(19) DANMARK

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) 144824 **B**

(21) Ansøgning nr. 4145/75

(51) Int.Cl.³ C 08 F 220/44

(22) Indleveringsdag 16. sep. 1975

(24) Løbedag 16. sep. 1975

(41) Alm. tilgængelig 21. maj 1976

(44) Fremlagt 14. jun. 1982

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. -

(30) Prioritet 20. nov. 1974, 525376, US

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

(72) Opfinder George Su-Hsiang Li, US: Gerald Paul Coffey, US.

(74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

(54) Termoplastisk acrylnitrilcopolymer samt fremgangsmåde til fremstilling heraf.

Den foreliggende opfindelse angår en hidtil ukendt termoplastisk acrylnitrilcopolymer med høj resistens over for opløsningsmidler og lav permeabilitet for gasarter og dampe til brug ved fremstilling af blandt andet emballeringsmateriale, for eksempel i form af flasker, film og plader, samt en fremgangsmåde til fremstilling af nævnte acrylnitrilcopolymer.

DK 144824 B

Copolymere af acrylnitril og inden er blevet fremstillet af ækvimolære mængder af acrylnitril og inden i en lukket rørreaktor under anvendelse af benzoylperoxid som katalysator, hvorved fås en lav omdannelse af monomere til polymere (21,5%). Disse polymere produkter indeholdende 35,4 vægt% acrylnitril er blevet beskrevet af Nozaki i J.Polymer Sci., 1, 455 (1946). En anden publikation (L.J. Young, J.Poly, Sci., 54, 411 (1961)) anfører en liste over de reaktionsdygtige forhold for mange monomere par, inklusive acrylnitril-inden. Dataene om reaktionsdygtige forhold mellem acrylnitril og inden, der er beskrevet af Young, er baseret på et ikke offentliggjort arbejde af G.G. Lowry og W.K. Carrington. Disse tidligere kendte copolymere af acrylnitril og inden er forholdsvis lavmolekulære polymere med lavt indhold af acrylnitril, som let kan skelnes fra de copolymere ifølge den foreliggende opfindelse på grundlag af de ikke nærliggende og uventet bedre fysiske og kemiske egenskaber, som sidstnævnte har.

De copolymere ifølge den foreliggende opfindelse er ejendommelige ved, at de er fremkommet ved polymerisation af (A) fra 50 til 90 vægt% acrylnitril og (B) fra 10 til 50 vægt% af inden og/eller kumaron.

Inden (1-H-inden) og kumaron (også kendt som benzofuran) og blandinger deraf anvendes i mindre mængder i de hidtil ukendte copolymere ifølge opfindelsen. Inden er f.eks. en billig, industrielt tilgængelig monomer, som er et biprodukt fra forbrænding af koks, f.eks. i stålvalseværker, og kan også fås af petroleum i et raffinaderi ved dampkrakning af naphtha.

De copolymere ifølge opfindelsen kan fremstilles på enhver af de kendte generelle metoder til polymerisation, herunder massepolymerisation, opløsningspolymerisation og emulsions- eller suspensionspolymerisation ved portionsvis, kontinuerlig eller intermitterende tilsætning af de monomere og andre komponenter. Ifølge opfindelsen fremstilles de copolymere dog fortrinsvis ved copolymerisation i vandig emulsion med en fri radikal igangsætter i hovedsagen i fravær af molekulær oxygen af (A) fra 50 til 90 vægt% acrylnitril og (B) fra 10 til 50 vægt% af inden og/eller kumaron.

Polymerisationsprocessen ifølge opfindelsen udføres som nævnt i vandigt medium i nærværelse af et emulgeringsmiddel og en polymerisationsigangsætter, der udvikler et frit radikal, og fortrinsvis ved en temperatur i intervallet fra ca. 0 til 100°C i hovedsagen i fravær af molekulær oxygen. Det foretrækkes også at anvende et modificeringsmiddel for molekylvægten, såsom en mercaptan, ved polymerisationsreaktionen for at regulere molekylvægten af den polymere inden for ønskede grænser.

Opfindelsen kan illustreres ved polymerisation af en blanding af en større mængde acrylnitril og en mindre mængde inden til fremstilling af et produkt, som har høje ASTM(D-648)varmedeformationstemperaturer, af størrelsesordenen 100°C og højere, og udmærket uigennemtrængelighed for gasarter og dampe, når det er udsat for gasarterne og dampene i form af en film, en plade, en flaske eller en anden type beholder.

