



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 147006 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 2111/77

(22) Indleveringsdag: 13 maj 1977

(41) Alm. tilgængelig: 18 nov 1977

(44) Fremlagt: 12 mar 1984

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 17 maj 1976 US 687151

(51) Int.Cl.³: C 08 F 220/44
C 08 F 279/02

(71) Ansøger: THE *STANDARD OIL COMPANY; Cleveland, US.

(72) Opfinder: Gerald Paul *Coffey; US, Herbert Franklin *Mazeke; US.

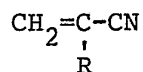
(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af en copolymer
eller podecopolymer

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af en copolymer eller podecopolymer ved i et vandigt medium i nærværelse af en fri radikaldannende katalysator ved en temperatur fra ca. 0 til 100°C og i hovedsagen i fravær af molekylær oxygen at copolymerisere 100 vægtdele af

(A) fra 60 til 90 vægt% af mindst én nitril med strukturen

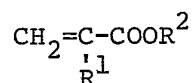
DK 147006 B



hvor R er hydrogen, en alkylgruppe med 1 til 14 carbonatomer eller halogen, og

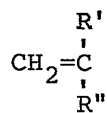
(B) fra 10 til 40 vægt%, beregnet på den samlede vægt af (A) og (B) af en eller flere af følgende forbindelser

(1) en ester med strukturen



hvor R^1 er hydrogen, en alkylgruppe med fra 1 til 4 carbonatomer eller halogen, og R^2 er en alkylgruppe med fra 1 til 6 carbonatomer,

(2) en α -olefin med strukturen



hvor R' og R'' er alkylgrupper med fra 1 til 7 carbonatomer,

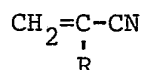
(3) en vinylether valgt af gruppen bestående af methylvinylether, ethylvinylether, propylvinylether og butylvinylether,

(4) vinylacetat og

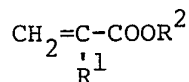
(5) styren

i nærværelse af fra 0 til 40 vægtdele

(C) af en polymer af butadien eller isopren og eventuelt en comonomer, der kan være af styren, en nitrilmonomer med strukturen



hvor R har den førnævnte betydning, eller en ester med strukturen



hvor R^1 og R^2 har den førnævnte betydning, hvilken polymer indeholder fra 50 til 100 vægt% polymeriseret butadien eller isopren og fra 0 til 50 vægt% comonomer, og i nærværelse af en merkaptan som molekylvægtreguleringsmiddel.

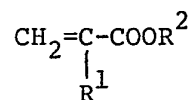
Forud for den foreliggende opfindelse var virkningen af syreaktivering af visse mercaptaner anvendt som modificeringsmidler for molekylvægten ved copolymerisation af nitrilmonomere, såsom acrylnitril, hvori der blev anvendt en større mængde nitril, ukendt. Visse merkaptaner, der hidtil har været anset for at forårsage træg copolymerisation med lave omdannelser, kan nu anvendes til at give gode polymerisationshastigheder og høje udbytter af den ønskede nitrilpolymer ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, som er ejendommelig ved, at polymerisationen udføres i nærværelse af fra 0,01 til 3 vægt%, beregnet på den samlede vægt af (A) og (B) af en merkaptan ved en pH-værdi, der er lavere end eller lig med 6,5.

Hvis der polymeriseres ved en pH-værdi over 6,5, f.eks. 6,8 som beskrevet i amerikansk patent nr. 3.819.762, fås et produkt med en meget høj molekylvægt, som er vanskeligt at forarbejde. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fås derimod en polymer, som let forarbejdes på normalt maskineri.

De olefinisk umættede nitriler, der er anvendelige i forbindelse med opfindelsen, er de α, β -olefinisk umættede mononitriller med strukturen $\text{CH}_2=\underset{\underset{\text{R}}{|}}{\text{C}}-\text{N}$, hvor

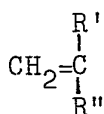
R er hydrogen, en alkylgruppe med fra 1 til 4 carbonatomer eller halogen. Disse forbindelser indbefatter acrylnitril, α -chloracrylnitril, α -fluoracrylnitril, methacrylnitril og ethacrylnitril. De mest foretrukne olefinisk umættede nitriler er acrylnitril og methacrylnitril og blandinger deraf.

