

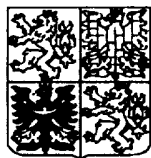
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

280 984

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **778-91**

(22) Přihlášeno: 22. 03. 91

(30) Právo přednosti:
22. 03. 90 US 90/497377
01. 03. 91 US 91/622872

(40) Zveřejněno: 12. 11. 91

(47) Uděleno: 27. 03. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 15. 05. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 08 F 2/22
C 08 F 291/00
C 08 F 257/02

(73) Majitel patentu:
ROHM AND HAAS COMPANY, Philadelphia,
PA, US;

(72) Původce vynálezu:
Frazza Mark Stephen, Philadelphia, PA, US;
Ho Kim Sang, Richboro, PA, US;
Raney Robert Russell, Newtown Square, PA,
US;
Vogel Martin, Jenkintown, PA, US;
Kowalski Alexander, Plymouth Meeting, PA,
US;

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby polymerních částic
jednotné velikosti**

(57) Anotace:
Polymerní částice jednotné velikosti o průměru
1 až 50 μm se vyrábějí postupným uváděním ve
vodě nerozpustného monomeru nebo monome-
rů do styku s vodnou disperzí násady poly-
merních částic v přítomnosti stabilizátoru
disperze, olejorozpustného iniciátoru radikálové
polymerace a popřípadě porogenu.

CZ 280 984 B6

Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby polymerních částic jednotné velikosti, tj. způsobu polymerace monomerů, nerozpustných ve vodě, v přítomnosti předem vytvořených polymerních částic jednotné velikosti zárodečného polymeru.

Dosavadní stav techniky

Malé polymerní částice v rozmezí 1 až 50 μm mají četné aplikace, zahrnující rozptýl světla, povlékání povrchů, meziprodukty pro přípravu chromatografické pevné fáze, adsorbenty, ionexové materiály apod. Pro mnohé tyto aplikace, zejména optické a chromatografické, je rozhodující jednotnost velikosti částic. Emulzní polymerací je možno získat částice až do asi 0,5 až 1,0 μm s poměrně úzkou distribucí velikostí, ale jejich velikost je omezena charakterem emulze. Při této polymeraci se monomery emulgují ve vodě s použitím mýdla a polymerace se iniciuje vodorozpustným iniciátorem, poskytujícím volné radikály. Velikost částic závisí více na složení polymerační směsi, tj. mýdla, použitých stabilizátorů a samotných monomerů, než na konkrétních fyzikálních podmínkách polymerace.

Suspenzní polymerací je možno získat částice od asi 50 μm do asi 2 mm. Monomer se suspenduje ve formě kapek ve vodě a polymerace se iniciuje olejorozpustným iniciátorem, který se rozděluje do kapek monomeru. Velikost částic závisí na velikosti kapek monomeru, která je primárně ovlivněna rychlostí míchání, množstvím stabilizátorů suspenze a podobnými fyzikálními podmínkami polymerace. V důsledku nutné variability těchto podmínek se projevuje tendence k široké distribuci velikostí částic. Udává se, že suspenzní polymerací s vysokým stříhem se získají menší částice, například jen 10 μm , ale distribuce velikostí je ještě širší.

K požadované velikosti částic může vést mletí polymerů, které byly vyrobeny jinými postupy, vedoucími k polymerům větší velikosti, jako je bloková polymerace. Avšak mletí má za následek nejen velkou distribuci velikostí, ale i tepelnou degradaci polymerů, citlivých na teplo. Přímá výroba částic větších než 1 μm , ale menších než 50 μm , je tedy obtížná.

K výrobě částic v rozmezí 1 až 50 μm bylo použito vícestupňových procesů. Jako výchozí materiál se při nich používá předem vytvořený emulzní polymer, tzv. "násada". Polymer se nabobtná buď v organickém rozpouštědle nebo v monomeru, který se chová jako bobtnavé rozpouštědlo pro polymer, monomer se nasaje do nabobtnalé struktury polymeru a polymeruje v ní, přičemž zvětšuje velikosti částic, neboli "roste". K dalšímu zvětšení velikosti částic je možno toto nabobtnání, nasátí a polymeraci opakovat. Protože emulzní polymeraci, kterou se vytváří násada, je vlastní relativně úzká distribuce velikostí, mohou tyto vícestupňové procesy produkovat větší částice s podobně úzkou distribucí velikostí. Ne ve všech vícestupňových postupech lze však tuto možnost využít a bobtnání a nasávání je nutně pomalé; reakce mohou trvat celé dny. Kromě toho tyto procesy, které používají rozpouštědla, způ-

sobují ekonomické a ekologické problémy v důsledku manipulace s nimi a jejich regenerace. Proti koagulaci částic během růstu se také v některých případech používá speciální míchání s nízkým střihem, nebo vysoce zředěné disperze.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti v rozmezí 1 až 50 μm .

