

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149433 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: **3104/78**

(51) Int.Cl.⁴: **C 08 F 279/02**

(22) Indleveringsdag: **11 jul 1978**

(41) Alm. tilgængelig: **13 jan 1979**

(44) Fremlagt: **09 jun 1986**

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: **12 jul 1977 FR 7721435**

(71) Ansøger: ***PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN; Paris, FR.**

(72) Opfinder: **Jacques *Delsarte; FR.**

(74) Fuldmægtig: **Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard**

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af podede copolymerer**

DN 149433 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde af den i indledningen til krav 1 angivne art til fremstilling af pode-de copolymere ved podet polymerisation i emulsionssuspension. Denne fremgangsmåde tillader fremstilling af et produkt, som, under bevarelse af gode mekaniske egenskaber særligt slagstyrke og trækstyrke, frembyder særdeles gode flydeegenskaber i varmen og særdeles gode overfladeegenskaber, i særdeleshed en fremragende glans.

Blandt de kendte fremgangsmåder til podnings-polymerisation af ethylenisk umættede monomere på skeletter af elastomere, som lader sig pode, giver den fremgangsmåde, der betegnes som vandig emulsions-

polymerisation, kun tilfredsstillende resultater i de tilfælde, hvor de til podningen anvendte latexer er polydisperse. Når man anvender denne samme fremgangsmåde på latexer af en-dimensionale elastomere, opnår man produkter, hvis flydeegenskaber i varme og overflade-udseende kan være tilfredsstillende, men hvis slagstyrke er middelmådig. Andre kendte fremgangsmåder, som særligt er nævnt i amerikansk patentskrift nr. 3.370.105 og 3.436.440 samt i fransk patentskrift nr. 2.233.365 og 2.304.645, består i at bringe elastomer-latexer, som lader sig pøde, i suspension. Disse fremgangsmåder tillader fremstilling af produkter, hvis slagstyrke er forbedret, og hvis flydeegenskaber i varmen kan være gode, men hvis hårdhed og trækstyrke er ringe, og som frem for alt har middelmådige overfladeegenskaber.

Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse tillader fremstilling af et produkt med fremragende egenskaber såvel med hensyn til de mekaniske egenskaber som overfladeegenskaberne, idet man forener fordelene ved fremgangsmåder til emulsions-polymerisation og til suspensions-polymerisation uden at overføre ulemperne. Fremgangsmåden anvendes ved fremstilling af podede copolymerer, som normalt fremstilles ved podnings-polymerisation af en blanding af monomere bestående af mindst en vinylaromatisk forbindelse og af mindst en acrylforbindelse eller methacrylforbindelse på et elastomer-substrat, som indeholder ethylenbindinger.

Ved fremgangsmåde ifølge US patentskrift nr. 3 436 440 blandes samtlige komponenter, og en brydning af emulsionen udvirkes på det dertil egnede tidspunkt ved en tilsætning af vand og suspensionsmiddel.

Ved fremgangsmåden ifølge US patentskrift nr. 3 887 652 er udgangsmaterialet en butadien-gummilatex, der først omsættes med styren uden tilstedeværelse af suspensionsmiddel, og derpå tilføres en vandig monomerblanding, idet der især ønskes en transparent copolymer.

Ved fremgangsmåden ifølge fransk patentskrift nr. 2 319 651 foretages overgangen til suspensionspolymerisation allerede, når 5 vægt-% omdannelsesgrad er opnået.

I modsætning hertil opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen de ønskede egenskaber med hensyn til slagstyrke og glans ved at anvende en endimensional latex med meget fin struktur i en delmængde til opnåelse af en omdannelsesgrad på 30 % ved emulsionspolymerisation og kompletterende tilsætning af denne - eller en anden - latex til fuldendelse af reaktionen ved suspensionspolymerisationen.

Fremgangsmåden er i øvrigt ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

De ifølge opfindelsen anvendelige en-dimensionale latexer er særegne ved at have en særdeles snæver kornstørrelsesfordeling, partiklernes middeldiameter er på mellem 30 og 300 nm fortrinsvis mellem 50 og 250 nm. Sådanne latexer er i sig selv velkendte og i stort omfang beskrevet i litteraturen; Whitby beskriver således i "Synthetic Rubber" (1954) - kapitel 8, Emulsion Polymerisation Systems (GF. FYLING), side 228, en formulering for en styren-butadien-copolymerlatex i mængdeforholdet 9/91.

I det første trin, som betegnes som emulsionspolymerisation, anvender man fra 60 til 95 %, fortrinsvis fra 70 til 90 %, af den samlede mængde en-dimensionel latex, der indgår i sammensætningen af den podede copolymer, idet resten af latexen, der betegnes som kompletterende en-dimensionel latex, tilsættes emulsionen før det trin, hvor man overgår til suspension i reaktions-miljøet, og efter at det ønskede forhold $\frac{ax}{b}$ er blevet opnået. Denne kompletterende en-dimensionale latex er ikke nødvendigvis den samme, som den der er taget i brug ved begyndelsen af emulsionspolymerisationen, det vigtigste er, at det drejer sig om en en-dimensionel latex af en elastomer, der lader sig pøde. Når man anvender den samme latex, foretrækker man, at dens gelprocent bestemt i benzen er fra 80 til 95 % ved et kvældningsindex på fra ca. 8 til 18. Når man anvender en kompletterende en-dimensionel latex, der er forskellig fra den, der tages i brug ved begyndelsen af emulsionspolymerisationen, foretrækker man derimod, at dens gelprocent er fra 40 til 80 % og

bedre fra 60 til 80 % ved et kvældningsindex på fra ca. 18 til 40. I dette sidste tilfælde besidder den latex, der tages i brug ved begyndelsen af emulsionen, i almindelighed en gelprocent på fra 80 til 95 % ved et kvældningsindex på fra ca. 8 til 18.

Med det formål, at podningen i emulsionstrinnet skal foregå under gode betingelser og særligt uden fremkomsten af flokkulat og uden overdreven tilsmudsning af reaktionsbeholderen, anbefales det forinden at justere latexens stabilisering snarere end at tilsætte emulgator i løbet af polymerisationen. De anvendte stabilisatorer er sådanne, som almindeligt anvendes, det er f.eks. sæber af fedtsyrer, alkyl- samt alkylarylsulfonater, harpikssyresalte og vandopløselige polyoxyalkylenere. Blandt disse systemer foretrækker man at anvende kalium- eller natriumsaltene af laurinsyre i mængder på fra 0,1 til 4 vægtdele i forhold til latex beregnet på tørstofbasis.

I almindelighed egner alle elastomere, der har en umættethedsgrad på mindst 3 vægt pct., og som foreligger i form af en-dimensionale latexer, sig til fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse. Disse elastomere er enten homopolymere som f.eks. polyisopren, polychloropren, polybutadien eller copolymere som eksempelvis kan være copolymere baseret på ethylen, propylen, isobutylen, eller også styren-butadiencopolymere eller copolymere af acrylonitril og butadien. Naturgummi egner sig ligeledes som elastomer ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. De ved fremstilling af copolymere ifølge opfindelsen hyppigst anvendte elastomere er polybutadiener og styren-butadiencopolymer. Når man anvender en styren-butadiencopolymer, er indholdet af styren i almindelighed mindre end 20 vægt pct.

De monomere anvendt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan tilføres samlet under emulsionspolymerisationstrinnet. De kan ligeledes indføres adskilt eller i blanding kontinuert eller diskontinuert. En ekstra tilsætning af monomer kan ligeledes foretages ved afslutningen af emulsionspolymerisationen, når det ønskede forhold $\frac{ax}{b}$ er opnået.

Blandt de som monomere ved fremgangsmåden anvendelige vinylaromatiske forbindelser kan man som eksempel nævne styren, α -methylstyren og substituerede styrener, såsom o-methylstyren, m-methylstyren, p-methylstyren, dimethylstyrener, trimethylstyrener og halogenstyrener, såsom 2,5-dichlorstyren.

Blandt de ved fremgangsmåden som monomere anvendelige acrylforbindelser eller methacrylforbindelser kan nævnes f.eks. acrylsyre og methacrylsyre, methylacrylat, ethylacrylat, butylacrylat, methylmethacrylat, ethylmethacrylat, butylmethacrylat, acrylonitril, methacrylonitril.

Man kan eventuelt erstatte en del af monomeren eller monomererne i blandingen bestående af et vinylaromatderivat og et acryl- eller methacrylderivat med en tredje monomer som f.eks. vinylchlorid, en vinylester såsom vinylacetat eller vinylpropionat eller en vinylether, såsom ethylvinylether.

Blandinger af styren og acrylonitril egner sig særligt ved anvendelsen af fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse. I et sådant tilfælde er vægtmængdeforholdet styren-acrylonitril sædvanligvis på mellem 60/40 og 80/20 og fortrinsvis i nærheden af 70/30, således at det dannede formstof har en sammensætning i nærheden af den azeotrope blanding. Blandingen styren-methylmethacrylat egner sig ligeledes.

Udførelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan finde sted i en reaktor forsynet med temperaturkontrol og et omrørings-system, der egner sig til de klassiske emulsions- og suspensionsfremgangsmåder. Ved emulsionspolymerisationstrinnet går man frem på velkendt måde. Den mængde latex, der er nødvendig til fremstilling af den podede copolymere i emulsionstrinnet, og de monomere sættes til reaktoren, som indeholder den til omsætning nødvendige mængde vand. Som variation kan de monomere tilsættes regelmæssigt i løbet af emulsionspolymerisationen ved hjælp af f.eks. en doseringspumpe. Omrøringen foretages således, at man er sikret en god homogenisation i reaktions-miljøet, temperaturen holdes

mellem 20 og 100°C og fortrinsvis mellem 40 og 80°C. Omsætningen fortsættes, indtil det ønskede mængdeforhold $\frac{ax}{b}$ er opnået. På dette trin tilsætter man den kompletterende en-dimensionale latex såvel som et eventuelt supplement af monomer, hvorefter man starter det andet trins suspensionspolymerisation ved tilsætning i reaktions-miljøet af en opløsning af beskyttelseskolloider. Denne suspensionspolymerisation sker ligeledes under kendte betingelser med hensyn til omrøring, temperatur og reaktionstid. Reaktions-temperaturerne er i almindelighed på mellem 40 og 150°C og fortrinsvis mellem 60 og 120°C i tilstrækkelig lang tid til fuldstændig polymerisation af de monomere.

Når omsætningen er tilendebragt, tømmes reaktionsbeholderen, og man opsamler derpå efter dekantering, centrifugering og tørring den podede copolymere i form af perler. I almindelighed indeholder de tørrede perler mindre end 0,1 % rest-monomer.

Den beskrevne fremgangsmåde kan ligeledes udføres på andre kendte måder. Man har f.eks. forudset gennemførelsen af emulsions- og suspensionspolymerisationen kontinuert i et antal forbundne reaktorer.

Alle sådanne tilsætningsstoffer, som eventuelt inkorporeres ved klassisk emulsionspolymerisation og suspensionspolymerisation, er anvendelige ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Man anvender således i emulsionspolymerisationstrinnet de for fagmanden kendte initiatorer, kædeoverføringsmidler, katalysatorer, antioxidanter og smøremidler. Tilsvarende anvendes ved suspensionspolymerisationstrinnet initiatorer, kædeoverføringsmidler og beskyttelseskolloider.

Initiatorerne er i almindelighed af to typer; de vandopløselige, som traditionelt er effektive ved emulsionspolymerisationsfremgangsmåderne, og de fedtopløselige, som foretrækkes i suspension. Som eksempler kan man nævne som initiatorer til emulsionspolymerisation: kaliumpersulfat, ammoniumpersulfat, natriumperoxid, hydrogenperoxid, azoforbindelser såsom azo-bis-isobutyronitril eller 2,2-azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril), og som initiatorer ved suspensionspolymerisation: peroxydicarbonater såsom bis-(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, dicyclohexylperoxydicarbonat, bis-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, di-n-butylperoxydicarbonat, diisopropylperoxydicarbonat, alkylperoxider, såsom laurylperoxid, decanoylperoxid, aromatiske peroxider, såsom benzoylperoxid, perpivalater såsom tert-butylperpivalat, perbenzoater såsom tert-butylperbenzoat, peracetater såsom tert-butylperacetat.

De anvendte katalysatorer er fortrinsvis kaliumpersulfater i emulsionspolymerisationstrinnet og tertiært-butylperpivalat, laurylperoxid, di-tert-butyl-perbenzoat anvendt hver for sig eller sammen i suspensionspolymerisationstrinnet. Disse katalysatorer er ikke de eneste, det er klart, at enhver kendt katalysator til denne type polymerisation egner sig til fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Anvendelsen af kædeoverføringsmidler under emulsionspolymerisationstrinnet anbefales til forbedring af flydeegenskaberne for den endelige podede copolymer. De mest kendte er ligekædede eller forgrenede mercaptaner, thioethere, dimere af α -methylstyren og visse olefin-forbindelser.

De i suspensionspolymerisationstrinnet anvendte beskyttelseskolloider er de velkendte klassiske produkter. Det er f.eks. hydroxyethylcellulose, methylcellulose, polyacrylsyre, polyacrylamid, carboxymethylcellulose, polyvinylalkohol, polyglycoler, gelatiner, vandopløselige alginater og blandinger deraf, idet de foretrukne er hydroxyethylcellulose og polyvinylalkohol. Man kan ligeledes anvende uorganiske midler som f.eks. tricalciumphosphat. De anvendes almindeligvis i vandig opløsning i mængder på fra 0,3 til 3 vægtdele i forhold til vægten af copolymer, der skal fremstilles.

Det er ønskværdigt, men ikke uundværligt at tilsætte et smøremiddel til reaktionsblandingen før suspensionspolymerisationstrinet. Disse smøremidler er de klassiske, det kan være blandinger af paraffinvoks og flydende carbonhydrider, raffinerede mineralolier, eller estere såsom butylstearater og dioctylphthalat. De anvendes i mængder, der kan variere fra en til fire vægtdele pr. 100 vægtdele podet copolymer.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen tillader fremstilling af podede copolymerer indeholdende i vægtprocent fra 10 til 70 og fortrinsvis fra 40 til 60 % elastomer.

