

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET  
KØBENHAVN



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **151815 B**

(61) Tillæg til patentnr.: 144824

(21) Patentansøgning nr.: 5664/75

(51) Int.Cl.<sup>4</sup> **C 08 F 279/02**

(22) Indleveringsdag: 12 dec 1975

**C 08 F 220/44**

(41) Alm. tilgængelig: 22 aug 1976

(44) Fremlagt: 04 jan 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 21 feb 1975 US 551773

(71) Ansøger: **THE \*STANDARD OIL COMPANY; Midland Building; Cleveland; Ohio 44115, US**

(72) Opfinder: **George Su-Hsiang \*Li; US, Gerald Paul \*Coffey; US**

(74) Fuldmægtig: **Firmaet Chas. Hude**

(54) **Termoplastisk acrylnitrilcopolymer samt fremgangsmåde til fremstilling heraf**

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3586737, 3775518, 3819762

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10

Patent nr. 144.824 angår en termoplastisk acrylnitrilcopolymer med høj resistens over for opløsningsmidler og lav permeabilitet over for gasarter og dampe til brug ved fremstilling af blandt andet emballeringsmateriale, og det ejendommelige ifølge patentet er, at den er fremstillet ved polymerisation af (A) fra 50 til 90 vægt% acrylnitril og (B) fra 10 til 50 vægt% inden og/eller kumaron. Hovedpatentet angår desuden en fremgangsmåde til fremstilling af en copolymer, som nævnt ovenfor, og det ejendommelige ifølge hovedpatentet er at (A) fra 50 til 90 vægt% acrylnitril og (B) fra 10 til 50 vægt% inden og/eller kumaron copolymeriseres i vandig emulsion med en fri radikal igangsætter i hovedsagen i fravær af molekylær oxygen.

Den foreliggende opfindelsen angår en termoplastisk acrylnitrilcopolymer ifølge patent nr. 144.824 med den ændring, at den er opnået ved copolymerisation af 100 vægtdele af

(A) fra 50 til 90 vægt% acrylnitril og

(B) fra 10 til 50 vægt% inden og/eller kumaron i nærværelse af fra 1 til 40 vægtdele af

(C) en gummiagtig polymer af mindst 50 vægt% butadien eller isopren, og indtil 50 vægt% af mindst én comonomer valgt blandt styren, acrylonitril og ethylacetat. Opfindelsen angår endvidere fremgangsmåden ifølge patent nr. 144.824 med den ændring, at den omfatter polymerisation i vandig emulsion med fri-radikal-initiering ved en temperatur i intervallet fra 0 til 100°C af 100 vægtdele af

(A) fra 50 til 90 vægt% acrylnitril, og

(B) fra 10 til 50 vægt% inden og/eller kumaron, i nærværelse af fra 1 til 40 vægtdele af

(C) en gummiagtig polymer af mindst 50 vægt% butadien eller isopren, og indtil 50 vægt% af mindst én comonomer valgt blandt styren, acrylonitril og ethylacrylat,

hvor i hele mængden af eller en del af (A) og en del af (B) forefindes, når polymerisationsreaktionen initieres, og den

resterende mængde af (B) eller (A) plus (B) tilsættes kontinuerligt eller i form af trinvis voksende portioner under polymerisationen.

5 Den foreliggende opfindelse angår således en forbedring af den i dansk patent nr. 144.824 beskrevne opfindelse.

De konjugerede dienmonomere, som er nyttige i forbindelse med den foreliggende opfindelse, er som nævnt butadien og isopren på grund af deres lettilgængelighed og deres fremragende copolymerisationsegenskaber.

10 Inden (1-H-inden) og kumaron (2,3-benzofuran) og blandinger heraf er egnede som monomere i forbindelse med den foreliggende opfindelse. Inden foretrækkes.

15 De polymere materialer ifølge den foreliggende opfindelsen kan fremstilles ved hjælp af enhver af de almindeligt kendte metoder til polymerisation, hvorunder massepolymerisation, opløsningspolymerisation og emulsions- eller suspensionspolymerisation ved chargevis, kontinuerlig eller periodisk tilbagevendende tilsætning af de monomere og andre komponenter. Den foretrukne metode er ifølge opfindelsen emulsionspolymerisation.

25 De gummiagtige polymere ifølge den foreliggende opfindelse er homopolymere af de konjugerede dienmonomere, som er nævnt ovenfor, såvel som copolymere af disse diener og en anden monomerkomponent, såsom acrylonitril, styren, ethylacetat og blandinger deraf, hvori der indgår mindst 50 vægt%, beregnet på basis af den samlede mængde monomere, af den konjugerede dienmonomer.

30 Den foreliggende opfindelse kan mere specielt illustreres ved polymerisation af en blanding af acrylonitril og inden i nærværelse af en præformet copolymer af butadien-1,3 og acrylonitril til fremstilling af et produkt med fremragende slagstyrke, usædvanlig god uigennemtrængelighed for gasser og dampe og forbedret ASTM-varme-kastningstemperatur. Acrylonitril-indenmonomerkomponenten bør endnu bedre indeholde 60-90 vægt% acrylonitril og 10-40 vægt% inden. En generelt acceptabel

slagstyrke til de fleste anvendelser er en Izod kærslagstyrke på 0,028 m·kg pr. cm kær eller højere kærslagstyrke.

5 Den foretrukne gummiagtige copolymer af butadien-1,3 og acrylonitril indeholder fortrinsvis over 50 vægt% butadien ialt, beregnet på den samlede vægtmængde forenet butadien og acrylonitril. Den gummiagtige copolymer af butadien og acrylonitril bør fortrinsvis indeholde fra 50 til 90 vægt% og bedst fra 60 til 80 vægt% polymeriseret butadien.

10 Ved polymerisationen anvendes fra 1 til 40 og fortrinsvis fra 1 til 20 dele af den gummiagtige dienpolymer per 100 dele acrylonitril og inden i forening. Det har almindeligvis vist sig, at når den relative mængde af den gummiagtige dienpolymer forøges i det polymere slutprodukt, vokser slagstyrken, og  
15 gas- og dampbarriereegenskaberne falder noget. Det foretrækkes i almindelighed at anvende en sådan mængde gummiagtig dienpolymer, som netop er tilstrækkelig til at give det polymere produkt den ønskede slagstyrke, og at bevare de optimale gas- og dampbarriereegenskaber i det polymere produkt.

20 De hidtil ukendte polymere produkter ifølge den foreliggende opfindelse er let bearbejdelige, termoplastiske materialer, der kan termoformes til en lang række nyttige genstande ved hjælp af de sædvanlige metoder, som anvendes i forbindelse med  
25 kendte termoplastiske polymere materialer, såsom ekstrusion, valsning, støbning, trækning, blæsning, etc. De polymere produkter ifølge opfindelsen har fremragende opløsningsmiddelmodstandsdygtighed, og deres slagstyrke og lave permeabilitet over for gasser og dampe gør dem nyttige i emballageindustrien, og de er særligt velegnede til fremstillingen af flasker,  
30 folier og andre typer af beholdere til flydende og faste produkter.

I de følgende eksempler, som tjener til belysning af opfindelsen, er mængderne af bestanddelene angivet som vægtdele,  
35 med mindre andet er anført.

EKSEMPEL 1

(A) Der blev fremstillet en harpiks af følgende bestanddele:

|    | <u>Bestanddel</u>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | <u>Dele</u> |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 5  | Vand                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 233         |
|    | Gafac RE-610 *                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 2           |
|    | Acrylonitril                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 70          |
|    | Inden                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 30          |
| 10 | Limonendimercaptan                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 0,6         |
|    | 70/30 butadien/acrylonitril-gummilatex (tørstofbasis)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 15          |
|    | Kaliumpersulfat                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 0,28        |
| 15 | * En blanding af $R-O-(CH_2CH_2O)_nPO_3M_2$ og $[R-O-(CH_2CH_2O)_n]_2PO_2M$ , hvori n er et tal fra 1 til 40, R er en alkyl- eller alkarylgruppe og fortrinsvis en nonylphenylgruppe, og M er hydrogen, ammoniak eller et alkalimetal, hvilket produkt sælges af GAF Corporation.                                                                                           |             |
| 20 | 1) Første trin.- En emulsion af 70 dele acrylonitril, 17,5 dele inden, 15 dele (tørstofbasis) af gummilatexen og 0,1 del limonendimercaptan i 225 dele vand med 2 dele Gafac RE-610 blev opvarmet i alt væsentligt under nærværelse af molekylært oxygen til 60°C under omrøring. Polymerisationen blev derpå                                                               |             |
| 25 | initieret ved tilsætningen af 0,1 del kaliumpersulfat, og polymerisationen fik lov til at forløbe under disse betingelser i ca. 6 timer.                                                                                                                                                                                                                                    |             |
| 30 | 2) Andet trin.- Den i første trin opnåede blanding blev opvarmet til 70°C, og en blanding af 0,2 dele kaliumpersulfat i 8 dele vand blev tilsat i seks portioner i løbet af et tidsrum på 5 timer, medens de resterende 12,5 dele inden og 0,5 dele limonendimercaptan blev tilsat langsomt i løbet af det samme tidsrum. Den resulterende latex blev koaguleret og tørret. |             |
| 35 | Harpiksen blev opnået i et udbytte på 88% og viste sig at have følgende egenskaber:                                                                                                                                                                                                                                                                                         |             |

|                                                             |                          |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------|
| ASTM varmedeformationstemperatur (18,6 kp/cm <sup>2</sup> ) | 101°C                    |
| Izod kærslagstyrke                                          | 0,065 m·kg<br>per cm kær |
| Brabender vridningsmoment ved 230°C                         | 2400 meter gram          |

5

(B) Der blev i dette eksempel anvendt de samme bestanddele og mængder som beskrevet under (A). Bestanddelene, bortset fra kaliumpersulfatet, blev tilført chargevis og bragt op på 60°C under omrøring i alt væsentligt uden nærværelse af molekylært oxygen, hvorefter kaliumpersulfatet blev tilsat, og polymerisationen fik lov til at forløbe under disse betingelser i 16 timer. Den resulterende latex blev koaguleret, og harpiksen blev tørret, hvilket gav et udbytte på 66%. Harpiksen viste sig at have følgende egenskaber:

10

15

|                                                             |                          |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------|
| ASTM varmedeformationstemperatur (18,6 kp/cm <sup>2</sup> ) | 108°C                    |
| Izod kærslagstyrke                                          | 0,006 m·kg<br>per cm kær |
| Brabender vridningsmoment ved 230°C                         | 800-900 meter gram       |

20

EKSEMPEL 2

Der blev fremstillet en harpiks af følgende bestanddele:

25

| <u>Bestanddel</u>            | <u>Dele</u> |
|------------------------------|-------------|
| Vand                         | 262         |
| Gafac RE-610                 | 2,25        |
| Acrylonitril                 | 70          |
| Inden                        | 30          |
| Limonendimercaptan           | 0,75        |
| 70/30 butadien/acrylonitril- |             |
| gummilatex (tørstofbasis)    | 15          |
| Azobisisobutyronitril        | 0,45        |

30

35

En emulsion af 70 dele acrylonitril, 5 dele inden, 15 dele gummi og 0,25 dele limonendimercaptan i 262 dele vand og 2,25 dele Gafac RE-610 blev opvarmet under omrøring under en nitrogenatmosfære til 70°C. Polymerisationen blev derpå initieret med 0,1 del azobisisobutyronitril. Den resterende mængden in-

den (25 dele) og limonendimercaptan (0,5 dele) blev tilsat kontinuerligt i løbet af en 9 timers polymerisationsperiode, og i løbet af dette tidsrum blev der i syv portioner tilsat yderligere azobisisobutyronitril (0,35 dele). De samlede polymerisationsbetingelser var 9 timer ved 70°C. Latexen blev derpå koaguleret, og den tørrede harpiks viste sig at have følgende egenskaber:

|    |                                                             |                          |
|----|-------------------------------------------------------------|--------------------------|
|    | ASTM varmedeformationstemperatur (18,6 kp/cm <sup>2</sup> ) | 84°C                     |
| 10 | Izod kærslagstyrke                                          | 0,093 m·kg<br>per cm kær |
|    | Brabender vridningsmoment                                   | 2200 meter gram          |

### EKSEMPEL 3

15 Der blev fremstillet en harpiks af følgende bestanddele:

|    | <u>Bestanddel</u>                                     | <u>Dele</u> |
|----|-------------------------------------------------------|-------------|
|    | Vand                                                  | 232         |
| 20 | Gafac RE-610                                          | 3           |
|    | Acrylonitril                                          | 70          |
|    | Inden                                                 | 30          |
|    | Limonendimercaptan                                    | 0,75        |
|    | 70/30 butadien/acrylonitril-gummilatex (tørstofbasis) | 15          |
| 25 | Azobisisobutyronitril                                 | 0,2         |
|    | Kaliumpersulfat                                       | 0,175       |

En emulsion af 70 dele acrylonitril, 6,51 dele inden, 15 dele gummi og 0,25 dele limonendimercaptan i 232 dele vand og 2 dele Gafac RE-610 blev opvarmet til 65°C under omrøring under nitrogen og blev derpå initieret ved at sætte 0,1 del azobisisobutyronitril til polymerisationsblandingen. En opløsning af 23,49 dele inden og 0,5 dele limonendimercaptan blev tilsat til polymerisationsblandingen i løbet af en 8 timers periode. Reaktionsblandingen blev også i denne periode behandlet med 0,1 del azobisisobutyronitril, da der var gået 1 time, og 0,175 dele kaliumpersulfat i syv lige store dele fra der var gået 2½ time til 6 timer efter den første reaktions start. Den

resulterende latex blev koaguleret, og harpiksen blev tørret og viste sig at have følgende egenskaber:

|   |                                                             |                                               |
|---|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|   | ASTM varmedeformationstemperatur ( $18,6 \text{ kp/cm}^2$ ) | $98^\circ\text{C}$                            |
| 5 | Izod kærslagstyrke                                          | $0,068 \text{ m}\cdot\text{kg}$<br>per cm kær |
|   | Brabender vridningsmoment                                   | 3100 meter gram                               |

#### EKSEMPEL 4

10 Der blev fremstillet en harpiks af følgende bestanddele:

|    | <u>Bestanddel</u>            | <u>Dele</u> |
|----|------------------------------|-------------|
|    | Vand                         | 233         |
|    | Gafac RE-610                 | 2           |
| 15 | Acrylonitril                 | 70          |
|    | Inden                        | 30          |
|    | Limonendimercaptan           | 0,6         |
|    | 65/35 butadien/acrylonitril- |             |
|    | gummilatex (tørstofbasis)    | 15          |
| 20 | Kaliumpersulfat              | 0,3         |

25 1) Første trin.- En emulsion af 70 dele acrylonitril, 17,5 dele inden, 15 dele gummi i latexform, 0,15 dele limonendimercaptan og 2 dele Gafac RE-610 blev opvarmet under omrøring under nitrogen til  $60^\circ\text{C}$ . Reaktionen blev derpå initieret ved tilsætning af 0,1 del kaliumpersulfat, og polymerisationen blev fortsat i 6 timer under disse betingelser.

30 2) Andet trin.- Reaktionsblandingen fra første trin blev bragt op på  $70^\circ\text{C}$ , og hertil blev sat en opløsning af 0,2 dele kaliumpersulfat i 8 dele vand i seks portioner i løbet af 6 timer, og den resterende mængde inden og limonendimercaptan blev tilsat i to portioner (8 dele inden plus 0,25 dele limonendimercaptan 1,4 timer efter, 4,5 dele inden plus 0,2 dele limonendimercaptan 4 timer efter). Polymerisationsreaktionen blev  
35 fortsat i 6 timer ved  $70^\circ\text{C}$ . Den resulterende latex blev koaguleret med varm, vandig  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , og harpiksen blev vasket med kogende vand. Den tørrede harpiks (80% udbytte) viste sig at have følgende egenskaber:

ASTM varmedeformationstemperatur (18,6 kp/cm<sup>2</sup>) 97°C  
 Izod kærslagstyrke 0,057 m•kg  
 per cm kær  
 Brabender vridningsmoment 2500 meter gram

5

EKSEMPEL 5

Der blev fremstillet en harpiks af følgende bestanddele:

|    | <u>Bestanddel</u>            | <u>Dele</u> |
|----|------------------------------|-------------|
| 10 | Vand                         | 265         |
|    | Gafac RE-610                 | 2,25        |
|    | Acrylonitril                 | 70          |
|    | Inden                        | 30          |
| 15 | Limonendimercaptan           | 0,5         |
|    | 70/30 butadien/acrylonitril- |             |
|    | gummi (tørstofbasis)         | 15          |
|    | Ammoniumpersulfat            | 0,3         |

20

1) Første trin. - En emulsion af 40 dele acrylonitril, 10 dele inden, 15 dele gummi i latexform, 0,095 dele limonendimercaptan, 186,5 dele vand og 2,25 dele Gafac RE-610 blev opvarmet under omrøring under nitrogen til 60°C. På dette punkt blev der tilsat 0,05 dele ammoniumpersulfat, og polymerisationsreaktionen fik lov til at forløbe i 6 timer under disse betingelser.

25

30

2) Andet trin. - Den i første trin opnåede blanding blev fortyndet med 78,5 dele vand og opvarmet til 70°C. En blanding af 30 dele acrylonitril, 20 dele inden og 0,45 dele limonendimercaptan blev tilsat i løbet af en 5 timers periode, og i løbet af det samme tidsrum blev der portionsvis tilsat 0,25 dele ammoniumpersulfat i fem portioner. Polymerisationen på dette trin blev gennemført i løbet af ialt 6 timer ved 70°C. Latexen blev koaguleret med varm, vandig alun og vasket omhyggeligt med varmt vand. Den tørrede harpiks viste sig at have følgende egenskaber:

35

ASTM varmedeformationstemperatur (18,6 kp/cm<sup>2</sup>) 101°C  
 Izod kærslagstyrke 0,045 m•kg

Brabender vridningsmoment

per cm kær  
2800 meter gramEKSEMPEL 6

- 5 Ved gentagelse af fremgangsmåden fra eksempel 1(A) under anvendelse af 75 dele acrylonitril og 25 dele inden blev der opnået tilsvarende resultater.

EKSEMPEL 7

- 10 Ved gentagelse af fremgangsmåden fra eksempel 1(A) under anvendelse af 65 dele acrylonitril og 35 dele inden blev der opnået tilsvarende resultater.

EKSEMPEL 8

- 15 Ved gentagelse af fremgangsmåden fra eksempel 1(A) under anvendelse af 80 dele acrylonitril og 20 dele inden blev der opnået tilsvarende resultater.

EKSEMPEL 9

- 20 Ved gentagelse af fremgangsmåden fra eksempel 1(A) under anvendelse af 10 dele butadien-acrylonitril-gummi (tørstofbasis) blev der opnået tilsvarende resultater, selv om Izod slagstyrken faldt en smule.

EKSEMPEL 10

- 25 Ved gentagelse af fremgangsmåden fra eksempel 1(A) under anvendelse af 20 dele af butadien-acrylonitril-gummien (tørstofbasis) blev der opnået tilsvarende resultater, selvom Izod slagstyrken var højere.

P a t e n t k r a v.

-----

- 35 1. Ved den i patent nr. 144.824 omhandlede termoplastiske acrylnitrilcopolymer den ændring, at den er opnået ved copolymerisation af 100 vægtdele af

(A) fra 50 til 90 vægt% acrylnitril og

(B) fra 10 til 50 vægt% inden og/eller kumaron i nærværelse af  
fra 1 til 40 vægtdele af

5 (C) en gummiagtig polymer af mindst 50 vægt% butadien eller  
isopren, og indtil 50 vægt% af mindst én comonomer valgt  
blandt styren, acrylonitril og ethylacetat.

10 2. Copolymer ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at  
(B) er inden.

3. Copolymer ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at  
(C) er en butadien-acrylonitril-copolymer.

15 4. Copolymer ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at  
der ved copolymerisationen er anvendt 60-90 vægt% af (A) og  
10-40 vægt% af (B).

20 5. Ved den i patent nr. 144.824 omhandlede fremgangsmåde til  
fremstilling af en copolymer ifølge krav 1 den ændring, at den  
omfatter polymerisation i vandig emulsion med fri-radikal-  
initiering ved en temperatur i intervallet fra 0 til 100°C af 100  
vægtdele af

(A) fra 50 til 90 vægt% acrylnitril, og

25 (B) fra 10 til 50 vægt% inden og/eller kumaron, i nærværelse  
af fra 1 til 40 vægtdele af

30 (C) en gummiagtig polymer af mindst 50 vægt% butadien eller  
isopren, og indtil 50 vægt% af mindst én comonomer valgt  
blandt styren, acrylonitril og ethylacrylat,

35 hvori hele mængden af eller en del af (A) og en del af (B) fo-  
refindes, når polymerisationsreaktionen initieres, og den res-  
terende mængde af (B) eller (A) plus (B) tilsættes kontinu-  
ligt eller i form af trinvis voksende portioner under polyme-  
risationen.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved,  
at (B) er inden.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at (C) er en butadien-acrylonitril-copolymer.

5 8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at der ved polymerisationen anvendes 60-90 vægt% af (A) og 10-40 vægt% af (B).

10

15

20

25

30

35