Podstata vynálezu je v tom, že se

a) volnými radikály polymerovatelný, ve vodě nerozpustný monomer nebo směs takových monomerů uvádí ve styk s vodní disperzí očkovacího polymeru, majícího jednotné veliké částice, (i) až se uvede ve styk dostatečné množství monomeru nebo směsi monomerů k růstu částic na požadovanou velikost, (ii) v přítomnosti stabilizátoru disperze a v oleji rozpustného iniciátoru volnoradikálové polymerace, (iii) při teplotě, jež se rovná alespoň teplotě aktivace iniciátoru, a (iv) rychlostí, při níž se množství monomeru nebo směsi monomerů, rovnající se celkové počáteční hmotnosti částic očkovacího polymeru, uvede ve styk s disperzí očkovacího polymeru v průběhu 45 až 120 minut, a

b) teplota monomeru(ů), uvedených ve styk s částicemi očkovacího polymeru, se udržuje na teplotě, jež se rovná alespoň teplotě aktivace iniciátoru, až zpolymeruje veškerý monomer.

Uvedené stupně a) a b) se opakují, až se dosáhne požadované velikosti konečných částic.

Podle jednoho provedení vynálezu se monomer nebo směs monomerů uvádí ve styk s disperzí očkovacího polymeru rychlostí, při níž se množství monomeru nebo směsi monomerů, rovnající se celkové počáteční hmotnosti částic očkovacího polymeru, uvede ve styk s disperzí očkovacího polymeru v průběhu 60 až 90 minut.

Monomer nebo směs monomerů se přidává rychlostí, nepřesahující 10 hmot. % okamžité hmotnosti polymerních částic.

Ve stupni a) se získává požadovaná velikost polymerních částic v rozsahu 1,1 až 10násobku počátečního objemu částic očkovacího polymeru, s výhodou v rozsahu 1,5 až 7násobku a nejvhodněji v rozsahu 2 až 5násobku počátečního objemu částic očkovacího polymeru.

Jako částice očkovacího polymeru se používají emulzně polymerované částice s počátečním průměrem 0,01 až 2 μm , s výhodou 0,05 až 0,5 μm .

Je výhodné používat částice očkovacího polymeru, vyráběné jedním nebo několikanásobným použitím stupňů a) a b) na emulzně polymerované částice.

Jako stabilizátor se používá stabilizátor, vybraný z aniontových a neiontových povrchově aktivních činidel, který může navíc obsahovat ve vodě rozpustný polymer. Obvykle se používá iniciátor, který má poločas rozkladu 1 hodinu při teplotě 60 až

100 °C. Nejčastěji se používá peroxidový iniciátor nebo azo-iniciátor, jako je benzoylperoxidový iniciátor.

Jako monomer nebo směs monomerů se používá alespoň jeden vinylaromatický monomer, zahrnující popřípadě síťující monomer, jako je styrenový monomer.

Podle dalšího provedení vynálezu se monomer nebo směs monomerů uvádí ve styk s polymerními částicemi v přítomnosti až 50 % porogenu, vztaženo na hmotnost monomeru(ů) plus porogenu.

Porogenem bývá obvykle toluen, xylen nebo methylišobutylkarbinol.

Vynález umožňuje provádět rychlý bezrozpouštědlový postup, jímž lze vyrábět polymerní částice o velikosti v rozmezí 1 až 50 μm s úzkou distribucí velikostí.

V procesu podle vynálezu působí jako ná sada emulzně polymerované částice; jsou nabobtnány monomerem, který polymeruje a přitom se stává součástí částic ná sady a neustále zvětšuje jejich velikost. Poně vadž částice ná sady mají jednotnou velikost a podmínky pro příjem monomeru částicemi jsou v celé reakční smě si relativně jednotné, závisí velikosti částic produktu primárně na množství monomeru, zabudovaného do disperze částic ná sady. Stabilizační prostředek inhibuje koagulaci částic v disperzi, a tak napomáhá zachování jednotnosti velikosti částic. Použití olejorozpustného (ve vodě nerozpustného) iniciátoru napomáhá inhibici tvorby nových částic emulze a podporuje růst části ná sady, poně vadž se rozděluje do fáze monomer-polymer, nacházející se v částicích, a tak se stává nedostupným pro monomer ve vodné fázi.

Dalším důležitým faktorem, působícím proti tvorbě nových částic emulze a proti aglomeraci existujících částic, je rychlost, kterou se monomer zabudovává do částic. Ve výhodném provedení vynálezu, v němž se monomer přivádí do disperze částic, je rychlost přivádění taková, aby přídavek monomeru o hmotnosti rovné počáteční hmotnosti částic ná sady trval alespoň 45 min, a výhodně taková, aby v žádném okamžiku procesu nebylo v disperzi obsaženo více než asi 10 % volného monomeru, vztaženo na hmotnost částic.

