



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 141849

DANMARK

(51) Int. Cl.³ C 08 F 255/06



(21) Ansøgning nr. 912/75 (22) Indleveret den 6. mar. 1975

(23) Løbedag 6. mar. 1975

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 30. jun. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(30) Prioritet begæret fra den
7. mar. 1974, 2410918, DE

(71) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Brueningstrasse 45, 6230 Frankfurt/Main
80, DE.

(72) Opfinder: Michael Lederer, Roederweg 10, Falkenstein/Taunus, DE:
Wolfgang Strobel, Gartenstrasse 25, Hofheim/Taunus, DE: Horst Jastrow,
Weissdornweg 13, Niederhochstadt/Taunus, DE.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af slagseje vinylaromat-podecopolymerer.

Det er kendt at fremstille slagsejt polystyren ved masse-
-suspensionsmetoden, ved hvilken ethylen-propylen-terkomponent-
kautsjuk (APTK) virker som elastomerkomponent (tysk offentliggørel-
sesskrift nr. 1.745.945, tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.247.021
og tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.645.683). Ved denne fremgangs-
mådevariant opstår der produkter, i hvis polystyrenmatrix elastomer-
fasen er fordelt i partikler på 10-20 μ . Disse produkter har kun mo-
derate kærslagstyrkeverdier. Det er blevet foreslået (tysk offent-
liggørelsesskrift nr. 2.048.557) foruden APTK yderligere at anvende
små mængder af et polybutadien med 1,2-vinylstruktur. Produkter,
der er fremstillet ved denne metode, indeholder stadig umættede andele,

der under vejrligets indflydelse starter en sønderdeling af polymeren og påvirker de elastiske egenskaber og sejhedsegenskaberne uheldigt.

Det er også blevet foreslået (britisk patentskrift nr. 879.907, tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.252.901, USA patentskrift nr. 3.632.675) at behandle opløsningen af en elastomerkomponent med oxygen før polymerisationen, at isolere den autooxiderede kautsjuk og derpå gennemføre podecopolymerisationen med en alkenylaromat. Disse metoder er teknisk meget kostbare, der kræves yderligere procestrin, og derved bliver de uøkonomiske.

Endelig er det kendt, at radikalisk forløbende polymerisationer kan hæmmes stærkt af oxygen. F.eks. hæmmes den termisk initierede podecopolymerisation af styren til polybutadien med en faktor 2 til 3 i nærværelse af luftoxygen. Af denne grund gennemføres polymerisationer under udelukkelse af oxygen.

Det har nu overraskende vist sig, at der ved en masse-suspensionsmetode, der er teknisk enkel og kan gennemføres økonomisk, kan fremstilles slagseje produkter, når massepolymerisationen af en blanding af APTK og en vinylaromatisk forbindelse, der foregår i det første trin, gennemføres i nærværelse af oxygen ved et tryk på 0,05-10 ato.

Opfindelsen angår således en fremgangsmåde til fremstilling af slagseje vinylaromat-podecopolymere med forbedret kærslagstyrke og vejrbestandighed ved polymerisation af monomert styren, α -methylstyren eller kernealkylerede derivater deraf med 1-4 carbonatomer i alkylgrupperne eller en blanding af sådanne forbindelser, hvorved der først ved massepolymerisation af nævnte monomere i nærværelse af en ethylen-propylen-terkomponentkautsjuk dannes en præpolymer, hvorefter der færdigpolymeriseres i suspension, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at massepolymerisationen gennemføres i nærværelse af oxygen, fortrinsvis i nærværelse af luft, ved et tryk på 0,5-10 ato, fortrinsvis 0,1-3 ato.

Egnede ethylen-propylen-terkomponentkautsjuktyper er sådanne, der er fremstillet ved polymerisation af 70-30 vægtprocent ethylen, 70-30 vægtprocent propylen og 0,5-15 vægtprocent, beregnet på mængderne af ethylen og propylen, af en diolefin som terkomponent. Diolefiner, der er egnede som terkomponent, er sådanne med mindst 5 carbonatomer, hvis dobbeltbindinger ikke er konjugerede, f.eks. 5-ethylidennorboren, dicyclopentadien, 2,2,1-bicycloheptadien og 1,4-hexadien. APTK anvendes hensigtsmæssigt i mængder på 1-20 vægtprocent, fortrinsvis 4-15 vægtprocent.

De vinylaromatiske forbindelser tilsættes hensigtsmæssigt i mængder på 80-99 vægtprocent, fortrinsvis 85-96 vægtprocent. Derved må man ikke anvende den samlede mængde af den monomere vinylaromat ved massepolymerisationen. En del af denne kan tilsættes ved suspensionspolymerisationen.

