



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204 568

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 03 79
(21) PV 1379-79

(51) Int. Cl.³ C 08 C 1/15

(40) Zveřejněno 31 07 80
(45) Vydáno 01 06 83

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

(54) Způsob kontinuální koagulace latexů dvoufázových vícesložkových pryskyřic

1

Vynález se týká způsobu kontinuální koagulace latexů dvoufázových vícesložkových pryskyřic nebo jejich směsí s jinými latexy vícesložkovým systémem roztoků elektrolytů.

Technicky nejdůležitější dvoufázovou vícesložkovou pryskyřicí je akrylonitril-styren-polybutadienový terpolymer. Koagulace latexů dvoufázových vícesložkových pryskyřic se v průmyslovém měřítku provádí převážně kontinuálním způsobem.

Koagulace latexů dvoufázových vícesložkových pryskyřic se provádí zpravidla zředěnými roztoky elektrolytů, přičemž účinnost elektrolytu závisí na valenci iontu a roste s jejím růstem. Koagulační koncentrace jedno-dvou- a třívalentních iontů jsou v poměru podle známého Schulze-Hardyho pravidla. U kationtů stejného mocenství platí tak zvané lyotropní řady.

Správná volba elektrolytu a použití správné koncentrace elektrolytu je jednou s podmínek úspěšného vedení procesu.

Jedním z dalších faktorů ovlivňujících rychlost koagulace je teplota. Kvantitativně je závislost průběhu koagulace na teplotě dána Arrheniovou rovnicí.

Příprava koagulátu s úzkou distribucí velikosti částic s vyšší sypnou hmotností a malým podílem nedozrálého koagulátu je předmětem vynálezu podle AO 173 244.

Na principu, že koagulace probíhá ve dvou stadiích, při prvním stupni za přesně specifikovaných podmínek dochází pouze k agregaci částic, poté následuje indukční perioda

204 588

a nakonec nastupuje druhé pomalejší stadium koagulace je založen vynález podle AO 200 305.

Jsou dále známy závislosti rychlosti koagulace na koncentraci latexu, a na stupni pokrytí částic emulgátorem.

O vlivu pH na koagulaci latexů dvoufázových vícesložkových pryskyřic nejsou dostupné údaje.

Z analogie ovlivňování koagulace butadienstyrenových latexů pomocí pH vyplývá, že ovlivnění průběhu koagulace pomocí pH je záležitost specifická pro určitý stabilizační systém. Dle prof. Matijeviče (Colloid Interface Sci 43 217 (1973) nepatrné změny pH solí, řádově v setinách, mohou ovlivnit koagulační koncentraci elektrolytu o několik řádů. Profesor Matijevič to vykládá tvorbou komplexních sloučenin v reálných systémech.

V praxi je průběh koagulace latexů ovlivňován především vhodným výběrem koagulačního činidla, správnou koncentrací, délkou zdržné doby v reakčních podmínkách a zvyšováním teploty. Nezbytnou podmínkou je přitom zachování vhodné granulometrie koagulátu s čím souvisí jeho filtrovatelnost a vhodnost pro další zpracování.

Důležitou podmínkou je takové vedení procesu a dodržování technologického procesu režimu, při kterém je minimální zános zařízení a nedochází k tvorbě soplek, které vyřazují některý úsek technologie z provozu.

Průvodním jevem destabilizace latexu a jeho koagulace je tvorba nálepů na zařízení, tvorba filmů zhoršujících přestup tepla, dále zánosy potrubí a úsady v málo míchaných místech.

S ohledem na tuto problematiku dosavadní koagulační způsoby a postupy používají objem ná zařízení nebo pracují s dlouhou reakční dobou a z toho plynoucím nízkým prosazením vyjádřeným v tunách sušiny polymeru za jednotku času pro prostorový metr daného zařízení.

Zásadní urychlení koagulačního procesu nebo u daného zařízení zvýšení prosazení vyjádřené v tunách sušiny polymeru za časovou jednotku se dosáhne postupem podle vynálezu.

Postupem podle vynálezu se koagulace latexů dvoufázových vícesložkových pryskyřic nebo jejich směsí s jinými latexy, prováděný za stálého míchání při zvýšené teplotě v jednom reaktoru nebo stupňovitě ve více reaktorech, spočívající v tom, že koagulace se provádí vícesložkovým systémem roztoků elektrolytů, přičemž složky systému elektrolytů jsou dávkovány k latexu smíchané nebo oddělené a při dávkování smíchaných složek elektrolytu je hodnota pH vícesložkového elektrolytu snížena nejméně o 1 jednotku a při odděleném dávkování složek elektrolytu klesne hodnota pH reakční koagulační směsi nejméně o 0,05 jednotek a to tak, že pro snižování hodnoty pH se používají buď organické kyseliny a jejich anhydridy, nebo vhodné anorganické kyseliny.

Vhodné jsou například tyto vícesložkové roztoky elektrolytů: chlorid vápenatý - kyselina octová, chlorid vápenatý - kyselina chlorovodíková, síran hlinitý - kyselina sírová a další.

Při použití uvedených vícesložkových systémů elektrolytů pro koagulaci dvoufázových vícesložkových pryskyřic nebo jejich směsí je průběh koagulace značně zrychlen než by

odpovídalo pouhému účinku součtu koncentrací všech elektrolytů ze systému.

Snížováním pH při způsobu koagulace podle vynálezu se i relativně malými změnami pH v makrosystému dosahuje velkých změn ve velikosti latexových částic, což se projevuje rychlejším průběhem koloidních změn.

Při reakci v mikročásticích působením uvedených vícesložkových systémů elektrolytů, dochází k urychlení hydrolýzy mýdla - anionaktivního emulgátoru jako jsou například sůl disproportionované kalafuny, sůl mastné kyseliny nebo ze syntetických látek například sůl kyseliny dodecylbenzensulfonové.

Vzniklá uvolněná slabá kyselina je v daleko menší míře absorbována na povrch částic a navíc se dalším snižováním pH potlačuje i disociace uvedených slabých kyselin. Všechny tyto faktory vedou k destabilizaci latexu a k rychlému průběhu koagulace, zvýšení výkonu zařízení a snížení nároků na energii.

Příklad 1

Pro srovnání byl použit postup podle AO 173 244. Latex ABS pryskyřice pro všeobecné použití byl koagulován za následujících podmínek: do průtočného koagulačního reaktoru, vybaveného míchadlem, s dvěma patry tří šikmo skloněných lopatek a obvodovou rychlostí 3,7 m/s, při střední teplotě koagulační směsi v reaktoru 98 °C, byl nad hladinu přiváděn odděleně 1 % vodný roztok CaCl_2 při teplotě 97 °C a latex odplyněné pryskyřice ABS při teplotě 87 °C. Střední zdržná doba v koagulačním reaktoru byla 48 minut. Výsledné pH této reakční směsi bylo 8,5. Reakční směs po opuštění koagulačního reaktoru byla chlazena v průtočném reaktoru míchaném lopatkovým míchadlem s obvodovou rychlostí 1,8 m/s na 50 °C. V daném případě bylo dosaženo pro uvedený soubor zařízení prosazení 0,125 t/m³.h polymeru na m³ koagulačního reaktoru za hodinu.

Příklad 2

Postupem podle vynálezu byl ABS latex stejných parametrů jako v příkladě 1 koagulován na stejném zařízení a za stejných teplotních podmínek jako v příkladě 1. Jako elektrolyt byl použit 35 %ní roztok chloridu vápenatého o hodnotě pH 8,5, upravený smícháním s 10 %ní kyselinou octovou v takovém množství až výsledné pH vícesložkového elektrolytu bylo rovno hodnotě 4,5. Dávkováním tohoto elektrolytu do reakční směsi klesla hodnota pH reakční směsi pouze o 0,2 jednotek. Prosazení přes uvedený soubor zařízení se zvýšilo na 0,161 t/m³.h, což činí 30 %ní zvýšení výkonu.

Vyrobený koagulát byl kvalitní, zadržoval proti příkladu 1 méně vlhkosti. Průměrné vlhkosti se pohybovaly v rozmezí 26 až 36 %.

Příklad 3

ABS latex stejných parametrů jako v příkladě 1 byl koagulován postupem podle vynálezu na stejném zařízení a za stejných podmínek jako v příkladě 1. Složky koagulačního elektrolytu byly připraveny odděleně, nebyly smíchány a byly dávkovány odděleně. Základním elektrolytem byl roztok chloridu vápenatého 35 %ní, který byl před smícháním s latexem ředěn na

204 588

1 %ní roztok.

Druhou složkou koagulačního elektrolytu byla 10 %ní kyselina octová, která byla kontinuálně přidávána k ABS latexu v takovém množství, aby hodnota pH výsledné koagulační směsi poklesla nejméně o 0,5 jednotky hodnoty pH původní směsi.

Prosazení přes uvedený soubor zařízení stouplo proti příkladu 1 o 33 %. Systém je náročnější o jeden dávkovací okruh.