Fortrinsvis skal den til polymerisationsreaktionen anvendte blanding af monomer acrylnitril og inden indeholde fra ca. 60 til 90 vægt% acrylnitril, beregnet på den samlede vægt af acrylnitril og inden og tilsvarende fra ca. 10 til 40 vægt% inden.

De hidtil ukendte copolymere ifølge opfindelsen er let forarbejdelige termoplastiske harpiksagtige materialer, som let kan varmeformes til mange forskellige nyttige genstande på enhver af de sædvanlige måder, der anvendes til termoplastiske polymere materialer, såsom ved ekstrusion, valsning, støbning, trækning, oppustning o.s.v., der alle er velkendt for fagfolk. De hidtil ukendte copolymere ifølge opfindelsen har udmærket resistens mod opløsningsmidler, og deres yderst lave permeabilitet over for gasarter og dampe, såsom oxygen (oxygentransmission ifølge ASTM D-1434-66 på ca. 0,1 til 2), kuldioxid og vanddamp (vanddamptransmission ifølge ASTM E-96-66 på ca. 1,5 til 5), gør dem særligt nyttige til fremstilling af flasker, film, plader og andre former for beholdere til væsker, gasarter og faste stoffer.

I de følgende eksempler er mængderne af bestanddelene udtrykt i vægtdele, med mindre andet er anført.

Eksempel 1.

Der blev fremstillet en copolymer af acrylnitril og inden ved at sætte følgende bestanddele til en polymerisationsreaktor:

Bestanddele	Dele
Vand	300
"GAFAC" RE-610* (emulgator)	3
acrylnitril	70
inden (destilleret)	30
n-dodecylmercaptan	0,2

* En blanding af $R\text{-}O\text{-}(CH_2CH_2O\text{-})_nPO_3M_2$ og $[R\text{-}O\text{-}(CH_2CH_2O\text{-})_n]_2PO_2M$, hvor n er et tal fra 1 til 40, R er en alkyl eller aralkylgruppe og fortrinsvis en nonylphenylgruppe, og M er hydrogen, ammoniak eller et alkalimetal, hvilken blanding forhandles af GAF Corporation.

Ovenstående blanding blev omrørt kontinuerligt og opvarmet til 70°C i en nitrogenatmosfære, hvorfra i det væsentlige al molekulær oxygen var blevet udelukket, og på hvilket tidspunkt, der blev tilsat 0,3 dele kaliumpersulfat. Polymerisationsreaktionen blev udført ved 70°C med omrøring i 16 timer. Den fremkomne latex blev behandlet med varm (95 til 100°C) vandig $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$, hvori der blev anvendt 3 dele pr.100 dele monomer beregnet på ovenstående sammensætning af $Al_2(SO_4)_3$, $18H_2O$. Den koagulerede harpiks blev fraskilt ved filtrering og blev vasket med varmt vand og methanol. Den vakuumtørrede harpiks fremkom i et udbytte på 86%. Harpiksen viste sig at have følgende egenskaber:

Brabender plasticorder vridningsmoment (230°C, 35 opm, 50 gram)	1900 meter·gram
acrylnitril i harpiksen ifølge nitrogenanalyse	67,5%
molekylvægt ifølge GLPC metoden	$1,37 \times 10^5$
ASTM D-648 varmedeformationstemperatur	114°C (18,6 kg/cm^2)

Eksempel 2.

Der blev fremstillet en copolymer ved fremgangsmåden i eksempel 1 af følgende bestanddele:

Bestanddel	Dele
Vand	300
"GAFAC"RE-610	3
acrylnitril	80
inden	20
n-dodecylmercaptan	0,1

Polymerisationen blev udført ved 70°C med 0,3 dele kaliumpersulfat som igangsætter. Polymerisationen blev udført i 5 timer. Den fremkomne harpiks (udbytte 58%) blev isoleret som beskrevet i eksempel 1 og viste sig at have følgende egenskaber:

acrylnitril ifølge nitrogenanalyse	69,5%
molekylvægt ifølge GLPC metode	$2,0 \times 10^5$
ASTM varmedeformationstemperatur	106°C (18,6 kg/cm^2)
oxygentransmission (ASTM D-1434-66)	0,322 cm^3 0,0025 cm/645 cm^2/ 24 timer
vanddamptransmission (ASTM E-96-66)	2,28 gram 0,0025 cm/645 cm^2/ 24 timer/atmosfære

Eksempel 3.

En copolymer af acrylnitril og inden blev fremstillet ved fremgangsmåden i eksempel 1 under anvendelse af 60 dele acrylnitril og 40 dele inden i polymerisationsopskriften. Harpiksen fremkom i et udbytte på

85% og viste sig at indeholde 52,3 vægt% acrylnitril. Harpiksen viste sig at have følgende egenskaber:

molekylvægt	$0,9 \times 10^5$
ASTM varmedeformationstemperatur	116°C
Brabender plasticorder vridningsmoment	820 meter gram

Eksempel 4.

Der blev fremstillet en copolymer af acrylnitril og inden ved fremgangsmåden i eksempel 1 med undtagelse af, at der blev anvendt 75 dele acrylnitril og 25 dele inden. Den fremkomne harpiks blev opnået i et udbytte på 88% og viste sig at indeholde 72,5 vægt% acrylnitril. Harpiksen havde følgende egenskaber:

molekylvægt	$1,3 \times 10^5$
ASTM varmedeformationstemperatur	111°C
Brabender plasticorder vridningsmoment	2400 meter gram

Eksempel 5.

Der blev fremstillet en copolymer ved fremgangsmåden i eksempel 2. Harpiksen fremkom med 73% omdannelse og viste sig at indeholde 76,3 vægt% acrylnitril. Denne harpiks havde følgende egenskaber:

molekylvægt	$1,0 \times 10^5$
ASTM varmedeformationstemperatur	105°C
Brabender plasticorder vridningsmoment	2520 meter gram

Eksempel 6-11.

Der blev fremstillet en række polymere ved fremgangsmåden i eksempel 1 under anvendelse af forskellige forhold mellem monomer acrylnitril og inden til polymerisationsreaktionen. De fremkomne harpikser blev analyseret for indhold af acrylnitril, oxygentransmission og vanddamptransmission. Resultaterne er anført i tabel 1.

Tabel 1

Eksempel	Sammensætning i vægt% acrylnitril-inden	Vanddamp-transmission	Oxygen-transmission
6	55,6 - 44,4	4,09	2,08
7	69,5 - 30,5	2,28	0,3
8	73,5 - 26,5	1,74	0,17
9	74 - 26	1,79	0,23
10	76 - 24	1,68	0,32
11	80 - 20		0,18

Sammenligningseksempel 1.

En polymer af acrylnitril og inden uden for opfindelsens rammer blev fremstillet ved den metode, der er offentliggjort af Nozaki, J. Polymer Sci., 1, 455 (1946) af følgende bestanddele:

Bestanddele	Dele
acrylnitril	31,5
inden (destilleret)	68,5
benzoylperoxid	0,109

Disse bestanddele blev anvendt i samme vægtforhold som beskrevet af Nozaki. Bestanddelene blev anbragt i en pyrexampul, afkølet til -70°C i et bad af tøris og acetone, tillukket efter to evakueringer med en oliepumpe og derefter opvarmet til 70 til 80°C i 30 timer. Den fremkomne polymere blev renset ved to fældninger af methanol (genopløsning blev opnået i acetone) og tørret til konstant vægt. Udbyttet af polymer i flere forsøg varierede fra 18 til 21 vægt%. Harpiksen kunne ikke trykstøbes til en prøvestang, fordi den altid splintredes til mange stykker, når der blev gjort forsøg på at fjerne den fra formen. På grund af dens ekstreme skørhed kunne denne polymer ikke bedømmes yderligere. Carbon-hydrogen-nitrogen analyse af den polymere viste, at den indeholdt 39,6 vægt% acrylnitril. Molekylvægtbestemmelse ved GLPC viste, at den havde en molekylvægt på $4,3 \sim 4,8 \times 10^4$.

Sammenligningseksempel 2.

Der blev fremstillet en copolymer af acrylnitril og inden, som ligger uden for opfindelsens rammer, ved at anvende det forhold mellem acrylnitril og inden, der er beskrevet i publikationen af Nozaki nævnt i sammenligningseksempel 1 ved en vandig emulsionsteknik i et forsøg på at få en

kontrolharpiks til at sammenligne med harpikserne ifølge opfindelsen. Der blev anvendt følgende bestanddele:

Bestanddele	Dele
vand	250
"GAFAC" RE-610 (emulgator)	2,5
acrylnitril	31,5
inden (destilleret)	68,5
n-dodecylmercaptan	0,05

Denne blanding blev omrørt kontinuerligt og opvarmet til 70°C under en nitrogenatmosfære, hvorfra i det væsentlige al molekulær oxygen var blevet udelukket. Når temperaturen nåede 70°C, blev der tilsat 0,1 del kaliumpersulfat. Polymerisationsreaktionen blev udført ved 70°C i 30 timer med tre yderligere tilsætningen af 0,1 del kaliumpersulfat henholdsvis 3,5, 8 og 25 timer efter starten. Den fremkomne latex blev fortyndet med methanol og den udfældede polymere blev opsamlet og tørret under vakuum. Der fremkom et udbytte på 37 vægt% tør polymer. Carbon-hydrogen-nitrogen analyse af denne polymere viste, at den indeholdt 37 vægt% acrylnitril. Molekylvægtbestemmelse ved GLPC viste, at den havde en molekylvægt på $6,2 \times 10^4$. Harpiksen kunne trykstøbes til stænger ved 422 kg/cm^2 og 140°C. Stængerne var så skøre, at ASTM varmedeformationstemperaturen ikke kunne måles og tilfredsstillende film til gasspærrende målinger kunne ikke foretages ved gentagne forsøg.

Eksempel 12.

Der blev fremstillet en acrylnitril-kumaron copolymer ved at sætte følgende bestanddele til en polymerisationsreaktor:

Bestanddele	Dele
vand	300
"GAFAC" RE-610 (emulgator)	3
acrylnitril	70
kumaron	30
n-dodecylmercaptan	0,1

Ovenstående blanding blev omrørt kontinuerligt og opvarmet til 55°C i en nitrogenatmosfære, hvorfra i hovedsagen al molekulær oxygen var

udelukket, og på hvilket tidspunkt der blev tilsat 0,2 dele kalium= persulfat. Polymerisationsreaktionen blev udført ved 55°C under omrøring i 16 timer. Den fremkomne latex blev behandlet med varm (95 til 100°C) vandig $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$, hvori der blev anvendt 3 dele pr. 100 dele monomer beregnet på ovenstående formel for $Al_2(SO_4)_3,18H_2O$. Den koagulerede harpiks blev fraskilt ved filtrering og blev vasket med varmt vand og methanol. Den vakuumtørrede harpiks fremkom i et udbytte på 58% og viste sig at indeholde 86 vægt% acrylnitril. Harpiksen havde følgende egenskaber:

molekylvægt	$4,4 \times 10^5$
ASTM varmedeformationstemperatur	98°C

Eksempel 13.

En copolymer af acrylnitril og kumaron blev fremstillet ved fremgangsmåden i eksempel 12 med undtagelse af, at der blev anvendt 75 dele acrylnitril og 25 dele kumaron. Harpiksen fremkom i et udbytte på 63% og viste sig at indeholde 88 vægt% acrylnitril. Harpiksen havde følgende genskaber:

molekylvægt	$4,3 \times 10^5$
ASTM varmedeformationstemperatur	99°C

Eksempel 14.

Der blev fremstillet en copolymer af acrylnitril og kumaron ved fremgangsmåden i eksempel 14 med undtagelse af, at der blev anvendt 80 dele acrylnitril og 20 dele kumaron samt 0,3 dele kaliumpersulfat og omrøringstiden var 13 timer. Harpiksen fremkom i et udbytte på 84% og viste sig at indeholde 94 vægt% af acrylnitril. Harpiksen havde følgende egenskaber:

molekylvægt	$4,6 \times 10^5$
ASTM varmedeformationstemperatur	97°C

P a t e n t k r a v.

1. Termoplastisk acrylnitrilcopolymer med høj resistens over for opløsningsmidler og lav permeabilitet over for gasarter og dampe til brug ved fremstilling af blandt andet emballeringsmateriale, k e n d e t e g n e t ved, at den er fremstillet ved polymerisation af (A) fra 50 til 90 vægt% acrylnitril og (B) fra 10 til 50 vægt% inden og/eller kumaron.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af en copolymer ifølge krav 1 k e n d e t e g n e t ved, at (A) fra 50 til 90 vægt% acrylnitril og (B) fra 10 til 50 vægt% inden og/eller kumaron copolymeriseres i vandig emulsion med en fri radikal igangsætter i hovedsagen i fravær af molekulær oxygen.

Fremdragne publikationer: