



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8004698**

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van een copolymeer.**

⑤1 Int.Cl³.: C08F 212/10, C08F 279/04, C08F 2/24.

⑦1 Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.

⑦4 Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

②1 Aanvraag Nr. 8004698.

②2 Ingediend 20 augustus 1980.

③2 - -

③3 - -

③1 - -

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 16 maart 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

STAMICARBON B.V.

Uitvinders: Jan TIJSSSEN te Geleen

Jozef L.M. VAN DER LOOS te Sittard

Henricus M.J.C. CREEMERS te Geleen

WERKWIJZE VOOR HET BEREIDEN VAN EEN COPOLYMEER

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een copolymeer van een vinylaromatische verbinding en een onverzadigd nitril, eventueel in aanwezigheid van een rubber, door een emulsie van de vinylaromatische verbinding, het onverzadigde nitril, eventueel de rubber, een of meer emulgatoren, een of meer ketenregularen, en een of meer peroxiden te polymeriseren en de gevormde latex na coagulatie tot copolymeer te verwerken. Een dergelijke werkwijze is algemeen bekend. Zie bijvoorbeeld de terinzage gelegde Europese octrooiaanvraag no. 419.

10 Uit het Amerikaanse octrooischrift 4,013,824 is het bekend om emulsiepolymerisaties uit te voeren van onder meer vinylaromatische verbindingen met onverzadigde nitrillen in aanwezigheid van organozwavelverbindingen die als ketenregelaar werken waarbij ter verbetering van de efficiëntie van het gebruik van de organozwavelverbinding de emulgator, de organozwavelverbinding en de te polymeriseren monomeren voorafgaand aan de polymerisatie gemengd worden. Bij de werkwijze volgens dit octrooischrift treedt een verbetering op van de effectiviteit van de organozwavelverbindingen bij emulsiepolymerisatiesystemen.

20 Bij toepassing van deze werkwijze, dat wil zeggen het voorafgaand mengen van de monomeren met de organozwavelverbindingen en emulgator op de emulsiepolymerisatie van styreen en/of α -methylstyreen en acrylonitril, eventueel in aanwezigheid van de rubber, treedt het in dit octrooischrift beschreven effect op. Deze verbetering van de effectiviteit van de organozwavelverbinding is echter vrij beperkt, zeker vergeleken met het effect dat optreedt bij styreenbutadien-rubber-bereiding. Bovendien is in de praktijk gebleken, dat bij deze werkwijze veel coagulaat gevormd wordt.

Het doel van de uitvinding is derhalve het verschaffen van een werkwijze van de bovenomschreven aard, waarbij zich het probleem van de coagulaat-vorming tijdens de polymerisatie niet of slechts in beperkte mate voordoet, terwijl bovendien een duidelijke verbetering van de effectiviteit van de organozwavelverbinding optreedt.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt nu daardoor gekenmerkt, dat men een emulsie van de vinylaromatische monomeer, ketenregelaar en emulgator in water bereidt, waarna men het onverzadigde nitril en de peroxide tezamen of gescheiden toevoegt en de polymerisatie op gang brengt. Bijvoorkeur past men deze werkwijze toe bij de bereiding van copolymeren van styreen en/of α -methylstyreen en acrylonitril, resp. bij de bereiding van deze copolymeren in aanwezigheid van een rubber zoals polybutadieen, styreenbutadieenrubber, acrylaatrubber, butadieenacrylonitrilrubber, chloropreenrubber, isopreenrubber, butadieenacrylaatrubber, en dergelijke.

Verrassenderwijs is nl. gebleken dat bij de werkwijze volgens de uitvinding geen of nagenoeg geen problemen zijn met de coagulaatvorming tijdens de polymerisatie, terwijl toch ook een goede effectiviteit van de organozwavelverbinding verkregen wordt. In de praktijk betekent dit dat een aanzienlijke verbetering van het vloeigedrag van het produkt bereikt werd.

Voor de vermindering van de coagulaatvorming is nog geen duidelijke verklaring aanwezig, maar ten aanzien van verbetering van de effectiviteit van de organozwavelverbinding ook ten opzichte van hetgeen reeds bekend was uit het Amerikaanse octrooischrift 4,013,821 is na een langdurige studie het vermoeden gerezen, dat de vorming van een complex tussen het onverzadigde nitril en de organozwavelverbinding, tijdens het voormengen van de organozwavelverbinding, de emulgator, het water en de monomeren, verantwoordelijk is voor de vermindering van de effectiviteit. Verrassenderwijs blijkt nu dat bij de werkwijze volgens de uitvinding dit complex niet of slechts in zeer beperkte mate gevormd wordt.

Het voormengen van de vinylaromatische verbinding, ketenregelaar, water en emulgator, dat wil zeggen het maken van een 'pre-emulsie', kan op diverse manieren gebeuren. De voorwaarde waar echter altijd aan voldaan moet worden is dat een homogene en stabiele emulsie verkregen wordt. Het voormengen kan in een enkel geroerd vat

gebeuren, in een zogenaamde 'in line' menger, of eventueel in een combinatie van beide mogelijkheden.

De roersnelheid tijdens het voormengen kan een grote invloed hebben op het uiteindelijke resultaat. Bij voorkeur kiest men daarom
5 tipsnelheden van de roerder groter dan 1 m/sec. meer in het bijzonder meer dan 1,5 m/sec. De maximale tipsnelheid is niet zo belangrijk maar zal in het algemeen niet meer dan 30 m/sec. bedragen. De gebruikte tipsnelheid is ook sterk afhankelijk van het toe te passen type menger. In een 'in-line' menger ligt deze aanzienlijk hoger dan in een
10 geroerd vat.

De tijd gedurende welke men voormengt is in het algemeen omgekeerd evenredig met de gebruikte tipsnelheid. Hoe hoger de tipsnelheid des te korter kan de mengtijd zijn. Bij voorkeur kiest men echter mengtijden gelegen tussen 0,01 sec. en 120 min., maar kortere
15 of langere mengtijden zijn ook mogelijk. Bij voorkeur mengt men gedurende 5 tot 15 minuten, afhankelijk van het type menger.

Het voormengen van de vinylaromatische verbinding, de ketenregelaar met water en de emulgator geschiedt bij voorkeur bij temperaturen tussen 10 en 40°C.

20 Het is niet noodzakelijk, dat alle emulgator bij de aanvang toegevoegd wordt. Het is goed mogelijk dat slechts een deel van de emulgator voor het maken van de preëmulsie gebruikt wordt waarna de resterende hoeveelheid later toegevoegd wordt.

De onderhavige uitvinding is in principe toepasbaar voor elke
25 ketenregelaar op basis van een organozwavelverbinding. Geschikte soorten van organozwavelverbindingen omvatten de veel gebruikte mercaptanen evenals de dialkyldixantogenen, diaryldisulfiden, mercaptothiazolen, tetra-alkylthiurammono- en disulfiden e.d., apart of gemengd met elkaar.

30 De commercieel meest gebruikte ketenregelaars zijn vooral de mercaptaanverbindingen en van deze werden momenteel de hydrocarbonylmercaptanen met 8-20 koolstofatomen per molecuul veel gebruikt. Meer in het bijzonder wordt de voorkeur gegeven aan mercaptanen met een tertiaire alkylverbinding.

35 De hoeveelheid organozwavelverbinding kan binnen ruime grenzen variëren afhankelijk van het gekozen mengsel, de specifieke verbinding, polymerisatietemperatuur, emulgator en andere variabelen

die betrekking hebben op de receptuur. Een goed resultaat kan bereikt worden door 0,01-5 delen per 100 monomeer organozwavelverbinding (gewicht) te gebruiken waarbij aan 0,05-2 delen de voorkeur wordt gegeven. Geschikte organozwavelverbindingen omvatten n-octylmercaptaan, 5 n-dodecylmercaptaan, tertiair dodecylmercaptaan, tertiair nonylmercaptaan, tertiair hexadecylmercaptaan, tertiair octadecylmercaptaan, tertiair eicosylmercaptaan, secundair octylmercaptaan, secundair tri-decylmercaptaan, cyclododecylmercaptaan, cyclododecadienylmercaptaan, arylmercaptaan zoals 1-naphtaleenthiool e.d., bis(tetrahydrofuralxantogeen), difenyldisulfide, tetramethylthiuramdisulfide, 2-mercaptobenzadiazol e.d. Mengsels van deze verbindingen kunnen ook gebruikt worden.

Als emulgator kunnen zeer verschillende verbindingen gebruikt worden, zoals gedisproportioneerd harszeep, vetzuurzeep, mengsels van deze verbindingen arylsulfonaten, alkylarylsulfonaten en andere 15 oppervlakteactieve verbindingen en mengsels daarvan. Niet-ionogene emulgatoren kunnen ook gebruikt worden zoals polyethers en polyolen.

De hoeveelheden van de emulgatoren die gebruikt worden zijn afhankelijk van het type, evenals van de reaktieparameters en de concentraties aan polymeriseerbaar monomeer in het emulsiepolymerisatiesysteem. 20

Geschikte vrije radicalen leverende verbindingen zijn voor het emulsiepolymerisatieproces organische of anorganische peroxiden, hydroperoxiden, azoverbindingen, evenals redox-initiatorsystemen. Deze verbindingen kunnen aan het begin van de polymerisatie toegevoegd 25 worden. Het is ook mogelijk deze verbindingen gedeeltelijk aan het begin en gedeeltelijk in de loop van de polymerisatie toe te voegen.

Bij voorkeur kiest men alkali- of ammoniumperzouten en/of redoxsystemen als initiatoren. In het bijzonder moeten worden genoemd kaliumpersulfaat, ammoniumpersulfaat en natriumpersulfaat. Voorbeelden 30 van geschikte redoxsystemen zijn perzouten (bij voorbeeld perchloraten of persulfaten), tertiair butylhydroperoxide, cumeenhydroperoxide, diisopropylbenzeenhydroperoxide en methylcyclohexylhydroperoxide, gecombineerd met reductiemiddelen gebaseerd op zuren welke zwavel in een lage valentietoestand bevatten zoals natriumformaldehydesulfoxilaat, bisulfide, pyrosulfide, of met organische basen zoals tri- 35 ethanolalmine met dextrose, natriumpyrofosfaat en mercaptanen of combinaties daarvan evt. in combinatie met metaalzouten zoals ferro-

sulfaat. Deze initiatoren of initiatorsystemen kunnen in een keer, stapsgewijs of zelfs geleidelijk worden gedoseerd.

De emulsiopolymerisatie kan zoals aangegeven met goed gevolg worden uitgevoerd in aanwezigheid van een tevoren bereide rubberlatex.

- 5 Naast het gevormde vrij copolymeer van de vinylaromatische verbinding en het onverzadigde nitrile, zal ook een entcopolymeer gevormd kunnen worden dat bijdraagt tot de verbetering van de slagvastheid van het copolymeer.

- 10 In een dergelijk geval verdient het de voorkeur dat de rubberlatex niet voorgemengd wordt met de vinylaromatische verbinding, ketenregelaar, emulgator en water. Men voegt dan derhalve de rubberlatex, de voorgemengde emulsie, de onverzadigde nitril en het peroxide afzonderlijk toe aan de polymerisatie-reaktor, en zo nodig de verdere voor de polymerisatie benodigde stoffen.

- 15 De pH waarbij de emulsie-polymerisatie wordt uitgevoerd is hoofdzakelijk afhankelijk van de keuze van het type emulgator. Indien men een ionogene emulgator kiest, zal deze in het algemeen zijn werking slechts in een bepaald pH-gebied uitoefenen. Dit heeft tot gevolg dat binnen dat pH-gebied de polymerisatie uitgevoerd moet
20 worden. Bij gebruik van niet-ionogene emulgatoren is een grotere vrijheid ten aanzien van de pH-keuze. Deze keuze zal dan bepaald worden door andere factoren dan stabiliteit van de emulsie.

- De temperatuur waarbij de polymerisatie uitgevoerd wordt zal in grote mate bepaald worden door de keuze van de initiatoren. In het
25 algemeen ligt deze temperatuur echter tussen 40 en 120°C.

De polymerisatie kan continu of ladingsgewijs uitgevoerd worden.

- Na het beëindigen van de polymerisatie wordt de polymeerlatex eventueel na extra verwijdering van niet-omgezette monomeren gecoaguleerd door het toevoegen van een of meer verbindingen die de toegepaste emulgator onwerkzaam maken. In het geval van pH-afhankelijke emulgatoren kiest men daartoe meestal een zuur of een base terwijl bij gebruik van emulgatorsystemen die gevoelig zijn voor hoge electrolytconcentraties men veelal calciumchloride of vergelijkbare verbindingen.
30 toevoegt. Het gecoaguleerde polymeer wordt vervolgens afgefiltreerd of gecentrifugeerd, gewassen, nogmaals gecentrifugeerd, en gedroogd waarna men een polymeerpoeder verkrijgt. Dit poeder kan evt. na opmengen met andere polymeren kleurstoffen, additieven, hulpstoffen
35

e.d. gegranuleerd of rechtstreeks tot voorwerpen verwerkt worden.

De uitvinding heeft ook betrekking op het copolymeer verkregen onder toepassing van de hierboven omschreven werkwijze, alsmede op voorwerpen geheel of gedeeltelijk vervaardigd uit dit copolymeer.

- 5 De uitvinding wordt nu toegelicht aan de hand van enkele voorbeelden maar is daar geenszins toe beperkt.

Voorbeelden

- 10 In een proefreaktor werden een serie emulsiepolymerisaties van styreen en acrylonitril in aanwezigheid van een rubber (polybutadien) uitgevoerd. Hierbij werd een zogenaamd 'general purpose' type ABS bereid.

- 15 Achtereenvolgens werd een proef gedaan waarbij alle stoffen, water, monomeren, emulgator, rubberlatex e.d. direkt aan de reaktor werden gedoseerd. In de volgende proevenserie werden water, monomeren (styreen en acrylonitril) emulgator en ketenregelaar voorgemengd en in de laatste proevenserie werden alleen water, styreen, emulgator en ketenregelaar voorgemengd.

Daarnaast zijn nog proeven gedaan met verschillende tipsnelheden tijdens het voormengen.

20 Voorbeeld A

Aan een proefreaktor met een effectieve inhoud van 100 l. werden water, styreen, acrylonitril, emulgator (het kaliumzout van gedisproportioneerd hydrocarbiëtinezuur), ketenregelaar (tert. dodecylmercaptaan), polybutadienlatex en initiator gedoseerd.

- 25 Vervolgens werd de polymerisatie gestart. Na het beëindigen van de polymerisatie werd de verkregen polymeerlatex gecoaguleerd, en verder verwerkt tot poeder met een vochtgehalte kleiner dan 0,2 gew.-%. De resultaten van deze proef zijn in tabel 1 opgenomen.

Voorbeeld B

- 30 Analooq aan voorbeeld A werd een polymerisatie van styreen, acrylonitril en polybutadien uitgevoerd, waarbij water, emulgator, styreen, acrylonitril en ketenregelaar gedurende 5 minuten met een tipsnelheid van 2,8 m/s werd voorgemengd. De overige stoffen werden rechtstreeks aan de reaktor gedoseerd. De resultaten zijn in tabel 1 opgenomen. 8004698
- 35

Voorbeeld I

Analoog aan voorbeeld A werd een polymerisatie uitgevoerd waarbij water, emulgator, styreen en ketenregelaar werden voorgemengd gedurende 5 minuten en met een tipsnelheid van 2,8 m/s.

- 5 De overige stoffen werden rechtstreeks aan de reaktor gedoseerd. De resultaten zijn opgenomen in tabel 1.

Voorbeeld II

Op dezelfde wijze als in voorbeeld I werd een polymerisatie uitgevoerd waarbij gedurende 5 minuten met een tipsnelheid van 4,2 m/s

- 10 werd voorgemengd. De resultaten zijn opgenomen in tabel 1.

Tabel 1

	Voorbeeld	Spiraalgloeilengte*	Coagulaat	Slagvastheid**	HDT***
		cm	gew.-%	kJ/m ²	°C
	A	70	0,5	44,0	92
15	B	72	2,3	44,2	92
	I	85	0,5	44,1	92
	II	84	0,4	45,8	92

* H. Ebner, K. Böhm, Plastverarbeiter, 19 (1968), pag. 261-269.

** ASTM D 256 A.

- 20 *** ASTM D 648 (getemperd).

Op dezelfde wijze als in voorbeeld A werd een serie experimenten uitgevoerd met de bereiding van een goed vloeiend ABS-type.

Voorbeeld C

Analoog aan voorbeeld A werd een polymerisatie uitgevoerd, waarbij alle stoffen rechtstreeks aan de reaktor gedoseerd werden. De resultaten zijn opgenomen in tabel 2.

Voorbeeld D

Analoog aan voorbeeld B werd een polymerisatie uitgevoerd, waarbij water, styreen, acrylonitril, emulgator en ketenregelaar gedurende 5 minuten met een tipsnelheid van 2,8 m/s voorgemengd werden. De resultaten zijn opgenomen in tabel 2.

Voorbeeld III

Analoog aan voorbeeld I werd een polymerisatie uitgevoerd, waarbij water, styreen, ketenregelaar en emulgator voorgemengd werden met een tipsnelheid van 2,8 m/s gedurende 5 minuten. De resultaten staan in tabel 2.

Tabel 2

	Voorbeeld	Spiraalgloeilengte*	Coagulaat	Slagvastheid**	HDT***
		cm	gew.-%	kJ/m ²	°C
	C	140	0,4	22,0	92
15	D	142	3,1	21,5	92
	III	161	0,4	21,9	92

Een derde serie experimenten werd uitgevoerd teneinde het effect van het voormengen vast te stellen bij de copolymerisatie van α -methylstyreen en acrylonitril.

Voorbeelden E, F en IV

Bij voorbeeld E werd analoog aan voorbeeld A een polymerisatie uitgevoerd, waarbij alle stoffen rechtstreeks aan de reaktor werden gedoseerd.

25 Bij voorbeeld F werd eerst een pre-emulsie gemaakt van water, α -methylstyreen, acrylonitril, emulgator en ketenregelaar door deze stoffen gedurende 5 min. met een tipsnelheid van 2,8 m/s voor te mengen.

30 Voorbeeld IV werd op dezelfde wijze uitgevoerd als voorbeeld F, echter zonder dat acrylonitril aanwezig was bij het maken van de pre-emulsie.

Tabel 3

	Voorbeeld	Spiraalgloeilengte*	Coagulaat	HDT**
		cm	gew.-%	°C
	E	48	0,2	116
5	F	49	3,2	116
	IV	67	0,3	117

* en ** : zie tabel 1.

8004698

Conclusies

1. Werkwijze voor het bereiden van een copolymeer van een vinylaromatische verbinding en een onverzadigde nitril, eventueel in aanwezigheid van een rubber, door in een emulsie van de vinylaromatische verbinding, het onverzadigde nitril, de rubber, één of meer emulgatoren, één of meer ketenregelaars, en een of meer peroxiden te polymeriseren en de daarbij gevonden latex tot copolymeer te verwerken, met het kenmerk, dat men een emulsie bereid van het vinylaromatische monomeer, ketenregelaar en emulgator in water, waarna men het onverzadigde nitril en initiator tezamen of gescheiden toevoegt en de polymerisatie op gang brengt.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men een copolymeer bereid van styreen en/of α -methylstyreen, en acrylonitril.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men een entcopolymeer bereid van styreen en/of α -methylstyreen, en acrylonitril op een polybutadieenlatex.
4. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat men de emulsie van het vinylaromatisch monomeer, ketenregelaar en emulgator in water bereid door roeren met een tipsnelheid van tenminste 1,0 m/s.
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de tipsnelheid tenminste 1,5 m/s bedraagt.
6. Werkwijze volgens 1 der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de tipsnelheid max. 30 m/s bedraagt.
7. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat men de emulsie van vinylaromatisch monomeer, ketenregelaar en emulgator in water bereid bij een temp. gelegen tussen 10 en 40°C.
8. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat men als emulgator een anionische emulgator gebruikt.
9. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat men een wateroplosbare initiator gebruikt.
10. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 1-9, met het kenmerk, dat men als ketenregelaar een mercaptaan gebruikt.
11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat men als mercaptaan tertiair dodecylmercaptaan of nonylmercaptaan gebruikt.

8004698

12. Copolymeer verkregen onder toepassing van een of meer der voorafgaande conclusies.
13. Voorwerp geheel of gedeeltelijk vervaardigd uit een copolymeer volgens conclusie 12.

MH/WLS