

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 125729

Int. Cl. C 08 f 7/02 Kl. 39b⁴-7/02
C 08 f 1/11 39b⁴-1/11

Patentsøknad nr. 2042/68 Inngitt 24.5.1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 27.11.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 23.10.1972

Prioritet begjært fra: 26.5.1967 USA,
nr. 641596

Sinclair-Koppers Company,
Koppers Building, Pittsburgh, Pa., USA.

Oppfinner: Harold Austin Wright, 3529 MacArthur Drive,
Murrysville, Pa., USA.

Fullmektig: A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg.

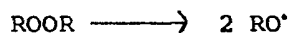
Fremgangsmåte til fremstilling av polymerperler ved polymerisa-
sjon av en vinylaromatisk monomer i vandig suspensjon.

Oppfinnelsen vedrører produksjonen av polymerpartikler eller
-perler ved å suspendere, som små dråper, en vinylaromatisk
monomer med en katalysator som danner frie radikaler oppløst i
denne, i et vandig medium ved hjelp av et findelt fosfatsuspen-
deringsmiddel og oppvarme suspensjonen for å polymerisere mono-
meren til polymerpartikler.

Friradikalinitiatorer, spesielt peroksydinitiatorer, som ben-
zoylperoksyd, brukes vanligvis som første initiator ved suspen-
sjonspolymerisering av vinylaromatiske polymerer slik som
styren.. Disse initiatorer, som hovedsakelig er oljeoppløselige

125729

og vannoppløselige, antas å reagere inne i de små dråpene for å forårsake polymerisasjon på følgende måte:



I noen tilfeller forårsakes nedbrytningen av peroksydet av termisk energi, og derfor blir hastigheten for dannelsen av de frie radikaler og den derav følgende polymerisasjonshastighet (og molekylvekten av den produserte polymer) bestemt av temperaturen, ved hvilken reaksjonen utføres. I andre tilfeller er katalysen av polymerisasjonen av vinylaromatiske monomerer med en oljeoppløselig, oksygenfrigjørende katalysator blitt frembragt ved bruk av natriumbisulfit, hvor dets katalytiske effekt er så uttalt at det vil initiere emulsjonspolymerisasjon av styren i kombinasjon med ammoniumperdisulfat, som i seg selv er ineffektiv for å polymerisere styren ved samme betingelser, se U.S. patent nr. 2.462.354. Denne initiator- eller katalysatoreffekt hos natriumbisulfit i kombinasjon med en oljeoppløselig, oksygenfrigjørende katalysator brukes også som vist i U.S. patent nr. 3.049.522, i kombinasjon med en ytterligere katalysator-promotor, dicyklopentadienyl-jern. Når en reduserende svovelforbindelse som natriumbisulfit brukes på denne måte, må den anvendes i bestemte mengdeforhold til den oksygenfrembringende katalysator. Derfor må den være tilstede i konsentrasjoner som er effektive når det gjelder å slutføre polymerisasjonen. I hvert av de foregående tilfeller er det nødvendig også å anvende et dispergeringsmiddel, i hvert tilfelle et vannoppløselig materiale slik som en polyvinylalkohol, gelatin, alginater o.l.

U.S. patent nr. 2.763.194 beskriver suspensjonspolymerisasjon av vinylaromatiske monomerer til polymere perler eller partikler ved bruk av en oljeoppløselig, oksygenfrigjørende katalysator, slik som benzoylperoksyd, i et vandig medium med et suspensjonssystem som består av findelte, tungt vannoppløselige fosfater i nærvær av en anionisk overflateaktiv substans som opptrer som ekstender. Brukt på dette område blir forbindelser som virker

til å øke fosfatdispergeringsmidlenes evne til å stabilisere suspensjoner, kalt ekstendere. I praksis gjør ekstendere fosfatdispergeringsmidlene i stand til å bibeholde stabile dispersjoner med større mengder monomer og/eller polymer i mediet enn fosfatet kan dispergere alene. Blant ekstendere omtalt i U.S. patent nr. 2.763.194 er dodecylbenzennatriumsulfonat, natriumtetradecylsulfat, kaliumstearat og langkjedete alkysulfonater. Ekstenderen er tilstede i mengder på 0.0005 - 0.05 vekt% av totalsuspensjonen.

De foregående suspensjonssystemer produserer polymerperler med stor variasjon når det gjelder størrelsen. De enkelte perler kan variere i diameter fra mindre enn 300 mikron til over 2000 mikron, og gjennomsnittlig størrelse avhenger av mengden suspensjonsmiddel og ekstender som brukes, basert på mengden nærværende monomer. Gjennomsnittlig perlediameter kan i noen grad reguleres ved å variere systemets parametere, slik som forholdet suspensjonsmiddel til ekstender eller forholdet suspensjonsmiddel og ekstender til monomer. Selv om den gjennomsnittlige diameterstørrelse forandres ved slike variasjoner, vil det ikke desto mindre bli produsert perler hvis størrelse spenner over hele området av diametre. Skulle det være ønsket å produsere perler med en valgt gjennomsnittlig stor diameter innenfor området 300 til 2000 mikron, vil de produserte perler inkludere en betydelig del av for store perler (slike som er større enn 2000 mikron i diameter). Om den valgte middeldiameter for perlene er av en liten størrelse innenfor området, vil en betydelig del av dem være for små (av mindre enn 300 mikron i diameter). I noen tilfeller vil både for små og for store perler uunngåelig bli produsert. Perler med diameter utenfor et valgt størrelsesområde er uegnet til bruk der hvor perler produsert innenfor det valgte område kan brukes. Perler med en mindre størrelse enn de minste perler av kommersielt akseptabel størrelse skaper naturligvis de største kommersielle problemer.

Mange forsøk er blitt gjort for å løse disse problemer. F.eks. er det blitt gjort anstrengelser for å forbedre perler som har feil størrelse, ved ekstrudering og pelletisering, men slike

tilleggstrin er dyre. I det minste i ett tilfelle har bruken av en utvalgt ekstender i den vandige suspensjonspolymerisasjon av styren stabilisert med tungt oppløselige fosfater, redusert i stor grad produkttapet som man tidligere fikk på grunn av det vide størrelsesområde. I U.S. patent nr. 2.652.392 reduseres i en viss grad dette tap forårsaket ved produksjon av fine partikler ved tilsetning av et vannoppløselig persulfat til den vandige suspensjon som er stabilisert med kalsiumfosfat.

Som foran nevnt, blir dette problem med perler av feilaktig størrelse akutt når det er ønsket å produsere perler med liten gjennomsnittlig diameter. De perler som er for små, er vanskelige å skille fra de større perler på grunn av at de små perler får en statisk ladning og henger fast ved utstyret og de større perler. Dette blir et hovedproblem kommersielt når små perler med en liten middeldiameter, f.eks. 400-500 mikron, produseres for bruk for å lage ekspanderbare polymerperler til støpning av tynnveggede skumartikler, f.eks. kopper. Når de konvensjonelle suspensjonssystemer justeres for å fremstille slike små perler kommersielt, blir også store mengder av for små perler fremstilt, og disse representerer et betydelige tap i produksjonsverdi.

Nærværende oppfinnelse angår således en fremgangsmåte til fremstilling av polymerperler ved suspensjon av en vinylaromatisk monomer, som inneholder en oljeoppløselig katalysator, som danner frie radikaler i et vandig medium ved hjelp av et findelt i vann tungt oppløselig fosfat, som for hver fosfatgruppe inneholder minst 3 ekvivalenter av et metall, hvis karbonat er tungt oppløselig i vann og underkaster suspensjonen for en forhøyet temperatur for å bringe monomeren til å polymerisere, og fremgangsmåten karakteriseres ved at suspensjonen tilsettes 0,0003 til 0,20 vekts%, basert på monomeren, av et vannoppløselig natrium-, kalium- eller ammoniumsulfitt eller en prekursor for disse fra gruppen omfattende bisulfitt, metabisulfitt, hydrosulfitt, hydrosulfid, formaldehydsulfoksylat eller svovelsyrling, før monomeren er blitt polymerisert til perleidentitetspunktet, og at forholdet mellom monomer og vann er 0,3 - 1,5 vektsdeler monomer pr. vektsdel vann.

Ved suspensjonspolymerisasjon i en reaksjonsbeholder med turbulent omrøring stiger størrelsen av de monomere smådråper kontinuerlig under polymerisasjonen av dråpene, inntil en størrelse er nådd, hvor dråpene har oppnådd en hårdhet eller frastøtningsevne, som er tilstrekkelig til at dråpene ikke lenger forenes og blir større. Dette punkt benevnes perle-identitetspunktet og kan lett erkjennes av fagmannen. I et typisk eksempel på den her omhandlede fremgangsmåte kan forholdet frie radikaler-dannende katalysator og sulfitt være 50:1, forholdet mellom det i vann tungtoppløselige fosfatdispergeringsmiddel og sulfittforbindelsen kan være større enn 100:1, forholdet mellom monomeren og dispergeringsmidlet kan være 400:1, og forholdet mellom monomeren og vann kan være 1:1.

Tegningen viser grafisk en sammenligning mellom perlestørrelsefordelinger oppnådd ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen og ved bruk av et konvensjonelt polymerisasjonssystem med trikalsiumfosfat og natriumdodecylbenzensulfonat.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er anvendbar ved suspensjonspolymerisasjon av vinylaromatiske monomerer som styren, α -metylstyren, mono- og diklorstyren, vinylnaftalen såvel som kopolymerisasjon av vinylaromatiske monomere med slike monomerer som divinylbenzen, 2-etylheksylakrylat, diallylester av dibasiske alifatiske og aromatiske syrer, butadien og polymerer i stand til ytterligere polymerisasjon slik som styren-butadien, styren-isopren og polybutadien-gummier.

De findelte, i vann tungt oppløselige fosfater som brukes som dispergeringsmidler ved utførelsen av oppfinnelsen er kjente og er beskrevet f.eks. i U.S. patent nr. 2.673.194. De inkluderer de findelte fosfater som er tungt oppløselige i vann, og som for hver fosfatgruppe inneholder minst tre ekvivalenter av et metall hvis karbonat bare er litt oppløselig i vann f.eks. trikalsiumfosfat, hydroksyapatitt, magnesiumfosfat etc. Fortrinnsvis varierer mengden av fosfat innenfor området 0,20 til 1,1 vekts% basert på monomeren. Den gjennomsnittlige størrelse av polymerperlene fremstilt ved suspensjonspolymerisasjon avhenger primært av totalmengden fosfatsuspensjonsmiddel. F.eks. gir suspensjo-

ner med større mengder fosfatsuspensjonsmiddel-perler med mindre middelpartikkelstørrelse. Nærvær av sulfiter og forløpere for dem tjener til å redusere mengden av partikler som har størrelser større og mindre enn middelpartikkelstørrelsen.

De vannoppløselige sulfiter eller prekursorer for dem som er blitt funnet å være spesielt effektive, inkluderer natriumbisulfit, natriummetabisulfit, natriumhydrosulfit, natriumhydro-sulfid, natriumformaldehydsulfoksyilat og svovelsyrling. Den foretrukne kation for sulfitene er natrium, men andre alkali- og jordalkalimetaller eller metalliske ioner slik som kalium og ammonium, kan brukes.

Sulfitene og prekursorer for dem brukes i mengder på minst ca. 0,0004 vekt% basert på monomervekten. Omtrent 0,0003 vekts% sulfitt er nødvendig for å fremstille en stabil suspensjon. Bruken av slike små mengder er mulig fordi den stabiliserende effekt av sulfiten ikke synes å bli skadelig påvirket ved nærvær av smuss og andre oksyderbare forurensninger i systemet. Overskuddsmengder av sulfit kan forårsake ustabile suspensjoner, og mengder større enn 0,20 vekt% øker ikke dens effekt merkbart.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan utføres med monomer-til-vann-forhold som varierer fra 0,3 til 1,5 vektdeler monomer pr. 1,0 vektdel vann. De høyere monomer-til-vann-forhold foretrekkes fra et økonomisk standpunkt.

Tids- og temperatursyklus for polymerisasjonen kan være de som vanligvis anvendes. Totrinns-temperatursyklussen som er beskrevet i US patent nr. 2.692.260 kan med fordel anvendes, hvorved en polymeriserbar masse oppvarmes til 25-95°C, inntil minst ca. 60 %'s omdannelse til polymer har funnet sted, hvorpå det oppvarmes til 100-150°C, inntil praktisk talt fullstendig polymerisasjon har funnet sted.

De frie radikalinitierende katalysatorer som tilføres systemet, er de oljeoppløselige (og følgelig monomeroppløselige) oksydationskatalysatorer, slik som organiske peroksyder, f.eks. benzoylperoksyd, t-butylperbenzoat og lauroylperoksyd. Andre fri-

radikalinitierende katalysatorer som kan brukes, inkluderer azobisisobutyronitril. Konvensjonelle mengder av slike katalysatorer brukes idet aktiviteten ikke later til å bli influert av den lille mengde sulfit som brukes i overensstemmelse med nærværende oppfinnelse.

Oppfinnelsen illustreres av de følgende eksempler, hvor deler angis i vekt om ikke annet er angitt.

Eksempel 1

Til en reaktor utstyrt med en tobladet rører ble det tilsatt 38 deler vann, 0.120 deler av dispergeringsmiddelet trikalsiumfosfat, 0.00062 deler av det vannoppløselige sulfitnatriumbisulfit, 0.15 deler katalysator bestående av 0.125 deler benzoylperoksyd, 0.025 deler t-butylperbenzoat og 50 deler styrenmonomer. Suspensjonen ble omrørt med 60 omdr. pr. min. og ble oppvarmet til 90°C i ytterligere 290 min., hvorefter 5.2 deler vann ble tilsatt. Oppvarmingen ble fortsatt ved 90°C i 70 min., hvorefter suspensjonen ble avkjølt og surgjort med HCl til en pH på ca. 1.0 for å oppløse fosfatet. Perlene ble separert med sentrifuge, vasket med vann og lufttørket. Perlene ble delt opp i porsjoner ved sikring. Analysen ble utført med U.S. Standard Sieve, og resultatene er angitt i nedenstående tabell I.

Tabell I

Siktstørrelsefordeling

Vekt% polymer holdt tilbake på sikt nr.
(U.S. Standard Sieve Series)

<u>Sulfit</u>	<u>Sikt nr.</u>								
	10	16	20	25	30	35	40	50	Pan
Natriumbisulfit	0	0.4	0.8	5.9	30.8	41.0	14.6	6.0	0.1

125729

Eksempel II

For at en sammenligning skulle kunne gjøres mellom et produkt ifølge oppfinnelsen og et produkt laget ved bruk av en ekstender som beskrevet i U.S. patent nr. 2.673.194, ble det tilsatt til en reaktor med en tobladet rører 42 deler vann inneholdende 9.1316 deler av suspenderingssystemet bestående av 0.131 deler trikalsiumfosfat og 0.0006 deler natriumdodecylbenzensulfonat (Nacconol NRSF) og 58 deler styrenmonomer med 0.171 deler katalysator bestående av 0.145 deler benzoylperoksyd og 0.026 deler t-butylperbenzonat oppløst i seg. Suspensjonen ble omrørt med 68 omdr. pr. min. og oppvarmet til 90°C, noe som tok 60 min. Suspensjonen ble holdt ved 90°C i 365 min., hvorefter den ble avkjølt og surgjort med HCl til en pH på ca. 1,0 for å oppløse fosfatet. Perlene ble separert med sentrifuge, vasket med vann og lufttørket. Perlene ble siktet. Siktanalysen, U.S. Standard Sieve, sees i tabell II nedenfor.

Tabell II

Siktstørrelsesfordeling
Vekt% polymer tilbakeholdt på sikt nr.
(U.S. Standard Sieve Series)

<u>Ekstender</u>	<u>Sikt nr.</u>								
	10	16	20	25	30	35	40	50	Pan
Natriumdodecylbenzensulfonat	0,1	0,2	3,4	12,1	24,1	24,9	13,2	13,3	8,4

Siktanalysen oppnådd i eksemplene I og II som er vist i tabell I og II, er vist grafisk på tegningen. Polymerisasjonen etter metoden ifølge oppfinnelsen i nærvær av natriumbisulfit gir et fordelingsområde for perlediameterens størrelse som er meget smalt. Førsteutbyttet av produkt oppnådd ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen var nesten 94% beregnet på monomeren. Produktutbyttet oppnådd ved bruk av dodecylbenzen-natriumsulfonat i trikalsiumfosfatsystemet var, innenfor det ønskede partikkelstørrelsesområdet, bare 77,0 vekt% basert på monomeren, og de resterende 23,0 vekt%, som er uønsket materiale, representerer et kommersielt uønsket produkttap.

Eksempel III

For å illustrere den virkning en variasjon i mengden anvendt sulfit har på størrelsen av polymerperlene som fremstilles ved en konstant konsentrasjon av trikalsiumfosfat, ble følgende serie polymerisasjoner utført ifølge standardfremgangsmåten og -sammensetningen, bortsett fra at anvendt mengde natriumbisulfit ble variert som vist i tabell III.

Til hver av en serie av 340 g's Crown-korkflasker ble tilsatt 100 deler vann inneholdende 0,25 deler trikalsiumfosfatdispergeringsmiddel, 0,30 deler katalysator bestående av 0,25 deler benzoylperoksyd og 0,05 deler t-butylperbenzoat, 100 deler styrenmonomer og vekt% natriumbisulfit basert på styrenmonomer som vist i tabell III nedenfor. Flaskene ble plasert i et oljebad ved 90°C og oppvarmet i 7 timer ved 90°C med rystning, hvorefter suspensjonene ble avkjølt og surgjort med HCl til en pH på 1,0. Perlene ble skilt fra den vandige fase og vasket med vann ved hjelp av en sentrifuge. Perlene ble lufttørket i trau og siktet i porsjoner. Vekt% tilbakeholdt på hver sikt er gjengitt i tabell III nedenfor.

Tabell III

Effekt av sulfitkonsentrasjon på perlestørrelsen.

Vekt% polymer tilbakeholdt på sikt nr.

(U.S. Standard Sieve Series)

Polymeri- sasjon	Vekt% natriumbisulfit basert på monomervekt	Sikt nr.				
		10	16	25	40	Pan
III-1	,0005	1,6	49,8	39,7	7,5	1,3
III-2	,0010	0,5	23,7	51,8	16,8	5,5
III-3	,0125	0,2	24,4	51,4	16,5	6,8
III-4	,0250	0,5	35,1	55,6	8,0	0,2
III-5	,0375	0,4	31,6	58,6	8,2	0,3
III-6	,100	0,6	16,0	72,3	10,6	0,5
III-7	,200	0,4	15,7	70,5	13,8	0,6

Det kan sees av siktanalysen at det ikke synes å være noen tydelig tendens hos de perlestørrelser som fås ved å variere sulfitmengden, unntatt at ved relativt lave sulfitkonsentrasjoner synes perlestørrelsen å minske etter hvert som bisulfitkonsentrasjonen øker. Middelperlestørrelsen som fås, er derfor i det vesentlige uavhengig av den anvendte sulfitmengde, unntatt kanskje når grensene for de brukbare konsentrasjoner tilnærmes. Perlestørrelsen avhenger som vist nedenfor, hovedsaklig av mengden fosfatdispergeringsmiddel som er tilstede, når det brukes sulfit. Dersom det vannoppløselige sulfit skulle influere nevneverdig på reaksjonskinetikken, kunne en forandring i perlestørrelsen ventes, spesielt ved høye bisulfitkonsentrasjoner, idet det er vel kjent at perlestørrelsen blir influert av katalysatorens aktivitet.

Eksempel IV

For å illustrere effekten av suspensjonsmiddelkonsentrasjonen på den gjennomsnittlige polymerperlediameter ble følgende polymerisasjonsserie utført med standardoppskrift og -fremgangsmåte ved to forskjellige bisulfitkonsentrasjoner og ved varierende mengder trikalsiumfosfat som vist i tabell IV.

Til en 2-liters kolbe med en 45 grader oppover hellende rører ble det tilsatt 750 deler vann inneholdende de vekt% natriumbisulfit og trikalsiumfosfat basert på styren som er vist i tabell IV, 3,01 deler katalysator bestående av 1,88 deler benzoylperoksyd og 1,13 deler t-butylperbenzoat og 750 deler styrenmonomer. Suspensjonen ble omrørt ved 400 omdr. pr.min. og oppvarmet til 90°C, noe som tok 90 min. Suspensjonen ble holdt ved 90°C i 7 timer, hvorefter suspensjonen ble avkjølt til romtemperatur og surgjort med HCl til en pH på ca. 1,0 for å oppløse fosfatet. Perlene ble skilt fra den vandige fase og vasket med vann ved hjelp av en sentrifuge. Perlene ble lufttørket på brett og deretter siktet i porsjoner med vekt% perler tilbakeholdt på hvert siktnummer som vist i tabell IV.

Tabell IV

Effekt av trikalsiumfosfatkonsentrasjon på perlestørrelsen
 Vekt% polymer tilbakeholdt på sikt nr.
 (U.S. Standard Sieve Series)

Polymerisasjon	Vekt% trikalsium- fosfat basert på monomervekt	Vekt% natrium- bisulfit basert på monomervekt	Sikt nr.					
			10	16	20	25	40	Pan
IV-1	0,20	0,01	3,1	46,6	37,6	8,9	3,7	0,1
IV-2	0,30	0,01	0,2	10,0	22,6	22,2	42,2	3,1
IV-3	0,50	0,01	0,1	4,8	8,8	8,1	63,5	14,2
IV-1A	0,30	0,005	0,7	18,1	32,7	21,4	25,7	1,7
IV-2B	0,40	0,005	0,6	7,9	17,4	20,9	50,3	2,3
IV-3C	0,50	0,005	0,2	2,8	8,7	11,2	68,7	8,0

11

125729

Det fremgår at den gjennomsnittlige perlestørrelse minsker med økende konsentrasjon av trikalsiumfosfat.

Eksempel V

For å illustrere virkningen av katalysatorkonsentrasjonen på den gjennomsnittlige perlestørrelse ble følgende polymerisasjonsserie utført, idet det ble anvendt en standardoppskrift og varierende mengder katalysator som vist i tabell V nedenfor.

Til en serie 340 grams Crown-korkflasker ble det tilsatt 120 deler vann, 0,24 deler trikalsiumfosfat, 0,0050 deler natriumbisulfitt og 80 deler styrenmonomer inneholdende 0,04 deler av katalysatoren t-butylperbenzoat og varierende mengder i vekt% basert på monomeren av benzoylperoksyd som vist i tabell V. Flaskene ble plassert i et oljebad ved 90°C og oppvarmet i 7 timer under rystning. Ved slutten av de 7 timer ble flaskene avkjølt og perlene adskilt fra vannfasen, vasket med vann og lufttørket på brett. Perlestørrelsen ble bestemt ved å sammenligne dem visuelt med et referansesett av graderte perler.

Tabell V

Effekt av katalysatorkonsentrasjonen på perlestørrelsen.

<u>Polymerisasjon</u>	<u>Vekt% benzoylperoksyd basert på monomervekt</u>	<u>Perlestørrelse (Visuell)</u>
V-1	0,10	Stor (myk)
V-2	0,15	Medium
V-3	0,20	Medium - Liten
V-4	0,25	Medium - Liten
V-5	0,30	Medium - Liten
V-6	0,35	Medium - Liten
V-7	0,40	Liten
V-8	0,50	Liten

Av størrelsesbestemmelsen i tabell V fremgår det at når katalysatormengden ble øket, hadde perlestørrelsen tendens til å minke. Dette er ventet, idet perlene har tendens til å vokse under polymerisasjonen inntil omtrent 35-40 % omdannelse av monomer til

polymer, og bruk av større mengder katalysator får polymeriseringen til å nå dette omdannelsespunkt raskere, og derfor har perlene mindre mulighet til å vokse før perleidentitetspunktet er blitt nådd.

Eksempel VI

For å illustrere effekten av forholdet monomer til vann på perleform og -størrelse, ble følgende polymerisasjonsserie utført etter standardoppskrift, med den unntagelse av forholdet styren til vann ble variert som vist i tabell VI.

Til hver i en serie av 340 grams Crown-korkflasker ble det tilsatt varierende mengder styren og vann som vist i tabell VI, en mengde trikalsiumfosfat som vist i tabell VI, tilstrekkelig til å gi en konsentrasjon av 0,15 vekt% suspensjonsmiddel beregnet på styren, en mengde natriumbisulfit som vist i tabell VI, tilstrekkelig til å gi en vekt% bisulfit på 0,0040 basert på styrenmonomeren og 0,30 vekt% katalysator basert på styren bestående av 0,25 vekt% benzoylperoksyd og 0,05 vekt% t-butylbenzoat.

Flaskene ble plassert i et polymerisasjonskar og rystet i 7 timer ved en oljebadtemperatur på 90°C. Etter 7 timer ble flaskene avkjølt og surgjort med HCl til en pH på ca. 1,0 for å løse opp fosfatet. Perlene ble skilt fra vannfasen, vasket med vann og lufttørket på brett. Partikkelstørrelsen på perlene fra hver polymerisasjon ble bestemt visuelt ved sammenligning med et referansesett graderte perler. Resultatene av forsøket er vist i tabell VI.

Tabell VI

Effekt av forholdet monomer til vann på perlestørrelsen.

<u>Polymeri- sasjon</u>	<u>Deler styren</u>	<u>Deler vann</u>	<u>Styren:vann</u>	<u>Deler tri- kalsiumfosfat</u>	<u>Deler Na bisulfit</u>	<u>Part.* stør.</u>	<u>Part. form</u>
VI-1	80	120	40:60	0,120	0,0032	8	perler
VI-2	90	110	45:55	0,135	0,0036	12	perler
VI-3	100	100	50:50	0,150	0,0040	14	perler
VI-4	110	90	55:45	0,165	0,0044	14	perler
VI-5	120	80	60:40	0,180	0,0048	12	perler
VI-6	130	70	65:35	0,195	0,0052	10	forlengede perler

14

*visuell sammenligning med et referansesett graderte perler.