Částice ná sady z emulzního polymeru, používané v procesu podle vynálezu, je možno připravovat známými postupy emulzní polymerace. Tyto postupy nutně produkují částice o relativně úzké distribuci velikosti částic; odborníkovi je známo, jak měnit podmínky emulzní polymerace k získání částic o středním průměru v rozmezí asi 0,01 až asi 2 μm . Při postupu podle vynálezu je možno používat částic ná sady v tomto rozmezí, výhodně v rozmezí asi 0,05 až asi 0,5 μm . Částice ná sady mohou být zesítěné nebo nezesítěné. Monomery, z nichž mohou být připravovány, zahrnují vinylalifatické monomery, jako jsou estery kyseliny akrylové a methakrylové, akrylonitril apod., olefiny, jako je ethylen a propylen, a alifatické monomery s konjugovanými nenasycenými vazbami, jako je butadien. Mohou být připravovány rovněž z vinylaromatických monomerů, jako je styren, substituované styreny apod. Částice ná sady mohou být síťovány vytvořením sekundárních

příčných vazeb v polymerní struktuře, zahrnutím polyethylenicky nenasyceného monomeru nebo monomerů mezi monomery, z nichž jsou částice násady vytvářeny, nebo jakýmkoliv dalším známým procesem síťování. Výhodné částice násady jsou tvořeny zesítěnými kopolymerem styrenu s divinylbenzenem.

Suspendujícím prostředkem při způsobu podle vynálezu je voda. Jako stabilizační prostředky se výhodně používají aniontové povrchově aktivní látky, například alkyl-, aryl- nebo alkaryl-sulfáty, sulfonáty, fosfáty nebo sukcináty a jejich ethoxylované deriváty, neionogenní povrchově aktivní látky, například polyoxyethylenalkylethery, polyoxyethylenalkylfenolethery nebo polyethylenglykoly, nebo směsi aniontových a neionogenních povrchově aktivních látek. V polymerační směsi mohou být dále zahrnuty vodorozpustné polymery, jako je polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon, karboxyalkylcelulózy a hydroxyalkylcelulózy, pro další stabilizaci částic latexu.

Iniciátorem, používaným při procesu podle vynálezu, je olejorozpustný radikálový iniciátor, který má výhodně při poločasů 1 h teplotu rozkladu 60 až 100 °C. Uvedená teplota je odborníkům známa jako teplota, při níž se rozloží polovina iniciátoru, přítomného v kterémkoli daném okamžiku, za vzniku volných radikálů za 1 h. Výhodnými iniciátory jsou peroxidy, jako je terc.butylperoktoát a benzoylperoxid, a azoiniciátory, jako je 2,2'-azobis/2-methylbutannitril/ a 2,2'-azobis/2,4-dimethylpentannitril/. Výhodná koncentrace iniciátoru je asi 0,5 až asi 2 % hmotnostní z celkového monomeru. Teplota polymerace se rovná alespoň aktivační teplotě zvoleného iniciátoru a výhodně leží mezi asi 50 a asi 90 °C. Aktivační teplota iniciátoru je odborníkům známa jako nejnižší teplota, při níž se iniciátor začíná rozkládat a vytvářet významnou koncentraci volných radikálů. Výhodným reakčním tlakem je tlak atmosférický, ale reakce probíhá i za tlaku pod nebo nad tlakem atmosférickým, pokud nějaká jiná výhoda ospravedlňuje další složitě zařízení, které vyžaduje neatmosférická polymerace.

Monomery, vhodnými k provádění vynálezu, jsou kterékoli vodorozpustné radikálově polymerovatelné monomery nebo směsi takových monomerů. Výhodné jsou vinylaromatické monomery a zvláště výhodný je styren. Monomer nebo směs monomerů může zahrnovat síťující monomery, tj. monomery, obsahující více než jednu polymerovatelnou funkční skupinu, například divinylbenzen, a roubové síťující monomery, tj. monomery obsahující více než jednu polymerovatelnou funkční skupinu, přičemž polymerovatelné funkční skupiny polymerují výrazně odlišnými rychlostmi, například allylmethakrylát.

Polymerní částice podle vynálezu mohou být vyráběny jak v mikroporézní, tak v makroporézní formě. Mikroporézní částice, často označované jako "gelové" částice, obsahují pouze intermolekulární porozitu polymeru samotného s průměrem pórů v rozmezí asi 0,1 až asi 5 nm, zatímco makroporézní částice obsahují další porozitu, která je nezávislá na intermolekulární porositě, s průměry pórů, začínajícími u asi 5 nm a dosahujícími u velkých polymerních částic až asi 10 μm a úměrně menšími u menších částic, například částice o průměru 10 μm mohou mít póry o průměru až asi 1 μm . Chybí-li v monomeru nebo ve směsi monomerů, přidávané

k částicím násady, porogen, jsou částice získaného polymeru pouze mikroporézní, ale je-li porogen obsažen, jsou částice makroporézní. Polymerace v přítomnosti porogenu za vzniku makroporézních polymerů je popsána například v US-A-4 382 124; porogeny se zde nazývají "polymerní srážedla" nebo pouze "srážedla". Porogen je charakterizován jako rozpouštědlo pro monomerní směs, která je kopolymerována, přičemž v podstatě nepůsobí jako rozpouštědlo vůči kopolymeru. Zavedením porogenu do monomerní fáze se sníží rozpustnost vznikajícího kopolymeru v monomerní fázi, což způsobuje oddělování vznikajícího polymeru z monomerní fáze; tento jev se nazývá "separace fází". Přitom, jak v průběhu polymerace klesá koncentrace monomeru v polymerující hmotě a vzrůstá koncentrace vznikajícího kopolymeru, je porogen silněji odpuzován hmotou kopolymeru a ve skutečnosti je z kopolymerní fáze vytlačován, přičemž za sebou zanechává řadu navzájem spojených pórů, které jsou vzhledem k intermolekulárním mikropórům velké. Porogeny, vhodné pro postup podle vynálezu, zahrnují alkanoly s 4 až 10 uhlíkovými atomy, jako je butanol a lineární a větvené pentanoly, hexanoly, heptanoly, oktanoly, nonanoly a dekanoly, například 4-methylpentan-2-ol (methylisobutylkarbinol), nasycené alifatické uhlovodíky se 7 až 20 uhlíkovými atomy, alkylestery se 7 nebo více uhlíkovými atomy, jako je n-hexylacetát, 2-ethylhexylacetát, methyloleát, dibutylsebakát, dibutyladipát a dibutylkarbonát, alifatické ketony, jako je methylisobutylketon, diisobutylketon, a aromatické uhlovodíky, jako je toluen a ortho- a para-xylen. Konkrétní druh a obsah porogenu v monomerní směsi se volí podle požadovaného stupně makroporozity a podle konkrétních monomerů. Jako návod může sloužit US-A-4382124.

Velikost, do níž polymerní částice podle vynálezu rostou, je určena množstvím použitého monomeru nebo monomerní směsi. Obecně je možno monomer přidávat k polymerním částicím, dokud nevzrostou na asi 10násobek svého původního objemu, výhodně asi 7násobek původního objemu, avšak je zřejmé, že při použití menšího množství monomeru se získá menší produkt, a požadovanou velikost částic může odborník volit tak, aby byla vhodná pro konkrétní zamýšlené použití částic. Zvolená velikost částic je výhodně v rozmezí asi 1,1 až asi 10násobku, přednostně asi 1,5 až asi 7násobku původního objemu částic a ještě výhodnější je rozmezí asi 2 až asi 5 násobku původního objemu částic. Z prosté geometrie je zřejmé, že změna objemu způsobuje změnu průměru, která je třetí odmocninou změny objemu, tj. změna objemu 5x je změna průměru $\sqrt[3]{5}x$, tj. změna průměru 1,71x.

Uvedená diskuse velikosti, na niž mohou částice vzrůst, se vztahuje k jedné aplikaci postupu podle vynálezu. Částice mnohem větší než 10násobek vzrůstu objemu je možno získat opakováním tohoto postupu, při němž se jako násada použijí částice produktu tohoto postupu. Takovým opakováním je možno získat částice mnohem větší, než jaké se získají jednostupňovým růstem. Částice násady ve výhodném rozmezí průměrů asi 0,05 až asi 0,5 μm je tedy možno zvětšit na jakýkoli průměr v rozmezí 1 až 50 μm , opakuje-li se postup podle vynálezu jednou až desetkrát, nebo vícekrát.

Při uvádění monomeru do styku se suspenzí násady polymerních částic je zřejmé, že je možno přidávat monomer k suspenzi, přidávat suspenzi k monomeru, nebo obě složky mísit navzájem v odděle-

né nádobě. Výhodný je přídavek monomeru k suspenzi, který se rovněž používá v příkladech provedení vynálezu.

Rychlost přivádění monomeru je taková, že množství monomeru, rovné hmotnosti původní násady částic, se uvádí do styku se suspenzí polymerních částic v průběhu asi 45 až 120 min, výhodně asi 60 až asi 90 min, dokud částice násady nedorostou do zvolené velikosti. To znamená, že rychlost přivádění se udržuje v uvedeném rozmezí a délka doby přidávání se volí tak, aby došlo k požadovanému růstu částic.

Jestliže se například rychlost přidávání zvolí tak, že množství monomeru, rovné celkové hmotnosti původních částic násady, se uvádí do styku se suspenzí polymerních částic v průběhu 60 min a požaduje se 5násobný vzrůst objemu částic, přivádí se monomer do suspenze po dobu 5 h. V podstatě veškerý monomer napolymeruje do existujících částic, a jelikož nedochází k významné změně hustoty částic, zvětší se objem každé částice 5krát.

Výhodněji je možno přidávat monomer nebo směs monomerů k suspenzi násady polymerních částic kontrolovanou rychlostí tak, aby obsah volného monomeru v reakční směsi nepřekračoval asi 10 % hmotnostních z okamžité hmotnosti polymerních částic. Okamžitá hmotnost polymerních částic je celková hmotnost polymerovaných částic v kterémkoli okamžiku reakce a při polymeraci podle vynálezu zahrnuje hmotu polymeru, přičtenou k původním částicím násady. Volný monomer je monomer, který vešel do styku s polymerními částicemi, ale v daném okamžiku procesu ještě nezreagoval. Překračuje-li obsah volného monomeru asi 10 %, mohou polymerní částice koagulovat, což nežádoucím způsobem zvyšuje velikost částic a její distribuci. Obsah volného monomeru nad 10 % může rovněž vést k tvorbě další populace částic velikosti emulze, které by opět přispěly k nepříznivě široké distribuci velikostí částic.

Podstatnou výhodou vynálezu je, že odstraňuje nutnost bobtnání polymerní násady před přidavkem roztoku monomeru. Není nutné dlouhodobé ponoření v organickém rozpouštědle; postupný přídavek roztoku monomeru a iniciátoru může být například zahájen bezprostředně po nasazení vodné suspenze částic násady do reakční nádoby.

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady ilustrují výhodná provedení vynálezu. Všechny procentické obsahy a poměry jsou myšleny hmotnostně, není-li uvedeno jinak, a všechny použité látky mají dobrou obchodní kvalitu, není-li uvedeno jinak.

Příklad 1

Tento příklad ilustruje růst násady polystyrenového latexu o velikosti části $3,3\ \mu\text{m}$ s monomerní směsí styren - 3,8 % divinylbenzenu na polymerní částice jednotné velikosti o průměru $5\ \mu\text{m}$ podle vynálezu.

Do 5litrového kotle s kulatým dnem, opatřeného kodenzátorem, míchadlem, zdrojem ohřevu, přívodem inertního plynu, teplotním

čidlem a přívodními potrubími s čerpadly, bylo nasazeno 1860 g deionizované vody a 20 g 30% vodného roztoku amonné soli sulfatovaného polyethoxynonylphenolu jako povrchově aktivní látky. Směs byla za míchání zahřívána pod dusíkem na 85 °C. Pak bylo do kotle dalšími 100 g deionizované vody spláchnuto 678 g násady polystyrenového latexu o velikosti částic 3,3 μm a pevném podílu 35,4 % a směs byla znovu zahřáta na 85 °C. Byla připravena emulze monomeru z 320 g deionizované vody, 12 g 30% vodného roztoku amonné soli sulfatovaného polyethoxynonylphenolu jako povrchově aktivní látky, 893,5 g styrenu, 66,5 g obchodního divinylbenzenu (čistota 55 %, zbytek převážně ethylvinylbenzen) a 9,6 g benzoylperoxidu jako iniciátoru a přiváděna do kotle konstantní rychlostí tak, aby celá emulze byla převedena do kotle za 4 h; po 3,5 h byl do nádoby s emulzí přidán 1 g benzoylperoxidu, rozpuštěného v 5 g styrenu. Obsah nádoby byl pak spláchnut do kotle dalšími 100 g deionizované vody. Po dokončení přidavku emulze byl obsah kotle udržován ještě 1 h na 85 °C, pak ochlazen a přefiltrován přes síto 45 μm. Pevný podíl získané suspenze polymeru byl 29,4 %. Velikost částic, stanovená optickou mikroskopií, byla 5,6 μm (94 % částic); tuto hodnotu významně překračovalo přibližně 6 % částic v důsledku koagulace dvou nebo tří částic.

Příklad 2

Tento příklad ilustruje růst násady nezesíťovaného polystyrenového latexu z velikosti částic 4,9 μm na 8,4 μm postupem podle vynálezu.

Postupem podle příkladu 1 bylo 419 g deionizované vody a 6,4 g 30% vodného roztoku amonné soli sulfatovaného polyethoxynonylphenolu nasazeno do kotle. Obsah kotle byl zahřát na 85 °C a 30 g deionizované vody bylo do kotle spláchnuto 206,9 g násady polystyrenového latexu o velikosti částic 4,9 μm a pevného podílu 28 %. Z 80 g deionizované vody, 1,6 g výše uvedeného roztoku povrchově aktivní látky, 240 g styrenu a 2,4 g benzoylperoxidu byla připravena emulze monomeru a přiváděna do kotle po dobu 4 h konstantní rychlostí. Obsah nádoby s emulzí byl pak do kotle spláchnut dalšími 30 g deionizované vody. Směs byla 1 h udržována na 85 °C, ochlazená a přefiltrována. Získaný latex měl pevný podíl 28,9 % a velikost částic 8,4 μm, již významně překračovalo přibližně 4 % částic v důsledku koagulace dvou nebo tří částic.

Příklad 3

Tento příklad ilustruje růst mírně zesíťované násady (0,1 % divinylbenzenu) z velikosti částic 8,4 μm na 14,2 μm s monomerní směsí styren - 0,1 % divinylbenzenu postupem podle vynálezu.

Postupem podle příkladu 1 byla připravena násada do kotle z 530 g deionizované vody, 94 g 10% vodného roztoku oktylfenoxyethoxyethylfosfátu amonného jako povrchově aktivní látky, 13,5 g 70% vodného roztoku oktylfenoxypolyethoxyethanolu jako neionogenní povrchově aktivní látky a 58,7 g 2% vodného roztoku methylhydroxypropylcelulózy. K této směsi bylo přidáno spláchnutím 30 g deionizované vody 312,5 g násady latexu 99,9 styren/0,1 divinylbenzen o velikosti částic 8,4 μm a pevném podílu 25,6 %.

Směs byla za míchání pod dusíkem zahřáta na 85 °C a v průběhu 4 h byla do kotle přiváděna konstantní rychlostí monomerní emulze z 152,8 g deionizované vody, 3,1 g výše uvedeného neionogenního povrchově aktivního prostředku, 21,6 g výše uvedeného fosfátového povrchově aktivního prostředku, 14 g 2% vodného roztoku methylhydroxypropylcelulózy, 319,4 g styrenu, 0,6 g divinylbenzenu a 3,2 g benzoylperoxidu. Obsah nádoby na monomerní emulzi byl do kotle spláchnut 30 g deionizované vody a šarže byla 1 h udržována na 85 °C, ochlazena a přefiltrována. Získaný latex měl pevný podíl 26,7 % a velikost částic 14,2 µm, která byla v důsledku koagulace dvou nebo tří částic významně překročena u přibližně 8 % částic.

Příklad 4

Tento příklad ilustruje růst násady butylmethakrylátového latexu z velikosti částic 1,7 µm na 2,9 µm s methylmethakrylátovým monomerním postupem podle vynálezu.

Postupem podle příkladu 1 bylo do kotle nasazeno 403,5 g deionizované vody a 222,2 g násady latexu poly(butylmethakrylátu) o velikosti částic 1,7 µm a pevném podílu 27 % a spláchnuto 30 g deionizované vody. Směs byla za míchání v dusíkové atmosféře zahřáta na 85 °C a po dobu 6 h byla do kotle konstantní rychlostí přiváděna monomerní emulze z 80 g deionizované vody, 1,6 g 30% vodného roztoku amonné soli sulfatovaného polyethoxynonylphenolu jako povrchově aktivní látky, 240 g methylmethakrylátu a 2,4 g benzoylperoxidu a spláchnuta 30 g deionizované vody. Směs byla 45 min zahřívána na 85 °C, pak ochlazena a přefiltrována. Získaný latex měl pevný podíl 29,2 % a velikost částic 2,9 µm, kterou v důsledku koagulace dvou nebo tří částic překračovala asi 3 % částic ve významné míře.

Příklad 5

Tento příklad ilustruje růst násady smíšeného latexu butylmethakrylát-styren z velikosti částic 3,4 µm na 5,4 µm se směsí monomerů butylmethakrylát a styren postupem podle vynálezu.

Postupem podle příkladu 1 bylo do kotle nasazeno 412 g deionizované vody, 1 g vodného amoniaku a 4,2 g 0,15% vodného p-nitroso-fenoxidu jako retardéru. K této směsi bylo přidáno 208,3 g násady latexu 65 butylmethakrylát/35 styren o velikosti částic 3,4 µm a pevném podílu 28,8 % a spláchnuto 30 g deionizované vody. Směs byla za míchání v dusíkové atmosféře zahřívána na 85 °C po dobu 4,5 h byla konstantní rychlostí přidávána monomerní emulze z 80 g deionizované vody, 2,4 g 30% vodného roztoku amonné soli sulfatovaného polyethoxynonylphenolu jako povrchově aktivní látky, 156 g butylmethakrylátu, 84 g styrenu a 2,4 g terc.butylperoktoátu jako iniciátoru, která pak byla do kotle spláchnuta 30 g deionizované vody. Směs byla 1 h udržována na 85 °C, pak ochlazena a přefiltrována. Získaný latex měl pevný podíl 28,6 % a velikost částic 5,4 µm.

Příklad 6

Tento příklad ilustruje růst více zesíťené násady (10 % divinylnbenzenu) z velikosti částic 3,3 μm na 4,6 μm s monomerní směsí styren - 10% divinylnbenzenu postupem podle vynálezu.

Postupem podle příkladu 1 bylo do kotle nasazeno 442 g deionizované vody a 12,8 g 30% vodného roztoku amonné soli sulfatovaného polyethoxynonylphenolu jako povrchově aktivní látky. K této směsi bylo přidáno 172,4 g násady polystyrenového latexu o velikosti částic 3,3 μm a pevném podílu 34,8 % a spláchnuto 30 g deionizované vody. Směs byla za míchání v dusíkové atmosféře zahřívána na 85 °C a pak byla po dobu 5 h konstantní rychlostí přidávána monomerní emulze z 80 g deionizované vody, 3,2 g výše uvedené povrchově aktivní látky, 196,4 g styrenu, 43,6 g divinylnbenzenu a 2,4 g benzoylperoxidu jako iniciátoru a spláchnuta do kotle 30 g deionizované vody. Směs byla 2 h udržována na 85 °C, pak ochlazená na 55 °C a bylo k ní přidáno 2,4 g 0,15% vodného roztoku síranu železnatého, 0,19 g formaldehydsulfoxylátu sodného v 10 g vody a 0,41 g 70% vodného roztoku terc.butylhydroperoxidu. Směs pak byla 30 min udržována na 55 °C, ochlazená a přefiltrována. Získaný latex měl pevný podíl 30,9 % a velikost částic 4,7 μm , kterou v důsledku koagulace dvou nebo tří částic významně překračuje asi 0,5 % částic.

Příklad 7

Tento příklad ilustruje růst mírně zesíťené násady z velikosti částic 5,3 μm na makroporézní perličky o průměru 8,9 μm s použitím divinylnbenzenového monomeru v přítomnosti porogenu.

3litrová 4hrdlá reakční baňka s kulatým dnem byla pročištěna plynným dusíkem a bylo do ní nasazeno 4,4 g karboxymethylcelulózy (molekulová hmotnost přibližně 2000) a 1000 g deionizované vody. Obsah reakční baňky byl kontinuálně probubláván dusíkem a zahříván na 60 °C.

K 60 g odděleně připraveného roztoku povrchově aktivní látky, obsahujícího 660 g deionizované vody, 55 g 80% vodného roztoku polyetherfosfátu v kyselé formě (prodáváného jako Triton QS-44) a 15,82 g vodného 50% roztoku hydroxidu sodného, bylo přidáno 15 g násady částic, připravené podle příkladu 1 a mající obsah divinylnbenzenu 0,1 % a střední průměr částic 5,3 μm . Tato směs byla důkladně promísena, přidána k obsahu reakční baňky a spláchnuta 400 g deionizované vody.

Ke zbytku zvlášť připraveného roztoku povrchově aktivní látky byl přidán roztok 2,25 g 0,4% vodného roztoku p-nitrosifenolátu hořečnatého a 0,18 g 50% vodného roztoku NaOH. Zvlášť byl připraven organický roztok smísením 31,5 g čištěného divinylnbenzenu (obsahujícího 80 % divinylnbenzenu a 20 % dalších monomerů, primárně ethylvinylnbenzenu), 73,5 g toluenu a 0,0315 g terc.butylperoktoátu a probubláváním směsi plynným dusíkem po dobu 30 min. 10 g podíl organického roztoku byl smísen s 0,1575 g terc.butylperoktoátu a do směsi bylo intenzivně vmícháno 65 g roztoku povrchově aktivní látky a intenzivním promícháním emulgováno.

Zbytek roztoku povrchově aktivní látky byl smísen se zbylým organickým roztokem a směs byla intenzivním promícháním emulgována. Emulze byla v průběhu 4 h zaváděna pod hladinu kapaliny v reakční baňce. Obsah reakční baňky byl během tohoto a následujících stupňů pomalu míchán do vychladnutí. Po skončení přídavku byla do reakční baňky přidána výše uvedená emulze 10 g organického roztoku a 65 g roztoku povrchově aktivní látky v průběhu 15 min za míchání. Během celého přídavku a ještě další 2 h byla teplota obsahu reakční baňky udržována na přibližně 60 °C, načež byla zvýšena na 72 °C a na této teplotě udržována přibližně 16 h. Pak byla směs zahřáta na 95 °C, udržována na této teplotě 1 h, ochlazená na teplotu místnosti, přefiltrována a promyta opakovaně methanolem, který byl odstraněn pomocí vakua.

Částice získaného kopolymeru byly podle mikrofotografického zkoumání porézní a měly střední průměr 8,9 μm .

Příklad 8

Tento příklad ilustruje růst mírně zesítené násady z velikosti částic 5,3 μm na makroporézní perličky o průměru 8,4 μm s použitím divinylbenzenového monomeru v přítomnosti rozdílného porogenu.

Byl použit postup a perličky násady podle příkladu 7. Deionizovaná voda se nasazovala do reakční baňky v množství 1 400 g a místo toluenu bylo v organickém roztoku použito 46,5 g o-xylenu. Získané perličky byly podle mikrofotografického zkoumání porézní a měly průměr 8,4 μm .

Příklad 9

Tento příklad ilustruje růst nezesítené násady z velikosti částic 5,3 μm na makroporézní perličky o průměru 8,7 μm s použitím divinylbenzenového monomeru v přítomnosti dalšího rozdílného porogenu.

Byl použit postup podle příkladu 7, avšak během celého přídavku monomeru byla teplota udržována na 70 °C. Jako násada byl použit nezesítený homopolymer styrenu o průměru částic 5,3 μm . Počáteční násada do reakční baňky činila 450 g deionizované vody a 0,71 g karboxymethylcelulózy.

Roztok povrchově aktivní látky byl tvořen 200 g deionizované vody, 16,3 g 80% vodného roztoku kyselé formy alkylarylpolyetherfosfátu a 4,7 g 50% vodného roztoku hydroxidu sodného; tento roztok byl rozdělen ve stejném poměru jako v příkladu 7. Násadu tvořilo 33,3 g 30% vodné suspenze částic. Ke zbylému podílu roztoku povrchově aktivní látky bylo přidáno 2,0 g 0,4% vodného roztoku p-nitrosafenolátu hořečnatého a 0,2 g 50% vodného roztoku hydroxidu sodného. Organický roztok byl tvořen 25 g čištěného divinylbenzenem (80 % divinylbenzenem), 30,0 g methylišobutylkarbinolu a 0,15 g terc.butylperoktoátu.

Po skončení přídavku monomeru byla teplota udržována 1 h na 70 °C, pak zvýšena na 76 °C a na této hodnotě udržována 16 h

a nakonec zvýšena na 85 °C a na této hodnotě udržována 2 h. Dokončené perličky polymeru, izolované jako v příkladu 7, byly mikrofotograficky pozorovány jako porézní a měly průměr 8,7 µm.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti v rozmezí 1 až 50 µm, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se
 - a) volnými radikály polymerovatelný, ve vodě nerozpustný monomer nebo směs takových monomerů uvádí ve styk s vodní disperzí očkovacího polymeru, majícího jednotné veliké částice, (i) až se uvede ve styk dostatečné množství monomeru nebo směsi monomerů k růstu částic na požadovanou velikost, (ii) v přítomnosti stabilizátoru disperze a v oleji rozpustného iniciátoru volnoradikálové polymerace, (iii) při teplotě, jež se rovná alespoň teplotě aktivace iniciátoru, a (iv) rychlostí, při níž se množství monomeru nebo směsi monomerů, rovnající se celkové počáteční hmotnosti částic očkovacího polymeru, uvede ve styk s disperzí očkovacího polymeru v průběhu 45 až 120 minut, a
 - b) teplota monomeru(ů), uvedených ve styk s částicemi očkovacího polymeru, se udržuje na teplotě, jež se rovná alespoň teplotě aktivace iniciátoru, až zpolymeruje veškerý monomer.
2. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se uvedené stupně a) a b) opakují, až se dosáhne požadované velikosti konečných částic.
3. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle nároků 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se monomer nebo směs monomerů uvádí ve styk s disperzí očkovacího polymeru rychlostí, při níž se množství monomeru nebo směsi monomerů, rovnající se celkové počáteční hmotnosti částic očkovacího polymeru, uvede ve styk s disperzí očkovacího polymeru v průběhu 60 až 90 minut.
4. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se monomer nebo směs monomerů přidává rychlostí, nepřesahující 10 hmot. % okamžité hmotnosti polymerních částic.
5. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle některého z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se ve stupni a) získává požadovaná velikost polymerních částic v rozsahu 1,1 až 10násobku počátečního objemu částic očkovacího polymeru.
6. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se ve

- stupni a) získává požadovaná velikost polymerních částic v rozsahu 1,5 až 7násobku počátečního objemu částic očkovacího polymeru.
7. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se ve stupni a) získává požadovaná velikost polymerních částic v rozsahu 2 až 5násobku počátečního objemu částic očkovacího polymeru.
 8. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle některého z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako částice očkovacího polymeru používají emulzně polymerované částice, mající počáteční průměr 0,01 až 2 μm .
 9. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako částice očkovacího polymeru používají emulzně polymerované částice, mající počáteční průměr 0,05 až 0,5 μm .
 10. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle některého z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používají částice očkovacího polymeru, vyráběné jedním nebo vícenásobným použitím stupňů a) a b) na emulzně polymerované částice.
 11. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle některého z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používá stabilizátor, vybraný z aniontových a neiontových povrchově aktivních činidel.
 12. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používá stabilizátor, obsahující navíc ve vodě rozpustný polymer, vybraný ze skupiny, zahrnující polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon, karboxyalkylcelulózu a hydroxyalkylcelulózu.
 13. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle některého z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používá iniciátor s poločasem rozkladu 1 h při teplotě 60 až 100 $^{\circ}\text{C}$.
 14. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používá peroxidový nebo azoiniciátor.
 15. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používá benzoylperoxidový iniciátor.
 16. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle některého z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako monomer nebo směs monomerů používá jeden nebo více vinylaromatických monomerů, zahrnujících popřípadě síťující monomer.

17. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používá styrenový monomer.
18. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle některého z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se monomer nebo směs monomerů uvádí ve styk s polymerními částicemi v přítomnosti až 50 % porogenu, vztaženo na hmotnost monomeru(ů) plus porogenu.
19. Způsob výroby polymerních částic jednotné velikosti podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako porogen používá toluen, xylen nebo methylišobutylkarbinol.
20. Polymerní částice, mající úzkou distribuci velikosti částic a střední průměr částic v rozsahu 1 až 50 μm , vyráběné způsobem podle nároků 1 až 17.
21. Polymerní částice, mající úzkou distribuci velikosti částic a střední průměr částic v rozsahu 1 až 50 μm , vyráběné podle nároku 18 nebo 19.

Konec dokumentu
