



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

222740
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 13 04 81
(21) (PV 2782-81)

(40) Zveřejněno 30 11 82

(45) Vydáno 15 03 86

(51) Int. Cl.³
C 08 F 279/02

(75)

Autor vynálezu

KONEČNÝ DUŠAN ing., KRALUPY nad Vltavou, PLESKA ALEXANDER ing.,
RAKOVNÍK, KONEČNÁ VĚRA ing., TRNĚNÝ JAROMÍR ing., PETRŮ
VLADIMÍR ing., ČIHÁK PAVEL prom. chem., KRALUPY nad Vltavou

(54) Způsob výroby roubovaných kopolymerů

1

2

Způsob výroby roubovaných kopolymerů
typu ABS pryskyřice se zlepšenou relací me-
zi tekutostí taveniny a houževnatostí pro-
duktu, založený na vytvoření termolabilních
iontových vazeb mezi fragmenty persulfá-
tu, vázanými ve sklovité polymerní fázi.

Vynález se týká výroby roubovaných kopolymerů typu ABS pryskyřic emulzní radikálovou polymerací.

Roubované kopolymeru 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 20 °C. Roubování je nejčastěji prováděno pomocí emulzní, suspenzní nebo emulzněsuspenzní polymerace a získaný polymer je pak izolován, sušen a obvykle po přidavku vhodných aditiv expedován.

Příkladem emulzního postupu přípravy těchto polymerů je US patent č. 3 624 183 nebo NSR 1 960 409. Podle US 3 624 183 se připravuje kopolymer ABS roubováním směsí 40 až 55 hmot. dílů směsi styrenu nebo alfa-methylstyrenu s akrylonitrilem na 60 až 45 hmot. dílů kopolymeru butadien styren s obsahem 10 hmot. % styrenu, přičemž výsledný roubovaný kopolymer může být smíchán s odděleně připraveným kopolymerem 60 až 80 hmot. dílů styrenu nebo alfa-methylstyrenu se 40 až 20 hmot. díly akrylonitrilu. Podle NSR 1 960 409 se připravuje elastomerní latex emulzní kopolymerací butylakrylátu, akrylonitrilu a síťovacího monomeru, například allylmetakrylátu, za přítomnosti 0,1 hmot. dílu persulfátu amonného a 1,8 hmot. dílu oleátu sodného na 100 hmot. dílů monomerů. Získaný kaučukovitý latex se roubuje směsí styren-akrylonitril a před izolací polymeru se směšuje s odděleně připraveným latexem kopolymeru styren-akrylonitril.

Z hlediska zpracovatelských a užitných vlastností výsledného materiálu je nutno při výrobě těchto polymerů volit kompromis mezi tekutostí jejich taveniny a houževnatostí výsledného výrobku; zvýšení molekulové hmotnosti polymeru, které v oblasti prakticky používaných molekulárních hmotností zlepšuje houževnatost materiálu, je spojeno se snížením tekutosti taveniny. Obdobně zvýšení stupně naroubování elastomeru sklovitým polymerem vede obvykle ke zvýšení houževnatosti a snížení tekutosti taveniny.

Tento nedostatek známých způsobů lze podstatně omezit použitím postupu podle vynálezu.

Podle vynálezu se roubované kopolymeru typu ABS pryskyřic získávají radikálovou emulzní polymerací monomerů, jejichž polymer má teplotu skelného přechodu T_g vyšší než 80 °C, za přítomnosti elastomeru s teplotou T_g max. 20 °C, a to tak, že se elastomer, obsahující 1,4 až 1,4 · 10⁻² g karboxylových skupin na kg elastomeru nebo elastomer, připravený emulzní polymerací s použitím alespoň 0,3 hmot. % persulfátu na monomery roubuje monomerní směsí, obsahující 50 až 80 % hmot. vinylaromatických monomerů, 20 až 50 % hmot. mono-

merů ze skupiny akrylonitril a methylmethakrylát a 0,1 až 10 % hmot. monomeru, iniciátoru nebo regulátoru s alespoň jednou karboxylovou skupinou v molekule, přičemž hmotnostní poměr monomerů k elastomeru je 95 : 5 až 50 : 50, použitý elastomer obsahuje 20 až 99 % nerozpustného podílu a alespoň 70 % hmotnostních vázaného dienu nebo alkylakrylátu s 2 až 10 uhlíkovými atomy v alkyly a po ukončení polymerace se přítomné karboxylové a sulfátové skupiny v polymeru převedou na termolabilní vazby přidavkem kyslíčnicku, hydroxidu nebo soli polyvalentního kovu v množství 0,1 až 10 % hmot. na polymer.

Zvláště výhodným k zavedení karboxylových skupin do polymeru je použití merkaptostearové kyseliny.

Jako výchozí elastomeru s obsahem karboxylových skupin v množství 1,4 až 1,4 · 10⁻² molů. Vhodný způsob přípravy výchozích elastomerních latexů je popsán například v čs. patentu č. 148 982 nebo čs. 126 932. Vhodnými monomery pro přípravu elastomerního latexu jsou například butadien, isopren, butylakrylát, oktylakrylát, monooktylmaleát, kyselina akrylová, metakrylová, maleinová, fumarová, itakonová, skořicová, krotonová. Karboxylové skupiny v obou polymerních složkách, (tj. elastomerní a sklovité) mohou být lokalizovány jak uvnitř polymerních řetězců, tak na jejich koncích; obecně může být k jejich zavedení do polymeru použito buď přímé zabudování karboxylových monomerů, nebo molekulárních fragmentů z iniciátorů nebo přenašečů do makromolekul, nebo funkční přeměny vhodných skupin, přítomných v polymeru, například hydrolýzy esterových, amidových nebo nitrilových skupin, nebo oxidace aldehydických skupin. K přípravě vhodného elastomerního latexu je možno využít též zavedení sulfátových skupin do polymeru iniciací emulzní polymerace zvýšeným množstvím persulfátu. Primárně vznikající sulfátové skupiny se během polymerace částečně hydrolyzují na skupiny hydroxylové, jejichž oxidací přítomným persulfátem vznikají karboxyly. Z hlediska tvorby termoabilních vazeb jsou využitelné kromě karboxylu i primárně vzniklé skupiny sulfátové. Vhodné množství persulfátu je nejčastěji 0,3 až 2 % hmot. na monomery, použité k přípravě elastomerního latexu. Ve srovnání s použitím karboxylového monomeru je tento způsob přípravy funkcionalizovaného elastomeru omezen na relativně nízké obsahy funkčních skupin, protože vysoká koncentrace persulfátu může narušovat koloidní stabilitu vznikajícího latexu.

Při volbě konkrétních podmínek pro emulzní roubování je možno stejně jako v případě elastomerních latexů využít postupů, známých pro přípravu karboxylových latexů, které jsou popsány například ve vý-

še citovaných čs. patentech. Vhodnými monomery pro sklovitou polymerní složku jsou například styren, methylnmethakrylát, akrylonitril, alfa-methylstyren, kyselina akrylová, kyselina methakrylová, monobutylmaleinát. Jako emulgátoru mohou být použity anionogenní, kationaktivní i neionogenní tenzidy v množství obvykle 0,5 až 5 % hmot. na monomerní směs. Roubování může být prováděno za přítomnosti regulátorů molekulové hmotnosti, například xanthogen disulfidů nebo merkaptanů, nebo síťovacích činidel, například divinylbenzenu nebo glykoldimethakrylátu, jejichž koncentrace je v úzkém vztahu s molekulárními charakteristikami výsledného polymeru.

Vytvoření termolabilních iontových vazeb mezi funkčními skupinami polymeru přidavkem polyvalentního kovu ve formě kysličníku, hydroxidu nebo soli lze zajistit buď dávkováním uvedených aditiv do izolovaného polymeru [který obvykle prochází ve výrobním cyklu práškovitou formou], nebo vhodnou volbou koagulačního režimu, například srážením latexu přidavkem soli polyvalentního kovu, případně za přítomnosti emulgátorů na bázi mýdel karboxylových kyselin. Jako polyvalentní kov jsou vhodné zejména Ca, Zn, Cd, Mg, Al, jejichž použití je běžné při vulkanizaci ionomerů.

Z hlediska účinku vynálezu je významné, že část termolabilních vazeb se tvoří mezi elastomerní a sklovitou fází, a že při zpracovatelských teplotách (200 až 270 °C) jsou termolabilní vazby významně zeslabeny oproti teplotám při aplikaci výrobků z těchto polymerů.

Výhodou postupu podle vynálezu je jednak zvýšení houževnatosti výsledného produktu oproti obdobným materiálům, připraveným obvyklými postupy, jednak zlepšení tepelné odolnosti a vzhledových charakteristik produktu. Z technického hlediska je příznivým faktorem možnost snížení obsahu emulgátorů při zachování dostatečné stability latexu v průběhu výrobního procesu.

Příklad 1

ABS pryskyřice byla připravena emulzní polymerací v 15l polymeračním kotlíku podle následujícího postupu:

a) do reakční nádoby byly nadávkovány tyto složky:

(hmotnostní díly, 1 hmot. díl = 30 g)

složka

receptura

	č. 1	č. 2
latex kopolymeru butadienu s kyselinou metakrylovou, obsahující 0,35 molů karboxylových skupin, jehož furbidimetricky stanovená velikost částic $D_t = 0,25 \mu\text{m}$, s obsahem polymeru 50 % hmot. a obsahem gelu 92 % na polymer	35,0	35,0
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,2	0,2
K_2CO_3	0,1	0,1
styren	37,0	36,7
akrylonitril	13,0	12,7
kyselina methakrylová	0	1,0
terc.dodecylmerkaptan	0,40	0,62
dodecylbenzensulfonan sodný	0,30	0,30
vodní fáze celkem	200	200

b) násada byla vyhřátá na 70 °C a po 2 hodinách polymerace za stálého míchání a temperace na 70 °C bylo dávkováno do reakční směsi stejné množství monomerů, jako do výchozí násady a 0,5 hmot. dílů dodecylbenzensulfonanu sodného ve formě 16% vodného roztoku. Po dalších 3 hodinách polymerace bylo do latexů dávkováno 0,2 hmot. dílů diethylhydroxylaminu a latexy byly

zkoagulovány přidavkem vodného roztoku chloridu vápenatého v množství 0,5 % hmot. CaCl_2 na polymer. Získaná drt byla promyta vodou, vysušena při 80 °C a smíchána s 0,2 hmot. % 2,6-di-terc.butyl-4-methyl fenolu a 3 hmot. % stearátu vápenatého. U vzorků polymerů byly nalezeny následující tekutosti taveniny a vrubé houževnatosti:

číslo receptury	1	2
index tekutosti taveniny (g/10 min) podle ČSN 64 0861 při 220 °C	15,3	15,8
vrubová houževnatost (kJ/m ²) podle ČSN 64 0612	19	25

Tento příklad dokládá příznivý účinek postupu podle vynálezu (receptura č. 2) na houževnatost polymeru. Receptura č. 1, která neodpovídá postupu podle vynálezu, je uvedena pro srovnání.

jemu 15 l byly připraveny emulzní polymerací při 60 °C latexy roubovaných polymerů podle následujících receptur (dávky jsou uváděny ve hmotnostních dílech, 1 hmot. díl se rovná 30 gramů).

Příklad 2

V nerezovém polymeračním kotlíku o ob-

číslo receptury	3	4	5	6	7	8	9
latex A (v sušině)	20	20	20	20	20	20	20
benzoylperoxid	0,01	0,01	0,01	0,01			
K ₂ S ₂ O ₈					0,2	0,2	0,2
K ₂ CO ₃					0,1	0,1	0,1
terc.dodecylmerkaptan	0,13	0,10	0,05	0,29	0,05	0,05	0,05
styren	75	75	50	50	75	75	70
akrylonitril	25	25	25	25	25	25	25
merkaptostearová kyselina			1,0				
kyselina itakonová	2,0						
kyselina methakrylová					0,5	0,5	0,5
alfamethylstyren			25	25			
methylemethakrylát							5,0
laurylsulfát sodný	3,0	3,0	3,0	3,0			
voda	150,0	150,0	150,0	150,0			
dodecylbenzensulfonan sodný					1,5	1,5	1,5

Pro receptury 3 až 6 byl jako „latex A“ použit latex kopolymeru 2-ethylhexylakrylátu, styrenu, ethylenglykoldimethakrylátu, divinylbenzenu a kyseliny akrylové v hmotnostním poměru 90/7/1/1/1, jehož turbidimetricky stanovená velikost latexových částic D_t byla 0,17 μm a obsah gelu v polymeru byl 36 %.

Pro recepturu č. 7 a 9 byl jako latex A použit polybutadienový latex s turbidimetricky stanovenou velikostí $D = 0,3 \mu\text{m}$, při jehož syntéze bylo použito jako iniciátoru 0,5 % hmot. persulfátu draselného na monomer. Obsah gelu v polymeru byl 95 %.

Pro recepturu č. 8 byl jako latex A použit polybutadienový latex s turbidimetricky stanovenou velikostí částic $D = 0,3 \mu\text{m}$, při jehož syntéze bylo použito 0,2 hmot. % azo-bis-isobutyronitrilu na monomer. Obsah gelu v polymeru byl 72 %.

U receptur č. 3 a 4 byla dávkována celá monomerní směs jednorázově na začátku polymerace, u receptury č. 5 a 6 byla dávkována kontinuálně rovnoměrnou rychlostí po dobu 6 hodin, u receptury 7 až 9 byla monomerní směs dávkována ve dvou stejně velkých dávkách na začátku a po 2 hodinách polymerace. Po 6 hodinách polymerace bylo k latexům přidáno 0,1 hmot. dílu diethylhydroxylaminu na monomery a koagulační vodným roztokem CaCl₂ byly z latexů izolovány práškovité polymery, které byly po vysušení smíchány s 1 hmot. dílem stearátu vápenatého a 0,5 hmot. dílu kysličníku hořečnatého pro vzorky 3 až 6 hmot. díly stearátu vápenatého pro vzorky 7, 8 a 9. U vzorků byly nalezeny následující hodnoty indexu tekutosti taveniny podle ČSN číslo 64 0861 a vrubové houževnatosti podle ČSN 64 0612.

číslo receptury	3	4	5	6	7	8	9
index tekutosti taveniny (g/10 min/220 °C)	7,1	7,6	9,2	9,3	7,1	7,1	8,5
vrubová houževnatost (kJ/m ²)	16	9	21	14	25	18	23

Výsledky uvedené v příkladu 2 dokládají účinek postupu podle vynálezu na tekutost taveniny a houževnatost polymeru pro různé způsoby přípravy vzorků. Množství regulátoru mol. hmotnosti bylo záměrně voleno tak, aby v jednotlivých dvojicích 3 a 4, 5 a 6, 7 a 8 měly vždy vzorky, získané podle vynálezu (označení lichými čísly) a známým postupem (vzorky se sudými čísly) prakticky stejnou tekutost. Nalezené hodnoty houževnatosti u vzorků s lichými čísly receptury jsou ve všech případech významně vyšší, než u odpovídajících vzorků se sudými čísly receptur. Receptury č. 3, 7, 8 reprezentují zabudování karboxylových sku-

pin do sklovité fáze kopolymerací, receptura č. 5 pomocí přenašeče (regulátoru), který má v molekule karboxylovou skupinu, tj. na konec řetězce polymeru. U receptury č. 7 je použito elastomerního latexu, který byl syntetizován s použitím zvýšeného množství persulfátu. U receptur č. 4 a 6 není ve sklovité fázi splněna podmínka přítomnosti karboxylových skupin, u receptury č. 8 není splněna podmínka přítomnosti funkčních karboxylových nebo sulfátových skupin v elastomerním polymeru.

Receptura č. 9 dokládá možnost aplikace postupu podle vynálezu na monomerní směsi, obsahující methylnethakrylát.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby roubovaných kopolymerů typu ABS pryskyřic radikálovou emulzní polymerací monomerů, jejichž polymer má teplotu skelného přechodu T_g vyšší než 80 stupňů Celsia, za přítomnosti elastomeru s teplotou T_g maximálně 20 °C, vyznačený tím, že se elastomer, obsahující $1,4$ až $1,4 \cdot 10^{-2}$ molů karboxylových skupin nebo elastomer, připravený emulzní polymerací s použitím alespoň 0,3 hmot. % persulfátu na monomery roubuje monomerní směsí, obsahující 50 až 80 % hmotnostních vinylaromatických monomerů, 20 až 50 % hmotnostních monomerů ze skupiny akrylonitril a methylnethakrylát a 0,1 až 10 % hmotnostních monomeru, iniciátoru nebo regulátoru s alespoň jednou karboxylovou skupinou v molekule, přičemž

hmotnostní poměr monomerů k elastomeru je 95:5 až 50:50, použitý elastomer obsahuje 20 až 99 % nerozpustného podílu a alespoň 70 % hmotnostních vázaného dienu nebo alkylakrylátu s 2 až 10 uhlíkovými atomy v alkylu a po ukončení polymerace se přítomné karboxylové a sulfátové skupiny v polymeru převedou na termolabilní vazby přidavkem kysličníku, hydroxidu nebo soli polyvalentního kovu v množství 0,1 až 10 % hmotnostních na polymer.

2. Způsob výroby roubovaných kopolymerů typu ABS pryskyřic podle bodu 1, vyznačený tím, že se k zavedení karboxylových skupin do kopolymeru použije merkapto-
testearové kyseliny.