Det kan sees at den eneste tilsynelatende effekt av å variere forholdet styren til vann er at det ved høye monomerkonsentrasjoner dannes flate partikler, noe som indikerer at systemet har tendens til å bli mindre stabilt ved de meget høye monomerkonsentrasjoner. Det ble også lagt merke til at det oppnås bedre reproduserbarhet av middelperlestørrelse ved de lavere forhold av monomer til vann.

Eksempel VII

For å illustrere effekten på den gjennomsnittlige perlestørrelse av tidspunktet når sulfit ble tilsatt suspensjonen, ble følgende polymerisasjonsserier utført etter standardoppskrifter og -fremgangsmåte, med den unntagelse at natriumbisulfit ble tilsatt ved forskjellige tidspunkter, både før starten av polymerisasjonen og under polymerisasjonen.

Til en 2-liters kolbe utstyrt med en tobladet rører ble det tilsatt 712,5 deler vann inneholdende 3 deler trikalsiumfosfat, 3,01 deler katalysator bestående av 1,8 deler benzoylperoksyd og 1,13 deler t-butylperbenzoat og 750 deler styrenmonomer. Suspensjonen ble omrørt med 400 omdr. pr. min., og natriumbisulfit, 0,9375 vektdeler, ble tilsatt til suspensjonen i form av 37,5 ml av en 0,1 % vandig oppløsning av natriumbisulfit ved tider og temperaturer som angitt i tabell VIII. Polymerisasjonen ble holdt i gang i 7 timer ved 90°C, unntatt polymerisasjon nr. VII-10 som mislyktes etter 4 timer ved 90°C. Etter at suspensjonen var holdt 7 timer ved 90°C, ble den avkjølt og surgjort med HCl til en pH på ca. 1,0 for å oppløse fosfatet. Perlene ble skilt fra den vandige fase og vasket med vann ved hjelp av en sentrifuge. Perlene fra hver polymerisasjon ble lufttørket på brett og siktet i porsjoner. Resultatene av siktanalysen er gjengitt i tabell VII.

Tabell VII

Effekt av tidspunktet for tilsetning av bisulfit på perlestørrelsen.

Vekt% polymer tilbakeholdt på sikt nr.

(U.S. Standard Sieve Series)

Polymerisasjon	Tid (min.)	Temperatur (°C)	Sikt nr.				
			10	16	20	25	Pan
VII-1	premix 150	romtemperatur	0,4	6,6	10,5	7,7	23,0
VII-2	premix 90	romtemperatur	null	6,3	16,9	12,3	15,6
VII-3	premix 30	romtemperatur	0,4	2,8	13,8	17,4	58,3
VII-4	0	romtemperatur	null	5,8	12,5	12,9	60,2
VII-5	opphetning -	45°C	null	3,5	12,0	12,8	60,9
VII-6	opphetning -	80°C	null	1,4	6,1	7,7	60,6
VII-7	ved 90°C 0	90°C	null	1,9	10,6	14,2	63,8
VII-8	60	90°C	0,4	11,5	13,6	11,0	46,5
VII-9	120	90°C	1,0	45,0	28,9	9,3	11,6
VII-10	180	90°C	tapt dispersjon				

Ingen merkbar effekt på den midlere perlestørrelse ble funnet ved å tilsette bisulfit så meget som 2 1/2 time før starten av polymerisasjonen opp til tiden da polymerisasjonen hadde nådd 90°C. Imidlertid fremgår det at ved å forsinke bisulfittilsetningen mer enn ca. 1 time ved 90°C ble den midlere perlestørrelse øket kraftig, noe som er en indikasjon på et mindre stabilt system, og suspensjonen mislyktes virkelig når tilsetningen ble utsatt 3 timer ved 90°C, idet polymerisasjonen ved denne tid hadde passert perleidentitetspunktet. F.eks. i et analogt forsøk som ble utført med et friradikaldannende middel bestående av 0.2 deler benzoylperoksyd og 0.1 del t-butylperbenzoat ved en temperatur på 100°C og hvor periodiske analyser av omdannelsen av monomer til polymer ble utført, ble det funnet at polymerisasjonen skjedde etter følgende skala:

<u>Tid</u>		<u>Temperatur</u>	<u>% monomer omdannet</u>
0.		romtemperatur	0,1
1/2 time	til	62°C	0,3
1/2 time	til	100°C	8,0
1 time	ved	100°C	38,0
2 timer	ved	100°C	52,0
3 timer	ved	100°C	60,0
4 timer	ved	100°C	67,0
4 1/2 time	ved	100°C	75,0

Herav kan sees at etter en times polymerisasjon har perlene nådd perleidentitetstrinnet*, og regulering av perlestørrelsen blir ikke berørt av sulfittilsetning.

*ca. 35% - 40% omdannelse

De følgende polymerisasjonsserier i eksemplene VIII og IX illustrerer andre sulfiter eller sulfittforløpere, hvis nærvær har vist seg å gi polymere perler med et smalt område for diameterstørrelsen.

