NORGE
[NO]

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

[B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. 143159

(51) Int. Cl.³ C 08 F 220/18, 2/22

(21) Patentsøknad nr. 2862/73
(22) Inngitt 12.07.73
(23) Løpedag 12.07.73

(41) Alment tilgjengelig fra 15.01.74
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 15.09.80

(30) Prioritet begjært 13.07.72, USA, nr. 271451

(54) Oppfinnelsens benevnelse

# Fremgangsmåte for fremstilling av metylmetakrylat-alkylakrylatkopolymerer.

(71)(73) Søker/Patenthaver

TENNECO CHEMICALS, INC.,
Park 80 Plaza West-1,
Saddle Brook, NJ,
USA.

(72) Oppfinner

ROBERT STEPHEN MILLER,
Bridgewater, NJ,
USA.

(74) Fullmektig

Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner

USA (US) patent nr. 2450000 (260-86.1),
3219611 (260-29.6)

Metakrylatpolymerer, dvs. polymerer som inneholder en hovedandel av en alkylmetakrylatester, er kjent å ha et vidt område av kommersielt verdifulle anvendelser. Polymerene med lav molekylvekt, spesielt polymerene av metakrylatestere med lavere molekylvekt, mest vanlig metylmetakrylat, med alkylakrylater, slik som metyl-, etyl- eller propylakrylat, i en mindre andel, er funnet brukbare for å forbedre bearbeidbarheten av vinylpolymerene, f.eks. ved kalandering, ekstrudering, sprøytestøping, formblåsing eller maling.

De ikke-mykgjorte vinylpolymerer er spesielt brukbare i stive vinylforbindelser som f.eks. inneholder mindre enn 5% myknere; imidlertid er disse materialer ekstremt ubøyelige og meget vanskelige å bearbeide. Det er funnet at tilsetningen av en metakrylatkopolymer til den stive vinylpolymer forbedrer bearbeidbarheten uten mykgjøring. Under omgivelsesbetingelsene for vanlig bruk beholder metakrylat-modifisert vinylpolymer fordelene ved den stive, ikke-mykgjorte vinylpolymer.

De metakrylat/akrylat-kopolymerer som er funnet å være mest brukbare som modifiserende prosesshjelpemidler for vinylpolymerer, fremstilles ved emulsjons-polymerisering. Disse stoffer er funnet å være spesielt lett dispergerbare i vinylpolymerer og danner lett enhetlige blandinger med disse. Se f.eks. US-patent nr. 3.373.229.

Molekylvekten for metakrylatkopolymerene er spesielt viktige for å bestemme brukbarheten som prosesshjelpemiddel for vinylpolymerer. Teknikkens stand har erkjent at molekylvekten generelt kan forandres ved å variere polymeriseringstemperaturen, katalysatorkonsentrasjonen og kjedeoverføringsmiddel-konsentrasjonen. Spesielt vil en reduksjon av temperaturen, en reduksjon av katalysatorkonsentrasjonen og en reduksjon av konsentrasjonen av kjedeoverføringsstoffer alle føre til økninger i molekylvekten. Selv om disse parametre har muliggjort en generell fastsetning av molekylvektene for metakrylat-kopolymerene som er benyttet som vinylpolymer-additiver, har variasjonene i molekyl-

vekten for de kommersielle stoffer vært relativt store. En gjenstand for oppfinnelsen er å muliggjøre en nøyaktig kontroll hva angår den akryliske kopolymer.

