



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 344

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 12 80
(21) PV 8348-80

(51) Int. Cl.³ C 08 K 5/11

// C 08 L 33/20

// C 08 L 55/02

(40) Zveřejněno 15 09 81

(45) Vydáno 01 06 84

(75)

Autor vynálezu KONEČNÝ DUŠAN ing., KONEČNÁ VĚRA ing., TRNĚNÝ JAROMÍR ing., PAVLÍČEK JIŘÍ ing.,
PETRŮ VLADIMÍR ing., KRALUPY NAD VLTAVOU

(54)

Synergická směs pro zlepšení barevné stability akrylonitrilových polymerů

Vynález se týká synergické směsi pro zvýšení barevné stability akrylonitrilových polymerů. Synergická směs obsahuje dienofil a redukční činidlo. Výhodou synergické směsi podle vynálezu je snížení celkového obsahu stabilních složek v polymeru a zlepšení stabilního systému.

Vynález může být využit ve výrobě akrylonitrilových polymerů.

Vynález se týká synergické směsi pro zlepšení barevné stability akrylonitrilových polymerů.

Ke komerčně významným polymerům patří již řadu let akrylonitrilové polymery. Tento pojem zahrnuje v dalším textu i podle běžných zvyklostí jednak polymery samotného akrylonitrilu, popřípadě metakrylonitrilu, jednak jeho kopolymery s jinými monomery, zejména se styrenem, butadienem, alfamethylstyrenem 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 k žloutnutí až k hnědnutí, popřípadě i k černání působením zvýšených teplot, zejména při teplotách 150 až 250 °C, které jsou pro jejich zpracování běžné. V některých případech, jako například 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 , $\text{Ca/NO}_3/2$ /USA 2 661 344/, přidávkou strontnatých solí, jako SrCl_2 , $\text{Sr./NO}_3/2$, maleátu strontnatého /USA 2 661 345/, přidávkou chloridu nebo boritanu manganatého /USA 2 661 346/, přidávkou maleinanhydridu nebo kyseliny maleinové /USA 2 661 347/.

Zásadní nevýhodou aplikace uvedených solí do polymeru je jejich nepříznivý vliv na vzhledové vlastnosti výlisků a na korozi zpracovatelských přístrojů; tyto jevy jsou důsledkem neslučitelnosti anorganických solí s organickým polymerem a uvolňování části vázaných kyselin při zpracovatelských teplotách. V případě aplikace maleinanhydridu nebo kyseliny maleinové je na závalu vytěkávání maleinanhydridu z taveniny, což vede vedle korozních účinků na kovy též k vážnému zhořšení pracovního prostředí. Nově bylo navrženo stabilizovat akrylonitrilové polymery přidávkou monoalkylmaleátů se čtyřmi a 22 atomy uhlíku v alkyly /USA 3 984 499/ nebo dialkylmaleátů nebo jejich monodecylesterů /USA 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 svůj nepříznivý vliv na tepelnou odolnost výrobku.

Tyto nedostatky známých aditiv je možno zmenšit nebo odstranit použitím synergické směsi podle vynálezu. Podle vynálezu se pro zvýšení barevné stability akrylonitrilových polymerů použije synergické směsi dienofilu a redukčního činidla, jejichž hmotový poměr je v rozmezí 90 : 10 až 10 : 90, přičemž se jako dienofil s výhodou použije dioktylmaleát a jako re-

dukční činidlo dilaurylthiodipropionát nebo tris-nonylphenylfosfit nebo beta-tercdodecylmerkaptopropionitril.

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

Jako redukční činidlo se ve smyslu vynálezu obecně používají látky, které rozkládají peroxidy nebo hydroperoxidy, např. tetrametylthiuramdisulfid, formaldehydsulfoxylát sodný, diethylhydroxylamin, dilaurylthiodipropionát, fenylethyldithiokarbamat zinečnatý, bety-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.

Přítomnost běžných antioxidantů, které se používají ke stabilizaci nenasycených elastomerů v ABS pryskyřicích, není obecně překážkou při aplikaci synergické směsi podle vynálezu. Při jejich výběru je však žádoucí přihlížet k intenzitě zbarvení jejich oxidačních produktů.

Dávkování synergických složek může být prováděno společně nebo odděleně ve vhodném stadiu 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, popřípadě jiných vedlejších reakcí /hydrolysy/. Podmínkou stabilizačního účinku je přítomnost dienofilu ve hmotě v době tepelného namáhání. V případě druhé složky synergické směsi, to jest redukčního činidla, se dosahuje příznivých účinků částečně i tehdy, když se nejprve působí činidlem na polymer ve stadiu latexu a po izolaci polymeru se teprve aplikuje přírůstek dienofilu.

Výhodou synergické směsi podle vynálezu je jednak snížení celkového obsahu stabilizačních složek, jednak ve většině případů též zlevnění stabilizačního systému při zachování nebo zvášení 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 hmotově/, 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/:

číslo pokusu	1	2	3	4	5	6	7	8	9
di/2-ethylhexylmaleát/	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 % roztoků v toluenu s po-

měrem fáří vodná : olejová = 2 : 1. Jako emulgační činidlo byl použit dodecylbenzensulfonan sodný v množství 0,3 %. Promíchané latexy s uvedenými přísadky byly vysušeny na Petriho misce /30 min/120 °C/ a přeneseny do sušárny, termostatované na 200 °C.

Po 10 minutách záhřevu 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 č. 6 slabě žlutý, 5 žlutý, 1, 2, 3, 4, 7, 8 žlutohnědé, 9 hnědý. Z výsledků ze zřejmý synergický účinek použitých dvou látek, neboť jejich směs vykazuje vyšší účinnost než stejné množství kterékoli z jejich dvou složek.

Příklad 2

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

č. vzorku	10	11	12	13	14	15	16	17	18
formaldehydsulfoxylát 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

Obě redukční činidla byla dávkována do latexu ve formě 5 % vodných roztoků, dienofil ve formě vodné emulze 10 % toluenového roztoku obdobně jako v příkladu 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 byl 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 až 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 polymerů 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-tercdodecyl-merkaptopropionitril	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 vysu-

šených tavenin 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/:

vzorek č.	23	24	25	26	27
di/2 ethylhexyl/maleát	0	0,2	0,5	0,7	1,0
tris-/monylfenyl/fosfit	1,0	1,8	0,5	0,3	0

Obě složky byly dávkovány ve formě emulzí svých toluenových roztoku jako dienofil při příkladu 1. Po 10 minutách záhřevu na 200 °C byly vzorky 23 až 27 žluté, po 20 minutách /200 °C byly vzorky 25, 26, 27 žlutohnědé a 23, 24 tmavěžlutohnědé, 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-ethylhexyl/maleát	0,85	0,42	-	-
dilaurylthiodipropionát	-	0,49	0,98	-

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

Příklad 6

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

č. vzorku	32	33	34
di/2-ethylhexyl/maleát	1,0	-	0,5
tris-nomylfenylfosfit	-	1,0	0,5

Prášek byl standardním způsobem roztaven a tavenina vytlačena při 200 °C na laboratorním extruderu. Získaný granulát ze vzorku č. 34 byl čistě bílý, ze vzorku č. 32 a 34 nažloutlý.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Synergická směs pro zvýšení barevné stability akrylonitrilových polymerů, vyznačená tím, že se skládá z dienofilu, s výhodou dioktylmaleátu, a redukčního činidla, s výhodou dilauryltiodipropionátu, nebo trisnonylfenylfosfitu, nebo beta-tercdodecylmerkaptopropionitrilu, přičemž jejich hmotnostní poměr je 90 : 10 až 10 : 90.