



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **170689**

(13) **B**

(51) Int Cl⁵ C 08 F 255/02, 212/10

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	881481	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	06.04.88	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	06.04.88	(30) Prioritet	07.04.87, IT, 41004/87
(41) Alm. tilgj.	10.10.88		
(44) Utlegningsdato	10.08.92		

(71) Patentsøker	Montedipe SpA, 31, Foro Buonaparte, Milano, IT
(72) Oppfinner	Savino Matarrese, Verona, IT Anna Grazia Rossi, Mantova, IT Mauro Lo Consolo, Porto Mantovano, IT Giuseppe Cigna, Mantova, IT Italo Borghi, Ferrara, IT
(74) Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Fremgangsmåte for kontinuerlig produksjon i oppløsning av termoplastiske styrenharpikser**

(56) **Anførte publikasjoner** US patent nr 3658946, 4419488.

(57) **Sammendrag**

Fremgangsmåte for kontinuerlig fremstilling i oppløsning av termoplastiske styrenharpikser ved polymerisasjon av en vinylaromatisk monomer og en vinyl-nitrilmonomer i nærvær av en elastomer og av en initiator, hvor polymerisasjonen utføres i to eller flere trinn, den elastomere bestanddel mates, i oppløsning i løsningsmidlet og/eller i monomerene, til det første trinnet, polymerisasjonen utføres i de etterfølgende trinnene ved temperaturer som varierer fra 70 til 150°C, i hvert trinn omrøres reaksjonsmassen forsiktig og homogent, og reaksjonsproduktet føres i en strøm gjennom en tynnfilmfordamper som er oppvarmet til 150-300°C.

Foreliggende oppfinnelse gjelder en kontinuerlig massefremgangsmåte for fremstilling av termoplastiske styrenharpikser.

Mer spesielt gjelder foreliggende oppfinnelse en kontinuerlig fremgangsmåte i oppløsning for fremstilling av termoplastiske styrenharpikser basert på en acrylonitril-styrenelastomer med høy og lav umettethet.

Termoplastiske styrenharpikser omfatter:

92-30 vekt% av blandinger av styren eller et derivat derav med acrylonitril eller generelt en alkenyl-cyanid-monomer, hvor styreninnholdet varierer fra 5 til 95 vekt% og fortrinnsvis fra 40 til 75 vekt%, og tilsvarende

8-70 vekt% av en lavumettet, olefinisk elastomer med en ethylen/propylen/ikke-konjugert diengummi (generelt kjent som EPDM), eller av en umettet elastomer, som f.eks. polybutadien, er vel kjent i litteraturen.

I slike termoplastiske harpikser er som kjent den elastomere bestanddel den bærer på hvilken acrylonitril og styren er delvis podet og delvis brakt til mekanisk å feste seg i form av en acrylonitril-styren-kopolymer.

De ovenfor nevnte termoplastiske harpikser, i hvilke den olefiniske elastomeren har en lav umettethet, er som kjent betegnet som AES-harpikser, mens de i hvilke den olefiniske elastomeren er av den umettede typen generelt er referert til som ABS-harpikser.

Videre er det kjent at AES-harpikser oppviser den fordel i forhold til ABS-harpiksene at de er mer resistente mot aldring, idet de fysiske-mekaniske egenskapene er de samme.

Forskjellige fremgangsmåter for fremstilling av de ovenfor nevnte styrenharpikser er kjent i litteraturen. For tiden er emulsjonspolymerisasjon den generelt anvendte for fremstilling av AES-harpiksene. Denne teknikken kan imidlertid ikke anvendes for fremstilling av AES-harpiksene på grunn av vanskeligheten med å oppnå EPDM-elastomeren i form av en lateks og på grunn av de høye produksjonskostnadene.

Italiensk patent nr. 792 269 beskriver en fremgangsmåte for polymerisasjon i en vandig suspensjon av AES, hvori elastomeren, i form av granuler med en størrelse på 0,1-

2 mm, suspenderes i vann inneholdende små mengder av et suspenderingsmiddel. Under omrøring av suspensjonen tilsettes monomerene og en radikalinitiator. Ved slutten av reaksjonen oppnås atskilte perler, som består av de opprinnelige granulene som er blitt større på grunn av kopolymeren som oppstår ved polymerisasjonen av monomerblandingen, og hvilken delvis mekanisk fester seg til granuloverflaten og delvis er kjemisk bundet. Denne fremgangsmåten fører, selv om den er tilfredsstillende når det gjelder utbyttene, til partikler med et meget dårlig overflateutseende.

Det er også kjent å fremstille AES ved hjelp av en fremgangsmåte som omfatter å suspendere i vann blandingen av monomerer (styren pluss acrylonitril) og gummi (EPDM), oppløst i et løsningsmiddel, og utføre polymerisasjonen i nærvær av en peroxyinitiator inntil det er oppnådd en omdannelse på 85 %. Deretter avdestilleres løsningsmidlet, og de uomsatte monomerene og AES-harpiksen separeres i form av perler fra vannet.

Denne fremgangsmåten er imidlertid heller ikke fri for de ovenfor nevnte ulemper.

GB-patent nr. 2 059 427 beskriver den kontinuerlige polymerisasjonen i oppløsning for fremstilling av AES-harpikser. Ifølge det som læres i dette patentet, oppnås AES-harpikser med utmerkede egenskaper når det gjelder slagstyrke, hardhet, gjennomskinnelighet, klarhet osv. bare dersom den kontinuerlige oppløsningspolymerisasjonen gjennomføres i to eller flere enn to reaktorer, forutsatt at polymerisasjonsomdannelsen i den første reaktoren er meget høyere enn den omdannelse som tilsvarende faseinversjonen.

Ifølge den fremgangsmåte som beskrives i dette GB-patent, produseres AES-harpikser ved hjelp av kontinuerlig podepolymerisasjon i oppløsning av en blanding av monomerer omfattende en vinylaromatisk forbindelse og et vinylcyanid, i nærvær av en ethylen/propylen/ikke-konjugert diengummi og av et aromatisk hydrocarbon som løsningsmiddel, hvori:

a) polymerisasjonen utføres i to eller flere enn to reaktorer arrangert i serier,

b) gummien mates til den første reaktoren i form av

en homogen løsning i alle eller i en del av monomerene og/eller i løsningsmidlet,

c) eventuelt mates alle eller en del av de gjenværende monomerene og/eller løsningsmidlet til den første reaktoren,

d) gummien dispergeres i den første reaktor, og monomerene polymeriseres under omrøring inntil det oppnås en polymerisasjonsomdannelse på 40-80 vekt% av monomerene, og

e) de gjenværende monomerene polymeriseres under omrøring i de etterfølgende reaktorene inntil det er oppnådd en fullstendig polymerisasjon.

Ifølge en foretrukken utførelsesform av den ovenfor nevnte fremgangsmåte er reaktorene tre eller fire av "CSTR"-typen (kontinuerlig omrørt tankreaktor) arrangert i serier, idet hver av dem er utstyrt med en røreanordning, fortrinnsvis en omrører som kan utøve en tilstrekkelig intens røre- og blandevirkning på hele massen for å oppnå tilstrekkelig små og jevne gummi-partikler (0,3-0,7 mikrometer).

En radikal polymerisasjonsinitiator, som f.eks. et organisk peroxyd, kan anvendes.

De største ulempene med denne fremgangsmåten er fremfor alt vanskeligheten i å regulere reaksjonsvarmeelimineringen, den bemerkelsesverdige forurensningen, spesielt av reaktortoppen, og vanskeligheten med å oppnå en god kontroll med partikkelstørrelsene og i alle tilfeller en bred fordeling av de podede kjedene og av deres molekylvekter på grunn av den brede fordelingen av oppholdstider.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av termoplastiske styrenharpikser med partikkelstørrelse mindre enn 1 mikrometer, ved kontinuerlig oppløsningspolymerisasjon av styrenmonomer og et vinylcyanid, i nærvær av en elastomer forbindelse og av en polymerisasjonsinitiator og i et inert løsningsmiddel, hvilken fremgangsmåte er kjennetegnet ved at

a) den elastomere forbindelse og polymerisasjonsinitiatoren oppløses i monomerene og i løsningsmidlet;

b) løsningen føres til én eller flere reaktorer

arrangert i serie, som drives ved et temperaturområde på fra 70 til 150°C under et trykk høyere enn trykket ved hvilket fordampningen av de tilførte monomerer og løsningsmiddel finner sted, og under forsiktige omrøringsbetingelser for å sikre varmeveksling uten influering eller modifisering av størrelsen og strukturen av partiklene i hver reaktor;

c) reaksjonsmassen føres til en tynn filmfordamper som oppvarmes til en temperatur varierende fra 150 til 300°C, og som er utstyrt med rotorblader som utøver en skjærkraft på polymeren tilstrekkelig til å redusere partikkelstørrelsen til mindre enn 1 mikrometer; og

d) uomsatte monomerer og løsningsmiddel som gjenvinnes fra fordamperen føres til den første reaktor.

Det essensielle trekk ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse er at polymerisasjonen av monomerene, til forskjell fra de kjente fremgangsmåtene, gjennomføres under milde omrøringsbetingelser og ikke desto mindre på en slik måte at det tillates en utmerket varmekontroll av reaksjonen, uavhengig av størrelsen og strukturen av partiklene som, slik det er kjent, må være fine nok til å gi sluttproduktet de ønskede egenskaper når det gjelder overflateklarhet.

Den ovenfor nevnte morfologiske struktur oppnås derimot under avslutningstrinnet i tynnfilmfordamperen, i hvilken de uomsatte monomerene og løsningsmidlet fjernes, og på samme tid reduseres partikkelstørrelsene til verdier som er lavere enn 1 og fortrinnsvis varierer fra 0,1 til 0,4 mikrometer ved hjelp av en dynamisk virkning som medfører en modifikasjon av den elastomere fasestruktur.

I polymerisasjonstrinnet foregår faseinversjonen med separering av gummifasen, hvilket leder til irregulære strukturer som varierer fra cellulære, sfæriske partikler med en diameter på noen få mikrometer opp til meget store partikler med irregulær form. En slik variasjon er meget avhengig av løsningsmiddelmengden i reaksjonsmediet. I tynnfilmfordamperen som er utstyrt med maleblad, gjøres

deretter partiklenes morfologiske struktur jevn og reduseres til ca. 0,1 til 0,4 mikrometer.

Ved bruk av de fremgangsmåtebetingelser som er beskrevet ovenfor, er det mulig å oppnå harpikser med høye utbytter og ved fremgangsmåtebetingelser som er lette å regulere, hvilke harpikser har utmerket slagmotstandsegenskaper, utmerket bestandighet mot kjemiske og atmosfæriske midler og høy elastisitet og overflateklarhet.

Elastomerer som er egnet for anvendelse i fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse, omfatter både elastomerer med høy og med lav umettethet. Blant elastomerer med lav umettethet skal i hovedsak de EPM- og EPDM-gummier nevnes i hvilke vektforholdet mellom ethylen og propylen fortrinnsvis varierer fra 90:10 til 20:80. Innholdet av ikke-konjugert dien varierer fortrinnsvis fra 4 til 50, uttrykt som jodtall. Det ikke-konjugerte dien kan være et norbornen som f.eks. alkylen-norbornen eller alkyliden-norbornen, et cyklisk dien som f.eks. dicyklopentadien og 1,5-cyklooctadien, eller et alifatisk dien som f.eks. 1,4-pentadien, 1,4-hexadien, 1,5-hexadien osv.

Foretrukne EPDM-gummier er følgende terpolymerer: ethylen/propylen/5-metyl-tetrahydroinden, ethylen/propylen/6-ethyliden-2-norbornen, ethylen/propylen/6-methylen-2-norbornen, ethylen/propylen/5-ethyliden-2-norbornen osv.

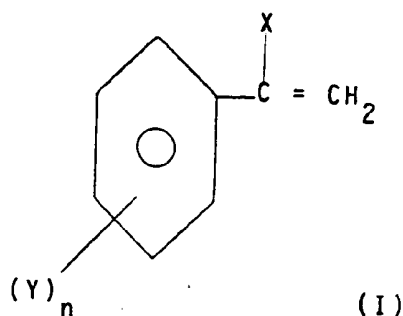
De elastomerer med høy umettethet som anvendes i fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse, kan være polybutadien, polyisopren, kopolymerer av butadien og/eller isopren med styren eller med andre monomerer, polyklorpren osv.

Den mengde elastomer som anvendes, er slik at gummiinnholdet i den ferdige harpiks varierer fra 5 til 50 vekt%, fortrinnsvis fra 10 til 35 vekt%.

Elastomeren mates til reaksjonsblandingen i form av en homogen løsning i en del av, eller i hele mengden av monomerer og/eller av løsningsmiddel. I praksis er det foretrukket først å oppløse elastomeren i hele mengden av løsningsmidlet og av de anvendte monomerer.

De vinylaromatiske forbindelser som anvendes som komonomerer i fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse,

er de som har den generelle formel



hvor:

X er hydrogen eller et alkylradikal med 1-4 carbon-
15 atomer,

Y er hydrogen, et halogen eller et alkylradikal med 1-
4 carbonatomer, og

n er 0 eller et helt tall fra 1-5.

Eksempler på vinylaromatiske monomerer med den ovenfor
20 nevnte generelle formel er: styren, methylstyren, mono-,
di-, tri-, tetra- og penta-klor-styren og de tilsvarende
alfa-methylstyrener, kjernealkylerte styrener og det til-
svarende alfa-methylstyren som f.eks. orto- og para-methyl-
styrener, orto- og para-ethylstyrener, orto- og para-
25 methyl-alfa-methylstyrener, 3,5-dimethylstyren og tert.-
butylstyren osv.

Disse monomerene kan anvendes enten alene eller i
blanding med hverandre.

Vinylcyanid, som er den andre komonomeren som anvendes
30 i fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse, er en for-
bindelse i hvilken vinylgruppen er bundet til en nitril-
gruppe ($-C\equiv N$). Acrylonitril er den foretrukne forbindelse.

En foretrukken monomerblanding er den som består av styren
og acrylonitril i et vektforhold som varierer fra 90:10
35 til 60:40.

Som nevnt ovenfor, gjennomføres polymerisasjons-
fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse i nærvær av
et inert løsningsmiddel, som er et aromatisk hydrocarbon.
Egnede aromatiske hydrocarboner er: benzen, toluen, ethyl-
benzen, xylen, isopropylbenzen osv. Den foretrukne løsnings-
5 middelmengde varierer fra 50 til 300 og fortrinnsvis fra 60
til 150 vektdeler pr. 100 vektdeler av summen av elastomer
og monomerer.

Polymerisasjonsreaksjonen, som generelt alle pode-
10 polymerisasjonsreaksjoner som utføres i oppløsning, gjennom-
føres i nærvær av en radikalinitiator for polymerisasjonen.
En hvilken som helst kjent radikalinitiator kan anvendes,
selv om de kjente organiske peroxydene som generelt anvendes
i podepolymerisasjonsreaksjoner, foretrekkes. Egnede organ-
15 iske peroxyder er: aromatiske diacylperoxyder som f.eks. di-
benzoylperoxyd, peroxyestere som f.eks. tert.-butylperoxy-
isobutytrat, tert.-butyl-peroxy-laurat, tert.-butyl-peroxy-
benzoat osv., perketaler som f.eks. 1,1-di-tert.-butyl-
peroxy-3,3,5-trimethyl-cyklohexan, 2,2-di-tert.-butyl-
20 peroxy-butan osv., peroxy-carbonater som f.eks. tert.-butyl-
peroxy-isopropyl-carbonat og peroxy-ketoner som f.eks. 1,1-
bis-tert.-butyl-peroxy-3,3,5-trimethyl-cyklohexanon. Det er
også mulig å anvende blandinger av to eller flere enn to av
de ovenfor nevnte peroxydene. Den anvendte peroxydmengde er
25 slik at polymerisasjonsomdannelsen ligger i området fra 40
til 80 vekt% i den første polymerisasjonsreaktoren. Gene-
relt anvendes mengder som varierer fra 0,1 til 2 vekt%
beregnet på totalmengden av monomerer pluss elastomer.

Et trekk ved fremgangsmåten ifølge foreliggende opp-
30 finnelse ligger i å utføre en høy grad av poding av harpiks-
fasen, bestående av de vinylaromatiske og vinylnitrilmono-
merene på den elastomere kjeden. En slik poding utføres
spesielt i det første polymerisasjonstrinn som må foregå
isotermisk, fortrinnsvis ved en temperatur tilsvarende den
35 halve omdannelsesperiode for den anvendte peroxyinitiator,
som er på ca. 1 time. I praksis anvendes temperaturer som

varierer fra 70 til 150°C. Polymerisasjonen utføres i reaktorer som er spesielt egnet for behandling av meget viskøse løsninger og for regulering av meget eksoterme reaksjoner.

5 I praksis foretrekkes omrørte rørreaktorer av "pluggstrøm"-typen med et forhold mellom lengde og diameter som er større enn 3 og som er utstyrt med indre rør og ytre kapper, i hvilke det strømmes et varmereguleringsfluid for å oppnå høye varmeoverføringskoeffisienter. Reaktoren kan deles i
10 to eller flere områder, som hvert oppvarmes til samme temperatur eller til en forskjellig temperatur.

"Pluggstrøm"-reaktorene gjør det mulig å oppnå polymerisasjonsbetingelser som er analoge med dem i diskontinuerlige fremgangsmåter, ved hvilke det er mulig å oppnå en
15 jevn podedegrad på alle elastomerkjedene, og som følge av dette en høy forenlighet av de to faser med hverandre.

Minst to polymerisasjonsreaktorer anvendes, og de er arrangert i serier. På denne måten reduseres den tid som kreves for å oppnå en total omdannelse på f.eks. 90 % bemerkelsesverdigg. Det foretrekkes generelt i den første reaktor å ha
20 en polymerisasjonsomdannelse fra 40 til 80 vekt% og fortrinnsvis fra 50 til 75 vekt% beregnet på monomerene.

Reaktorene holdes ved 70-150°C og under et trykk som er høyere enn det trykk ved hvilket fordampningen av de tilførte bestanddeler finner sted, som f.eks. 0,5-5 bar.
25

Generelt foretas ingen ytterligere tilsetning av initiator og/eller monomerer i de trinn som følger etter det første trinn. Det foretrekkes at den reaksjonsmasse som forlater det siste trinn, er i det vesentlige fri for polymerisasjonsinitiator.
30

Tynnfilmfordamperen som anvendes i fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse for gjennomføring av sluttbehandlingen og oppnåelsen av den ønskede morfologi av partiklene, kan være av en hvilken som helst konvensjonell
35 type. Spesielt foretrukket er en tynnfilmfordamper som omfatter et behandlingskammer innelukket i en varmekappe og en rotor arrangert innenfor dette kammer og kokasialt med dette, idet rotoren er utstyrt med forlengelser i form av

spiralformede blader som har en helling på 10-75 grader i forhold til rotoraksen og 5-90 grader i forhold til det aksialplan som går gjennom deres forbindelseslinje. Nevnte bladformede forlengelser er arrangert i minst to, fortrinnsvis tre, aksiale rekker med samme avstand og forskjøvet i forhold til hverandre og med samme stigning, idet hver av de bladformede forlengelsene i hver rekke, sett i aksial retning, er forskjøvet i forhold til de tilsvarende forlengelser i de nærliggende rekker med en avstand som er lik halvparten av stigningen av forlengelsene. Denne fordemper er beskrevet i EPO-patentsøknad nr. 87/309442.

Gjenvinningen av harpiksen, av de uomsatte monomerer og av løsningsmidlet utføres ifølge vanlig kjente teknikker. De uomsatte monomerer og løsningsmidlet avkjøles, forhånds-
blandes og mates til det første trinn sammen med den nye løsningen.

For bedre forståelse av foreliggende oppfinnelse skal det nedenfor gis noen utførelseseksempler.

20 Eksempel 1

En blanding bestående av 25,5 vektdeler styren, 8 vektdeler acrylonitril, 11 vektdeler EPDM-gummi med et styreninnhold på 61 %, et propyleninnhold på 30 % og et ethyliden-norborneninnhold på 9 %, 55,5 vektdeler toluen, 0,1 vektdel av stabilisatoren Irganox 1076, 0,20 vektdel av peroxyinitiatoren 1,1-bis(tert.-butyl-peroxy)-3,3,5-trimethyl-cyklohexan (Trigonox 29B50) ble kontinuerlig matet, ved en temperatur på 80°C og en strømningshastighet på 0,870 l/time, til to rørreaktorer som var arrangert i serier. Hver reaktor var av stempelstrømningstypen med et totalvolum på 2,5 l og et forhold mellom lengde og diameter på 5. Hver rørreaktor var oppdelt i tre like reaksjonsseksjoner, idet hver seksjon ble varmeregulert for å holde reaksjonsmassen på følgende temperaturprofil:

35 første reaktor: 105°C, 105°C, 105°C,
andre reaktor: 111°C, 112°C, 112°C.

Trykket i hver reaktor var 2 bar.

Hver reaktor var utstyrt med en rører bestående av 48 horisontale armer som roterte med en hastighet på 50 omdreininger pr. min.

5 Den masse som ble avgitt fra reaktoren, hadde et faststoffinnhold på 38 % (omdannelse = 80 %). Den ble matet til en tynnfilmfordamperinnretning med en indre overflate på 0,04 m², utstyrt med en rotor med fire rekker av bladformede forlengelser med en hellingsvinkel på 30 grader i forhold til rotoraksen og en vinkel på 5 grader i forhold til det aksialplan som går gjennom deres forbindelseslinje.

10 Rotoren ble operert ved 850 omdreininger pr. min. Fordampningsinnretningen ble varmeregulert ved hjelp av en ytre kappe, hvor en diatermisk olje ved en temperatur på 195°C strømmet. I dette apparatet ble det generert et

15 vakuum med et resttrykk på 20 mm Hg.

Det avgitte materiale med et restinnhold på 0,11 % flyktige stoffer ble ekstrudert i en enkeltskrueekstruder av typen Bandera TR 45, og det oppviste de egenskaper som er angitt i tabell 1.

20

Eksempel 2

En blanding med samme sammensetning som angitt i eksempel 1, ble kontinuerlig matet ved en strømningshastighet på 55 l/time til to rørformige, serieforbundede reaktorer

25 som hver hadde et volum på 100 l og et forhold mellom lengde og diameter på 5. Hver reaktor var av samme type som spesifisert i eksempel 1. Hver reaktor var oppdelt i tre seksjoner og varmeregulert på en slik måte at reaksjonsmassen inne i reaktoren hadde følgende temperaturprofil:

30 første reaktor: 108°C, 103°C, 103°C,
andre reaktor: 118°C, 119°C, 112°C.

Hver reaktor var utstyrt med en rører med 48 horisontale armer som gikk rundt med 40 omdreininger pr. min.

35 Den masse som ble avgitt fra hver reaktor, oppviste et faststoffinnhold på hhv. 28 og 38 %.

Det produkt som ble avgitt fra den andre reaktoren, ble så matet til to tynnfilmfordampere og arrangert i serier som hver hadde en overflate på 0,5 m².

Hver fordamper var utstyrt med en rotor med bladformede forlengelser for viskøse fluider, med en helling på 25 grader i forhold til rotoraksen og med 30 grader i forhold til det aksialplan som gikk gjennom deres forbindelseslinje, hvilke forlengelser er arrangert i aksiale rekker. Hver fordamper var utstyrt med en varmereguleringskappe, i hvilken det sirkulerte en diatermisk olje ved en temperatur på 220°C i den første fordamperen og ved en temperatur på 250°C i den andre fordamperen.

Trykket i den første fordamperen var på 1,25 kg/cm², mens resttrykket i den andre fordamperen var på 20 mm Hg. Totalinnholdet av flyktige stoffer i den polymer som ble avgitt fra det andre trinnet, var på 0,05%.

Egenskapene for produktet er angitt i tabell 1.

Tabell 1

Eksempel nr.	1	2
Total EPDM %	29,0	30,0
Acrylonitril %	18,4	17,5
Egenskaper	ASTM	
	standard	Enhet
Smelteindeks (220/10)	D 1238	gr/10'
Elastisitet (innsnitt)		
(23°C)	D 256	J/m
Vicat B (1 kg, 50°C/time)	D 1525	°C
HDT (120°C/time, 1,85 N/mm ²)	D 648	°C
Motstand mot fallende vekt	(*)	J
Tensilmodul	D 638	N/mm ²
Glans (20°)	D 523	%

(*) Testen består i å la en vekt på 4.560 g falle fra forskjellige høyder på injeksjonsstøpte, små, runde plater av harpiks med en diameter på 100 mm og en tykkelse på 3,4 mm.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av termoplastiske styrenharpikser med partikkelstørrelse mindre enn 1 mikrometer, ved kontinuerlig oppløsningspolymerisasjon av styrenmonomer og et vinylcyanid, i nærvær av en elastomer forbindelse og av en polymerisasjonsinitiator og i et inert løsningsmiddel,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t

a) den elastomere forbindelse og polymerisasjonsinitiatoren oppløses i monomerene og i løsningsmidlet;

b) løsningen føres til én eller flere reaktorer arrangert i serie, som drives ved et temperaturområde på fra 70 til 150°C under et trykk høyere enn trykket ved hvilket fordampningen av de tilførte monomerer og løsningsmiddel finner sted, og under forsiktige omrøringsbetingelser for å sikre varmeveksling uten influering eller modifisering av størrelsen og strukturen av partiklene i hver reaktor;

c) reaksjonsmassen føres til en tynn filmfordamper som oppvarmes til en temperatur varierende fra 150 til 300°C, og som er utstyrt med rotorblader som utøver en skjærkraft på polymeren tilstrekkelig til å redusere partikkelstørrelsen til mindre enn 1 mikrometer; og

d) uomsatte monomerer og løsningsmiddel som gjenvinnes fra fordamperen føres til den første reaktor.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t elastomeren er en elastomer med lav umettethet.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t elastomeren er en EPM-gummi eller en EPDM-gummi med et vektforhold mellom ethylen og propylen som varierer fra 90:10 til 20:80 og et innhold av ikke-konjugert dien, dersom det finnes, fra 4-50, uttrykt som jodtall.

4. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at elastomermengden
5 varierer fra 5 til 50 %, fortrinnsvis fra 10 til 35 vekt%,
beregnet på sluttharpiksen.
5. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav,
10 k a r a k t e r i s e r t v e d at vinylcyanidet er
acrylonitril, og at det anvendes et vektforhold mellom
styren og acrylonitril som varierer fra 90:10 til 60:40.
6. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav,
15 k a r a k t e r i s e r t v e d at det inerte løsnings-
middel er et aromatisk hydrocarbon som anvendes i en mengde
som varierer fra 50 til 300, fortrinnsvis fra 60 til 150,
vektdele pr. 100 vektdele av elastomer og monomerer.
20
7. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonsinitiatoren er av radikaltypen, fortrinnsvis et organisk peroxyd.
25
8. Fremgangsmåte ifølge krav 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonsinitiatormengden varierer fra 0,1 til 2 vekt% beregnet på totalmengden av monomerer og elastomer.
30
9. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det første polymerisasjonstrinnet utføres isotermisk ved en temperatur tilsvarende halvomdannelsestiden, på ca. 1 time, av den
35 initiator som anvendes.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen varierer
fra 70 til 150°C.

5 11. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de fore-
gående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonen ut-
føres i omrørte rørreaktorer av "pluggstrøm"-typen med et
10 forhold mellom lengde og diameter som er større enn 3 og
utstyrt med indre rør og ytre kapper, i hvilke det sirku-
leres et varmereguleringsfluid.

12. Fremgangsmåte ifølge krav 11,
15 k a r a k t e r i s e r t v e d at reaktoren er oppdelt i
to eller flere seksjoner, idet hver seksjon er oppvarmet ved
forskjellige temperaturer.

13. Fremgangsmåte ifølge krav 11 eller 12,
20 k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonen ut-
føres i minst to reaktorer arrangert i serier, hvor det i
den første reaktoren oppnås en omdannelse på 40-80 %, for-
trinnsvis på 50-75 vekt%.

25 14. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de fore-
gående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerisasjonen
gjennomføres under et trykk som varierer fra 0,5 til 5 bar.

30 15. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de fore-
gående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at tynnfilmfordamperen
omfatter et behandlingskammer, omsluttet av en varmekappe,
og en rotor arrangert inne i kammeret og koaksialt med
35 dette, utstyrt med forlengelser i form av spiralformede
blader som heller 10-75 grader i forhold til motoraksen og
5-90 grader i forhold til det aksialplan som går gjennom
deres forbindelseslinje, idet nevnte bladformede forlengel-
ser er arrangert i minst to, fortrinnsvis 3, aksiale rekker

med samme avstand og forskjøvet i forhold til hverandre med samme stigning, og hver bladformet forlengelse i hver rekke, sett i aksialretningen, er forskjøvet i forhold til de til-
5 svarende forlengelser i de nærliggende rekkene, med en avstand som er lik halvparten av stigningen for forlengelsen.

10

15

20

25

30

35