Det er fordelagtigt at anvende en initiator ved massepolymerisationen, da dette muliggør gennemførelse af polymerisationen ved lavere temperatur end ved en rent termisk initieret polymerisation.

Som initiatorer kan der anvendes peroxidforbindelser, såsom alkylhydroperoxider, aralkylhydroperoxider, dialkylperoxider, diacylperoxider, peroxydicarbonater, peroxyestere, peroxyacetaler og peroxyketaler. Der kan f.eks. nævnes tert.butylhydroperoxid, cumylhydroperoxid, 2,5-dimethyl-2,5-bishydroperoxyhexan, 1,3-diisopropylbenzen-dihydroperoxid, di-tert.butylperoxid, tert.butylcumylperoxid, dicumylperoxid, dibenzoylperoxid, dilauroylperoxid, diisopropylperoxydicarbonat, dicyclohexylperoxydicarbonat, tert.butylperoxyisopropylcarbonat, tert.butylperoxy-pivalat, tert.butylperoxyoctanoat, tert.butylperoxybenzoat, additionsprodukter af alkylhydroperoxider til aldehyder, f.eks. til acetaldehyd og benzaldehyd, til ketoner, f.eks. acetone, methylethylketon og cyclohexanon samt disses substitutionsprodukter, og endvidere additionsprodukter af alkylhydroperoxider eller hydrogenperoxid til N-vinylforbindelser, f.eks. til N-methyl-N-vinylacetamid, N-vinylpyrrolidon og N-vinylazetidion-2. De anførte peroxider kan anvendes alene, men de kan også anvendes som en blanding af to eller flere peroxider, fortrinsvis som en kombination af to eller tre.

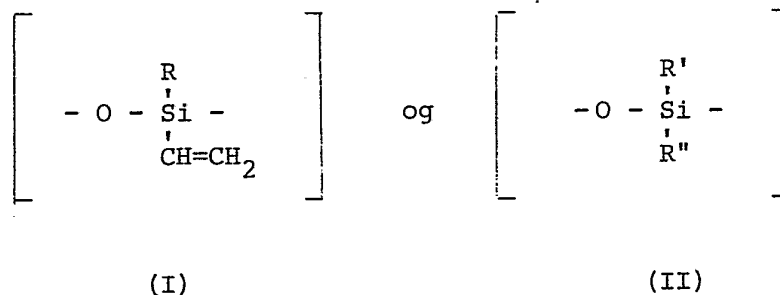
I stedet for peroxider kan der også anvendes azoforbindelser som initiatorer, f.eks. azobisisosmørsyrenitril eller azobisisovalerianesyrenitril. Der kan også anvendes blandinger af azoforbindelser og peroxider som initiatorer.

Initiatorerne anvendes i mængder på 0,001-5 vægtprocent, fortrinsvis 0,005-2 vægtprocent, beregnet på den organiske fase.

Til polymerisationsudgangsblendingen kan der også sættes antioxidant, såsom 2,6-di-tert.butyl-p-cresol eller tris-nonylphenylphosphit i mængder på 0,05-1 vægtprocent, fortrinsvis 0,1-0,6 vægtprocent, beregnet på den organiske fase, og blødgørere eller glidemidler, f.eks. paraffinolier, phthalsyreestere og stearinsyreestere i mængder på 0,2-5 vægtprocent, fortrinsvis 0,5-3,5 vægt-

procent, beregnet på den organiske fase. De nævnte tilsætninger kan allerede tilsættes i første trin (masse-præpolymerisation) og/eller først i andet trin (suspensionspolymerisation).

Endvidere er det fordelagtigt, at der til polymerisationsudgangsblendingen sættes umættede polysiloxaner, der indeholder strukturenheder med de almene formler



hvor R, R' og R" står for alkylgrupper med 1-4 carbonatomer, der eventuelt også kan være ens, i et molært forhold (I:II) på 1:4 til 1:50 og endestillede hydroxylgrupper, og som har en middelmolekylvægt på 1000-5000, i mængder på 0,001-1 vægtprocent, fortrinsvis 0,01-0,5 vægtprocent, beregnet på den organiske fase.

Tilsætninger af sådanne polysiloxaner virker gunstigt på de elastiske egenskaber og sejhedsegenskaberne af de her omhandlede podocopolymeriserer.

Polymerisationen, der skal gennemføres trinvis, gennemføres i et første trin som massepolymerisation i nærværelse af oxygen. Denne præpolymerisation gennemføres ved temperaturer på 70-140°C, fortrinsvis 80-130°C, indtil en omsætning på 25-60%, fortrinsvis 30-50%.

Derpå færdigpolymeriseres præpolymerisatet (reaktionsblanding efter første trin) efter dispergering i en vandig fase i et andet trin under tilsætning af initiatorer og under udelukkelse af oxygen ved temperaturer på 70-150°C, fortrinsvis 80-140°C (suspensionspolymerisation).

Som dispergeringsmidler anvendes der makromolekylære, vandopløselige stoffer, f.eks. polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon, copolymerer af vinylpyrrolidon med vinylestere eller acryl- eller methacrylsyreestere, poly-N-vinyl-N-methylacetamid, copolymerer af N-vinyl-N-methylacetamid med acryl- og/eller methacrylsyreestere, cellulosederivater eller kendte, uorganiske suspensionsmidler, såsom tricalciumphosphat, calciumoxalat eller bariumsulfat. De anvendes i mængder på 0,02-2 vægtprocent, fortrinsvis 0,1-1 vægtprocent, beregnet på den organiske fase.

De nævnte dispergeringsmidler kan kombineres med ringe mængder af laveremolekylære eller højmolekylære, anioniske emulgatorer eller befugtningsmidler i mængder på 0,001-0,1 vægtprocent, fortrinsvis 0,002-0,08 vægtprocent, beregnet på den organiske fase.

Desuden kan der i det andet trin foruden de ovenfor nævnte initiatorer også tilsættes ringe mængder af vandopløselige initiatorer, f.eks. $K_2S_2O_8$, omsætningsprodukter af K_2SO_5 med chlormyresyrealkyl- eller -cycloalkylestere eller vandopløselige azoforbindelser, såsom natriumsaltet af azobisisovalerianesyrenitril.

Ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse kan der fremstilles produkter med en findispers elastomermfase, der har en forbedret kærslagstyrke og vejrbestandighed og er lette at forarbejde.

Eksempler

Eksempel 1

En opløsning af 1400 vægtdele af en APTK (C_2H_4 -indhold 48,1 vægtprocent, C_3H_6 -indhold 42,5 vægtprocent, ethylidennorbornen-indhold 9,4 vægtprocent) med en Mooney-viskositet ML_{1+4} $100^\circ C$ på 90, med et indhold af dobbeltbindinger på 12,4 pr. 1000 carbonatomer (beregnet ved hjælp af iodtallet) og med et viskositetstal på 2,3 dl/g, målt på en opløsning af 1 g APTK i 100 ml toluen ved $25^\circ C$, i 11600 vægtdele styren og 280 vægtdele paraffinolie (blanding af aliphatiske carbonhydrider med kogepunkter i området $100-300^\circ C$) fyldes i en autoklav. Ved hjælp af trykluft indstilles der et tryk på 2 ato. Derpå polymeriseres der termisk ved $120^\circ C$ og en rørehastighed på 120 omdr./min. indtil en styrenomsætning på 35%. Nu erstattes luften med nitrogen, og præpolymerisatet trykkes ind i anden autoklav, der er befriet for luft, og som indeholder 32.000 vægtdele vand, 25 vægtdele af et copolymerisat af N-vinyl-N-methylacetamid (91,5 vægtprocent) og 2-ethylhexylacrylat (8,5 vægtprocent), 0,003 vægtdele polyethylensulfonat og 0,13 vægtdele kaliumperoxydisulfat, der tilsættes en opløsning af 73 vægtdele tert.butylperoctoat og 14 vægtdele tert.butylperbenzoat, og der polymeriseres i 4 timer ved $90^\circ C$ og i 4 timer ved $130^\circ C$. Elastomermfasen er i form af små kugler med en diameter på 1-6 μ indlejret i polystyrenmatrixen. Der fremstilles sprøjttestøbte plader ved $240^\circ C$ og findes ifølge DIN 53 453 en kærslagstyrke ved $0^\circ C$ på 7,7 $kp \cdot cm/cm^2$.

Sammenligningseksempel 1

Ved et sammenligningsforsøg, der er gennemført analogt med eksempel 1, men i fraværelse af luftoxygen ved præpolymerisationen, har gummipartiklerne en diameter på 2-25 μ , og kærslagstyrken er 6,9 kp.cm/cm².

Eksempel 2

Der gås frem som beskrevet i eksempel 1, men ved præpolymerisationen tilsættes der yderligere 14 vægtdele af en vinylpolysiloxan med strukturenheder med de ovenfor angivne, almene formler I og II, hvori R, R' og R" betyder methylgrupper, med et forhold mellem strukturenhederne I og II på 1:19 og en viskositet på 25-55 cSt (25°C). Ved produktet, der er fremstillet i nærværelse af luftoxygen, består elastomerfasen af partikler med en diameter på 0,5-6 μ , og der findes en kærslagstyrke ved 0°C på 8,3 kp.cm/cm².

Sammenligningseksempel 2

Ved et sammenligningsforsøg, der gennemføres analogt med eksempel 2 men i fraværelse af luftoxygen ved præpolymerisationen, måles der partikelstørrelser af elastomerfasen på 1-20 μ og en kærslagstyrke på 7,0 kp.cm/cm².

Eksempel 3

En opløsning af 4500 vægtdele APTK (C₂H₄-indhold 43,8 vægtprocent, C₃H₆-indhold 48,2 vægtprocent, ethylidennorboren-indhold 8,0 vægtprocent, Mooney-viskositet:65, viskositetstal 2,63 dl/g målt på en opløsning af 1 g APTK i 100 ml toluen ved 25°C, 10,4 dobbeltbindinger pr. 1000 carbonomer, beregnet ud fra iodtallet) i 38.500 vægtdele styren og 900 vægtdele paraffinolie (blanding af aliphatiske carbonhydrider med kogepunkter i området 100-300°C) overlejres som beskrevet i eksempel 1 med trykluft med et tryk på 1 ato. Der polymeriseres ved 120°C og en rørehastighed på 100 omdr./min. til en styrenomsætning på 36%. Derpå fjernes luften med nitrogen, og præpolymerisatet overføres i en anden autoklav, der er befriet for luft, og som indeholder 64.000 vægtdele vand, 81 vægtdele af et copolymerisat af N-vinyl-N-methylacetamid (91,5 vægtprocent) og 2-ethylhexylacrylat (8,5 vægtprocent), 0,006 vægtdele polyethylensulfonat og 0,4 vægtdele kaliumperoxydisulfat som flotte. Derpå tilsættes der 140 vægtdele tert.butylperoctoat og 45 vægtdele tert.butylperbenzo-

at og 45 vægtdele tert.butylperbenzoat, og der polymeriseres i 4 timer ved 90°C og i 4 timer ved 130°C. Elastomerfasen er fordelt i polystyrenmatrixen i form af små partikler med en diameter på 0,5-4 μ . Kærslagstyrken ved 0°C ligger ved 8,9 kp.cm/cm².

Sammenligningseksempel 3

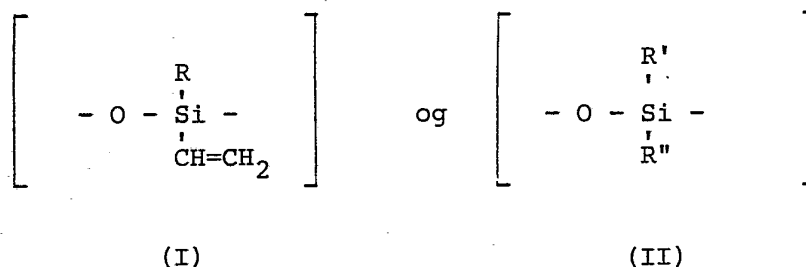
Et sammenligningsprodukt, der er fremstillet som beskrevet i eksempel 3, men i fraværelse af luftoxygen ved præpolymerisationen, indeholder partikler med en diameter på 3-20 μ og har en kærslagstyrke på 7,4 kp.cm/cm².

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til fremstilling af slagseje vinylaromat-podecopolymere med forbedret kærslagstyrke og vejrbestandighed ved polymerisation af monomert styren, α -methylstyren eller kernealkylerede derivater deraf med 1-4 carbonatomer i alkylgrupperne eller en blanding af sådanne forbindelser, hvorved der først ved massepolymerisation af nævnte monomere i nærværelse af en ethylen-propylen-terkomponentkautsjuk dannes en præpolymer, hvorefter der færdigpolymeriseres i suspension, k e n d e t e g n e t ved, at massepolymerisationen gennemføres i nærværelse af oxygen, fortrinsvis i nærværelse af luft, ved et tryk på 0,05-10 ato., fortrinsvis 0,1-3 ato.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at massepolymerisationen gennemføres i nærværelse af en initiator eller en blanding af initiatorer.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der til polymerisationsudgangsblendingen sættes umættede polysiloxaner, der indeholder strukturenheder med formlerne



hvori R, R' og R'' står for alkylgrupper med 1-4 carbonatomer, der eventuelt også kan være ens, i et molært forhold (I:II) på 1:4 til 1:50 og endestillede hydroxylgrupper og har en middelmolekylvægt på 1000-5000, i mængder på 0,001-1 vægtprocent, fortrinsvis 0,01-0,5 vægtprocent, beregnet på den organiske fase.

Fremdragne publikationer: