



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2541/83

(51) Int.Cl.5

C 08 F 279/02

(22) Indleveringsdag: 03 jun 1983

(41) Alm. tilgængelig: 05 dec 1983

(44) Fremlagt: 10 maj 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 04 jun 1982 NL 8202281

(71) Ansøger: THE *DOW CHEMICAL COMPANY; 2030 Dow Center; Abbott Road; Midland; Michigan 48640, US

(72) Opfinder: Julien Helene Joseph Marie *Damen; BE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Kautsjukarmerede polymere af aromatiske monovinyllidenforbindelser og en fremgangsmåde til deres fremstilling

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3903199

Andre publikationer: Chemical Abstracts, vol. 93, nr. 36, 1980, ref. 240501c

(57) Sammendrag:

2541-83

En kautsjukarmeret polymer af en aromatisk monovinyllidenforbindelse, f.eks. styren, der har kautsjuk af to forskellige partikelstørrelser fordelt i den polymere grundmasse, og som udviser en ønskelig balance mellem glans og sejhedsegenskaber, fremstilles kontinuerligt ved anvendelse af massepolymerisationsteknik. Specielt fremstilles den kautsjukarmerede polymer ved at polymerisere en opløsning af kautsjuk og aromatisk monovinyllidenforbindelse i nærværelse af en podefremmende igangsætter, f.eks. dibenzoylperoxid, og ved betingelser tilstrækkelige til at danne en dispersion omfattende en kontinuerlig fase af polymer med adskilte kautsjukpartikler med en partikelstørrelse på fra 0,5 til 1,5 mikron dispergeret deri. Derefter bliver yderligere mængder kautsjuk sat til polymerisationsblandingen og polymerisationen fortsat under sådanne betingelser, at den nylig tilsatte kautsjuk dispergeres i den kontinuerlige polymerfase, som adskiller partikler med en partikelstørrelse på fra 4 til 10 mikron. Polymerisationen fuldendes, og kautsjukken bliver derefter tværbundet.

Den foreliggende opfindelse angår kautsjukarmerede polymere af aromatiske monovinyllidenforbindelser og en fremgangsmåde til fremstilling af de kautsjukarmerede polymere produkter.

5 Kautsjukarmerede polymere af en polymer af styren, der har adskilte partikler af en tværbunden kautsjuk, f.eks. polybutadien, fordelt gennem den polymere grundmasse af styren (sædvanligvis omtalt som polystyren med høj slagstyrke eller HIPS) anvendes til forskellige industrielle formål såsom pakninger,
10 køleskabsforinger, møbler, husholdningsartikler og legetøj.

Det er velkendt, at de fysiske egenskaber såsom sejhed (dvs. kombination af forlængelse og slagstyrke) og glans af de kautsjukarmerede styrenpolymere påvirkes af størrelsen og sammensætningen af de dispergerede kautsjukpartikler og/eller koncentrationen af kautsjuk i den armerede polymer. Det er f.eks.
15 kendt, at en kautsjukarmeret styrenpolymer med lave koncentrationer af kautsjuk i den polymere styregrundmasse og/eller kautsjukpartikler af lille størrelse forbedrer trækstyrken og glansegenskaberne af den polymere, men reducerer de værdier,
20 der fås for forlængelse ved brud og slagstyrke ved standardsejhedsprøver. Forøgelse af kautsjukkonzentrationen tilstrækkelig til at opnå den nødvendige sejhed reducerer uheldigvis glansegenskaberne af produkter fremstillet deraf og forøger
25 også omkostningerne. Forøgelse af kautsjukpartikelstørrelsen har også kun haft begrænset succes, fordi tilstrækkeligt store kautsjukpartikler forårsager en reduktion i trækstyrke og glansegenskaber.

30 For at forbedre den samlede balance af egenskaber i en kautsjukarmeret styrenpolymer har det derfor været foreslået at fremstille styrenpolymeren med kautsjukpartikler af to forskellige størrelser, der er dispergeret igennem grundmassen.

35 For eksempel beskriver canadisk patent nr. 832.523 et polystyrenmateriale omfattende en kontinuerlig fase af en styrenpolymer, som har kautsjukpartikler af en størrelse fra 1 til 3 mikron og kautsjukpartikler af en størrelse

fra 5 til 25 mikron dispergeret deri. Uheldigvis har det beskrevne materiale ikke den nødvendige balance mellem egenskaberne, især de ønskede glanseegenskaber til mange anvendelsesformål. Den konkret eksemplificerede fremgangsmåde til fremstilling af materialet omfatter endvidere den energiintensive fremgangsmåde med fysisk blanding af to polystyrenmaterialer, som hver indeholder kautsjukpartikler med forskellig partikelstørrelse, hvilket kræver forholdsvis kostbart og indviklet udstyr.

10 Forskellige andre fremgangsmåder og kautsjukarmerede polymere omfattende dispergerede kautsjukpartikler, der udviser en bimodal partikelstørrelsesfordeling, har været foreslået. For eksempel angiver amerikansk patent nr. 4.221.883 en effektiv fremgangsmåde til at fremstille en kautsjukarmeret polymer, der har kautsjuk af to forskellige størrelser fordelt gennem den kontinuerlige polymerfase. I et eksempel på fremgangsmåden bliver en kautsjuk/monomer-opløsning polymeriseret under anvendelse af varmeigangsætning eller kemisk igangsætning, indtil kautsjukken bliver dispergeret i polymerisationsblandingen som mange kautsjukpartikler, der har en første partikelstørrelse, og derefter tilsætning af mere kautsjuk som en opløsning med monomer til polymerisationsblandingen, der bliver dispergeret, med en anden partikelstørrelse. I alternative fremgangsmåder til fremstilling af det kautsjukarmerede produkt har regulering af partikelstørrelsen af de forskelligt store kautsjukpartikler inden for bestemte intervaller været beskrevet at give et produkt med bedre egenskaber. Ifølge amerikansk patent nr. 4.146.589 bliver en første og anden kautsjuk/monomer-opløsning polymeriseret i adskilte reaktorer til dannelsen af et delvis polymeriseret indeholdende disperse, podede kautsjukpartikler på 0,5 - 1 mikron og et delvis polymeriseret indeholdende disperse, podede kautsjukpartikler på 2 - 3 mikron. De to delvise polymeriserer bliver derefter blandet, polymerisationen fuldstændt i en isobar reaktor og kautsjukken derefter tværbundet for at opnå et kvældenindeks fra 7 til 20. På

lignende måde beskriver amerikansk patent nr. 4.254.236 samtidig tilførsel til en gennemstrømnings-polymerisationsreaktor med tilbageblanding af en første opløsning af en monomer og kautsjuk og en anden opløsning af en monomer og kautsjuk indeholdende polymeriseret monomer. Betingelserne i reaktoren holdes således, at kautsjukken i den første opløsning dispergeres i en størrelse fra 0,5 til 1,5 mikron, og kautsjukken i den anden opløsning dispergeres i en størrelse fra 2 til 10 mikron. Efter delvis polymerisation fuldendes polymerisationen i en anden reaktor, og kautsjukken bliver derefter tværbundet. De kautsjukarmerede polymere fremstillet ved de beskrevne fremgangsmåder udviser ganske vist en vis forbedring i fysiske egenskaber, men yderligere forbedringer i balancen af egenskaber af de eksemplificerede produkter, især balancen mellem forlængelse, slagstyrke og glansegenskaber, er stadig ønskelig.

Ved andre fremgangsmåder har regulering af podeniveauerne af kautsjukken i de små og store partikler været anført at forbedre egenskaberne af det kautsjukarmerede produkt. For eksempel beskriver amerikansk patent nr. 3.663.656, at de små kautsjukpartikler (d.v.s. en størrelse mindre end 0,25 mikron) skal have et forhold mellem superstrat og substrat fra 45-100:100, og de store kautsjukpartikler (d.v.s. partikelstørrelser fra 0,35 til 1,25 mikron) skal have en mindre grad af podning med et forhold mellem superstrat og substrat varierende fra 15-40:100. Alternativt beskriver amerikansk patent nr. 4.153.645, at en kautsjuk med den store partikelstørrelse (partikelstørrelser fra 0,9 til 5 mikron) skal være forholdsvis højt podet med et forhold mellem superstrat og substrat fra 140-180:100. Forholdet mellem superstrat og substrat i podecopolymeren af de små kautsjukpartikler (partikelstørrelser fra 0,2 til 0,9 mikron) variereres fra 65-125:100. Uheldigvis omfatter de beskrevne fremgangsmåder til fremstilling af det kautsjukarmerede produkt det energi-intensive trin at fysisk blande to produkter.

Fra US patentskrift nr. 3.903.199 kendes en fremgangsmåde til fremstilling af en kautsjukarmeret polymer ved massepolymerisation af en opløsning af en aromatisk monoalkenylmonomer, en ethylenisk umættet nitril og en opløselig, dienholdig kautsjuk til tilvejebringelse af en polymerisationsblanding indeholdende kautsjukpartikler med en gennemsnitlig partikelstørrelse på fra 0,7 til 10 μ og et forhold mellem superstrat og substrat på 0,1:1 til 2,5:1, mest foretrukket fra 0,3:1 til 1,5:1. Efter polymerisation dispergeres en anden podet dien kautsjuk kontinuert ind i den delvis polymeriserede blanding, hvor den anden dien kautsjuk har en gennemsnitlig partikelstørrelse på fra 0,01 til 0,5 μ og podes med fra 0,1 til 2,5 dele monomer per del kautsjuk. Den beskrevne fremgangsmåde er udelukkende rettet mod fremstillingen af copolymerer af en aromatisk monovinylidenmonomer og en ethylenisk umættet nitril, de såkaldte "ABS"-harpikser.

Fra Chemical Abstracts, bind 93, nr. 36, 1980, ref. nr. 240501c kendes en fremgangsmåde til kontinuerlig massepolymerisation af polyblandinger, som har en dispergeret kautsjukfase af kautsjukpartikler med en bimodal partikelstørrelsesfordeling. Kautsjukpartiklerne med lille størrelse fremstilles ved tilsætning af en kautsjuk/monomeropløsning til en tilbageblandet kontinuerlig omrørt tankreaktor, hvori reaktorens indhold i alt væsentligt er ensartet overalt. Næsten umiddelbart efter tilsætning af monomer/kautsjukopløsningen til reaktoren dispergeres kautsjukken i hele den kontinuerle polymerfase. Der anvendes forskydning dannet ved omrøringen i reaktoren til at give den dispergerede kautsjuk en partikelstørrelse på fra 0,5 til 1 μ . På grund af polymerisationsprocessens iboende begrænsninger podes den kautsjuk, som dannes med den mindre kautsjukpartikelstørrelse, ikke effektivt med den polymeriserede monomer. Derefter fødes en anden monomer/kautsjukopløsning samtidig med det delvis polymeriserede produkt til en anden reaktor - en i alt væsentligt lineær multitilstandsstrøm-

ningspolymerisationsreaktor - hvor polymerisationen fuldendes, og der fremstilles en kautsjuk med en partikelstørrelse på fra 2 til 5 μ . Delvis på grund af manglen på podning af polymer til kautsjukpartiklerne udviser den resulterende kautsjukarmerede polymer ikke den mest ønskelige balance mellem fysiske egenskaber.

Desuden ønskes stadig forbedringer i balancen af egenskaberne af det færdige, blandede produkt.

På grund af de nævnte mangler ved kautsjukarmerede produkter fremstillet ved de kendte fremgangsmåder er det stadig meget ønskeligt at angive en fremgangsmåde til fremstilling af en kautsjukarmeret polystyrenholdig kautsjuk, der har en bimodal partikelstørrelsesfordeling, og som har en forbedret balance mellem de fysiske egenskaber.

Den foreliggende opfindelse angår derfor en kautsjukarmeret polymer omfattende en polymer afledt af en eller flere polymeriserbare, aromatiske monovinyllidenforbindelser, som har adskilte, podede kautsjukpartikler med en bimodal partikelstørrelsesfordeling dispergeret i polymeren, hvilken polymer er ejendommelig ved, at fra 70 til 95 vægt% af den samlede mængde kautsjuk findes i partikler, som har en gennemsnitsdiameter efter rumfang fra 0,5 til 1,5 mikrometer, og fra 5 til 30 vægt% af den samlede mængde kautsjuk findes i partikler, der har en gennemsnitsdiameter efter rumfang fra 4 til 10 mikrometer, og den totale mængde polymer podet på kautsjukken med den lille partikelstørrelse er mindst 1,3 gange vægten af kautsjuk i de små partikler.

I en anden udførelsesform er kautsjukken en homopolymer eller copolymer af 1,3-butadien, og mængden af polymer podet på den samlede mængde kautsjuk i både kautsjukpartiklerne med stor og lille størrelse er mindst 1,3 gange vægten af kautsjukken i partiklerne og fordelt mellem kautsjukken med de store og de små partikler, således at glansen af den kautsjukarmerede polymer er mindst 70%, forlængelsen mindst 25%, izod-slagstyrken, målt i joule pr. meter (J/m), er mindst 10 gange procentmængden af butadien i kautsjukken i den kautsjukarmerede polymer, og smeltestrømningshastigheden er mindst 3 g pr. 10 minutter, fortrinsvis 3 - 12 og bedst 4 - 10 g/10 minutter.

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af den kautsjukarmerede polymer af en eller flere aromatiske monovinyllidenforbindelser, som har kautsjuk af to forskellige partikelstørrelser dispergeret i grundmassen af aromatisk polymer. Fremgangsmåden omfatter massepolymerisation af en første blanding omfattende en opløsning af en eller flere polymeriserbare, aromatiske monovinyllidenforbindelser og en kautsjuk i nærværelse af en igangsætter, der fremmer polymerpodning på kautsjukken (i det følgende omtalt som podefremmende igangsætter), og under betingelser tilstrækkelige til at danne en kontinuerlig fase indeholdende polymer af den aromatiske monovinyllidenforbindelse og adskilte partikler af højt podet kautsjuk, som har en gennemsnitsdiameter efter rumfang fra 0,5 til 1,5 mikrometer. En anden kautsjukholdig blanding, hvor kautsjukken kan være den samme eller en anden end kautsjukken i den første blanding, bliver derefter blandet med polymerisationsblandingen under sådanne betingelser, at de tidligere dannede kautsjukpartikler forbliver dispergeret i den kontinuerlige polymerfase. Den nylig tilsatte kautsjuk omfatter fra 5 til 30 vægt% af kautsjukken af den første og anden kautsjuk/monomer-blanding og dispergeres som adskilte partikler, der har en gennemsnits-

diameter efter rumfang fra 4 til 10 mikron.

I en foretrukken fremgangsmåde bliver den første blanding, før tilsætningen af den anden kautsjukholdige blanding, polymeriseret under betingelser tilstrækkelige til at danne
5 en kontinuerlig fase af en delvis polymeriseret, aromatisk monovinyldenforbindelse, der har højt podede kautsjukpartikler af den ønskede størrelse dispergeret deri, og en anden kautsjukholdig blanding omfattende en opløsning af kautsjuk, og en eller flere polymeriserbare, aromatiske monovinyldenforbindelser sættes til det delvis polymeriserede produkt.
10 Polymerisationen fuldendtes derefter, og polymerisationsblandingen underkastes betingelser, der er tilstrækkelige til at fjerne de ureagerede monomere og til at tværbinde kautsjukken.

15 Mængderne af polymer podet på kautsjukken, især mængderne af polymer podet på kautsjukken med den lille partikelstørrelse, har vist sig på betydelig måde at påvirke balancen mellem egenskaberne af en polymer armeret med dispergerede kautsjukpartikler, som har en bimodal størrelsesfordeling. Når en
20 kautsjukarmeret polymer fremstilles med den i det foregående angivne bimodale kautsjukpartikelstørrelsesfordeling, kan den fremstilles med en ønskelig balance mellem sejhed og glansegenskaber ved tilstrækkeligt at pøde kautsjukken af den lille partikelstørrelse. Endvidere kan sådanne kautsjukarmerede polymere fremstilles med forskellige smelteindekser
25 til brug ved ekstrusion eller sprøjtestøbning.

På grund af den udmærkede balance mellem glans og sejhedsegenskaber er polystyren-materialerne med høj slagstyrke ifølge opfindelsen nyttige til mange forskellige formål såsom
30 sprøjtestøbning af køleskabsforinger, husholdningsartikler, legetøj og møbler. Disse kautsjukarmerede polymere er også

nyttige til ekstrusionsformål såsom til fremstilling af et glanslag under anvendelse af coekstrusionsteknik.

De kautsjukarmerede polymere ifølge opfindelsen afledes af en eller flere aromatiske monovinyllidenforbindelser. Re-
5 præsentative aromatiske monovinyllidenforbindelser indbefatter styren, alkylsubstituerede styrener såsom α -alkylstyren (f.eks. α -methylstyren og α -ethylstyren) og ring-substituerede styrener (f.eks. vinyltoluen, især p-vinyltoluen, o-ethylstyren og 2,4-dimethylstyren), ringsubstituerede halogenstyrener såsom chlorstyren, 2,4-dichlorstyren
10 og lignende, og styren substitueret med både et halogen og en alkylgruppe såsom 2-chlor-4-methylstyren, vinylanthracen og blandinger deraf. I almindelighed er den polymere grundmasse fortrinsvis afledt af styren i kombination med α -
15 methylstyren, idet styren er den mest foretrukne aromatiske monovinyllidenforbindelse.

Den kautsjuk, der anvendes til fremstilling af den kautsjuk-modificerede polymer ifølge opfindelsen, er i almindelighed en homopolymer eller copolymer af en alkadien eller en co-
20 polymer af ethylen, propylen og, eventuelt, en ikke-konjugeret dien. Med fordel er kautsjukken en homopolymer af en 1,3-konjugeret dien såsom butadien, isopren, piperylen, chloropren og lignende, eller en copolymer af nævnte konjugerede diener med en aromatisk monovinyllidenforbindelse
25 såsom styren, en α,β -ethylenisk umættet nitril såsom acrylnitril, en α -olefin såsom ethylen eller propylen og lignende. Selv om kautsjukken kan indeholde en ringe mængde af et tværbindingsmiddel, kan for megen tværbinding resultere i
30 tab af de kautsjukagtige egenskaber og/eller gøre kautsjukken uopløselig i den monomere.

De kautsjukagtige polymere, der fortrinsvis anvendes til frem-

stilling af både de dispergerede kautsjukpartikler med lille og stor størrelse, udviser en overgangstemperatur af anden orden, der ikke er højere end ca. 0°C og fortrinsvis ikke højere end ca. -20°C , bestemt på sædvanlige måder, f.eks.

5 ASTM Test Method D-746-52T. Foretrukne kautsjukpolymere er homopolymere af 1,3-butadien og blokcopolymere eller tilfældige copolymere af mindst ca. 55, men fortrinsvis fra 65 til 85 vægt% 1,3-butadien og op til 45, fortrinsvis

10 fra ca. 15 til ca. 35 vægt% af en aromatisk monovinylidenforbindelse, fortrinsvis styren. Kautsjukken anvendes fortrinsvis i sådanne mængder, at det kautsjukarmerede polymere produkt (kautsjukken i både de små og store partikler) indeholder fra 3 til 15 vægt% kautsjuk, idet fra 5 til 10 vægt% kautsjuk, beregnet på den samlede vægt af den kautsjukarmerede polymer, foretrækkes.

15

I den kautsjukarmerede polymer ifølge opfindelsen er kautsjukken dispergeret igennem polymergrundmassen som adskilte partikler, der har en bimodal størrelsesfordeling, idet

20 70 - 95 vægt% af den dispergerede kautsjuk har en gennemsnitsdiameter efter rumfang fra 0,5 til 1,5 mikrometer, og fra 5 til 30 vægt% af den dispergerede kautsjuk har en gennemsnitsdiameter efter rumfang fra 4 til 10 mikrometer. Den nævnte partikelstørrelse (diameter) er diameteren af partiklerne inklusive alle okklusioner, der i almindelighed findes

25 i de disperse kautsjukpartikler i en kautsjukarmeret polymer fremstillet ved anvendelse af massepolymerisationsteknik, og den måles ved anvendelse af sædvanlig teknik, såsom med en Coulter-tæller suppleret med visuel fasekontrastmikroskopi eller elektronmikroskopi.

Enhver egnet metode kan anvendes til at måle mængderne af podet polymer på kautsjukpartiklerne med den lille partikelstørrelse, men målingen er vanskelig, når man anvender den kautsjukarmerede polymer indeholdende både de store og de små partikelstørrelser. Mere bekvemt måles mængden af polymer podet på kautsjukken med den lille partikelstørrelse lettere før tilsætningen af den anden kautsjukholdige blanding, og til opfindelsens formål kan den podede polymer på kautsjukpartiklerne med den lille partikelstørrelse måles ved at fremstille en kautsjukarmeret polymer under anvendelse af en fremstillingsmetode identisk med den, der anvendes til fremstilling af det kautsjukarmerede produkt med dispers kautsjuk af bimodal størrelsesfordeling med undtagelse af, at en anden kautsjukholdig blanding ikke blandes med den polymere indeholdende kautsjukpartiklerne med den lille størrelse. (Se f.eks. note 2 i tabellen i eksempel 1). Derefter måles den samlede mængde polymer podet på kautsjukken i det fremkomne kautsjukarmerede produkt, som kun indeholder den lille størrelse kautsjukpartikler. Til opfindelsens formål bestemmes den podede polymer under anvendelse af den selektive ekstraktionsteknik, der er beskrevet i note 2 i tabellen i eksemplet.

Inden for de forannævnte begrænsninger vælges kautsjukpartikelstørrelsen og mængden af hver størrelse kautsjukpartikel og mængderne af podet polymer således, at man opnår den balance mellem egenskaber (især balancen mellem glans, forlængelse og slagstyrke), som ønskes i det polymere produkt, og vil afhænge af den eller de monomere, kautsjukken eller kautsjukkerne og den anvendte polymerisationsmetode. I almindelighed udviser den kautsjukarmerede polymer med fordel en glans på mindst 60, fortrinsvis mindst 70 og især mindst 80%, og en forlængelse på mindst 18, fortrinsvis mindst 25

og især mindst 30%. Slagstyrken afhænger især af den anvendte kautsjuk og dens koncentration i den kautsjukarmerede polymer. Under anvendelse af de foretrukne homo- eller copolymerer af 1,3-butadien er slagstyrken udtrykt i joule/meter (J/m) med fordel mindst 10, fortrinsvis mindst 12 og især mindst 14 gange procenten af butadien i kautsjukken.

Til opfindelsens formål bestemmes glansværdierne ved ASTM Test Method D-253-80, 60°, på en sprøjtestøbt prøve, fremstillet som beskrevet i note 4 i tabellen i eksemplet.

10 Slagstyrken, som er en izod kærslagstyrke, og forlængelsen bestemmes under anvendelse af prøvestykker i grundtilstanden, fremstillet ved anvendelse af de fremgangsmåder, der er beskrevet i International Standard 2897/2 og de deri angivne prøvemethoder. Smeltestrømningshastighederne bestemmes ved fremgangsmåden ifølge ASTM D-1238, betingelse G (200°C, 5.000 g belastning).

I praksis er den mest fordelagtige balance mellem egenskaberne, som udvises af den kautsjukarmerede polymer, afhængig af den endelige anvendelse af den polymere og kan variere meget. Produkterne, der kræver en højere glans (d.v.s. mindst 85%) kræver f.eks. ofte ikke en meget høj slagstyrke (d.v.s. en slagstyrke udtrykt i J/m på ikke meget mere end 10 gange procenten af butadienkautsjuk i produktet), hvorimod produkter, der kræver forholdsvis høj slagstyrke

20 (d.v.s. slagstyrker udtrykt i J/m på mindst 16 gange procenten af butadienkautsjuk i produktet), ikke kræver yderst høj glans (d.v.s. at en 60% glans ofte er tilstrækkelig).

I almindelighed har kautsjukpartiklerne med lille størrelse fortrinsvis en gennemsnitsdiameter efter rumfang fra 0,6 til

30 1,2 mikrometer, og kautsjukpartiklerne med den store størrelse har en gennemsnitsdiameter efter rumfang fra 4 til 8 mikro-

meter, idet den kautsjukarmerede polymer fortrinsvis omfatter fra 80 til 90 vægt% af partiklerne med den lille størrelse og fra 10 til 20 vægt% af kautsjukpartiklerne med den store størrelse, hvilke vægtprocenter er beregnet på den samlede vægt af anvendt kautsjuk. Mængden af podet polymer i kautsjukpartiklerne med den lille størrelse er fortrinsvis mindst 1,5 og især 1,7 gange vægten af kautsjukken i partiklerne. Den samlede mængde polymer podet på kautsjukken i både de store og de små kautsjukpartikler er mindst 1,3, fortrinsvis mindst 1,5 og især mindst 1,7 gange den samlede vægt at kautsjukken.

Egenskaberne af de kautsjukarmerede polymere ifølge opfindelsen afhænger af de eventuelle mængder af et plastificeringsmiddel tilsat før eller under polymerisationen af de aromatiske monovinyllidenforbindelser. Plastificeringsmidlet eller smøremidlet påvirker egenskaberne af de kautsjukarmerede polymerprodukter, f.eks. strømningsegenskaberne og varme-resistensegenskaberne, og de mængder, som mest fordelagtigt anvendes, bestemmes af de ønskede fysiske egenskaber. For at opnå den mest ønskelige balance af egenskaber anvendes plastificeringsmidlet eller smøremidlet med fordel i forholdsvis høje koncentrationer op til 15, fortrinsvis fra 1 til 8 og især fra 1 til 7 vægt%, beregnet på den samlede vægt af den kautsjukarmerede polymer.

Ved udførelse af den foreliggende opfindelse fremstilles en kautsjukarmeret polymer, der har højtpodede kautsjukpartikler af lille størrelse, ved massepolymerisation af en første blanding omfattende en opløsning af kautsjuk og monomer i nærværelse af en podefremmende igangsætter under betingelser, der er tilstrækkelige til at danne højtpodede kautsjukpartikler af den ønskede partikelstørrelse dispergeret i den polymeriserede monomer. I almindelighed anvendes med fordel kontinuerlige

fremgangsmåder til massepolymerisation af den monomere i monomer/kautsjuk-opløsningen, som resulterer i en højt podet kautsjukpartikel med den ønskede partikelstørrelse. Polymerisationen udføres fortrinsvis i en eller flere i hovedsagen lineære reaktorer med lagdelt strømning eller såkaldte propstrømningsreaktorer, som beskrevet i amerikansk patent nr. 2.727.884, der eventuelt kan omfatte recirkulation af en del af det delvis polymeriserede produkt, eller alternativt, men mindre foretrukket, i en omrørt tankreaktor, hvori reaktorens indhold er i det væsentlige ensartet hele vejen igennem. Ved en massepolymerisationsproces under anvendelse af en reaktor af propstrømningstypen, efter den første dannelse af polymer, kommer den først dannede polymer ud af opløsning og danner en diskontinuerlig fase omfattende polymer opløst i monomer, dispergeret i en kontinuerlig fase af opløsningen af kautsjuk og monomer. Til slut polymeriseres tilstrækkelige mængder af den monomere, og den diskontinuerlige fase bliver den kontinuerlige fase med kautsjukken dannende en diskontinuerlig fase fordelt deri. Dette fænomen kaldes faseomvending, hvilket udtryk i almindelighed betyder omdannelse af den polymere fra en diskontinuerlig fase dispergeret i den kontinuerlige fase af kautsjukken gennem det punkt, hvor der ikke er nogen tydelig kontinuerlig eller diskontinuerlig fase i polymerisationsblandingen, til en kontinuerlig fase, som har kautsjukken dispergeret deri. Alternativt, under anvendelse af kontinuerlig polymerisationsteknik og en omrørt tankreaktor, sker faseomvending i det væsentlige straks efter tilsætningen af monomer/kautsjuk-opløsningen til resten af polymerisationsblandingen.

Enhver igangsætter, som er i stand til at tilvejebringe den ønskede podning af polymer på kautsjukken med den lille partikelstørrelse ved de anvendte polymerisationsbetingelser, kan hensigtsmæssigt anvendes som podefremmende igangsætnings-

middel til fremstilling af den kautsjukarmerede polymer. Effektiviteten af en igangsætter til at fremme polymer podning afhænger af polymerisationstemperaturen og koncentrationen af igangsætter og kautsjuk. Igangsættere, som tilstrækkeligt fremmer podning ved de ønskede polymerisationstemperaturer, er i almindelighed fri radikal igangsættere og kan let bestemmes af fagfolk. (Se f.eks. Kinetik der Radikalischen Propfung von Styrol auf Polybutadiene af J.P.Fischer i Bio Angewandte Makromolekulare Chemie, bind 33, nr. 485, 1973, side 35 - 74). Repræsentanter for sådanne igangsættere indbefatter peroxidigangsætterne såsom peresterne, f.eks. tert. butylperoxybenzoat og tert. butylperoxyacetat, dibenzoylperoxid, dilauroylperoxid, 1,1-bis-tert.butylperoxycyklohexan, 1,3-bis-tert.butylperoxy-3,3,5-trimethylcyklohexan, dicumylperoxid, fotoigangsætningsteknik og lignende. Foretrukne igangsættere, der giver høj podning, indbefatter dibenzoylperoxid, tert.butylperoxybenzoat, 1,1-bis-tert.butylperoxycyklohexan og tert.butylperoxyacetat. For at opnå det ønskelige høje niveau af polymer podning på de små kautsjukpartikler anvendes igangsætteren i reglen i forholdsvis høje koncentrationer. Sådanne koncentrationer afhænger af forskellige faktorer, herunder den konkret anvendte igangsætter, de ønskede niveauer af polymerpodning og betingelserne, hvorunder massepolymerisationen udføres. I den foretrukne fremgangsmåde til fremstilling af kautsjukarmerede polymere, som anvender en eller flere reaktorer med i hovedsagen lineær strømning eller reaktorer af propstrømningstypen, benyttes fra ca. 100 til 2.000, fortrinsvis fra 150 til 1.000 vægtdele igangsætter pr. million vægtdele monomer. Alternativt, hvis polymerisationen udføres på en kontinuerlig måde under anvendelse af en omrørt tankreaktor, hvor reaktorens indhold er i det væsentlige ensartet over det hele, benyttes fra 200 til 5.000 vægtdele poddefremmende igangsætter pr. million dele monomer.

Foruden den monomere, kautsjukken og den podefremmende igangsætter indeholder polymerisationsblandingen fortrinsvis det førnævnte plastificeringsmiddel eller smøremiddel og eventuelt, og fordelagtigt, reaktionsfortyndingsmiddel. Reaktionsfortyndingsmidler, der fortrinsvis anvendes, indbefatter normalt flydende, organiske materialer, som danner en opløsning med de polymeriserbare monomere og den polymere fremstillet deraf. Repræsentanter for sådanne organiske, flydende fortyndingsmidler indbefatter aromatiske og indifferent substituerede, aromatiske hydrocarboner såsom benzen, ethylbenzen, toluen, xylen og lignende, mattede eller indifferent substituerede, mattede alifatiske forbindelser, der har enten en ligekædet eller forgrenet kæde på 5 eller flere kulstofatomer såsom heptan, hexan, octan eller lignende, alicykliske eller indifferent substituerede, alicykliske hydrocarboner med 5 eller 6 kulstofatomer såsom cyklohexan og lignende. Foretrukne blandt sådanne organiske, flydende fortyndingsmidler, som anvendes ifølge opfindelsen, er de indifferent substituerede, aromatiske forbindelser, idet ethylbenzen og xylen er de mest foretrukne. Hvis der anvendes et reaktionsfortyndingsmiddel, benyttes det i almindelighed i en mængde fra 2 til 20 vægt%, beregnet på den samlede vægt af kautsjuk, monomer og fortyndingsmiddel.

Omend plastificeringsmidlet eller smøremidlet kan tilsættes på ethvert mellemliggende polymerisationstrin, er det hensigtsmæssigt at tilsætte det sammen med fødestrømmen af monomer/kautsjuk-opløsningen, og fødestrømmen indeholder med fordel op til 15, fortrinsvis fra 2 til 8 vægt% af plastificeringsmidlet eller smøremidlet, beregnet på den samlede vægt at monomer og kautsjuk.

Massepolymerisationsblandingen indeholder fortrinsvis andre materialer såsom en antioxidant (f.eks. alkylerede phenoler såsom di-tert.-butyl-p-cresol eller phosphiter såsom tris=

nonylphenylphosphit), et polymerisationshjælpemiddel, f.eks. kædeoverføringsmiddel, såsom en alkylmercaptan såsom n-dodecylmercaptan eller et formfrigørelsesmiddel, f.eks. zinkstearat. For at lette opnåelse af polymer podning på
5 kautsjukken med den lille partikelstørrelse, der har den mest ønskelige molekylvægt, benyttes kædeoverføringsmidlet, hvis det anvendes, i almindelighed i mængder, der ligger fra 0,01 til 0,5 vægt%, beregnet på den første kautsjuk/monomerblanding, og tilsættes kun til polymerisationsblandingen
10 efter faseomvending. Formfrigørelsesmidlet, hvis det anvendes, tilsættes i almindelighed fortrinsvis efter faseomvending.

Den temperatur, ved hvilken polymerisationen fortrinsvis udføres, afhænger af de konkrete komponenter, især den podede fremmende igangsætter, men vil i almindelighed variere fra
15 60 til 190°C.

Efter faseomvending og efter væsentlig størrelsesstabilisering af de højt podede kautsjukpartikler af lille størrelse bliver den polymere indeholdende kautsjukpartiklerne med
20 lille størrelse blandet med en anden kautsjukholdig blanding, og det kautsjukarmerede polymerprodukt, som har en kautsjuk med bimodal størrelsesfordeling, fremstilles.

Ved en metode til fremstilling af det kautsjukarmerede polymerprodukt bliver polymerisationen af den delvis polymeriserede blanding, som indeholder de højt podede kautsjukpartikler af lille størrelse, fuldendt og underkastet betingelser, som er tilstrækkelige til at tværbinde kautsjukken og fjerne eventuelt ureageret monomer. Derefter bliver dette polymerprodukt mekanisk blandet med de ønskede mængder af et andet
25 polymerprodukt indeholdende kautsjukpartiklerne af stor størrelse under betingelser til dannelse af det kautsjukarmerede
30

polymerprodukt, som har kautsjukpartikler af bimodal størrelsesfordeling fordelt deri.

Ved en anden metode til fremstilling af det kautsjukarmerede polymerprodukt bliver et delvis polymeriseret, aromatisk monovinyllidenforbindelse, som har
5 polymeriseret, aromatisk monovinyllidenforbindelse, som har kautsjuk med en større partikelstørrelse fordelt deri, blandt med et delvis polymeriseret af den polymeriserede, aromatiske monovinyllidenforbindelse, som har de højt podede kautsjukpartikler af mindre størrelse dispergeret deri. Polymerisation af den fremkomne blanding fuldendes derpå, og
10 blandingen underkastes så betingelser, der er tilstrækkelige til at tværbinde kautsjukken og fjerne resterende monomer.

Ved den foretrukne fremgangsmåde til fremstilling af det kautsjukarmerede polymerprodukt omfatter den anden kautsjukholdige blanding en opløsning af en eller flere polymeriserbare monomere af en aromatisk monovinyllidenforbindelse og kautsjuk. Denne anden kautsjuk/monomer-opløsning blandes med polymerisationsblandingen omfattende et delvis polymeriseret af en aromatisk monovinyllidenforbindelse, som har
15 de højt podede kautsjukpartikler af mindre størrelse dispergeret deri, og polymerisationen fuldendes derefter.

I almindelighed omfatter den anden monomer/kautsjuk-opløsning, som sættes til polymerisationsblandingen, med fordel kautsjukken, polymeriserbar(e) monomer eller monomere eller en
25 monomer/polymer-blanding og eventuelt andre komponenter såsom et reaktionsfortyndingsmiddel, polymerisationshjelpe midler, f.eks. igangsætter, og/eller kædeoverføringsmidler og lignende. Både kautsjukken og den eller de aromatiske monovinyllidenforbindelser kan være forskellige fra forbindelserne i den første kautsjukholdige blanding, men kautsjukken
30 og den eller de aromatiske monovinyllidenforbindelser er i

almindelighed de samme, som findes i det oprindeligt tilførte materiale. I almindelighed sættes den anden kautsjukopløsning til polymerisationsblandingen før polymerpodningen af kautsjukken i opløsning med den monomere. Alternativt kan kautsjukken podes delvis med polymer før dens tilsætning. Den grad, hvori den polymere forpodes, kan varieres inden for brede intervaller, idet den mest fordelagtige mængde polymerforpodning varierer med den givne monomer og kautsjuk, som anvendes, og de ønskelige egenskaber af slutproduktet.

Efter tilsætning af den anden opløsning af monomer og kautsjuk til polymerisationsblandingen dispergeres den tilsatte kautsjuk i den kontinuerlige polymerfase med den ønskede partikelstørrelse. Polymerisation fuldendes ved at underkaste blandingen forhøjede temperaturer, der i almindelighed ligger fra 100 til 190°C, og derefter underkaste blandingen betingelser, som er tilstrækkelige til at tværbinde kautsjukken og fjerne eventuel ureageret monomer.

Under anvendelse af enhver af de illustrerede udførelsesformer bliver tværbinding af kautsjukken i den polymeriserede monomer og fjernelse af de ureagerede monomere samt eventuelt reaktionsfortyndingsmiddel, hvis et sådant anvendes, og andre flygtige materialer med fordel udført under anvendelse af sædvanlig forflygtigelsesteknik, såsom indføring af polymerisationsblandingen i et kammer til fjernelse af flygtige stoffer, afdestillation af den monomere og andre flygtige stoffer ved forhøjede temperaturer, f.eks. fra 200 til 300°C, under vakuum og fjernelse af dem fra kammeret.

De følgende eksempler angives for at illustrere fordelene ved den foreliggende opfindelse og skal ikke forstås som begrænsende dens omfang. I eksemplerne er alle dele og procenter efter vægt, med mindre andet er anført.

EKSEMPEL 1.

En kautsjukarmeret polymer af styren omfattende en polystyren-
grundmasse med kautsjuk af bimodal partikelstørrelsesforde-
ling dispergeret deri fremstilles ved anvendelse af flere
propstrømningsreaktorer, i hovedsagen som beskrevet i ameri-
5 kansk patent nr. 2.727.884. Reaktorerne er forbundet i se-
rie, og hver reaktor er udstyret med en omrører med variabel
hastighed og organer til opvarmning og afkøling. Til toppen
af den første reaktor sættes kontinuerligt 85 dele af en
opløsning omfattende 7,2% af en lav cis-polybutadienkaut-
10 sjuk, forhandlet som Diene 55 NF-A af The Firestone Tire and
Rubber Co., 8,5% ethylbenzen, 4,5% raffineret mineralolie,
0,035% tert.butylperoxybenzoat, en podefremmende igangsætter
og resten styren. Polymerisationsbetingelserne reguleres
således, at efter faseomvending dispergeres højt podede kaut-
15 sjukpartikler med en ønskelig lille størrelse i en delvis
polymeriseret polymer af styren. Når indholdet af fast stof
af polymerisationsblandingen nærmer sig 50%, bliver 15 dele
af en anden kautsjukholdig blanding, der har samme sammensæt-
ning som den, der sættes til foroven i den første reaktor,
20 sat til polymerisationsblandingen. Et kædeoverføringsmiddel
af n-dodecylmercaptan (300 vægtdele pr. million vægtdele
af fødestrømmen), et formfrigørelsesmiddel og en antioxidant
sættes til polymerisationsblandingen efter faseomvending, men
før tilsætningen af den anden kautsjukholdige blanding. Ef-
25 ter tilsætningen af den anden blanding fortsættes polymeri-
sationen under sådanne betingelser, at den nylig tilsatte
kautsjuk bliver dispergeret i den polymere fase som kaut-
sjukpartikler, der har en ønskelig stor partikelstørrelse.
Polymerisation fortsættes så, indtil den ønskede omdannelse
30 af monomer til polymer er opnået. Den fremkomne blanding
udtømmes så fra bunden af den sidste reaktor og føres til

et forflygtigelsesapparat, hvori kautsjukken yderligere tværbindes, og resterende monomer og ethylbenzen fjernes fra polymerisationsblandingen og recirkuleres til polymerisationsprocessen. Denne kautsjukarmerede polystyren betegnes prøve nr. 1.

En kautsjukarmeret polystyren omfattende kautsjuk med bimodal partikelstørrelsesfordeling fremstilles ved anvendelse af den teknik, der er beskrevet til fremstilling af prøve nr. 1 med undtagelse af, at fødeopløsningen indeholdt 5% af en raffineret mineralolie og 0,04% af den podefremmende igangsætter og 500 vægtdele af et kædeoverføringsmiddel pr. million vægtdele af den anvendte fødestrøm. Desuden fandtes der ingen igangsætter i den anden kautsjukholdige blanding. Den således fremstillede kautsjukarmerede polystyren betegnes prøve nr. 2.

Sammenligningseksempel A.

En kautsjukarmeret polystyren, som har dispergerede kautsjukpartikler af en monomodal partikelstørrelse, fremstilles ved anvendelse af den i eksempel 1 beskrevne teknik med undtagelse af, at den første og den anden kautsjukholdige blanding sammenblandes, og den fremkomne blanding sættes til foroven i den første reaktor. Der foretages ingen senere tilsætning af kautsjuk. Den således fremstillede kautsjukarmerede polystyren betegnes prøve nr. A.

Sammenligningseksempel B.

En kautsjukarmeret polystyren med dispergerede kautsjukpartikler af en monomodal størrelsesfordeling fremstilles på

samme måde som til fremstilling af prøve nr. A med undtagelse af, at omrøringshastighederne reguleres således, at partikelstørrelsen af den dispergerede kautsjuk forøges. Den kautsjukarmerede polystyren fremstillet ved anvendelse af
5 denne teknik betegnes prøve nr. B.

Sammenligningseksempel C.

En kautsjukarmeret polystyren med kautsjukpartikler af bimodal partikelstørrelsesfordeling fremstilles ved anvendelse af den i eksempel 1 beskrevne teknik med undtagelse af,
10 at omrøringshastighederne reguleres således, at partikelstørrelsen af de store kautsjukpartikler reduceres tilstrækkeligt til, at det kautsjukarmerede produkt falder uden for rammerne af den foreliggende opfindelse. Den således fremstillede kautsjukarmerede polystyren betegnes prøve nr. C.
15 Selv om de gennemsnitlige fysiske egenskaber, der er anført i tabel I, viser, at produktet i dette sammenligningseksempel har en ønskelig balance mellem sejhed og glansegenskaber, var de målte slagstyrker uregelmæssige og varierede fra langt under den angivne værdi til noget over den angivne værdi.
20 di.

Sammenligningseksempel D.

En kautsjukarmeret polystyren med en kautsjuk af bimodal partikelstørrelsesfordeling dispergeret i en kontinuerlig polystyregrundmasse fremstilles ved anvendelse af teknikken
25 i eksempel 1 med undtagelse af, at omrøringen reguleres således, at størrelsen af de små kautsjukpartikler forøges tilstrækkeligt til, at polystyrenproduktet falder uden for opfindelsens rammer. Den således fremstillede kautsjukarmere-

de polystyren betegnes prøve nr. D.

5 Partikelstørrelsen af den disperse kautsjukfase, den samlede
mængde podning på både de store og de små kautsjukpartikler,
mængderne af podning på de små kautsjukpartikler, izod-
slagstyrken, glansen og forlængelsen ved brud af prøve nr. 1,
2 og A - D måles. Resultaterne af disse målinger er anført
i følgende tabel.

TABEL I.

Prøve nr.	Dispers kautsjukfase (1)				Total kautsjuk, %	Podning (2)		Izod-slag- styrke (3)		Glans, % (4)	Forlængelse ved brud, % (5)
	Lille størrelse		Stor størrelse	Total partikel		Lille kautsjuk- partikel	J/m	N			
	RPS	%							RPS		
1	1,0	85	6,5	15	8,5	1,37	1,51	117	13,7	75	40
2	1,0	85	6,0	15	8,5	1,54	1,71	134	15,8	75	30
A x)	1,0	100	-	-	8,5	1,51	-	117	13,7	85	14
B x)	2,2	100	-	-	8,5	1,55	-	171	20,1	35	20
C x)	1,0	85	3,0	15	8,5	1,38	1,51	112	13,2	80	20
D x)	2,2	85	6,5	15	8,5	1,40	1,55	160	18,8	25	40

x) Ikke et eksempel ifølge opfindelsen.

(1) Den disperse kautsjukfase karakteriseres ved partikelstørrelse, total % kautsjuk i produktet og % af den totale kautsjuk, som har den lille og den store partikelstørrelse. RPS refererer til gennemsnitpartikelstørrelse efter rumfang af kautsjukpartiklerne i mikrometer, % refererer til vægt% af den totale kautsjuk, som har en mindre eller større partikelstørrelse, og den samlede vægt af kautsjuk i den kautsjukarmerede polymer, beregnet på totalvægten af produktet. Kautsjukstørrelsen bestemmes ved anvendelse af en i handelen værende partikelstørrelse-analysator (f.eks. en Coulter tæller) suppleret efter behov med visuel fasekontrastmikroskopi.

(2) Total podning er den totale mængde polymerkæder podet på en eller flere kautsjukkæder (både store og små kautsjukpartikler) og måles ved anvendelse af ekstraktion med koldt opløsningsmiddel. Konkret ekstraheres polystyrenen fra den kautsjukarmerede polymer ved først at anvende et opløsningsmiddel af 80 dele acetone og 20 dele cyklohexan. Efter fraskillelse af den opløste poly-

TABEL I (forts.)

styren gentages ekstraktionen under anvendelse af et opløsningsmiddel af 50 dele acetone og 50 dele methylethylketon. Sidstnævnte ekstraktion gentages endnu en gang på den uopløste remanens. Den uopløste prøve tørres og vejes (vægt A). Vægten er den totale vægt af kautsjuk og podet polymer. Mængden af kautsjuk bestemmes ved en fremgangsmåde, der indebærer reaktion af de ethyleniske bindinger i den polymeriserede butadien i produktet med jodmonochlorid, idet mængden af kautsjuk (vægt B) bestemmes under anvendelse af et overskud af jodmonochlorid ved tilbagetitrering af det ureagerede monochlorid med en opløsning af natriumthiosulfat, og

$$\text{podning} = \frac{\text{vægt A} - \text{vægt B}}{\text{vægt B}}$$

polymer podet på kautsjukpartiklerne med den lille størrelse bestemmes ved anvendelse af en lignende teknik på en kautsjukammeret polystyren, der omfatter kautsjukpartiklerne med den lille størrelse. Til eksempel 1 fremstilles en kautsjukammeret polymer ved anvendelse af den teknik, der blev anvendt til fremstilling af prøve nr. 1 med undtagelse af, at 100 dele af kautsjuk/monomer-opløsningen sættes til foroven i den første reaktor, og ingen yderligere kautsjuk tilsættes til polymerisationsblandingen (d.v.s. eksempel A).

- (3) Izod-slagstyrken er izod-kærslagstyrken udtrykt i joule/meter (J/m), målt på prøvestykker i grundtilstanden, fremstillet ved anvendelse af de metoder, der er beskrevet i international standard 2897/2 og de deri angivne prøvemeter, hvor N er forholdet mellem izod-slagstyrke udtrykt i J/m og vægtprocenten af polymeriseret butadien i kautsjukken.

TABEL I (forts.)

- (4) Glansen måles ved anvendelse af ASTM Test Method D 523-80, 60°, på en prøve, der har dimensionerne 10 cm x 10 cm x 2 mm, som er blevet sprøjttestøbt ved en formtemperatur på 40°C og en smeltetemperatur på 215°C. Den anvendte form er en form med glat overflade, som har en ruhedsfaktor på 0,02. For at fremstille prøvestykket bliver den kautsjukarerede polymer indsprøjtet med et indsprøjtningstryk, som forøges, indtil der fremkommer en lynstøbning, og det reduceres så til et sådant tryk, at der ikke fremkommer noget overskudsmateriale (lynstøbning). Injektionstrykket på dette punkt anvendes. Glansen måles 3,5 cm fra den side af prøven, som er modsat indsprøjtningspunktet, i midten af prøvens bredde.
- (5) Forlængelsen bestemmes på prøvestykker i grundtilstanden fremstillet ved anvendelse af den teknik, der er beskrevet i international standard 2897/2 og de deri angivne prøvemethoder.

Som påvist med dataene i foregående tabel, opnås balancen mellem egenskaberne kun, når de højt podede kautsjukpartikler med lille størrelse og kautsjukpartiklerne med stor størrelse er inden for de partikelstørrelser, som angives i den foreliggende opfindelse. Hvis specielt partikelstørrelsen af den store kautsjukpartikel bliver for lille, falder forlængelsen ved brud af den kautsjukarmerede polymer til et uacceptabelt niveau. Alternativt, hvis kautsjukpartikelstørrelsen af de små partikler bliver for stor, reduceres glansen til et uacceptabelt niveau. Desuden viser resultaterne i tabellen, at den lille kautsjukpartikelstørrelse må været højt podet. De kautsjukarmerede polymere fremstillet med en dispergeret kautsjukfase med monomodal partikelstørrelse viser sig ikke at have den ønskede balance mellem sejhed og glans. Smeltestrømningshastighederne af prøve nr. 1 og 2, målt ved anvendelse af den prøvemåde, der betegnes ASTM D-1238, betingelse G (200°C, 5.000 g belastning), varierer fra 7 til 9 g pr. 10 minutter.

EKSEMPEL 2.

En kautsjukarmeret polymer af styren omfattende en polystyren-grundmasse med kautsjuk af bimodal partikelstørrelsesfordeling dispergeret deri fremstilles ved anvendelse af den teknik, der blev anvendt til fremstilling af prøve nr. 1 i eksempel 1 med undtagelse af, at den første kautsjuk/monomerblanding indeholder 0,02% 1,1-bis-tert.butylperoxy cyclohexan, en podefremmende igangsætter, i stedet for det tertiære butylperoxybenzoat og 5% af en raffineret mineralolie. Når polymerisationsblandingen når ca. 35% fast stof, recirkuleres 30% af den delvis polymeriserede blanding, som indeholder højt podet kautsjuk, og kombineres med den første fødeblanding af kautsjuk og monomer.

Det fremkomne kautsjukarmerede polymerprodukt har en bimodal partikelstørrelsesfordeling med gennemsnitspartikelstørrelser efter rumfang på 1,0 og 6,0 mikrometer og et totalt podeindhold på de små partikler på mindst 1,3 gange vægten af kautsjukken i de små partikler. Det udviser en glans på 79% og en izod-slagstyrke på 121 J/m, hvilket er ca. 14 gange procenten af kautsjuk indeholdt i produktet, og en forlængelse på 21%.

Under anvendelse af en recirkuleringsgrad på 50% blev lignende egenskaber opnået i det fremkomne kautsjukarmerede polymerprodukt.

EKSEMPEL 3.

Under anvendelse af fremgangsmåden i eksempel 1 fremstilles en kautsjukarmeret polymer af styren omfattende en polystyrengrundmasse med kautsjuk af bimodal partikelstørrelsesfordeling dispergeret deri ved at anvende den teknik, der blev benyttet i eksempel 1 med undtagelse af, at den første kautsjuk/monomer-blanding indeholder 0,02% 1,1-bis-tert.butylperoxycyklohexan. En podefremmende igangsætter, i stedet for det tertiære butylperoxybenzoet, og 2,5% af en raffineret mineralolie og ingen podefremmende igangsætter inkluderes i den anden kautsjukholdige blanding. Det fremkomne kautsjukarmerede polymerprodukt har en bimodal partikelstørrelsesfordeling med gennemsnitspartikelstørrelser efter rumfang på 1,0 og 6,0 mikrometer og et totalt podeindhold på de små partikler på mindst 1,3 gange vægten af kautsjuk i de små partikler. Det udviser en glans på 84% og en izod-slagstyrke på 92 J/m, hvilket er ca. 11 gange procenten af kautsjuk indeholdt i produktet, og en forlængelse på 27%. Smeltestrømningshastigheden er 4,5 g pr. 10 minutter.

EKSEMPEL 4.

En kautsjukarmeret polymer af styren omfattende en poly= styrengrundmasse med kautsjuk af bimodal partikelstørrelsesfordeling dispergeret deri fremstilles ved anvendelse af samme teknik som anvendt i eksempel 3 med undtagelse af, at

5 kautsjukken anvendt til fremstilling af de store og små kautsjukpartikler er en lav-cis polybutadienkautsjuk, forhandlet som Diene 35 NF-A af The Firestone Tire and Rubber Co. Det fremkomne kautsjukarmerede polymerprodukt har en bimodal partikelstørrelsesfordeling med gennemsnitspartikelstørrelser

10 efter rumfang på 1,0 og 6,0 mikrometer og et totalt podeindhold på de små partikler på mindst 1,3 gange vægten af kautsjuk i de små partikler. Det udviser en glans på 80%, en izod-slagstyrke på 92 J/m, hvilket også er ca. 11 gange procenten af kautsjuk indeholdt i produktet, og en forlængelse

15 på 38%. Smeltestrømningshastigheden er 6 g pr. 10 minutter.

EKSEMPEL 5.

Under anvendelse af samme teknik som i eksempel 3 fremstilles en kautsjukarmeret polymer af styren omfattende en polystyrengrundmasse med kautsjuk af bimodal partikelstørrelsesfordeling dispergeret deri, dog med den undtagelse, at blandingerne af kautsjuk og monomer indeholder 6,1% kautsjuk (Diene 55). Det fremkomne kautsjukarmerede polymerprodukt in-

20 deholder 7 vægt% kautsjuk (85% af kautsjukken har en gennemsnitspartikelstørrelse på 1 mikrometer, og 15% af kautsjukken har en gennemsnitspartikelstørrelse på 6 mikrometer) med et

25 podeindhold på den lille partikel på mindst 1,3 gange vægten af kautsjukken i de små partikler. Det udviser en glans på

85%, en izod-slagstyrke på 80 J/m, hvilket er ca. 11 gange procenten af kautjuk indeholdt i produktet, og en forlængelse på 44%. Smeltestrømningshastigheden er 4,8 g pr. 10 minutter.

5 EKSEMPEL 6.

Der fremstilles en kautsjukarmeret polymer af styren omfattende en polystyren-grundmasse med kautsjuk bimodalt dispergeret deri ved at anvende 1,1-bis-tert.butylperoxycyklohexan. Grundmassen fremstilles med kautsjukken (Diene 55) omfattende 5,4% af det kautsjukarmerede produkt og med 74% af kautsjukken med en gennemsnitspartikelstørrelse på 1 mikrometer, idet mængden af polymerblanding podet derpå er mindst 1,3 gange vægten af kautsjuk i partiklerne, og 26% af kautsjukken har en gennemsnitspartikelstørrelse på 6 mikrometer.

10

15 Produktet indeholder endvidere 3,4% mineralolie . Det fremkomne kautsjukarmerede polymerprodukt udviser en glans på 74%, en izod-slagstyrke på 81 J/m, hvilket er ca. 15 gange mængden af kautsjuk indeholdt i produktet, og en forlængelse på 40%.

P a t e n t k r a v .

1. Kautsjukarmeret polymer omfattende en polymer afledt af en eller flere polymeriserbare, aromatiske monovinylidenforbindelser, som har adskilte podede kautsjukpartikler med en bimodal partikelstørrelsesfordeling dispergeret i polymeren, k e n d e t e g n e t ved, at fra 70 til 95 vægt% af den totale mængde kautsjuk findes i partikler, som har en gennemsnitsdiameter efter rumfang fra 0,5 til 1,5 mikrometer, og fra 5 til 30 vægt% af den totale vægt af kautsjuk findes i partikler, som har en gennemsnitsdiameter efter rumfang fra 4 til 10 mikrometer, og den totale mængde polymer podet på kautsjukken med den lille partikelstørrelse er mindst 1,3 gange vægten af kautsjuk i de små partikler.
2. Kautsjukarmeret polymer ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at kautsjukken er en homo- eller copolymer af 1,3-butadien, og den aromatiske monovinylidenforbindelse er styren.
3. Kautsjukarmeret polymer ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at partikelstørrelserne af kautsjukken, mængden af hver partikelstørrelse og polymerpodningen er således, at den kautsjukarmerede polymer udviser en forlængelse på mindst 18%, en glans på mindst 70% og en slagstyrke, udtrykt som joule/meter, på mindst 10 gange procenten af polymeriseret butadien i den kautsjukarmerede polymer.
4. Kautsjukarmeret polymer ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at partikelstørrelserne af kautsjukken, mængden af hver partikelstørrelse og polymerpodningen er således, at den kautsjukarmerede polymer udviser en forlængelse på mindst

25%, en glans på mindst 80% og en slagstyrke, udtrykt som joule/meter, på mindst 12 gange procenten af polymeriseret butadien i den kautsjukarmerede polymer.

5 5. Kautsjukarmeret polymer ifølge krav 2, k e n d e t e g -
n e t ved, at partikelstørrelserne af kautsjukken, mængden
af hver partikelstørrelse og polymerpodningen er således,
at den kautsjukarmerede polymer udviser en forlængelse på
mindst 25%, en glans på mindst 60% og en slagstyrke, ud-
trykt som joule/meter, på mindst 16 gange procenten af poly-
10 meriseret butadien i den kautsjukarmerede polymer.

6. Kautsjukarmeret polymer ifølge krav 2, k e n d e t e g -
n e t ved, at partikelstørrelserne af kautsjukken, mængden
af hver partikelstørrelse og polymerpodningen er således,
at den kautsjukarmerede polymer udviser en forlængelse på
15 mindst 25%, en glans på mindst 90% og en slagstyrke, ud-
trykt som joule/meter, på mindst 10 gange procenten af poly-
meriseret butadien i den kautsjukarmerede polymer.

7. Kautsjukarmeret polymer ifølge krav 2, k e n d e t e g -
n e t ved, at den kautsjukarmerede polymer omfatter fra
20 5 til 10 vægt% kautsjuk, beregnet på den samlede vægt af
den kautsjukarmerede polymer, gennemsnitsdiameteren efter
rumfang af fra 80 til 90 vægt% af kautsjukken er fra 0,6
til 1,2 mikrometer, gennemsnitsdiameteren efter rumfang af
fra 10 til 20 vægt% af kautsjukken er fra 4 til 8 mikrometer,
25 hvorhos den kautsjukarmerede polymer yderligere omfatter
fra 1 til 7 vægt% mineralolie, hvilken vægtprocent er be-
regnet på vægten af den kautsjukarmerede polymer.

8. Kautsjukarmeret polymer, k e n d e t e g n e t ved,
at den omfatter en polymer afledt af en eller flere polyme-
30 riserbare, aromatiske monovinyllidenforbindelser, som har ad-

skilte podede kautsjukpartikler af en homopolymer eller copolymer af 1,3-butadien dispergeret i den polymere, hvor fra 70 til 95% af den totale mængde kautsjuk findes i partikler, som har en gennemsnitsdiameter efter rumfang fra 0,5 til 1,5 mikrometer, og fra 5 til 30 vægt% af den totale vægt af kautsjuk findes i partikler, som har en gennemsnitsdiameter efter rumfang på fra 4 til 10 mikrometer, og den totale mængde polymer podet på den totale mængde kautsjuk med både stor og lille partikelstørrelse er mindst 1,3 gange vægten af kautsjukken i partiklerne og er fordelt mellem kautsjukken med stor og lille partikelstørrelse, således at glansen af den kautsjukarmerede polymer er mindst 70%, forlængelsener mindst 18%, izod-slagstyrken, målt i joule pr. meter (J/m) er mindst 10 gange procenten af butadien i kautsjukken, og smeltestrømningsindekset er 3 - 12 g/10 minutter, bestemt ved metoden ASTM D-1238, betingelse G.

9. Fremgangsmåde til fremstilling af en kautsjukarmeret polymer af en eller flere aromatiske monovinylidenforbindelser, som har kautsjuk med to forskellige partikelstørrelser fordelt i den aromatiske polymergrundmasse, kendt ~~e g n e t~~ ved massepolymerisering af en førsteblanding omfattende en opløsning af en eller flere polymeriserbare, aromatiske monovinylidenforbindelser og en kautsjuk i nærværelse af en igangsætter, som fremmer polymerpodning på kautsjukken, og ved betingelser tilstrækkelige til at danne en kontinuerlig fase indeholdende polymer af aromatisk monovinylidenforbindelse og adskilte partikler af højt podede kautsjukpartikler med en gennemsnitsdiameter efter rumfang på fra 0,5 til 1,5 mikrometer, derefter blanding med en anden kautsjukholdig blanding, hvilken kautsjuk kan være den samme eller en anden end kautsjukken i den første blanding, med polymerisationsblandingen ved betingelser, således at de tidligere dannede kautsjukpartikler forbliver dispergeret i den kontinuerlige polymerfase, hvorhos den nylig tilsatte

kautsjuk omfatter fra 5 til 30 vægt% af kautsjukken af den første og anden kautsjuk/monomer-opløsning og dispergeres som adskilte partikler med en gennemsnitsdiameter efter rumfang på fra 4 til 10 mikrometer.

- 5 10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at kautsjukken i den anden kautsjukholdige blanding er forud podet før tilsætningen af den anden blanding til polymerisationsblandingen.
- 10 11. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at polymerisationen udføres under anvendelse af kontinuerlig massepolymerisationsteknik, og den første blanding, før blandingen med den anden kautsjukholdige blanding, polymeriseres ved betingelser tilstrækkelige til at danne en
- 15 aromatisk monovinyllidenforbindelse med de højt podede kautsjukpartikler af den ønskede størrelse fordelt deri, og den anden kautsjukholdige blanding omfatter en opløsning af kautsjuk og en eller flere polymeriserbare, aromatiske monovinyllidenforbindelser, og at polymerisationen, efter blanding
- 20 af den første og den anden blanding, derpå fuldendes, og polymerisationsblandingen underkastes betingelser tilstrækkelige til at fjerne de ureagerede monomere og til at tværbinde kautsjukken.
- 25 12. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at, før blanding med den anden kautsjukholdige blanding, polymeriseres den første blanding ved betingelser tilstrækkelige til at danne en kontinuerlig fase omfattende et delvis polymerisat af den aromatiske monovinyllidenforbindelse med de højt podede kautsjukpartikler af den ønskede størrelse
- 30 dispergeret deri, og den anden kautsjukholdige blanding polymeriseres ved betingelser tilstrækkelige til at danne en

5 kontinuerlig fase omfattende et delvis polymerisat af en eller flere aromatiske monovinyllidenforbindelser med kautsjukpartikler af den ønskede størrelse dispergeret deri, og polymerisationen, efter blanding af den første og den anden blanding, derpå fuldendes, og polymerisationsblandingen underkastes betingelser tilstrækkelige til at fjerne de ureagerede monomere og til at tværbinde kautsjukken.