



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C08f 25/00

Zgłoszono: 10.07.69 (P.134 730)

Pierwszeństwo: 12.07.68 dla zastrz. 1—3
23.06.69 dla zastrz. 4—5
Francja

Int. Cl.² C08F 253/00
C08F 255/00
C08F 257/02
C08F 279/02

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.73

Opis patentowy opublikowano: 16.05.1977

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, Courbevoie (Francja)

Sposób wytwarzania kopolimerów szczepionych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kopolimerów szczepionych co najmniej jednym monomerem winylowym na substancji kauczukowej, w których zawartość substancji kauczukowej wynosi co najmniej 12% wagowych w odniesieniu do ilości otrzymanego szczepionego kopolimeru.

Znane jest wytwarzanie kopolimerów szczepionych co najmniej jednym monomerem winylowym na substancji kauczukowej. Znany sposób jednakże nie można było wytworzyć kopolimeru szczepionego, w którym zawartość substancji kauczukowej byłaby wyższa niż około 12% wagowych.

Tak więc np. znany jest sposób wytwarzania polimerów winylowych, zwłaszcza polistyrenów, zawierających stosunkowo małe ilości kauczuków, np. z francuskiego opisu patentowego nr 1 047 789, w którym podano sposób wytwarzania roztworu 85—90 części wagowych mieszaniny związków olefinowych zdolnych do kopolimeryzacji, zawierającej co najmniej 75% wagowych związku aromatycznego monowinylowego i 1—15 części wagowych kauczuku niewulkanizowanego. Roztwór ten ogrzewa się mieszając w temperaturze polimeryzacji 60—130°C do spolimeryzowania 10—40% wagowych produktów wyjściowych, a następnie kontynuuje się ogrzewanie masy do temperatury 90—200°C do zakończenia polimeryzacji.

Znana jest również odmiana sposobu wyżej opi-

2

sanego polegająca na przeprowadzeniu prepolimeryzacji aż do przetworzenia 10—40% wagowych produktu wyjściowego zdolnego do polimeryzacji, a następnie na zdyspergowaniu otrzymanego produktu w wodzie i pod wpływem odpowiedniej temperatury oraz odpowiedniego katalizatora, na zakończeniu reakcji polimeryzacji w zawieszynie w środowisku wodnym.

Stosowanie tych sposobów wykazuje jednak następujące niedogodności:

— jedna z nich polega na tym, że nie można wpłynąć na rozmiar cząstek prepolimeru zawieszonych w celu dokonania ostatecznej polimeryzacji; wielkość tych cząstek jest bowiem zależna od właściwości prepolimeru, środowiska zawiesziny, dodatków znajdujących się w cieczy i od warunków mieszania powodujących zdyspergowanie prepolimeru na cząstki elementarne;

Inna niedogodność polega na tym, że prepolimer zawierający zbyt wiele kauczuku, który po prepolimeryzacji pochodnej winylowej uległ zjawisku zwanemu inwersją faz, nie jest już zdolny do samorzutnego rozdrabniania w środowisku zawiesziny, bez względu na warunki mieszania i środowiska.

Ta druga niedogodność ma wielkie znaczenie, gdyż uniemożliwia polimeryzację w zawieszynie produktu polimeryzowanego zawierającego więcej niż 12 części wagowych niewulkanizowanego kauczuku.

Można byłoby sądzić, że aby zmniejszyć lepkość mieszaniny prepolimeru należy zmniejszyć stopień przemiany stosowanego związku aromatycznego monowinyłowego. Rozwiązanie to okazało się jednak niewykonalne, stwierdzono bowiem, że aby otrzymać odpowiednie polimery, stosunek przemiany winyłowego monomeru aromatycznego winien być na tyle dostateczny, aby pod wpływem odpowiedniego mieszania, w środowisku zawierającym prepolimer, zaszło zjawisko zwane inwersją faz.

Inwersją faz nazywamy tu przekształcenie środowiska w ten sposób, że kauczuk, występujący na początku w fazie ciągłej, przechodzi w postać fazy nieciągłej.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 278 642 opisano sposób, w którym również występuje się prepolimer, który jednak wystarczy zdyspergować w zwykły sposób w wodzie ponieważ zawiera mało substancji kauczukowej. Mieszanie zastosowane w wymienionym sposobie ma na celu zapobieżenie sieciowaniu; uzyskuje się to przy utrzymywaniu wielkości cząstek prepolimeru i kauczuku szczepionego poniżej 5 mikronów.

