



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 776563

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 10.07.75 (21) 2153418/05

(23) Приоритет - (32) 11.07.74

(31) 487466 (33) США

(51) М. Кл.³

С 08 F 6/00

Опубликовано 30.10.80, Бюллетень № 40

Дата опубликования описания 30.10.80

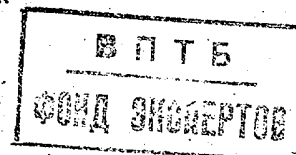
(53) УДК 678.745.
.32 (088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Элис Виннетта Кеннеди, Раймонд С. Шэнк
и Эдди Вордлоу-младший
(США)

(71) Заявитель.

Иностранная фирма
"Дзе Стандарт Ойл Компани"
(США)



(54) ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

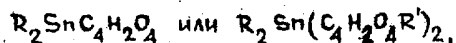
Изобретение относится к области химии высокомолекулярных соединений, конкретно к полимерной композиции, содержащей нитриловую смолу и оловоорганическое соединение в качестве стабилизатора.

Известна полимерная композиция, содержащая сополимер олефинового нитрила и оловоорганическое соединение в качестве стабилизатора. В качестве оловоорганического соединения используют R_2SnX_2 , где R - алкил ($C_4 - C_8$); X - SR^1 , $-S-CH_2-COOR$, $-O-C-R^1$, R^1 - алкил ($C_4 - C_{12}$), в качестве сополимера используют сополимеры стирола, акрилонитрила, метакриловых эфиров [1].

Недостатком известной композиции является невысокая цветостойкость композиции под действием тепла.

Цель предлагаемого изобретения - повышение устойчивости к изменению цвета под действием тепла.

Цель осуществляется тем, что в качестве оловоорганического соединения композиция содержит 0,05-0,2 вес.ч производного малеиновой кислоты общей формулы



где R - алкил ($C_4 - C_8$);
 R^1 - алкил (C_{10}),

в качестве сополимера олефинового нитрила композиция содержит 100 вес.ч сополимера, состоящего по крайней мере из, вес. %: 50 акрилонитрила и до 50 стирола или метилакрилата, или сополимер, содержащий 100 вес.ч. тех же мономеров в указанных количествах и до вес.ч. каучукообразного полимера, состоящего из 70-75 вес. % бутадиена или изопрена и 30-25 вес. % стирола или акрилонитрила.

Стабилизирующие оловоорганические соединения по изобретению являются эффективными при очень низких концентрациях и могут быть включены в нитриловые смолы в концентрациях примерно от 0,05 до 2 вес.ч. на 100 вес.ч. смолы на весовой основе, предпочтительно, в концентрациях примерно от 0,1 до 1 вес.ч. на 100 вес.ч. смолы. Концентрация выше 1 вес.ч. на 100 вес.ч. может привести к образованию дымчатости в некоторых смолах.

Кроме того, найдено, что небольшие количества некоторых типов антиокислителей могут быть успешно использованы в сочетании с оловоорганическими малеатными стабилизаторами

и наблюдается синергетический эффект в отношении стабильности цвета при использовании таких антиокислителей, как алкилированные фенолы и бис фенолы, сложные алкиловые эфиры тиокислот алкилзамещенные фенилфосфиты и алкилзамещенные фенилфосфаты.

Предлагаемые полимерные композиции могут быть получены любым из известных способов полимеризации, включая полимеризацию в блоке, в растворе и в эмульсии или суспензии, путем периодического, непрерывного или перемещающегося добавления мономеров и других компонентов. Полимеризация предпочтительно осуществляется в водной эмульсии или суспензии в присутствии эмульгатора, модификатора молекулярного веса и инициатора полимеризации, производящего свободные радикалы, при температуре примерно от 0 до 1000°C без молекулярного кислорода. Предпочтительно, чтобы мономеры сополимеризовались в присутствии эмульсии или суспензии каучука. Продуктом полимеризации в водной эмульсии обычно является латекс. Сополимеры могут быть извлечены из латекса любым пригодным способом, таким как коагуляция, с помощью электролитов или растворителей, вымораживанием и тому подобное.

Полимеризаты, пригодные для изготовления, могут содержать смешивающиеся ингредиенты и добавки, пигменты, колоранты, стабилизаторы, наполнители и т.п. в количествах, создающих равновесие между сопротивлением удару, сопротивлением изгибу, сопротивлением растяжению, способностью к обработке, температурной тепловой деформации и т.п.

Полимерными продуктами являются термопластические материалы, которые могут быть переработаны в ряд разнообразных полезных изделий любым известным способом, применяемым для обработки известных термопластических полимерных материалов - экструдированием, размалыванием, формированием, высадкой, выдуванием и т.п. Эти полимеры обладают стойкостью к действию растворителей, их сопротивление удару и низкая проницаемость для газов и паров делают их полезными в промышленности упаковочных материалов, особенно пригодны в производстве бутылок, пленок и емкостей других типов для жидких и твердых тел.

Приводимые примеры иллюстрируют осуществление изобретения, количества ингредиентов в этих примерах даются в частях по весу.

Пример 1. Приготовление эластомера содержащего, вес.ч.:

Вода	200
Бутадиен	75
Стирол	25
Додecilмеркаптан	0,7

1	Бутилендиаминтетрауксусная кислота, среднекалевая соль (Nampol K ₂ -120)	0,1
	GAFAC Rf-710	0,7
5	Персульфат калия	0,2
	Полидиметилсилоксан (50%-ный раствор)	-
	Антипенная присадка DOW FG-10	0,01
10	1- α -Тридецил- ω -гидроксиполи-оксипропилен - смесь сложных эфиров двузамещенного фосфата и однозамещенного фосфата, имеющих кислотное число от 58 до 70, производимых компанией "GAF Корпорейшн".	
15	K 200 ч воды добавляют 0,7 ч. GAFAC RS-710 и 0,1 ч. Nampol K-120. Эти ингредиенты перемешивают до образования дисперсии, а pH доводят до 6,7 с помощью 25%-ного водного раствора KOH. К реактор добавляют 0,2 ч. персульфата калия вместе с 0,7 ч. додецилмеркаптана, растворенного в 25 ч. стирола. Реактор продувают азотом, откачивают и к смеси добавляют 75,0 ч. бутадиена. Реактор медленно нагревают до 60°C, и реакции протекают в течение 19 ч, в течение которых уровень твердых веществ латекса достигает 27,3 вес.%. В реактор добавляют 0,01 ч. антипенного агента DOW FG-10 с помощью азота под давлением. Затем реактор продувают и начинают отпарку под вакуумом, в то время как температура сохраняется равной 60°C. Непрореагировавшие мономеры удаляют в течение 2 ч периода времени под вакуумом 20 мм рт.ст. С помощью азота давление в реакторе доводят до атмосферного, а латекс охлаждают. Затем латекс отфильтровывают через марлю.	
20	Измерения показали, что окончательное общее количество твердых веществ в отфильтрованном латексе 29,0 вес.%. Приготовление привитого полимера, содержащего, вес.ч.:	
25	Вода	250 (включая воду в эластомере)
30	Акрилонитрил	75,5
35	Стирол	24,5
40	Пентаэритритотетраakis меркаптопропионат (Evans O-43)	2,1
45	Эластомер (29%-ный стандартный раствор)	51,7 (15 ч. каучука)
50	GAFAC RS-710	1,2
55	Тридецилклоксиполи-(этиленокси)-этанол	
	Emalphen BC-420	0,8
	Лимонная кислота	0,2
60	2,2-Азобис-(α , γ -диметилвалеронитрил)	
	Vuzo-52	0,165
	Бис-(смешанный моно- и диннонилфенил-фосфат) Naugard PNR	0,01
65		

Бутилированный гидрокситолуол

Naugard BHT 0,01

155 ч. воды дополнительно добавляют в реактор к 37 ч. воды, присутствующей в латексе эластомера. Кроме того, при медленном перемешивании добавляют водный раствор эмульгатора, содержащий 1,2 ч. GAFAC RS-710, 0,8 ч. Emulphogene BC-420 и 0,2 ч. лимонной кислоты в 30 ч. воды.

После этого добавляют, при перемешивании, 51,7 ч. эластомера и 8,25 ч. воды. Непрерывно в течение 25-30 мин добавляют смесь из 8,0 ч. акрилонитрила и 2,0 ч. стирола. Перемешивание прекращают, содержимое сосуда оставляют в течение 2 ч, а затем латекс отфильтровывают через марлю.

Во второй реактор добавляют каучуко-мономерную смесь, и первый сосуд затем сливают в реактор вместе с 20 ч. воды. Реактор продувают азотом, нагревают до 65°C. Затем в реактор добавляют 0,085 ч. Vazo-52, растворенного в 0,5 ч. акрилонитрила. Добавление мономера, состоящего из 67,5 ч. акрилонитрила, 22,5 ч. стирола, 2,1 ч. Evans 0-43, 0,01 ч. Naugard PHR и 0,01 ч. Naugard BHT, начинают немедленно после азотной продувки и продолжают в течение 4 ч 20 мин. По истечении 1,5 ч добавляют 0,045 ч. Vazo-52 в 0,5 ч. акрилонитрила, а по истечении 3,5 ч добавляют 0,035 ч. в 0,5 ч. акрилонитрила. При каждом добавлении раствора Vazo-52, 0,5 ч. акрилонитрила используют в качестве промывки. Отпарку под вакуумом начинают после 4 ч 50 мин реакционного времени. Температуру поддерживают на 65°C, а непрореагировавшие мономеры удаляют под вакуумом 18 мм рт.ст. Общее содержание твердых веществ в полученном латексе составляет 28,0 вес.%. Латекс коагулируют в 1,5 объемах водного раствора $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, содержащего 3 г соли алюминия на 100 г смоляных твердых веществ, который нагревают до 88-90°C.

Пример 2. Содержание компонентов, вес.ч.:

Вода	225
Акрилонитрил	77
Стирол	23
GAFAC RE-610 (эмульгатор)	1,35
Пентаэритритолтетраakis маркаптопропионат	
Carlisle 0-43	1,65
2,2-Азобисизобутиронитрил Vazo-64	0,16
Бутилированный гидрокситолуол Naugard-BHT	0,01

В реактор загружают 195 ч. воды, после чего добавляют 1,35 ч. GAFAC RE-610. Дополнительные 20 ч. воды используют для промывки GAFAC RE-610 в реакторе.

Реактор, содержащий раствор эмульгатора, продувают азотом и нагревают до 70°C. Предварительную загрузку, состоящую из 1,0 ч. стирола в 8,0 ч. акрилонитрила, помещают в реактор, после чего добавляют дополнительных 10 ч. воды. По истечении 15 мин в реактор добавляют 0,1 ч. Vazo-64 в 0,5 ч. акрилонитрила.

Смесь из $R-O-[CH_2CH_2O-(PO_3M_2)]_n$ и $R-O-(CH_2CH_2O)_nPO_2M$, где $n = 1-40$,

R - алкиловая или алкариловая группа,

M - водород, аммиак или щелочной металл,

производимая компанией "Дженерал Энилайн энд Филм Корпорейшн", дополнительные 0,5 ч. акрилонитрила добавляют для промывки входного окна реактора. Затем добавляют остальную воду (10 ч.). Еще 0,03 ч. Vazo-64 добавляют по истечении 1,5 ч, а 0,03 ч. - после 3,5 ч. Всего при добавлении инициатора используют 6 ч. из 0,5 ч. акрилонитрила, 0,05 ч. растворителя и 0,5 ч. промывки.

Добавление раствора мономера для реакции роста цепи, приготовленного давлением 1,65 ч. Carlisle 0-43 к 66,0 ч. акрилонитрила и 22,0 ч. стирола, начинают немедленно, и перемешивание производят линейно в течение 4 ч. Реакцию продолжают 45 мин и заканчивают добавлением 0,01 ч. Naugard BHT. Температуру поддерживают 70°C, а непрореагировавшие мономеры удаляют под вакуумом 20 мм рт.ст. Общее содержание твердых веществ в полученном латексе составляет 29,5%. Латекс коагулируют в полутора объемах воды, нагретой до 88-90°C и содержащей 3 г $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ на 100 г смоляных твердых веществ.

Пример 3. Содержание компонентов, вес.ч.:

Вода	156
Акрилонитрил	75
Метилакрилат	25
GAFAC RE-610 (эмульгатор)	-
Пентаэритритолтетраakis меркаптопропионат	
Carlisle 0-43	1,27
Персульфат калия	0,06
Тетрауксусная кислота, тетракалиевая соль (41%-ный водный раствор)	0,05
Nauprene K ₄	100

148 ч. воды загружают в емкость. При перемешивании добавляют 0,3 ч. GAFAC RE-610. Величину pH смеси доводят до 5,1 с помощью NH_4OH . Раствор загружают в реактор вместе с 0,13 ч. Carlisle 0-43, растворен-

ного в 7,5 ч. акрилонитрила и 2,5 ч. метакрилата. К этому добавляют 0,05 ч. Naprene K₄100 для окончания начальной загрузки реактора.

Реактор с содержимым продукт азотом и уплотнен. Затем реактор нагревают до 68°C при перемешивании. Когда температура установилась на уровне 68°C, добавляют в струе азота раствор из 0,006 ч. K₂S₂O₈ в 1,48 ч. воды, затем начинают добавление двух растворов, один из которых состоит из 2,7 ч. GAFAC RE-610 и 1,14 ч. Carlisle 0-43, растворенных в смеси из 67,5 ч. акрилонитрила и 22,5 ч. метакрилата, а другой состоит из 0,054 ч. K₂S₂O₈ в 7 ч. воды. Оба раствора подкачивают линейно в течение 6 ч периода времени. Общее время реакции составляет 8 1/4 ч. Конечное содержание твердых тел в латексе 36,5%. Непрореагировавшие мономеры удаляют отпаркой под вакуумом при давлении 20 мм рт.ст. в течение двух часов при температуре 68°C. Латекс коагулируют в полутора объемах воды, содержащей 3 г Al₂(S₂O₄)₃ · 18H₂O на 100 г смоляных твердых веществ. Коагуляцию проводят при 71°C.

Пример 4. Изготовление эластомера.

Эластомер готовят взаимодействием следующих ингредиентов в течение 9 ч при 53°C в атмосфере азота, вес.ч.:

Бутадиен	70
Акрилонитрил	30
t-Додецилмеркаптан	0,71
Мыльные хлопья	
P и C	1,4
Азобисизобутиронитрил	0,4
Этилендиаминтетрауксусная кислота Versene	0,05
Соли натрия полимеризованных алкилнафталенсульфонокислот Daxad-11	0,1
Противовспенивающий агент DOW FG-10	< 0,04
Вода	200

Конечная величина pH реакционной смеси 9,5, общее количество твердых веществ после завершения реакции 30,0%.

Приготовление привитого полимера.

Привитую смолу готовят с использованием эластомера путем взаимодействия следующих компонентов при 57°C в течение 3,1 ч, вес.ч.:

Акрилонитрил	75
Метакрилат	25
Эластомерные твердые вещества (полученные из указанной выше стадии)	9

Соль натрия диоктилсульфоянтарной кислоты	1,21
Поливинилпирролидон	0,3
Пентаэритритотетраakis (меркаптопропионат, (агент для роста цепи)	1,55
Персульфат калия	0,06
Противовспенивающий агент DOW FG-10	< 0,04
Вода	230

Все материалы добавляют в реактор при перемешивании за исключением агента для роста цепи, который добавляют через 20 мин после начала реакции. Окончание реакции определяют на основе общего количества твердых веществ (28%) и конверсии (85%). Латекс коагулируют в метаноле с водным раствором сернокислого алюминия, отфильтровывают и высушивают.

Различные оловоорганические стабилизаторы добавляют к высушенным порошкам полимеров, описанных в примерах 1-4, в количествах 0,5-1,0 ч. вес.ч. на 100 ч. смолы, как указано в таблице. Смоляные композиции оценивают на их цветоустойчивость и оптические свойства методом, основывающимся на использовании пластикордера Брэйбендера (Brabender Plasticorder). Этот метод предназначен для предопределения оптических свойств, таких как дымчатость, цвет и коэффициент светопропускания, образующихся в результате переработки различных смол в готовые изделия. Найдено, что время пребывания 5-7 мин в пластикордере Брэйбендера при 200°C эквивалентно общему времени тепловых воздействий, которым смола подвергается во время обработки.

Прибор состоит из динамометра типа RZ-U33AA (№ 2162-64) с измерительной головкой с роликовым пером (№ A-30/SB). Измерительную головку с роликовым пером нагревают электрическим путем и снабжают регулятором температуры Роузмонт (Rosemont). Образец в 50 г исследуют на установке Брэйбендера при 200°C и 35 об/мин. Четыре образца весом 1,5 г отбирают с интервалами 3 мин из установки Брэйбендера для проведения оптических измерений. Первый образец отбирают через 4 мин. после начала загрузки образцов. Величину прочности на разрыв и температуру отмечают с интервалом в 4 мин. Для проведения оптических измерений готовят прессованием расплава полимера в мягких условиях, диски с равномерной толщиной 40 миль (1,016 мм).

Условия, выбранные для прессования дисков из образцов, приготовленных по Брэйбендеру, не оказывают значительного влияния на замеренные оптические величины. Пластины нагревают до 154°C. 1,5 г образца охлажденной смолы, отбираемой в различное время

из установки Брэйбендера, помещают в каждую из четырех полостей формы или в две диагонально расположенные формы, при обработке только двух дисков. Нагретые пластины, содержащие смолу и форму между ними, помещают под пресс таким образом, чтобы расплавленные образцы прессовались между двумя только отполированными поверхностями. Прикладывают давление 15000 фунтов (6804 кг), которое удерживают в течение 5 - 10 с. Затем давление снимают и заготовку в форме переносят на холодный пресс, где приложено давление 20000 фунтов (9071 кг). Примерно через 30 с. пластины становятся холодными для обработки. Затем заготовку в форме снимают и диски извлекают из полостей. Степень светопропускания измеряют с помощью

колориметра "Хантерлэб", а индекс желтизны и процент дымчатости определяют с помощью американских стандартных методов испытания.

Из таблицы видно, что оловоуглеродные соединения малеиновой кислоты являются единственными среди оловоорганических соединений, испытанных на стабилизацию нитрилодержащих полимеров в отношении изменения цвета. Известно, что другие оловоорганические соединения, показанные в таблице, могут эффективно использоваться в качестве стабилизаторов цвета для поливинилхлорида, эти соединения фактически увеличивают образование цвета в нитриловых смолах. Оловоорганические соединения малеиновой кислоты могут быть эффективно использованными для стабилизации нитриловых смол.

Стабилизатор по примеру	Концентрация добавки рН (вес)		Индекс желтизны за время, мин				Процент дымчатости за время, мин			
			4	7	10	10	4	7	10	10
1	Нет	0,0	9,8	16,2	27,2	41,2	11,2	7,0	12,0	9,7
1	Ди-п-октиловополимер малеиновой кислоты	0,5	10,3	14,9	20,9	28,9	7,0	7,3	8,0	7,7
1	Оловоорганический карбоксилат Aduastab-290 Cinn Milligon	0,5	16,3	26,2	38,4	50,3	6,4	6,8	6,0	5,7
1	Дибутилово- -J, J'-бисмеркаптопропионат	0,5	16,7	36,3	54,1	66,7	11,7	7,2	9,8	6,8
2	Нет	0	26,6	70,6	89,7	100,7	4,7	6,0	9,0	8,5
2	Ди-п-октил- -оловополимер малеиновой кислоты	0,5	16,8	32,0	46,4	68,1	5,1	5,5	5,2	7,0
2	Дибутилолово- -J, J'-бис-(лаурилмеркапид)	0,5	32,4	73,5	91,8	100,7	8,7	7,7	6,5	7,1
2	Нет	0,5	23,8	59,5	82,9	93,6	3,9	6,2	6,6	8,8
2	Ди-п-октил- оловополимер малеиновой кислоты	0,5	16,5	96,0	38,3	54,7	6,6	5,8	5,7	10,8
2	Дибутилолово- вомалеат	0,5	26,6	44,0	68,8	88,3	7,2	5,5	9,5	6,8
2	Сложный децил- полуэфир ди- бутилолово- бисмалеата Thermolite 25 Mand TChem- cols Inc.	0,5	23,0	37,9	55,2	72,2	5,4	4,2	4,2	4,8

Продолжение таблицы

Стабили- затор по при- меру	Концентрация до- бавки, рН (вес.)	Индекс желтизны за время, мин				Процент дымчатости за время, мин			
		4	7	10	10	4	7	10	10
2	Сложный децил- полуэфир дибу- тилоловомалеат+ +2,6-ди-(трет- -бутил-п-крезол (отношение 9:1) Thermolite 42 Mand T Chemi- cals Inc.	0,5	20,6	35,1	47,9	63,4	5,0	5,5	3,9 4,3
2	Дибутилолово- -бискарбосилат Thermolite 12, Mand T Chemi- cals, Inc.	0,5	36,1	72,9	88,3	99,5	17,3	17,6	16,4 18,6
2	Сложный дибу- тилоловобис- меркаптоэфир Thermolite Mand T Chemi- cals, Inc. 31	0,5	28,4	60,6	80,9	92,8	2,8	2,7	3,3 3,6
2	Дибутилолово- меркаптокисло- та Thermoli- te 35, Mand T Chemicals Inc.	0,5	38,0	73,0	88,0	98,1	8,5	4,5	3,8 4
2	Диметилолово- бисмеркапто- сложный эфир Thermolite Mand T Chemi- cals Inc. 106	0,5	28,4	64,4	84,5	97,6	2,1	2,4	2,9 5,5
2	Тетрабутил- олово	0,5	22,2	52,0	74,1	87,3	9,0	9,0	9,3 8,1
2	Оловооктаат	0,5	31,8	59,5	79,3	90,3	7,5	6,8	8,0 9,4
2	Монобутил- оловоотрис- меркапто - сложный эфир Dm-8783	0,5	17,3	54,1	83,3	97,8	2,2	2,4	3,0 6,4
3	Нет	-	10,9	35,7	55,4	70,2			
3	Ди-п-октил- олово полимер- малеиновой кислоты	10	9,3	11,2	15,4	19,8			
4	Нет	-	21,9	31,2	39,7	46,0			
4	Ди-п-октил- оловополимер малеиновой кислоты	0,5	18,4	26,2	33,7	41,8			

Формула изобретения

Полимерная композиция, содержащая сополимер олефинового нитрила и олово-органическое соединение в качестве стабилизатора, отличающаяся тем, что, с целью повышения устойчивости к изменению цвета под действием тепла, в качестве олово-органического соединения композиция содержит 0,05-2,0 вес.ч. производного малеиновой кислоты общей формулы $R_2SnC_4H_2O_4$ или $R_2Sn(C_4H_2O_4R')_2$,

где R - алкил ($C_4 - C_8$);
R' - алкил (C_{10}),

в качестве сополимера олефинового нитрила 100 вес.ч., сополимера состоящего из, вес. %: по крайней мере 50, акрилонитрила и до 50 стирола или метилакрилата, или сополимер, содержащий 100 вес.ч. тех же мономеров в указанных количествах и до 9 вес.ч. каучукообразного полимера, состоящего из 70-75 вес. % бутадиена или изопрена и 30-25 вес. % стирола или акрилонитрила.

10 Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
1. Патент США № 3368916, кл. 117-136, опублик. 10.06.68 (прототип).

Составитель А.Пёреверзева

Редактор Л.Герасимова Техред С.Мигунова Корректор Ю.Макаренко

Заказ 7796/70

Тираж 549

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул. Проектная, 4