



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227251
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 22 09 82
(21) (PV 6758-82)

(40) Zveřejněno 26 08 83

(45) Vydáno 15 06 86

(51) Int. Cl.³
C 08 F 222/06
222/10, 212/08
218/08, 220/02
C 08 F 2/06
C 09 D 3/74

(75)

Autor vynálezu

KUDRNA STANISLAV ing. CSc., POLÁČEK KAREL, PARDUBICE

[54] Způsob výroby roztokových kopolymerů

1

Vynález se týká způsobu výroby roztokových kopolymerů derivátů kyseliny maleinové, zejména maleinanhydridu, s vinylickými monomery, zejména styrenem nebo vinylacetátem, používaných jako přísad do laků, pomocných textilních přípravků a pro povrchové úpravy desek, fólií a vláken. Tyto kopolymery se používají bezprostředně, případně i ve formě vodných roztoků jejich solí s alkalickými kovy nebo amonných solí.

Kopolymery derivátů kyseliny maleinové, zejména maleinanhydridu, monoalkylmaleátů nebo dialkylmaleátů s vinylickými monomery se obecně připravují roztokovou kopolymerací. V podstatě se používá dvou variant technologického postupu.

V první variantě se kopolymerace směsí monomerů, například maleinanhydridu a styrenu, provede v rozpouštědle, které nerozpouští vznikající kopolymer, například v benzenu, toluenu, xylenu, ethylbenzenu či dichlormetanu. Po určité době kopolymerace, kdy rostoucí kopolymer dosáhne určité molekulové hmotnosti, vysráží se ve formě sraženiny, obvykle nabitelné, kterou je dále nutno separovat, vysušit, případně vyčistit.

Druhou možností je provedení kopolymerace v rozpouštědle, které rozpouští vznika-

2

jící kopolymer, jako například aceton, methylethylketon, acetocetan ethylnatý, cyklohexanon aj. Vznikne homogenní roztok kopolymeru, který se dále zpracovává podle potřeby. Stejným způsobem lze pracovat u různých dvojic monomerů, například maleinanhydrid — vinylacetát, monomethylmaleát — styren, kyselina akrylová — maleinanhydrid a jiné, volbu rozpouštědla je však třeba přizpůsobit vlastnostem vznikajícího kopolymeru.

Volba rozpouštědla určuje do značné míry vlastnosti vznikajícího kopolymeru, zejména pak co do průměrné molekulové hmotnosti kopolymeru. Množství použitého rozpouštědla je pak limitováno požadavky na odvod reakčního polymeračního tepla, jeho snížení lze dosáhnout dávkováním směsí monomerů do rozpouštědla rychlostí, umožňující kontrolu uvolněného reakčního tepla.

Ve všech uváděných případech se vychází z předložené směsi monomerů v určitém poměru. Je totiž známo, že deriváty kyseliny maleinové samy nepolymerují, vytvářejí však s vinylickými monomery alternující kopolymery v molekulárním poměru 1:1 s nevelkou odchylkou, způsobenou vlivem koncových skupin a náhodnými fluktuacemi. Struktura makromolekuly kopolymeru

rů tohoto typu je tedy velmi pravidelná, což se nepříznivě projevuje na vlastnostech kopolymeru. Tenké nátěrové vrstvy kopolymeru nebo i samostatné fólie, z něho připravené, mají velmi špatné mechanické vlastnosti. Zvláště se to projevuje v křehkosti filmu, který se při sušení v krátké době zcela rozpadne vlivem vnitřních pnutí, způsobených pravidelným opakováním jednotlivých strukturních elementů kopolymeru, tj. sklonem k tvorbě krystalických plošných struktur. Tato vlastnost kopolymerů tohoto typu je vážnou překážkou při všech formách aplikací.

Byla provedena řada pokusů o odstranění tohoto nedostatku, avšak s nedostatečným efektem. Přímé měkčení kopolymeru přidáním usančních změkčovadel, jako ftalátů či fosfátů, nevede k cíli, neboť kopolymer se v podstatě s těmito změkčovadly nemísí. Tvorba velmi nízkomolekulárního kopolymeru sice vede k určité plastifikaci filmů z kopolymeru vytvořených, avšak způsobuje i značný pokles ostatních mechanických vlastností a zejména pak pokles filmotvornosti kopolymeru. Nakonec byla zkoušena možnost porušení regularity struktury těchto kopolymerů změnou molárního poměru jednotlivých složek kopolymeru. Podařilo se při teplotách vyšších než 130 °C připravit kopolymery s poměrem například maleinanhydrid — styren až 1 : 5. Vzniklý kopolymer má zcela nové vlastnosti, zejména je rozpustný ve zcela jiných rozpouštědlech, ztrácí však téměř schopnost vytvářet žádoucí vodné roztoky solí, vzhledem k nízkému obsahu hydrofilního monomeru.

Naproti tomu se v žádném případě nepodařilo připravit kopolymery s obráceným poměrem složek, tj. kopolymery, v nichž by derivát maleinové kyseliny byl ve význačně převaze nad vinylickým monomerem. Proto ani tato cesta nevedla k žádoucí změně vlastností kopolymeru.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby roztokových kopolymerů derivátů maleinové kyseliny s vinylickými monomery polymerací v organickém rozpouštědle, rozpouštějícím vznikající kopolymer, v přítomnosti radikálového iniciátoru polymerace, který je předmětem vynálezu, a jehož podstata spočívá v tom, že se 15 až 30 hmotnostních dílů derivátu maleinové kyseliny, zvoleného ze skupiny, zahrnující maleinanhydrid a alkylestery kyseliny maleinové s počtem atomů uhlíku v alkylové skupině 1 až 8 rozpustí v 30 až 70 hmotnostních dílech organického rozpouštědla, rozpouštějícího kopolymer, spolu s 0,1 až 1,0 hmotnostního dílu radikálového iniciátoru a roztok se uvede do varu, načež se rychlostí 2 až 16 hmotnostních dílů za hodinu přidává postupně 15 až 50 hmotnostních dílů vinylického monomeru, zvoleného ze skupiny, zahrnující styren, vinylacetát a akrylické monomery a polymerace se dokončí.

Vlastní postup se skládá z přípravy roz-

toku derivátu kyseliny maleinové, zejména pak maleinanhydridu, ve zvoleném rozpouštědle, přidáním iniciátoru a uvedení vzniklého roztoku do varu. Protože deriváty kyseliny maleinové samy nepolymerují, nevzniká nebezpečí tvorby homopolymeru.

Ve druhém stupni se začne do vroucího roztoku přidávat stanovenou rychlostí vinylický monomer. Tímto způsobem je zajištěn v reagující směsi trvalý přebytek jedné složky, v tomto případě použitého derivátu kyseliny maleinové. Při tom tento poměr není konstantní, postupně se snižuje a ke konci dávkování se blíží poměru 1 : 1. Vznikající kopolymer se vytváří v neustále se měnících koncentračních i molárních poměrech obou monomerů, čímž se dosahuje dalekosáhlé nerovnoměrnosti složení kopolymeru co do poměru obou monomerů i co do distribuce molekulových hmotností. Vzniklý kopolymer tak obsahuje určitý podíl makromolekul, které rozrušením vnitřní regularity struktury a různou molekulovou hmotností působí jako vnitřní homogenní plastifikátor, dokonale mísitelný s výšemolekulární a regulární částí vzniklého kopolymeru. To se příznivě projevuje na fyzikálněmechanických vlastnostech kopolymeru, zejména pak na mechanické pevnosti, ohebnosti a trvanlivosti filmů, připravených z takového kopolymeru.

Rychlostí dávkování vinylického monomeru do vroucího roztoku derivátu kyseliny maleinové lze do značné míry regulovat stupeň vnitřní plastifikace a tím i mechanické vlastnosti filmů, vytvářených z připraveného kopolymeru.

Jako vedlejší efekt se uvedený způsob výroby vyznačuje i nízkou spotřebou rozpouštědla, potřebného pro provedení vlastní kopolymerace a dosažením velmi vysoké konverze. V průběhu poměrně krátkých reakčních časů, pohybujících se v rozmezí 6 až 10 hodin, lze bez obtíží dosáhnout konverze 98 až 99,8 %.

Způsob výroby roztokových kopolymerů podle vynálezu je podrobněji osvětlen v příkladech provedení, jimiž však není předmět vynálezu vyčerpán ani omezen.

Příklad 1

Do reaktoru se předloží 136 kg acetonu a za míchání se v něm rozpustí 45 kg maleinanhydridu a 0,8 kg dibenzoylperoxidu. Směs se ohříváním za míchání uvede do varu. Pak se z odměrky začne přidávat rychlostí 12 až 18 kg za hodinu styren tak, až se nadávkuje celkem 49 kg styrenu. Po dokončení dávkování styrenu se přidá 0,3 kg dibenzoylperoxidu, rozptýleného v 1 kg acetonu a polymeruje se ještě 6 hodin do dosažení maximální konverze.

Z vzniklého roztoku kopolymeru se připraví film nalitím na lesklou polyetylenovou desku a vysušením. Vysušený film lze

s desky lehce sejmut bez poškození. Je lesklý, ohebný a má pevnost v tahu 45 Pa.

Pro porovnání lze připravit kopolymer ze složek ve stejném poměru předložených přímo do rozpouštědla a polymerovaných od počátku ve směsi se stálým molárním poměrem složek. Vzniklý po nanesení na desku a vysušení film se působením vnitřních pnutí rozpadá při dotyku, nemá ani minimální pevnost, umožňující jeho stažení s desky.

Příklad 2

Do reaktoru se předloží 150 kg methylethylketonu, 62 kg monomethylmaleátu a 0,7 kg azo-N,N'-bis-isobutyronitrilu a za míchání se rozpustí a uvede do varu. Pak se z odměrky přidává vinylacetát rychlostí 10 až 12 kg za hodinu až do nadávkování celkového množství vinylacetátu. Pak se přidá 0,3 kg azo-N,N'-bis-isobutyronitrilu, rozpýleného v 1 kg methylethylketonu a polymeruje se 5 hodin do dosažení maximální konverze.

Film, připravený z roztoku kopolymeru je po vysušení samonosný a dostatečně pevný, nemá sklon k praskání a samovolnému rozpadu vlivem vnitřních pnutí.

Příklad 3

Do reaktoru se předloží 110 kg acetonu,

42 kg maleinanhydridu, 1 kg terc.butylperoxidu a uvede se za míchání do varu. Potom se za stálého míchání přidává 31 kg kyseliny akrylové rychlostí 6 kg za hodinu. Po nadávkování celého množství kyseliny akrylové se přidá 0,5 kg terc.butylperoxidu a polymeruje se ještě 10 hodin.

Vzniklý roztok se nanese na povrch leštěného plechu z nerezové oceli a vysuší. Po vysušení lze plech ohýbat bez poškození povrchové lakové vrstvy až do úhlu 60°.

Příklad 4

Do reaktoru se předloží 270 kg acetonu, 90 kg monooktylmaleátu a 1,8 kg dibenzoylperoxidu. Za míchání se směs rozpustí a uvede do varu. Pak se začne z odměrky dávkovat rychlostí 16 kg za hodinu styren až do přidání celkově 69 kg styrenu. Po ukončení dávkování se přidá ještě 0,5 kg dibenzoylperoxidu a polymeruje se do dosažení konverze 98 %.

Vzniklý roztok se naředí 300 kg acetonu a 40 kg cyklohexanonu a použije se k lakování papírových obalů a tiskových archů. Vytvořený lak je ohebný a lesklý a umožňuje bez poškození přeložení archu do úhlu 90°.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby roztokových kopolymerů derivátů maleinové kyseliny s vinylickými monomery polymerací v organickém rozpouštědle, v přítomnosti radikálového iniciátoru polymerace, vyznačující se tím, že se 15 až 30 hmotnostních dílů derivátu maleinové kyseliny, zvoleného ze skupiny, zahrnující maleinanhydrid a alkylestery kyseliny maleinové s počtem atomů uhlíku v alkylskupině 1 až 8, rozpustí v 30 až 70

hmotnostních dílech organického rozpouštědla, rozpouštějící polymer spolu s 0,1 až 1,0 hmotnostního dílu radikálového iniciátoru a roztok se uvede do varu, načež se rychlostí 2 až 16 hmotnostních dílů za hodinu přidává postupně 15 až 50 hmotnostních dílů vinylického monomeru, zvoleného ze skupiny, zahrnující styren, vinylacetát a akrylické monomery a polymerace se dokončí.