

---

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8202281**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **Met rubber versterkte polymeren van aromatische monovinylideenverbindingen en werkwijze voor de bereiding daarvan.**
- ⑤1 Int.Cl.<sup>3</sup>: C08L 25/02// C08L 51/04.
- ⑦1 Aanvrager: Dow Chemical (Nederland) B.V. te Terneuzen.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.  
Vereenigde Octroobureaux  
Nieuwe Parklaan 107  
2587 BP 's-Gravenhage.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8202281.
- ②2 Ingediend 4 juni 1982.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 2 januari 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

Met rubber versterkte polymeren van aromatische monovinyllideenverbindingen en werkwijze voor de bereiding daarvan.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op met rubber versterkte polymeren van aromatische monovinyllideenverbindingen en een werkwijze voor de bereiding van de met rubber versterkte polymeerprodukten.

Met rubber versterkte polymeren van een styreenpolymeer met discrete deeltjes van een verknoopte rubber, b.v. polybutadieen, gedispergeerd door de styreenpolymeermatrix (dit wordt gebruikelijk aangeduid als polystyreen met hoge slagsterkte of HIPS) worden in verschillende commerciële toepassingen gebruikt, b.v. verpakking, koelkastbekledingen, meubilair, huishoudelijke apparaten en speelgoed.

Het is bekend dat de fysische eigenschappen zoals de taaiheid (d.w.z. de combinatie van rek en slagsterkte) en glans van de met rubber versterkte styreenpolymeren beïnvloed worden door de grootte en samenstelling van de disperse rubberdeeltjes en/of de concentratie van de rubber in het versterkte polymeer. B.v. is de bereiding bekend van een met rubber versterkt styreenpolymeer met lage rubberconcentraties in de styreenpolymeermatrix en/of rubberdeeltjes van kleine afmetingen teneinde de treksterkte en glanseigenschappen van het polymeer te verbeteren maar de waarden, die verkregen worden voor rek-bij-breuk en slagsterkte in standaard taaiheidsprouven, te verlagen. Helaas worden door verhoging van de rubberconcentratie in voldoende mate om de vereiste taaiheid te verkrijgen, de glanseigenschappen van daaruit vervaardigde produkten verminderd terwijl ook de kosten worden verhoogd. Evenzo is ook een verhoging van de afmetingen van de rubberdeeltjes slechts in beperkte mate succesvol omdat voldoende grote rubberdeeltjes een verlaging van de treksterkte en glanseigenschappen veroorzaken.

Om de totale balans van eigenschappen in een met rubber versterkt styreenpolymeer te verbeteren is voorgesteld om het styreenpolymeer te bereiden met rubberdeeltjes van twee verschillende afmetingen die door de matrix zijn gedispergeerd. Zo beschrijft b.v. het

Canadese octrooischrift No.832.523 een polystyreensamenstelling

een continue fase van een styreenpolymeer met rubberdeeltjes met afmetingen van 1 - 3  $\mu\text{m}$  en rubberdeeltjes met afmetingen van 5 - 25  $\mu\text{m}$  daar doorheen gedispergeerd, Helaas bezit de beschreven samenstelling

5 niet de vereiste balans van eigenschappen, in het bijzonder de voor vele uiteindelijke toepassingen gewenste glanseigenschappen. Bovendien omvat de specifiek als voorbeeld gegeven werkwijze voor het bereiden van de samenstelling de energie-intensieve werkwijze van fysisch mengen van twee polystyreensamenstellingen die elk rubberdeeltjes van verschillen-  
10 de deeltjesgrootte bevatten, waarvoor betrekkelijk dure en complexe apparatuur vereist is.

Verschillende andere werkwijzen en met rubber versterkte polymeren, omvattende gedispergeerde rubberdeeltjes welke een bimodaal deeltjesgrootteverdeling vertonen, zijn voorgesteld. Zo verschaft b.v.  
15 het Amerikaanse octrooischrift No.4.221.883 een efficiënte werkwijze voor het verkrijgen van een met rubber versterkt polymeer met rubber van twee verschillende afmetingen gedispergeerd door de continue polymeerfase. In een voorbeeld van deze werkwijze wordt een rubber/monomeeroplossing gepolymeriseerd, gebruikmakend van thermische of chemische  
20 initiatie, totdat de rubber in het polymerisatiemengsel gedispergeerd is in de vorm van vele rubberdeeltjes met een eerste deeltjesgrootte, waarna meer rubber in de vorm van een oplossing met monomeer aan het polymerisatiemengsel wordt toegevoegd, welke rubber in de vorm van deeltjes met een tweede deeltjesgrootte wordt gedispergeerd. In alternatieve  
25 methoden voor het bereiden van het met rubber versterkte produkt, is beschreven dat regeling van de deeltjesgrootte van de rubberdeeltjes met verschillende afmetingen binnen beperkte gebieden een produkt met superieure eigenschappen levert. In het bijzonder worden in het Amerikaanse octrooischrift No.4.146.589 een eerste en een tweede rubber/monomeeroplossing gepolymeriseerd in afzonderlijke reactoren onder vorming  
30 van een partieel polymerisaat dat disperse, geënte rubberdeeltjes van 0,5 - 1  $\mu\text{m}$  bevat en een partieel polymerisaat dat disperse, geënte rubberdeeltjes van 2 - 3  $\mu\text{m}$  bevat. De twee partiële polymerisaten worden vervolgens gemengd, de polymerisatie wordt voltooid in een getrapte  
35 isobare reactor en de rubber vervolgens verknoopt om een zwellingsindex

van 7 - 20 te bereiken. Evenzo toont het Amerikaanse octrooischrift No.4.254.236 een gelijktijdige toevoer aan een doorstroompolymerisatie-reactor met terugmenging van een eerste oplossing van een monomeer en rubber en een tweede oplossing van een monomeer en rubber bevattend gepolymeriseerd monomeer. De omstandigheden in de reactor worden zodanig 5 gehouden dat de rubber van de eerste oplossing gedispergeerd wordt in een grootte van 0,5 - 1,5  $\mu\text{m}$  en de rubber van de tweede oplossing in een grootte van 2 - 10  $\mu\text{m}$ . Na partiële polymerisatie wordt de polymerisatie voltooid in een tweede reactor en vervolgens wordt de rubber verknoopt. Hoewel de volgens beschreven werkwijzen bereide, met rubber versterkte polymeren een bepaalde verbetering in fysische eigenschappen 10 vertonen, zijn nog verdere verbeteringen in de balans van eigenschappen van de als voorbeeld gegeven produkten, in het bijzonder de balans van rek, slagsterkte en glanseigenschappen, wenselijk.

15 In weer andere methoden is gezegd dat regeling van de mate van enten van de rubber in de kleine en grote deeltjes de eigenschappen van het met rubber versterkte produkt verbetert. Zo leert b.v. het Amerikaanse octrooischrift No.3.663.656 dat de kleinere rubberdeeltjes (d.w.z. afmetingen van minder dan 0,25  $\mu\text{m}$ ) een verhouding superstraat 20 tot substraat van 45 - 100 : 100 moeten hebben en de grotere rubberdeeltjes (d.w.z. deeltjesafmetingen van 0,35 - 1,25  $\mu\text{m}$ ) een geringere mate van enten met een verhouding superstraat tot substraat variërend van 15 - 40 : 100 moeten hebben. Anderzijds wordt in het Amerikaanse octrooischrift No.4.153.645 vermeld dat de rubber met de grotere deeltjesafmetingen (deeltjesgrootte van 0,9 - 5  $\mu\text{m}$ ) betrekkelijk sterk ge- 25 ent moet zijn, met een verhouding superstraat tot substraat van 140 - 180 : 100. De verhouding superstraat tot substraat van het entcopolymeer in de kleinere rubberdeeltjes (deeltjesgrootte 0,2 - 0,9  $\mu\text{m}$ ) wordt gevarieerd van 65 - 125 : 100. Helaas omvatten de voor het bereiden van 30 het met rubber versterkte produkt beschreven methoden de energie-intensieve trap van fysisch mengen van twee produkten. Bovendien zijn opnieuw verbeteringen in de balans van eigenschappen van de uiteindelijke gemengde produkten gewenst.

35 Gezien de vermelde nadelen in de met rubber versterkte produkten die volgens de in de stand der techniek beschreven methoden zijn

bereid, blijft het zeer gewenst dat een methode wordt verschaft voor het bereiden van een met rubber versterkt polystyreen, dat rubber bevat met een tweesoortige deeltjesgrootteverdeling en met een verbeterde balans van fysische eigenschappen.

5 In één aspect betreft de onderhavige uitvinding een met rubber versterkt polymeer, dat een polymeer omvat dat afgeleid is van een of meerdere polymeriseerbare aromatische monovinyllideenverbindingen met discrete, geënte rubberdeeltjes gedispergeerd door het polymeer, waar-  
10 bij 70 - 95 gew.% van de totale hoeveelheid rubber aanwezig is in deeltjes met een volumegemiddelde diameter van 0,5 - 1,5  $\mu\text{m}$  en 5 - 30 gew.% van de totale hoeveelheid rubber aanwezig is in deeltjes met een volumegemiddelde diameter van 4 - 10  $\mu\text{m}$ . In een uitvoeringsvorm van de uitvinding is de totale hoeveelheid polymeer die geënt is aan de rubber van rubberdeeltjes met de kleinere afmetingen tenminste 1,3-maal het  
15 gewicht van de rubber in genoemde deeltjes.

In een tweede uitvoeringsvorm is de rubber een homopolymeer of copolymeer van 1,3-butadien en is de hoeveelheid polymeer die geënt is aan de totale hoeveelheid rubber in zowel de rubberdeeltjes met kleine als de rubberdeeltjes met grote afmetingen, tenminste 1,3-maal  
20 het gewicht van de rubber in genoemde deeltjes en is zodanig over de rubber met de grote en de rubber met de kleine deeltjes verdeeld, dat de glans van het met rubber versterkte polymeer tenminste 70% is, de rek tenminste 25% is, de Izod-slagsterkte, gemeten in joules per meter (J/m) tenminste 10-maal het percentage butadien in de rubber in het  
25 met rubber versterkte polymeer bedraagt en de smeltvloeisnelheid tenminste 5 g per 10 minuten is.

In een ander aspect betreft de onderhavige uitvinding een werkwijze voor het bereiden van het met rubber versterkte polymeer van een of meerdere aromatische monovinyllideenverbindingen met rubber van twee  
30 verschillende deeltjesafmetingen gedispergeerd door de aromatische polymeermatrix. De werkwijze omvat een massapolymerisatie van een eerste mengsel, dat een oplossing omvat van een of meerdere polymeriseerbare aromatische monovinyllideenverbindingen en een rubber in tegenwoordigheid van een initiator welke enting van polymeer aan rubber bevordert (verder aangeduid als "enting bevorderende initiator") en bij omstandighe-  
35

den die voldoende zijn voor het vormen van een continue fase die polymeer van de aromatische monovinyllideenverbinding, bevat en discrete deeltjes van sterk geënte rubber met een volumegemiddelde diameter van 0,5 - 1,5  $\mu\text{m}$ . Een tweede rubber bevattend mengsel, welke rubber gelijk kan zijn of kan verschillen van de rubber van het eerste mengsel, wordt 5 vervolgens aan het polymerisatiemengsel bijgemengd onder zodanige omstandigheden, dat de eerder gevormde rubberdeeltjes door de continue polymeerfase gedispergeerd blijven. De nieuw toegevoegde rubber omvat 5 - 30 gew.% van de rubber van de eerste en tweede rubber/monomeermengsels en wordt in de vorm van discrete deeltjes met een volumegemiddelde 10 diameter van 4 - 10  $\mu\text{m}$  gedispergeerd.

In een voorkeursuitvoeringsvorm wordt het eerste mengsel voorafgaande aan de toevoeging van het tweede rubber bevattende mengsel gepolymeriseerd onder omstandigheden die voldoende zijn voor de vorming 15 van een continue fase van een gedeeltelijk gepolymeriseerde aromatische monovinyllideenverbinding met sterk geënte rubberdeeltjes van de gewenste afmetingen daardoor gedispergeerd en wordt een tweede rubber bevattend mengsel dat een oplossing van rubber en een of meerdere polymeriseerbare aromatische monovinyllideenverbindingen omvat, aan het gedeeltelijk gepolymeriseerde produkt toegevoegd. Polymerisatie wordt vervolgens voltooid en het polymerisatiemengsel wordt onderworpen aan omstandigheden die voldoende zijn voor het verwijderen van de niet gereageerde 20 hebbende monomeren en voor het verknopen van de rubber.

De op de rubber geënte hoeveelheden polymeer, in het bijzonder 25 de hoeveelheden polymeer die geënt zijn op de rubber van de rubberdeeltjes met de kleinere afmetingen, beïnvloeden zoals gevonden is, de balans van eigenschappen van een polymeer dat versterkt is met disperse rubberdeeltjes met een bimodale deeltjesgrootteverdeling in significante mate. Verrassenderwijze kan een met rubber versterkt polymeer, indien 30 bereid met de hierboven gespecificeerde bimodale rubberdeeltjesgrootteverdeling, met een gewenste balans van taaiheid en glanseigenschappen worden bereid door in voldoende mate de rubber te enten uit de deeltjes met de kleinere afmetingen. Bovendien kunnen dergelijke met rubber versterkte polymeren worden bereid met verschillende smeltvloei- 35 indices voor gebruik in extrusie- of spuitgiettoepassingen.

Dank zij de uitstekende balans van glans- en taaiheidseigenschappen, zijn de polystyreensamenstellingen volgens de onderhavige uitvinding met hoge slagsterkte bruikbaar in een grote verscheidenheid van toepassingen zoals het spuitgieten van koelkastbekledingen, huishoud-  
5 apparatuur, speelgoed en meubilair. Deze met rubber versterkte polymeren zijn ook bruikbaar in extrusietoepassingen zoals in de vorming van een glanslaag onder toepassing van co-extrusietechnieken.

De met rubber versterkte polymeren volgens de onderhavige uitvinding zijn afgeleid van een of meerdere aromatische monovinylideen-  
10 verbindingen. Representatieve aromatische monovinylideenverbindingen omvatten styreen, door alkyl gesubstitueerde styrenen zoals  $\alpha$ -alkylstyrenen (b.v.  $\alpha$ -methylstyreen en  $\alpha$ -ethylstyreen) en in de ring gesubstitueerde styrenen (b.v. vinyltolueen, in het bijzonder p-vinyltolueen, o-ethylstyreen en 2,4-dimethylstyreen); in de ring gesubstitueerde  
15 halogeenstyrenen zoals chloro-styreen, 2,4-dichloro-styreen en dergelijke; en styreen dat gesubstitueerd is door zowel een halogeen- als een alkylgroep b.v. 2-chloro-4-methylstyreen; vinylantracene en mengsels daarvan. In het algemeen is de polymeermatrix bij voorkeur afgeleid van styreen in combinatie met  $\alpha$ -methylstyreen, waarbij styreen  
20 als aromatische monovinylideenverbinding de meeste voorkeur heeft.

De voor het bereiden van het met rubber gemodificeerde polymeer volgens de onderhavige uitvinding gebruikte rubber is in het algemeen een homopolymeer of copolymeer van een alkadien of een copolymeer van etheen, propeen en desgewenst een niet-geconjugerd dieen. Bij voorkeur  
25 is de rubber een homopolymeer van een 1,3-geconjugerd dieen zoals butadien, isopreen, piperyleen, chloropreen en dergelijke of een copolymeer van genoemde geconjugeerde dieën met een aromatische monovinylideenverbinding zoals styreen; een  $\alpha, \beta$ -ethylenisch onverzadigd nitrile zoals acrylonitrile; een  $\alpha$ -alkeen zoals etheen of propeen; en dergelijke.  
30 Hoewel de rubber een kleine hoeveelheid van een verknopingsmiddel kan bevatten, kan een overmatige verknoping leiden tot verlies van de rubbereigenschappen en/of de rubberonoplosbaar in het monomeer maken.

De bij voorkeur in de bereiding van zowel de disperse rubberdeeltjes met de kleinere als die met de grotere afmetingen toegepaste  
35 rubberpolymeren vertonen een tweede orde overgangstemperatuur van niet

hoger dan ongeveer 0°C en bij voorkeur niet hoger dan ongeveer -20°C zoals bepaald volgens conventionele methoden, b.v. ASTM Testmethode D-746-52T. Geprefereerde rubberpolymeren zijn homopolymeren van 1,3-butadieen en blok- of random-copolymeren van tenminste ongeveer 55, 5 liever 65 - 85 gew.% 1,3-butadieen en tot ongeveer 45, liever ongeveer 15 tot ongeveer 35 gew.% van een aromatische monovinylideenverbinding, bij voorkeur styreen. De rubber wordt bij voorkeur gebruikt in zodanige hoeveelheden dat het met rubber versterkte polymeerprodukt (de rubber in zowel de kleinere als de grotere deeltjes) 3 - 15 gew.% rubber be- 10 vat, waarbij 5 - 10 gew.% rubber, gebaseerd op het totale gewicht van het met rubber versterkte polymeer, de voorkeur heeft.

In het met rubber versterkte polymeer volgens de onderhavige uitvinding wordt de rubber door de polymeermatrix gedispergeerd in de vorm van discrete deeltjes met een bimodale deeltjesgrootteverde- 15 ling waarbij 70 - 95 gew.% van de gedispergeerde rubber een volumegemiddelde diameter van 0,5 - 1,5  $\mu\text{m}$  heeft en 5 - 30 gew.% van de gedispergeerde rubber een volumegemiddelde diameter van 4 - 10  $\mu\text{m}$  heeft. Genoemde deeltjesgrootte (diameter) is de diameter van de deeltjes, met inbegrip van alle insluitingen die in het algemeen aanwezig zijn in de 20 disperse rubberdeeltjes van een met rubber versterkt polymeer dat bereid is onder toepassing van massapolymerisatietechnieken, en wordt gemeten volgens conventionele technieken, b.v. door een Coulter-teller, aangevuld met visuele fasecontrastmicroscopie of elektronenmicroscopie-technieken.

25 In één uitvoeringsvorm bedraagt de hoeveelheid polymeer die geënt is aan de rubber die aanwezig is in de rubberdeeltjes met de kleinere afmetingen, tenminste 1,3-maal het gewicht van de rubber in genoemde deeltjes.

30 Hoewel elke geschikte methode kan worden gebruikt voor het meten van de hoeveelheid polymeer die aan de kleinere rubberdeeltjes is geënt, is een dergelijke meting lastig bij gebruik van het met rubber versterkte polymeer dat zowel de rubberdeeltjes met de kleinere als die met de grotere afmetingen bevat. De aan de rubber uit de rubberdeeltjes met de kleinere afmetingen geënte hoeveelheid polymeer wordt 35 gemakkelijker vastgesteld voorafgaande aan de toevoeging van het tweede-



rubber bevattende mengsel en voor de doeleinden van de uitvinding kan het aan de rubberdeeltjes met de kleinere afmetingen geënte polymeer worden gemeten door een met rubber versterkt polymeer te bereiden gebruikmakend van identieke bereidingsmethoden als gebruikt zijn voor het bereiden van het met rubber versterkte produkt met dispers rubber van een bimodale deeltjesgrootteverdeling, met deze uitzondering, dat de bijmenging van een tweede rubber bevattend mengsel aan het polymeer dat de rubberdeeltjes met de kleinere afmetingen bevat, achterwege wordt gelaten. (Zie b.v. opmerking 2 in de tabel in voorbeeld I). Daarop wordt de totale hoeveelheid aan de rubber geënt polymeer van het verkregen met rubber versterkte produkt dat slechts de rubberdeeltjes met de kleinere afmetingen bevat, gemeten. Voor de doeleinden van de uitvinding wordt het geënte polymeer bepaald onder toepassing van de selectieve extractietechnieken die beschreven zijn in opmerking 2 van de tabel in voorbeeld I.

Binnen de bovenstaande beperkingen worden de rubberdeeltjesafmetingen en hoeveelheden van de rubberdeeltjes van elke afmeting en hoeveelheden van geënt polymeer gekozen teneinde de balans van eigenschappen (in het bijzonder de balans van glans, rek en slagsterkte) die in het polymeer produkt gewenst is, te bereiken en zullen ze dan ook afhankelijk van de toegepaste monomeren, rubbers en polymerisatiemethode variëren. In het algemeen vertoont het met rubber versterkte polymeer bij voorkeur een glans van tenminste 60, liefst tenminste 70, nog liever tenminste 80% en een rek van tenminste 18, liever tenminste 25, nog liever tenminste 30%. De slagsterkte is bijzonder afhankelijk van de specifieke rubber die gebruikt is en zijn concentratie in het met rubber versterkte polymeer. Gebruikmakend van de geprefereerde homo- of copolymeren van 1,3-butadien, bedraagt de slagsterkte, uitgedrukt in J/m bij voorkeur tenminste 10, liever tenminste 12, nog liever tenminste 14-maal het percentage butadien in de rubber.

Voor de doeleinden van de uitvinding worden de glanswaarden bepaald door de ASTM-testmethode aangeduid met D-253-80,60°, op een door spuitgieten verkregen monster bereid zoals beschreven in opmerking 4 in de tabel van voorbeeld I. De slagsterkte, die een Izod-kerfslagsterkte is, en de rek worden bepaald onder gebruikmaking van

testmonsters in basistoestand, bereid volgens de methoden die beschreven zijn in de Internationale Standaard 2897/2 en de daarin gespecificeerde testmethoden. In de praktijk is de balans van eigenschappen die door het met rubber versterkte polymeer met de meeste voorkeur wordt 5  
vertoond, afhankelijk van de eindtoepassing van het polymeer en kan in ruime mate variëren. De produkten die een sterkere glans (d.w.z. tenminste 85%) vereisen, b.v., eisen vaak niet een buitengewoon hoge slagsterkte (d.w.z. een slagsterkte, uitgedrukt in J/m, van niet veel meer dan 10-maal het percentage butadiëenrubber in het produkt) terwijl 10  
produkten die betrekkelijk hoge slagsterkten vereisen (d.w.z. slagsterkten, uitgedrukt in J/m, van tenminste 16-maal het percentage butadiëenrubber in het produkt) geen buitengewoon hoge glansniveaus eisen (d.w.z. dat vaak een 60% glans voldoende is).

In het algemeen bezitten de rubberdeeltjes met kleinere afmetingen bij voorkeur een volumegemiddelde diameter van 0,6 - 1,2  $\mu$ m en 15  
de rubberdeeltjes met de grotere afmetingen een volumegemiddelde diameter van 4 - 8  $\mu$ m, waarbij het met rubber versterkte polymeer bij voorkeur 80 - 90 gew.% van de deeltjes met de kleinere afmetingen en 10 - 20 gew.% van de rubberdeeltjes met de grotere afmetingen omvat, welke 20  
gewichtpercentages gebaseerd zijn op het totale gewicht van de gebruikte rubber. De hoeveelheid aan de rubberdeeltjes met de kleinere afmetingen geënt polymeer bedraagt bij voorkeur tenminste 1,5, liever 1,7-maal het gewicht van de rubber in genoemde deeltjes. De totale hoeveelheid aan de rubber uit de rubberdeeltjes van zowel de grote als de 25  
kleine afmetingen geënt polymeer is tenminste 1,3-, bij voorkeur tenminste 1,5-, liever nog tenminste 1,7-maal het totale gewicht van genoemde rubber.

Teneinde de gewenste balans van eigenschappen te verkrijgen, bevatten de met rubber versterkte polymeren volgens de uitvinding bij 30  
voorkeur een weekmaker of smeermiddel zoals butylstearaat, minerale olie of dioctylftalaat, bij voorkeur een minerale olie, in het bijzonder een witte minerale olie, die is toegevoegd voor of tijdens de polymerisatie van de aromatische monovinyliideenverbinding of -verbindingen. De weekmaker of het smeermiddel beïnvloedt de eigenschappen van de met 35  
rubber versterkte polymeerprodukten, b.v. de vloeieigenschappen en

warmtebestendigheid, en de liefst toegepaste hoeveelheden worden bepaald door de gewenste fysische eigenschappen. Om de meest gewenste balans van eigenschappen te verkrijgen, wordt in het algemeen de wekmaker of het smeermiddel bij voorkeur gebruikt in relatief hoge concentraties tot 15, bij voorkeur 2 - 8 gew.%, gebaseerd op het totale gewicht van het met rubber versterkte polymeer.

In de praktijk van de onderhavige uitvinding wordt een met rubber versterkt polymeer met de sterk geënte rubberdeeltjes met kleinere afmeting bereid door massapolymerisatie van een eerste mengsel, dat een oplossing omvat van de rubber en monomeer in tegenwoordigheid van een enting bevorderend initiator-middel bij omstandigheden die voldoende zijn voor de vorming van sterk geënte rubberdeeltjes van de gewenste deeltjesafmeting gedispergeerd door het gepolymeriseerde monomeer. In het algemeen worden bij voorkeur continue methoden voor massapolymerisatie van het monomeer in de monomeer/rubberoplossing welke leiden tot sterk geënte rubberdeeltjes met de gewenste deeltjesafmetingen gebruikt. De polymerisatie wordt bij voorkeur uitgevoerd in een of meerdere in hoofdzaak lineaire laagsgewijze stromings- of zogenaamde plugstromingstype reactoren zoals beschreven in het Amerikaanse octrooi-schrift 2.727.884, waarbij al dan niet een recirculatie plaats vindt van een deel van het gedeeltelijk gepolymeriseerde produkt of als alternatief maar met geringere voorkeur in een geroerde tankreactor waarin de inhoud van de reactor in essentie uniform aanwezig is. In het algemeen komt in massapolymerisatieprocessen waarbij gebruik wordt gemaakt van een plugstromingstype reactor, na de eerste vorming van polymeer, het eerst aanwezige polymeer uit de oplossing en vormt een discontinue fase, omvattende polymeer dat opgelost is in monomeer dat gedispergeerd is door een continue fase van de oplossing van rubber en monomeer. Uiteindelijk worden voldoende hoeveelheden van het monomeer gepolymeriseerd en wordt de discontinue fase de continue fase waarbij de rubber een daardoor gedispergeerde discontinue fase vormt. Dit verschijnsel wordt aangeduid als "fase-inversie" welke term in het algemeen de omzetting van het polymeer betekent vanuit een discontinue fase gedispergeerd in de continue fase van de rubber door het punt waar geen duidelijk te onderscheiden continue of discontinue fase in het polymerisatie-

8202281

mengsel aanwezig is tot een continue polymeerfase met de daar doorheen gedispergeerde rubber. Als alternatief gebruikmakend van continue polymerisatietechnieken en een geroerde tankreactor, treedt fase-inversie in essentie onmiddellijk op na de toevoeging van de monomeer/rubber-oplossing aan de rest van het polymerisatiemengsel.

Elke initiator die in staat is om de gewenste mate van enten van polymeer aan de rubber van de kleinere rubberdeeltjes bij de toegepaste polymerisatieomstandigheden te geven, kan geschikt als enting bevorderend initiatormiddel worden gebruikt in de bereiding van het met rubber versterkte polymeer. De werkzaamheid van een initiator in de bevordering van de polymeerenting is afhankelijk van de polymerisatietemperaturen, initiatoren / en rubberconcentraties. Initiatoren die de enting bij de gewenste polymerisatietemperaturen in voldoende mate bevorderen, zijn in het algemeen vrije radicaaltype-initiatoren en kunnen gemakkelijk door de deskundigen worden vastgesteld. (Zie b.v. "Kinetik der Radikalischen Propfung von Styrol auf Polybutadiene" door J.P.Fischer in "Die Angewandte Makromolekulare Chemie", Vol.33, No.485, 1973, blz.35 - 74.) Representatief voor dergelijke initiatoren zijn de peroxyde-initiatoren zoals de peresters, b.v. tertiair butylperoxybenzoaat en tertiair butylperoxyacetaat, dibenzoylperoxyde, dilauroylperoxyde, 1,1-bis-tertiair butylperoxycyclohexaan, 1,1-bis-tertiair butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexaan, di-cumylperoxyde; fotochemische initiatietechnieken en dergelijke. Geprefereerde initiatoren voor een sterke enting omvatten dibenzoylperoxyde, tertiair butylperoxybenzoaat, 1,1-bis-tertiair butylperoxycyclohexaan en tertiair butylperoxyacetaat. In het algemeen wordt de initiator voor het verkrijgen van het gewenste hoge niveau van polymeerenting op de kleine rubberdeeltjes gebruikt in betrekkelijk hoge concentraties. Dergelijke concentraties hangen af van verschillende factoren waaronder de specifieke toegepaste initiator, de gewenste niveaus van polymeerenting en de omstandigheden waarbij de massapolymerisatie wordt uitgevoerd. In het bijzonder wordt in de geprefereerde werkwijze voor het bereiden van met rubber versterkte polymeren, waarbij gebruik wordt gemaakt van een of meerdere in hoofdzaak lineaire stromings- of plugstromingstype reactoren, ongeveer 100 - 2000, bij voorkeur 150 - 1000 gew.dln van de initiator gebruikt per

miljoen gew.dln monomeer. Als alternatief wordt, wanneer de polymerisatie op een continue wijze wordt uitgevoerd onder toepassing van een geroerde tankreactor waarin de inhoud van de reactor in essentie uniform aanwezig is, 200 - 5000 gew.dln van de enting bevorderende initiator  
5 gebruikt per miljoen dln monomeer.

Behalve het monomeer, rubber en enting bevorderende initiator, bevat het massapolymerisatiemengsel bij voorkeur de eerder genoemde weekmaker of smeermiddel en desgewenst, maar bij voorkeur een reactieverdunningsmiddel. Bij voorkeur toegepaste reactieverdunningsmiddelen  
10 omvatten normaal vloeibare organische materialen die een oplossing vormen met de polymeriseerbare monomeren en het daaruit bereide polymeer. Representatief voor dergelijke organische vloeibare verdunningsmiddelen zijn de aromatische en inert gesubstitueerde aromatische koolwaterstoffen zoals benzeen, ethylbenzeen, toluen, xyleen en dergelijke;  
15 verzadigde of inert gesubstitueerde verzadigde alifatische verbindingen met rechte of vertakte keten van 5 of meer koolstofatomen, b.v. heptaan, hexaan, octaan en dergelijke; alicyclische of inert gesubstitueerde alicyclische koolwaterstoffen met 5 of 6 koolstofatomen zoals cyclohexaan en dergelijke. Van dergelijke hier gebruikte organische vloeibare verdunningsmiddelen hebben de inert gesubstitueerde aromatische verbindingen de voorkeur; het liefst worden ethylbenzeen en xyleen gebruikt. Indien het reactieverdunningsmiddel wordt gebruikt, wordt in het algemeen een hoeveelheid van 2 - 20 gew.% toegepast, gebaseerd op het totale gewicht van rubber, monomeer en verdunningsmiddel.  
25 del.

Hoewel de weekmaker of het smeermiddel kan worden toegevoegd in elk tussenstadium van de polymerisatie, wordt het bij voorkeur toegevoegd met de toevoerstroom van de monomeer/rubberoplossing en deze toevoerstroom bevat bij voorkeur tot 15, liefst 2 - 8 gew.% van de weekmaker of het smeermiddel, gebaseerd op het totale gewicht van monomeer en rubber.  
30

Het massapolymerisatiemengsel bevat bij voorkeur andere materialen zoals een antioxydans (b.v. gealkyleerde fenolen zoals di-tert-butyl-p-kresol of fosfieten zoals trisonylfenylfosfiet); een polymerisatiehulpmiddel, b.v. ketenoverbrengingsmiddel zoals een alkylmercap-  
35

tan zoals n-dodecylmercaptan of een matrijslosmiddel b.v. zinkstearaat. Om de verkrijging van het polymeer, geënt op de rubber van de kleine rubberdeeltjes, met het meest gewenste molecuulgewicht te vergemakkelijken, wordt in het algemeen het ketenoverbrengingsmiddel, indien het  
5 wordt toegepast, gebruikt in hoeveelheden variërend van 0,01 - 0,5 gew.%, gebaseerd op het eerste rubber/monomeermengsel en wordt het pas na de fase-inversie aan het polymerisatiemengsel toegevoegd. Het matrijslosmiddel wordt indien het gebruikt wordt, in het algemeen bij voorkeur na de fase-inversie toegevoegd.

10 De temperaturen waarbij de polymerisatie bij voorkeur wordt uitgevoerd, zijn afhankelijk van de specifieke gebruikte componenten, in het bijzonder de enting bevorderende initiator maar zullen in het algemeen variëren van 60 tot 190°C.

Na de fase-inversie en volgend op essentiële groottestabilisatie  
15 van de sterk geënte rubberdeeltjes met kleine afmetingen, wordt het polymeer dat de rubberdeeltjes met de kleine afmetingen bevat, gemengd met een tweede rubber bevattend mengsel en wordt het met rubber versterkte polymeerprodukt met rubber van een bimodale deeltjesgrootteverdeling bereid.

20 In één methode voor het bereiden van het met rubber versterkte polymeerprodukt, wordt de polymerisatie van het partieel gepolymeriseerde mengsel dat de sterk geënte rubberdeeltjes met kleine afmetingen bevat, voltooid en onderworpen aan omstandigheden die voldoende zijn voor verknoping van de rubber en verwijdering van eventueel niet gereageerd hebbend monomeer. Daarop wordt dit polymeerprodukt mechanisch gemengd met de  
25 gewenste hoeveelheden van een ander polymeer produkt dat de rubberdeeltjes met de grote afmetingen bevat onder omstandigheden waarbij het met rubber versterkte polymeerprodukt wordt gevormd met rubberdeeltjes van een bimodale deeltjesgrootteverdeling daardoor gedispergeerd.

30 In een andere methode voor het bereiden van het met rubber versterkte polymeerprodukt, wordt een partieel polymerisaat, omvattende een gepolymeriseerde aromatische monovinylideenverbinding met rubber met grotere deeltjesgrootte daardoor gedispergeerd, gemengd met een partieel polymerisaat van de gepolymeriseerde aromatische monovinylideenverbinding met daardoor gedispergeerd de sterk geënte rubberdeeltjes  
35 met kleinere afmetingen. Polymerisatie van het verkregen mengsel wordt

vervolgens voltooid en het mengsel wordt daarna onderworpen aan omstandigheden die voldoende zijn voor verknoping van de rubber en verwijdering van resterend monomeer.

In de geprefereerde methode voor het bereiden van het met rubber versterkte polymeerprodukt, omvat het tweede rubber bevattende mengsel een oplossing van een of meerdere polymeriseerbare monomeren van een aromatische monovinyllideenverbinding en rubber. Deze tweede rubber/monomeeroplossing wordt gemengd met het polymerisatiemengsel, dat een partieel polymerisaat omvat van een aromatische monovinyllideenverbinding met daardoor gedispergeerd de sterk geënte rubberdeeltjes van kleinere afmetingen en wordt de polymerisatie vervolgens voltooid.

In het algemeen omvat de aan het polymerisatiemengsel toegevoegde tweede monomeer/rubberoplossing bij voorkeur de rubber, polymeriseerbare monomeren of een monomeer/polymeermengsel, en desgewenst andere componenten zoals een reactieverdunningsmiddel, polymerisatiehulpmiddelen, b.v. initiator en/of ketenoverbrengingsmiddel, en dergelijke. Zowel de rubber als de aromatische monovinyllideenverbindingen kunnen verschillen van die in het eerste rubber bevattende mengsel, maar de rubber en aromatische monovinyllideenverbindingen zijn in het algemeen dezelfde als aangetroffen in de eerste voeding. In het algemeen wordt de tweede rubberoplossing aan het polymerisatiemengsel toegevoegd voorafgaande aan het met polymeer enten van/de rubber in oplossing met het monomeer. Als alternatief kan de rubber partieel met polymeer voorafgaande aan zijn toevoeging worden geënt. De mate waarin het polymeer voorgeent is kan over ruime gebieden worden gevarieerd waarbij de meest gewenste hoeveelheid polymeervoorting varieert met de specifieke monomeren en rubber waarvan gebruik is gemaakt en de gewenste eigenschappen van het eindprodukt.

Na toevoeging van de tweede oplossing van monomeer en rubber aan het polymerisatiemengsel, wordt de toegevoegde rubber gedispergeerd in de continue polymeerfase met de gewenste deeltjesgrootte. De polymerisatie wordt voltooid door het mengsel te onderwerpen aan verhoogde temperaturen die in het algemeen variëren van 100 tot 190°C, en het mengsel daarna te onderwerpen aan omstandigheden die voldoende zijn voor verknoping van de rubber en verwijdering van eventueel niet

gereageerd hebbend monomeer.

Welke van de geïllustreerde uitvoeringsvormen ook wordt toegepast, verknoping van de rubber in het gepolymeriseerde monomeer en verwijdering van de niet gereageerd hebbende monomeren, alsmede eventueel reactieverdunningsmiddel indien toegepast, en andere vluchtige materialen wordt bij voorkeur uitgevoerd onder toepassing van conventionele technieken voor het verwijderen van vluchtige materialen, zoals inleiden van het polymerisatiemengsel in een kamer voor het verwijderen van de vluchtige materialen, afdampen van het monomeer en andere vluchtige stoffen bij verhoogde temperaturen, b.v. van 200 - 300°C onder vacuum en verwijdering daarvan uit de kamer.

De volgende voorbeelden worden gegeven ter toelichting van de voordelen van de onderhavige uitvinding en dienen niet zodanig te worden geconstrueerd dat ze de omvang van de uitvinding beperken. In de voorbeelden zijn alle delen en percentages betrokken op het gewicht, tenzij anders is aangegeven.

#### Voorbeeld I

Een met rubber versterkt polymeer van styreen, omvattende een polystyreenmatrix met rubber van een bimodale deeltjesgrootteverdeling daardoor gedispergeerd, wordt bereid onder toepassing van verschillende doorstromingstype reactoren, in hoofdzaak zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 2.727.884. De reactoren zijn met elkaar in serie verbonden en elke reactor is voorzien van een roerder met variabele snelheid, en verwarmings- en koelingsmiddelen. Aan de top van de eerste reactor wordt continu 85 dln toegevoerd van een oplossing, omvattende 7,2% van een lage cis-polybutadieenrubber, in de handel gebracht door de Firestone Tire and Rubber Co. als Diene 55 NF-A, 8,5% ethylbenzeen, 4,5% gezuiverde minerale olie, 0,035% tertiair butylperoxybenzoaat, een enting bevorderende initiator, en de rest styreen. De polymerisatieomstandigheden worden zodanig geregeld, dat na fase-inversie sterk geënte rubberdeeltjes met een gewenste kleine afmeting door een partieel gepolymeriseerd polymeer van styreen worden gedispergeerd. Wanneer het vaste-stoffengehalte van het polymerisatiemengsel 50% benadert, worden 15 dln van een tweede rubber bevattend mengsel met dezelfde samenstelling als dat wat aan de top van de eerste reactor werd toegevoerd, aan



het polymerisatiemengsel toegevoegd. Een n-dodecylmercaptan (300 gew.dln per 1 miljoen gew.dln van de toevoerstroom) ketenoverbrengingsmiddel, een matrijslosmiddel en een antioxydans worden aan het polymerisatiemengsel na de fase-inversie maar vóór de toevoeging van het tweede rubber bevattende mengsel toegevoegd. Na de toevoeging van het tweede mengsel wordt de polymerisatie voortgezet bij zodanige omstandigheden dat de nieuw toegevoegde rubber gedispergeerd wordt door de polymeerfase in de vorm van rubberdeeltjes met een gewenste grote deeltjesgrootte. De polymerisatie wordt daarna voortgezet totdat de gewenste omzetting van monomeer in polymeer is bereikt. Het verkregen mengsel wordt daarna uit de onderzijde van de laatste reactor afgevoerd en naar een inrichting voor verwijdering van vluchtige materialen geleid, waarin de rubber verder verknoopt wordt en het resterende monomeer en ethylbenzeen verwijderd worden uit het polymerisatiemengsel en gerecirculeerd worden naar het polymerisatiegedeelte. Dit met rubber versterkte polystyreen wordt aangeduid als monster No.1.

Een met rubber versterkt polystyreen, omvattende rubber met een bimodale deeltjesgrootteverdeling wordt bereid onder toepassing van de in de bereiding van monster No.1 beschreven technieken, behalve dat de toevoeroplossing 5% van een gezuiverde minerale olie en 0,04% van de enting bevorderende initiator bevatte en 500 gew.dln van een ketenoverbrengingsmiddel per 1 miljoen gew.dln van de toevoerstroom werd gebruikt. Bovendien was in het tweede rubber bevattende mengsel geen initiator aanwezig. Het met rubber versterkte polystyreen dat aldus bereid werd, wordt aangeduid als monster No.2.

#### Vergelijkingsvoorbeeld A

Een met rubber versterkt polystyreen met gedispergeerde rubberdeeltjes van een monomodale deeltjesgrootte werd bereid onder toepassing van de in voorbeeld I beschreven technieken, behalve dat de eerste en tweede rubber bevattende mengsels gemengd werden en het verkregen mengsel werd toegevoerd aan de top van de eerste reactor. Er werd geen volgende toevoeging van rubber uitgevoerd. Het aldus verkregen met rubber versterkte polystyreen wordt aangeduid als monster No. A.

#### Vergelijkingsvoorbeeld B

Een met rubber versterkt polystyreen met gedispergeerde rubber-

deeltjes van een monomodale deeltjesgrootteverdeling werd bereid op een identieke wijze als gebruikt werd voor de bereiding van monster No.A, behalve dat de roersnelheden zodanig werden geregeld, dat de deeltjesgrootte van de gedispergeerde rubber toenam. Het onder toepassing van deze technieken bereide met rubber versterkte polystyreen wordt aangeduid als monster No.B.

Vergelijkingsvoorbeeld C

Een met rubber versterkt polystyreen met rubberdeeltjes van een tweesoortige deeltjesgrootteverdeling werd bereid onder toepassing van de in voorbeeld I beschreven technieken, behalve dat de roersnelheden zodanig werden geregeld, dat de deeltjesgrootte van de grotere rubberdeeltjes voldoende verminderd werd om het met rubber versterkte polystyreenprodukt buiten de omvang van de onderhavige uitvinding te doen vallen. Het aldus bereide, met rubber versterkte polystyreen wordt aangeduid als monster No. C.

Vergelijkingsvoorbeeld D

Een met rubber versterkt polystyreen met een rubber van bimodale deeltjesgrootteverdeling gedispergeerd door een continue polystyreenmatrix, werd bereid onder toepassing van de technieken van voorbeeld I, behalve dat het roeren zodanig werd geregeld, dat de grootte van de kleinere rubberdeeltjes voldoende toenam om het polystyreenprodukt buiten de omvang van de onderhavige uitvinding te doen vallen. Het aldus bereide, met rubber versterkte polystyreenprodukt wordt aangeduid als monster No. D.

De deeltjesgrootte van de disperse rubberfase, de totale hoeveelheid enting op zowel de grote als de kleine rubberdeeltjes, de hoeveelheden enting op de kleine rubberdeeltjes, de Izod-slagsterkte, glans en rek bij breuk van de monsters Nos. 1, 2 en A - D werden gemeten. De resultaten van deze metingen staan in de onderstaande tabel.

Tabel

Monster No.	Disperse rubberfase (1)		Totale hoeveelheid rubber %	E n t i n g (2)		Izod slagsterkte (3)		Glans, % (4)	Rek bij breuk, % (5)	
	kleinere grootte RPS	grotere grootte RPS		totaal kleine rubberdeeltjes	J/m	N				
1	1,0	85	6,5	15	1,37	1,51	117	13,7	75	40
2	1,0	85	6,0	15	1,54	1,71	134	15,8	75	30
A*	1,0	100	-	-	1,51	-	117	13,7	85	14
B*	2,2	100	-	-	1,55	-	171	20,1	35	20
C*	1,0	85	3,0	15	1,38	1,51	112	13,2	80	20
D*	2,2	85	6,5	15	1,40	1,55	160	18,8	25	40

\* Niet een voorbeeld van de onderhavige uitvinding

(1) De disperse rubberfase wordt gekarakteriseerd door de deeltjesgrootte, het totale percentage rubber in het produkt en het percentage van de totale hoeveelheid rubber dat wordt uitgemaakt door de kleinere en de grotere rubberdeeltjes. RPS betreft de volumegemiddelde deeltjesgrootte van de rubberdeeltjes in  $\mu\text{m}$ , % betreft het gewichtspercentage van de totale hoeveelheid rubber in de kleinere resp. grotere rubberdeeltjes, en het totale gewicht van de rubber in het met rubber versterkte polymeer, gebaseerd op het totale gewicht van genoemd met rubber versterkt polymeer. De rubbergrootte wordt bepaald onder toepassing van een in de handel verkrijgbare deeltjesgrootteanalyator (b.v. een Coulter-teller), zonodig aangevuld met visuele fasecontrastmicroscopie.

(2) Totale enting is de totale hoeveelheid polymeerketens die geënt zijn op een of meerdere rubberketens (zowel grote als kleine rubberdeeltjes) en wordt gemeten onder toepassing van koude oplosmiddel-extractietechnieken. In het bijzonder wordt het polystyreen uit het met rubber versterkte polymeer geëxtraheerd door eerst een oplosmiddel te gebruiken uit 80 dln aceton en 20 dln cyclohexaan. Na afscheiding van het opgeloste polystyreen, wordt de extractie herhaald onder toepassing van een oplosmiddel uit 50 dln aceton en 50 dln methylethylketon. Deze latere extractie wordt eenmaal op het niet opgeloste residu herhaald. Het niet opgeloste monster wordt daarna gedroogd en gewogen (gewicht A). Het gewicht is het totale gewicht van de rubber en geënt polymeer. De hoeveelheid rubber wordt bepaald met een methode, waarin een reactie van de ethylenische bindingen in het gepolymeriseerde butadieen van het produkt met jodiummonochloride plaats vindt, waarbij de hoeveelheid rubber (gewicht B) bepaald wordt onder toepassing van een overmaat jodiummonochloride door het niet gereageerd hebbende jodiummonochloride terug te titreren met een standaardoplossing van natriumthiosulfaat en

$$\text{enting} = \frac{\text{gewicht A} - \text{gewicht B}}{\text{gewicht B}}$$

Het op de rubberdeeltjes met de kleinere afmetingen geënte polymeer wordt bepaald onder toepassing van soortgelijke technieken aan een met rubber versterkt polystyreen, dat alleen de kleinere rubberdeeltjes omvat. In het bijzonder wordt voor monster No. 1 een met rubber versterkt polymeer bereid onder toepassing van de technieken die gebruikt werden voor het bereiden van monster No. 1, behalve dat 100 dln van de rubber/monomeeroplossing aan de top van de eerste reactie werd toegevoerd en geen extra rubber aan het polymerisatiemengsel werd toegevoegd (d.w.z. voorbeeld A).

