



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **301280**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 08 F 2/16, 8/00, C 08 J 3/03

Patentstyret

(21) Søknadsnr	940112	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	12.01.94	søknadsnummer	15.07.92, PCT/NO92/00123
(24) Løpedag	15.07.92	(85) Videreføringsdag	12.01.94
(41) Alm. tilgj.	12.01.94	(30) Prioritet	16.07.91, GB, 9115372
(45) Meddelt dato	06.10.97		

(73) Patenthaver	Sinvent AS, Strindveien 2, 7034 Trondheim, NO
(72) Oppfinner	Arvid Berge, Trondheim, NO
	Tom-Nils Nilsen, Ranheim, NO
	Jon-Olav Bjørgum, Flatåsen, NO
	John Ugelstad, Trondheim, NO
(74) Fullmektig	Johan H. Gørbitz, Bryn & Aarflot AS, 0104 OSLO

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for fremstilling av en dispersjon og for fremstilling av polymerpartikler

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag**

Fremgangsmåte for fremstilling av en dispersjon, hvor dispergerete, svakt kryssbundne polyvinyl-seedpartikler svelles med en ioniserende væske, idet nevnte seedpartikler som inneholder kovalent bundne ioniserbare grupper bevirker at seedpartiklene svelles av den ioniserende væske for å danne en dispersjon av dråper, hvor de resulterende dråper etter svelling har et volum som er minst 5 ganger seedpartiklenes volum. Nevnte ioniserende væske kan være eller inneholde en polymeriserbar monomer eller kan tilsettes en slik monomer. Polymerisasjon av monomerene frembringes i dråpene under eller etter svelling, for å danne polymerpartikler.

Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av en dispersjon av dråper som senere kan anvendes for fremstilling av polymerpartikler, f.eks. ved trinn-polymerisasjon (tidligere betegnet kondensasjonspolymerisasjon), under anvendelse av seedpartikler som er meget svellbare i ioniserende væsker, som polymerisasjons-sted, og de således oppnådde produkter.

Polymerpartikler, særlig trinnpolymeriserte partikler basert på slike polymerer som fenolpolymerer, er tidligere fremstilt under anvendelse av en vann-i-olje emulgeringsteknikk, hvor reaktantene oppløses i vann, og den resulterende vandig oppløsning dispergeres deretter i en vannuoppløslig, organisk væske. Derefter startes polymerisasjonen, f.eks. ved oppvarming og/eller innføring av katalysatorer. Etter polymerisasjonen isoleres partiklene og redispergeres eventuelt i vann.

Metodene basert på vann-i-olje emulsjoner har flere ulemper. Det kan være vanskelig å utføre både polymerisasjonen og isoleringen av de endelige partikler uten å få aggregering og koalesens. Et annet problem er å hindre at polymerisasjonen starter for tidlig, det vil si den bør ikke starte før vann-i-olje emulsjonen er fremstilt. Når katalytisk polymerisasjon anvendes, kan det være nødvendig å innføre katalysatoren gjennom den kontinuerlige, ytre fase inn i vanddråpene. Slike metoder er ikke egnet når det ønskes å ha en enkel og reproduserbar kontroll med partikkelstørrelsen, og er i det hele tatt ikke egnet for fremstilling av monodisperse systemer, det vil si systemer hvor alle partiklene har samme størrelse.

Foreliggende oppfinnelse tar sikte på å unngå disse ulemper ved først å fremstille en dispersjon av dråper og derefter, hvis polymerpartikler ønskes, frembringe polymerisasjon av monomerer i nevnte dråper.

I henhold til et trekk ved oppfinnelsen tilveiebringes en fremgangsmåte for fremstilling av en dispersjon og eventuelt anvendelse derav for fremstilling av polymerpartikler. Fremgangsmåten karakteriseres ved at dispergerte, svakt kryss-

bundne polyvinyl-seedpartikler svelles med en ioniserende væske, idet seedpartiklene som inneholder kovalent bundne, ioniserbare grupper, bevirker at den ioniserende væske sveller seedpartiklene for å danne en dispersjon av dråper, hvor de resulterende dråper etter svellingen har et volum som er minst fem, særlig ti ganger volumet av seedpartiklene.

I henhold til en utførelse av oppfinnelsen tilveiebringes en fremgangsmåte for fremstilling av polymerpartikler, hvor dispergerte, svakt kryssbundne polyvinyl-seedpartikler som inneholder kovalent bundne, ioniserbare grupper, svelles med en ioniserende væske som er eller inneholder polymeriserbare monomerer eller tilsettes slike monomerer for å danne dispersjon av dråper, og polymerisasjon av monomerene frembringes i dråpene under eller etter svelling for å danne polymerpartikler.

