



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 30 328 T2 2007.08.30**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 246 857 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 30 328.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/34362**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 986 532.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/048043**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.12.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **05.07.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.10.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **23.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.08.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 279/00 (2006.01)**

**C08L 55/02 (2006.01)**

**C08K 5/103 (2006.01)**

**C08F 279/02 (2006.01)**

**C08F 279/04 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**473169 28.12.1999 US**

(73) Patentinhaber:

**Lanxess Corp., Pittsburgh, Pa., US**

(74) Vertreter:

**Zobel, M., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 51061 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, ES, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:

**VIRKLER, L., Terry, Ellington, CT 06029, US; WU,  
C., Wan, Longmeadow, MA 011006, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES EXTRUSIONSFÄHIGEN ABS-POLYMEREN MIT VERBESSERTEN EIGENSCHAFTEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ABS-Harzzusammensetzungen und insbesondere extrusionsfähiges ABS-Polymer, das zur Herstellung von Kühlungsbauteilen mit verbesserten Eigenschaften geeignet ist.

## KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

**[0002]** Es wird ABS-Polymermaterial mit überlegenen Eigenschaften beschrieben, das insbesondere zur Herstellung von Kühlschranksauskleidungen geeignet ist. Das Material enthält eine SAN-Matrix mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mindestens 65 000 g/mol und etwa 10 bis 16 Gewichtsprozent (Gt) dispergierte Kautschukteilchen und weniger als 0,2 Gt Restoligomere. Der Kautschuk, der eine Glasübergangstemperatur von höchstens  $-85^{\circ}\text{C}$  aufweist, in Form von Teilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,3 bis 0,7 Mikron vorliegt und eine Teilchengrößenverteilung von höchstens 2,2 aufweist, ist mit SAN gepfropft. Zu den überlegenen Eigenschaften des Materials gehören eine Scherviskosität bei  $246^{\circ}\text{C}$  bei  $100\text{ s}^{-1}$  von weniger als 1600 Pa-s, ein Zugmodul von mindestens 2,2 GPa, eine Bruchdehnung (ETF, elongation-to-fail) von mehr als 40%, eine Izod-Schlagzähigkeit von mehr als  $25\text{ kJ/m}^2$ , eine hohe Schmelzedehnverfestigung und eine hohe Dehnung bis zum Beginn der Instabilität. Außerdem wird ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Materials beschrieben.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0003]** ABS-Polymermaterialien sind bekannt und werden schon seit langem bei verschiedensten Anwendungen verwendet. Thermoplastische Zusammensetzungen, insbesondere Extrusionsqualitäten, die ABS-Polymere für sich alleine oder in Verbindung mit anderen Harzkomponenten enthalten, sind Handelsprodukte, die weltweit erhältlich sind. Kühlungsbauteile, insbesondere Kühlschranksauskleidungen, sind ein Industrie-segment, in dem ABS-Polymere beträchtliche Akzeptanz gefunden haben.

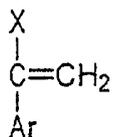
**[0004]** Auf der andauernden Suche nach Verbesserungen wurde in der Kühlungsindustrie nach Materialsystemen mit einem besonders wünschenswerten Eigenschaftsbild gesucht; es gibt keine einzelne Eigenschaft, die ein Materialsystem für diese anspruchsvolle Anwendung geeignet macht. Materialien mit derartigen wünschenswerten Eigenschaften würden sich durch ein hohes Niveau mechanischer Eigenschaften und gute Verarbeitbarkeit auszeichnen. Ein derartiges wünschenswertes Material würde bestimmte Werte für die Scherviskosität, den Zugmodul, die Bruchdehnung, die Schlagzähigkeit, die Schmelzedehnverfestigung und die Schmelzespannung beim Einsetzen von sichtbarer Halsbildung erfüllen. Bei der Schmelzedehnverfestigung (Spannungswachstum) und Dehnung bei Einsetzen von sichtbarer Halsbildung handelt es sich um Eigenschaften, die auf die Stabilität der Schmelze unter hohen Dehnungen hinweisen und auf die Einheitlichkeit der Dicke von Teilen, die bei hohen Zugverhältnissen thermogeformt werden, schließen lassen. Die gegenwärtig verfügbaren Materialien erfüllen zwar einige der wünschenswerten Eigenschaften, lassen aber in Bezug auf andere zu wünschen übrig.

**[0005]** Die erfindungsgemäßen ABS-Polymere werden vorzugsweise durch kontinuierliche Massepolymerisation hergestellt. Die kontinuierliche Massepolymerisation ist ein gut bekanntes Verfahren zur Herstellung von ABS-Polymeren. Das Verfahren ist u. a. in den US-Patentschriften 3,243,481, 3,337,650, 3,511,895 und 4,417,030 beschrieben worden, wobei hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Gegenwärtig relevant ist die US-PS 3,438,971, in der eine Mischung eines Dienkautschuk-Nitril-Copolymers mit ungesättigten Triglyceriden beschrieben wird.

## NÄHERE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0006]** Im vorliegenden Kontext bezieht sich der Begriff "ABS-Polymere" auf die Gattung, die (i) einen gepfropften Dienkautschuk, worin die gepfropfte Phase das (Co)Polymerisationsprodukt eines monoalkenylaromatischen Monomers (exemplifiziert durch und nachstehend zuweilen bezeichnet als "Styrol") und eines ethylenisch ungesättigten Nitrilmonomers (exemplifiziert durch und nachstehend zuweilen bezeichnet als "Acrylnitril") umfaßt, und (ii) eine Matrix, die das (Co)Polymerisationsprodukt eines monoalkenylaromatischen Monomers und eines ethylenisch ungesättigten Nitrilmonomers (im folgenden exemplifiziert durch und bezeichnet als "SAN") umfaßt, beinhaltet.

**[0007]** Das monoalkenylaromatische Monomer kann als



dargestellt werden, wobei Ar aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Halogenphenyl, Alkylphenyl und Alkylhalogenphenyl und Mischungen davon ausgewählt ist und X aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl- und Ethylgruppen ausgewählt ist.

**[0008]** Beispiele für die monoalkenylaromatischen Monomere, die bei der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind Styrol und substituierte Styrole, wie o-, m-, und p-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, die entsprechenden Ethylstyrole, p-tert.-Butylstyrol, alpha-Methylstyrol, alpha-Ethylstyrol, alpha-Ethyl-p-methylstyrol, Vinylnaphthalin, und ein am Aromaten halogenisiertes monoalkenylaromatisches Monomer, wie o-Chlorstyrol, m-Chlorstyrol, p-Chlorstyrol, o-Bromstyrol und 2,4-Dibromstyrol, und Ring-Alkyl-, ringhalogensubstituierte Styrole, z. B. 2-Methyl-4-chlorstyrol und 2,6-Dichlor-4-methylstyrol. Mischungen von monoalkenylaromatischen Monomeren kommen ebenfalls in Betracht.

**[0009]** Beispiele für die ungesättigten Nitrile oder Alkenylnitrilmonomere, die verwendet werden können, sind Acrylnitril, Methacrylnitril, Ethacrylnitril und Mischungen davon.

**[0010]** Zusammen mit dem monoalkenylaromatischen Monomer und dem ungesättigten Nitrilmonomer können fakultative zusätzliche Monomere polymerisiert werden. Hierzu gehören u. a. alpha- oder beta-ungesättigte einbasige Säuren und Derivate davon, z. B. Acrylsäure, Methacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methacrylsäure und die entsprechenden Ester davon, wie Methylmethacrylat, Acrylamid und Methacrylamid; Vinylhalogenide wie Vinylchlorid, Vinylbromid und Vinylidenchlorid, Vinylidenbromid; Vinylester wie Vinylacetat und Vinylpropionat, Dialkylmaleate oder -fumarate, wie Dimethylmaleat, Diethylmaleat, Dibutylmaleat; und Maleinsäureanhydrid.

**[0011]** Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Monomerenmischung enthält mindestens 40% und vorzugsweise mindestens 50%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, des monoalkenylaromatischen Monomers. Die Mischung enthält auch mindestens 5% und vorzugsweise mindestens 10%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, des ungesättigten Nitrils. In der Praxis ist es wünschenswert, daß die Monomerenmischung 40 bis 95 Gew.-% und vorzugsweise 60 bis 85 Gew.-% des alkenylaromatischen Kohlenwasserstoffs und 60 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 60 bis 25 Gew.-% des ungesättigten Nitrils enthält.

**[0012]** Bei dem bei der vorliegenden Erfindung geeigneten Kautschuk handelt es sich um mindestens einen Kautschuk auf Basis von konjugiertem Dien mit einer Glasübergangstemperatur von höchstens  $-85^{\circ}\text{C}$  gemäß ASTM-Test D-746-52T, ausgewählt unter 1,3-Dienen, z. B. Butadien, Isopren, 2-Chlor-1,3-butadien, 1-Chlor-1,3-butadien, Piperylen usw. Geeignet sind auch Copolymere und Blockcopolymere von konjugierten 1,3-Dienen mit einer gleichen Gewichtsmenge eines oder mehrerer copolymerisierbarer monoethylenisch ungesättigter Monomere, einschließlich von monoalkenylaromatischen Wasserstoffen wie Styrol und substituierten Styrolen wie Aralkylstyrolen, einschließlich o-, m- und p-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, die entsprechenden ar-Ethylstyrole, p-tert.-Butylstyrol usw.; alpha-Methylstyrol, alpha-Ethylstyrol; alpha-Methyl-p-methylstyrol, Vinylnaphthalin; am Aromaten halogenierte monoalkenylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie o-, m- und p-Chlorstyrol, 2,4-Dibromstyrol und 2-Methyl-4-chlorstyrol; Acrylnitril, Methacrylnitril, Ethacrylnitril; alpha- oder beta-ungesättigte einbasige Säuren und Derivate davon, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methacrylsäure und die entsprechenden Ester davon, wie Methylmethacrylat, Acrylamid und Methacrylamid; Vinylhalogenide wie Vinylchlorid, Vinylidenbromid; Vinylester wie Vinylacetat und Vinylpropionat, Dialkylmaleate oder -fumarate, wie Dimethylmaleat, Diethylmaleat, Dibutylmaleat; und Maleinsäureanhydrid.

**[0013]** Eine brauchbare Gruppe von Kautschuken, sind die durch Polymerisation von 1,3-Butadien gebildeten stereospezifischen Polybutadienkautschuke. Diese Kautschuke haben einen cis-Isomergehalt von etwa 30–98% und einen trans-Isomergehalt von etwa 70 bis 2%. Eine bevorzugte Gruppe von Kautschuken sind diejenigen aus im wesentlichen 75 bis 100 Gew.-% Butadien und/oder Isopren und bis zu 25 Gew.-% eines Monomers aus der Gruppe bestehend aus monovinylidenaromatischen Kohlenwasserstoffen (z. B. Styrol) und ungesättigten Nitrilen (z. B. Acrylnitril) oder Mischungen davon. Der Dienkautschuk kann Vernetzungsmittel in einer Menge von bis zu etwa 2%, bezogen auf das Gewicht des Kautschukmonomers bzw. der Kautschukmo-

nomere, enthalten. Bei dem Vernetzungsmittel kann es sich um ein beliebiges der zur Vernetzung von Dienkautschuken üblicherweise verwendeten Mittel handeln, z. B. Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallyladipat, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate oder mehrwertige Alkohole, z. B. Ethylenglycoldimethacrylat usw.

**[0014]** Der Kautschukgehalt des ABS-Polymers beträgt etwa 10 bis 16% und vorzugsweise 12 bis 15%, bezogen auf das Gewicht des ABS-Polymers.

**[0015]** Bei der Durchführung der Polymerisation nach einem kontinuierlichen Masseverfahren unter Beteiligung einer Reihe von Reaktoren wird eine hauptsächlich monoalkenylaromatisches Monomer und ein ethylenisch ungesättigtes Nitrilmonomer enthaltende Monomerenmischung leicht zu Copolymeren der Matrixphase in Gegenwart einer dispergierten Kautschukphase polymerisieren. Gegebenenfalls können in dem Copolymer kleine Anteile anderer Monomere vorhanden sein. Das Copolymer in der teilweise polymerisierten Mischung fällt als freies Polymer oder Matrixphasenpolymer und als auf die Dienkautschukteilchen aufgepfropftes Polymer an. Diese Matrixphasenpolymere und gepfropften Copolymere werden für eine gegebene Formulierung etwa die gleiche Zusammensetzung aufweisen.

**[0016]** Der Kautschukgehalt der dem ersten erfindungsgemäßen Reaktor zugeführten Lösung kann eine positive Menge bis zu 33 Gew.-% und vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% sein.

**[0017]** Bei der Durchführung der Polymerisation nach einem kontinuierlichen Masseverfahren kann die Polymerisation im ersten Reaktor durch einen beliebigen radikalbildenden Initiator initiiert werden, der die Pffropfung fördert und bei den vorgesehenen Reaktionstemperaturen aktiviert wird. Geeignete Initiatoren sind u. a. Perester und Peroxycarbonate, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperoxyisononoat, tert.-Butyl-2-ethylhexylmonoperoxycarbonat, tert.-Butylperoxyneodecanoat, und Mischungen davon. Der Initiator wird in der Regel in einer Menge von 0,001 bis 3,0% und vorzugsweise 0,005 bis 1,0%, bezogen auf das Gewicht des polymerisierbaren Materials, mitverwendet. In jedem nachfolgenden Reaktor wird bei dem Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen ABS-Polymers durch kontinuierliche Massepolymerisation kein chemischer Initiator mitverwendet.

**[0018]** Das Acrylnitrilmonomer wird in einer solchen Menge in den Reaktor eingetragen, daß die teilpolymerisierte Mischung im ersten Reaktor etwa 15 bis 60 Gew.-% Acrylnitril, bezogen auf die gesamten eingetragenen Monomere, enthält. Dadurch erhält das ABS-Polymer einen höheren Acrylnitrilgehalt, welcher in einen bevorzugten Bereich von etwa 25 bis 40 Gew.-% gebracht wird.

**[0019]** Wie gut bekannt ist, ist es oft wünschenswert, Molekulargewichtsregler, wie Mercaptane, Halogenide und Terpene, in relativ kleinen Mengen in der Größenordnung von 0,001 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf polymerisierbares Material, einzuarbeiten. Außerdem kann es wünschenswert sein, relativ kleine Mengen von Antioxidantien oder Stabilisatoren, wie die herkömmlichen alkylierten Phenole, mit zu verwenden. Diese können alternativ dazu während oder nach der Polymerisation zugesetzt werden. Die Formulierung kann auch andere Additive enthalten, wie Stabilisatoren, Weichmacher, Gleitmittel, Farbmittel und unreaktive vorgebildete polymere Materialien, die geeignet oder darin dispergierbar sind.

**[0020]** Bei der Herstellung des ABS-Polymers nach dem kontinuierlichen Massepolymerisationsverfahren verwendet man vorzugsweise mindestens zwei Reaktoren, die kontinuierlich und in Reihe arbeiten. Bei diesem Verfahren ist es wichtig, daß man (i) als Polymerisationsmedium eine Lösungsmittelmischung, die ein aliphatisches Keton und einen aromatischen Wasserstoff enthält, verwendet, (ii) alle auf den ersten Reaktor folgenden Reaktoren bei Temperaturen im Bereich von 110 bis 155°C betreibt, (iii) aus allen auf den ersten Reaktor folgenden Reaktoren den chemischen Initiator ausschließt und (iv) vor der Entgasung in die Reaktionsmischung eine Additivmenge von ungesättigtem Triglycerin einträgt.

**[0021]** Demgemäß wird der in der Monomerenmischung gelöste Kautschuk unter polymerisationsfördernden Bedingungen kontinuierlich zusammen mit einer Lösungsmittelmischung in einen ersten Reaktor eingetragen, wobei man eine erste Reaktionsmischung erhält, in der die dispergierte Kautschukphase einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser ( $D_w$ ) von 0,3 bis 0,7 Mikron aufweist.

**[0022]** Die erste Reaktionsmischung wird dann zusammen mit zusätzlicher Monomerenmischung in mindestens einen nachgeschalteten Reaktor überführt, wobei der mindestens eine nachgeschaltete Reaktor bei einer Temperatur von weniger als 155°C arbeitet, wobei man ein Produkt erhält. Das Produkt wird in einem nachfolgenden Schritt entgast.

**[0023]** Geeignete aromatische Kohlenwasserstoffe sind u. a. Benzol, Ethylbenzol und Toluol. Geeignete aliphatische Ketone sind u. a. Aceton, Methylethylketon und Methylpropylketon.

**[0024]** Das Gewichtsverhältnis zwischen den aromatischen Kohlenwasserstoffen und dem aliphatischen Keton in der Mischung liegt im Bereich von 80/20 bis 20/80 und vorzugsweise 60/40 bis 40/60.

**[0025]** Bei dem bei der Ausübung des Verfahrens einzutragenden ungesättigten Triglycerid handelt es sich vorzugsweise um ein ungesättigtes C<sub>6-24</sub>-Fettsäuretriglycerid. Besonders bevorzugt ist als ungesättigtes Triglycerid pflanzliches Öl, ganz besonders bevorzugt Maisöl. Demgemäß wird es vor der Entgasung in einer Menge von 0,5 bis 5 Prozent und vorzugsweise 1 bis 2 Prozent, bezogen auf das Gewicht des Endprodukts, eingetragen.

**[0026]** Der Zusatz eines derartigen Triglycerids in einer Menge von 0,5 bis 5 und vorzugsweise 1 bis 2 Prozent, bezogen auf das Gewicht des ABS-Polymers, vor der Entgasung liefert eine niedrigere Glasübergangstemperatur des Kautschuks und eine verbesserte Schlagzähigkeit. Demgemäß ist dieser vorteilhafte Effekt unabhängig von den Mischlösungsmitteln, der Abwesenheit von chemischem Initiator aus den nachgeschalteten Reaktoren und der Teilchengröße des Kautschuks.

**[0027]** Bei der Herstellung von kavitationsfähigem Kautschuk setzt man dem ABS-Polymer Silikonöl in einer Menge von etwa 0,05 bis 0,4%, bezogen auf das Gewicht des ABS-Polymers, zu. Das geeignete Silikonöl ist ein Siloxanpolymer einschließlich von Blockcopolymeren mit Polysiloxanblöcken, beispielsweise Polyether-Polysiloxan und einschließlich Polydialkylsiloxan, vorzugsweise Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von etwa 100 bis 1000000 Centistoke (cSt). Am effektivsten ist die erfindungsgemäße Kavitation in ABS-Polymer, wobei der Durchmesser der Kautschukteilchen (gewichtsmittlerer Durchmesser) im allgemeinen nicht über 0,7 Mikron liegt.

**[0028]** Der Punkt des Zusatzes von Silikonöl zu dem ABS-Polymer ist nicht kritisch und kann während des Polymerisationsverfahrens vor oder nach Entgasung durchgeführt werden.

**[0029]** Die Kavitationsfähigmachung von ABS-Polymer ist von den oben angeführten Verfahrensparametern unabhängig; mit anderen Worten erfordert diese Ausführungsform nicht die Mischlösungsmittel, die Abwesenheit von chemischen Initiatoren aus nachgeschalteten Reaktoren, die angegebenen Verfahrenstemperaturen und die Verwendung von Triglyceriden.

**[0030]** Bei dem bevorzugten kontinuierlichen Massepolymerisationsverfahren wird die Reaktion in zwei Reaktoren durchgeführt, wobei der erste, A, so gerührt wird, daß sich eine Reaktionsmischung mit weitgehend einheitlicher Zusammensetzung ergibt, und bei einem Polymerfeststoffgehalt von 20 bis 30% arbeitet, und es sich bei dem zweiten Reaktor, B, um einen kontinuierlichen Massereaktor handelt, der bei einem Polymerfeststoffgehalt von 50 bis 70% arbeitet. Dieses bevorzugte Verfahren wird nun ausführlich beschrieben.

**[0031]** Im Reaktor A wird eine erste teilpolymerisierte Mischung gebildet, indem man in den Reaktor gleichzeitig und kontinuierlich folgendes einträgt: (1) eine Lösung von Styrolmonomer, Acrylnitrilmonomer, die Lösungsmittelmischung, den chemischen Initiator und gegebenenfalls andere Additive, worin etwa 7 bis 15 Gew.-% eines Dienkautschuks mit einem Molekulargewicht (Mw) von 80000 bis 250000 gelöst sind. Der Reaktor arbeitet bei einem stationären Umsatz von Monomer zu Polymer von 20 bis 30% (einem Polymerfeststoffgehalt von 20 bis 30%), so daß der Kautschuk direkt bei der Zugabe als Kautschukteilchen mit einem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser von etwa 0,3 bis 0,7 Mikron dispergiert wird. Die Verteilung der Kautschukphase (d. h. das Verhältnis des gewichtsmittleren Teilchendurchmessers ( $D_w$ ) zum zahlenmittleren Teilchendurchmesser ( $D_N$ )), die einen kritischen Parameter des erfindungsgemäßen ABS-Polymers darstellt, beläuft sich vorzugsweise auf höchstens 2,2.

**[0032]** Die Monomere werden bei Temperaturen von etwa 75 bis 85°C und einem Betriebsdruck von 1 bis 10 atm polymerisiert, und mindestens ein Teil der polymerisierten Monomere werden als Superstratcopolymermoleküle auf den Dienkautschuk aufgepfropft.

**[0033]** Nach Abschluß der im ersten Reaktor ablaufenden Reaktion sind die Kautschukteilchen gebildet, dispergiert und gefropft worden. Häufig ist etwas Monomer-/Polymerphase in den Kautschukteilchen eingeschlossen. Die Menge derartiger eingeschlossener Monomer-/Polymerphase wird durch stationäre Polymerisation auf einem konstanten Niveau gehalten. Es wurde gefunden, daß die Kautschukphase um so effizienter bei der Schlagzähmachung des Polymers verwendet wird, je höher das Einschlußvolumen in dem Kautschuk-

teilchen ist. Das Kautschukteilchen wirkt fast genauso wie ein reines Kautschukteilchen, wenn die Einschlüsse auf ein Niveau von etwa 0,25 bis 2,5 Gewichtsteilen pro Teil Kautschuk eingestellt werden. Die eingeschlossenen Monomere polymerisieren ebenfalls und beginnen in den Kautschukteilchen Monomer/Polymer-Komponenten zu bilden.

**[0034]** Das Kautschukteilchen wird auch extern gepfropft, was seine Struktur hinsichtlich Größe und Dispergierbarkeit in der Monomer-/Polymerphase stabilisiert. Im ersten Reaktor bildet sich eine erste teilpolymerisierte Mischung einer Monomer-/Polymerphase, in der die oben beschriebene Kautschukphase dispergiert ist.

**[0035]** Der zweite oder nachgeschaltete Reaktor ist vorzugsweise ein kontinuierlicher Rührreaktor der als erster Reaktor verwendeten Art und wird zur Erhöhung des Umsatzes bis zum gewünschten Niveau verwendet, welches im allgemeinen 50 bis 90% und vorzugsweise 60 bis 80% Umsatz von Monomer zu Polymer und bis zu 75% Umsatz zu Polymerfeststoffen in der Reaktionsmischung beträgt.

**[0036]** Dieser Reaktor (Reaktor B) arbeitet ohne chemische Initiatoren bei Temperaturen von 110 bis höchstens 155°C und einem Betriebsdruck von 5 bis 10 Atmosphären. Da die Polymerisationsreaktion exotherm ist, kann durch Verdampfung eines Teil des Monomers aus der Reaktionsmasse für Kühlung gesorgt werden. Wenn die Zielzusammensetzung jedoch über dem S/AN-Azeotrop liegt, kann es notwendig sein, die gewünschten Monomerenanteile im Reaktor B durch Verwendung einer separaten Zufuhr von Monomeren in den entsprechenden Konzentrationen aufrecht zu erhalten. Zusätzlich oder alternativ dazu kann man durch Reaktormäntel für Kühlung sorgen. Es kann auch durch Zufuhr des kondensierten Rückführungsmonomers in Reaktor B gekühlt werden. Es kann auch angebracht sein, Reaktor B als kontinuierlichen Durchflußreaktor mit effizientem Rührer zu verwenden. Die oben erörterten Kühlmechanismen sind auch bei einem derartigen Reaktor effektiv. Im Zuge der Fortbildung von Material durch einen derartigen Reaktor nimmt die Polymermenge kontinuierlich zu, die Monomermenge ab (über Polymerisations- und Verdampfungsverluste) und die Temperatur an den Einlaß- zu den Auslaßstufen nach und nach zu.

**[0037]** Die aus dem letzten Reaktor austretende teilpolymerisierte Mischung wird zur Entfernung der verbleibenden nicht umgesetzten Monomere und Lösungsmittel einer oder mehreren Entgasungsstufen unterworfen. Eine derartige Entgasung wird auf an sich bekannte Art und Weise in einer beliebigen gewünschten Entgasungsvorrichtung, wie vom Wischfilm-, Fallstrang- oder Extrudertyp, durchgeführt. Die Entgasungsbehandlung wird im allgemeinen bei Temperaturen von etwa 200 bis 280°C bei verminderten Drücken von 0,01 bis 700 mm Hg absolut, vorzugsweise von etwa 220 bis 250°C, und einem Druck von 2 bis 200 mm Hg abs. durchgeführt. Bei dem Produkt der Entgasungsstufe handelt es sich um eine Polymerzusammensetzung mit einem auf weniger als etwa 0,2 Gew.-% verringerten Monomer- und Oligomergehalt.

**[0038]** Nach Austragen des entgasten Polymers aus der Entgasungsstufe, im allgemeinen in Form einer Schmelze, wird es durch Verwendung von Strangdüsen oder anderen herkömmlichen Mitteln zu Strängen oder anderen Formen geformt und danach abgekühlt und auf die gewünschte Endgröße geschnitten oder pelletiert und gelagert oder für den Transport verpackt. Die abschließenden Arbeitsgänge können alle auf herkömmliche Art und Weise unter Verwendung von bekannten Einrichtungen und Vorrichtungen durchgeführt werden.

**[0039]** Das ABS-Polymer ist durch die folgenden Merkmale gekennzeichnet:

- (i) der Durchmesser der Kautschukteilchen (Gewichtsmittel) beträgt 0,3 bis 0,7 Mikron,
- (ii) das Verhältnis zwischen dem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser ( $D_w$ ) und dem zahlenmittleren Teilchendurchmesser ( $D_n$ ) des Kautschuks beträgt höchstens 2,2,
- (iii) die Glasübergangstemperatur des Kautschuks beträgt höchstens  $-85^\circ\text{C}$ ,
- (iv) der Gehalt des Kautschuks beträgt etwa 10 bis 16 Prozent, bezogen auf das Gewicht des ABS-Polymers,
- (v) das Molekulargewicht der SAN-Matrix (zahlenmittleres Molekulargewicht) beträgt mehr als 65 000 und vorzugsweise mehr als 70 000 Gramm/Mol,
- (vi) der Restoligomergehalt beträgt weniger als 0,2%.

**[0040]** Als direkte Konsequenz der das erfindungsgemäße ABS-Polymer definierenden Materialparameter ergibt sich der folgende Satz von charakteristischen Eigenschaften einschließlich:

- (i) Scherviskosität bei  $246^\circ\text{C}$  und  $100\text{ s}^{-1}$  von weniger als 1600 Pa-s,
- (ii) Zugmodul von mindestens 2,2 GPa,
- (iii) Bruchdehnung (ETF) von mehr als 40%,
- (iv) Izod-Schlagzähigkeit von mehr als  $25\text{ kJ/m}^2$ ,
- (v) RME-Steigung bei Dehnung = 2 von mehr als 100 kPa und

(vi) RME-Dehnung bei Einsätzen der Halsbildung von mehr als 3,0.

**[0041]** Der Teilchendurchmesser des Kautschuks kann mit einer Sedimentationslichtstreuungstechnik gemessen werden. Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des Kautschuks kann mittels dynamisch-mechanischer Analyse im Zugmodus gemessen werden. Der Kautschukgehalt kann mittels FTIR, das auf den entsprechenden Butadiencopolymergehalt kalibriert ist, bestimmt werden. Das Molekulargewicht der Matrix wird durch Gel-permeationschromatographie, die auf den entsprechenden AN-Gehalt kalibriert ist, gemessen. Der Gehalt an Restoligomeren (Dimere und Trimere) kann durch Gaschromatographie mit angekoppeltem Massenspektrometer gemessen werden.

**[0042]** Die Scherviskositätswerte im Kontext der vorliegenden Erfindung werden mittels Standardkapillarrheometer bestimmt. Die Zugmodul- und Bruchdehnungswerte werden an aus extrudierten Streifen in Maschinenquerrichtung ausgeschnittenen Stäben bestimmt. Diese Streifen sind 50 Millizoll dick und werden unter Bedingungen extrudiert, die eine Restorientierung in Maschinenrichtung von 10 bis 25% (gemessen durch Ofenschwund) ergeben. Die Zugeigenschaften wurden gemäß ASTM D648 bestimmt, jedoch mit der Abwandlung, daß der Meßabschnitt der Stäbe  $0,05 \times 0,50 \times 1,00$  Zoll beträgt. Die Izod-Schlagzähigkeit wird an 4-mm-ISO-Formstäben gemäß ISO 180-1993(E) gemessen. Die Spannung/Dehnung der Schmelze wird auf einem Meisner-Rheometer (von Rheometric Scientific, Inc.) in uniaxialer Dehnung bei  $170^\circ\text{C}$  und einer Hencky-Dehnrage von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  gemessen; diese Bedingungen sind typisch für das Thermoformen von ABS-Materialien. Die Steigung der Spannungs/Dehnungs-Kurve bei einer Hencky-Dehnung von 2 (Streckverhältnis 7,4) wird gewählt, da diese Dehnung bei Tiefziehteilen typisch ist und die Schmelzestabilität bis zumindestens diesem Dehnungsgrad erhalten bleiben muß. Die Hencky-Schmelzedehnung, bei der eine sichtbare Halsbildung des Prüfkörpers auftritt, ist ein Hinweis auf den Stabilitätsverlust des Materials und das maximale Streckverhältnis, zu dem das Material wahrscheinlich befähigt ist.

**[0043]** Der Satz von Eigenschaften, die das ABS-Polymer charakterisieren (hier "kritische Eigenschaften"), ist entsprechenden Materialien, die gegenwärtig im Handel erhältlich sind, nicht zu eigen. Ein erhöhter Kautschukgehalt würde zwar zu einer höheren Bruchdehnung, einer höheren Izod-Schlagzähigkeit und einem höheren Schmelzespannungswachstum führen, was jedoch in der Regel mit einem verringerten Modul und einer verringerten Schmelzedehnungsgrenze und einer Erhöhung der Scherviskosität assoziiert ist. Eine Erhöhung des Molekulargewichts der gepropften Phase führt zu höheren ETF-, Izod-Schlagzähigkeits- und Schmelzedehnverfestigungswerten, führt aber auch zu einer Erhöhung der Scherviskosität. Eine erhöhte Größe der Kautschukteilchen ergibt höhere ETF-Werte, geht jedoch mit verringerten Izod-Schlagzähigkeits-, Zugmodul- und Schmelzedehnverfestigungswerten einher.

**[0044]** Die Schmelzedehnverfestigung, ein auf die Stabilität hindeutender Parameter, wird in uniaxialer Dehnung auf einem Meisner-Rheometer (RME) gemessen. Die Temperatur wird konstant bei  $170^\circ\text{C}$  gehalten, und die Dehnrage beträgt konstant  $0,1 \text{ s}^{-1}$ . Die Spannungs-/Dehnungs-Kurve wird anhand ihrer Steigung bzw. des Spannungswachstums bei einer Hencky-Spannung von 2 (RME-Steigung) als Maß für die Schmelzestabilität analysiert. Die Spannung, bei der die sich deformierende Probe Halsbildung zeigt oder uneinheitlich wird (RME-Dehnung beim Einsetzen der Halsbildung) ist ein Maß für die Schmelzestabilität.

**[0045]** Das Eigenschaftsprofil einiger entsprechender Materialien, von denen angenommen wird, daß es sich um gegenwärtig führende Handelsprodukte handelt, sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt. Die fettgedruckten Werte weisen auf Mängel im Vergleich zu den Zieleigenschaften hin. Diese werden im Vergleich mit dem erfindungsgemäß erhaltenen ABS-Polymer gesetzt.

**[0046]** In der Tabelle bezeichnet  $D_w$  den gewichtsmittleren Teilchendurchmesser der Kautschukteilchen;  $D_N$  den zahlenmittleren Teilchendurchmesser der Kautschukteilchen; das Verhältnis  $D_w/D_N$  die Größenverteilung und  $T_g$  die Glasübergangstemperatur in  $^\circ\text{C}$ .

Ma- te- rial	D <sub>w</sub> , Mikron	D <sub>w</sub> /D <sub>N</sub>	Tg des Kaut- schuks, °C	% Kaut- schuk	Mn der Matrix, g/mol	Rest- oligo- mere, %
1	0,32	1,9	-74	13,6	65 000	>0,25
2	<0,20	<1,4	>-80	11,5	67 000	NV
3	<0,20	<1,4	>-80	12,4	55 000	NV
4	0,3-0,4	~2	NA	14,3	60 000	NV
5	0,5	>2,3	-79	14,8	58 000	0,25
6	0,74	2,00	-81	12,8	64 000	0,1*
7	0,4	2,00	-92	14,3	78 000	0,1*

NV – Daten nicht verfügbar;

\* – ungefährender Wert

Ma- te- rial	Visko- sität Pa-s	Zug- modul GPa	ETF, %	Izod, Kj/m <sup>2</sup>	Schmelze- Spannungs/ Dehnungs- steigung bei Dehnung = 2 kPa	Hencky- Dehnung bei Ein- setzen der Halsbil- dung
1	1520	2,39	78	40,0	52	2,3
2	1400	2,48	17	23,7	138	2,7
3	1500	2,51	31	23,6	0	1,7
4	1100	2,48	32	25,3	40	2,8
5	1497	1,73	26	20,3	36	2,9
6	1767	2,02	127	11,2	127	3,5
7	1532	2,25	45	31,0	245	3,5

1 bis 4 sind gegenwärtige Handelsprodukte; 5 und 6 sind Produkte eines typischen kontinuierlichen Masseverfahrens; 7 repräsentiert die Erfindung

**[0047]** Die Herstellung des erfindungsgemäßen ABS nach dem gut bekannten kontinuierlichen Massepolymerisationsverfahren erfordert die hier aufgeführten Abänderungen des Verfahrens.

**[0048]** Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele erläutert, aber nicht eingeschränkt. Alle Teile- und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders vermerkt.

#### BEISPIELE

##### BEISPIEL 1 (zum Vergleich)

**[0049]** ABS-Polymer wurde durch typische kontinuierliche Massepolymerisation wie nachstehend beschrieben hergestellt. Das Produkt enthielt 13,7 Gew.-% Kautschuk mit einem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser (D<sub>w</sub>) von 0,74 Mikron. Das Produkt enthielt 28 Gew.-% Acrylnitril, Reststyrol, in der Polystyrol-Acrylnitril-Matrix. Bei der Herstellung wurde ein System aus zwei in Reihe geschalteten Rührreaktoren verwendet. In dem ersten Einliterreaktor wurde ein Zulaufstrom kontinuierlich mit einer Rate von 710 Gramm/Stunde eingetragen,

der folgende Zusammensetzung (Gewichtsprozent) aufwies:

10% Polybutadienkautschuk  
 40,6% Styrol,  
 23,3% Acrylnitril,  
 13% Methylethylketon,  
 13% Ethylbenzol,  
 0,038% t-Butylperoxyneodecanoat.

**[0050]** Die Temperatur im ersten Reaktor betrug 80°C.

**[0051]** Die Reaktionsmischung wurde dann zusammen mit einem separaten, zweiten Zulaufstrom, der gleichzeitig und kontinuierlich mit einer Zulauf rate von 27 Gramm/Stunde zugeführt wurde, in den zweiten Zweiliterreaktor eingetragen. Der zweite Zulaufstrom enthielt (Gewichtsprozent):

70% Styrol,  
 4,0% Acrylnitril,  
 12,25% Methylethylketon  
 12,25% Ethylbenzol  
 0,18% t-Butylethylhexylmonoperoxycarbonat (chemischer Initiator)  
 0,12% t-Dodecylmercaptan  
 1,2% Stabilisator.

**[0052]** Es wird angenommen, daß der Stabilisator im vorliegenden Kontext keine kritische Bedeutung hat. Die Temperatur im zweiten Reaktor betrug 145°C. Die Reaktionsmischung im zweiten Reaktor wurde umgesetzt und dann kontinuierlich einer einstufigen Entgasungsvorrichtung bei 240°C unter 10 mm Hg zugeführt. Die Struktur und die Eigenschaften des erhaltenen ABS-Materials sind nachstehend aufgeführt.

Tabelle 1

% Kautschuk	12,8
$D_w$ , Mikron	0,74
$D_w/D_n$	2,00
Tg des Kautschuks, °C	-81
% AN, PSAN	27,8
Mw, g/mol	149000
Mn, g/mol	64000
SAN-Restoligomere, %	0,1
Scherviskosität, Pa-s	1767
Modul, GPa	2,02
Bruchdehnung, %	127
Izod-Schlagzähigkeit, kJ/m <sup>2</sup>	11,2
RME-Steigung bei Dehnung = 2, kPa	127
RME-Dehnung beim Einsetzen der Halsbildung	3,5

#### BEISPIEL 2

**[0053]** ABS-Polymer wurde nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt. Das Produkt enthielt 14,3 Gew.-% Kautschuk mit einer gewichtsmittleren Teilchengröße ( $D_w$ ) von 0,40 Mikron. Das Produkt enthielt 26,2 Gew.-% Acrylnitril, Reststyrol, in der Polystyrol-Acrylnitril-Matrix. Bei der Herstellung wurde ein System aus zwei in Reihe geschalteten Rührreaktoren verwendet. In dem ersten Einliterreaktor wurde ein Zulaufstrom kontinuierlich mit einer Rate von 520 Gramm/Stunde eingetragen, der die folgende Zusammensetzung (Gewichtsprozent) aufwies:

8,1% Polybutadienkautschuk  
 48,6% Styrol,  
 20,1% Acrylnitril,  
 11,6% Methylethylketon,  
 11,6% Ethylbenzol,  
 0,023% t-Butylperoxyneodecanoat.

**[0054]** Die Temperatur im ersten Reaktor betrug 80°C.

**[0055]** Die Reaktionsmischung wurde dann zusammen mit einem separaten, zweiten Zulaufstrom, der gleichzeitig und kontinuierlich mit einer Zulauf rate von 27 Gramm/Stunde zugeführt wurde, in den zweiten Zweiliterreaktor eingetragen. Der zweite Zulaufstrom enthielt (Gewichtsprozent):

66,5% Styrol,  
13,1% Acrylnitril,  
12,0% Maisöl und  
6,0% Stabilisator.

**[0056]** Es wird angenommen, daß der Stabilisator im vorliegenden Kontext keine kritische Bedeutung hat. Die Temperatur im zweiten Reaktor betrug 150°C. Die Reaktionsmischung im zweiten Reaktor wurde umgesetzt und dann kontinuierlich einer einstufigen Entgasungsvorrichtung bei 240°C und 10 mm HG zugeführt. Die Eigenschaften des erhaltenen ABS-Materials sind nachstehend aufgeführt.

Tabelle 2

% Kautschuk	14,3
$D_w$	0,40
$D_w/D_n$	2,00
Tg des Kautschuks, °C	-92
% AN, PSAN	26,2
Mw, g/mol	181000
Mn, g/mol	78000
SAN-Restoligomere, %	0,1
Scherviskosität, Pa-s	1532
Modul, GPa	2,25
Bruchdehnung, %	45
Izod-Schlagzähigkeit, kJ/m <sup>2</sup>	31,0
RME-Steigung bei Dehnung = 2, kPa	245
RME-Dehnung beim Einsetzen der Halsbildung	3,5

### Patentansprüche

1. Kontinuierliches Massepolymerisationsverfahren zur Herstellung von ABS-Polymer, bei dem man
  - (i) in einen ersten Reaktor einer Reihe von Reaktoren unter polymerisationsfördernden Bedingungen kontinuierlich in einer Monomerenmischung gelösten Dienkautschuk und eine Lösungsmittelmischung einträgt, wobei man eine erste Reaktionsmischung erhält, in der die dispergierte Kautschukphase einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,3 bis 0,7 Mikron aufweist,
  - (ii) die erste Reaktionsmischung gegebenenfalls zusammen mit zusätzlicher Monomerenmischung in mindestens einen nachgeschalteten Reaktor der Reihe überführt, wobei der nachgeschaltete Reaktor bei einer Temperatur von weniger als 155°C und ohne chemischen Initiator arbeitet, wobei man ein Produkt erhält, und
  - (iii) das in (ii) erhaltene Produkt in eine Entgasungseinheit überführt und
  - (iv) das Produkt entgast,
 wobei die Monomerenmischung monoalkenylaromatische Monomere und ethylenisch ungesättigte Nitrilmonomere enthält, die Lösungsmittelmischung mindestens einen aromatischen Kohlenwasserstoff und mindestens ein aliphatisches Keton in einem Gewichtsverhältnis von 80/20 bis 20/80 enthält und das bei (ii) erhaltene Produkt etwa 0,5 bis 5 Prozent eines ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Fettsäuretriglycerids enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem Triglycerid um ein natürliches pflanzliches Öl handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem man das Öl in den letzten Reaktor vor der Entgasung einträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Triglycerid eine Iodzahl von mehr als 90 aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem es sich bei dem Triglycerid um Maisöl handelt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das bei (ii) erhaltene Produkt etwa 1 bis 2 Prozent eines C<sub>6-24</sub>-Fettsäuretriglycerids enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem aromatischen Kohlenwasserstoff um Ethylbenzol

handelt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem Keton um Methylethylketon handelt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem aromatischen Kohlenwasserstoff um Ethylbenzol und bei dem Keton um Methylethylketon handelt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem mindestens ein aromatischer Kohlenwasserstoff und mindestens ein aliphatisches Keton in einem Gewichtsverhältnis von 60/40 bis 40/60 vorliegen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen