



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 200 436

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 09 78
(21) PV 6016-78

(51) Int. Cl.³ C 08 F 2/24

(40) Zveřejněno 31 12 79

(45) Vydáno 30 11 82

(75)

Autor vynálezu KONEČNÝ DUŠAN ing., BITTNER STANISLAV ing., MYŠÍK STANISLAV RNDr.,
ŠVARC JOSEF ing., TRNĚNÝ JAROMÍR ing., ČIHÁK PAVEL prom. chem. a
VYORAL LEOPOLD ing. CSc., KRALUPY NAD VLTAVOU

(54) Způsob přípravy syntetických latexů s velkými částicemi

1

Vynález se týká přípravy syntetických latexů s průměrem velikosti polymerních částic nad 100 nm emulzní polymerací.

Syntetické latexy nacházejí široké uplatnění v průmyslu jako meziprodukt při výrobě homopolymerů a kopolymerů, jako pojivo různých materiálů, například pigmentů nebo vláken a jako složka, modifikující fyzikální vlastnosti základního materiálu, například v polymerbetonech. Řada základních vlastností latexů je závislá na velikosti jejich polymerních částic. K dosažení optimálních vlastností latexu pro danou aplikaci je obvykle nutno zvolit určitou velikost a distribuci velikostí částic. Například pro impregnaci kordu jsou vhodné latexy s průměrem velikosti částic $D = 30$ až 80 nm, pro pěnovou pryž jsou vhodné latexy s průměrem částic nad 250 nm. Při přípravě latexu lze obecně z hlediska velikosti částic použít jednostupňového postupu, při kterém se dosahuje finální velikosti částic během polymerace, nebo postupu dvoustupňového, při kterém je velikost částic po polymeraci zvětšena navazující aglomerací. Vynález se týká postupů jednostupňových.

Je známo, že přímou polymerací s použitím 3 až 5 % emulgátoru v přepočtu na monomery v násadě jsou obvykle získávány latexy s velikostí částic do 100 nm s obsahem sušiny do 40 %. Příprava latexu s většími částicemi a vyšším obsahem sušiny vyžaduje podle dosavadních znalostí (Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2, str. 707, John Wiley 1965) inkrementální dávkování emulgátoru, použití dimerních kyselin jako emulgátoru nebo použití

techniky násadového latexu. Podle čs. patentu 133 440 lze použít k přípravě latexů se zvýšenou velikostí částic postup, podle něhož se do násad dává 2,6 až 3,2 hmotnostních dílů anionaktivního emulgátoru, 0,5 až 2 hmotnostní díly persulfátu a takové množství elektrolytu nebo pufru, aby koncentrace jednomocných kationtů ve vodné fázi byla v rozmezí 0,124 až 0,395 gE/l. Podle AO č. 166 957 lze k přípravě latexu s velikostí částic nad 100 nm a úzkou distribucí částic použít anionaktivních emulgátorů s kritickou micelární koncentrací 0,05 až 0,2 mol/l. Podle AO č. 168 221 se získává latex s velikostí částic 200 až 800 nm tak, že se běžným způsobem připravovaný latex podrobí při dosažení 40 až 95 % konverze monomerů aglomeraci a pak se pokračuje v polymeraci až do dosažení takového stupně konverze, aby získaný polymer měl požadovaný obsah gelu.

Uvedené známé způsoby mají své specifické nedostatky, které omezují rozsah jejich praktické aplikovatelnosti. Inkrementální dávkování emulgátoru předpokládá jeho nízkou počáteční koncentraci a poměrně náročný regulační systém. Použití speciálních emulgátorů je obvykle spojeno s vyššími výrobními náklady a jejich obtížnou dostupností. Při postupu podle čs. patentu 133 440 nebo AO 168 221 se obtíže reguluje šířka výsledné distribuce velikosti částic. Postup podle AO č. 166 957 se týká s úzkou distribucí velikosti částic. Postupy založené na použití násadového latexu jsou spojeny se zmenšením využitelného objemu reaktoru a dávkovaný násadový objem polymeru. Nedostatky známých způsobů odstraňuje nebo značně omezuje postup podle vynálezu. Podle vynálezu se syntetický latex s průměrnou velikostí částic nad 100 nm vyrábí emulzní polymerací za přítomnosti ionogenního emulgátoru a to tak, že se do polymerační násady přidává elektrolyt, obsahující jednomocný protiiont povrchově aktivního iontu emulgátoru, v množství 10 až 30 mgE protiiontu na 100 g monomeru v násadě, přičemž dávkování elektrolytu se provádí nejpozději před dosažením 40 % konverze, polymerace pokračuje maximálně do 80 % konverze, načež se koncentrace elektrolytu snižuje minimálně o 20 % přidávkem vody do polymerační směsi. Elektrolyt může být dávkován též po částech v průběhu polymeru.

Výhodou postupu podle vynálezu je zejména zvýšení stability latexu během polymerace, snížení zánosu reaktorů, zrychlení procesu demonomerizace a možnost řízení šířky distribuce latexových částic. Tato okolnost je významná například při výrobě roubovaných kopolymerů typu ABS pryskyřic.

Jako anionaktivní emulgátory mohou být použity například sodné, draselné nebo amonné soli karboxylových kyselin, kyselin alkylsírových, alkylsulfonových, alkylarylsulfonových s alespoň 8 uhlíkovými atomy v molekule. Jako elektrolytu s odpovídajícími protiionty může být použito hydroxydů nebo solí jednomocných kationtů, jednotlivě nebo ve směsi, například NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_3PO_4 . Jako kationaktivní emulgátory jsou použitelné například tetraalkylamoniové nebo aralkylpyridiniové soli s alespoň 8 uhlíkovými atomy v kationtu. Jako elektrolyt v tomto případě možno použít například NaF, ZnBr_2 , AlCl_3 . Ostatní běžné polymerační přísady, jako složky iniciačního systému, dispergátory, pufru, regulátory molekulových hmotností, komplexotvorná nebo síťovací činidla se dávkuje v obvyklých množstvích. Emulgátor může být dávkován jednorázově na počátku polymerace nebo po částech v jejím průběhu. Jako monomery jsou použitelné zejména butadien, styren, akrylonitril a monomery se

srovnatelnou polymerační aktivitou při radikálové polymeraci, vyjádřenou hodnotou Q v rozmezí 0,015 až 7,5 (HAM: Copolymerization, str. 845, John Wiley and Sons, Inc., 1964 New York, London, Sydney). Do násady lze rovněž dávkovat násadový latex, obvykle v množství do 5 % sušiny na hmotnost monomerů. Stabilizační účinky ionogenních emulgátorů je možno modifikovat přidavkem emulgátorů neionogenních, obvykle v množství do 2 % na monomery. Polymerační teplota se obvykle pohybuje v rozmezí 278 až 373 °K.

Příklad 1

Do nerezových tlakových lahví o objemu 1 300 ml byly dákovány složky uvedené v tabulce 1. Po nasazení byly lahve umístěny do rotujícího rámu polymeračního termostatu a konverze sledována gravimetricky. Po dosažení konverzí, uvedených v tabulce 1 byly v lahvích 1, 2, 3, 5 sníženy koncentrace elektrolytu uvedeným přidavkem vody; do lahví 1 a 2 bylo současně dákováno též dodatečné množství emulgátoru. Láhev č. 4, u které nebylo množství protiiontu zředěním sníženo, dokumentuje rozdíl mezi postupem podle vynálezu a způsobem dosud známým. V lahvi č. 5 bylo výchozí množství elektrolytu upraveno na 12 mgE/100 g monomeru teprve po dosažení 20 % konverze přidavkem 0,4 hmotnostních dílů $K_2S_2O_8$.

T a b u l k a č. 1

číslo lahve	1	2	3	4	5
Hmotnostní díly složek v násadě					
dodecylbenzensulfonan sodný	1,2	-	2,5	2,5	2,5
cetylpyridinium bromid	-	2,5	-	-	-
dinaftylmethandisulfonan sodný	-	-	0,5	0,5	-
Na_3PO_4	0,15	-	-	-	-
azo-bis-isobutyronitril	-	0,05	-	-	-
$K_2S_2O_8$	0,5	-	0,8	0,8	0,4
K_2CO_3	-	-	0,4	0,4	0,4
NaOH	0,15	-	-	-	-
NaCl	-	1,6	-	-	-
voda	80	100	60	60	60
terc-dodecylmerkaptan	0,2	-	0,05	0,05	0,05
butadien	100	-	58	58	58
styren	-	100	-	-	-
akrylonitril	-	-	42	42	42

číslo lahve	1	2	3	4	5
polymerační teplota (°K)	333	323	323	323	323
počet mgE jednomocných protiiontů z elektrolytu na 100 g monomerů ve výchozí násadě	10	23	12	12	9
konverze, při níž byla upravena koncentrace elektrolytu do rozmezí 10-30 mgE protiiontu na 100 g monomeru	0	0	0	0	20
konverze, při níž byla snížena koncentrace protiiontů přidavkem vody	30	15	35	35	60
přídavek vody (hmot. d.)	20	60	40	-	40
přídavek emulgátoru (hm. d.)					
současně s vodou	1,5	2,0	-	-	-
finální konverze	95	55	95	95	95
obsah koagulátu (% na monomery)	pod 1	pod 1	pod 1	nad 10	pod 1
velikost latexových částic D_w (nm)	nad 150	nad 150	nad 150	nad 150	nad 150
šířka distribuce D_w/D_n	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Jak je z příkladů vidno, umožňuje vysoká koncentrace protiiontů v době do dosažení cca 40 % konverze s následujícím zředěním proběhnutí aglomerace částic bez drastického zvýšení obsahu koagulátu, ke kterému jinak snadno dochází při polymeraci s vysokým obsahem elektrolytu. Doba snížení koncentrace protiiontů umožňuje regulovat šířku výsledné distribuce, charakterizovanou poměrem hmotnostního a číselného průměru velikostí částic D_w/D_n .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby syntetických latexů s průměrnou velikostí částic nad 100 nm emulzní polymerací za přítomnosti ionogenního emulgátoru, vyznačený tím, že se do polymerní nášady přidává elektrolyt, obsahující jednomocný protiiont povrchově aktivního iontu emulgátoru, v množství 10 až 30 mgE protiiontu na 100 g monomeru v násadě, přičemž dávkování elektrolytu se provádí nejpozději před dosažením 40 % konverze, polymerace pokračuje maximálně do 80 % konverze, načež se koncentrace elektrolytu snižuje minimálně o 20 % přidavkem vody do polymerační směsi.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že elektrolyt se přidává do polymerační nášady po částech v průběhu polymerace.