Příklad 4

Latex ABS pryskyřice pro vytlačování s obsahem 20 % polybutadienu byl v souboru zařízení dle příkladu 1 koagulován postupem podle vynálezu vícesložkovým elektrolytem připraveným smícháním 20 % roztoku KCl s 30 %ním $MgSO_4$ v poměru 1 : 1, pH tohoto roztoku bylo kyselinou chlorovodíkovou upraveno na hodnotu pH 4. Tento roztok byl dávkován v množství 2 % na veškerou vodu přítomnou v koagulační reakční směsi. U této trojsložkové směsi elektrolytů bylo dosaženo v průměru o 25 % vyšší prosazení než při postupu podle příkladu č. 1.

Příklad 5

Odplyněný latex ABS pryskyřice pro vstřikování byl při teplotě 80 °C v průtočném nevytápěném reaktoru míchán s 1 %ním roztokem $CaCl_2$ o téže teplotě. Množství sušiny pryskyřice ABS ve směsi bylo 12 %. Střední zdržná doba v reaktoru byla 1 minuta. Směs byla promíchávána vrtulovým míchadlem s obvodovou rychlostí 1,5 m/s.

Směs zředěného latexu s elektrolytem se dopravovala do koagulačního reaktoru, míchaného lopatkovým míchadlem s dvěma patry šikmých lopatek s obvodovou rychlostí 3,0 m/s. V uvedeném reaktoru se směs ohřívala kontinuálně na 98 °C. Koagulační směs z předchozího stupně byla zaváděna do dalšího průtočného míchaného reaktoru vybaveného lopatkovým míchadlem s obvodovou rychlostí 3,2 m/s. Teplota v tomto reaktoru byla udržována na 98 °C.

Byl získán koagulát, který měl zbytkovou vlhkost po odstředění v průměru 31 %.

U daného souboru zařízení bylo dosaženo prosazení 1,1 t suchého polymeru za hodinu.

Příklad 6

Postup podle vynálezu byl aplikován při koagulaci latexu ABS podle příkladu 5 a na souboru zařízení podle příkladu 5. Bylo použito roztoku chloridu vápenatého, jehož pH bylo sníženo acetylnhydridem z původní hodnoty 8,3 na hodnotu pH 4,5. Tento roztok byl dávkován v takovém množství, že původní hodnota pH koagulační reakční směsi klesla o 0,3 pH.

Při zbytkových vlhkostech z odstředivky 25 až 30 % bylo průměrné prosazení přes daný soubor zařízení o 16 % vyšší než při technologickém postupu podle příkladu 5.

Příklad 7

Latex ABS pryskyřice určené pro použití vyžadující zvýšenou tepelnou odolnost dle Vicata byl koagulován na zařízení podle příkladu 1. Teplota v koagulačním reaktoru byla udržována na 102 až 103 °C. V zařízení bylo nutno pracovat pod tlakem 0,07 MPa, aby se

zabránilo varu a pění reakční směsi. Ke koagulaci byl používán roztok chloridu vápenatého. Bylo dosaženo základní prosazení $0,120 \text{ t/m}^3 \cdot \text{h}$.

Příklad 8

Na koagulaci latexu podle příkladu 7 byl aplikován postup podle vynálezu. Byl použit vícesložkový elektrolyt roztok chloridu vápenatého, jehož pH bylo smícháním s kyselinou chlorovodíkovou sníženo na hodnotu 3,5. S tímto elektrolytem bylo možno koagulovat při nižší teplotě v koagulačním reaktoru, nebylo nutno pracovat s přetlakem v zařízení a zjednodušila se doprava koagulátu do dalšího zařízení.

Při koagulační teplotě 98 až 99 °C bylo dosaženo prosazení $0,151 \text{ t/m}^3 \cdot \text{h}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob kontinuální koagulace latexů dvoufázových vícesložkových pryskyřic nebo jejich směsí s jinými latexy, prováděný za stálého míchání při zvýšené teplotě v jednom reaktoru nebo stupňovitě ve více reaktorech, vyznačující se tím, že koagulace se provádí vícesložkovým systémem roztoků elektrolytů, přičemž složky systému elektrolytů jsou dávkovány k latexu smíchané nebo oddělené a při dávkování smíchaných složek elektrolytu je hodnota pH vícesložkového elektrolytu snížena nejméně o 1 jednotku a při odděleném dávkování složek elektrolytu klesne hodnota pH reakční koagulační směsi nejméně o 0,05 jednotek.