Reasumując, według wynalazku otrzymuje się produkty tego samego typu co znane produkty, jednakże różniące się od nich większą zawartością substancji kauczukowej. W dotychczas znanych produktach zawartość ta wynosiła poniżej 12% wagowych. Nowy produkt, tj. o zawartości co najmniej 12% wagowych substancji kauczukowej, uzyskano dzięki zastosowaniu nowego sposobu, który stanowi istotę niniejszego wynalazku.

Sposób według wynalazku w istotnej mierze różni się od sposobów znanych. Według wynalazku mianowicie, stosuje się mechaniczne rozdrobnianie prepolimeru. Zastosowanie tego nowego elementu, dotychczas nie stosowanego w żadnym ze znanych sposobów, umożliwia otrzymanie produktów o wyższej niż dotychczas zawartości substancji kauczukowej.

Zastosowane w sposobie według wynalazku rozdrobnianie mechaniczne polega na tym, że uzyskaną masę prepolimeru o dużej lepkości wprowadza się do urządzenia, które rozdrobnia tę masę przez wykrawanie na oddzielne cząstki. Otrzymane cząstki znajdują się w fazie wodnej (w wodzie) w postaci zawiesiny.

Sposób według wynalazku polega na tym, że roztwór zawierający co najmniej 12% wagowych substancji kauczukowej niewulkanizowanej w co najmniej jednym monomerze winyłowym, prepolimeryzuje się do momentu wystąpienia zjawiska inwersji faz, po czym otrzymany prepolimer rozdrabnia się mechanicznie w obecności fazy wodnej do uzyskania zawiesiny oddzielnych cząstek. Następnie, w uzyskanej zawieszynie prowadzi się polimeryzację monomeru lub monomerów, zawartych w wymienionych cząstkach.

Polimeryzację korzystnie prowadzi się w temperaturze 100—150°C. Korzystne jest również stosowanie co najmniej jednego katalizatora typu rodnikowego.

Realizując sposób według wynalazku rozpuszcza się najpierw w monomerze winyłowym lub w

mieszaninie monomerów co najmniej jedną substancję kauczukową niewulkanizowaną.

Termin „substancja kauczukowa” obejmuje każdy kauczuk naturalny lub syntetyczny, taki jak krepka biała naturalna, kauczuki typu GRS (kopolimer butadienu i styrenu) lub typu BUNAN (kopolimer butadienu i akrylonitrylu), różne kauczuki butadienowe i izoprenowe, kopolimery i terpolimery etylenopropylenowe użyte oddzielnie lub w mieszaninie oraz inne substancje tego typu. Zasadniczą cechą substancji kauczukowej powinna być jej rozpuszczalność w stosowanym monomerze lub w mieszaninie użytych monomerów winyłowych. Substancja ta nie może więc mieć struktury usieciowanej, natomiast powinna jeszcze zawierać podwójne reaktywne wiązania.

Substancję kauczukową można rozpuszczać w różnych znanych monomerach winyłowych lub w ich mieszaninie, korzystnie w monomerach typu styrenu, tj. takich produktach, w których rodnik winyłowy jest bezpośrednio przyłączony do pierścienia aromatycznego ewentualnie zawierającego podstawniki takie jak grupa alkilowa, chlorowce i inne. Można również stosować jednorodne mieszaniny co najmniej dwóch monomerów winyłowych, takich jak styren, akrylonitryl, metakrylan metalu, α -metylostyren i inne.

Względne ilości substancji kauczukowej i monomeru winyłowego są ograniczone w zależności od następujących warunków:

a) Prepolimer winien ulec zjawisku zwanemu inwersją faz. Teoretycznie wymaga to wytworzenia takich warunków, aby ilość substancji kauczukowej była o 50% mniejsza od ilości monomeru winyłowego. Praktycznie w zależności od przypadku ograniczenia mogą być spowodowane innymi przyczynami, takimi jak zbyt duża lepkość prepolimeru, gdy względna ilość kauczuku jest bardzo znaczna lub jest zbyt duża granica rozpuszczalności kauczuku w monomerze winyłowym w zależności od temperatury prepolimeryzacji, to jest około 100—120°C.

Praktycznie sposób według wynalazku pozwala wytwarzać mieszaniny polimerowe zawierające do około 40% wagowych substancji kauczukowej.

b) Oddzielne cząstki uzyskane na drodze mechanicznego rozdrobnienia prepolimeru powinny utrzymywać się w postaci oddzielnych i trwałych cząstek znajdujących się w zawieszynie w środowisku końcowej polimeryzacji. Dolna granica ilości substancji kauczukowej jest teoretycznie bardzo niewyraźna.

Stwierdzono, że przy małych zawartościach substancji kauczukowej, np. w ilości 5% wagowych, sposób według wynalazku stanowi zwykle ulepszenie techniczne znanych sposobów i pozwala otrzymać produkty podobne do produktów uzyskanych przy zastosowaniu znanych sposobów. Inaczej jest gdy ilość substancji kauczukowej jest większa, np. wynosi powyżej 10% wagowych, ponieważ znane sposoby nie pozwalają otrzymywać wartościowych mieszanin kopolimerowych. W tym ostatnim przypadku, sposób według wynalazku umożliwia uzyskanie nowych produktów.

Proces prepolimeryzacji monomerów winyłowych prowadzi się na ogół przez zwykłe ogrze-

wanie roztworu w temperaturze 80–150°C. Przemiana monomerów winna być przeprowadzona tak, aby doprowadzić do wytworzenia mieszaniny, w której wystąpiło zjawisko inwersji faz; można więc określić stopień każdorazowo dokonanej przemiany monomerów, w zależności od składu jakościowego i ilościowego roztworu wyjściowego.

Prepolimeryzacja musi osiągnąć co najmniej moment wystąpienia zjawiska inwersji faz, któremu odpowiada lekkie obniżenie lepkości. Po osiągnięciu tego stadium, polimeryzacja środowiska posuwa się w dalszym ciągu, przy czym lepkość środowiska wzrasta.

Moment przejścia do następnej operacji, tj. do rozdrobnienia mechanicznego wybiera się w zależności od stopnia polimeryzacji osiągniętego po wystąpieniu zjawiska inwersji faz, zanim masa osiągnie zbyt wysoką lepkość.

W procesie prepolimeryzacji występują często środowiska o dużej lepkości; należy wówczas przystosować reaktor, a zwłaszcza układ mieszania do takiego środowiska, przy czym w procesie prepolimeryzacji mieszadło powinno zapewnić jednorodność mieszaniny reakcyjnej w każdym momencie procesu i pozwolić na całkowite rozwinięcie się zjawiska inwersji faz.

Po przeprowadzeniu prepolimeryzacji otrzymuje się prepolimery o mniejszej lub większej lepkości lecz zawierające jeszcze znaczne ilości monomerów pierwotnie zastosowanych.

Prepolimery w sposobie według wynalazku poddaje się rozdrabnianiu mechanicznemu w celu wytworzenia oddzielnych cząstek ulegających rozproszeniu w odpowiednim środowisku i poddawanych polimeryzacji końcowej.

Gdy roztwór wyjściowy zawiera jedynie małą proporcję substancji kauczukowej, to prepolimer wykazuje zwykle stosunkowo małą lepkość, np. lepkość według Brookfielda poniżej około 500 puazów przy temperaturze 85°C.

Rozdrobnienie tego prepolimeru na cząstki elementarne o rozmiarach z góry ustalonych nie przedstawia specjalnych trudności i jest zwykle korzystnie przeprowadzane w obecności środowiska dyspersji, w którym będzie dokonana polimeryzacja końcowa, przy czym środowisko to może zawierać dowolny czynnik ułatwiający dyspersję i/lub odpowiedni czynnik powierzchniowo czynny.

Warunki, w których odbywa się mieszanie zawiesiny podczas polimeryzacji końcowej winny być kontrolowane. Mieszanie jest bowiem niezbędne dla odprowadzenia powstałego w wyniku reakcji ciepła, które nie wydziela się równomiernie podczas procesu polimeryzacji. Przy nieodpowiednim mieszanii cząstek prepolimeru, powstają w masie reakcyjnej strefy przegrzane powodujące tworzenie się zanieczyszczeń.

Przeciwnie, przy zbyt energicznym mieszanii cząstki elementarne wykazują tendencję do dysocjacji, w cząstki bardziej rozdrobnione o wymiarach podobnych do wymiarów cząstek otrzymywanych przez samorzutne rozdrabnianie prepolimeru w warunkach doświadczalnych. Korzystnie jest więc ograniczyć mieszanie w co najmniej po-

czątkowym okresie końcowej fazy polimeryzacji, aby zapobiec samorzutnemu rozdrabnianiu.

W przypadku gdy roztwór wyjściowy zawiera dużą ilość substancji kauczukowej, prepolimer wykazuje znaczną lepkość, np. lepkość według Brookfielda powyżej 500 puazów przy temperaturze 85°C. Taki prepolimer nie ulega samorzutnemu rozdrabnianiu po wprowadzeniu do ośrodka dyspersyjnego i mieszanego.

Dlatego też w sposobie według wynalazku prepolimer należy rozdrobnić w urządzeniu rozdrabniającym na cząsteczki dostatecznie drobne, łatwo ulegające dyspersji w wodzie.

Można stosować urządzenie typu rozdrabniarki obrotowej z sitem segregującym. Aparat taki zapewnia rozdrobnienie całej wprowadzonej masy nie powodując powstawania oddzielnych ziaren kauczuku.

Znane są sposoby, w których ciekła masa zawierająca cząstki kauczukowe zostaje poddana atomizacji za pomocą różnych aparatów, które przez intensywne działanie tnące rozdrabniają cząstki kauczukowe. W sposobach tych prepolimer przed wprowadzeniem do aparatów stanowi produkt ciekły jednolity, a po opuszczeniu tych aparatów również występuje w postaci produktu jednolitego, przy czym wynik tego działania odnosi się tylko do kauczuku zawartego w masie, nie wpływając na strukturę zewnętrzną całej masy. Zgodnie z wynalazkiem natomiast cały prepolimer rozdrabnia się na wyraźne cząstki, tak że w przypadku wprowadzenia prepolimeru o strukturze jednolitej do stosowanego aparatu według wynalazku otrzymuje się oddzielne cząstki tego prepolimeru.

Można również kombinować oba sposoby, to znaczy poddać cząstki kauczuku zawarte w masie prepolimeru atomizacji tak, aby masę zawierającą cząstki kauczukowe o średnich wymiarach kilkunastu mikronów przekształcić w masę zawierającą cząstki kauczukowe o mniejszych średnich wymiarach, np. poniżej 5 mikronów i poddać prepolimer makroskopowemu rozdrobnieniu rozdzielając na oddzielne cząstki.

Rozdrobnienie w sposobie według wynalazku prowadzi się na sucho lub korzystnie w obecności wody, przy czym urządzenie do rozdrabniania można również zasilać strumieniem wody porywającym uprzednio rozdrobnione grube cząstki mieszaniny prepolimeru. Korzystnie urządzenie do rozdrobnienia składa się z korpusu, zazwyczaj z siatką perforowaną, przy czym korpus ewentualnie jest rowkowany oraz z części wirującej, ewentualnie rowkowanej.

Cząstki otrzymane w wyniku rozdrobnienia zawieszają się w wodzie, po czym dodaje co najmniej jeden katalizator polimeryzacji typu rodnikowego i ogrzewa się do temperatury 100–150°C do całkowitej polimeryzacji lub kopolimeryzacji monomerów znajdujących się jeszcze w cząstkach mieszaniny prepolimeryzowanej. Operacja ta (ten sposób postępowania) jako taka jest znana i można prowadzić ten proces stosując znane metody dla tego typu polimeryzacji, to znaczy można stosować czynniki do zawiesiny i/lub różne dodatki korzy-

stos dla samej reakcji polimeryzacji i dla otrzymanego produktu końcowego.

Niżej podane przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład

Próby przeprowadzono w aparaturze, której schemat przedstawiono na rysunku. Na schemacie tym 1 oznacza reaktor, w którym prowadzi się proces prepolimeryzacji z mieszaniem roztworu substancji kauczukowej i monomeru winylowego do uzyskania zjawiska inwersji faz, 2 oznacza urządzenie o odpowiedniej konstrukcji doprowadzające prepolimer z reaktora 1 do rozdrabniarki 3.

W zależności od stopnia lepkości prepolimeru urządzenie 2 może stanowić transporter śrubowy lub przy małej lepkości pompę zębatą. Do rozdrabniarki 3 doprowadza się prepolimer oraz strumień cieczy dyspergującej, korzystnie wody. Wodną mieszaninę cząstek doprowadza się do zbiornika 4 wyposażonego w mieszadło. W zbiorniku 4 po doprowadzeniu do odpowiedniego stosunku ilościowego wody i cząstek, prowadzi się polimeryzację końcową, ewentualnie z uwzględnieniem recyrkulacji mieszaniny między zbiornikiem 4 a rozdrabniarką 3.

Roztwór polibutadienu w monomerze styrenu prepolimeryzowano tak, aby stopień przemiany styrenu był zadowalający do wywołania zjawiska inwersji faz, po czym prepolimer oraz pewną ilość wody zawierającej środki dyspergujące doprowadzono do rozdrabniarki mechanicznej.

Po rozdrobnieniu w dostatecznie drobne ziarna, prepolimer zawieszono w wodzie i poddano polimeryzacji w obecności jednego lub kilku katalizatorów rodnikowych, po czym odsączono i otrzymano ziarna polimeru. W trakcie prepolimeryzacji do roztworu dodano środek inicjujący oraz antyutleniacz. W tym procesie utrzymywano odpowiednie mieszanie zapewniające uzyskanie dobrej jednorodności makroskopowej. Otrzymane wyniki podano w tablicy.

sunkowo jednorodnych. Stwierdzono, że bez względu na rodzaj czynników zawieszających i stosowanego mieszania nie wszystkie prepolimery wytworzone w wyżej opisanych przykładach ulegają samorzutnie dyspersji w wodzie.

Cząstki prepolimeru otrzymane przez rozdrabnianie zawieszono w wodzie w stosunku 50 kg wody na 50 kg cząstek prepolimeru. Wprowadzono uprzednio do wody jeden lub kilka czynników zawieszających takich jak alkohol poliwinylowy, fosforan wapnia lub inne i co najmniej jeden środek powierzchniowo czynny, taki jak sulfonian. Po zawieszeniu dodano jeden lub kilka katalizatorów rodnikowych, np. nadtlenki. Otrzymaną zawiesinę mieszano odpowiednio aby umożliwić odprowadzanie ciepła powstającego podczas polimeryzacji monomerów zawartych w cząsteczkach.

We wszystkich próbach 1—6 otrzymano produkt o znakomitych własnościach mechanicznych, zwłaszcza odporny na uderzenia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów szczepionych, w którym prepolimeryzuje się do momentu wystąpienia zjawiska inwersji faz roztwory, zawierający co najmniej 12% wagowych substancji kauczukowej niewulkanizowanej w co najmniej jednym monomerze winylowo-aromatycznym oraz prowadzi się końcową polimeryzację prepolimerów w zawiesinie wodnej, **znamienny tym**, że prepolimer, otrzymany z etapu prepolimeryzacji, odciąga się z reaktora prepolimeryzacji następnie wprowadza się go razem ze znaczną ilością wody do urządzenia rozdrabniającego, w którym następuje mechaniczne rozdrobnienie prepolimeru na oddzielne cząstki, po czym wodną zawiesinę tak otrzymanych cząstek prepolimeru wprowadza się do reaktora polimeryzacji końcowej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję kauczukową niewulkanizowaną

Tablica

Prepolimeryzacja

Nr próby	Polibutadien (% wag.)	Styren (% wagowy)	Inicjator (TDM)	Antyutleniacz (Poligard)	Temperatura prepolimeryzacji (°C)	Współczynnik przemiany styrenu	Lepkość prepolimeru (puazy przy temp. 85°C)
1	15	85	0,05	0,2	118	43,5	780
2	15	85	0,05	0,2	118	41,5	1100
3	15	85	0,05	0,2	114	42	1000
4	15	85	0,05	0,2	110	40,6	600
5	20	80	0,05	0,2	114	46,2	3500
6	20	80	0,05	0,2	110	45,2	3000

Prepolimery rozdrabniano w obecności wody w rozdrabniarce typu dezintegratora lub w innym urządzeniu rozdrabniającym. Urządzenia te składają się z korpusu pompy zwykle z siatką perforowaną, ewentualnie rowkowaną oraz z części wirującej, ewentualnie rowkowanej. W urządzeniu tym prepolimer ulega skruszeniu, a otrzymane ziarna przechodzą przez siatkę w korpusie. Otrzymuje się w ten sposób cząstki o wymiarach sto-

stosuje się kauczuki naturalne lub kauczuki syntetyczne, takie jak polibutadien, polizopren, kopolimery butadienu ze styrenem lub akrylonitrylem oraz kopolimery lub terpolimery etylenu i propylenu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako monomer winylowy stosuje się styren, α -metylostyren, metakrylan metylu lub akrylonitryl.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

jako produkt wyjściowy stosuje się roztwór zawierający powyżej 12%, zwłaszcza powyżej 15% wagowych substancji kauczukowej.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako monomer winylowy stosuje się styren, a jako substancję kauczukową stosuje się butadien.