Ioniserbare grupper er grupper som er i stand til å danne ioner (det vil si ionisere) eller de kan være tilstede i ionisk form. Velkjente eksempler på slike grupper er syre- og basegrupper og salter derav, som skal beskrives ytterligere nedenfor. Den ioniserende væske, også kalt svellende væske, er i stand til å ionisere de ovenfor angitte ioniserbare grupper og derved svelle seedpartiklene som de ioniserbare grupper er kovalent bundet til.

Ved disse metoder utgjør den opprinnelige seedpartikkel bare en liten del f.eks. < 20 og fortrinnsvis < 10 vekt%, av den endelige polymerpartikkel.

Egnede seedpartikler består av svakt kryssbundne polyvinylpolymerer som bærer kjemiske grupper som frembringer en høy grad av svelling i ioniserende væsker.

Seedpartikler som inneholder syre- eller basegrupper, kan i tillegg til å være meget swellbare, virke som katalytiske sentre ved syre- og base-katalyserte polymerisasjoner.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er særlig egnet for fremstilling av monodisperse partikler.

Seedpartikler for anvendelse av fremgangsmåten, kan f.eks. fremstilles ved radikalpolymerisasjon av vinylmonomerer under anvendelse av kjente metoder så som emulsjons-

polymerisasjonen, suspensjonspolymerisasjon eller mini-suspensjonpolymerisasjon i vandige medier.

Seedpartiklene kan også dannes ved dispersjonspolymerisasjon i organiske væsker. Dispersjonspolymerisasjon er beskrevet i detalj av K.E.J. Barrett ("Dispersion Polymerization in Organic Media", J. Wiley & Sons, London 1975). Denne metode omfatter polymerisasjon av monomerer i en organisk væske som er et løsningsmiddel for monomeren, men ikke for den dannede polymer, som utfelles som stabile polymerpartikler på grunn av tilstedeværelsen av en sterisk stabilisator. Fremgangsmåten kan anvendes for polymerisasjon og kopolymerisasjon av en rekke vinylmonomerer og tillater også fremstilling av svakt kryssbundne polymerer.

Nesten all monomer vil være monofunksjonell vinylmonomer, og kryssbinding av seedpartiklene oppnås ved anvendelse av en liten mengde polyfunksjonell vinylmonomer. Mengden av kryssbinder, f.eks. polyfunksjonell vinylmonomer, som kan anvendes ifølge oppfinnelsen, er hensiktsmessig i området 0,1 til 3% basert på den totale vekt av vinylmonomerene.

Uttrykkene "monofunksjonell vinylmonomer" og "polyfunksjonell vinylmonomer" anvendes her for å beskrive en monomer som inneholder henholdsvis

- a) én og
- b) to eller flere polymeriserbare dobbeltbindinger.

En særlig nyttig metode for seedfremstilling er den aktiverte svellingsmetode ifølge Ugelstad (US-A-4459378), som tillater fremstilling av monodisperse seedpartikler med forutbestemt størrelse.

Kovalent bundne ioniserbare grupper som bidrar til en høy svellingsgrad hos seedpartiklene i ioniserende væsker, kan innføres på partiklene ved eftermodifiseringsmetoder. Ioniserbare grupper kan også være tilstede i monomeren som anvendes for seedfremstilling, og eventuelt kan disse grupper være midlertidig beskyttet under seed-dannelsen. Egnede grupper omfatter syregrupper så som sulfonsyregrupper, fosfonsyregrupper eller karboksylsyregrupper, basegrupper så som

tertiære aminer eller kvartære ammoniumhydroksyder og salter av disse syrer og baser.

Seedpartikler kan f.eks. fremstilles fra styren som kryssbindes med divinylbenzen. Et annet eksempel er partikler fremstilt i et aprotisk løsningsmiddel fra akrylestere kryssbundet med divinylbenzen, hvor seedpartiklene etter sin fremstilling behandles med alkali som medfører at estergruppene hydrolyseres og omdannes til frie syregrupper.

En ytterligere metode for fremstilling av seedpartikler omfatter kopolymerisasjon i et aprotisk løsningsmiddel av blandede anhydrider så som akrylsyre-eddiksyre-anhydrid, eller maleinsyre- og/eller fumarsyre-anhydrid med styren, og en liten mengde divinylbenzen, og til slutt hydrolyse av produktet.

Ved en utførelsesform for oppfinnelsen foretas polymerisasjon etter at seedpartiklene er svellet med ioniserende væsker til hvilke de monomerer som skal polymeriseres, er tilsatt eller derefter tilsettes.

Eksempler på egnede monomerer omfatter furfurylalkohol, furfural, furfurylalkohol-formaldehyd, fenol-furfural, fenol-furfuryl-alkohol, resorcinol-formaldehyd, kresol-formaldehyd, fenol-formaldehyd, urea-formaldehyd, melamin-formaldehyd, epoksyforbindelser, epoksy-aminforbindelser og diisocyanat-polyhydroksyforbindelse-systemer.

Enhver som kjenner til trinn-polymerisasjon, kan velge egnede monomerer og monomerblandinger. Nyttig informasjon er gitt i: Comprehensive Polymer Science, The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers vol 5, Pergamon Press plc 1989.

Polymerisasjonen som finner sted inne i de svullede partikler, kan hensiktsmessig frembringes ved oppvarming og/eller katalyse. Ved en foretrukket utførelsesform katalyseres polymerisasjonen ved hjelp av syre- eller basegrupper som er kovalent bundet til polymeren som utgjør seedpartiklene.

Som et eksempel på slik syrekatalysert polymerisasjon fremstiller man i et første trinn seedpartikler av polystyren

kryssbundet med en liten mengde divinylbenzen. Seedpartiklene sulfoneres derefter i konsentrert svovelsyre, hvilket vanligvis gir ca. 1 sulfonsyregruppe pr. aromatisk ring.

De sulfonerte seedpartikler vil svulle i en gitt ioniserende væske i en grad som bestemmes av sulfonsyreinnholdet og kryssbindingsgraden.

F.eks. kan en sulfonert polystyrenseedpartikkel med et divinylinnhold på 0,1% svulle mer enn 200 ganger, basert på volum, i vann. De svellede partikler er nesten store "vann"-dråper i en kontinuerlig vannfase og er meget vanskelige å observere ved lysmikroskopi hvis ikke fasekontrast-optikk anvendes.

Selv om den ioniserende væske normalt er et protisk stoff så som vann, kan en høy grad av svelling av seedpartikler som har ioniserbare grupper, også oppnås i dipolare aprotiske løsningsmidler så som dimetylsulfoksyd, heksametyl-fosforsyreamid og N,N-dimetylformamid.

Hvis f.eks. en vandig oppløsning av resorcinol og formaldehyd blandes med sulfonerte seedpartikler, vil reaksjonen mellom resorcinol og formaldehyd, som er syrekatalysert, finne sted nesten utelukkende inne i de svellede partikler. Under reaksjonen transporteres monomerene kontinuerlig inn i partiklene hvor polymerisasjonsreaksjonen finner sted.

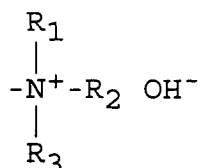
Innføring av syregrupper på monodisperse polystyrenpartikler med størrelse $3,5 \mu\text{m}$ kryssbundet med 0,1% divinylbenzen resulterer i en seed som tillater fremstilling av monodisperse sfæriske resorcinol-formaldehyd-partikler så store som $18 \mu\text{m}$.

Ved å starte med monodisperse partikler med lignende sammensetning som ovenfor, men med størrelse $10 \mu\text{m}$, er det mulig å fremstille monodisperse resorcinol-formaldehyd partikler med størrelse ca. $60 \mu\text{m}$.

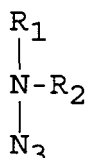
Andre eksempler på syrekatalyserte polymerisasjoner omfatter fremstilling av monodisperse partikler av urea-formaldehyd- og av furfurylalkohol-polymerer.

Prinsippet beskrevet ovenfor med syregrupper kan anvendes på lignende måte i basekatalysert polymerisasjon under anven-

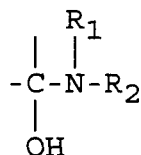
delse av seedpartikler med basegrupper så som tertiære aminer eller kvartære ammoniumhydroksyder. Seedpartikler med kvartære ammoniumgrupper med formelen



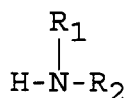
hvor R_1 , R_2 og R_3 er alkyl, kan f.eks. oppnås ved først å fremstille partikler med svakt kryssbundet poly-klor-metylstyren, og derefter omsette disse partikler med et trialkylamin med formelen



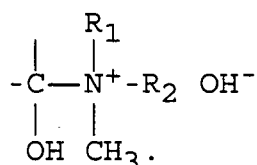
hvor R_1 , R_2 og R_3 er som ovenfor, og til slutt med alkali. Slike seedpartikler er f.eks. egnet for basekatalysert polymerisasjon av fenolforbindelser. Seedpartikler inneholdende epoksygrupper kan også fremstilles, og epoksygruppene omdannes derefter til ioniserbare grupper, f.eks. til sulfonsyregrupper, ved omsetning med bisulfittioner. Epoksygruppene kan også omdannes til



hvor R_1 og R_2 er alkylgrupper, ved omsetning av epoksygruppen med et amin med formelen



eventuelt fulgt av omsetning med metyljodid og derefter med alkalihydroksyd som fører til en gruppe



Ved en ytterligere utførelsesform av oppfinnelsen frembringes svelling av seedpartiklene med en eller flere av de monomere reaktanter, som må ha den nødvendige evne som ioniserende væske til å virke som et svellingsmiddel.

Et eksempel er svelling av tørre seedpartikler som inneholder karboksylsyregrupper, med flytende epoksyforbindelser. I dette tilfellet medfører polymerisasjonen også en reaksjon mellom epoksygrupper og funksjonelle syregrupper på seedpartiklene. Fremstillingen av partikler fra glycidol er gitt for å vise prinsippet, hvor ioniserende væske og monomer er den samme.

En annen metode omfatter at tørre seedpartikler i et første trinn dispergeres i et ikke-svellende medium. Derefter innføres ett eller flere reagenser, hvorav minst ett har evnen til å svelle seedpartiklene, i seedpartiklene ved diffusjon gjennom eller fra det suspenderende medium og inn i seedpartiklene. Andre reaktanter som kan være nødvendig for å oppnå en polymerisasjonsreaksjon, kan også settes til den kontinuerlige fase fra hvilken de vil diffundere inn i seedpartiklene før eller under polymerisasjon. Polymerisasjonen som finner sted, kan eventuelt være avhengig av katalytiske virkninger av kjemiske grupper på seedpartiklene. Eksempler på mulige prosesser er reaksjonen mellom isocyanater og polyhydroksyforbindelser og reaksjonen mellom epoksyforbindelser og diaminer.

I de nedenfor angitte eksempler anvendes monodisperse seedpartikler. Eftersom den påfølgende svelling og polymerisasjon er den samme i hver partikkel, fører dette til monodisperse partikler som et endelig resultat. De monodisperse systemer gjør det langt enklere å studere modellreaksjoner og

å følge svellings- og polymerisasjonsprosessen ved optisk mikroskopi.

Imidlertid er det en stor generell interesse for monodisperse partikler for forskjellige anvendelser. Så vidt det kjennes til er det i litteraturen ikke beskrevet noen metode som vil gi monodisperse partikler med regulert og forhåndsbestemt størrelse fra f.eks. trinn-reaksjon-polymerer. Størrelsen av den endelige polymerpartikkel kan reguleres ved valg av størrelse og sammensetning av seedpartikkelen og de anvendte mengder monomer.

Foreliggende oppfinnelse representerer den første generelle fremgangsmåte som gjør det mulig å fremstille monodisperse polymerpartikler fra et stort antall monomerer, f.eks. å polymerisere ved trinn-polymerisasjon; og slike partikler utgjør et ytterligere trekk ved oppfinnelsen.

Ifølge nok et ytterligere trekk ved oppfinnelsen er det funnet at særlig resorcinol-formaldehyd-partikler er meget egnet for fremstilling av karbonpartikler. Ved å foreta pyrolyse av monodisperse resorcinol-formaldehyd-partikler, f.eks. i en inert atmosfære ved 1000°C, kan man ved et ytterligere trekk ved oppfinnelsen oppnå sfæriske, monodisperse karbonpartikler.

Eksempel 1

Seedpartikler med størrelse 3,5 μm med $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$ grupper

Monodisperse partikler med størrelse 3,5 μm av polystyren kryssbundet med 0,1 vekt% divinylbenzen ble fremstilt ved den aktiverte svellingsmetode ifølge Ugelstad.

En vandig dispersjon av slike 3,5 μm PS/DVB partikler med et tørrstoffinnhold på 20 g ble filtrert ved suging og vasket med 200 ml metanol på filteret. De våte partikler ble tatt fra filteret og ble dispergert med omrøring i 600 ml konsentrert svovelsyre (95 - 97%) ved 24°C. Dispersjonen ble omrørt ved 80°C i 2 timer og derefter ved 100°C i 2 timer. Den varme dispersjon ble hellet på knust is, fortynnet med vann og sentrifugert. Partiklene ble dispergert på ny i vann og sentrifugert flere ganger inntil væsken på toppen hadde en pH

på ca. 6. Den endelige dispersjon hadde et tørrstoffinnhold på 0,54% og besto av svelledede monodisperse dråper med diameter 20 μm .

Eksempel 2

Seedpartikler med størrelse 10 μm med $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ grupper

Monodisperse partikler med størrelse 10 μm av polystyren kryssbundet med 0,1 vekt% divinylbenzen ble fremstilt ved den aktiverte svellingsmetode ifølge Ugelstad.

6 g tørre partikler fra den ovenfor beskrevne fremstilling ble dispergert i 200 ml konsentrert svovelsyre under omrøring og oppvarmet til 80°C i 7 timer. Derefter ble partikkeloppslemmingen avkjølt, blandet med 3 liter iskald metanol og fikk stå for å tillate bunnfelling. Det utfelte materiale ble vasket flere ganger med metanol til metanolfasen viste en nesten nøytral pH. Derefter ble de sulfonerte seedpartikler tørket i luft. De agglomererte i tørret tilstand, men oppførte seg som separate, frie monodisperse dråper ved redispergering i vann. Dråpediameteren i vann var 70 μm .

De tørre sulfonerte seedpartikler med størrelse 10 μm beskrevet ovenfor ble på tilsvarende måte redispergert i dimetylsulfoksyd. Partiklene svellet til en diameter på ca. 70 μm .

Eksempel 3

Seedpartikler med størrelse 3,5 μm med $-\text{N}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3^+}} \text{OH}^-$ grupper

Monodisperse partikler med størrelse 3,5 μm av polyklormetylstyren kryssbundet med 0,1 vekt% divinylbenzen ble fremstilt ved den aktiverte svellingsmetode ifølge Ugelstad.

5 g av de ovenfor beskrevne partikler tatt som en 20% vandig dispersjon ble blandet med 200 ml vandig trimetylaminoppløsning (37%) og holdt ved omgivelsestemperatur i 24 timer. Overskudd av trimetylamin ble deretter avdrevet under vakuum, og partiklene ble behandlet med 200 ml 0,5N NaOH oppløsning.

Endelig ble partiklene vasket gjentatte ganger med vann ved en bunnfelling-redispergeringsprosess inntil det anvendte vann ble nøytralt. Dråpestørrelsen i vann var 12 μm .

5 **Eksempel 4**

Seedpartikler med størrelse 2,7 μm med -COOH grupper

55 g av monodisperse poly(butylakrylat-divinylbenzen) partikler (0,1 vekt% DVB) med størrelse 3 μm ble dispergert i 900 ml av en oppløsning inneholdende 10% KOH i vann/2-propanol (4:1) og holdt ved 80°C under omrøring i 24 timer.
10 Suspensjonen ble avkjølt til omgivelsestemperatur, fortynnet med et likt volum metanol og fikk bunnfelle. Partiklene ble vasket gjentatte ganger med metanol og sedimentert mellom hver vasking inntil metanolfasen hadde en pH på ca. 7. Til slutt
15 ble partiklene vasket med aceton og heksan og derefter tørket i luft. Partikkeldiameteren var 2,7 μm . Etter redispergering i vann svullet partiklene til dråper på 11,8 μm .

Eksempel 5

20 Fremstilling av resorcinol-formaldehyd-partikler

Til 185 g av dispersjonen av sulfonerte, monodisperse seedpartikler fra eksempel 1, med en tørrvekt partikler på 1 g, ble tilsatt 1,8 l vann, 225 g resorcinol og 690 g 37% formaldehydoppløsning. Blandingen ble oppvarmet ved 65°C under
25 omrøring i 2,5 timer for å gi monodisperse resorcinol-formaldehyd-partikler med størrelse 18 μm . Reaksjonsblandingen ble fortynnet med dioksan, og partiklene fikk bunnfelle over natten. Partiklene ble redispergert og sedimentert flere ganger inntil vannfasen var fri for småstoff. Til slutt ble
30 partiklene frysetørket.

Eksempel 6

Fremstilling av monodisperse resorcinol-formaldehyd-partikler

Til 185 g av dispersjonen av sulfonerte, monodisperse
35 seedpartikler fra eksempel 1, med et tørrstoffinnhold på 1 g, ble satt 0,9 liter vann, 452 g resorcinol og 1355 g 37% formaldehydoppløsning. Blandingen ble oppvarmet ved 65°C i 2,5

timer under omrøring. For å isolere partiklene ble den samme prosess fulgt som i eksempel 5. Den oppnådde partikkelstørrelse var også i dette tilfellet 18 μm , hvilket illustrerer den maksimale svellingskapasitet hos seedpartiklene.

Eksempel 7

Fremstilling av monodisperse resorcinol-formaldehyd-partikler

100 ml tørrede partikler fra eksempel 2 med størrelse 10 μm ble dispergert i en oppløsning inneholdende 150 ml vann, 20 g resorcinol og 60 g formaldehydoppløsning (35%). Den resulterende blanding ble holdt ved 70°C i 1,5 time under omrøring. Etter avkjøling til omgivelsestemperatur ble partiklene separert fra reaksjonsblandingen og vasket med vann på en sikt med maskestørrelse 37 μm . Partiklene hadde en diameter på 68 μm i vann og krympet noe i luft til 61 μm diameter.

Eksempel 8

Fremstilling av monodisperse resorcinol-formaldehyd-partikler

0,05 g av 3,5 μm monodisperse partikler med kvartære basegrupper fra eksempel 3 ble dispergert i en oppløsning inneholdende 50 ml vann, 15 g resorcinol og 45 g 37% formaldehydoppløsning. Denne blanding ble holdt ved 65°C i 2 timer. Monodisperse resorcinol-formaldehyd-partikler med størrelse 8,2 μm ble dannet.

Eksempel 9

Fremstilling av monodisperse resorcinol-formaldehyd-partikler

0,05 g tørrede partikler med størrelse 3,5 μm med kvartære basegrupper fra eksempel 3 ble dispergert i 50 g toluen i nærvær av en sterisk stabilisator (H-190-332 fra ICI). Derefter ble 0,4 g resorcinol og 0,6 g 37% formaldehydoppløsning tilsatt. Etter omrøring i 5 timer ved 25°C var det dannet partikler med størrelse 6,4 μm .

Eksempel 10Fremstilling av monodisperse resorcinol-formaldehyd-partikler

0,1 g tørrede partikler med størrelse 3,5 μm med kvartære basegrupper fra eksempel 3 ble dispergert i 60 g toluen i nærvær av en sterisk stabilisator (H-190-332 fra ICI). Derefter ble en blanding av 1,0 g resorcinol i 2,0 g 37% formaldehydoppløsning tilsatt under omrøring. Etter 5 timer ved 50°C var det dannet monodisperse partikler med størrelse på 8,3 μm .

Eksempel 11Fremstilling av monodisperse furfurylalkohol-partikler

100 mg tørrede partikler fra eksempel 2 med størrelse 10 μm med sulfonsyregrupper ble fuktet med en liten mengde vann for å bli en våt pasta. Denne pasta ble dispergert i 10 ml furfurylalkohol under omrøring, og polymerisasjonen ble startet ved å øke temperaturen til 70°C, hvor den ble holdt i 15 minutter. Partiklene ble isolert ved vasking og sedimentering flere ganger i aceton. Den endelige partikkeldiameter var 24 μm .

Eksempel 12Fremstilling av monodisperse urea-formaldehyd-partikler

100 mg partikler fra eksempel 2 med størrelse 10 μm med sulfonsyregrupper ble dispergert i 10 g vann. Til denne dispersjon ble satt 10 g urea-formaldehyd-lim (Dyno L-103), og denne blanding ble holdt ved 50-55°C under omrøring i 2 timer. Monodisperse partikler med størrelse 50 μm ble isolert på en 37 μm sikt og vasket flere ganger med vann. Ved tørking krympet partiklene til 45 μm .

Eksempel 13Fremstilling av partikler fra metylen-bis(fenyl-isocyanat) (MDI)

0,1 g av tørrede partikler fra eksempel 2 med størrelse 10 μm ble dispergert i 50 ml toluen inneholdende 0,5 g av en sterisk stabilisator, H 190-332 fra ICI. Derefter ble 0,7 g

vann dispergert i en blanding av 50 ml toluen og 0,5 g H 190-332 tilsatt. Under omrøring svullet vannet fullstendig inn i partiklene. Til slutt ble 0,75 g metylen-bis(fenyl-isocyanat) som var dispergert i en blanding av 18 ml toluen og 0,2 g H 190-332, tilsatt. Partiklene svullet til $> 100 \mu\text{m}$ med CO_2 utvikling på grunn av reaksjon mellom vann (ioniserende væske) og MDI (monomer), og polymerhuden rundt dem sprakk noe og ga en ru overflate. Partiklene klappet sammen, og den endelige størrelse var ca. $22 \mu\text{m}$.

Eksempel 14

Fremstilling av partikler fra metylen-bis(fenyl-isocyanat) (MDI) og glykol

Toluen inneholdende 1 vekt% sterisk stabilisator H 190-332 (ICI) ble delt opp i fire like porsjoner på 25 ml. I disse porsjoner ble dispergert separat (1) 0,1 g tørrede partikler fra eksempel 2, (2) 0,1 g vann, (3) 0,7 g etylenglykol og (4) 2,4 g av MDI. Først ble (1) og (2) blandet, derefter ble (3) tilsatt og til slutt (4).

Partiklene svullet til ca. $20 \mu\text{m}$ etter tilsetning av dispersjonen inneholdende vann og etylenglykol. Da MDI ble tilsatt, svullet partiklene enormt på grunn av CO_2 utvikling. Partikkeloverflaten sprakk slik at man fikk partikler med størrelse $25 \mu\text{m}$ med en meget ru overflate.

Eksempel 15

Fremstilling av monodisperse partikler fra glycidol

0,1 g tørrede seedpartikler fra eksempel 4 med størrelse $2,7 \mu\text{m}$ inneholdne karboksylsyregrupper ble dispergert under omrøring i 10 ml glycidol. I løpet av få minutter medførte glycidolen at partiklene svullet til ca. $9 \mu\text{m}$. Omrøringen fortsatte ved 25°C i 20 timer, hvilket medførte en syrekatalysert polymerisasjon av glycidolen som også viste en reaksjon mellom epoksygrupper og karboksylsyregrupper i seedpartiklene. Etter 20 timer fikk man partikler av polymerisert glycidol med størrelse $6,4 \mu\text{m}$.

Eksempel 16Fremstilling av karbonpartikler

5 En prøve på 5 g av de frysetørrede monodisperse partikler fra eksempel 5 med størrelse $18\ \mu\text{m}$ ble anbragt i en grafitt-digel og pyrolysert i 4 timer ved 1000°C i en ovn under argon atmosfære. Monodisperse karbonpartikler med størrelse $14,5\ \mu\text{m}$ med et spesifikt overflateareal på ca. $600\ \text{m}^2/\text{g}$ målt ved BET ble oppnådd. Partiklene viste elektrisk ledningsevne.

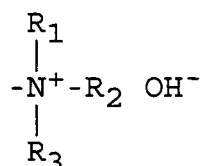
P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en dispersjon, og eventuelt anvendelse derav for fremstilling av polymerpartikler k a r a k t e r i s e r t v e d at dispergerte, svakt kryssbundne polyvinyl-seedpartikler svelles med en ioniserende væske, idet seedpartiklene inneholder kovalent bundne ioniserbare grupper som bevirker at seedpartiklene svelles av den ioniserende væske for å danne en dispersjon av dråper, hvor de resulterende dråper etter svellingen har et volum som er minst 5 ganger seedpartiklenes volum, og eventuelt benyttes den fremstilte dispersjon til fremstilling av polymerpartikler.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at de resulterende dråper etter svellingen har et volum som er minst 10 ganger seedpartiklenes volum.
3. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 - 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyvinylseedpartiklene fremstilles ved kopolymerisasjon av monofunksjonelle vinylmonomerer og kryssbindende polyfunksjonelle vinylmonomerer, idet sistnevnte anvendes i en mengde på 0,01 til 3 vekt% basert på den totale vekt av monomerene.
4. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyvinylseedpartiklene fremstilles fra styren eller styrenderivater og kryssbindende polyfunksjonell vinylmonomer.
5. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 - 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at de ioniserbare grupper i seedpartiklene er sulfonsyregrupper ($-\text{SO}_3^-\text{H}^+$) eller salter av sulfonsyren.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 5,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at sulfonsyregruppene
 innføres i seedpartiklene ved å anvende en monofunksjonell
 aromatisk vinylmonomer som inneholder en sulfonsyregruppe
 5 kovalent bundet til den aromatiske ring, ved fremstillingen av
 seedpartikler.

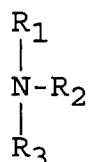
7. Fremgangsmåte ifølge krav 5,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at sulfonsyregruppene
 10 innføres ved eftermodifisering av seedpartiklene ved
 sulfonering av aromatiske ringer i seedpartiklene.

8. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 - 4,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at de ioniserbare grupper
 15 i seedpartiklene er valgt fra de med formelen



hvor R_1 , R_2 og R_3 er alkyl.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 8,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at seedpartiklene frem-
 stilles ved at det i første trinn fremstilles seedpartikler
 fra klormetylstyren og polyfunksjonell vinylmonomer, og i
 annet trinn omsettes klormetylgruppene i den resulterende
 30 polymer med en forbindelse med formelen



hvor R_1 , R_2 og R_3 har de i krav 8 angitte betydninger, fulgt
 av reaksjon med alkalihydroksyd.

10. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 - 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at seedpartiklene
fremstilles fra akrylsyre eller derivater derav og kryss-
bindende polyfunksjonell vinylmonomer, for å danne seed-
partikler hvor de ioniserbare grupper er karboksylgrupper.

11. Fremgangsmåte ifølge krav 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at seedpartiklene
fremstilles ved polymerisasjon av akrylsyre eller derivater
derav og en polyfunksjonell vinylmonomer i et organisk
løsningsmiddel.

12. Fremgangsmåte ifølge krav 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at seedpartiklene
fremstilles ved polymerisasjon av en akrylsyreester og en
polyfunksjonell vinylmonomer, og derefter hydrolyse av ester-
gruppene for å danne karboksylgrupper.

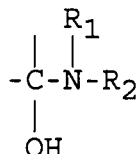
13. Fremgangsmåte ifølge krav 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at seedpartiklene frem-
stilles ved polymerisasjon av akrylanhydrider og en poly-
funksjonell vinylmonomer i et aprotisk løsningsmiddel, og
derefter hydrolyse av anhydridgruppene for å danne
karboksylgrupper.

14. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 - 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at seedpartiklene
fremstilles ved kopolymerisasjon av maleinsyre- og/eller
fumarsyreanhydrid med en monofunksjonell vinylmonomer og en
polyfunksjonell vinylmonomer i et aprotisk løsningsmiddel, og
derefter hydrolyse av anhydridgruppene for å danne
karboksylgrupper.

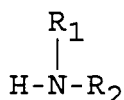
15. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 - 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at seedpartikler som
inneholder epoksygrupper fremstilles, og epoksygruppene
omdannes derefter til ioniserbare grupper.

16. Fremgangsmåte ifølge krav 15,
k a r a k t e r i s e r t v e d at epoksygruppene på
seedpartikene omdannes til sulfonsyregrupper ved omsetning med
bisulfittioner.

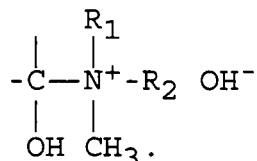
17. Fremgangsmåte ifølge krav 15,
k a r a k t e r i s e r t v e d at epoksygruppene omdannes
til



hvor R_1 og R_2 er alkylgrupper, ved omsetning av epoksygruppen
med et amin med formelen



eventuelt fulgt av omsetning med metyljodid og derefter med
alkalihydroksyd for å gi en gruppe



18. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 - 17,
k a r a k t e r i s e r t v e d at seedpartiklene
dispergeres i den ioniserende væske som sveller partiklene.

19. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 - 18,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den ioniserende væske
som sveller seedpartiklene, er vann.

20. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 - 18,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den ioniserende,
svellende væske er en aprotisk væske med sterk kation-
solvatiserende evne.

21. Fremgangsmåte ifølge krav 20,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den svellende væske er
DMSO (dimetylsulfoksyd).

5 22. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 - 17,
k a r a k t e r i s e r t v e d at seedpartiklene
dispergeres i en ikke-svellende væske, og den resulterende
dispersjon tilsettes den svellende væske for å danne dråper
bestående av seedpartikler svellet med en ioniserende væske,
10 dispergert i den ikke-svellende væske.

23. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 - 22,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den ioniserende,
svellende væske som sveller seedpartiklene for å danne dråper,
15 er eller inneholder en polymeriserbar monomer eller tilsettes
en slik monomer, og polymerisasjon av monomerene frembringes i
dråpene under eller etter svellingen, for å danne polymer-
partikler.

20 24. Fremgangsmåte ifølge krav 23,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonen
frembringes ved at de ioniserbare grupper på partiklene virker
som katalysator for polymerisasjonen for å danne polymer-
partikler.

25 25. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 23 og 24,
k a r a k t e r i s e r t v e d at de ioniserbare grupper
på partiklene virker som medreaktanter.

30 26. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 22 og 23,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonen er en
trinn-polymerisasjon.

35 27. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 23 - 26,
k a r a k t e r i s e r t v e d at monomerene er
resorcinol og formaldehyd.

28. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 23 - 26,
k a r a k t e r i s e r t v e d at monomeren er
furfurylalkohol.

5 29. Fremgangsmåte ifølge kravene 23 - 26,
k a r a k t e r i s e r t v e d at de innførte monomerer
inneholder epoksygrupper.

10 30. Fremgangsmåte ifølge krav 22,
k a r a k t e r i s e r t v e d at en dispersjon av
seedpartikler som har ioniserbare grupper, i en ikke-
ioniserende væske bringes i kontakt med en monomerholdig
ioniserende væske som diffunderer gjennom den ikke-ioniserende
væske for å svelle seedpartiklene, og polymerisasjon
15 frembringes.

31. Fremgangsmåte ifølge krav 30,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonen
frembringes ved at de ioniserende grupper på partiklene virker
20 som katalysator for polymerisasjonen for å danne
polymerpartikler.

32. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 30 og 31,
k a r a k t e r i s e r t v e d at de ioniserbare grupper
25 på partiklene virker som medreaktanter.

33. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 23 - 32,
k a r a k t e r i s e r t v e d at de oppnådde polymer-
partikler underkastes pyrolyse for å danne karbonpartikler.

30 34. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 - 33,
k a r a k t e r i s e r t v e d at seedpartiklene er
monodisperse for å oppnå monodisperse dråper og eventuelt
monodisperse polymerpartikler.

35