De estere af olefinisk umættede carboxylsyrer, der er anvendelige i forbindelse med opfindelsen, er de, der har formlen



hvor R^1 er hydrogen, en alkylgruppe med fra 1 til 4 carbonatomer eller halogen, og R^2 er en alkylgruppe med fra 1 til 6 carbonatomer. Forbindelser af denne type indbefatter methylacrylat, ethylacrylat, propylacrylaterne, butylacrylaterne, amylacrylaterne og hexylacrylaterne, methylmethacrylat, ethylmethacrylat, propylmethacrylaterne, butylmethacrylaterne, amylmethacrylaterne og hexylmethacrylaterne, methyl- α -chloracrylat og ethyl- α -chloracrylat. Mest foretrukket er methylmethacrylat, ethylacrylat, methylmethacrylat og ethylmethacrylat.

α -olefinerne, der er anvendelige i forbindelse med opfindelsen, har strukturen



hvor R' og R'' er alkylgrupper med fra 1 til 7 carbonatomer og specielt isobutylen, 2-methylbuten-1, 2-methylpenten-1, 2-methylhexen-1, 2-methylhepten-1, 2-methylocten-1, 2-ethylbuten-1, 2-propylbuten-1 og lignende. Mest foretrukket er isobutylen.

Ved polymerisationsprocessen ifølge opfindelsen tilsættes en merkaptan som modificeringsmiddel for den polymere kæde og en syre. Modificeringsmidlet for den polymere kæde tilsættes fortrinsvis til polymerisationsreaktionen, først efter at fra ca. 1 til 10 vægt% af de monomere er blevet omdannet til polymer, som nærmere beskrevet i amerikansk patent nr. 3.891.722.

Til opfindelsens formål anvendes udtrykkene "kædeoverføringsmiddel", "modificeringsmiddel for den polymeres molekylvægt", "modificerings-

middel for den polymere kæde" og "regulator" med samme betydning. Et ægte kædeoverføringsmiddel er et, som, når det er inkluderet i den frie radikal polymerisationsreaktion, nedsætter molekylvægten af den dannede polymer. De mest almindeligt anvendte kædeoverføringsmidler er merkaptaner. Kædeoverføringsmidler, der er nyttige ifølge opfindelsen, indbefatter de primære, sekundære og tertiære alkylmerkaptaner indeholdende fra 4 til 16 carbonatomer, såsom n-dodecylmerkaptan, t-dodecylmerkaptan, n-dodecylthiolacetat, tetramerkaptoesteren af pentaerythrit og β -merkaptopropionsyre, limonendimerkaptan og andre, der er nærmere beskrevet i amerikansk patent nr. 3.891.722. Modificeringsmidlet for den polymere skal som nævnt anvendes i en mængde fra 0,01 til 3 vægt%, beregnet på vægten af de monomere, som skal polymeriseres.

Til opfindelsens formål er de foretrukne merkaptaner de, der indeholder mere end én merkaptogruppe pr. molekyle, såsom limonendimerkaptan, og tetraesteren af pentaerythrit og β -merkaptopropionsyre. Anvendelsen af polymerkaptoforbindelserne som modificeringsmidler for den polymere foretrækkes især, fordi den fremkomne harpiks er i det væsentlige lugtløs, hvorimod harpiks fremstillet ved anvendelse af lavmolekulære monomerkaptaner ofte beholder en ubehagelig merkaptanlugt og smag. Det er væsentligt, at harpiksen, der anvendes til indpakning af fødevarer og drikkevarer er i det væsentlige fri for restlugt eller smag.

Syrer, der er anvendelige i forbindelse med opfindelsen, indbefatter både uorganiske og organiske syrer. Nyttige uorganiske syrer indbefatter phosphorsyre, svovlsyre, halogenbrintesyre, såsom saltsyre og brombrintesyre samt salpetersyre. Nyttige organiske syrer indbefatter carboxylsyrerne, såsom eddikesyre, propionsyre, citronsyre og 3-merkaptopropionsyre, askorbinsyre og phosphorsyreestere, der indeholder mindst ét surt hydrogen. Mest foretrukket til fremgangsmåden ifølge opfindelsen er eddikesyre, citronsyre, phosphorsyre, 3-merkaptopropionsyre og sure phosphorsyreestere. Phosphorsyre og dens esterderivater og salte er særligt nyttige, fordi de hjælper med til at forhindre adhæsion af polymer, efterhånden som den dannes, til det indre af polymerisationsreaktoren og reaktorkomponenterne.