(3) De Izod-slagsterkte is een Izod-kerfslagsterkte uitgedrukt in Joules/meter (J/m), gemeten aan testmonsters in basistoestand, bereid onder toepassing van de methoden die beschreven zijn door de Internationale Standaard 2897/2 en de daarin gespecificeerde testmethoden waarbij N de verhouding van Izod-slagsterkte uitge-

drukt in J/m tot het gewichtspercentage gepolymeriseerd butadieen in de rubber voorstelt.

- 5 (4) Glans wordt gemeten onder toepassing van ASTM Testmethode D-523-80,60° op een monster met afmetingen van 10 cm x 10 cm x 2 mm dat bij een gietvormtemperatuur van 40°C en een smelttemperatuur van 215°C door spuitgieten is vervaardigd. De gebruikte vorm is een vorm met glad oppervlak waarvan de oppervlakteruwheidsfactor 0,02 bedroeg. Om het testmonster te bereiden wordt het met rubber versterkte polymeer gespoten bij een spuitdruk die verhoogd wordt totdat een overmaat materiaal uit de matrijs verschijnt ("flash molding") en daarna vermindert totdat juist geen overmaat materiaal meer verschijnt. De spuitdruk op dat punt wordt toegepast. De glans wordt 3,5 cm vanaf de zijde van het monster die gelegen is tegenover het spuitpunt en in het midden van de breedte van het monster gemeten.
- 10
- 15 (5) Rek wordt bepaald aan testmonsters in basistoestand bereid onder toepassing van technieken beschreven door de Internationale Standaard 2897/2 en de daarin gespecificeerde testmethoden.

20 Zoals de gegevens in de bovenstaande tabel aantonen, wordt de balans van eigenschappen alleen verkregen wanneer de sterk geënte rubberdeeltjes met kleinere afmetingen en rubberdeeltjes met grotere afmetingen voldoen aan de deeltjesgroottespecificaties van de onderhavige uitvinding. In het bijzonder wanneer de deeltjesgrootte van de grotere rubberdeeltjes te klein wordt, daalt de rek-bij-breek van het

25 met rubber versterkte polymeer tot een onaanvaardbaar niveau. Anderzijds wanneer de rubberdeeltjesgrootte van de kleine deeltjes te groot wordt, wordt de glans tot een onaanvaardbaar niveau vermindert. Bovendien laten de in de tabel weergegeven resultaten zien dat de kleinere rubberdeeltjes sterk geënt moeten zijn. De met rubber versterkte polymeren die bereid werden met een gedispergeerde rubberfase van een monomodale deeltjesgrootte, bleken niet de gewenste taaiheid en glansbalans te bezitten. Bovendien variëren de smeltvloeisnelheden van de monsters Nos.1 en 2, zoals gemeten onder toepassing van de testmethode aangeduid door ASTM D-2138, conditie G van 7 tot 9 g per 10 minuten.

30

35 Voorbeeld II

Een met rubber versterkt polymeer van styreen, omvattende een

8202281

polystyreenmatrix met een rubber van een bimodale deeltjesgrootteverdeling daardoor gedispergeerd, wordt bereid onder toepassing van de in de bereiding van monster No. 1 van voorbeeld I gebruikte technieken, behalve dat het eerste rubber/monomeermengsel 0,02% van 1,1-bis-  
5      tertiair butylperoxycyclohexaan, een enting bevorderende initiator, en 5% van een gezuiverde minerale olie bevat. Wanneer het polymerisatiemengsel ongeveer 35% vaste-stoffengehalte bereikt, wordt 30% van het partieel gepolymeriseerde mengsel dat sterk geënte rubber bevat, gerecirculeerd en gecombineerd met het eerste rubber/monomeertoevoer-  
10      mengsel.

Het verkregen met rubber versterkte polymeerprodukt vertoont een glans van 79%, een Izod-slagsterkte van 121 J/m, hetwelk ongeveer 14-maal het percentage rubber is dat in het produkt aanwezig is, alsmede een rek van 21%.

15      Gebruikmakend van een recirculatieverhouding van 50%, werden gelijke eigenschappen in het resulterende met rubber versterkte polymeerprodukt verkregen.

C o n c l u s i e s :

=====

1. Met rubber versterkt polymeer, omvattende een van een of meerdere polymeriseerbare aromatische monovinyllideenverbindingen afgeleid polymeer met discrete, geënte rubberdeeltjes gedispergeerd door het polymeer, waarbij 70 - 95 gew.% van de totale hoeveelheid rubber aanwezig is in deeltjes met een volumegemiddelde diameter van 0,5 - 1,5  $\mu$ m en 5 - 30 gew.% van de totale gewichtshoeveelheid rubber aanwezig is in deeltjes met een volumegemiddelde diameter van 4 - 10  $\mu$ m en de totale hoeveelheid op de rubber van de kleinere rubberdeeltjes geënt polymeer tenminste 1,3-maal het gewicht aan rubber in genoemde kleinere deeltjes bedraagt.
2. Met rubber versterkt polymeer volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de rubber een homo- of copolymeer van 1,3-butadien is.
3. Met rubber versterkt polymeer volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de deeltjesafmetingen van de rubber, de hoeveelheid rubberdeeltjes van elke afmeting en de polymeerenting zodanig zijn, dat het met rubber versterkte polymeer een rek vertoont van tenminste 18%, een glans van tenminste 70% en een slagsterkte, uitgedrukt als Joules/meter, van tenminste 12-maal het percentage gepolymeriseerd butadien in het met rubber versterkte polymeer.
4. Met rubber versterkt polymeer volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de deeltjesafmetingen van de rubber, de hoeveelheid rubberdeeltjes van elke afmeting en de polymeerenting zodanig zijn, dat het met rubber versterkte polymeer een rek vertoont van tenminste 25%, een glans van tenminste 80% en een slagsterkte, uitgedrukt als Joules/meter, van 12-maal het percentage gepolymeriseerd butadien in het met rubber versterkte polymeer.
5. Met rubber versterkt polymeer volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de deeltjesafmetingen van de rubber, de hoeveelheid rubberdeeltjes van elke afmeting en de polymeerenting zodanig zijn, dat het met rubber versterkte polymeer een rek vertoont van tenminste 25%, een glans van tenminste 70% en een slagsterkte, uitgedrukt als Joules/meter, van tenminste 14-maal het percentage gepolymeriseerd butadien in

het met rubber versterkte polymeer.

5 6. Met rubber versterkt polymeer volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de deeltjesafmetingen van de rubber, de hoeveelheid rubberdeeltjes van elke afmeting en de polymeerenting zodanig zijn, dat het met rubber versterkte polymeer een rek vertoont van tenminste 25%, een glans van tenminste 60% en een slagsterkte, uitgedrukt als Joules/meter, van tenminste 16-maal het percentage gepolymeriseerd butadieen in het met rubber versterkte polymeer.

10 7. Met rubber versterkt polymeer volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de deeltjesafmetingen van de rubber, de hoeveelheid rubberdeeltjes van elke afmeting en de polymeerenting zodanig zijn, dat het met rubber versterkte polymeer een rek vertoont van tenminste 25%, een glans van tenminste 90% en een slagsterkte, uitgedrukt als Joules/meter, van tenminste 10-maal het percentage gepolymeriseerd butadieen in het met rubber versterkte polymeer.

15 8. Met rubber versterkt polymeer volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het met rubber versterkte polymeer 3 - 15 gew.% rubber, gebaseerd op het totale gewicht van het met rubber versterkte polymeer, omvat.

20 9. Met rubber versterkt polymeer volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het met rubber versterkte polymeer tot 15 gew.% van een weekmaker of smeermiddel omvat.

10. Met rubber versterkt polymeer volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de weekmaker of het smeermiddel een minerale olie is.

25 11. Met rubber versterkt polymeer volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het met rubber versterkte polymeer 5 - 10 gew.% rubber omvat, gebaseerd op het totale gewicht van het met rubber versterkte polymeer, de volume gemiddelde diameter van 80 - 90 gew.% van genoemde rubber 0,6 - 1,2  $\mu\text{m}$  bedraagt, de volume gemiddelde diameter van 10 - 20 gew.% van genoemde rubber 4 - 8  $\mu\text{m}$  bedraagt en het met rubber versterkte polymeer verder 2 - 8 gew.% minerale olie omvat, welk gewichtspercentage gebaseerd is op het gewicht van het met rubber versterkte polymeer.

30 12. Werkwijze voor het bereiden van een met rubber versterkt polymeer van een of meerdere aromatische monovinylideenverbindingen met rubber van twee verschillende deeltjesgrootten gedispergeerd door de

35



aromatische polymeermatrix, omvattende een massapolymerisatie van een eerste mengsel, omvattende een oplossing van een of meerdere polymeriseerbare aromatische monovinylideenverbindingen en een rubber in tegenwoordigheid van een initiator die polymeerenting op de rubber bevordert, en onder omstandigheden die voldoende zijn voor de vorming van een continue fase welke polymeer van de aromatische monovinylideenverbinding bevat en discrete deeltjes van sterk geënte rubberdeeltjes met een volumegemiddelde diameter van 0,5 - 1,5  $\mu\text{m}$ ; vervolgens bijmengen van een tweede rubber bevattend mengsel, welke rubber gelijk kan zijn of kan verschillen van de rubber van het eerste mengsel, aan het polymerisatiemengsel bij zodanige omstandigheden dat de eerder gevormde rubberdeeltjes gedispergeerd blijven door de continue polymeerfase en waarbij de nieuw toegevoegde rubber 5 - 30 gew.% omvat van de rubber van de eerste en tweede rubber/monomeeroplossingen en gedispergeerd wordt in de vorm van discrete deeltjes met een volumegemiddelde diameter van 4 - 10  $\mu\text{m}$ .

13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de enting bevorderende initiator een peroxyde-initiator is.
14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat de enting bevorderende initiator dibenzoylperoxyde, tertiair butylperoxybenzoaat, ~~1,1-bis tertiair butyl peroxy~~cyclohexaan of tertiair-butylperoxyacetaat is.
15. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat de enting bevorderende initiator gebruikt wordt in een hoeveelheid van 100 - 2000 gew.dln per miljoen dln monomeer.
16. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat de massapolymerisatie van het eerste rubber bevattende mengsel wordt uitgevoerd in tegenwoordigheid van een weekmaker of smeermiddel.
17. Werkwijze volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de weekmaker of het smeermiddel een minerale olie is.
18. Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk, dat de minerale olie wordt gebruikt in een hoeveelheid van 2 - 8 gew.%, gebaseerd op het totale gewicht van het monomeer en de rubber in het eerste mengsel.
19. Werkwijze volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de massapolymerisatie van het eerste rubber bevattende mengsel wordt uitge-

voerd in tegenwoordigheid van 2 - 20 gew.% van een reactieverdunningsmiddel, welk gewichtspercentage gebaseerd is op het totale gewicht van de rubber, monomeer en reactieverdunningsmiddel in het eerste mengsel.

5 20. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de rubber in het tweede rubber bevattende mengsel voorgeënt is, voorafgaande aan de toevoeging van het tweede mengsel aan het polymerisatiemengsel.

21. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de polymerisatie wordt uitgevoerd onder toepassing van continue massapolymerisatietechnieken.

10 22. Werkwijze volgens conclusie 21, met het kenmerk, dat het eerste mengsel, voorafgaande aan het mengen met het tweede rubber bevattende mengsel, wordt gepolymeriseerd bij omstandigheden die voldoende zijn voor de vorming van een continue fase welke een partieel polymerisaat

15 omvat van de aromatische monovinyllideenverbinding met de sterk geënte rubberdeeltjes met de gewenste grootte daardoor gedispergeerd, het tweede rubber bevattende mengsel een oplossing omvat van rubber en een of meerdere polymeriseerbare aromatische monovinyllideenverbindingen en na het mengen van de eerste en tweede mengsels de polymerisatie

20 vervolgens wordt voltooid en het polymerisatiemengsel wordt onderworpen aan omstandigheden die voldoende zijn voor verwijdering van niet gereageerd hebbende monomeren en voor verknoping van de rubber.

23. Werkwijze volgens conclusie 22, met het kenmerk, dat volgend op fase-inversie van het eerste rubber/monomeermengsel, een ketenoverbrengingsmiddel aan het partiële polymerisaat wordt toegevoegd.

24. Werkwijze volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat het ketenoverbrengingsmiddel een mercaptan is.

25 25. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat voorafgaande aan het mengen met het tweede rubber bevattende mengsel, het eerste mengsel wordt gepolymeriseerd onder omstandigheden die voldoende

30 zijn voor de vorming van een continue fase welke een partieel polymerisaat omvat van de aromatische monovinyllideenverbinding met de sterk geënte rubberdeeltjes met de gewenste afmetingen daardoor gedispergeerd en dat het tweede rubber bevattende mengsel wordt gepolymeriseerd onder omstandigheden die voldoende zijn voor de vorming van een

35

continue fase, omvattende een partieel polymerisaat van een of meerdere aromatische monovinylideenverbindingen met rubberdeeltjes met de gewenste afmetingen daardoor gedispergeerd en dat na het mengen van de eerste en tweede mengsels de polymerisatie vervolgens wordt voltooid en het polymerisatiemengsel wordt onderworpen aan omstandigheden die voldoende zijn voor het verwijderen van de niet gereageerd hebbende monomeren en voor verknoping van de rubber.

5  
10  
15  
20

26. Met rubber versterkt polymeer, omvattende een polymeer dat afgeleid is van een of meerdere polymeriseerbare aromatische monovinylideenverbindingen met discrete geënte rubberdeeltjes van een homopolymeer of copolymeer van 1,3-butadieen door het polymeer gedispergeerd, waarbij 70 - 95 gew.% van de totale hoeveelheid rubber aanwezig is in deeltjes met een volumegemiddelde diameter van 0,5 - 1,5  $\mu\text{m}$  en 5 - 30 gew.% van het totale gewicht aan rubber aanwezig is in deeltjes met een volumegemiddelde diameter van 4 - 10  $\mu\text{m}$  en de totale hoeveelheid op de totale hoeveelheid rubber van zowel de kleine als de grote rubberdeeltjes geënt polymeer tenminste 1,3-maal het gewicht van de rubber in genoemde deeltjes is en zodanig verdeeld is over de grote en kleine rubberdeeltjes, dat de glans van het met rubber versterkte polymeer tenminste 70%, de rek tenminste 18%, de Izod-slagsterkte, gemeten in Joules/meter (J/m), tenminste 10-maal het percentage butadieen in de rubber en de smeltvloei-index tenminste 5 g per 10 minuten bedragen.