



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 028

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 12 80
(21) PV 8349-80

(51) Int. Cl.³

C 08 F 20/44
// C 08 L 33/20
// C 08 L 55/02

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 09 84

(75) KONEČNÝ DUŠAN ing., ROSÍK LADISLAV ing.CSc., KRALUPY NAD VLTAVOU
Autor vynálezu KONEČNÁ VĚRA ing.,
TRNĚNÝ JAROMÍR ing.
PAVLÍČEK JIŘÍ ing.,
PETRŮ VLADIMÍR ing.,

(54) Způsob výroby akrylonitrilových polymerů se zvýšenou barevnou stabilitou

Vynález se týká způsobu výroby akrylonitrilových polymerů se zvýšenou barevnou stabilitou. Ke zvýšení barevné stability polymerů se používá dienofil, např. mono- a dialkylmaleáty, a redukční činidlo, např. tetrametylthiurem disulfid apod. Vynález se může využít ve výrobě akrylonitrilových polymerů.

0..

Vynález se týká výroby akrylonitrilových polymerů se zlepšenou barevnou stabilitou.

Ke komerčně významným polymerům patří již řadu let akrylonitrilové polymery. Tento pojem zahrnuje v dalším textu i podle běžných zvyklostí jednak polymery samotného akrylonitrilu, případně metakrylonitrilu, jednak jeho kopolymery s jinými monomery, zejména se styrenem, s butadienem, alifametylstyrenem a butylakrylátem, přičemž samostatnou významnou skupinu tvoří dvoufázové polymery typu ABS pryskyřic, které obsahují elastomerní fázi, nejčastěji na bázi polybutadienu a sklovitou fázi, nejčastěji na bázi kopolymeru styren - akrylonitril. Obecně známou vlastností akrylonitrilových polymerů je jejich náchylnost ke žloutnutí až k hnědnutí, případně i černání působením zvýšených teplot, zejména při teplotách 150 až 250 °C, které jsou pro jejich zpracování běžné. V některých případech, jako např. u emulzních kopolymerů butadien-akrylonitril, dochází ke žloutnutí filmu i při skladování za normálních teplot v podstatně větší míře, než u samotného polydienu bez akrylonitrilu. Tento specifický nedostatek akrylonitrilových polymerů je připisován vzájemné reakci nitrilových skupin, které jsou součástí polymerních řetězců. Pokud akrylonitrilové skupiny vytvářejí v polymeru delší sekvence, ať už v důsledku zákonitosti kopolymerace nebo v důsledku specifických podmínek při jejich syntéze, je obecně barevná nestabilita polymeru vyšší, než za nepřítomnosti těchto sekvencí.

Je známo, že akrylonitrilové polymery je možné stabilizovat proti zbarvení při tepelném namáhání přidávkou hlinitých solí, jako boritanu hlinitého, chloridu hlinitého, síranu hlinitého (USA 2 661 343), přidávkou vápenatých solí, jako CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (USA 2 661 344), přidávkou strontnatých solí, jako SrCl_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, maleátu strontnatého (USA 2 661 345), přidávkou chloridu nebo boritanu manganatého (USA 2 561 346), přidávkou maleinanhydridu nebo kyseliny maleinové (USA 2 661 347).

Zásadní nevýhodou aplikace uvedených solí do polymeru je jejich nepříznivý vliv na vzhledové vlastnosti vylisků a na korozi zpracovatelských přístrojů. Tyto jevy jsou důsledkem neslučitelnosti anorganických solí s organickým polymerem a uvolňování částí vázaných kyselin při zpracovatelských teplotách. V případě aplikace maleinanhydridu nebo kyseliny maleinové je na závalu vytěkávání maleinanhydridu z tavenin, což vede vedle korozních účinků na kovy též k vážnému zhoršení pracovního prostředí. Nově bylo navrženo stabilizovat akrylonitrilové polymery přidávkou monoalkylmaleátů se čtyřmi až 22 atomy uhlíku v alkyly (USA patent. č. 3 984 499) nebo dialkylmaleátů, nebo jejich monoacylolesterů (USA patent č. 3 907 932). V obou případech je žádoucí z hygienických i cenových důvodů udržovat koncentraci těchto přidávaných látek na co nejnižší úrovni, protože jejich tepelným rozkladem při zpracovatelských teplotách dochází ke vzniku maleinanhydridu. Vysoké koncentrace těchto látek v polymeru jsou nežádoucí též pro jejich nepříznivý vliv na tepelnou odolnost výrobku.

Tyto nedostatky známých způsobů lze podstatně omezit nebo odstranit postupem podle vynálezu. Podle vynálezu se akrylonitrilové polymery se zvýšenou stabilitou vyrábějí tak, že se po ukončení procesu polymerace k polymeru dávkuje dienofil v množství 0,1 až 7 hmot. dílů na 100 hmot. dílů polymeru a redukční činidlo v množství 0,02 až 2 hmot. díly na 100 hmot. dílů polymeru. Celé množství nebo část redukčního činidla je v případě použití techniky emulzní polymerace možno dávkovat do latexu před izolací polymeru.

Jako dienofilu lze obecně použít látky schopné Diels-Alderovy adice ke konjugovanému systému dvojných vazeb, zejména mono- a dialkylmaleáty, alkylaryláty, akrylamidové deriváty, mono- a dialkylfumaráty. Příkladem těchto látek je dioktylmaleát, dibutylmaleát, monooktylmaleát, metylenbisakrylamid, dodecylakrylát.

Jako redukční činidlo se ve smyslu vynálezu obecně používá látek, které rozkládají peroxidy nebo hydroperoxidy, např. tetramethylthiuramdisulfonid, formaldehydsulfoxylát sodný, diethylhydroxylamin, dilaurylthiodipropionát, fenyletyldithiokarbamat, zinečnatý, beta-dodecylmerkaptopropionitril. Nejsou vhodná redukční činidla, obsahující kovové ionty s proměnlivým mocenstvím, např. Fe, Co, Ni, Ti, Cu, protože tyto látky mohou v některých případech katalyzovat nežádoucí vedlejší reakce v polymeru.

Dávkování synergických složek může být provedeno společně nebo odděleně ve vhodném stádiu výroby, např. při výrobě emulzních ABS polymerů do latexů nebo do vysušeného prášku před granulací. Při dávkování v průběhu výroby je nutno přihlížet k tomu, že řada dienofilů je schopna polymerace, případně jiných vedlejších reakcí (hydrolyzy). Podmínkou stabilizačního účinku je přítomnost dienofilu ve hmotě v době tepelného namáhání. V případě druhé složky synergické směsi, to je redukčního činidla, je dosahováno příznivých účinků často i tehdy, když se nejprve působí redukčním činidlem na polymer ve stádiu latexu a po izolaci polymeru se teprve aplikuje přídatek dienofilu.

Výhodou synergické směsi podle vynálezu je jednak snížení celkového obsahu stabilizačních složek, jednak ve většině případů též zlevnění stabilizačního systému při zachování nebo zvýšení stabilizačního účinku. První z uvedených skutečností je významná zejména pro materiály, určené pro styk s potravinami, u nichž je limitován celkový obsah nepolymerních přísad a pro materiály, u nichž hraje významnou úlohu tepelná odolnost.

Výhody vynálezu jsou doloženy následujícími příklady.

Příklad 1

K latexu kopolymeru styren-akrylonitril (70 : 30 hmot.), připravenému emulzní kopolymerací do 98 % konverze a vakuovým oddestilováním zbytkových monomerů, jehož sušina byla 35 %, byly přidány následující přísady (ve hmotnostních dílech na 100 hmotnostních dílů polymeru):

č. pokusu	1	2	3	4	5	6	7	8	9
di(2-etylhexylmaleát)	1,0	0,9	0,8	0,7	0,5	0,3	0,1	0	0
dilaurylthiodipropionát	0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0	0

Obě přísady byly dávkovány k latexu ve formě emulzí svých 10%ních roztoků v toluenu s poměrem fází vodná : olejová = 2 : 1. Jako emulgační činidlo byl použit dodecylbenzensulfonát sodný v množství 0,3 %. Promíchané latexy s uvedenými přísadami byly vysušeny na Petriho misce (30 min/120 °C) a přeneseny do sušárny, termostátované na 200 °C.

Po 10 minutách zehřevu při 200 °C byly taveniny vzorků 4, 5, 6 světle žluté, 1, 2, 3, 7, 8 žluté, 9 žlutohnědá. Po 30 minutách při 200 °C byly vzorky 5, 6 slabě žluté, vzorky 1, 2, 3, 4, 7, 8 žlutohnědé, 9, hnědý. Po 40 minutách při 200 °C byl vzorek 6 slabě žlutý, 5 žlutý, 1, 2, 3, 4, 7, 8 žlutohnědé, 9 hnědý. Z výsledků je zřejmý synergický účinek pou-

žitých látek, neboť jejich směs vykazuje vyšší účinnost než stejné množství kterékoliv z jejich dvou složek.

Příklad 2

K latexu, použitému pro přípravu vzorků 1 až 8, byly přidány následující přísady (hmotnostní díly na 100 hmotnostních dílů polymeru):

č. vzorku	10	11	12	13	14	15	16	17	18
formaldehyd-sulfoxylát sodný	0	0,2	0,6	0,35	0,30	-	-	0,1	0,3
diethylhydroxylamin	-	-	0,05	-	0,05	-	-	-	0,02
dibutylmaleát	-	-	-	-	-	2,0	1,0	1,0	1,0

Děže redukční činidla byla dávkována do latexu ve formě 5%ních vodních roztoků, dienofil ve formě vodné emulze 10%ního toluenového roztoku obdobně jako v příkladě 1. Jednotlivé latexy s uvedenými přísadami byly po dvou hodinách míchání zkoagulovány 0,8 % vodným roztokem CaCl_2 . Vysrážený práškový polymer byl odfiltrován, standardním způsobem promyt destilovanou vodou (300 ml/10 g polymeru) a vysušen při 120 °C. Vysušený prášek byl na Petriho miskách přenesen do sušárny, temperované na 200 °C a sledován postup jeho zbarvování. Po 10 minutách/200 °C byly vzorky 10, 11, 12, 13, 14 hnědé, 16 tmavě žlutý, 15 a 18 žluté, 17 světle žlutý. Po 20 minutách při 200 °C byly vzorky 10 a 14 tmavě hnědé, 16 hnědý, 15 a 18 žlutohnědé, 17 žlutý. Podobně jako v příkladu 1 byla pozorována nejsilnější retardace zbarvování u kombinací dienofilu s redukčními činidly.

Na rozdíl od příkladu 1, u něhož zůstaly v polymeru obě složky synergické směsi, se však v průběhu izolace polymeru většina redukčních činidel, použitých v příkladu 2, z polymeru vymyla. Tento příklad dokládá možnost časového odstupu v působení obou synergických složek.

Příklad 3

K latexu, použitému v předchozích příkladech 1 a 2, byly přidány následující přísady (hmotnostní díly na 100 hmotnostních dílů polymeru):

č. vzorku	19	20	21	22
monooktylmaleát	-	6,5	3,25	-
beta-tercdeacylmekapto-propionitril	1,94	-	0,97	-

Dienofil byl dávkován do latexu přímo, bez ředění, redukční složka ve formě emulze svého roztoku v toluenu obdobně, jako dienofil v příkladech 1 a 2. Po 10 minutách záhřevu vysušených tavením na 200 °C byl vzorek 22 žlutohnědý, vzorky 19 a 20 žluté a vzorek 21 světle žlutý.

Příklad 4

K latexu, použitému v předchozích příkladech, byly přidány následující přísady (hmotnostní díly na 100 hmotnostních dílů polymeru):

č. vzorku	23	24	25	26	27
di(2-etylhexyl)maleát	0	0,2	0,5	0,7	1,0
tris-(nonylphenyl)fosfit	1,0	1,8	0,5	0,3	0

Obě složky byly dávkovány ve formě emulzí svých toluenových roztoků jako dienofil při příkladu 1. Po 10 minutách záhřevu na 200 °C byly vzorky 23 a 27 žluté, po 20 minutách/200 °C byly vzorky 25, 26, 27 žlutohnědé a 23, 24 tmavě žlutohnědé, po 40 minutách/200 °C byly vzorky 25, 26 žlutohnědé a vzorky 23, 24, 27 tmavě žlutohnědé.

Příklad 5

K latexu kopolymeru ABS, který obsahoval 13 hmotnostních % polybutadienové složky a 87 hmotnostních % styren-akrylonitrilové složky s poměrem styren/akrylonitril 70/30 hmotnostně, byly přidány následující složky ve formě emulzí jako u příkladu 1. (hmotnostní díly na 100 hmotnostních dílů polymeru):

č. vzorku	28	29	30	31
di-(2-etylhexyl)maleát	0,85	0,42	-	-
dilaurylthiodipropionát	-	0,42	0,98	-

Po 30 minutách/120 °C byly vzorky 28 a 29 bílé, 30 a 31 nažloutlé. Po 10 minutách/180 °C byl vzorek 29 slabě nažloutlý, vzorky 28 a 30 žluté a 31 žlutohnědý. Po 10 minutách při 200 °C byl vzorek 29 světle hnědý, vzorky 28 a 30 hnědé a vzorek 31 tmavě hnědý.

Příklad 6

K práškovému kopolymeru styren-alfametylstyren, akrylonitril, butadien, který obsahoval 14 hmotnostních % polybutadienové složky, 26 hmotnostních % vázaného akrylonitrilu a 12 hmotnostních % vázaného alfa-metylstyrenu byla přidána následující aditiva (hmotnostní díly na 100 hmotnostních dílů polymeru):

č. vzorku	32	33	34
di(2-etylhexyl)maleát	1,0	-	0,5
tris-nonylphenyl-fosfit	-	1,0	0,5

Prášek byl standardním způsobem roztaven a tavenina vytlačena při 220 °C na laboratorním extruderu. Získaný granulát ze vzorku 34 byl čistě bílý ze vzorku 32 a 33 nažloutlý.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby akrylonitrilových polymerů se zvýšenou barevnou stabilitou, vyznačený tím, že se po ukončení procesu polymerace k polymeru dává dienofil v množství 0,1 až 7 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů polymeru a redukční činidlo v množství 0,02 až 2 hmotnostní díly na 100 hmotnostních dílů polymeru.
2. Způsob výroby akrylonitrilových polymerů podle bodu 1, vyznačený tím, že se celé množství nebo část redukčního činidla dává do latexu před izolací polymeru.