Det er væsentligt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, at polymerisationen udføres ved en pH-værdi, der er lavere end eller lig med 6,5.

Opfindelsen illustreres nærmere i de følgende eksempler, hvori mængderne af de forskellige bestanddele er anført i vægtdele, medmindre andet er anført.

Eksempel 1.

A. En harpiks, der falder uden for den foreliggende opfindelses rammer, og som er nyttig til sammenligningsformål, blev fremstillet på følgende måde.

En blanding af 0,85 dele pr. hundrede dele monomer (phm) natriumdioctylsulfosuccinat (70% aktiv) og 0,30 phm polyvinylpyrrolidon i 205 phm vand blev anbragt i en polymerisationsreaktor af rustfrit stål. Til denne blanding blev der sat en latex af en butadien:acrylnitril (70:30) elastomer med 9 phm elastomer i sig til dannelsen af et samlet vandindhold i blandingen på 230 phm. Hertil blev sat 75 phm acrylnitril og 25 phm methylacrylat. Den fremkomne blanding (pH 6,8) blev omrørt i en nitrogenatmosfære, og blandingens temperatur blev bragt op til 54°C. På dette punkt blev der sat 0,06 phm kaliumper-sulfat til blandingen. Samtidig blev påbegyndt tilsætning af 1,2 phm pentaerythrit-tetra-3-merkaptopropionat og blev fortsat i ca. de første 80 minutter af polymerisationsreaktionen. Den samlede polymerisationstid var ca. 3,5 timer. Reaktionsblandingen blev så afkølet, og omsætningen viste sig at være 75% ved analyse af den samlede mængde fast stof. En del af den fremkomne latex blev koaguleret i varmt vand (72-74°C) indeholdende alun. Den koagulerede harpiks blev vasket med vand og blev tørret i en vakuumovn. Molekylvægten af harpiksen viste sig at være 335.784 (vægtgennemsnit). Brabender plasticorder vridningsmomentet (230°C, 35 omdrejninger pr. minut) på 10 minutter var 5000 meter gram.

B. Der blev fremstillet en harpiks ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen på følgende måde.

Eksempel 1A blev gentaget med undtagelse af, at der blev sat 0,067 phm phosphorsyre til blandingen før tilsætningen af acrylnitrilen og methylacrylatmonomererne. pH-værdien af udgangspolymerisationsblanding var 3,2. Omdannelsen i dette tilfælde var 92% af det teoretiske, og den fremkomne harpiks viste sig at have en molekylvægt på 126.885 og et Brabender vridningsmoment ved 230°C og 35 omdrejninger pr. minut, og efter 10 minutter på 2120 meter gram. Denne harpiks havde således en molekylvægt, som gør det muligt, at den let kan forarbejdes på maskineri, der sædvanligvis anvendes til forarbejdning af termoplastiske materialer, hvorimod harpiksen, beskrevet i A ovenfor, havde for høj molekylvægt til let at kunne forarbejdes.

C. Fremgangsmåden i B i dette eksempel blev gentaget med undtagelse af, at der blev anvendt 0,1 phm phosphorsyre i stedet for 0,067 phm phosphorsyre. Polymerisationsblandingens pH-værdi var mindre end 3. Omdannelsen var 89% af det teoretiske, og den fremkomne harpiks viste sig at have en molekylvægt på 120.967 og et Brabender vridningsmoment ved 230°C og 35 omdrejninger pr. minut, og efter 10 minutter på 1440 meter gram. En ringe mængde udfnugning, som blev dannet i B og C i dette eksempel, var blød og sprød og kunne let renses fra det indre af den rustfrie stålreaktor, hvorimod udfnugningen, som dannes i A i dette eksempel, var hård, sej og klæbede hårdnakket til det indre af den rustfrie stålreaktor.

Eksempel 2.

Fremgangsmåden i eksempel 1A blev fulgt med anvendelse af en blanding af 0,85 phm dioctylnatriumsulfosuccinat, 0,3 phm polyvinylpyrrolidon, 0,05 phm ethylendiamintetraeddikesyre, 0,1 phm phosphorsyre og 230 phm vand, som blev omrørt i en polymerisationsreaktor af rustfrit stål under nitrogen, og blandingens temperatur blev bragt op på 40°C. Elastomer, kaliumpersulfat og monomer blev tilsat, som beskrevet i eksempel 1 (pH 3), og polymerisationstemperaturen blev bragt op på 54°C. Pentaerythrit-tetra-3-merkaptopropionatet (1,2 phm) blev sat til blandingen i de første 30 minutter. Efter 3,25 times polymerisa-

tion blev blandingens temperatur hævet til 57°C , og den samlede polymerisationstid blev udstrakt til $6\frac{1}{2}$ time. Omdannelsen var 79% af det teoretiske, og den isolerede harpiks havde en molekylvægt på 126.675 og et Brabender vridningsmoment på 1460 meter gram. Den ringe mængde udfnugning var blød og let smuldrende og klæbede ikke særlig stærkt til indervæggene af reaktoren eller til omrøreren.

Eksempel 3.

A. En blanding af 0,85 phm dioctylnatriumsulfosuccinat, 0,3 phm polyvinylpyrrolidon, 204 phm vand, 0,08 phm askorbinsyre og 0,07 phm natriumdihydrogenphosphatmonohydrat blev anbragt i en polymerisationsreaktor af rustfrit stål. Denne blanding blev omrørt og opvarmet under en nitrogenatmosfære, indtil en temperatur på 40°C blev nået. På dette punkt blev 10,3 phm (beregnet på fast stof) af en latex af en 70:30 butadien:acrylnitrilelastomer tilsat, hvilket gav et samlet vandindhold af blandingen på 230 phm. De monomere og igangsættere (0,06 phm kaliumpersulfat) blev så tilsat som i eksempel 1A. Blandingen (pH 5,7) blev bragt op på polymerisationstemperaturen på 54°C , og 1,3 phm af kædeoverføringsmidlet, pentaerythrit-tetra-3-merkapto-propionat blev sat til polymerisationsblandingen kontinuerligt i de første 30 minutter af reaktionen. Den samlede polymerisationsreaktionstid var $3\frac{1}{2}$ time. Kun ca. 0,25 vægt% udfnugning fandtes i reaktoren, efter at latexen var fjernet, og dette faste materiale var blødt, sprødt og kunne let renses fra det indre af den rustfri stålreaktor. Omdannelsen viste sig at være 77% af det teoretiske. Den fremkomne harpiks viste sig at have en molekylvægt på 126.176 og et Brabender vridningsmoment på 1290 meter gram efter 15 minutter ved 230°C og 35 omdrejninger pr. minut i Brabender plastickorderen.

B. Fremgangsmåden A i dette eksempel blev gentaget med undtagelse af, at der ikke blev tilsat 0,08 phm askorbinsyre (pH 6,6). Omdannelsen var 84% af det teoretiske, og harpiksen, der fremkom, viste sig at have en molekylvægt på 193.336 og et Brabender vridningsmoment efter 15 minutter ved 230°C og 35 omdrejninger pr. minut på 2860 meter gram. Denne harpiks er uden for opfindelsens rammer, fordi den ikke blev fremstillet med syreaktivering og har en molekylvægt og et Brabender vridningsmoment, der er for højt til at give god forarbejdelighed.

Eksempel 4.

A. "Gafac RE-610" emulgeringsmiddel er en blanding af phosphatesterer på basis af nonylphenoxypoly(ethylenoxy)ethanoler, som er sure, fordi de er substituerede phosphorsyrer. I 205 phm vand blev opløst 1,25 phm "Gafac RE-610". Til denne blanding blev sat 9 phm (på basis af gummiens faste stoffer) af en latex af en 70:30 butadien:acrylnitril-elastomer indeholdende tilstrækkeligt vand til at bringe blandingens samlede vandindhold op på 230 phm. pH-værdien af denne blanding blev indstillet til 3,7 med fortyndet vandig kaliumhydroxidopløsning, og den fremkomne blanding blev anbragt i en polymerisationsreaktor af rustfrit stål. De monomere (75 phm acrylnitril og 25 phm methylacrylat) blev sat til reaktoren, og reaktionsblandingen blev opvarmet og omrørt under nitrogen op til igangsætningstemperaturen på 57°C. Efter igangsætning af polymerisationsreaktionen med tilsætning af 0,06 phm kaliumpersulfat blev 1,6 phm pentaerythrit-tetra-3-merkaptopropionat sat kontinuerligt til reaktionsblandingen i løbet af ca. 75 minutter. Efter en samlet reaktionstid på 4 timer blev den fremkomne latex afkølet og fjernet fra reaktoren. Der fremkom en omsætning på 85%, og harpiksen viste sig at have en molekylvægt på 104.030 og et Brabender vridningsmoment på 870 meter gram.

B. Fremgangsmåden i A i dette eksempel blev gentaget med undtagelse af, at blandingen af "Gafac RE-610" emulgeringsmiddel, vand og elastomer blev indstillet til pH 4,2 med fortyndet kaliumhydroxidopløsning. Der fremkom en omdannelse på 80% af det teoretiske, og harpiksen viste sig at have et Brabender vridningsmoment på 1540 meter gram.

C. Fremgangsmåden i A i dette eksempel blev gentaget med undtagelse af, at blandingen af "Gafac RE-610" emulgeringsmiddel, vand og elastomer blev indstillet til en pH-værdi på 4,5 med fortyndet kaliumhydroxidopløsning. Der fremkom en omsætning på 85% af det teoretiske, og harpiksen viste sig at have en molekylvægt på 164.894 og et Brabender vridningsmoment ved 230°C og 35 omdrejninger pr. minut efter 15 minutter på 2280 meter gram. Det vil således ses, at ved kun at variere pH-værdien af polymerisationsblandingen fra 3,7 til 4,5 voksede molekylvægten fra 104.030 til 164.894, og Brabender vridningsmomentet steg fra 870 meter gram til 2280 meter gram.

D. Fremgangsmåden i eksempel 4A blev gentaget med undtagelse af, at pH-værdien af blandingen af "Gafac", vand og elastomer blev indstillet til 3,7 med fortyndet vandig kaliumhydroxidopløsning, og der blev

ikke anvendt noget pentaerythrit-tetra-3-merkaptopropionat. Ved dette forsøg, der er uden for opfindelsens rammer, var det nødvendigt at tilsætte en ringe mængde (0,1 phm) natriummetabisulfit og at anvende i alt 0,09 phm kaliumpersulfat for at opnå en omdannelse på 90,5%. Den isolerede harpiks viste sig at have et Brabender vridningsmoment på 3470 meter gram ved 230°C, 35 omdrejninger pr. minut og 15 minutter. Harpiksen kunne ses at være ufuldstændigt smeltet i Brabenderen, og den viste sig at have en molekylvægt på 293.480.

E. Fremgangsmåden D ovenfor blev gentaget med undtagelse af, at der blev anvendt en pH-værdi på 4,5. Omsætningen var 92%, og harpiksen ville ikke smelte i Brabenderen ved 230°C og 35 omdrejninger pr. minut. Harpiksens molekylvægt viste sig at være 371.092. Det fremgår af D og E ovenfor, at der kræves både merkaptan og lav pH-værdi til rigtig molekylvægtskontrol af harpikserne med højt nitrilindhold.

Eksempel 5.

Dette eksempel illustrerer, at en anden syre, citronsyre, kan anvendes sammen med merkaptan til at opnå molekylvægtskontrol af harpikser fremstillet dermed.

A. En blanding af 0,85 phm dioktylnatriumsulfosuccinat, 0,5 phm polyvinylpyrrolidon, 210 phm vand, 9 phm (på basis af fast stof) af en 70:30 butadien:acrylnitrilgummilatex med tilstrækkeligt vand til at give et samlet vandindhold på 240 phm, og 0,035 phm citronsyremonohydrat blev anbragt i en polymerisationsreaktor af rustfrit stål. Hertil blev sat 75 phm acrylnitril og 25 phm methylacrylat. Yderligere 0,04 phm citronsyremonohydrat blev tilsat, og blandingen (pH 4,2) blev omrørt og opvarmet til 57°C under en nitrogenatmosfære. Derefter blev tilsat 0,04 phm kaliumpersulfat, og 1,6 phm pentaerythrit-tetra-3-merkaptopropionat blev tilsat kontinuerligt i løbet af en periode på 16 minutter. Den samlede polymerisationsreaktionstid ved 57°C var 3,75 time. Omdannelsen var 89% af det teoretiske, og den fremkomne harpiks viste sig at have et Brabender vridningsmoment ved 230°C og 35 omdrejninger pr. minut efter 15 minutter på 860 meter gram.

B. På lignende måde som beskrevet i A i dette eksempel blev der udført en polymerisation uden anvendelse af citronsyre (pH 6,8). Omdannelsen var 82% af det teoretiske, og harpiksen viste sig at have

et Brabender vridningsmoment på 1900 meter gram.

Eksempel 6.

Dette eksempel illustrerer anvendelsen af syren 3-merkaptopropionsyre, som aktivator for merkaptanen til molekylvægtskontrol af en harpiks.

A. En blanding af 0,85 phm dioktylnatriumsulfosuccinat, 0,3 phm polyvinylpyrrolidon, 9 phm (på basis af fast stof) 70:30 butadien:acrylnitrilgummi og 240 phm vand blev anbragt i en reaktor af rustfrit stål, og der blev tilsat 75 phm acrylnitril og 25 phm methylacrylat. Blandingen blev omrørt og opvarmet til 57°C under nitrogen, og polymerisationen blev så igangsat ved tilsætning af 0,06 phm kaliumper-sulfat. Efter en reaktionstid på 20 minutter blev 1,6 phm af en blanding af 3-merkaptopropionsyre og pentaerythrit-tetra-3-merkaptopropionat med et syretal på 4,05 sat til polymerisationsblandingen kontinuerligt i løbet af 40 minutter (pH 4,8). Den samlede reaktionstid var 5 timer og gav en omsætning på 78% af det teoretiske. Den fremkomne harpiks viste sig at have et Brabender vridningsmoment på 1670 meter gram ved 230°C, 35 omdrejninger pr. minut og 15 minutter.

B. Fremgangsmåden i A i dette eksempel blev gentaget med undtagelse af, at blandingen af 3-merkaptopropionsyre og merkaptan havde et syretal på 21,9 (pH-værdien af polymerisationsblandingen var 3,8). Omdannelsen var 79% af det teoretiske, og harpiksen viste sig at have et Brabender vridningsmoment på 840 meter gram ved 230°C, 35 omdrejninger pr. minut og 15 minutter.

Eksempel 7.

Dette eksempel illustrerer anvendelsen af eddikesyre som aktivator for merkaptan til molekylvægtskontrol af harpikser.

Fremgangsmåden i eksempel 6A blev gentaget med undtagelse af, at der blev anvendt eddikesyre i stedet for 3-merkaptopropionsyre, og der blev anvendt en blanding af 0,00858 phm eddikesyre og 1,6 phm pentaerythrit-tetra-3-merkaptopropionat. pH-værdien af polymerisationsblandingen var 5,8. Omdannelsen var 84% af det teoretiske, og harpiksen viste sig at have et Brabender vridningsmoment ved 230°C, 35 omdrejninger pr. minut og 15 minutter på 1240 meter gram.

Eksempel 8.

A. En blanding af 200 phm vand, 1,0 phm natriumdioktylsulfosuccinat og 0,5 phm lecithin (50% aktiv) blev anbragt i en polymerisationsreaktor. Til denne blanding blev sat 75 phm acrylnitril, 25 phm methylacrylat og 1,0 phm pentaerythrit-tetra-3-merkaptopropionat. Blandingen (pH 6,8) blev grundigt skyllet med nitrogen, og der blev tilsat 0,1 phm kaliumpersulfat. Polymerisationen blev udført i 15,5 time ved 60°C under omrøring. Der fremkom en omsætning på 95%. Harpiksen viste sig at have et Brabender vridningsmoment ved 230°C, 35 omdrejninger pr. minut og 15 minutter på 3000 meter gram. Denne harpiks havde for høj molekylvægt til at være godt forarbejdelig og var uden for den foreliggende opfindelses rammer.

B. A i dette eksempel blev gentaget med undtagelse af, at der blev tilsat 0,0379 phm 3-merkaptopropionsyre til polymerisationsblandingen (pH 4,5). Omsætningen var 93% af det teoretiske, og harpiksen viste sig at have et Brabender vridningsmoment på 2080 meter gram ved 230°C, 35 omdrejninger pr. minut og efter 15 minutter.

Eksempel 9.

A. En blanding af 250 phm vand og 2 phm "Gafac RE-610" emulgeringsmiddel blev sat til en polymerisationsreaktor af rustfrit stål. Blandings pH-værdi var 3,1. Til denne blanding blev sat 8,24 vægt% monomer blanding af acrylnitril og styren (vægtforhold 9,6:0,4) og 10 vægt% limonendimerkaptan (i alt 0,1 phm). Blandingen blev omrørt, skyllet med nitrogen og opvarmet til reaktionstemperaturen på 70°C, på hvilket punkt polymerisationen blev igangsat med 0,1 phm azobisisobutyronitril. Resten af blandingen af monomer og merkaptan blev tilsat kontinuerligt lineært gennem en periode på 5 timer. Denne blanding var sammensat af 67,5 phm acrylnitril, 24,83 phm styren og 0,9 phm limonendimerkaptan. Under tilsætningen af monomer og merkaptan blev blandingen understøttet ved tilsætning af portioner på 0,025 phm azobisisobutyronitril 1,5 og 3,0 time efter igangsætningen. Efter endt tilsætning af blandingen af monomer og merkaptan blev polymerisationsblandingen opvarmet i yderligere 30 minutter til 70°C. Omsætningen var 85% af det teoretiske. Den fremkomne harpiks viste sig at have en molekylvægt på 88.550 og et Brabender vridningsmoment på 950 meter gram.

B. En gentagelse af A i dette eksempel blev udført med undtagelse af, at blandingen af "Gafac RE-610" og vand blev indstillet til pH 7 med en fortyndet kaliumhydroxid, før der blev tilsat nogen anden bestanddel. Omdannelsen var 88% af det teoretiske, og harpiksen viste sig at have en molekylvægt på 139.500 og et Brabender vridningsmoment på 2050 meter gram.

Eksempel 10.

A. Fremgangsmåden i eksempel 9A blev gentaget med undtagelse af, at der blev anvendt 1,0 phm t-butylmerkaptan i stedet for 1,0 phm limonen=dimerkaptan. pH-værdien af blandingen af "Gafac RE-610" og vand var 3,0. Omsætningen var 80% af det teoretiske, og harpiksen viste sig at have en molekylvægt på 110.000 og et Brabender vridningsmoment på 1680 meter gram.

B. Fremgangsmåden i A i dette eksempel blev gentaget med undtagelse af, at blandingen af "Gafac RE-610" og vand blev indstillet til pH 7,0 med fortyndet kaliumhydroxid før tilsætningen af de andre bestanddele. Omdannelsen var 83% af det teoretiske, og harpiksen viste sig at have en molekylvægt på 234.100 og et Brabender vridningsmoment på 3560 meter gram.

Eksempel 11.

A. pH-værdien af en blanding af 205 phm vand og 1,25 phm "Gafac RE-610" blev indstillet til 5,2 med fortyndet kaliumhydroxidopløsning. Til denne blanding i en polymerisationsreaktor blev der sat 9 phm (på basis af fast stof) af en 70:30 butadien:acrylnitril elastomer latex til dannelsen af et samlet vandindhold i blandingen på 230 phm. 90 vægt% af en blanding af 75 phm acrylnitril og 25 phm methylacrylat blev tilsat, og de resterende 10 vægt% af monomerblandingen blev anvendt som opløsningsmiddel for merkaptanen (1,2 phm t-butylmerkaptan), som blev tilsat i løbet af 75 minutter, efter at polymerisationen var startet. Polymerisationsreaktionen blev igangsat ved 60°C ved omrøring under nitrogen ved tilsætning af 0,06 phm kaliumpersulfat. Den samlede reaktionstid var $3\frac{1}{2}$ time, og omdannelsen var 95%. Harpiksen viste sig at have en molekylvægt på 118.000 og et Brabender vridningsmoment på 1750 meter gram.

B. Fremgangsmåden i A i dette eksempel blev gentaget med undtagelse af, at blandingen af "Gafac RE-610" og vand blev neutraliseret til pH-2,1, før de andre bestanddele blev tilsat. Omdannelsen var 93%, og harpiksen viste sig at have en molekylvægt på 107.000 og et Brabender vridningsmoment på 1440 meter gram.

Eksempel 12.

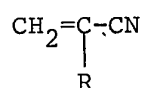
A. En harpiks, der falder uden for den foreliggende opfindelses rammer, blev fremstillet ved en teknik med vandig suspension, hvor der blev anvendt en pH-værdi på 7,0. En blanding af 0,1 phm hydroxyethylcellulose og 300 phm vand blev anbragt i en polymerisationsreaktor. Til denne blanding blev der sat 75 phm acrylnitril, 2 phm styren og 0,2 phm pentaerythrit-tetra-3-merkaptopropionat. Denne blanding blev opvarmet under nitrogen og omrøring til 60°C, på hvilket tidspunkt der blev tilsat 0,1 phm "Vazo 52" (2,2'-azobis-(2,4-dimethylvaleronitril)) som igangsætter. 15 minutter senere blev en blanding af 23 phm styren og 0,8 phm pentaerythrit-tetra-3-merkaptopropionat tilsat kontinuerligt i løbet af 3 timer. Under denne 3-timers periode blev portioner på 0,05 phm "Vazo 52" igangsætter tilsat 1,25 time og 2,25 time efter igangsætningen. Efter endt tilsætning af blandingen af styren og merkaptan blev polymerisationsblandingen omrørt i yderligere 15 minutter ved 60°C. Blandingen blev afkølet til stuetemperatur, og harpiksen blev isoleret ved filtrering og vasket med vand. Harpiksen blev tørret ved reduceret tryk og 50°C i 48 timer. Der fremkom 79% omdannelse. Brabender vridningsmomentet af den tørre harpiks var større end 4000 meter gram ved 230°C, 35 omdrejninger pr. minut efter 15 minutter.

B. A i dette eksempel blev gentaget med undtagelse af, at der blev tilsat tilstrækkelig meget phosphorsyre til den første polymerisationsblanding af vand og monomere til at give en pH-værdi på 5. Polymeromdannelsen var 78%. Harpiksen viste sig at have et Brabender vridningsmoment på 1700 meter gram ved 230°C, 35 omdrejninger pr. minut på 15 minutter.

P a t e n t k r a y

Fremgangsmåde til fremstilling af en copolymer eller poðecopolymer ved i et vandigt medium i nærværelse af en fri radikaldannende katalysator ved en temperatur fra ca. 0 til 100°C og i hovedsagen i fravær af molekylær oxygen at copolymerisere 100 vægtdele af

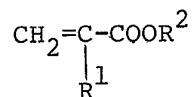
(A) fra 60 til 90 vægt% af mindst en nitril med strukturen



hvor R er hydrogen, en alkylgruppe med fra 1 til 4 carbonatomer eller halogen, og

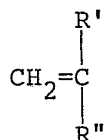
(B) fra 10 til 40 vægt%, beregnet på den samlede vægt af (A) og (B) af en eller flere af følgende forbindelser

(1) en ester med strukturen



hvor R¹ er hydrogen, en alkylgruppe med fra 1 til 4 carbonatomer eller halogen, og R² er en alkylgruppe med fra 1 til 6 carbonatomer,

(2) en α-olefin med strukturen



hvor R' og R'' er alkylgrupper med fra 1 til 7 carbonatomer,

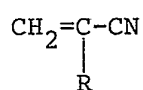
(3) en vinylether valgt af gruppen bestående af methylvinylether, ethylvinylether, propylvinylethere og butylvinylethere,

(4) vinylacetat, og

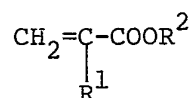
(5) styren,

i nærværelse af fra 0 til 40 vægtdele

(C) af en polymer af butadien eller isopren og eventuelt en co-monomer, der kan være styren, en nitrilmonomer med strukturen



hvor R har den førnævnte betydning, eller en ester med strukturen



hvor R^1 og R^2 har den førnævnte betydning, hvilken polymer indeholder fra 50 til 100 vægt% polymeriseret butadien eller isopren og fra 0 til 50 vægt% comonomer og i nærværelse af en merkaptan som molekylvægtreguleringsmiddel, k e n d e t e g n e t ved, at polymerisationen udføres i nærværelse af fra 0,01 til 3 vægt%, beregnet på den samlede vægt af (A) og (B) af en merkaptan ved en pH-værdi, der er lavere end eller lig med 6,5.

Fremdragne publikationer:

US patent nr. 3819762.