimetyl- ftalat	"	"
15.	"	F	-	"	"
16.	"Vinylite QYNV"	B	-	"	Meget tikotropisk
17.	"	B	-	50°C	Flytende - svakt tikotropisk
18.	"	B	5 % dimetyl- ftalat	Romtemp.	Flytende
					η_1 η_2 η_3
19.	"Breon 121"	C	-	"	29,5 31,5 17,5
20.	"	B	-	50°C	32,0 42,0 25,0
21.	"	B	5 % dioktyl- ftalat	Romtemp.	85,0 133 50,0
22.	"	B	-	"	130 195 65,0
23.	"	-	5 % dioktyl- ftalat	"	1010 1335 275
24.	"	-	-	"	760 1060 255

η_1 = viskositet i centipoise ved en skjærhastighet på 100 sekunder⁻¹ etter sterk skjæring.

η_2 = viskositet i centipoise ved en skjærhastighet på 100 sekunder⁻¹ tidligere ikke utsatt for skjæring.

η_3 = viskositet i centipoise ved 600 sekunder⁻¹

η_1 minus η_3 mål for ikke-newtonsk forhold

η_2 minus η_1 mål for tiksotropi.

η_3 direkte mål for viskositeten av materialet ved normal skjæring.

131203

I en perfekt newtonsk væske $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3$ og i den ovenfor anførte tabell angis de beste dispersjoner ved lave absolutte tall og lave forskjeller mellom dem. I denne henseende er eksemplene 19, 20 og 21 bemerkelsesverdige.

Eksempel 25

Skål-tørket polystyren ("Lytron 615") ble malt i en kule-mølle med innhold av 40 vekt% faststoff i farveløs white spirit i 18 timer ved romtemperatur med stabiliseringsmidlet C (5 vekt% på partikkelformet polymer). Dette ga en flytende dispersjon.

Eksempel 26

Når stabiliseringsmidlet C i eksempel 25 ble erstattet med stabiliseringsmiddel E fikk man en meget tiksotropisk dispersjon, men hvis malingen ble utført ved 50°C var dispersjonen bare svakt tiksotropisk.

Eksempel 27

En blanding av 50 deler polymetylmetakrylat-partikler (størrelse 3 - 5 μ), 2,5 deler stabiliseringsmiddel A, 2,5 deler dimetylfthalat og 50 deler farveløs white spirit ble malt i 18 timer ved romtemperatur for å gi en flytende dispersjon som var fri for større aggregater. Ved fravær av dimetylfthalat var produktet i utflokket tilstand.

Eksempel 28

En blanding av 100 vektdeler polyvinylidenfluoridpulver, 5 vektdeler stabiliseringsmiddel C og 60 vektdeler alifatisk hydrokarbon (kokeområde 150 - 190°C) ble malt i 5 timer, og man fikk en flytende, fin-partikkelformet dispersjon.

Eksempel 29

En blanding av 100 vektdeler kloropren-pulver, 5 vektdeler stabiliseringsmiddel F og 100 vektdeler alifatisk hydrokarbon (kokeområde 150 - 190°C) ble kulemalt i en time, og man fikk en svakt tiksotropisk, fin-partikkelformet dispersjon.

Eksempel 30

Et stabiliseringsmiddel G ble fremstillet ved en fremgangsmåte som var lik den som er beskrevet i (C) ovenfor, bortsett fra at etylakrylatet ble erstattet med likevekt av akrylnitril. En blanding av 100 vektdeler polyakrylnitril-pulver, 5 vektdeler stabiliseringsmiddel G, 50 deler etylacetat og 50 deler xylen ble malt i 18 timer, og man fikk en flytende, fin-partikkelformet dispersjon.

Eksempel 31

Et stabiliseringsmiddel H ble fremstillet ved å omsette ved 150°C 1800 vektdeler av en selv-ester av 12-hydroksystearinsyre med molekylvekt ca. 1800, med 900 vektdeler av et kondensat av epiklorhydrin og difenylolpropan med molekylvekt ca. 900 (kommersielt tilgjengelig som "Epikote 1001") i nærvær av N-dodecyldimetylamin som katalysator.

En blanding av 100 vektdeler PVC-pulver, 5 vektdeler stabiliseringsmiddel H og 60 deler av en alifatisk hydrokarbon (kokeområde 150 - 190°C) ble malt i 18 timer og ga en flytende, fin-partikkelformet dispersjon.

Et lignende resultat fikk man under anvendelse av et stabiliseringsmiddel i likhet med H, men fremstillet fra 1500 vektdeler av et lignende kondensat med molekylvekt ca. 1500, som er tilgjengelig i handelen som "Epikote 1004".

Eksempel 32

Et stabiliseringsmiddel I ble fremstillet ved en fremgangsmåte lik den som er beskrevet i (B) ovenfor, men de 50 deler metylmetakrylatmonomer ble erstattet med lik vekt β -etoksyetylmetakrylat. En blanding av 100 vektdeler PVC-pulver, 5 vektdeler stabiliseringsmiddel I og 60 vektdeler av en alifatisk hydrokarbon (kokeområde 150 - 190°C) ble malt i 18 timer og ga en flytende, fin-partikkelformet dispersjon.

Eksempel 33

Et stabiliseringsmiddel J ble fremstillet ved (1) å la en kopolymer av laurylmetakrylat og glycidylmetakrylat (97:5 etter vekt og molekylvekt ca. 30 000) med metakrylsyre for å binde etylenisk umettede grupper til dem, og (11) de 50 vektdeler av denne modifiserte kopolymer kopolymeriseres med 30 vektdeler etylakrylat og 30 vektdeler metylmetakrylat for å danne en kopolymer med en total molekylvekt av ca. 60 000.

En blanding av 100 vektdeler PVC-pulver, 5 vektdeler stabiliseringsmiddel J og 60 vektdeler av en alifatisk hydrokarbon (kokeområde 150 - 190°C) ble malt i 18 timer for å gi en flytende, fin-partikkelformet dispersjon.

Eksempel 34

En serie av stabiliseringsmidlet ble fremstillet som beskrevet i (B) ovenfor bortsett fra at varierende vektmengder av de 50 deler metylmetakrylatmonomer ble erstattet med laurylmetakrylat.

131203

En blanding av 100 vektdeler PVC-pulver, 60 vektdeler av en alifatisk hydrokarbon og 5 vektdeler av hvert stabiliseringsmiddel ble målt i 18 timer. De mest flytende dispersjoner ble oppnådd under anvendelse av stabiliseringsmidlet hvor fra 4 til 10 % av metylmetakrylatet var blitt erstattet med laurylmetakrylat.

Eksempel 35

En blanding av 100 vektdeler PVC-pulver, 5 vektdeler stabiliseringsmiddel B og 60 vektdeler av en oppløsningsmiddelblanding bestående av x vektdeler butylacetat og $60 \div x$ vektdeler av en alifatisk hydrokarbon (kokeområde 150 - 190°C) ble malt i 18 timer. Når x var større enn 30 deler, var PVC-partiklene oppsvullet av den oppløsningsmiddelholdige væske, og dispersjonen var en tykk pasta. Den mest flytende dispersjon fikk man når x var 12 deler.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en dispersjon av polymerpartikler i en organisk væske ved dispergering av partikler av polymeren i væsken i nærvær av et stabiliseringsmiddel som i sitt molekyl har en komponent som blir solvatisert av den organiske væske og en annen komponent av forskjellig polaritet som blir relativt ikke-solvatisert av den organiske væske og som blir assosiert eller forenet med de polymere partikler, hvorved det til partiklene bindes en sterisk stabiliserende kappe eller hinne av den solvatiserte komponent av stabiliseringsmidlet, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes polymerpartikler som er forhåndsdannet, og ved at det anvendes en assosiert eller forenet komponent i stabiliseringsmidlet som, under de betingelser ved hvilke dispersjonen fremstilles, er et plastisk, fast stoff eller en viskøs væske.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes polymerpartikler som er blitt forhåndsdannet ved en vandig emulsjonspolymeriseringsprosess.

(56) Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 130063 (39b⁴-1/11)

Britisk patent nr. 941305

U.S. patent nr. 3098838 (260-875)