Eksempel VIII

Til en 2-liters kolbe utstyrt med en tobladet rører ble det tilsatt 750 ml vann, vekt% basert på styrenmonomer av svovelforbindelsen og trikalsiumfosfat som vist i tabell VIII, 3.01 deler katalysa-

125729

18

tor bestående av 1.88 deler benzoylperoksyd og 1.13 deler t-butylperbenzoat og 750 deler styrenmonomer. Suspensjonen ble omrørt ved 400 omdr. pr. min. og oppvarmet til 90°C, noe som tok 80 min.. Suspensjonen ble holdt ved 90°C i 7 timer, hvorefter suspensjonen ble avkjølt og surgjort med HCL til en pH på ca. 1.0 for å oppløse fosfatet. Perlene ble skilt fra den vandige fase og vasket med vann ved hjelp av en sentrifuge. Perlene ble lufttørket på brett og deretter siktet i porsjoner. Resultatene er vist i tabell VIII.

Tabell VIII

<u>Polymerisasjon</u>	<u>Sulfit</u>	Vekt% ekstender av monomer	Vekt% trikal- sium- fosfat av monomer	Siktanalyse vekt% tilbakeholdt på sikt nr. (U.S. Standard Sieve Series)					
				<u>Sikt nr.</u>					
				10	16	20	25	40	Pan
VIII-1	natriummetabisulfit	0,0046	0,4	1,5	6,8	15,6	17,6	53,5	5,0
VIII-2	natriumhydrosulfit	0,0042	0,4	0,2	3,9	11,3	18,2	61,4	4,2

Eksempel IX

Som en videre illustrering av sulfitforløpere som kan brukes ved utførelsen av oppfinnelsen, ble følgende polymerisasjoner utført. Til 340 grams Crown-korkflasker ble det tilsatt 100 deler vann, 0.25 deler trikalsiumfosfat og mengder svovelforbindelse som vist i tabell IX, 0.30 deler katalysator bestående av 0.25 deler benzoylperoksyd og 0.05 deler t-butylperbenzoat og 100 deler styrenmonomer. Flaskene ble korket og rystet i et oljebad ved 90°C i 7 timer. Suspensjonene ble avkjølt og surgjort med HCl til en pH på ca. 1.0 for å oppløse fosfatet. Perlene ble skilt fra den vandige fase, vasket med vann, lufttørket på brett og siktet i porsjoner. Siktanalysen gjengis i tabell IX.

Tabell IX

Polymerisasjon	Sulfit eller sulfitforløper	Vekt% ekstender av monomer	Vekt% trikal- sium fosfat av monomer	Siktanalyse vekt% tilbakeholdt på sikt nr. (U.S. Standard Sieve Series)						
				Sikt nr.						
				10	16	20	25	40	Pan	
IX-1	natriumhydrosulfid	0,0056	0,25	5,0	43,2	31,5	6,9	8,8	2,6	21
IX-2	svovelsyrling	0,0025	0,25	0,3	7,1	46,0	16,8	23,1	6,6	
IX-3	natriumformaldehyd- sulfoksyilat	0,0154	0,25	1,5	13,6	55,6	17,1	14,4	1,0	
IX-4	kaliummetabisulfat	0,0111	0,25	0,3	2,6	19,4	18,5	47,4	11,6	

125729

Det kan sees av siktanalysen fra eksempel VIII og IX at forbindelsene natrium- og kaliummetabisulfit, natriumhydrosulfit, natriumhydrosulfid, natriumformaldehydsulfoksyilat og svovelsyrning alle er effektive i suspensjonssystemet for å fremstille perler med et meget smalt område av diameterstørrelse.

Eksempel X

For å demonstrere bruken av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen til å fremstille kopolymerer av styren, spesielt en kopolymer med lavere mykningspunkt enn styrenhomopolymer, ble følgende polymerisasjon utført. Til en reaktor utstyrt med en tobladet rører ble det tilsatt 73 deler vann, 0.125 deler trikalsiumfosfat, 0.00125 deler natriumbisulfit sammen med 0.40 deler katalysator bestående av 0.25 deler benzoylperoksyd og 0.15 deler t-butylperbenzoat og 100 deler monomer bestående av 95 deler styren og 5 deler 2-etylheksylakrylat. Suspensjonen ble omrørt med 100 omdr. pr. min. og oppvarmet til 90°C, noe som tok 75 min.. Ytterligere 12.5 deler vann ble tilsatt etter 330 min. ved 90°C. Suspensjonen ble holdt i ennå 30 min. ved 90°C, hvorefter den ble avkjølt og surgjort med HCl til en pH på ca. 1.0 for å oppløse fosfatet. Perlene ble adskilt ved sentrifugering, vasket med vann og luftørket. Perlene ble siktet etter størrelse, og siktanalysen fra en U.S. standardsikt sees i tabell X nedenfor.

Tabell X

Fordeling av siktstørrelsen
Vekt% polymer tilbakeholdt på sikt nr.
(U.S. Standard Sieve Series)

<u>Sikt nr.</u>						
10	16	20	25	40	50	Pan
0.5	2.0	61.3	29.2	6.9	0.1	null

Eksempel XI

De følgende to polymerisasjoner ble utført for å påvise fordelene ved å bruke et vannoppløselig sulfit, natriumbisulfit, ifølge oppfinnelsen, i stedet for den vanlig brukte ekstender, natriumdodecylbenzensulfonat, idet bisulfit gir et produkt med bedre

farge og klarhet.

