



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 08 K 5/32
C 08 L 33/20
C 08 F 20/44

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(12) PATENTSCHRIFT A5

621 138

(21) Gesuchsnummer: 290/76

(22) Anmeldungsdatum: 12.01.1976

(24) Patent erteilt: 15.01.1981

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 15.01.1981

(73) Inhaber:
Röhm GmbH, Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
Dr. Manfred Krieg, Darmstadt (DE)
Armin Meyer, Darmstadt-Eberstadt (DE)

(74) Vertreter:
Bovard & Cie., Bern

(54) Gegen thermische Verfärbung geschütztes Polymermaterial.

(57) Das Polymermaterial auf Basis von Polyacrylnitril oder eines Copolymers davon mit mindestens 20 Gew. % Acrylnitril und höchstens 80 Gew. % anderen, mit Acrylnitril copolymerisierbaren Monomeren enthält als thermostabilisierenden Zusatz ein Nitroalkan. Für die Herstellung des Polymermaterials wird das Acrylnitril oder ein Gemisch davon mit entsprechenden Comonomeren polymerisiert und der thermostabilisierende Zusatz vor oder während der Polymerisation zugegeben oder in das fertig polymerisierte Homo- oder Copolymer eindiffundieren gelassen. Die Wirkung des thermostabilisierenden Zusatzes kann durch Mitverwendung eines aliphatischen Thioäthers noch gesteigert werden. Das solcherart geschützte Polymermaterial eignet sich insbesondere für die Herstellung von Formkörpern einer Dicke des Polymermaterials, bei welcher eine unerwünschte, temperaturbedingte Verfärbung besonders deutlich zum Ausdruck kommen würde.

PATENTANSPRÜCHE

1. Gegen thermische Verfärbung geschütztes Polymermaterial auf Basis von Polyacrylnitril oder eines Copolymers aus mindestens 20 Gew.-% Acrylnitril und höchstens 80 Gew.-% anderen, mit Acrylnitril copolymerisierbaren Monomeren, dadurch gekennzeichnet, dass es als thermostabilisierenden Zusatz ein Nitroalkan enthält.

2. Verfahren zur Herstellung eines Polymermaterials nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Acrylnitril oder ein Gemisch davon mit höchstens 80 Gew.-% eines damit copolymerisierbaren Monomers polymerisiert und vor oder während der Polymerisation ein Nitroalkan zusetzt oder in das fertig polymerisierte Homo- oder Copolymer eindiffundieren lässt.

3. Polymermaterial nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,05–5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–2 Gew.-% des Nitroalkans.

4. Polymermaterial nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Nitroalkan 1–8 C-Atome enthält.

5. Polymermaterial nach Anspruch 1, 3 oder 4 in Form einer Lösung, insbesondere in Dimethylformamid.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Lösungsmittel für das entstehende Polymerisat polymerisiert.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Perlpolymerisation polymerisiert, indem man Acrylnitril oder dessen Gemisch mit einem damit copolymerisierbaren Monomer im Gemisch mit einem Nitroalkan in Form von Tröpfchen in einer wässrigen Phase suspendiert und polymerisiert.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Nitroalkan oder Dämpfe oder eine Lösung oder Emulsion davon mit dem fertigen Homo- oder Copolymer in

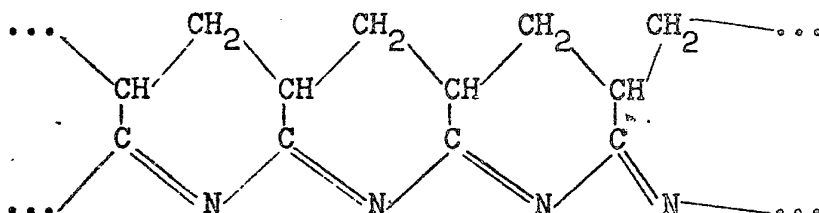
feinteiliger Form in Berührung bringt und durch Diffusion eindringen lässt.

9. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Nitroalkan dem Acrylnitril oder dem Monomeren gemisch vor oder während der Polymerisation zusetzt und die Polymerisation in Substanz ausführt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in einer Flachkammer aus zwei Glasscheiben und einer dazwischen am Rand umlaufenden Dichtungsschnur ausführt.

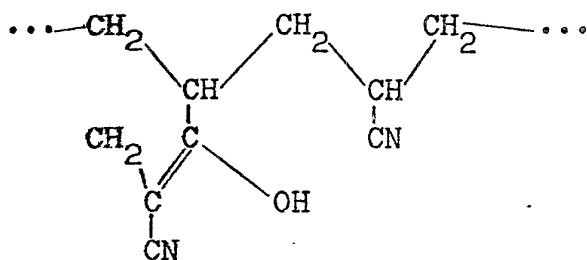
Homo- und Copolymerisate des Acrylnitrils zeichnen sich durch die Eigenschaftskombination von Festigkeit und Zähigkeit aus, die sie für zahlreiche industrielle Anwendungen wertvoll macht. Diese Polymerisate haben jedoch den Nachteil, dass sie beim Erwärmen auf Temperaturen von mehr als 80° C, insbesondere mehr als 120° C, vergilben und sogar braun werden. Temperaturen in dieser Größenordnung sind bei der Verarbeitung oder beim Gebrauch der Polymerisate unvermeidbar. Es sind deshalb schon zahlreiche, bisher aber vergebliche Versuche unternommen worden, diese thermische Verfärbung zu vermeiden, wobei eine Vielzahl von Verbindungen gefunden wurde, die die Verfärbung so weit zurückdrängt, dass sie bei Fasern oder dünnen Folien nicht mehr stark auffällt. Bei Formkörpern mit Wandstärken bis zu einigen Zentimetern erscheinen die mit den bekannten Zusätzen versehenen Polymerisate immer noch gelb bis dunkelbraun.

Die Ursache der Verfärbung ist durch Arbeiten von Kirby, Brandrup u.a. (Macromolecules, Bd. 1, Nr. 1 (1968) S. 53–86) als Polymerisation der Nitrilgruppen zu Strukturen der Formel



erkannt worden. Solche Strukturen können sich auch dann ausbilden, wenn Acrylnitril einen Anteil von z.B. nur 20 Gew.-% eines Mischpolymerisats bildet, weil dieses Monomere aufgrund seines Copolymerisationsverhaltens die Tendenz hat, längere zusammenhängende Sequenzen zu bilden.

Die Reaktionsfolge, die der Nitrilgruppenpolymerisation vorausgeht, ist ebenfalls weitgehend erforscht. Eine Schlüsselrolle in dieser Reaktionsfolge spielt eine enolische Struktur der Formel



Diese Enole leiten die Nitrilgruppenpolymerisation ein. Für derartige Strukturen sind verschiedene Bildungsweisen vorstell-

bar, jedoch ist es offenbar bisher nicht gelungen, die Bildung und Weiterreaktion der Enole zu verhindern.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass Nitroalkane die Verfärbung von Homo- und Mischpolymerisaten des Acrylnitrils unterdrücken. In welcher Weise diese Verbindungen in das Reaktionsgeschehen eingreifen, ist nicht geklärt.

Gegenstand der Erfindung ist ein gegen thermische Verfärbung geschütztes Polymermaterial auf Basis von Polyacrylnitril oder eines Copolymers aus mindestens 20 Gew.-% Acrylnitril und höchstens 80 Gew.-% anderen, mit Acrylnitril copolymerisierbaren Monomeren, enthaltend als thermostabilisierenden Zusatz ein Nitroalkan. Bevorzugt sind Nitroalkane mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das im Patentanspruch 2 definierte Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen Polymermaterials.

Als Beispiel für geeignete Nitroalkane ist vor allem das Nitromethan zu nennen. Nitroäthan ist ebenfalls bevorzugt. Weitere Beispiele sind 1-Nitropropan und 1-Nitrooctan.

Das erfindungsgemäss Polymermaterial kann nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, wobei stets beachtet wird,

dass das Polymerisat bzw. Mischpolymerisat des Acrylnitrils dann eine wirksame Menge der genannten verfärbungshemmenden Verbindungen enthält, wenn es auf eine Temperatur erwärmt wird, bei der in Abwesenheit dieser Verbindungen Verfärbungen auftreten würden. Die Verfärbungsreaktionen laufen, wie fast alle Reaktionen der organischen Chemie, mit endlicher, temperaturabhängiger Geschwindigkeit ab. Es genügt deshalb, dass die erfindungsgemäss homogene Mischung hergestellt ist, bevor verfärbungsfördernde Bedingungen so lange eingewirkt haben, dass eine störende Verfärbung eingetreten ist. Als homogen wird eine Mischung angesehen, wenn an jeder Stelle wenigstens eine wirksame Menge der zugesetzten Verbindung vorliegt, auch wenn im übrigen noch Konzentrationsunterschiede bestehen. Ob eine Homogenität im Einzelfall erreicht worden ist, lässt sich am einfachsten und schnellsten feststellen, indem man eine Probe erhitzt und auf störende Verfärbungen prüft. Bedingungen, zu einer vorzeitigen Zersetzung der Zusätze führen, müssen vermieden werden.

In welcher Menge die Nitroalkane wirksam sind, hängt von verschiedenen Faktoren ab und ist von Fall zu Fall zu ermitteln. Der Anteil des Acrylnitrils am Aufbau des Polymerisats, die höchstmögliche Temperatur und Dauer der thermischen Beeinflussung und der für die Praxis noch zulässige Grad der Verfärbung sind die wichtigsten Faktoren. Unter Berücksichtigung dieser Gegebenheiten liegt die wirksame Menge im allgemeinen bei 0,05 bis 5% und vorzugsweise bei 0,1 bis 2%, bezogen auf das Polymerisatgewicht. In der Regel kann dieser Mengenbereich ohne Nachteile überschritten werden.

Das Polymermaterial gemäss der Erfindung wird vorzugsweise durch Polymerisation in Substanz erzeugt. Man löst das Nitroalkan im Acrylnitril bzw. in dem Monomergemisch, gegebenenfalls erst nach teilweiser Polymerisation, und lässt die Polymerisation in an sich bekannter Weise ablaufen. Die Polymerisation wird, z.B. in einer Flachkammer aus zwei Glasscheiben und einer dazwischen am Rand umlaufenden Dichtungsschnur durchgeführt.

Zur Herstellung des neuen Polymermaterials durch Perlpolymerisation löst man das Nitroalkan im Acrylnitril bzw. dem Monomergemisch, gegebenenfalls erst nach teilweiser Polymerisation, und lässt dann die Polymerisation in an sich bekannter Weise in wässriger Phase ablaufen. Bei der Polymerisation des Acrylnitrils in Lösung, beispielsweise in Dimethylformamid, können die Nitroalkane zwar der Monomerenlösung zugesetzt werden, jedoch muss jeweils geprüft werden, ob sie bei der Weiterverarbeitung der Lösung nicht vom Polymerisat getrennt werden. Diese Bedingung ist auch bei anderen Polymerisationsverfahren, z.B. der Fällungs- oder Emulsionspolymerisation, einzuhalten.

Als Monomere, die mit Acrylnitril mischpolymerisiert werden können, kommen im Prinzip alle ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Verbindungen in Betracht. Technische Bedeutung haben vor allem Styrol, α -Methylstyrol, Butadien, Isopren, Acryl- und Methacrylsäureester und Methacrylnitril. Auch Vinylester, ungesättigte Ketone, Vinylalkyläther, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid kommen als Comonomere in Betracht. Darüber hinaus können vernetzende Monomere, wie Divinylbenzol, Triallylcyanurat oder Glykoldimethacrylate, mitverwendet werden. Der Anteil des Acrylnitrils liegt mindestens bei 20 Gew.-%.

Wenn auch die Zugabe des Nitroalkans zu den Monomeren und anschliessende Polymerisation die bevorzugte Ausführungsform ist, so ist auch die Vermischung der Zusätze mit dem fertigen, noch nicht verfärbten Polymerisat ein erfolgreiches Verfahren. Man kann das Nitroalkan z.B. zu einer Lösung des Polymerisates geben und aus dieser Lösung in bekannter Weise Fasern oder Folien herstellen.

Wenn das Polymerisat in feinteiliger Form, z.B. als Fällungspolymerisatpulver oder als Perlpolymerisat, vorliegt, kann

man die Zusätze durch Diffusion in die Polymerisatpartikel eindringen lassen. Man kann die Polymerisatpartikel zu diesem Zweck unmittelbar mit den Nitroalkanen, die zumeist als Flüssigkeiten vorliegen, oder mit ihren Dämpfen, Lösungen oder Emulsionen in Berührung bringen. Sofern Lösungen oder Emulsionen angewendet werden, soll die Trägerflüssigkeit kein Lösungsmittel für das Polymerisat sein. Die Zeit bis zur homogenen Verteilung der Zusätze in den Polymerisatpartikeln durch Diffusion kann mehrere Stunden oder Tage dauern.

Schliesslich ist es auch möglich, das feinteilige Polymerisat mit den Zusätzen zunächst mechanisch zu vermischen und die Mischung dann durch gemeinsames Schmelzen zu homogenisieren. Dafür eignet sich z.B. ein Extruder mit einer oder bevorzugt mehreren Schnecken. Die erforderliche Schmelztemperatur richtet sich nach der Erweichungstemperatur des Polymerisats und liegt in der Regel bei 180–200° C.

Polymerisate bzw. Mischpolymerisate des Acrylnitrils entstehen in Abwesenheit der erfindungsgemäss zuzusetzenden Verbindungen als klare Produkte, die bei Schichtdicken von einigen Millimetern bis einigen Zentimetern gelblich bis kräftig braungelb sind. Bei grösseren Schichtdicken, d.h. von etwa einem halben Millimeter an, ist die Verfärbung erheblich störend, insbesondere, wenn zur Umformung auf noch höhere Temperaturen, z.B. 150–180° C erwärmt wird. Durch das Verfahren der Erfindung wird diese Verfärbung bis zu einem schwachen Gelbstich (bei 3–5 mm Schichtdicke), in den günstigsten Fällen bis zur Farblosigkeit zurückgedrängt.

Die Wirkung der Nitroalkane kann durch aliphatische Thioäther, z.B. Bis-(2-methoxycarbonyläthyl)-sulfid oder -propyl-sulfid, noch gesteigert werden.

Die Erfindung wird vorzugsweise zur Erzeugung von solchen Polymerisaten angewandt, aus denen Formkörper mit Wandstärken von wenigstens 0,5 mm hergestellt werden, also Substanzpolymerisate und Formmassen. Es handelt sich dabei um Mischpolymerisate, in denen der Anteil des Acrylnitrils zwischen 20 und 85 Gew.-%, insbesondere zwischen 50 und 85 Gew.-% liegt, und die beispielsweise durch Substanz- oder Perlpolymerisation erzeugt werden. Beispielsweise 15–80 Gew.-%, vorzugsweise 15–50 Gew.-%, des Gewichts der Mischpolymerisate sind aus Styrol, α -Methylstyrol, Butadien oder Alkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure, sowie höchstens untergeordneten Mengen an weiteren Monomeren aufgebaut. Gelegentlich wird zuerst ein acrylnitrilhaltiges Emulsionspolymerisat hergestellt, das erst in einer zweiten Stufe durch Pfropfenpolymerisationsverfahren in ein perlähnliches Produkt umgewandelt wird.

Aus erfindungsgemäsem Polymermaterial hergestellte Formkörper behalten ihre geringe Verfärbung auch im Gebrauch bei. Bei Bewitterung (im Xenotestgerät) ist nur ein geringfügiger Anstieg des Gelbfaktors festzustellen, wenn man dem Kunststoff einen üblichen UV-Schutzstoff zusetzt. Auch bei mehrfachem oder lange Zeit nach der Herstellung der zusatzhaltigen Produkte erfolgreichem Erhitzen auf Temperaturen, die sonst zu Verfärbungen führen, bleibt die stabilisierende Wirkung erhalten und die Produkte behalten ihre geringe Eigenfarbe. Natürlich bezieht sich die stabilisierende Wirkung der Nitroalkane nur auf Temperaturen, denen die Produkte üblicherweise ausgesetzt werden. Werden diese Temperaturen erheblich überschritten, so ist – wenn auch in vermindertem Ausmass – mit Verfärbungen zu rechnen. Andere übliche Zusätze, wie Farbstoffe, Pigmente, Stabilisatoren, Weichmacher und dergl. können in bekannter Weise mitverwendet werden.

Die Teillangaben in den nachfolgenden Beispielen sind gewichtsmässig.

Beispiel 1

Ein Gemisch aus 75 Teilen Acrylnitril, 25 Teilen Methylmethacrylat, 0,2 Teilen Äthylenglykoldimethacrylat, 0,1 Teilen

Nitromethan und 0,2 Teilen Dilauroylperoxid wurde in eine Kammer aus zwei Glasplatten mit dazwischenliegender, elastischer Dichtschnur gefüllt und in einem Wasserbad 22 Stunden lang bei 45° C polymerisiert. Anschliessend wurde noch zwei Stunden lang bei 100° C ausgehärtet. Die Dicke der Platte betrug 4 mm. Diese Copolymer hatte im Gegensatz zu einem Copolymer ohne den Nitromethan-Zusatz nur eine schwache Gelbfärbung, die sich auch bei Temperung während 30 Minuten bei 150° C nicht wesentlich verstärkte.

Beispiel 2

Ein Gemisch aus 70 Teilen Acrylnitril, 30 Teilen Methylmethacrylat, 0,4 Teilen 1,4-Butandiol-dimethacrylat, 0,2 Teilen Nitrocyclohexan, 0,05 Teilen Thio-bis-propionsäure-dilauryl-ester und 0,2 Teilen tert.-Butylperpivalat wurde analog Beispiel 1 zu einer Platte polymerisiert, die nur einen leichten Gelbstich besass.

Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn man anstelle von Nitrocyclohexan 1-Nitrobutan, 1-Nitropentan oder 1-Nitrohexan verwendet.

Beispiel 3

Ein Gemisch aus 50 Teilen Acrylnitril, 50 Teilen Styrol, 0,4 Teilen Nitromethan und 0,1 Teilen Azobisisobutyronitril wurde analog Beispiel 1 zwischen Glasscheiben zu einer 5 mm dicken Platte polymerisiert.

Man erhält eine gelbliche Platte, deren Farbton beim Erhitzen auf 150° C innerhalb 30 Minuten etwas zunimmt. Eine Vergleichsplatte ohne den erfindungsgemässen Zusatz war nach Abschluss der Polymerisation deutlich gelb und wurde beim Erhitzen auf 150° C während 30 Minuten stark gelb.

Beispiel 4

30 Teile einer Monomerenmischung aus 80 Teilen Acrylnitril und 20 Teilen Methylmethacrylat wurden in 70 Teilen

Dimethylacetamid nach Zugabe von 0,2 Teilen tert.-Butylperpivalat bei 45° C polymerisiert. Die hochviskose Polymerlösung wurde mit 1,8 Teilen Nitromethan und 0,18 Teilen Dimethylsulfon vermischt. Während sich die Polymerlösung ohne Zusatz bei Siedetemperatur des Dimethylacetamids schon nach 30 Sekunden braungelb verfärbte, war beim Kochen der Polymerlösung mit den obigen Zusätzen auch nach 5 Minuten kaum eine Verfärbung sichtbar.

Beispiel 5

In einem 2 Liter-Rundkolben mit Blattrührer und Gaseinleitungsrohr werden 5 Teile teilverseiftes Polyvinylacetat («Mowiol» N 70-80, Handelsprodukt der Farbwerke Hoechst) in 1000 Teilen entionisiertem Wasser gelöst und im Wasserbad unter Rühren auf 75° C aufgeheizt.

Bei dieser Temperatur wird die Monomerenphase, bestehend aus

350 Teilen Acrylnitril

150 Teilen Äthylacrylat

2,5 Teilen Azoisobutyronitril

2,5 Teilen Nitromethan

zugegeben und durch die Scherkräfte des Rührers in der Wasserphase dispergiert. Die Polymerisationsdauer beträgt 110 Minuten bei 75° C, anschliessend wird 60 Minuten lang bei 85° C nacherhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das entstandene Polymerisat auf einer Nutsche gesammelt, mit entionisiertem Wasser gewaschen und getrocknet.

Das Perlpolymerisat sieht rein weiss aus. Im Gegensatz dazu hat ein ohne den Zusatz von Nitromethan hergestelltes Vergleichs-Perlpolymerisat einen deutlichen Gelbstich. Nach 30 Minuten Erhitzen auf 150° C an Luft ist das Perlpolymerisat mit dem Zusatz gelblich, während das zusatzfreie Vergleichsmaterial braungelb geworden ist.