



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256688

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 6/22

(22) Přihlášeno 15 01 86

(21) PV 313-86.X

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 16 01 89

(75)

Autor vynálezu

KONEČNÝ DUŠAN ing., KONEČNÁ VĚRA ing., ROSÍK LADISLAV ing. CSc.,
ŠVARC JOSEF ing., PAVLÍČEK JIŘÍ ing., OČENÁŠEK VOJEN ing.,
KRALUPY nad Vltavou

(54) Způsob izolace polymerů typu ABS pryskyřic

Způsob izolace polymerů typu ABS pryskyřic, vyrobených polymerací ve vodné disperzi, při kterém se za účelem zlepšení vlastností produktu a charakteristik procesu dávkuje do disperze činidlo obecného vzorce $RSCH_2CH_2CO_2M$, kde R je alkyl se 4 až 18 atomy uhlíku a M je alkalický kov nebo NH_4 , ve specifikovaném množství.

Vynález se týká způsobu izolace polymerů typu ABS pryskyřice, vyrobených polymerací ve vodné disperzi za přítomnosti povrchově aktivních látek. V závislosti na výsledné velikosti dispergovaných polymerních částic jsou tyto disperze označovány jako latexy nebo jako suspenze.

Roubované kopolymery typu ABS pryskyřic se připravují roubováním polymeru, který je za normální teploty ve sklovitém stavu a obvykle má teplotu skelného přechodu T_g 90 až 120 °C, na polymer, který je za normální teploty v kaučukovitém stavu a má obvykle T_g v rozmezí - 100 až 0 °C. Roubování je nejčastěji prováděno pomocí emulzní, suspenzní nebo blokové polymerace a získaný polymer je pak izolován, sušen a po případné úpravě přidavkem vhodných aditiv expedován.

V případě použití techniky emulzní polymerace se izolace polymeru z latexu provádí přidavkem činidel, která způsobují destabilizaci latexových částic, např. vodorozpustnými solemi sodnými, vápenatými, hořečnatými nebo hliníťmi, která mohou být přidána v kombinaci s kyselinami, jež rozkládají přítomný emulgační systém (např. solnou nebo octovou). Použitý elektrolyt může obsahovat též některé povrchově aktivní složky, které reagují s povrchově aktivní částí emulgátoru. Produkty reakce koagulačního činidla s emulgátorem (např. kyselina stearová nebo stearat vápenatý) zůstávají pak z větší, či menší části v polymeru jako nepolymerní příměsi.

V případě použití techniky suspenzní polymerace se k izolaci polymeru z disperze obvykle využívá sedimentace suspendovaných perliček v odstředivce; stabilizační systém suspenze buď zůstává rovněž jako nepolymerní příměs v produktu, nebo se vymývá přebytkem vody.

Vzhledem k obecné náchylnosti polymerů typu ABS pryskyřic k oxidačnímu stárnutí je obvykle k latexu, ke koagulátu nebo k perličkám před granulací přidáván antioxidant. K zajištění potřebné homogenity koncentrace antioxidantu ve hmotě meziproduktů a výsledného produktu je obvykle žádoucí dávkovat antioxidant ve formě vodné emulze jeho roztoku v organickém rozpouštědle. Protože přítomnost nepolymerních složek v produktu je obecně limitována, např. jejich vlivem na tepelnou odolnost a hygienické vlastnosti, je obecně žádoucí, aby přítomné nepolymerní složky příznivě ovlivňovaly současně více než jedinou vlastnost meziproduktů nebo produktu.

Podle čs. AO 227 841 je možno přidavkem 0,05 až 2 hmotnostních % sodné nebo draselné soli karboxylové kyseliny s 8 až 20 uhlíkovými atomy v molekule k ABS latexu, obsahujícímu sulfátové nebo sulfonátové emulgátory, zlepšit barevnou stabilitu výsledného ABS polymeru; přidavek uvedeného činidla současně příznivě ovlivňuje tekutost taveniny produktu. Podle čs. AO 209 716 se provádí koagulace ABS latexu za přítomnosti 0,5 až 10 hmotnostních dílů změkčovadla na 100 hmotnostních dílů polymeru. Při tomto postupu se využívá změkčovadla současně ke zlepšení ekonomických parametrů procesu koagulace a k úpravě tekutosti taveniny.

Podle čs. AO 210 100 se provádí za přítomnosti změkčovadla demonomerizace ABS latexu, což má příznivý vliv na kinetiku, odstraňování nezreagovaných monomerů, na proces koagulace a na tekutost taveniny. Nevýhodou známých způsobů izolace ABS polymerů je skutečnost, že přidávaná činidla nemají významně příznivý vliv na oxidační stabilitu produktu. Tuto nevýhodu odstraňuje způsob izolace polymerů typu ABS pryskyřic dle vynálezu.

Podle vynálezu se polymery typu ABS pryskyřic, vyrobené polymerací ve vodné disperzi za přítomnosti povrchově aktivních látek, izolují tak, že se před izolací do disperze dávkuje na 100 hmotnostních dílů polymeru 0,1 až 10 hmotnostních dílů látky obecného vzorce $RSCH_2CH_2CO_2M$, kde R je alkyl se 4 až 18 atomy uhlíku a M je alkalycký kov nebo NH_4 . Tento způsob lze s výhodou provést tak, že se izolace polymeru z disperze provede za přítomnosti 0,01 až 10 hmotnostních % vodorozpustné soli kovu ze skupiny Ca, Mg, Zn, Al.

Látky obecného vzorce $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ je možné připravit např. adicí odpovídajících merkaptanů RSH na akrylové deriváty a následujícím převedením funkční skupiny akrylového derivátu na skupinu CO_2M . Dávkování látky do disperze lze s výhodou provést ve formě vodného roztoku. Velikost alkylové skupiny R je žádoucí volit s přihlédnutím k podmínkám aplikace produktu; obecně platí, že s rostoucím počtem C-atomů v alkyly klesá rovnovážná rozpustnost $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ ve vodě, roste viskozita vodných roztoků při stejné koncentraci a klesá těkavost odpovídajících karboxylových kyselin při zpracovatelských podmínkách. Pro většinu aplikací v technické praxi je z uvedených důvodů nejvhodnější počet C-atomů ve skupině R v rozmezí 8 až 16.

V závislosti na způsobu izolace pryskyřice z disperze se mění forma původně dávkované soli karboxylové kyseliny: pokud se provede izolace za přítomnosti srovnatelně silné nebo silnější kyseliny, např. octové nebo solné, zůstává účinná složka přidávané látky v produktu zčásti nebo zcela ve formě volné karboxylové kyseliny, zatímco za přítomnosti vícemocných kationtů zůstane v produktu zčásti nebo zcela ve formě odpovídající soli karboxylové kyseliny s těmito kationty.

Pokud se latex polymeru typu ABS pryskyřice před izolací směšuje s jiným latexem, např. latexem kopolymeru styren-akrylonitril, může být část nebo celé množství látky dle vynálezu přidáno do tohoto latexu. V případě, že se výsledný polymer vyrábí směřováním prášku polymeru ABS se zvýšeným obsahem elastomeru s kopolymérem ve formě perliček nebo granulí, je obvykle výhodné dávkovat celé množství činidla do latexu ABS polymeru.

Výhodou postupu podle vynálezu je příznivý účinek přidávaného činidla na proces izolace pryskyřice z latexu, na tekutost taveniny polymeru a na stabilitu produktu proti oxidaci.

P ř í k l a d 1

Latex polymeru ABS, jehož polymer obsahoval 15 % polybutadienové složky a 85 % kopolymeru styren-akrylonitril v hmotnostním poměru 75/25, stabilizovaný 0,2 hmotnostními % komerčního antioxidantu 2,4-bis(n-oktylthio)-6-(4'-hydroxy-3',5'-di-terc.butyl-anilino)-1,3,5-triazinu na polymer, byl rozdělen na dvě stejné části. První část latexu byla použita k přípravě srovnávacího vzorku polymeru ABS č. 1 známým postupem, druhá část postupem dle vynálezu po přidávku 1,0 hmotnostních % na polymer beta-terc.dodecylmerkaptopropionátu draselného $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{K}$ ve formě 15% vodného roztoku.

Koagulace latexů byla prováděna přidávkou 0,5% vodného roztoku chloridu vápenatého. Zjištěné hodnoty tepelného prahu koagulace tpk (stanovený postupem popsáným v čs. AO 209 716), indexu toku taveniny (dále ITT, stanoveno dle ČSN 64 0861 při 220 °C) a indukční periody oxidace při 140 °C (způsob stanovení popsán v AO 249 092) jsou uvedeny v následující tabulce.

T a b u l k a 1

Porovnání charakteristických vlastností vzorku č. 1 (srovnávací) a č. 2 (dle vynálezu)

Číslo vzorku	1	2
tpk (°C)	114	110
ITT (g/10'/220 °C)	9,8	10,9
indukční perioda oxidace (h)	10	>30

Z uvedených nalezených charakteristik je zřejmé, že použití postupu dle vynálezu vedlo k současnému zvýšení tekutosti taveniny, odolnosti proti oxidačnímu stárnutí a ke snížení tepelného prahu koagulace, což v průmyslové praxi umožňuje použití nižších koagulačních teplot a snížení energetické náročnosti výrobního procesu.

P ř í k l a d 2

Latex polymeru ABS, jehož polymer obsahoval 25 hmotnostních % polybutadienové složky a 75 hmotnostních % kopolymeru alfa-methylstyrenu s akrylonitrilem v hmotnostním poměru 70:30, stabilizovaný 1 hmotnostním % okta decyl 3-(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionátu na polymer, byl rozdělen na 3 stejné části.

K první části nebyla přidána žádná látka dle vynálezu, ke druhé bylo přidáno 0,25 hmotnostních % beta-n-oktylmerkaptopropionátu amonného ve formě 20% vodného roztoku a ke třetí 3 hmotnostní % beta-n-hexylmerkaptopropionátu sodného ve formě 25% vodného roztoku. Koagulace byla prováděna přidavkem 0,5% vodného roztoku chloridu hořečnatého. Nalezené hodnoty tpk, ITT a indukční periody oxidace při 40 °C pro tyto vzorky, označené čísly 3, 4 a 5 jsou uvedeny v tabulce č. 2.

T a b u l k a 2

Porovnání charakteristických vlastností vzorku 3 (srovnávací) a vzorku 4 a 5 (dle vynálezu)

Číslo vzorku	3	4	5
tpk (°C)	118	117	105
ITT (g/10 ² /220 °C)	1,6	1,7	3,0
indukční perioda oxidace (h)	17	26	>30

Nalezené charakteristiky vzorků č. 4 a 5, připravených dle vynálezu, jsou v obou případech příznivější než u srovnávacího vzorku č. 3, připraveného známým způsobem.

P ř í k l a d 3

Suspenze polymeru typu ABS pryskyřice, jejíž sušina obsahovala 12 % polybutadienové složky, 87 % kopolymeru styren-akrylonitril-methylmetakrylát v hmotnostním poměru 75:20:5, 0,5 % antioxidantu okta decyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-propionátu a 0,5 % povrchově aktivních látek, použitých k zajištění koloidní stability disperze, byla rozdělena na tři části.

První část byla ponechána bez přidavku jako srovnávací vzorek č. 6. Ke druhé části (vzorek č. 7) bylo přidáno 0,3 hmotnostních % beta-n-okta decylmerkaptopropionátu draselného C₁₈H₃₇SCH₂CH₂CO₂K ve formě 1% vodného roztoku a 1,5 % směsi chloridu zinečnatého a síranu hlinitého v hmotnostním poměru 1:1 ve formě vodného roztoku o sušině 0,5 % (oba přidavky vztaženy na sušinu suspenze. Třetí část (vzorek č. 8) byla upravena stejně, jako druhá část, s tím rozdílem, že místo 1,5 % směsi chloridu zinečnatého a síranu hlinitého bylo dávkováno 0,5 % kyseliny solné ve formě 0,5% vodného roztoku.

Ze všech tří disperzí byl polymer izolován odstředěním a trojnásobným promytím pětinásobným množstvím vody vzhledem k sušině disperze. U vzorku č. 6 bez přidavku činidla dle vynálezu byla nalezena indukční perioda oxidace při 140 °C 15,5 h, u vzorku č. 7, připraveného dle vynálezu, byla nalezena indukční perioda oxidace 19,5 h a u vzorku č. 8 (podle vynálezu) indukční perioda oxidace 18 h.

Z výsledků je zřejmé, že příznivý účinek postupu dle vynálezu se neomezuje pouze na latexy, ale je významný i v případě suspenzí.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob izolace polymerů typu ABS pryskyřic, vyrobených polymerací ve vodné disperzi za přítomnosti povrchově aktivních látek, vyznačený tím, že se před izolací do disperze dávkuje na 100 hmotnostních dílů polymeru 0,1 až 10 hmotnostních dílů látky obecného vzorce $RSCH_2CH_2CO_2M$, kde R je alkyl se 4 až 18 atomy uhlíku a M je alkylický kov nebo NH_4^+ .

2. Způsob izolace polymerů typu ABS pryskyřic podle bodu 1, vyznačený tím, že se izolace provede za přítomnosti 0,01 až 10 hmotnostních % vodorozpustné soli kovu ze skupiny vápník, hořčík, zinek, hliník.