



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBRVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

197313
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 279/04

(22) Přihlášeno 25 02 75

(21) (PV 174-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 01 03 74
(O/141534) Belgie

(40) Zveřejněno 31 07 79

(45) Vydáno 15 05 83

(72)

Autor vynálezu BRACKE WILLIAM J. I., HAMME (Belgie)

(73)

Majitel patentu LABOFINA S. A., BRUSEL (Belgie)

(54) Způsob výroby pryskyřic ABS

1

Vynález se týká způsobu výroby pryskyřic ABS, které se získávají polymerací vinylových sloučenin, zejména směsi styrenu a akrylonitrilu, v přítomnosti elastomeru, především polybutadienového kaučuku. Tyto pryskyřice se skládají z uvedeného kaučuku a kopolymerů akrylonitril-styren, přičemž část těchto kopolymerů je naroubována na částice kaučuku. Uvedené pryskyřice mají dobré mechanické vlastnosti, zejména zvýšenou nárazuvzdornost, je-li na kaučuk roubováním fixováno alespoň 5 % kopolymerů styren-akrylonitril, vztaženo na hmotnost čistého kaučuku, přičemž zbytek uvedených kopolymerů tvoří spojitou fázi, v níž jsou dispergovány částice roubovaného kaučuku.

K výrobě těchto pryskyřic ABS lze používat obvyklých postupů polymerace, tj. v hmotě, emulzi a v suspenzi. Při realizaci těchto postupů nastávají jisté nesnáze a proto se často používá kopolymerace ve dvou etapách, a to kopolymerace ve hmotě následovanou kopolymerací v suspenzi. Použitím této techniky získává se pryskyřice ABS ve formě perel, jež lze snadno oddělit od reakčního prostředí, promýt a vysušit.

V praxi však bylo zjištěno, že provedení v suspenzi je choulostivá operace vzhledem ke skutečnosti, že kopolymer ve hmotě má velmi vysokou viskozitu.

2

Na druhé straně jistá reakční činidla používaná při polymeraci mají sklon navzájem reagovat, čímž se vlastnosti konečné pryskyřice zhoršují.

Vynález si klade za úkol odstranit tyto nedostatky.

Předmětem vynálezu je způsob výroby pryskyřic ABS polymerizací roubováním sloučenin styrenu a nenasyceného nitrilu, vybraného ze skupiny zahrnující akrylonitril a methakrylonitril, na kaučukovitý polymer v přítomnosti přenašeče řetězců.

Podstata vynálezu je v tom, že se polymerizace provádí v přítomnosti dithiobis-(benzothiazolu) jako přenašeče řetězců.

Polymerizace se provádí ve hmotě, v nepřítomnosti vzduchu nebo kyslíku, přičemž se styrenová sloučenina a nenasycený nitril, vybraný ze skupiny zahrnující akrylonitril a methakrylonitril, kopolymerují v přítomnosti kaučukovitého polymeru a v přítomnosti dithiobis-(benzothiazolu) jako přenašeče řetězců při teplotě 75 až 125 °C, až do vzniku hmoty mající viskozitu zhruba 10 000 až 100 000 mPa . s měřeno při 65 °C, jejíž spojitá fáze se skládá z kopolymerů styrenu a akrylonitrilu nabobtnaných v monomerech, načež se provede kopolymerizace v suspenzi tím, že se ke kopolymeru získanému ve hmo-

tě přidá vodná disperze suspenzního činidla, potom povrchově aktivní sloučenina a směs se zahřívá při 75 až 150 °C za neustálého míchání.

Dithiobis-(benzothiazolu) se používá v množství 0,001 až 1 %, s výhodou 0,05 až 0,5 procent celkové hmotnosti monomerů a kaučukovitého polymeru.

Kopolymer získaný po první etapě polymerace ve hmotě nemá tak vysokou viskozitu, což v podstatě usnadňuje provedení v suspenzi. Při postupu podle vynálezu se této viskozity dosahuje reprodukovatelným způsobem.

Reakční směs, z níž se vychází, se skládá nejčastěji ze směsi monomerů obsahující 65 až 90 % styrenových sloučenin, zejména styrenu, a 35 až 10 % nenasyčeného nitrilu, především akrylonitrilu, a dále z kaučuku v množství odpovídajícím přibližně 7 až 15 procent hmotnosti směsi monomerů.

Místo styrenu nebo směsi se styrenem lze používat jiných aromatických uhlovodíků, jako je α -alkylstyren nebo halogenstyren, například α -methylstyren, p-chlorstyren, apod. Pro zjednodušení výkladu jsou tyto sloučeniny nebo jejich směsi označovány termínem „styren“.

Akrylonitril lze rovněž nahradit methakrylonitrilem nebo použít směsi obou.

Kaučuk se nejčastěji skládá z polymeru 1,4-dienů, zejména polybutadienu, polyisoprenu nebo ze směsi těchto dvou elastomerů. Lze rovněž používat jiných kaučukovitých látek nebo kopolymerů butadienu a vinylových sloučenin, například kopolymerů butadienu a styrenu, výchozí kaučuk před tím než se stane rozpustným ve směsi monomerů styrenu a akrylonitrilu.

Směs monomerů a kaučuku tvoří homogenní fázi, která se podrobí částečné kopolymerisaci ve hmotě za intenzivního míchání. Tuto kopolymerisaci lze provádět v přítomnosti katalyzátoru poskytujícího volné radikály, zejména v přítomnosti katalyzátoru typu peroxidu nebo azosloučeniny, například benzoylperoxidu, laurylperoxidu, dikumylperoxidu, butylperacetátu, α, α' -azodiisobutyronitrilu nebo jejich směsí. Množství katalyzátoru bývá obvykle 0,01 až 2 %, s výhodou 0,2 % hmotnostních vztaženo na celkovou hmotnost kaučuku a monomerů. Tuto částečnou polymeraci ve hmotě lze uskutečnit rovněž bez katalyzátoru, čistě tepelně, při teplotě 75 až 125 °C během 2 až 24 hodin.

Do reakční směsi se přidává regulátor délky řetězců nebo přenosové činidlo. U postupů používaných až dosud se používá hlavně merkaptan, zejména terc.dodecylmerkaptan jakožto činidlo pro přenos řetězců.

Při postupu podle tohoto vynálezu se přenosové činidlo skládá z dithiobis-(benzothiazolu) a je dále označováno též zkratkou TBT. Používá se ho v množství odpovídajícím zhruba 0,001 až 1 %, zejména 0,05 až 0,5 % hmotnostních celkové hmotnosti monomerů a kaučuku. Bylo pozorováno, že vis-

kozita hmoty získané po první etapě postupu, to je polymerisaci ve hmotě, je mnohem méně zvýšena, použije-li se TBT místo jiných činidel pro přenos, jež jsou dosud známá. Tím se umožňuje provedení v suspenzi. Navíc merkaptany reagují s akrylonitrilem v přítomnosti zásaditých sloučenin, jež jsou často přítomné jako zbytkové zplodiny v používaných kaučucích, zatímco TBT je netečný vůči akrylonitrilu. TBT má navíc tu výhodu, že není citlivý na kyslík a vzduch.

Je však výhodné, provádí-li se kopolymerace ve hmotě v atmosféře neobsahující vzduch nebo kyslík. V přítomnosti vzduchu se totiž kopolymerační reakce nerozběhne dříve než po dosti dlouhé inhibici, jež může být 2 až 3 hodiny při teplotě řádu 100 °C, načež se reakce vyvíjí velmi živě a nekontrolovatelně. Při postupu podle vynálezu se kopolymerizace uskutečňuje v inertní atmosféře, s výhodou pod atmosférou dusíku. Reakce se rozbíhá rychle a polymerizace pokračuje. Zpočátku je spojitá fáze tvořena roztokem kaučuku v monomerech. Po jistém stupni přeměny monomerů nastává inverze fází a spojitou fází se stávají styren-akrylonitrilové kopolymery roubované monomery.

V polymerizaci se pokračuje až se dosáhne přeměny 10 až 30 % monomerů. V tomto okamžiku je obvykle viskozita reakční směsi 10 000 až 100 000 mPa.s (měřeno při 65 °C), přičemž tato viskozita se mění podle obsahu kaučuku ve směsi. Tyto podmínky jsou velmi výhodné pro sledování polymerizace při použití techniky polymerizace v suspenzi.

Produkt získaný částečnou polymerizací ve hmotě je smíchán s vodou a s vodnou disperzí suspenzního činidla nebo ochranného koloidu. Suspenzním činidlem bývá výhodně činidlo anorganického typu nerozpustné ve vodě, například fosforečnan, kysličník hlinitý, kysličník zinečnatý, křemičitan hořečnatý jež se z pryskyřice ABS dají obvykle snadno a úplně odstranit. Zejména se používá normálního fosforečnanu vápenatého, který lze připravit z normálního fosforečnanu sodného a chloridu vápenatého.

Je rovněž výhodné provádět polymerizaci v suspenzi v přítomnosti povrchově aktivní sloučeniny, která bývá obvykle typu neionogenního nebo typu anionogenního. Množství této sloučeniny se mění podle povahy této sloučeniny a povahy suspenzního činidla. Pro ilustraci lze uvést, že v případě použití normálního fosforečnanu vápenatého jako suspenzního činidla a dodecylbenzen-sulfonátu sodného jako povrchově aktivní sloučeniny, je koncentrace této povrchově aktivní sloučeniny asi 0,1 až 0,4 g na litr vody ve vodné fázi reakční směsi.

Je-li množství povrchově aktivní sloučeniny nižší nebo vyšší než jsou uvedené kritické hodnoty, vzniká pryskyřice ABS ve formě perel se zvětšeným průměrem, což je nevýhodné a v krajním případě je rovněž ne-

možné dosáhnout převedení organické hmoty do vodné suspenze.

Aby suspenzní činidlo bylo zvláště účinné, mísí se reakční hmota, získaná částečnou polymerizací ve hmotě, s vodou, přidá se vodná disperze suspenzního činidla a hned nato povrchově aktivní sloučenina, například dodecylbenzensulfonát sodný ve shora uvedeném množství. Takto se suspenzní činidlo nenalézá v přítomnosti zvýšené koncentrace povrchově aktivní látky, takže toto činidlo neadsorbuje ve značnější míře povrchově aktivní látku a nestává se příliš lipofilní, což brání jeho absorpci uvnitř organické hmoty.

Potom se provede polymerace v suspenzi při teplotě 75 až 150 °C v přítomnosti katalyzátoru, prováděla-li se částečná polymerizace ve hmotě jako tepelná polymerizace. Katalyzátory pro tuto polymerizaci jsou stejného typu jako katalyzátory uvedené předtím, jichž se používá k polymeraci ve hmotě. Podle jednoho výhodného provedení se polymerizace v suspenzi provádí při teplotě 75 až 125 °C, potom jakmile kuličky pryskyřice ABS nabudou větší hustoty než je hustota vodné fáze, zvýší se teplota okolí z 15 na 25 °C a v polymeraci se pokračuje ještě po dobu 2 až 4 hodin.

Postup podle vynálezu lze provádět v zařízení běžně používaném k polymerizaci sty-

renu anebo při výrobě pryskyřice ABS. Obě etapy postupu lze provádět postupně ve stejném reaktoru. Jedna obměna spočívá v použití dvou reaktorů, jednoho k polymerizaci ve hmotě, druhého pak k polymerizaci v suspenzi.

V dále uvedených příkladech tepelné kopolymerizace styrenu a akrylonitrilu v přítomnosti různých přenášeců řetězců je zdůrazněn zvláštní účinek TBT jakožto přenášce řetězců.

Bylo použito roztoku obsahujícího 25 % hmotnostních akrylonitrilu a 75 % hmotnostních styrenu. Tento roztok se rozdělí do tří tlakových trubíc, do nichž se přidá stejné molekulární množství různého přenášce, a to takto:

- 0,100 % hmotnostních terc. dodecylmerkaptanu (TDM)
- 0,164 % hmotnostních TBT
- 0,178 % dithiobis-(methylbenzothiazolu) (nebo MTBT)

Polymerizace se uskuteční pod dusíkem během 1 hodiny při 100 °C a za míchání.

Je-li známá reaktivita styrenu a akrylonitrilu, lze vypočítat, že teoretická molekulová hmotnost kopolymeru by měla být 200 000. Výsledky pokusů byly tyto:

Přenašeč řetězců	Konverze, %	Molekulová hmotnost
TDM	6,824	315 000
TBT	7,609	195 000
MTBT	6,629	550 000

Molekulová hmotnost získaná při pokusech s TDM a MTBT naznačuje, že TDM a MTBT jsou zřetelně méně účinné než TBT jako přenášce řetězců.

Podobné pokusy s tepelnou polymerizací následujících směsí

- 60 % hmotnostních styrenu,
15 % methylstyrenu a
25 % akrylonitrilu,
- 75 % styrenu,
20 % akrylonitrilu a
5 % methakrylonitrilu,
- 70 % styrenu,
5 % p-chlorstyrenu a
25 % akrylonitrilu

dávaly v přítomnosti dithiobis-(benzothiazolu) (TBT) a za shora uvedených podmínek molekulové hmotnosti, které řádově odpovídají 95 % teoretické molekulové hmotnosti.

Aplikace postupu podle vynálezu je dále ilustrována následujícími příklady, aniž by byl vynález jimi omezován.

Příklad

Do reaktoru se dá 22,77 kg styrenu, 9,50 kilogramů akrylonitrilu, 4,92 kg kaučuku (Stereon 703A fy Firestone Tire and Rubber Co.), 0,0069 kg ledové kyseliny octové a 0,475 kg vody. Směs se v atmosféře dusíku míchá rychlostí 70 otáček za minutu při pokojové teplotě (asi 20 °C) po celou noc.

Před zahájením polymerizace ve hmotě se přidá 0,070 kg dithiobis-(benzothiazolu) a 0,50 kg styrenu. Množství TBT tudíž odpovídá 0,19 % celkové hmotnosti použitých kaučuků a monomerů. Tepelná polymerizace ve hmotě se pak provádí v dusíkové atmosféře při teplotě 98 °C za míchání rychlostí 220 otáček za minutu.

Po 7 hodinách má reakční směs viskozitu 8 200 mPa.s (měřeno při 65 °C) a sestává z jednotné fáze styren-akrylonitrilových kopolymerů, zbotnalých odpovídajícími monomery, ve které byly dispergovány částice roubovaného kaučuku.

Smísením 15,4 kg vody, 0,6 kg normálního fosforečnanu sodného a 0,8 kg chloridu vápenatého při teplotě 65 °C byla v oddělené

nádobě připravena disperze činidla pro provádění reakční směsi v suspenzi.

Do reakční směsi získané polymerizací ve hmotě bylo přidáno 30,8 kg vody, dále připravena disperze uvedeného činidla, 0,29 kg 2,5procentního roztoku dodecylbenzensulfátu sodného a pak 0,0324 kg 40procentního kumenperoxidu.

Polymerizace v suspenzi byla prováděna při teplotě 116 °C a jakmile se perličky kopolymeru styrenu s akrylonitrilem a s elastomerem začínaly usazovat, byla teplota udržována při 135 °C po dobu 3 hodin.

Vytvořené perličky byly odděleny od reakčního prostředí, promyty vodou a vysušeny. Měly toto granulometrické složení:

zbytek na sítu se 24 oky	0,20 %
zbytek na sítu s 32 oky	0,30 %
zbytek na sítu se 42 oky	18,50 %
zbytek na sítu se 60 oky	28,50 %
zbytek na sítu s 80 oky	39,70 %
zbytek na sítu se 115 oky	9,70 %
podíl procházející sítím se 115 oky	3,10 %

Získaná pryskyřice měla tyto vlastnosti:

vrubová houževnatost Izod (ASTM D 256)	423,4 J/cm
deformační teplota Vicat (ASTM D 1525)	98,3 °C
pevnost v tahu (ASTM 638)	43,04 MPa
mez pevnosti v tahu (ASTM 638)	36,38 MPa
pevnost v ohybu (ASTM D 790)	76,81 MPa
modul ohybu (ASTM D 790)	2517,6 MPa

Pro srovnání se provedou pokusy, které jsou prakticky identické; jediný rozdíl spočívá v tom, že

a)

se použije terc.dodecylmerkaptanu místo dithiobis-(benzothiazolu): viskozita látky po polymeraci ve hmotě je 120 000 mPa.s (měřeno při 65 °C), takže bylo prakticky nemožné převést tuto látku v suspenzi;

b)

použije se dithiobis-(benzothiazolu) v množství 0,35 g: viskozita látky po předpolymeraci ve hmotě je rovněž vyšší než 100 000 mPa.s;

c)

použije se rovněž dithiobis-(benzothiazolu) v množství 0,35 kg, tj. 0,93 procent celkové hmotnosti monomerů a kaučuku; viskozita látky po předpolymerizaci ve hmotě je řádově též 8000 mPa.s.

Tyto srovnávací pokusy dokazují, že dithiobis-(benzothiazolu) musí být používáno v množství větším než 0,001 % celkové hmotnosti monomerů a kaučuku. Větších množství než 1 % nutno se však každopádně vyvarovat, jelikož mechanické vlastnosti polymeru bývají horší: vrubová houževnatost není větší než 140 J/cm vrubu. Kromě toho obsahuje pryskyřice složená ze styren-akrylonitrilových kopolymerů a kaučuku, která se získá polymerizací v suspenzi, větší množství zbytkových monomerů. S výhodou se dithiobis-(benzothiazolu) používá v množstvích asi mezi 0,05 a 0,5 % celkové hmotnosti monomerů a kaučuku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby pryskyřic ABS roubovanou polymerizací sloučenin styrenu a nenasyceného nitrilu, vybraného ze skupiny zahrnující akrylonitril a methakrylonitril, na kaučukovitý polymer v přítomnosti přenášече řetězců, vyznačující se tím, že se polymerizace provádí v přítomnosti dithiobis-(benzothiazolu) jako přenášече řetězců.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se roubovaná polymerizace provádí ve hmotě v nepřítomnosti vzduchu nebo kyslíku při teplotě 75 až 125 °C, až do vzniku hmoty mající viskozitu 10 000 až 100 000 mPa.s měřeno při 65 °C, jejíž spojitá fáze se

skládá z kopolymerů styrenu a akrylonitrilu nabobtnaných v monomerech, načež se provede kopolymerizace v suspenzi tím, že se ke kopolymeru získanému ve hmotě přidá vodná disperze suspenzního činidla, potom povrchově aktivní sloučenina a směs se zahřívá při 75 až 150 °C za neustálého míchání.

3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačující se tím, že se dithiobis-(benzothiazolu) používá v množství 0,001 až 1 %, s výhodou 0,05 až 0,5 % celkové hmotnosti monomerů a kaučukovitého polymeru.