



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.12.75 (P. 185359)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.77

Opis patentowy opublikowano: 29.09.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C08F 220/42
C08F 220/10
C08F 244/00
C08F 236/12

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: The Standard Oil Company, Cleveland, Ohio
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania nowych kopolimerów nitrylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych kopolimerów nitrylowych o dobrej uduchności, niskiej przepuszczalności gazów i wysokiej temperaturze mięknięcia, odporne na uderzenia i o niskim peizaniu, działające jako bariera dla par i gazów, z takich podstawowych surowców jak dien o sprzężonych wiązaniach, olefinowo nienasycony nitryl, ester olefinowo nienasyconego kwasu karboksylowego i inden.

Nowe produkty polimeryczne sposobem według wynalazku wytwarza się przez kopolimeryzację większej ilości olefinowo nienasyconego nitrylu, takiego jak akrylonitryl z mniejszą ilością estru olefinowo nienasyconego kwasu karboksylowego, takiego jak akrylan metylu oraz indenu w obecności gotowego polimeru kauczukowego z dienu będącego monomerem o sprzężonych podwójnych wiązaniach takiego jak butadien.

Wynalazek niniejszy stanowi ulepszenie wynalazków ujawnionych w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki 3 426 102 i 3 586 737.

Monomery dienowe o sprzężonych podwójnych wiązaniach z których utworzony jest kopolimer stosowany w sposobie według wynalazku obejmują butadien-1,3, izopren, chloropren, bromopren, cyjanopren, 2,3-dwumetylobutadien-1,3 itp. Najkorzystniejszymi spośród nich są butadien i izopren, ponieważ są one łatwo dostępne i z łatwością ulegają kopolimeryzacji.

Olefinowo nienasycone nitryle, stosowane w spo-

2

sobie według wynalazku stanowią α , β -olefinowo nienasycone jednonitryle o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, niższą grupę alkilową zawierającą 1-4 atomów węgla lub atom chlorowca. Do takich związków należą akrylonitryl, α -chloroakrylonitryl, α -fluoroakrylonitryl, nitryl kwasu metakrylowego, nitryl kwasu etakrylowego itp. Korzystnym olefinowo nienasyconym nitrylem, stosowanym w sposobie według wynalazku jest akrylonitryl.

Estry olefinowo nienasyconych kwasów karboksylowych, stosowane w sposobie według wynalazku korzystnie stanowią estry o niskich alkilach α , β -olefinowo nienasyconych kwasów karboksylowych, a zwłaszcza estry o ogólnym wzorze 2, w którym R₁ oznacza atom wodoru, grupę alkilową zawierającą 1-4 atomów węgla lub atom chlorowca, a R₂ oznacza grupę alkilową zawierającą 1-6 atomów węgla. Do związków tego typu należą akrylan metylu, akrylan etylu, akrylany propylu, akrylany butylu, akrylany amylu i akrylanu heksylu, metakrylan metylu, metakrylan etylu, metakrylany propylu, metakrylany butylu, metakrylany amylu, metakrylany heksylu, α -chloroakrylan metylu, α -chloroakrylan etylu itp. Najkorzystniejsze są akrylany i metakrylany metylu i etylu.

Do monomerów stosowanych w sposobie według wynalazku należą inden (1-H-inden) i kumarom (2,3-benzofurm) oraz ich mieszaniny. Najkorzystniejszy jest inden.

Nowe kopolimery sposobem według wynalazku wytwarza się przy użyciu dowolnej ogólnie znanej techniki polimeryzacji, takiej jak polimeryzacja blokowa, polimeryzacja w roztworze, polimeryzacja emulsyjna lub perlekowa z okresowym, ciągłym lub przerywanym wprowadzaniem monomerów i innych składników. Korzystnym sposobem polimeryzacji jest polimeryzacja emulsyjna. Polimeryzację korzystnie prowadzi się w środowisku wodnym w obecności emulgatora i inicjatora polimeryzacji będącej źródłem wolnych rodników w temperaturze 0–100°C przy całkowitym braku tlenu cząsteczkowego.

Polimery kauczukowe stosowane w sposobie według wynalazku stanowią homopolimery wspomnianych poprzednio dienów o sprzężonych podwójnych wiązaniach, jak również kopolimery tych dienów z innymi monomerami, takimi jak akrylonitryl, styren, akrylan etylu i ich mieszaniny, w których co najmniej 50% wagowych całkowitej ilości monomerów pochodzi od monomeru będącego dienem o sprzężonych podwójnych wiązaniach.

Sposobem według wynalazku nowe kopolimery nitylowe wytwarza się przez kopolimeryzację 100 części wagowych mieszaniny monomerów, składającej się w 60–90% wagowych z co najmniej jednego nitylu o ogólnym wzorze 1, w którym R ma poprzednio podane znaczenie, 10–39% wagowych estru o ogólnym wzorze 2, w którym R₁ i R₂ mają poprzednio podane znaczenie i 1–15% wagowych co najmniej jednego związku z grupy obejmującej inden i kumaron, przy czym % zawartość poszczególnych składników obliczona jest w stosunku do sumarycznej ilości wszystkich składników, a ilość estru o ogólnym wzorze 2 jest zawsze większa od ilości indenu lub kumaronu, zaś kopolimeryzację prowadzi się w obecności 1–40 wagowych polimeru kauczukowego, stanowiącego kopolimer co najmniej 50% wagowych dienu o sprzężonych podwójnych wiązaniach takiego jak butadien lub izopren i do 50% wagowych co najmniej jednego kopolimeru z grupy obejmującej styren, akrylonitryl lub akrylan etylu.

Dokładniej, sposób według wynalazku polega na poddawaniu polimeryzacji mieszaniny składającej się z akrylonitrylu akrylanu metylu i indenu w obecności gotowego kopolimeru butadienu-1,3 i akrylonitrylu z wytworzeniem produktu o wysokiej udarności, podwyższonej temperaturze odkształcania pod wpływem ciepła według ASTM i wyjątkowo dobrej nieprzepuszczalności gazów i par. Korzystny jest składnik zawierający monomery: akrylonitryl, — akrylan metylu- inden w ilości 70–90% wagowych akrylonitrylu, 10–29% wagowych akrylanu metylu i 1–10% wagowych indenu.

Korzystny kopolimer kauczukowy butadienu-1,3 z akrylonitrylem stosowany w sposobie według wynalazku zawiera ponad 50% wagowych związanego butadienu w przeliczeniu na całkowitą ilość związanego butadienu i akrylonitrylu. Szczególnie korzystnie, kauczukowy kopolimer butadienu i akrylonitrylu zawiera 50–90%, a zwłaszcza 60–80% wagowych spolimeryzowanego butadienu.

Podczas kopolimeryzacji na każde 100 części poddawanej kopolimeryzacji mieszaniny akrylonitry-

lu, akrylanu metylu i indenu korzystnie stosuje się 1–40, a zwłaszcza 1–20 części kauczukowego polimeru dienowego. Ogólnie stwierdzono, że ze wzrostem w końcowym produkcie polimerycznym względnej ilości kauczukowego polimeru dienowego wzrasta udarność, natomiast maleje nieco nieprzepuszczalność dla par i gazów. Zazwyczaj korzystnie stosuje się ilość kauczukowego polimeru dienowego, wystarczającą dla nadania końcowemu produktowi pożądanej udarności przy jednoczesnym zachowaniu optymalnej nieprzenikalności dla par i gazów.

Nowe produkty polimeryczne, wytwarzane sposobem według wynalazku dają się łatwo przerabiać, są termoplastycznymi materiałami żywcowymi, z których można na gorąco formować szereg użytecznych wyrobów, stosując dowolny znany sposób przetwórstwa, używany do przerobu polimerycznych materiałów termoplastycznych, taki jak wytłaczanie, walcowanie, prasownie w formach, rozciąganie, wydmuchiwanie itp. Nowe produkty polimeryczne, wytworzone sposobem według wynalazku odznaczają się doskonałą odpornością na działanie rozpuszczalników, a ich udarność i niska przepuszczalność par i gazów czyni je przydatnymi w przemyśle opakowań. Są one szczególnie przydatne do wytwarzania butelek, folii i innych rodzajów pojemników dla cieczy i ciał stałych.

W poniższych przykładach wykonania ilustrujących sposób według wynalazku, o ile nie wskazano inaczej, ilości składników podano w częściach wagowych.

Przykład I. Lateks kauczuku nitylowego wytwarza się umieszczając w reaktorze do polimeryzacji następujące składniki:

Składnik	Części
butadien	70
akrylonitryl	30
płatki mydlane	1,4
woda	200
Daxad 11	0,1
Versene Fe-3	0,05
III rzęd. merkaptan dodecylowy	0,65
azobisisobutyronitryl	0,4

Daxad 11 stanowi polialkilonaftalenosulfonian sodowy, produkcji firmy Dewey and Almy Chemical Company. Versene Fe-3 stanowi sól sodowa dwuetanologicyny, produkcji Dow Chemical Company.

Mieszaninę o poprzednio podanym składzie poddaje się w reaktorze ze stali nierdzewnej kopolimeryzacji emulsyjnej prowadzonej w sposób okresowy w temperaturze 50°C do uzyskania konwersji powyżej 90%, a powstały lateks pozbawia się części lotnych pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 2 godzin w temperaturze 33°C.

Część otrzymanego lateksu poddaje się kopolimeryzacji emulsyjnej w mieszaninie o następującym składzie:

Składnik	Części
akrylonitryl	75
akrylan metylu	20
inden	5

5

kauczuk akrylonitrylowo butadienowy 70/30 (emulsja, w przeliczeniu na zawartość suchej masy)	9
dwuaktylosulfobursztynian sodowy	0,85
GAF K-90	0,3
woda	230
merkaptan n-dodecyłowy	0,1
nadsiarczan potasowy	0,06

GAF K-90 stanowi poliwinylpirolidon, wytwarzany przez firmę General Aniline and Film Corporation.

Kopolimeryzację prowadzi się przy ciągłym mieszaniu w ciągu 16 godzin w temperaturze 60°C w atmosferze w zasadzie pozbawionej tlenu cząsteczkowego. Otrzymany lateks sący się przez gazę

6

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-(\text{n})\text{PO}_2\text{M}$, w których n- oznacza liczbę całkowitą 1-40, R oznacza grupę alkilową lub aryloalkilową a korzystnie grupę nonylofenylową, a M oznacza atom wodoru, grupę amonową, lub atom metalu alkalicznego, wytwarzaną i wprowadzaną na rynek przez firmę General Aniline and Film Corporation. Postępuje się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że kopolimeryzację prowadzi się w ciągu 8 godzin. Właściwości otrzymanych produktów zestawiono w tablicy 2.

Stwierdzono, że wszystkie kopolimery zawierające inden w szarzy poddawanej kopolimeryzacji odznaczają się niższą przepuszczalnością pary wodnej i tlenu niż kopolimer otrzymany z szarzy nie zawierającej indenu. Stwierdzono, że kopolimer porównowczy opisany w tablicy 2, wytworzony z 75 części akrylonitrylu i 25 części akrylanu mety-

Tablica 1

Stosunek monomerów			HDT (18,56 kg/cm ²) °C	Udarność według Izoda kg·cm cm karbu	Wytrzymałość na zgniatanie kg/cm ²	Moduł zginania kg/cm ² ×10 ⁻⁵	WVTR mg/m ² / 24 godz/atm	OTR cm ³ ·10 ⁻³ m ² / 24 godz/atm
AN	MA	IN						
75	20	5	74	81,10	1.054,5	0,283	85,26	6,20
75	25		69	55,52	1.131,8	0,316	102,31	26,35

w celu oddzielenia prekoagulatu, a następnie odyskuje się kopolimer przez koagulację gorącym roztworem siarczanu glinu, przemywa się go wodą i suszy w suszarce próżniowej. Proszek sprasowuje się w formach w przezroczyste prety i płytki do badań właściwości fizycznych. Właściwości produktu podano w tablicy 1.

Sporządza się próbki porównawcze, postępując jak opisano poprzednio z tą różnicą, że stosuje się monomery (akrylonitryl (akrylan metylu) w ilości, odpowiednio, 75 i 25 części. Właściwości tego kopolimeru porównawczego podano również w tablicy 1, w której „AN” oznacza akrylonitryl „MA” oznacza akrylan metylu, „IN” oznacza inden, HDT oznacza temperaturę odkształcenia pod wpływem ciepła według ASTM, „WVTR” oznacza przepuszczalność pary wodnej, a „OTR” oznacza przepuszczalność tlenu.

Przykład II. Lateks kauczukowy, wytworzony jak opisano w przykładzie I, stosuje się do kopolimeryzacji emulsyjnej szeregu kopolimerów o wzrastającej zawartości indenu, według następującej receptury:

Składnik	Części
akrylonitryl	75
akrylan metylu	25—15
inden	0—10
kauczuk butadienowo/akrylonitrylowy(70/30)	9
GAFAC RE-610	3
woda pH→6	235
merkaptan n-dodecyłowy	0,1
nadsiarczan potasowy	0,2

GAFAC RE-610 stanowi mieszaninę związków o ogólnych wzorach $\text{R-O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{PO}_2\text{M}_3$ i (R-O)

lu ma wartość WVTR 107, podczas gdy kopolimery wytworzone z 75 części akrylonitrylu, 20 części akrylanu metylu i 5 części indenu oraz z 75 części akrylonitrylu, 15 części akrylanu metylu i 10 części indenu mają wartość WVTR odpowiednio 86,81 i 66,66.

Tablica 2

Stosunek monomerów			HDT (18,56 kg/cm ²) °C
AN	MA	IN	
75	25		71
75	24	1	71
75	23	2	72
75	22	3	71
75	21	4	73
75	20	5	74
75	19	6	72
75	18	7	74
75	17	8	76
75	16	9	80
75	15	10	79

Przykład III. Stosuje się recepturę i sposób postępowania jak w przykładzie II z tą różnicą, że używa się innego merkaptanu. Stosunek komonomerów i merkaptanu jest następujący: akrylonitryl: akrylan metylu: inden: dwumerkaptan limonenu wynosi odpowiednio 75:20:5:1,3. Właściwości otrzymanego produktu podano w tablicy 3.

Postępując jak opisano wyżej, wytwarza się kopolimer, porównawczy, w którym wzajemny stosunek monomerów (akrylonitryl/akrylan metylu) wynosi 75/25. Właściwości tego kopolimeru podano również w tablicy 3.

7

Stwierdzono, że kopolimer akrylonitrylu, akrylanu metylu i indenu odznacza się niższą przepuszczalnością pary wodnej i tlenu niż kopolimer porównawczy.

Tablica 3

Stosunek monomerów			% wydajności z emulsji	HDT (18,56 kg/cm ²) °C	WTVR mg/m ² /24 godz./atm.
AN	MA	IN			
75	20	5	97	73	105,41
75	25	—	90	68	134,86

Przykład IV. Stosując lateks kauczukowy, otrzymany jak opisano w przykładzie I, metodą kopolimeryzacji emulsyjnej wytwarza się szereg kopolimerów o wzrastającej zawartości indenu, według następującej receptury:

Składnik	Części
akrylonitryl	80
akrylan metylu	20—10
inden	0—20
kauczuk butadienowo/akrylonitrylowy 70/30/ w przeliczeniu na substancję stałą	9
GAFAC RE-610	3
woda	235
dwumerkaptan limonenu	1,3
nadsiarczan potasowy	0,2

Postępuje się jak w przykładzie I z tą różnicą, że kopolimeryzację prowadzi się w ciągu 8 godzin. Właściwości otrzymanych produktów zestawiono w tablicy 4. Stwierdzono, że kopolimery wytworzone z mieszaniny zawierającej inden odznaczają się znacznie niższą przepuszczalnością pary wodnej i tlenu niż kopolimery wytworzone z mieszaniny reakcyjnej nie zawierającej indenu. Wartości WVTR dla pierwszego i ostatniego z kopolimerów, przedstawionych w tablicy 4 wynoszą odpowiednio 79,06 i 57,36.

Tablica 4

Stosunek monomerów			HDT (18,56 kg/cm ²) °C
AN	MA	IN	
80	20	—	70
80	18	2	72
80	16	4	72
80	14	6	75
80	13	7	77
80	12	8	78
80	11	9	80
80	10	10	81

Przykład V. Stosując recepturę i sposób postępowania opisany w przykładzie II, wytwarza się kopolimer o wzajemnym stosunku monomerów (akrylonitryl/akrylan metylu/inden) wynoszącym 80/15/5. Właściwości otrzymanego kopolimeru zestawiono w tablicy 5.

Postępując jak opisano wyżej z tą różnicą, że wzajemny stosunek monomerów (akrylonitryl/me-

8

takrylan metylu) wynosi 80/20, wytwarza się kopolimer porównawczy, którego właściwości również podano w tablicy 5.

Stwierdzono, że kopolimer wytworzony z mieszaniny monomerów zawierającej inden ma udarność według Izoda 5,66 kg/cm/cm karbu, przepuszczalność tlenu 13,02·10⁻³ cm³/m²/24 godz./atm. i przepuszczalność CO₂ 20,93·10⁻³ cm³/m²/24 godz./atm.

Tablica 5

Stosunek monomerów			Wydajność z emulsji, %	HDT/18 56 kg/cm ² °C
AN	MA	IN		
80	15	5	94	82
80	20	—	97	75

Przykład VI. W czteroszyjnej kolbie szklanej do wytwarzania żywicy o pojemności jednego litra prowadzi się kopolimeryzację emulsyjną następujących składników:

Składnik	Części
akrylonitryl	70
akrylan metylu	15
inden (dodawany w trzech równych porcjach po osiągnięciu konwersji 0%, 29% i 58%)	15
kauczukowy butadienowo/akrylonitrylowy 70/30	12
GAFAC RE-610	3
woda pH→6	230
dwumerkaptan limonenu (dodawany w sposób ciągły do osiągnięcia konwersji 22%)	0,5
nadsiarczan potasowy	0,1
nadsiarczan potasowy (dodawany w trzech równych porcjach po osiągnięciu konwersji 29%, 58% i 67%)	0,15

Kolba do wytwarzania żywicy wyposażona jest w mieszadło, termometr, dodatkowy wkraplacz i

Tablica 6

Stosunek monomerów		
AN	MA	IN
70	15	15
HDT (18,56 kg/cm ²)		82°C
Udarność według Izoda		9,25 kg·cm/cm karbu
Wytrzymałość na zginanie		829,54 kg/cm ²
Moduł zginania		0,222148·10 ⁵ kg/cm ²
Twardość według Rockwella (Skala M)		47
WVTR mg/m ² /24 godz./atm		83,71
OTR cm ³ ·10 ⁻³ /m ² /24 godz./atm		32,55
Moment obrotowy skręcający na plastometru Brabendera z rejestracją pomiaru		1490 metr·gram

przewód doprowadzający azot. Płaszcz kolby ogrzewa się cyrkulującą wodą. Reakcję prowadzi się w ciągu 10 godzin w temperaturze 60–83°C a powstały lateks sący się przez gazę. Otrzymany kopolimer odzyskuje się przez koagulację w gorącym roztworze siarczanu glinu, przemycia wodą i suszy w suszarce próżniowej. Z otrzymanego proszku sprasowuje się w formach pręty i płytki do badań właściwości fizycznych. Właściwości te zestawiono w tablicy 6.

Przykład VII. Sporządza się szereg emulsji do kopolimeryzacji według poniższej receptury.

Składnik	Części
akrylonitryl	70–60
akrylan metylu	15–25
inden	15
kauczuk butadienowo/akrylonitrylowy /70/30/	12
GAFAC RE-610	3
woda pH→6	230
merkaptan n-dodecyłowy	0,1
nadsiarczan potasowy	0,2

Kopolimeryzację sporządzonych emulsji prowadzi się jak opisano w przykładzie I. Właściwości otrzymanych produktów podano w tablicy 7. Stwierdzono, że wszystkie kopolimery, których właściwości podano w tablicy 7 mają doskonałe WVTR i OTR

0,03 części nadsiarczanu potasowego i 0,3 części dwumerkaptanu limonenu a po upływie 5 godzin od zainicjowania reakcji do reaktora wprowadza się dalsze 0,2 części dwumerkaptanu limonenu. Reakcję przerywa się po upływie 6 godzin od jej zapoczątkowania, produkt koaguluje się gorącym (70–75°C) roztworem 2 części siarczanu glinu, przemycia gorącą wodą i suszy w suszarce próżniowej. Otrzymuje się żywicę z wydajnością 80%, o następujących właściwościach:

temperatura odkształcenia pod wpływem ciepła (18,56 kg/cm ²)	76°C
odporność na zginanie	11,1074·10 ³ kg/cm ²
moduł zginania	34,236·10 ³ kg/cm ²
udarność według Izoda	6,53–12,57 kg/cm karbu
moment obrotowy skręcający na plastometrze Brabendera z rejestracją pomiaru (230°C, 35 obr/minutę, próbka 50 g).	1450–1550 metr. gram

Stwierdzono, że otrzymany kopolimer ma doskonałe (niskie) wartości WVTR i OTR, jest przejrzysty i bezbarwny podczas formowania.

Przykład IX. Lateks kauczukowy, otrzymany jak opisano w przykładzie I poddaje się kopo-

Tablica 7

Stosunek monomerów			Wydajność, % z emulsji	Prekoagulat	% AN w kopolimerze	HDT (18,56 kg/cm ²)	Udarność według Izoda kg·cm cm karbu
AN	MA	IN					
70	15	15	66	~0	59	84	41,37
65	20	15	44	~0	50	82	45,72
60	25	15	40	~0	46	79	60,42

Przykład VIII. Lateks kauczukowy otrzymany jak opisano w przykładzie I poddaje się kopolimeryzacji emulsyjnej w emulsji o następującym składzie:

Składnik	Części
akrylonitryl	75
akrylan metylu	20
inden	5
kauczuk butadienowo/akrylonitrylowy /70/30/	9
GAFAC RE-610	1,5
woda	230
dwumerkaptan limonenu	0,8
nadsiarczan potasowy	0,09

Kopolimeryzację prowadzi się wprowadzając do reaktora, wcześniej załadowanego wodą i emulgatorem, mieszaninę akrylonitrylu, akrylanu metylu, indenu, lateksu kauczukowego i 0,3 części dwumerkaptanu limonenu. Po dokładnym przepłukaniu azotem reaktor ogrzewa się, mieszając jego zawartość, do temperatury 60°C i inicjuje się reakcję przez dodanie 0,06 części nadsiarczanu potasowego. Po upływie 3,5 godziny od zainicjowania reakcji dodaje się do mieszaniny reakcyjnej dal-

limeryzacji emulsyjnej w emulsji o następującym składzie:

Składnik	Części
akrylonitryl	75
akrylan metylu	15
inden	10
kauczuk butadienowo/akrylonitrylowy /70/30/	9
GAFAC RE-610	2,25
woda pH→6	225
dwumerkaptan limonenu	0,6
nadsiarczan potasowy	0,15

Kopolimeryzację prowadzi się wprowadzając do reaktora, wcześniej załadowany wodą i emulgatorem, akrylonitryl, akrylan metylu, lateks kauczukowy 5 części indenu i 0,3 części dwumerkaptanu limonenu. Po dokładnym przepłukaniu azotem reaktor ogrzewa się, mieszając jego zawartość do temperatury 60°C i inicjuje się reakcję przez dodanie 0,06 części nadsiarczanu potasowego. Po upływie 4,5 godziny od zainicjowania reakcji do reaktora wprowadza się 5 części indenu, 0,04 części nadsiarczanu potasowego i 0,3 części dwumerkaptanu limonenu, a po upływie 6 godzin od za-

inicjowania reakcji do reaktora wprowadza się 0,05 części nadsiarczany potasowy. Kopolimeryzację przerywa się po upływie 7 godzin od jej zainicjowania, produkt koaguluje się gorącym (75—80°C) roztworem 2 części siarczany glinu, przemycywa gorącą wodą i suszy w suszarce próżniowej. Otrzymuje się z wydajnością 88% żywicę o następujących właściwościach:

temperatura odkształcenia pod wpływem ciepła (18,56 kg/cm ²)	81—83°C
odporność na zginanie kg/cm ²	1,047—1,082·10 ³
moduł zginania kg/cm ²	0,2713—0,2819·10 ⁵
udarność według Izoda	
moment obrotowy skręcający na plastometrze Brabender z rejestracją pomiaru (230°C, 35 obr./minutę, próbka 50 g)	5,99—7,08 kg. cm/cm karb. 1400—1450 metr.gram

Stwierdzono, że żywica ta ma doskonałe wartości WVTR i OTR

Przykład X. Lateks kauczukowy, otrzymany jak opisano w przykładzie I poddaje się kopolimeryzacji w emulsji o następującym składzie:

Składnik	Części
akrylonitryl	75
akrylan metylu	10
inden	15
kauczuk butadienowo/akrylonitrylowy /70/30/	12
GAFAC RE-610	2,25
woda pH→6	225
dwumerkaptan limonenu	0,5
nadsiarczan potasowy	0,18

Kopolimeryzację prowadzi się wprowadzając do reaktora, załadowanego wcześniej emulgatorem i wodą, 40 części akrylonitrylu, 10 części akrylanu metylu, 0,05 części dwumerkaptanu limonenu i lateks kauczukowy. Po dokładnym przepłukaniu azotem reaktor ogrzewa się, mieszając jego zawartość do temperatury 60°C i zapoczątkowuje się reakcję dodając do reaktora 0,06 części nadsiarczany potasowy. Po upływie 30 minut, do reaktora podaje się w ciągu 6 godzin przy użyciu pompy mieszaninę komonomerów, składającą się z 35 części akrylonitrylu, 15 części indenu i 0,45 części dwumerkaptanu limonenu. Dodatkowe ilości nadsiarczany potasowy wprowadza się do reaktora po upływie 3 godzin (0,04 części), 5 godzin (0,05 części) i 6,5 godzin (0,03 części) od momentu zainicjowania reakcji. Kopolimeryzację przerywa się po upływie 9 godzin od zainicjowania reakcji, produkt koaguluje się gorącym (80—90°C) roztworem 2 części siarczany glinu, przemycywa go-

racą wodą i suszy w suszarce próżniowej. Z wydajnością 81,5% otrzymuje się żywicę o następujących właściwościach:

temperatura odkształcenia pod wpływem ciepła (18,56 kg/cm ²)	87°C
odporność na zginanie	0,99828·10 ³ kg/cm ²
moduł zginania	0,27066·10 ⁵ kg/cm ²
udarność według Izoda	3,32—4,74 kg.cm/cm
moment obrotowy skręcający na plastometrze Brabendera z rejestracją pomiaru (230°C, 35 obr./minutę, próbka 50 g)	1250—1300 metr. gram

Stwierdzono, że otrzymana żywica stanowi doskonałą barierę dla gazów i par.

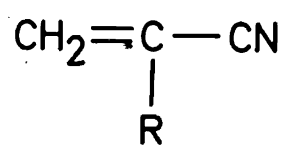
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych kopolimerów nitrylowych o dobrej udarności, niskiej przepuszczalności gazów i wysokiej temperaturze mięknięcia, **znamienny tym**, że w emulsji wodnej w obecności inicjatora wolnorodnikowego i bez obecności tlenu cząsteczkowego poddaje się kopolimeryzacji 100 części wagowych mieszaniny, składającej się w 60—80% wagowych z co najmniej jednego nitrylu o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, niższą grupę alkilową zawierającą 1—4 atomów węgla albo atom chlorowca, 10—39% wagowych estru o ogólnym wzorze 2, w którym R₁ oznacza atom wodoru, grupę alkilową zawierającą 1—4 atomów węgla albo atom chlorowca a R₂ oznacza grupę alkilową zawierającą 1—6 atomów węgla i 1—15% wagowych co najmniej jednego związku z grupy obejmującej inden, kumaron, przy czym procentowa zawartość każdego z wymienionych komonomerów wyrażona jest w stosunku do ich sumarycznej zawartości w mieszaninie a zawartość estru o ogólnym wzorze 2 w mieszaninie jest zawsze równa lub większa od zawartości indenu albo kumaronu, zaś kopolimeryzację prowadzi się w obecności polimeru kauczukowego stanowiącego kopolimer co najmniej 50% wagowych monomeru będącego dienem o sprzężonych podwójnych wiązaniach, takiego jak butadien albo izopren i do 50% wagowych monomeru takiego jak styren, akrylonitryl albo akrylan etylu.

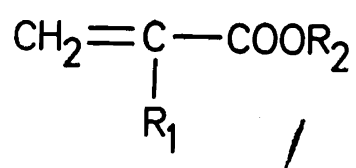
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że korzystnie jako nitryl o ogólnym wzorze 1 stosuje się akrylonitryl.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że korzystnie jako ester o ogólnym wzorze 2 stosuje się akrylan metylu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kopolimeryzację prowadzi się w obecności polimeru kauczukowego, stanowiącego kopolimer butadienu i akrylonitrylu.



WZÓR 1



WZÓR 2