Til en reaktor utstyrt med en tobladete omrører ble det tilsatt 73 deler vann, 0.25 deler trikalsiumfosfat, enten 0.0007 deler natriumbisulfit eller 0.0007 deler natriumdodecylbenzen ("Nacconol NRSF"), 0.30 deler katalysator bestående av 0.25 deler benzoylperoksyd og 0.05 deler t-butylperbenzoat og 100 deler styrenmonomer. Reaktoren ble omrørt med 75 omdr. pr. min. og oppvarmet til 90°C, noe som tok 30 minutter. Etter 5 timer ved 90°C ble ytterligere 6.1 deler vann tilsatt. Suspensjonen ble holdt ved 90°C i en time til, hvorefter den ble avkjølt og surgjort med HCl til pH ca. 1.0 for å oppløse fosfatet. Perlene ble skilt fra den vandige fase og vasket med vann ved hjelp av sentrifugen og lufttørret.

Porsjoner av perler av hver serie ble støpt til stenger 1/2" x 1/2" x 5". Stengenes Hazen-farge ble bestemt. I korthet består denne metode i å neddykke prøvestengene i 125 ml vann slik at deres største lengde er loddrett, og ifylle en standardoppløsning av platinakoboltchlorid inntil stangen og oppløsningen sett ovenfra har samme farge. Hazen-verdien kan nå beregnes ved å bruke følgende formel:

$$\frac{\text{ml brukt fargeoppløsning} \times \text{Hazen-verdi for fargeoppløsningen}}{\text{vannvolum} \times \text{ml brukt fargeoppløsning}}$$

Resultatene er angitt i tabell XI.

Stengenes klarhet ble bestemt ved visuelt å undersøke stengenes gjennomskinnelighet i fluorescerende lys og ved å fastslå nærvær av streker eller uklarheter i plasten. En klarhetsverdi på 1 gis plaststenger som er helt klare og frie for streker. Høye klarhetsverdier gis stenger som ikke er transparente, dvs. 2.3 osv.

Tabell XI

<u>Tilsetning</u>	<u>Farge</u>	<u>Klarhet</u>
"Nacconol (NRSF)"	13	1
Natriumbisulfit	8	1

Det fremgår at plaststangen som er støpt av polymerer fremstilt ved bruk av natriumbisulfit, hadde mindre farge enn den som var støpt av polymer fremstilt med "Nacconol (NRSF)". Når en sammenligning ble gjort ved å holde stengene ved siden av hverandre, viste polymeren fremstilt etter natriumbisulfitmetoden seg å være betydelig klarere.

Eksempel XII

For å illustrere den spesielle virkning ved bruk av sulfit ble følgende polymerisasjon utført, i hvilken bisulfit ifølge oppfinnelsen ble erstattet med natriumbisulfat.

Til en 2-liters kolbe med tobladet rører ble det tilsatt 750 deler vann, 0.25 deler trikalsiumfosfat, 0.0428 deler natriumbisulfat, 3.01 deler katalysator bestående av 1.88 deler benzoylperoksyd og 1.13 deler t-butylperbenzoat og 750 deler styrenmonomer. Suspensjonen ble omrørt med 400 omdr. pr. min. og oppvarmet til 90°C, noe som tok 90 min.. Suspensjonen ble holdt ved 90°C i 3 timer, hvorefter suspensjonen ble ødelagt. Blandingen av monomer og polymer skilte seg ut som en enkelt fase og dannet en klump rundt rører.

Eksempel XIII

Til en 340 grams Crown-korkflaske ble det tilsatt 100 deler vann, 0.25 deler trikalsiumfosfat, 0.003 deler natriumbisulfit, 0.20 deler av katalysatoren azobisisobutyronitril og 100 deler styrenmonomer. Flasken ble korket og rotert i et oljebad ved 80°C i 10 timer. Suspensjonen ble avkjølt og surgjort med HCl til pH ca. 1.0 for å oppløse fosfatet. Perlene ble skilt fra den vanlige fase, vasket med vann og lufttørket. En visuell sammenligning av perlene med et referansesett av graderte perler viste at de hovedsakelig var mellom 16 og 25 mesh US standardsikt.

Det foranstående eksempel illustrerer fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen når peroksydet erstattes av en annen friradikaldannende katalysator.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte til fremstilling av polymerperler ved suspensjon av en vinylaromatisk monomer som inneholder en oljeoppløselig katalysator som danner frie radikaler, i et vandig medium ved hjelp av et findelt, i vann tungt oppløselig fosfat som for hver fosfatgruppe inneholder minst tre ekvivalenter av et metall hvis karbonat er tungtoppløselig i vann, og utsettelse av suspensjonen for en forhøyet temperatur for å bringe monomeren til å polymerisere, k a r a k t e r i s e r t v e d a t a t suspensjonen tilsettes 0.0003 til 0.20 vekts%, basert på monomeren, av et vannoppløselig natrium-, kalium- eller ammoniumsulfitt eller en prekursor for disse fra gruppen omfattende bisulfitt, metabisulfitt, hydrosulfitt, hydrosulfid, formaldehydsulfoksyilat eller svovelsyrling, før monomeren er blitt polymerisert til perleidentitetspunktet, og at forholdet mellom monomer og vann er 0.3-1.5 vektsdeler monomer pr. vektsdel vann.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2.462.354, 3.049.522

125729