Moderne kommersielle produsenter har som polymeriseringskatalysator valgt den såkalte friradikal-katalysator. Tidligere produsenter benyttet seg av såkalte "redox"- katalysatorer, hvilke primært omfattet et organisk peroksyd pluss et reduksjonsmiddel, slik som benzoin pluss en liten mengde av et oppløselig metallsalt slik som et jernsalt. Disse katalysatorer er imidlertid ekstremt følsomme overfor pH-verdien og krever en omhyggelig bufferkontroll. I kommersielle prosesser er de således ekstremt vanskelige å behandle og krever langt mer komplisert kontroll. Disse "redox"-katalysatorer er således ikke betraktet som kommersielt brukbare stoffer. Videre kan polymerer som fremstilles ved bruk av "redox-katalysatorer ikke så lett skreddersyes til en spesiell molekylvekt, selv om det tidligere for å begrense den maksimale molekylvekt har vært benyttet høy temperatur under slutt-trinnet av polymeriseringsprosessen, dvs. etter at minst 90% av monomeren var omsatt. Se US-patent nr. 2.628.225. Denne fremgangsmåte resulterte imidlertid i en stor variasjon i polymermaterialets molekylvekt, selv om den maksimale molekylvekt ble redusert. Se US-patent nr. 2.628.225.

I henhold til dette har det tidligere ikke med hell vært mulig å oppnå en polymeriseringsprosess ved bruk av en fri-radikal-katalysator, der molekylvekten for polymerproduktene nøyaktig og reproduserbart kunne kontrolleres innen stramme grenser, noe som ville gjøre de modifiserende egenskaper for metakrylat-kopolymerer lettere kontrollerbare og således skape et mer brukbart produkt.

Et ytterligere problem som er nær forbundet med det å kontrollere molekylvekten, er kontrollen av reaksjonshastigheten under prosessen for å forhindre at den løper løpsk, dvs. at det oppstår en farlig overoppvarmet reaksjonsblanding. Selv om, som et ekstrema, en slik situasjon kunne være farlig for arbeiderne, ville den under mindre enn ekstreme betingelser også resultere i et produkt som har en molekylvekt utenfor det ønskede område, og således et pro-

dukt som på annen måte kan være forringet på grunn av for høye temperaturer. Disse to problemer avbøtes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen mens man unngår en uøkonomisk langsom reaksjon eller et lavt utbytte.

Fremgangsmåte for fremstilling av meylmetakrylatalkylakrylatkopolymerer hvor en vandig emulsjon som inneholder (1) en monomerblanding bestående av 80-90 mol-% metylmetakrylat og 1-20 mol-% av minst et alkylakrylat hvori alkylgruppen har 1-10 karbonatomer; (2) en vannoppløselig fri radikal polymeriseringskatalysator valgt blant hydrogenperoksyd, ammoniumpersulfat og alkalimetallpersulfater; (3) et emulgeringsmiddel, og (4) et alkylmerkaptan med 4-10 karbonatomer, oppvarmes inntil monomerblandingen har polymerisert, og denne fremgangsmåte karakteriseres ved

(a) opprettholdelse av nevnte vandige emulsjon ved en temperatur i området 50-70°C inntil 40-60 mol-% av monomerblandingen har polymerisert,

(b) heving av temperaturen i den vandige emulsjon med minst 10°C til en temperatur innen området 70-100°C i et tidsrom på 10-40 min.,

(c) opprettholdelse av den vandige emulsjon ved en temperatur på 70-100°C inntil polymeriseringen av monomerblandingen i det vesentlige er ferdig,

(d) avkjøling av den resulterende vandige emulsjon for å oppnå en lateksemulsjon av metylmetakrylat-alkylakrylatkopolymeren; og

(e) separering av kopolymeren fra emulsjonen.

Fortrinnsvis blir emulsjonen som inneholder polymerproduktet spraytørket for å fremstille reltivt enhetlige og generelt sfærisk formede partikler med en maksimal partikkelstørrelse på omkring 450 µ, men optimalt ikke over ca. 430 µ. Den gjennomsnittlige partikkelstørrelse kan være fra 20 til 70 µ, men er helst fra 25 til 55 µ, optimalt ikke over 45 µ.

Som en generell regel er det godt kjent at molekylvekten for en metakrylatkopolymer, f.eks. fremstilt i henhold til foreliggende oppfinnelse, primært kan bestemmes ved typen og egenskapene av kjedeoverføringsmidlet, dvs. tilstedeværende alkylmerkaptan. Temperaturen i reaksjonen

og mengden katalysator er kjent å ha en relativt mindre virkning på molekylvekten i produktet. Kjedeoverførings-midlet er den overveiende faktor og et ønsket molekylvekts-område kan oppnås ved kun å variere andelen av kjedeover-føringsmiddel i henhold til enhver forandring i temperatur, katalysator eller monomer-konsentrasjon. Foreliggende frem-gangsmåte tillater meget nøyaktig kontroll av den endelige molekylvekt.

Produktet som er fremstilt i henhold til fore-liggende fremgangsmåte er funnet å ha overlegne egenskaper i forhold til andre tilsvarende typer kopolymerer som er fremstilt tidligere. Kopolymerer som er fremstilt ved frem-gangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse, er funnet å være overlegne i effektivitet som modifiseringsadditiver for vinylklorid-polymerer. Spesielt viser polymerene som er fremstilt i henhold til foreliggende oppfinnelse, sam-melignet med tidligere kommersielt tilgjengelige polymerer, en forbedret, dvs. redusert, utflatning i fleksible, dvs. delvis mykgjorte vinylpolymersammensetninger, og en kortere smeltetid med lavere vridningsmoment i stive eller i det vesentlige ikke-mykgjorte vinylharpiks-sammensetninger. I tillegg er det en forbedring i effektiviteten av kopoly-merene som fremstilles ifølge oppfinnelsen som modifise-ringsmidler i vinyl-plastisoler med henblikk på viskosi-tets-stabilitet og gelatineringsegenskaper sammenlignet med de tidligere kommersielt tilgjengelige kopolymerer.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gjennomføres helst som en satsreaksjon. Da trykket ikke vesentlig på-virker prosessen, gjennomføres reaksjonen helst under i det vesentlige atmosfæriske trykk, selv om et lett overtrykk kan være ønskelig for å forhindre enhver lekkasje av atmosfærisk oksygen inn i reaksjonsbeholderen. Reaksjonen bør gjennom-føres under oksygenfrie betingelser. Reaksjonsbeholderen spyles for oksygenholdig gass, og en inert oksygenfri atmo-sfære opprettholdes, kombinert med en kontinuerlig strøm av en inert oksygenfri gass, slik som nitrogen eller argon.

Emulsjonspolymeriseringen gjennomføres kommersielt generelt i vandig medium; metylmetakrylat og alkylakrylat-estrene emulgeres i det vandige medium og emulsjonen opp-

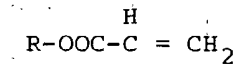
rettholdes ved kontinuerlig omrøring og i nærvær av et vanlig emulgeringsmiddel. Meylmetakrylatet, alkylakrylat, emulgeringsmiddel og kjedeoverføringsmiddel blandes først med vann for å danne en enhetlig emulsjon og oppvarmes deretter til den begynnende reaksjonstemperatur på fra ca. 50 til ca. 70°C. Katalysatoren tilsettes deretter under fortsatt omrøring, og temperaturen holdes ved i det vesentlige konstant temperatur ved avkjøling, f.eks. ved hjelp av en vannkappe rundt rekasjonsbeholderen. Når minst ca. 40 mol-%, men ikke mer enn 60 mol-%, helst ca 50 mol-% av monomerene er omsatt og har dannet ett polymer, blir temperaturen i reaksjonsblandingen hevet med minst ca 10°C og helst minst ca. 20°C til en temperatur innen området 70 til 100°C, helst 85 til 95°C, i et tidrom på 20 til 40 minutter. Denne temperatur holdes i det vesentlige konstant inntil den ønskede reaksjonsgrad. Den totale reaksjonstid kan være fra ca. 2½ til 5½ time, selv om 3-4 timer generelt er tilstrekkelig.

Reaksjonsblandingen blir deretter umiddelbart avkjølt, og latex-emulsjonen tørkes for å danne den lettsmuldrende faste polymer. Som angitt blir det foretrukkede produkt helst fremstilt som regulære, i det vesentlige sfæriske partikler som oppnås ved spraytørking av emulsjonen. Spraytørking av slike polymeremulsjoner er en standard fremgansmåte som vanligvis benyttes i teknikken. I henhold til foreliggende oppfinnelse er det imidlertid funnet at det oppnås et foretrukket produkt hvis spraytørkingen gjennomføres slik at det dannes partikler med en maksimal partikkelstørrelse på ca. 450 µ. For å oppnå et skarpt kutt ved den ønskede maksimale partikkelstørrelse, føres partiklene etter tørking gjennom en sikt for å fjerne for store partikler.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er spesielt ønskelig, idet at den tillater lett kontroll av reaksjonen og forhindrer at denne løper løpsk og forhindrer eventuelt eksplosive og på annen måte farlige situasjoner mens man oppnår en i det vesentlige fullstendig polymerisering, dvs. bedre enn 98% omdanning, og man oppnår et produkt med over-

legne egenskaper for bruk som additiv for vinylharpikser med en prosess som er økonomisk godtagbar.

Ved fremstillingen av disse metylmetakrylatkopolymerer kan en eller flere akrylatestre blandes i andeler på opptil 20 mol-% av den totalt tilstedeværende monomer. Aller helst er det imidlertid minst ca 1 mol-% av en akrylatester tilstede. Akrylatene som kan kopolymeriseres med metylmetakrylat for å danne metakrylatkopolymerene kan ha formelen



der R kan være en alkylgryppe med opptil ca. 10 karbonatomer, helst fra 1 til 4 karbonatomer. Eksempler på slike estermonomerer omfatter metylakrylat, etylakrylat, 2-etylheksylakrylat, isopropylakrylat og isobutylakrylat.

De vannoppløselige fri-radikal-katalysatorer som kan brukes ifølge foreliggende oppfinnelse, omfatter hydrogenperoksyd og ammonium- og alkalimetallsaltene av persvovelsyre. Hydrogenperoksyd og persulfatene er generalt oppløselige i vann og dispergeres derfor lett i det anvendte reaksjonsmedium. Kaliumpersulfat og ammoniumspersulfat er de mest foretrukkede. Der det imidlertid er ønskelig eller der økonomien gjør det fordelaktig, kan natriumpersulfat og litiumspersulfat også anvendes kommersielt. Generelt benyttes fra ca. 0,001 til ca. 1,0% katalysator, beregnet på vekten av monomeren.

Kjedeoverføringsmidler som er sterkt effektive ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er alkylmerkaptaner som inneholder fra 4 til 10 karbonatomer og helst fra 8 til 10 karbonatomer.

Spesielt brukbare kjedeoverføringsmidler omfatter n-butylmerkaptan, sec-butylmerkaptan, t-butylkaptan, n-decylmerkaptan, n-dodecylmerkaptan og t-dodecylmerkaptan. Generelt benyttes fra ca. 0,01 til ca. 1% overføringsmiddel, beregnet på vekten av total monomermengde, og helst benyttes ikke mer enn ca. 0,5 vekt-%.

Emulgeringsmidlene som er brukbare for å opprettholde den dispergerte fasen av monomeren og polymeren under polymeriseringsreaksjonen ifølge oppfinnelsen, omfatter et

hvilket som helst av de vanligvis tilgjengelige emulgeringsmidler. Generelt tilsettes mindre enn ca. 3 vekt-% emulgeringsmiddel, beregnet på vekten av polymeriserbart monomercharge, og helst fra ca. 0,5 til ca. 2 vekt-%. De brukbare emulgeringsmidler omfatter vanlige natriumsåper, natriumalkulbenzensulfater, slik som natriumdodecylbenzensulfat, etoksylerte alkylfenoler slik som nonylfenoksypolyetylenoksyetanol, natriumalkylsulfater slik som natriumlaurysulfat og salter av langkjedede karboksyl- og sulfonsyrer. Generelt er emulgeringsmidlene forbindelser som inneholder hydrokarongrupper med fra ca. 8 til ca. 22 karbonatomer, bundet til sterkt polare oppløseliggjørende grupper, f.eks. sulfat-grupper, fosfat-partialester-grupper og andre vannoppløselige radikaler. Disse emulgeringsmidler er vel kjente i teknikken og utgjør ingen del av foreliggende oppfinnelse.

Kopolymeremulsjonen kan etter ferdig polymeriseringsreaksjon blandes med vinylpolymerlatex og deretter kan den kombinerte latex tørkes for å danne en polymerharpiks-sammensetning. Dette er vel kjent i teknikken og utgjør ingen del av foreliggende oppfinnelse. Alternativt kan metakrylatkopolymer-emulsjonslatexen tørkes separat og deretter blandes med vinylpolymer.

I foreliggende beskrivelse er molekylvekten for en polymer målt uttrykt ved viskositeten ved 20°C for en oppløsning på 0,1 g av polymeren i 100 ml kloroform. Viskositeten som måles er den såkalte "reduserte spesifinne viskositet" (N) som er definert som:

$$N = \frac{\frac{T - To}{To}}{C}$$

der C er lik konsentrasjonen av en polymeroppløsning uttrykt som g polymerer pr. 100 ml oppløsningsmiddel; T er lik strømningstiden i sek. for polymeroppløsningen og To er lik strømningstiden i sek. for oppløsningsmidlet.

Polymerproduktet som fremstilles ifølge denne fremgangsmåte kan ha en redusert spesifik viskositet innen området fra ca.1,5 til ca. 5, men helst opp til 4. Imidlertid

er det funnet at fremgangsmåten er spesielt effektiv og at det oppnås et meget foretrukket produkt med en redusert viskositet innen området fra 2 til 3; polymerer innen det mest foretrukne område for redusert viskositet er spesielt brukbare som additiver til vinylpolymerer i mengder på opp til ca. 20 vekt-% kopolymer, beregnet på den totale vekt av vinylpolymerharpiks-sammensetningen. Helst er imidlertid minst ca. 1 vekt-% tilstede og opp til ca. 10 vekt-% av metakrylatkopolymeren er foretrukket for bruk i vinylpolymerharpiks av støpings- eller ekstruderingskvalitet.

Vinylpolymerharpiksene, hvori kopylymerene som er fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse er brukbare, er generelt polymerer av vinylklorid alene eller kopolymerer av vinylklorid og opp til ca. 30% av en kopolymeriserbar monomer. Kopolymeriserbare monomerer omfatter andre vinylpolymerer, slik som alkener, f.eks. etylen, propylen og butylen og isomerer derav, så vel som halogensubstituerte stoffer, slik som vinylidenklorid, styren, akrylnitril, vinylestere, f.eks. vinylacetat, alkylmetakrylatestere, alkylakrylatestere og akryl- og metakrylsyrer. Etterhalogenert etylen og vinylkloridpolymerer kan også modifiseres ved bruk av metylmetakrylatkopolymerene som fremstilles ifølge oppfinnelsen.

Kopolymerene som er fremstilt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen forbedrer, når de tilsettes til polyvinylkloridpreparater, smelte/flyt egenskapene for vinylpolymerene under behandlingen av disse. Denne egenskap tillater fremstilling av glattere, mer transparente polymerprodukter ved ekstrudering, sprøytestøping, presstøping, formblåsing og kalandrering.

Effektiviteten for metakrylatkopolymeren som fremstilles ifølge oppfinnelsen bekreftes av en undersøkelse av gjenstander som er fremstilt fra en vinylpolymer med og uten metakrylatkopolymerer. Det er f.eks. ønskelig at produkter som fremstilles ved sprøytestøping har en klar, glatt overflate-finish som ikke er skjemmet av mørke flekker eller streker. Videre bedømmes en transparent gjenstand etter klarheten. I tillegg kan sprekker opptre i overflaten av den ferdige gjenstand. Videre påvirkes bearbeidbarheten

av vinylpolymeren også av tilsetning av metakrylatkopolymeren. Når det gjelder f.eks. kalandrering og maling er slike egenskaper som "rolling bank" virkningen, arkglattheten, varmrivestyrke og "mill stick time" relevante og en definert forbedring kan vises i disse egenskaper ved bruk av metakrylatkopolymerene ifølge oppfinnelsen.

De følgende illustrerende eksempler skal forklare oppfinnelsen nærmere.

Eksempel 1

De følgende bestanddeler chargeres til en reaksjonsbeholder utstyrt med et røreverk, et gassuttak, et termometer og et gassinntak og som videre omfatter en kjølevannskappe rundt det ytre av beholderen:

| Bestanddeler | Vektdeler |
|---|---|
| Metylmetakrylat | 92,5 |
| Etylakrylat | 7,5 |
| Vann | 184 |
| N-dodecylmerkaptan | 0,065 |
| Natriumlaurylsulfat | 0,7 |
| Kaliumpersulfat, vandig oppløsning (0,25 vekt-%) | 2 |

Vannet, metylmetakrylatet og etylakrylatet ble helt blandet med merkaptanet og natriumlaurylsulfatet i reaksjonsbeholderen. Atmosfæren over reaksjonsblandingen ble trukket av og nitrogengass sluppet inn i autoklaven. Reaksjonsbeholderen ble deretter oppvarmet til 60°C under fortsatt omrøring og den vandige oppløsning av katalysator inneholdende 0,005 deler kaliumpersulfat ble tilsatt. Reaksjonsblandingen ble holdt ved 60°C inntil 50% av monomerene var omdannet. Etter omtrent 140 minutter ble temperaturen i reaksjonsbeholderen øket til 88°C i løpet av 30 minutter og holdt ved denne temperatur inntil det var nådd en omdanning på 98,6%. Den totale tid var omtrent 3-4 timer. Polymeren hadde en redusert spesifik viskositet ved 20°C i kloroform på 2,47.

Latex-emulsjonen av den akryliske polymer ble deretter avkjølt til romtemperatur og filtrert gjennom en 14

mesh sikt for å gi en latex inneholdende omkring 35% faststoffer. Latexen ble deretter tørket i en spraytørker. Den tørkede latex ble ført gjennom en skillesikt (40 mesh) for å fjerne for store partikler.

Det tørkede produkt besto av et i det vesentlige sfærisk partikkelformig stoff med et maksimum på mindre enn 40 mesh og en midlere gjennomsnittlig partikkelstørrelse på omkring 30 µm. Produktet var lett blandbart i en vinylkloridpolymer i en to-valse mølle og blandingen av harpikser viste en meget god til utmerket "rolling bank" virkning, arkglatthet, varmrivestyrke og en lav "mill stick" tid ved maling og kalandrering. Glatte, transparente deler ble oppnådd både ved kalandrering og ekstrudering av de blandede harpikser.

Det videre overraskende trekk ved oppfinnelsen er vist ved forsøk som sammenligner en kommersielt tilgjengelig metakrylatpolymerprosess-hjelpemiddel (A) med produktet som fremstilles ifølge oppfinnelsen. Produktet (A) hadde en midlere gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 50 µm. Ved en konstant andel av metakrylisk polymer-prosesshjelpemiddel i polyvinylkloridharpiksen ble Brabender-ekstruderingshastigheten for PVC-harpiksen betydelig større for den PVC-harpiks som inneholdt stoffet, som var fremstilt ifølge oppfinnelsen, og smeltetiden og vridningsmomentet som var nødvendig ved smelting på en Brabender valsemølle var vesentlig lavere med produktet som var fremstilt ifølge oppfinnelsen. På samme måte ble en vesentlig mindre andel av det metakryliske polymerprosesshjelpemiddel oppnådd ifølge oppfinnelsen tilsatt til PVC for å oppnå en "mill rolling bank", sammenlignet med bruk av produktet (A); en visuell bedømmelse av prøver av malte ark av PVC viste vesentlig mer uønsket synlig gel ved bruk av produktet (A) enn ved bruk av kopolymeren fremstilt ifølge oppfinnelsen. I tillegg hadde PVC-harpiks som inneholdt produktet som var fremstilt ifølge det ovenfor angitte eksempel en mindre tendens til klebing til møllevalsene under behandling.

Eksemplene 2-5

Fremgangsmåten ifølge eksempel 1 ble gjentatt, men ved bruk av de andeler av reaktanter som er vist i den føl-

gende tabell med de viste resultater.

| Eksempel | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Metylmetakrylat, vektdeler | 90 | 88 | 88 | 88 |
| Etylakrylat, vektdeler | 10 | 12 | 12 | 12 |
| Vann, vektdeler | 186 | 186 | 186 | 186 |
| N-dodecylmerkaptan, vektdeler | 0,065 | 0,040 | 0,0385 | 0,030 |
| Natriumlaurylsulfat, vektdeler | 0,7 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Kaliumpersulfat, vektdeler | 0,005 | 0,006 | 0,006 | 0,006 |
| Redusert spesifik viskositet | 2,59 | 3,08 | 3,35 | 3,95 |

De data som er angitt i den ovenfor viste tabell viser virkningen av en reduksjon av mengden kjedeoverføringsmiddel på økningen av molekylvekten slik som vist ved økningen i redusert spesifik viskositet. I hvert tilfelle ble det oppnådd et fint, partikkelformig produkt, brukbart til blanding med en vinylkloridpolymerharpiks.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av metylmetakrylat-alkylakrylatkopolymerer hvor en vandig emulsjon som inneholder (1) en monomerblanding bestående av 80-99 mol-% metylmetakrylat og 1-20 mol-% av minst et alkylakrylat hvori alkylgruppen har 1-10 karbonatomer; (2) en vannoppløselig fri radikal polymeriseringskatalysator valgt blant hydrogenperoksyd, ammoniumpersulfat og alkalimetallpersulfater; (3) et emulgeringsmiddel og (4) et alkylmerkaptan med 4-10 karbonatomer, oppvarmes inntil monomerblandingen har polymerisert, k a r a k t e r i s e r t v e d

(a) opprettholdelse av nevnte vandige emulsjon ved en temperatur i området 50-70°C inntil 40-60 mol-% av monomerblandingen har polymerisert,

(b) heving av temperaturen i den vandige emulsjon med minst 10°C til en temperatur innen området 70-100°C i et tidsrom på 10-40 min.,

(c) opprettholdelse av den vandige emulsjon ved en temperatur på 70-100°C inntil polymeriseringen av monomerblandingen i det vesentlige er ferdig,

(d) avkjøling av den resulterende vandige emulsjon for å oppnå en lateksemulsjon av metylmetakrylat-alkylakrylat-

polymeren; og

(e) separering av kopolymeren fra emulsjonen.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den vandige emulsjon i trinn (a) opprettholdes ved en temperatur i området 50-70°C inntil 50 mol-% av monomerblandingen har polymerisert.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen i den vandige emulsjon i trinn (b) heves med minst 20°C i et tidsrom på 20-40 min.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen i trinn (b) i den vandige emulsjon heves til 85-95°C.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den vandige emulsjon i trinn (c) opprettholdes ved en temperatur innen området 85-95°C inntil polymeriseringen i det vesentlige er ferdig.