



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 392

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ C 08 F 291/02

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 31. 05. 78
(21) PV 3540-78

(40) Zveřejněno 31. 12. 79
(45) Vydáno 15. 01. 83

(75)
Autor vynálezu TRNĚNÝ JAROMÍR ing., PETRŮ VLADIMÍR ing. a PAVLÍČEK JIŘÍ ing.,
KRALUPY NAD VLTAVOU

(54) Způsob přípravy houževnatých vícesložkových termoplastických hmot emulzní roubovanou kopolymerací

1

Vynález se týká způsobu přípravy houževnatých vícesložkových termoplastických hmot emulzní roubovanou kopolymerací alkenylaromatických monomerů nebo směsi alkenylaromatických monomerů s akrylonitrilem nebo jiným derivátem kyseliny akrylové na elastomerní složku ve formě latexu, přičemž je značně potlačena tvorba povlaků nebo nánosů na stěnách polymeračních reaktorů, příslušného potrubí a zařízení pro stripování nezreagovaných monomerů. Současně s tím je zlepšen průběh kontinuální koagulace latexu výše uvedené vícesložkové termoplastické hmoty pomocí vodných roztoků solí kovů II. a III. skupiny periodického systému za zvýšené teploty.

Povlaky znamenají hromadění pevného polymeru na stěnách polymeračních reaktorů a dalšího příslušenství a to zvláště pod hladinou reakční násady během kopolymeračního a roubovacího procesu a během dalších technologických manipulací a vyrobeným latexem.

Nánosy znamenají hromadění pevného polymeru na míchadle a na stěnách reaktoru na rozhraní parní a kapalně fáze během popsané roubované kopolymerace. Alkenylaromatické sloučeniny znamenají různé polymerace schopné organické sloučeniny obsahující aromatické jádro vázané na vinylové nebo substituované vinylové skupině, jako je například styren, alfa-methylstyren, vinyltoulén atd.

Houževnaté vícesložkové termoplastické polymery jako např. houževnatý polystyren, ABS polymery, MBS polymery, atd. stále více získávají pro své výhodné vlastnosti značné hospo-

dářské využití. Existuje mnoho způsobů k výrobě těchto polymerů a jejich základní vlastnosti často značně závisí na tom, kterého výrobního způsobu bylo použito. V současné době nejvíce průmyslově používaným způsobem výroby je postup pomocí emulzní roubované kopolymerace, který spočívá v přidavku jednoho nebo více výše popsanych monomerů k elastomerní sloce, která je předložena ve formě latexu. Polymerační proces probíhá za zvýšené teploty za přítomnosti dalších složek systému jako jsou emulgátory, regulátory molekulárních hmotností, elektrolytů a iniciátorů.

Jako emulgátorů je převážně používáno anionaktivních sloučenin, jako jsou např. alkalické soli mastných kyselin, pryskyřičných nebo alkylarylsulfonových kyselin. Rovněž tak je známo ve funkci pomocných emulgátorů použití kondenzačních produktů naftalensulfonových kyselin a formaldehydem. Pro výrobu ABS polymerů jsou rovněž často používány sodné nebo draselné soli disproporcionované kalafuny. Jejich nevýhodou je velká závislost stability latexu na hodnotě pH. To se projevuje obzvláště nepříznivě v případě, kdy se jako iniciátoru používá persíranu draselného nebo amonného, jehož tepelným rozkladem vznikají produkty snižující hodnotu pH latexu. Dalším potenciálním nebezpečím je zvyšování lepivosti částic ABS polymeru v procesu koagulace ABS latexu a při separaci koagulátu.

S tímto způsobem výroby je spojena řada dalších těžkostí. Množství a druh použitého emulgátoru mimo jiné rovněž ovlivňuje kinetiku procesu roubované kopolymerace v emulzním prostředí. Tak například při přidavku většího množství emulgátoru než je optimální, probíhá polymerace velmi rychle, ale je dosaženo nízkého stupně naroubování a tím i nízké houževnatosti materiálu. Optimálnímu složení polymerační náklady odpovídá vytvoření optimálního micelárního systému, který umožňuje jak dostatečné naroubování elastomerní složky monomery, tak vytvoření vlastní termoplastické matrice požadovaných vlastností. Nezbytnou podmínkou při použití alkalických solí mastných nebo pryskyřičných kyselin je udržení vysoké hodnoty pH po celou dobu polymerace a zpracování latexu. Klesne-li hodnota pH pod 10, nastává rychlé snížení stability systému v důsledku nastávající hydrolysy použitých emulgátorů. Při hodnotě pH vyšší než 10 nastává za zvýšené teploty hydrolysa akrylonitrilu, což má za následek zhoršení fyzikálně-mechanických vlastností materiálu.

Tvorba nánosů a povlaků uvnitř reaktorů probíhá kumulativně a velmi rychle znemožní další výrobu z důvodu zhoršeného přestupu tepla stěnou reaktoru. Z tohoto důvodu je nutné reaktor odstavit a zařízení vyčistit. Ve většině případů je takové odstavení průmyslového reaktoru přibližně jednodenní, čímž je snižována výrobní kapacita zařízení. Je proto velmi důležité potlačit tvorbu nánosů a povlaků uvnitř reaktorů a tím zlepšit jak reprodukovatelnost vlastního výrobního procesu, tak kapacitu výrobního zařízení.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob podle vynálezu.

Příprava latexu vícesložkové houževnaté termoplastické hmoty se podle vynálezu provádí tak, že se použije minimálně dvousložkový systém emulgátoru, při němž na počátku roubované kopolymerace je použito anionaktivní sloučeninu typu alkyl-, aryl- nebo alkylarylsulfonátu sodného s kritickou micelární koncentrací ve vodě 0,001 až 0,01 mol/l v množství 0,005 až 1,0 % s výhodou 0,2 až 0,5 % přepočteno na celkové monomery. Do polymeračního

systému se přidá další množství anionaktivního emulgátoru typu alkalické soli kyseliny s kritickou micelární koncentrací ve vodě 0,0005 až 0,001 mol/l v množství 0,5 až 2,0 % s výhodou 0,7 až 1,5 % přepočítáno na celkové monomery. Přídavek druhého nebo eventuálně dalších emulgátorů se provede tak, aby hodnota povrchového napětí polymerační náklady nepřekročila v žádném okamžiku $0,06 \text{ Nm}^{-1}$.

Uvedený postup dovoluje provádět výrobu popsaných termoplastických hmot při hodnotě pH nižší než 10, to je s podstatně sníženým množstvím alkalických hydroxidů nebo uhlíčitů, čímž se snižuje riziko hydrolyzy akrylonitrilu v případě výroby ABS polymerů. Při uvedeném postupu je směs monomerů dávkována v jedné nebo s výhodou ve více dávkách. Ostatní polymerační přísady jako je iniciační systém, regulátory molekulárních hmotností, pufrů nebo elektrolyty se dávkuje v množstvích obvyklých při popsaných způsobech emulzní polymerace.

Jako prvního anionaktivního činidla s kritickou micelární koncentrací ve vodě 0,001 mol/l lze použít např. dodecylbenzensulfonanu sodného, Nekalu nebo Mersolátu jako druhého anionaktivního činidla s kritickou micelární koncentrací ve vodě 0,0005 mol/l lze použít např. stearan nebo olean draselný. Nekal je obchodní název pro dibutylnaftalensulfonan sodný, Merzolát je technická směs alkylsulfonátů sodných.

Výhodou postupu podle vynálezu je současné splnění požadavku vysoké stability emulzního systému během procesu výroby, odstranění rizika hydrolyzy akrylonitrilu a zvolenou kombinací syntetického emulgátoru a emulgátoru mastné kyseliny zlepšení teplotního průběhu roubované kopolymerace, čímž je zlepšena reprodukovatelnost vlastního procesu výroby a vlastností vyráběných houževnatých termoplastických hmot.

Příklad 1

Latex akrylonitril-butadien-styrenové pryskyřice byl připraven podle následující receptury:

Voda	230 hmotnostních dílů		
Dresinát 731 (sodná sůl disproporcionované kalafuny)	0,3	"	"
Polybutadienový latex (sušina)	15	"	"
Styren	74	"	"
Akrylonitril	26	"	"
n-dodecylmerkaptan	0,41	"	"
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,33	"	"
stearan draselný	1,7	"	"

Teplota polymerace byla 70°C , směs monomerů byla rozdělena do dvou částí. Při polymeraci první dávky monomerů byl použit jako emulgátor Dresinát 731 a stearan draselný byl dávkován ve dvou částkách, přičemž hodnota povrchového napětí nepřekročila $0,05 \text{ Nm}^{-1}$. Na stejném nerezovém polymeračním reaktoru bylo vyrobeno 10 várek. Po skončení 10. várky byla změřena tloušťka nálepu na vnitřní straně polymeračního reaktoru. V daném případě byla tloušťka nálepu 3 milimetry, čímž byl značně zhoršen přestup tepla. Povrchové napětí bylo

měřeno metodou odtrhávání kroužku (viz. Kalcus "Základy fyzikálních metod").

Příklad 2

Latex ABS pryskyřice byl připraven podle následující receptury:

Voda	230	hmotnostních dílů	
Stearan draselný	2	"	"
Polybutadienový latex (sušina)	15	"	"
Styren	74	"	"
Akrylonitril	26	"	"
n-dodecylmerkaptan	0,41	"	"
K ₂ S ₂ O ₈	0,33	"	"

Teplota polymerace byla 70 °C, směs monomerů byla rozdělena do dvou částí. Stearan draselný byl dávkován na třech částech obdobně jako emulgátor v příkladu 1, přičemž hodnota povrchového napětí nepřekročila 0,047 Nm⁻¹. Průběh tepelného režimu polymerace nebyl rovnoměrný a výsledný materiál vykazoval zhoršené mechanické vlastnosti, zvláště houževnatost.

Po přípravě 10 várek v polymeračním reaktoru byla tloušťka nálepu z vnitřní strany reaktoru 2 až 3 milimetry.

Příklad 3

Voda	230	hmotnostní dílů	
Dodecylbenzensulfonan sodný	0,29	"	"
Polybutadienový latex (sušina)	15	"	"
Styren	74	"	"
Akrylonitril	26	"	"
n-dodecylmerkaptan	0,41	"	"
K ₂ S ₂ O ₈	0,33	"	"
stearan draselný	1,7	"	"

Teplota polymerace byla 70 °C a směs styrenu a akrylonitrilu byla rozdělena na dvě části. Při polymeraci první dávky monomerů byl použit jako emulgátor dodecylbenzensulfonan sodný. Stearan draselný byl dávkován obdobně jako v příkladu 1, přičemž hodnota povrchového napětí nepřekročila 0,054 Nm⁻¹. Po přípravě 10 várek byl nános na vnitřní stěně polymeračního reaktoru 1,0 až 1,5 milimetru a tepelný režim polymerace byl rovnoměrný.

Příklad 4

Latex ABS polymeru byl připraven způsobem popsáním v příkladu 3 s tím rozdílem, že při dávkování druhé části emulgátoru bylo přidáno 0,3 hmot. dílů Kortamolu (dinaftylmethandisulfonanu sodného), počítáno na celkové monomery, uvedeným postupem bylo dosaženo stejných výsledků popsanych v příkladu 3.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy houževnatých vícesložkových termoplastických hmot emulzní roubovanou kopolymerací alkenylaromatických monomerů, akrylonitrilu, derivátů kyseliny akrylové nebo jejich směsí na elastomerní fázi ve formě latexu, přičemž je značně potlačena tvorba povlaků a nánosů na vnitřních stěnách a příslušenstvích reaktorů, vyznačený tím, že na počátku roubované kopolymerace je použito přídavku anionaktivní sloučeniny typu alkyl-, aryl- nebo alkylarylsulfonanu sodného s kritickou micelární koncentrací ve vodě 0,001 až 0,01 mol/l v množství 0,05 až 1,0 % s výhodou 0,2 až 0,5 % přepočteno na celkové monomery, přičemž přídavek druhého nebo dalších anionaktivních emulgátorů typu alkalické soli mastné kyseliny s kritickou micelární koncentrací ve vodě 0,005 až 0,001 mol/l v množství 0,5 až 2,0 % s výhodou 0,7 až 1,5 % počítáno na celkové monomery se provede tak, aby hodnota povrchového napětí polymerační násady nepřekročila v žádném okamžiku $0,06 \text{ Nm}^{-1}$.