De podede copolymere indeholdende fra 40 til 70 % elastomer har i almindelighed en meget stor elasticitet, hvilket tillader markedsføring af podede copolymere af forskellige kvaliteter fremstillet ved blanding i forskellige forhold af podede copolymere med andre polymere eller copolymere. Disse podede copolymere kan ligeledes blandes med podede copolymere af vinylchlorid og diverse elastomere, med styren-butadienacrylonitrilcopolymere, med podede copolymere af acrylonitril og styren sammen med elastomere med en lav grad af umættethed såsom ethylen-propylen-dienmonomer (EPDM) eller butylgummier eller acrylgummier og ligeledes med formstoffer såsom polyvinylchlorid, styren-acrylonitrilformstoffer og derivater deraf. Sådanne blandinger har almindeligvis et vægtindhold af elastomer på mellem 5 og 60 % og mere almindeligt mellem 10 og 40 %.

Denne fremgangsmåde til fremstilling af podede copolymere ifølge opfindelsen reducerer sammenklumpningen af podet latex i emulsion på det tidspunkt, hvor det overgår til suspension, hvilket fører til slutproduktets glans, og hvilket tillader, takket være den ekstra tilførsel af latex ved slutningen af emulsionen, sikkerhed for væksten af et tilstrækkeligt stort antal partikler til sikring af gode mekaniske egenskaber hos slutproduktet, idet det samlede produkts kohæsion er sikret ved podnings-polymerisation i suspension af de resterende monomere.

Denne fremgangsmåde frembyder den fordel, at den udføres ud fra en-dimensionale latexer. En-dimensionale latexer har indtil nu ikke tilladt udførelsen af en podning, således at slutproduktet frembyder

på en gang gode mekaniske egenskaber, gode flydeevner og en passende overflade. Denne fordel er af stor interesse, eftersom det er velkendt, at fine en-dimensionale latexer let lader sig fremstille.

I de efterfølgende eksempler er de mekaniske egenskaber blevet målt på blandinger af podede copolymere med en copolymer, idet blandingerne betegnes som kvalitet 1 - kvalitet 2 - kvalitet 3 i eksemplerne 1-4.

- Kvalitet 1: Den podede copolymere fra eksemplet blandes omhyggeligt med en styren-acrylonitrilcopolymer indeholdende 70 vægt pct. styren og 30 vægt pct. acrylonitril, og med et grænseviskositetstal målt i dimethylformamid på 0,67 dl/g. Indholdet af elastomer er 28 vægt pct. i forhold til vægten af den samlede blanding.

- Kvalitet 2: Svarer til kvalitet 1, idet forskellen er, at indholdet af elastomer er 13,5 vægt pct. i forhold til vægten af den samlede blanding.

- Kvalitet 3: Den podede copolymer i eksemplet blandes omhyggeligt med en α -methylstyren-acrylonitrilcopolymer indeholdende 69 vægt pct. α -methylstyren og 31 % acrylonitril, og med et grænseviskositetstal målt i dimethylformamid på 0,60 dl/g.

Til bestemmelse af de mekaniske egenskaber blandes de podede copolymere i eksemplerne med copolymeren i en lukket blander. Massen overføres til en åben blander og granuleres derpå. Granulatet sprøjtestøbes ved hjælp af en snekkepresse. Støbebetingelserne for hver kvalitet er som følger:

	Temperaturer	Tryk i bar
Kvalitet 1	180 - 190°C	100
Kvalitet 2	170 - 180°C	90
Kvalitet 3	200 - 210°C	110

De målte egenskaber er følgende:

- Slagstyrke Izod med kærve ifølge normen ASTM D 256-56 udtrykt i joule/m (J/m),

- Mooney-viskositet ML (5 + 5) målt ved 177°C,
- deformationstemperaturen under belastning (HDT) under 18,5 daN målt ifølge normen ASTM D 648-58 T og udtrykt i grader Celcius,
- tærskeltrækstyrken ifølge normen ASTM D 638-64 T udtrykt i MPa (mega Pascal),
- Rockwell-hårdheden R ifølge normen ASTM D 785-65,
- glansen; målingerne af glansen udføres på prøvestykker, der er sprøjtetstøbt med en stempelpresse under et tryk på 70 bar og ved 250°C, ved hjælp af et Lange Universal Messgerät glansmåleapparat, som arbejder ved tilbagekastning under en indfaldsvinkel på 45°, og som justeres før hver måling, således at en blank, sort, keramisk flise giver værdien 100.

I samtlige eksempler arbejder man med samme reaktionsbeholder på 16 liter udstyret med en temperaturregulering, der virker mellem 30 og 140°C, og som er forsynet med en omrører, hvis omdrejningshastighed kan varieres mellem 60 og 500 o/m, idet reaktionsbeholderen er konstrueret til at modstå indre tryk lavere end 15 bar og er forsynet med diverse åbninger, som tillader forskellige til sætninger. Forskellige doseringspumper såvel som forskellige sluser, der er konstrueret til at modstå høje tryk, kan tilsluttes denne reaktor.

I samtlige eksempler er de anvendte produktmængder udtrykt i vægtdele henført til 100 vægtdele podet copolymer.

Sammenligningseksemplerne 1, 2 og 3 falder ikke inden for opfindelsens område, de er anført som sammenligning og beregnet til at fastlægge grænserne samt at vise de dertil knyttede fordele.

EKSEMPEL 1 (Sammenligningseksempel)

I dette eksempel danner man en suspension i reaktions-miljøet uden forinden at have gennemført en emulsionspolymerisation.

Den anvendte latex' karakteristika er anført i efterfølgende tabel.

Forsøg	
Latex-reference	n
Art	een-dimensional polybutadien
Tørstof	42,1 %
D_n (aritmetisk middeldiameter)	200 nm
D'_p (vægtmæssig middeldiameter)	205 nm
Mooney-viskositet ~~ML~~	220
Gelprocent	87,9 %
Kvældningsindex	14,2 %
Stabilisering	kaliumlaurat 1,8 %

~~ML~~ Mooney : ML (1 + 4) ved 100°C	
$\bar{D}_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$	$\bar{D}'_p = \left(\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right)^{1/3}$

Den fremstillede podede copolymer indeholder 50 % polybutadien, 38 % styren og 12 % acrylonitril.

I reaktionsbeholderen anbringes 50 dele latex beregnet som tørstof. Man regulerer fortyndingen, således at det totale vandindhold herunder indbefattet vandindholdet i latexen er 160 dele. Derpå tilsættes en opløsning af 0,5 dele kaliumpersulfat i 5 dele vand, derpå en blanding indeholdende 38 dele styren, 12 dele acrylonitril, 0,4 dele tert-dodecylmercaptan, 1,5 dele trinonylphenylphosphit, 0,2 dele tert-butylperpivalat. Derpå tilsættes 1,5 dele polyvinylalkohol opløst i 50 dele vand. Reaktoren lukkes. Man omrører ved 250 o/m og opvarmer til 60°C i 10 timer.

Efter køling opnår man et fint pulver som vaskes, centrifugeres og tørres.

Man måler følgende mekaniske egenskaber:

	Forsøg	
Kvalitet 1	Izod (slag)	310 J/m
	Træk	27,3 MPa
	Hårdhed	79
	Mooney	44
	HDT	95°C
	Glans	22 overfladens udseende ujævn og mat
Kvalitet 2	Izod (slag)	60 J/m
	Træk	36,5 MPa
	Hårdhed	106
	Mooney	23
	HDT	95,2°C
	Glans	51 overfladens udseende ujævn og mat

Dette forsøg viser, at en overførsel til suspension i reaktionsmiljøet allerede ved starten af omsætningen, d.v.s. uden et tilstrækkeligt emulsionspodningstrin, fører til podede copolymere, som kun giver produkter med et ujævnt og mat overfladeudseende, med ringe Rockwell-hårdhed, med beskeden trækstyrke, med tilfredsstillende Mooney-viskositet, og med forholdsvis høj Izod-slagstyrke for den kvalitet, der indeholder meget podet copolymer, men lav for den kvalitet, der indeholder lidt podet copolymer.

EKSEMPEL 2 (Sammenligningseksempel)

I dette eksempel sker overgangen til suspension i reaktionsmiljøet på et tidspunkt, hvor podningen ved emulsionspolymerisation stadig er utilstrækkelig.

Den anvendte latex' karakteristika er som følger:

Latexreference	0
Art	en-dimensional polybutadien
Tørstof	32 %
D _n	200 nm
D _p	204 nm
Mooney-viskositet	210
Kvældningsindeks	15,8
Gelprocent	86,1 %
Stabilisering	natriumlaurat 1,3 %

Man fremstiller en podet copolymer indeholdende 50 % polybutadien, 38 % styren og 12 % acrylonitril.

I reaktoren anbringes 50 dele polybutadien beregnet som tørstof. Fortyndingen reguleres til 150 dele vand, heri indbefattet vandindholdet i latexen. Man omrører ved 80 o/m og opvarmer til 62°C. Ved 62°C tilsættes en opløsning af 0,5 dele kaliumpersulfat i 10 dele vand, derpå starter man en kontinuert fødnings med en blanding af 12,7 dele styren og 4 dele acrylonitril, som i sin helhed tilsættes reaktionsbeholderen under en times omsætning ved 60°C. En prøve udtaget på dette tidspunkt viser et tørstofindhold på 27,9 %.

Under anvendelse af en sluse tilsættes derpå en blanding af 25,3 dele styren, 8 dele acrylonitril, 0,3 dele tert-dodecylmercaptan, 1 del trinonylphenylphosphit, 0,2 dele tert-butylperpivalat. Man forhøjer omrøringen til 250 o/m. Der tilsættes under anvendelse af et slusekammer 2 dele polyvinylalkohol (Polyviol 40/140) opløst i 100 dele vand. Reaktionsblandingen holdes under omrøring ved 60 °C i 10 timer. Man udvinder derpå den copolymere under de sædvanlige betingelser.

De mekaniske egenskaber målt i forbindelse med kvalitet 1 er som følger:

Izod	480 J/m
Trækstyrke	32,0 MPa
Hårdhed	93
Mooney	56
HDT	94°C
Glans	41 overfladens udseende mat

Tørstofindholdet på 27,9 % målt ved afslutningen af emulsionspodningen svarer til en omdannelsesgrad af de tilstedeværende monomere, som faktisk er tilført emulsionen, på 80 %. Det forud fastlagte mængdeforhold $\frac{ax}{b}$ er på $(\frac{12,7 + 4}{50}) \times 80 \% = 26,8 \%$.

Emulsionspodningen er utilstrækkelig, og man konstaterer, at produktet har en forbedret elasticitet, men en klart utilstrækkelig glans.

EKSEMPEL 3 (Sammenligningseksempel)

I dette eksempel er den podede copolymer fremstillet alene ved emulsionspolymerisation. Den anvendte latex er identisk med den i eksempel 1 anvendte, idet den dog ikke er stabiliseret.

Den fremstillede podede copolymer indeholder 50 % butadien, 38 % styren, 12 % acrylonitril. Til reaktionsbeholderen tilsættes 50 dele polybutadien beregnet som tørstof. Fortyndingen reguleres med 180 dele vand. Man opvarmer til 62°C under omrøring ved 80 o/m. Ved denne temperatur tilsætter man en opløsning af 0,5 dele kaliumpersulfat i 10 dele vand, og man påbegynder samtidig en kontinuerlig tilsætning af monomere og en kontinuerlig tilsætning af 2,5 dele harpikssæbe i 35 dele vand, idet man vedligeholder temperaturen ved 60°C. Disse to tilsætninger fortsætter i 4 timer. Den ekstra tilsatte blanding af monomer består af 38 dele styren, 12 dele acrylonitril og 0,35 dele tert-dodecylmercaptan. Man lader derpå reaktionen fortsætte ved 60°C gennem 6 timer.

Den podede copolymer udsaltes derpå ved hjælp af en opløsning af magnesiumsulfat og tørres derpå og blandes med formstoffet til dannelse af kvalitet 1.

De opnåede mekaniske egenskaber er som følger:

Izod (slag)	120 J/m
Trækstyrke	37,0 MPa
Hårdhed	95
Mooney	45
HDT	96°C
Glans	93 overfladens udseende glat og skinnende

Det dannede produkt besidder en Izod-slagstyrke, der er klart utilstrækkelig. Restindholdet af styren ved slutningen af omsætningen er i øvrigt 0,7 %, og restfugtigheden før tørring er på 43 %.

De efterfølgende eksempler ligger inden for rammerne for fremgangsmåden til polymerisation ifølge den foreliggende opfindelse.

I disse eksempler er for produkter med 50 % elastomer middelfugtighedsprocenten før tørring i størrelsesordenen 22 %, og restindholdet af monomer er mindre end 0,1 %.

EKSEMPEL 4

I dette eksempel fremstiller man en copolymer af typen acrylonitril-butadien-styren (ABS).

De anvendte latexers karakteristika er anført i efterfølgende tabel:

Latexens art	En-dimensio- nal polybuta- dien	En-dimensio- nal polybuta- dien	En-dimensio- nal Copolymer butadien styren	En-dimensio- nal polybutadien
Latex re- ference	n	p	q	r
Tørstof	42,1%	33%	41%	36%
D _n	200nm	100nm	110nm	85nm
D' _p	205nm	103nm	112nm	87,2nm
Mooney	220	120	196	70
Gel pro- cent	87,9%	92,7%	90,9%	75,4%
Kvæld- nings- index	14,2	10,6	12,8	18,2
Stabili- sering	Kaliumlaurat 1,8%	Kaliumlaurat 1,2%	Natriumlaurat 1,5%	Kaliumlaurat 1,3%
Forsøg til- knyt- tede	a b c d	e b	f c	d e f

Idet der henvises til efterfølgende tabel I sætter man til reaktionsbeholderen A dele latex nr. 1 udtrykt som vægten af tørstof-latex-referencen er anført i parentes i tabel I. Man regulerer fortyndingen således, at den samlede vandmængde heri indbefattet den med latexen tilførte vandmængde udgør B dele.

Man bringer omrøringen i reaktionsbeholderen op på 80 o/m og opvarmer reaktionsblandingen til 62°C. Man tilsætter C dele kaliumpersulfat opløst i 10 dele vand. Man justerer temperaturreguleringen

til 60°C, og man påbegynder den kontinuerlige tilsætning af følgende blanding: styren D dele, acrylonitril E dele, tert.-dodecylmercaptan (TDM) F dele. Denne kontinuerlige tilsætning, som sker ved hjælp af en doseringspumpe, justeres til en sådan mængde, at den samlede blanding tilsættes reaktionsblandingen på G timer. Når den kontinuerlige tilsætning afsluttes, bestemmer man et tørstofindhold på en prøve af den podede latex. Dette tørstofindhold tjener til beregning af mængdeforholdet $\frac{ax}{b}$. Under anvendelse af en sluse tilsættes derpå H dele latex 2 - henvisning til latexen er anført i parentes i tabel I - hvis fortynding forud er blevet justeret således, at den samlede vandmængde udgør I dele, og derpå tilsættes ligeledes gennem en sluse J dele styren, K dele acrylonitril, L dele TDM, M dele antioxidant af typen phosphit, N dele tert-butylperpivalat, P dele laurylperoxid, Q dele tert-butylperbenzoat.

Omrøringen bringes op på 300 o/m, og man tilsætter gennem en anden sluse R dele polyvinylalkohol (PVA) opløst i S dele vand. Man gennemfører derpå under stadig omrøring suspensionstrinnet som angivet i tabel I. Man køler og tømmer reaktionsbeholderen. Perlerne vaskes med vand, centrifugeres og tørres derpå i ovn. Blandingernes mekaniske egenskaber er anført i tabel II.

TABEL I

Forsøg		a	b	c	d	e	f
Latex 1	A	40 (n)	40 (n)	40 (n)	37,5 (n)	37,5 (p)	55,2(q)
Vand	B	120	120	120	112,5	112,5	165
K ₂ S ₂ O ₈	C	0,3	0,5	0,4	0,38	0,45	0,32
Styren	D	30,4	38	36	28,5	30,4	27,3
Acrylonitril	E	9,6	12	10	9	9,2	8,7
TDM	F	0,4	0,5	0,5	0,38	0,25	0,1
Varighed	G	3 h	3 h	4 h	2h 30 m	3 h 30m	3 h
Latex 2	H	10(n)	10(p)	10(q)	12,5(r)	12,5(r)	4,8 (r)
Vand	I	30	30	30	66	66	14
Styren	J	7,6	-	2	5,5	7,6	3,1
Acrylonitril	K	2,4	-	2	3	2,8	0,9
TDM	L	0,1	-	0,1	0,12	0,25	0,3
Anti-oxidant	M	1	1	1,5	1	0,8	0,85
Perpivalat	N	0,2	-	0,2	-	0,2	-
Lauryl	P	-	0,2	0,2	0,15	0,2	0,3
Perbenzoat	Q	-	-	0,1	0,2	0,05	0,1
APV	R	2	2	1,5	1,2	0,95	2
Vand	S	75	75	75	50	50	50
Suspensions-		60°C	80°C	60°C	80°C	60°C	80°C
trin		8h	6h	3h	4h	3h	2h
				80°C	110°C	80°C	120°C
				3h	3h	2h	3h
				110°C		120°C	
				2h		2h	
Tørstof		35,9%	38,4%	37,8%	36,5%	36,6%	31,2%
Omdannel-							
sesgrad		85%	90%	91%	93%	90%	77,7%
ax (%)		85%	112,2%	105%	93%	95,5%	50,7%
b							

TABEL II

Forsøg	a	b	c	d	e	f
Kvalitet 1	Izod (J/m)	340	360	380	420	440
	Mooney	44	51	42	43	54
	Glans	84	89	83	89	80
	HDT (°C)	96	95	95,5	95	96,2
	Trækstyrke (MPa)	36,0	36,0	35,2	33,4	33,9
	Hårdhed	95	95,4	95	96,3	97,6
Kvalitet 2	Izod (J/m)	170	160	180	220	250
	Mooney	24	28	22	24	26
	Glans	89	90	90	95	97
	HDT (°C)	96,5	96	96	95,5	97
	Trækstyrke (MPa)	47,5	48,2	47,7	44,7	44,2
	Hårdhed	111,7	112,2	112	113,4	113,6
Kvalitet 3	Izod (J/m)	180	200	220	250	280
	Mooney	74	78	75	75	79
	Glans	86	87	86	89	91
	HDT (°C)	111,5	113	112,5	114	114
	Trækstyrke (MPa)	47,0	47,4	48,0	46,0	45,8
	Hårdhed	111,8	111	113	114	114,5

EKSEMPEL 5

I dette eksempel fremstiller man en podet copolymer af typen methylnmethacrylat-butadien-styren (MBS).

Til dette formål anbringes i reaktionsbeholderen 40 dele latex "p" fra eksempel 4 beregnet som tørstof. Man omrører ved 80 o/m, og man justerer fortyndingen således, at den totale vandmængde udgør 120 dele. Man opvarmer til 65°C. Ved 65°C tilsættes en op-

løsning af 0,4 dele kaliumpersulfat i 8 dele vand, og man påbegynder en kontinuert tilsætning af total varighed 3 timer af en blanding sammensat af 28 dele methylmethacrylat, 12 dele styren og 0,2 dele tert.-dodecylmercaptan. Når den kontinuerede tilsætning er afsluttet, bestemmer man tørstofindholdet, som på det tidspunkt er på 36 %, hvilket svarer til en omdannelsesgrad på 88 %, og hvorved forholdet $\frac{ax}{b}$ er lig med $88 \times \frac{40}{40} = 88 \%$. Ved hjælp af en sluse tilsætter man 10 dele latex "r" fra eksempel 4 fortyndet således, at den totale vandmængde udgør 30 dele, og derpå tilsætter man en blanding af 7 dele methylmethacrylat, 3 dele styren, 0,3 dele laurylperoxid og 1 del antioxidant af typen phosphit. Man hæver temperaturen til 80°C og omrører reaktionsblandingen med 350 o/m, derpå tilsætter man en opløsning af 1,1 del polyvinylalkohol opløst i 100 dele vand. Temperaturen fastholdes ved 80°C i 5 timer.

De podede copolymer-perler vaskes med lunkent vand, centrifugeres og tørres derpå.

Man blander denne podede copolymer, således at slutblandingen indeholder 20 % polybutadien, med en copolymer-methylmethacrylat-styren indeholdende 70 % methylmethacrylat og 30 % styren, og således at grænseviskositetstallet målt i dimethylformamid er på 0,5 dl/g.

Denne blanding sprøjtestøbt ved 175°C under et tryk på 120 bar udviser følgende mekaniske egenskaber:

Izod	250 J/m
Mooney	45
Glans	83

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af podede copolymere ved polymerisation af en blanding af monomere bestående af mindst én vinylaromatisk forbindelse og mindst én acryl- eller methacrylforbindelse i nærværelse af en latex af en elastomer, hvorved polymerisationen gennemføres i to trin, først i vandig emulsion og derpå, når en vis omdannelsesgrad udtrykt som forholdet $\frac{ax}{b}$, hvori a betegner vægtdele monomer, b mængden af elastomer udtrykt som vægtdele tørstof og x omdannelsesgraden af de indgående monomere udtrykt som procent af den samlede mængde monomer, er opnået, i suspension, k e n d e t e g n e t ved, at den indgående elastomer-latex er en endimensional latex med middelpartikelstørrelse 30-300 nm, med en umættethedsgrad for den elastomere på mindst 3 vægtprocent, og at den anvendes i en sådan mængde, at den podede copolymere indeholder 10-70 vægt-% elastomer, idet 60-95% af den ialt anvendte latex tilføres, før man opnår et ønsket forhold $\frac{ax}{b}$ på mindst 30%, hvorpå man efter en fornyet, kompletterende tilsætning af samme eller en anden elastomer-latex gennemfører reaktionen i det andet trin ved suspensionspolymerisation.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at gelværdien for den til komplettering anvendte endimensionale latex er fra 80 til 95 % ved et kvældningsindex på fra ca. 8 til 18 i sådanne tilfælde, hvor denne latex er identisk med den latex, der tilføres, før man opnår det ønskede forhold $\frac{ax}{b}$.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at gelværdien for den til komplettering anvendte endimensionale latex er fra 40 til 80 % ved et kvældningsindex på fra ca. 15 til 40 i sådanne tilfælde, hvor denne latex er forskellig fra den latex, der tilføres, før man opnår det ønskede

forhold $\frac{ax}{b}$.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den latex, der tilføres, før man opnår det ønskede forhold $\frac{ax}{b}$, har en gelværdi på 80 til 95 % ved et kvældningsindex på fra ca. 8 til 18.

Fremdragne publikationer:

FR patent nr. 2319651

US patenter nr. 3436440, 3887652.