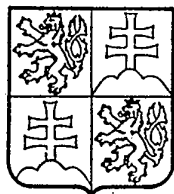


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

274 480

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
C 08 F 297/04,
C 08 F 236/10,
C 08 J 3/20,
C 08 F 6/06

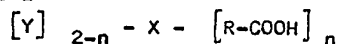
(21) PV 6250-88.R
(22) Přihlášeno 20 09 88
(30) Právo přednosti od 21 09 87 BE
č. 87 01 055

(40) Zveřejněno 12 09 90
(45) Vydáno 30 09 92

(72) Autor vynálezu LANZA EMMANUEL, WATERLOO
NAVEAU JEAN M.M.G., NIVELLES, (BE)
(73) Majitel patentu LABOFINA S.A., BRUSEL /BE/

(54) Způsob odbarvení kopolymerů, které mají
polymerní řetězce zakončené alkalickým
kovem

(57) Při postupu odbarvování kopolymerů,
které se získají polymerací z rozpouštěd-
la v přítomnosti katalyzátoru na bázi alka-
lického kovu se jako monomerů použije při-
nejmenším jednoho vinylaromatického uhlovo-
díku a konjugovaného dienu, které se mohou
polymerovat za vzniku blokového kopolymeru,
přičemž při tomto postupu se zpracovává ko-
polymer karboxylovou kyselinou obecného
vzorce I



ve kterém znamená X S, S-CH₂-S nebo /S-S/,
Y a R představují alky-
lové zbytky obsahující
1 až 16 atomů uhlíku, a
n je 1 nebo 2.

Vynález se týká způsobu odbarvení kopolymerů, které mají polymerní řetězce zakončené alkalickým kovem, a které se získají polymerací z rozpouštědla v přítomnosti katalyzátoru na bázi alkalického kovu. Jako kopolymerů je v tomto případě použito blokových kopolymerů na bázi vinylaromatických uhlovodíků a konjugovaných dienů.

Pokud se týče dosavadního stavu techniky je možno uvést, že jsou velmi dobře známy postupy odbarvování kaučukovitých hydrogenovaných polymerů, při kterých se odstraňuje nadměrné zabarvení tohoto materiálu v důsledku působení hydrogenačních katalyzátorů, přičemž při těchto postupech je nutno použít minerálních kyselin nebo monokarboxylových nebo polykarboxylových kyselin. Při tomto zpracování se dosáhne transparentnosti uvedených polymerů, ovšem tyto polymery jsou nažloutlé.

Pokud se týče neelastomerních typů kopolymerů, zejména je možno uvést typy, které jsou uváděny v patentech Spojených států amerických č. 3 639 517 a 4 091 053, potom jejich zabarvení je hlavně způsobeno přítomností iniciačních činidel a rovněž tak i přítomností činidel, které se používají při těchto postupech k tomu, aby bylo dosaženo vzájemného spojení polymerních řetězců (vinylaromatických uhlovodíků a konjugovaných dienů).

V tomto směru je velice důležité dosáhnout odstranění tohoto žlutého zabarvení produktů a získat tak dokonale transparentní a bezbarvé kopolymery, a to nejen z hlediska vzhledu tohoto kopolymeru ale rovněž i s ohledem na použití těchto polymerů v potravinářském průmyslu.

Podle dosavadního stavu techniky jsou známy metody získávání transparentních kopolymerů, při kterých se zpracovávají roztoky obsahující spojované kopolymery oxidem uhličitým a vodou. Ovšem při provádění těchto postupů je nutno před recyklováním těchto roztoků do polymerizačního procesu oddestilovat použité rozpouštědlo a odstranit z tohoto rozpouštědla oxid uhličitý a vodu, neboť tyto látky působí vzhledem k iniciátoru jako jedy.

Při provádění těchto zpracování je ovšem nutno vzít v úvahu nejenom transparentnost výsledného produktu a jeho odbarvení, ale rovněž i tu skutečnost, že produkovaný polymer si musí zachovat všechny své charakteristiky týkající se rázové houževnatosti, což při použití uvedených doporučených roztoků není zcela zřejmé.

Podle dosavadního stavu techniky je rovněž známo, že je nutno během provádění fáze transformace polymeru do tohoto materiálu přidávat antioxidační přídavná činidla za účelem stabilizování butadienové fáze. Teploty používané během provádění této fáze postupu mohou sice způsobit rozštěpení polybutadienové fáze, ovšem při použití tohoto typu přídavného činidla je možno dosáhnout evidentního odbarvení polymerního materiálu.

Podle evropského patentu č. 84795 bylo rovněž navrženo zpracovávání kopolymerů dikarboxylovými kyselinami. Z tohoto navrženého řešení vyplývá, že při použití tohoto druhu zpracování je možno splnit prakticky všechny podmínky, které jsou kladeny na odbarvení těchto polymerních materiálů, ovšem neřeší se tím problém spojený s přidáváním antioxidačního přídavného činidla.

Z výše uvedeného je zřejmé, že zde vyvstává potřeba najít postup zpracovávání kopolymerů na bázi vinylaromatických uhlovodíků a konjugovaných dienů, při kterém by bylo dosaženo dokonalé transparentnosti připravovaných materiálů, přičemž by zůstaly zachovány vhodné charakteristiky týkající se rázové houževnatosti, a kromě toho by byly rovněž uspokojeny náročné požadavky kladené dodavateli a výrobcí potravin, a pokud se týče postupu samotného bylo by třeba při jeho provádění dosáhnout požadované antioxidační účinnosti bez nutnosti přidávat významnějšího množství antioxidačního přídavného činidla.

Cílem uvedeného vynálezu je navrhnout postup pro odbarvování kopolymerů na bázi vinylaromatických uhlovodíků a konjugovaných dienů, přičemž by tento postup splňoval výše uvedené požadavky.

Dalším cílem uvedeného vynálezu je vyvinout postup odbarvování kopolymerů na bázi vinylaromatických uhlovodíků a konjugovaných dienů, při kterém by bylo dosaženo dokonalé transparentnosti u připravovaného kopolymeru, dále dobrých charakteristik týkajících se rázové houževnatosti a dále takové kvality, aby byly splněny požadavky kladené výrobcí potravinářských výrobků.

Dalším cílem uvedeného vynálezu je navrhnout takový postup odbarvování kopolymerů na bázi vinylaromatických uhlovodíků a konjugovaných dienů, při kterém by bylo použito menšího množství antioxidačního přídavného činidla.

Podstata způsobu odbarvení kopolymerů, které mají polymerní řetězce zakončené alkalickým kovem, a které se získají polymerací z rozpouštědla v přítomnosti katalyzátorů na bázi alkalického kovu, podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že se jako monomerů použije přinejmenším jednoho vinylaromatického uhlovodíku a konjugovaného dienu, které se mohou polymerovat za vzniku blokového kopolymeru, přičemž při tomto postupu se zpracovává kopolymer karboxylovou kyselinou obecného vzorce I



ve kterém znamení X S, S-CH₂-S nebo /S-S/.

Y a R představují alkylové zbytky obsahující 1 až 16 atomů uhlíku a n je 1 nebo 2.

Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se zpracovávání kopolymeru provádí kyselinou, která se vybere ze skupiny zahrnující kyselinu oktylthiopropionovou, kyselinu thiodipropionovou, kyselinu thiodiglykolovou, kyselinu methylen bis thiopropionovou a kyselinu methylen bis thiooctovou.

Konjugovaný dien je s výhodou vybrán ze skupiny zahrnující 1,3-butadien, isopren a 2,3-dimethyl-1,3-butadien, přičemž vinylaromatický uhlovodík se s výhodou zvolí ze skupiny zahrnující styren, alfa-methylstyren a vinyltoluen.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se jako jediných monomerů použije butadienu a styrenu. Rovněž je výhodné jestliže se karboxylová kyselina přidá přímo do roztoku kopolymeru.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se karboxylová kyselina přidává přímo do roztoku kopolymeru, přičemž je rovněž výhodné jestliže je tato karboxylová kyselina použita v množství v rozmezí od 0,02 do 2 dílů na 100 dílů kopolymeru, a ještě výhodnější množství je v rozmezí od 0,1 do 0,5 dílu na 100 dílů polymeru.

Postup podle uvedeného vynálezu je možno aplikovat jak na polymery neelastomerního typu tak na polymery elastomerního druhu, které se připraví polymerací z roztoku obsahující vinylaromatický uhlovodík a konjugovaný dien ve formě monomerů v přítomnosti iniciátoru na bázi látek obsahujících alkalické kovy, přičemž tato polymerace se provede tak, aby se získal blokový kopolymer, čímž se míní to, že jedna nebo více větví tohoto blokového kopolymeru může být tvořena statistickým kopolymerem.

Tento druh polymerace se obecně provádí v roztoku v přítomnosti rozpouštědla a iniciátoru, kterým je sloučenina alkalického kovu. Kromě toho se v průběhu polymerační reakce přidává adiční činidlo, které spojuje uvedené polymery.

Takto připravené kopolymery se nejčastěji vyskytují v lineární formě nebo v radiální formě, přičemž ale mají zabarvení, které není možno pro požadované konečné použití těchto kopolymerů akceptovat.

Typické polymerizační postupy, které vedou k získání polymerů takových typů, které jsou vhodné ke zpracovávání postupem podle uvedeného vynálezu, jsou popisovány v patentech Spojených států amerických č. 3 619 537 a 4 091 053 a v evropském patentu č. 84 795. Tyto polymerizační postupy je možno ovšem zjednodušeně popsat následujícími způsoby:

Tato polymerace se provádí v roztoku při teplotě v rozmezí od -100 °C do +150 °C v přítomnosti rozpouštědla a při tlaku, který je dostačující k udržení média v kapalně fázi. Použitým rozpouštědlem může být parafinický uhlovodík, cykloparafinický uhlovodík nebo aro-matický uhlovodík. Nejčastěji se používá cyklohexan nebo směs hexanu a cyklohexanu.

Při provádění tohoto postupu se nejdříve vytvoří blok neelastomerního polymeru, který vznikne zaváděním vinylaromatického monomeru společně s definovaným množstvím organolithiového iniciátoru za vzniku dlouhých řetězců reaktivních polymerů, které mají na řetězcích koncové lithiové atomy.

Tyto řetězce reaktivních polymerů se potom uvádí do kontaktu s monomery konjugovaných dienů za vzniku řetězců polymerů s elastomerními a neelastomerními bloky.

Kopolymery, které mají strukturu A-B, přičemž A = vinylaromatický uhlovodík, B = konjugovaný dien, se potom uvádí do kontaktu s adičními činidly za vzniku polymerů, které mají strukturu A-B-C-B-A v případě lineární struktury, kde C je část pocházející od uvedeného adičního činidla. Předpokládá se jako samozřejmé, že takto je možno připravit kopolymery s radiální nebo lineární strukturou, přičemž bloky mohou být tvořeny čistými homopolymerem nebo statistickými kopolymery.

I když získané kopolymery mohou záviset na různých polymerizačních procesech probíhajících v roztoku, je možno postup podle uvedeného vynálezu vhodně aplikovat na odbarvování všech těchto kopolymerů.

Jako příklad vhodných konjugovaných dienových monomerů je možno uvést sloučeniny, které obsahují 4 až 12 atomů uhlíku, jako jsou například 1,3-butadien, isopren, 2,3-dimethyl-1,3-butadienpiperylen, 3-butyl-1,3-oktadien a ostatní analogické sloučeniny. Jako příklad vhodných vinylaromatických monomerů je možno uvést styren, alfa-methylstyren, vinylnaftalen a ostatní další analogické sloučeniny.

Postup podle uvedeného vynálezu je možno aplikovat stejně dobře jak na neelastomerní kopolymery tak na elastomerní kopolymery, přičemž hmotnostní poměr konjugovaných dienů a vinylaromatických uhlovodíků se může pohybovat v rozmezí velice širokém, a výhodně v rozmezí od 1 : 99 do 85 : 15.

Uvedená adiční činidla je možno vybrat ze skupiny zahrnující polyvinylaromatické sloučeniny, polyepoxidové sloučeniny, polyisokyanáty, polyiminy, polyaldehydy, polyketony, polyhalogenidy jako jsou například tetrahalogenidy křemíku a halogensilany, dále polyanhydridy a polyester. Rovněž je možno použít kombinací adičních činidel různých druhů.

Jako příklad vhodných polyvinylaromatických sloučenin je možno uvést divinylbenzen, 1,2,4-trivinylbenzen, 1,3-divinylnaftalen, 1,3,5-trivinylnaftalen, 2,4-divinylbifenyl a další analogické sloučeniny.

Rovněž je možno použít polyepoxidové sloučeniny. Všeobecně je možno uvést, že je možno použít polymery epoxidovaných uhlovodíků, jako je například epoxidovaný kapalný polybutadien nebo epoxidovaný přírodní olej, jako jsou například epoxidovaný sojový olej a epoxidovaný olej ze lněných semen. Rovněž je možno použít i dalších epoxy sloučenin, jako je například 1,2,5,6; 9,10;- triepoxydekan.

Jako příklad vhodných polyisokyanátů je možno uvést benzen-1,2,4-triisokyanát, naftalen-1,2,5,7-tetraisokyanát a analogické sloučeniny odvozené od těchto sloučenin.

Jako příklad vhodných polyimidů je možno uvést oxidy nebo sulfiny triaziridinylfosfinu, jako jsou například tri/1-aziridinyl/fosfinoxid, tri/2-methyl-1-aziridinyl/fosfinoxid, /2-ethyl-3-decyl-1-aziridinyl/-fosfinsulfid a další analogické sloučeniny odvozené od těchto sloučenin.

Jako příklad vhodných polyaldehydů je možné uvést 1,4,7-naftalentrikarboxaldehyd, 1,7,9-antracentrikarboxaldehyd, 1,1,5-pentantrikarboxaldehyd a analogické další sloučeniny odvozené od těchto sloučenin.

Jako příklad vhodných polyketonů je možno uvést 1,4,9,10-antracentetraon, 2,3-diacetonylcyklohexanon a analogické sloučeniny odvozené od těchto sloučenin.

Jako příklad vhodných polyanhydridů je možno uvést dianhydridy kyseliny pyromellitové, kopolymery styrenu a anhydridu kyseliny maleinové a další analogické sloučeniny odvozené od těchto látek.

Jako příklad vhodných polyesterů je možno uvést diethyladipát, triethylcitronan, 1,3,5-trikarbethoxybenzen a další analogické sloučeniny odvozené od těchto sloučenin.

Jako příklad vhodných polyhalogenidů je možno uvést tetrahalogenidy křemíku, jako jsou například chlorid křemičitý SiCl_4 , bromid křemičitý SiBr_4 a jodid křemičitý SiI_4 , dále trihalogenidy křemíku jako jsou například trifluorsilan, trichlorsilan, trichlorethylsilan, tribrombenzylsilan a analogické sloučeniny odvozené od těchto sloučenin, a dále halogenem substituované uhlovodíky, jako jsou například 1,3,5-tri/brommethyl/benzen, 2,5,6,9-tetrachlor-3,7-dekadien a analogické sloučeniny odvozené od těchto sloučenin.

Jako příklad sloučenin, které mají více než jednu funkční skupinu je možno uvést 1,3-dichlor-2-propanon, 2,2-dibrom-3-dekanon, 3,5,5-trifluor-4-oktanon, 2,4-dibrom-3-pentanon, 1,2;4,5-diepoxy-3-pentanon, 1,2;4,5-diepoxy-3-hexanon, 1,2;11,12-diepoxy-8-pentadekanon, 1,3;18,19-diepoxy-7,14-eikozandion a analogické sloučeniny odvozené od těchto sloučenin.

Rovněž je možno použít i jiných dalších halogenidů kovů, jako například halogenidy cínu, olova nebo germania, a rovněž tak je možno použít polyalkoxidů kovů, jako je například tetraethoxid křemíku.

V případech, kdy je požadováno připravit spíše lineární polymer než rozvětvený polymer, je možno použít difunkčního adičního činidla.

Všeobecně je možno uvést, že celkové množství adičního činidla se pohybuje v rozmezí od 0,5 dílu do 1,5 dílu na 100 dílů polymeru.

Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu se takto získaný spojený kopolymer zpracovává za účelem jeho odbarvení takovým způsobem, že znečišťující složky pocházející ze sloučenin lithia a jiných adičních činidel reagují s monokarboxylovými kyselinami, které náleží do rozsahu uvedeného vynálezu.

Postup podle uvedeného vynálezu je možno použít velmi výhodným způsobem v případech, kdy postup získávání kopolymeru je založen na přímém odstraňování rozpouštědla.

Je ovšem samozřejmé, že je možno odstranit část rozpouštědla používaného při polymerizačním postupu ještě předtím, než se tento polymer podrobí odbarvování postupem podle uvedeného vynálezu.

Postupem podle uvedeného vynálezu se spojený polymer zpracovává karboxylovou kyselinou obecného vzorce I



ve kterém znamená X S, S-CH₂-S nebo /S-S/,

Y a R představují alkylové zbytky obsahující 1 až 16 atomů uhlíku, a n je 1 nebo 2.

Všeobecně je možné uvést, že je možno použít jako kyseliny výše uvedeného obecného vzorce I kyselinu thiodipropionovou nebo thiodiglykolovou nebo methylen bis thiopropionovou kyselinu nebo methylen bis thiooctovou kyselinu.

Množství použité výše definované kyseliny se obvykle pohybuje v rozmezí od 0,02 do 2,0 dílů na 100 dílů polymeru, přičemž ve výhodném provedení je toto množství v rozmezí od 0,1 do 0,5 dílů kyseliny na 100 dílů polymeru.

Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu mohou být výše uvedené kyseliny přidávány do roztoku polymeru jednotlivě nebo jako směsi, a ve výhodném provedení společně s rozpouštědlem, jako je například cyklohexan.

Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu je možno za použití výše uvedených thiokarboxylových kyselin nebo dithiokarboxylových kyselin dosáhnout dokonalé transparentnosti získaného polymeru, a kromě toho je nutno poznamenat, že takto získaný polymer nabývá určité antioxidační aktivity, což umožňuje značné snížení množství přidávaného sekundárního antioxidačního přídatného činidla, obvykle fosforitanového typu nebo podobného katalyzátoru.

V následujících příkladech bude postup podle uvedeného vynálezu detailněji ilustrován, přičemž ovšem tyto příklady nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu.

Příklad 1

Podle tohoto příkladu byl připraven kopolymer typu S/B, u něhož byl hmotnostní poměr styrenu a butadienu 75/25, přičemž bylo použito reaktoru o objemu 100 litrů, který byl vybaven míchacím systémem.

Do tohoto reaktoru bylo potom přidáno 400 dílů směsi cyklohexanu a nepolymerizovatelných C_4 uhlovodíků. Do tohoto reaktoru bylo rovněž zavedeno 0,07 dílu tetrahydrofuranu a 52,5 dílu styrenového monomeru. Polymerizace styrenu byla prováděna v přítomnosti 0,0336 dílu *n*-butyllithia jako katalyzátoru, přičemž polymerizace probíhala při teplotě 50 °C po dobu 15 minut.

Potom byl přidán čerstvý podíl styrenu, který odpovídá 22,5 dílu hmotnostního, a polymerizace byla prováděna v přítomnosti 0,103 dílu *n*-butyllithia jako katalyzátoru při teplotě 65 °C po dobu 10 minut.

U konce této reakce bylo přidáno 25 dílů butadienu, který byl kopolymerován s aktivním polystyrenem při teplotě 75 °C po dobu 10 minut. Spojení řetězců takto vzniklých kopolymerů bylo provedeno přidáním 0,51 dílu epoxidovaného sojového oleje, přičemž reakce byla prováděna při teplotě 80 °C po dobu 15 minut.

Takto získané kopolymery byly potom zpracovány kyselinou podle uvedeného vynálezu, přičemž v tomto případě bylo použito kyseliny oktylthiopropionové v množství 0,32 dílů hmotnostních. Zpracovávání bylo prováděno po dobu 15 minut při teplotě 80 °C.

K tomuto roztoku bylo přidáno 0,3 dílu BHT, což je 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylfenol, dále 0,2 dílu TNPP, což je tris(*p*-nonylphenyl)fosforitan, a 0,3 dílu látky Irganox 1076 /což je obchodní označení oktaedecylesteru kyseliny 3,5-bis [1,1-dimethylethyl] -4-hydroxybenzenpropanové kyseliny/, přičemž tato látka byla použita jako antioksidant. Takto získaný roztok po asi 30-ti minutovém míchání byl dokonale bezbarvý. Potom byl styrenbutadienový kopolymer získán odstraněním těkavého rozpouštědla odpařením.

Odpařením části roztoku z předchozího stupně byly získány destičky kopolymeru o tloušťce asi 3 milimetry.

Tyto destičky byly potom zpracovávány po dobu 20 minut při teplotě 160 °C a potom byly analyzovány na transparentnost, zabarvení a fyzikální vlastnosti.

Výsledky získané při provádění tohoto testu jsou uvedeny v následující tabulce č. 1, kde je uvedeno i porovnání s výsledky získanými s běžným kopolymerem, který nebyl zpracováván kyselinou postupem podle uvedeného vynálezu, a který obsahoval 0,3 dílu BHT, 0,7 dílu TNPP a 0,3 dílu látky Irganox 1076.

Tabulka 1

	Kopolymer podle příkladu 1	Nezpracovaný kopolymer
Tah:		
Mez pružnosti /MPa/	18	19
Přetržení /MPa/	27	22
Tažnost %/	240	190
Modul pružnosti v tahu /MPa/	650	675
Ohyb:		
Max. zatížení /MPa/	23	24
Modul pružnosti v ohybu /MPa/	1090	1105
Rázová houževnatost:		
Zkouška vrubové houževnatosti podle Charpyho [kJ/m ²]	15	12
Tokové vlastnosti taveniny:		
Index toku taveniny, 190 °C - 5 kg [g/10 minut]	3,5	3,0

Tabulka 1 - pokračování

	Kopolymer podle příkladu 1	Nezpracovaný kopolymer
Optické vlastnosti:		
Zabarvení	bezbarvý	žlutý
Transparentnost /% /	90,5	84,1
Zákal	5,0	9,4

Z uvedených výsledků je patrné, že fyzikální vlastnosti kopolymeru, který byl zpracován postupem podle uvedeného vynálezu, jsou lepší v porovnání s běžným kopolymerem, přičemž bylo použito méně antioxidačního činidla /asi o 50 % méně/.

Metody testování vzorků:

Tah:

DIN 53455

rychlost prodlužování: 5 mm/minutu.

Ohyb:

DIN 53452

rychlost deformování: 5 mm/minutu

vzdálenost podpěr 50 milimetrů.

Zkouška vrubové houževnatosti podle Charpyho:

DIN 53453.

Index toku taveniny /MFI/:

ASTM D 1238 /190 °C - 5 kg/.

Transparentnost/zákal:

ASTM D 1003.

Zabarvení:

vizuální pozorování.

Příklad 2

Podle tohoto příkladu provedení byl připraven kopolymer typu S/B s hmotnostním poměrem styrenu k butadienu 75 : 25, přičemž bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že tento kopolymer byl zpracováván 0,204 díly 3,3'-thiodipropionové kyseliny po dobu 10 minut při teplotě 80 °C. K tomuto roztoku bylo potom přidáno 0,3 dílu BHT, 0,4 dílu TNPP a 0,3 dílu látky Irganox 1076, která sloužila jako antioxidační činidlo. Roztok získaný po asi 30-ti minutovém míchání byl dokonale bezbarvý. Poté byl získán styrenbutadienový kopolymer, ze kterého byly připraveny destičky stejným způsobem jako v příkladu 1.

Fyzikální vlastnosti a transparentnost jsou uvedeny v následující tabulce č. 2.

Tabulka 2

Tah:	
Mez pružnosti /MPa/	20
Přetržení /MPa/	28
Tažnost /%/	275
Modul pružnosti v tahu /MPa/	698
Ohyb:	
Max. zatížení /MPa/	26
Modul pružnosti v ohybu /MPa/	1185
Rázová houževnatost:	
Zkouška vrubové houževnatosti podle Charpyho $[kJ/m^2]$	19
Tokové vlastnosti taveniny:	
Index toku taveniny, 190 °C - 5 kg $[g/10\text{ minut}]$	4,3
Optické vlastnosti:	
Zabarvení	bezbarvý
Transparentnost /%/	91,8
Zákal	4,5

Příklad 3

Podle tohoto příkladu byl připraven blokový kopolymer typu S/B u něhož byl hmotnostní poměr styrenu k butadienu 75 : 25, přičemž bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že tento kopolymer byl zpracován 0,236 dílu kyseliny methylen bis thiooctové a zpracovávání bylo prováděno po dobu 12 minut při teplotě 80 °C. K tomuto roztoku bylo potom přidáno 0,3 dílu BHT, 0,15 dílu TNPP a 0,3 dílu látky Irganox 1076 jako antioxidačního činidla. Takto připravený roztok byl po asi 30-ti minutovém míchání bezvadně bezbarvý. Potom byl regenerován styrenbutadienový kopolymer ze kterého byly připraveny destičky stejným způsobem jako v příkladu 1.

Získané fyzikální vlastnosti a transparentnost jsou uvedeny v následující tabulce č. 3.

Tabulka 3

Tah:	
Mez pružnosti /MPa/	17
Přetržení /MPa/	26
Tažnost /%/	237
Modul pružnosti v tahu /MPa/	640
Ohyb:	
Zatížení /MPa/	24
Modul pružnosti v ohybu /MPa/	1120
Rázová houževnatost:	
Zkouška vrubové houževnatosti podle Charpyho $[kJ/m^2]$	21

Tokové vlastnosti taveniny:

Index toku taveniny, 190 °C - 5 kg

[g/10 minut]

5,1

Optické vlastnosti:

Zabarvení

bezbarvý

Transparentnost %/

90,2

Zákal

4,0

Pro porovnání byla místo kyseliny methylenbis /trioctová/ použita kyselina stearová v množství 0,720 dílu na sto dílů polymeru. Získaný roztok polymeru byl jasně žlutý, přičemž připravené destičky z tohoto polymeru byly neprůhledné.

Z výše uvedeného vyplývá, že kyseliny, které nespádají do rozsahu uvedeného vynálezu, nedosahují účinků stanovených tímto postupem podle vynálezu.

Příklad 4

Podle tohoto příkladu byl připraven kopolymer alfa-methylstyrenu a isoprenu, přičemž poměr hmotnostních dílů alfa-methylstyrenu a isoprenu byl u tohoto kopolymeru 50/50. Při tomto postupu přípravy byl použit reaktor o objemu 100 litrů, který byl vybaven míchacím systémem.

Do tohoto reaktoru bylo potom přidáno 400 dílů směsi cyklohexanu a nepolymerizovatelných C₄ uhlovodíků. Do tohoto reaktoru bylo rovněž vloženo 0,07 dílů hmotnostních tetrahydrofuranu a 35 dílů monomeru alfa-methylstyrenu. Polymerizace tohoto alfa-methylstyrenu byla prováděna v přítomnosti 0,0336 dílů n-butyllithia jako katalyzátoru, přičemž polymerizace probíhala při teplotě 50 °C po dobu 15 minut.

V další fázi provádění tohoto postupu byl přidán čerstvý podíl alfa-methylstyrenu v množství odpovídajícímu 15 dílům hmotnostním a polymerizace byla prováděna v přítomnosti 0,103 dílu n-butyllithia jako katalyzátoru při teplotě 65 °C po dobu 10 minut.

Na konci této reakce bylo přidáno 50 dílů hmotnostních isoprenu, přičemž tento isopren byl kopolymerován s aktivním poly/alfa-methylstyrenem/ při teplotě 75 °C po dobu 10 minut. Spojení řetězců takto vzniklých kopolymerů bylo provedeno přidáním 0,51 dílu hmotnostního epoxidovaného sojového oleje, přičemž reakce byla prováděna při teplotě 80 °C po dobu 15 minut.

Takto získané kopolymery byly potom zpracovávány kyselinou podle uvedeného vynálezu, přičemž v tomto případě byla použita kyselina oktylthiopropionová v množství 0,52 dílů hmotnostních. Zpracování bylo prováděno při teplotě 80 °C po dobu 15 minut.

K tomuto roztoku bylo potom přidáno 0,3 dílu hmotnostního látky BHT, což je 2,5-bis /1,1-dimethylethyl/methylfenol, dále 0,2 dílu hmotnostního látky TNPP, což je tris/p-nonylphenyl/fosforitan, a dále 0,3 dílu hmotnostního látky Irganox 1076, což je obchodní označení oktadecylesteru kyseliny 3,5-bis/1,1-dimethylethyl/-4-hydroxybenzenpropanové, přičemž tato látka byla použita jako antioxidační činidlo. Tento roztok získaný asi po 30-ti minutovém míchání byl dokonale bezbarvý. Potom byl alfa-methylstyren/isoprenový kopolymer získán odstraněním těkavého rozpouštědla odpařením.

Pryskyřice získaná tímto postupem podle vynálezu byla dokonale bezbarvá.

Příklad 5

Podle tohoto příkladu byl připraven kopolymer vinyltoluenu a 2,3-dimethyl-1,3-butadienu, přičemž hmotnostní poměr vinyltoluenu a 2,3-dimethyl-1,3-butadienu byl 99/1. Při provádění postupu podle tohoto příkladu bylo použito reaktoru o objemu 100 litrů, který byl vybaven míchacím systémem.

Do tohoto reaktoru bylo potom vloženo 400 dílů hmotnostních směsi cyklohexanu a nepolymerizovatelných C₄ uhlovodíků. Rovněž bylo do tohoto reaktoru vloženo 0,07 dílu hmot-

nostního tetrahydrofuranu a 66 dílů hmotnostních vinyltoluenového monomeru. Podle tohoto provedení byla polymerizace vinyltoluenu prováděna v přítomnosti 0,0336 dílu *n*-butyllithia jako katalyzátoru při teplotě 50 °C po dobu 15 minut.

Do reaktoru byl potom přidán čerstvý podíl vinyltoluenu v množství, které odpovídalo 33 dílům hmotnostním, a tento podíl byl polymerizován v přítomnosti 0,103 dílu *n*-butyllithia jako katalyzátoru při teplotě 65 °C po dobu 10 minut.

Na konci této reakce byl přidán 1 hmotnostní díl 2,3-dimethyl-1,3-butadienu, který byl kopolymerován s aktivním poly/vinyltoluenem/ při teplotě 75 °C po dobu 10 minut. Spojení řetězců takto vzniklých kopolymerů bylo provedeno přidáním 0,51 dílu hmotnostního epoxidovaného sojového oleje, přičemž reakce byla prováděna při teplotě 80 °C po dobu 15 minut.

Takto získané kopolymery byly potom zpracovávány kyselinou podle uvedeného vynálezu, přičemž v tomto případě bylo použito kyseliny oktylthiopropionové v množství 0,52 dílu hmotnostního. Zpracovávání bylo prováděno při teplotě 80 °C po dobu 15 minut.

K tomuto roztoku bylo potom přidáno 0,3 dílu látky BHT, což je 2,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylfenol/, dále 0,2 dílu látky TNPP, což je tris-/p-nonylfenyl/fosforitan, a 0,3 dílu Irganoxu 1076, což je obchodní označení pro oktaedecylester kyseliny 3,5-bis-/1,1-dimethylethyl/-4-hydroxybenzenpropanové, která byla použita jako antioxidační činidlo. Takto získaný roztok byl asi po 30-ti minutovém míchání dokonale bezbarvý. Potom byl kopolymer vinyltoluenu a 2,3-dimethyl-1,3-butadienu získán odstraněním těkavého rozpouštědla odpařením.

Takto získaná pryskyřice postupem podle vynálezu byla dokonale bezbarvá.

Příklad 6

Podle tohoto příkladu provedení byl připraven kopolymer typu S/B, u něhož byl hmotnostní poměr styrenu k butadienu 15/85, přičemž bylo při tomto postupu použito reaktoru o objemu 100 litrů, a tento reaktor byl vybaven míchacím systémem.

Do tohoto reaktoru bylo potom vloženo 400 dílů směsi cyklohexanu a nepolymerizovatelných C₄ uhlovodíků. Do tohoto reaktoru bylo rovněž vloženo 0,07 dílu hmotnostního tetrahydrofuranu a 11 dílů hmotnostních styrenového monomeru. Polymerizace styrenu byla podle tohoto provedení prováděna v přítomnosti 0,0336 dílu hmotnostního *n*-butyllithia jako katalyzátoru při teplotě 50 °C po dobu 15 minut.

Potom byl přidán čerstvý podíl styrenu v množství odpovídajícímu 4 dílům hmotnostním, a tento podíl byl polymerizován v přítomnosti 0,103 dílu hmotnostního *n*-butyllithia jako katalyzátoru při teplotě 65 °C po dobu 10 minut.

Na konci této reakce bylo přidáno 85 dílů butadienu, přičemž tato látka byla kopolymerizována s aktivním polystyrenem při teplotě 75 °C po dobu 10 minut. Spojení řetězců takto vzniklých kopolymerů bylo potom provedeno přidáním 0,51 dílu hmotnostního epoxidovaného sojového oleje, přičemž reakce byla prováděna při teplotě 80 °C po dobu 15 minut.

Takto získané kopolymery byly potom zpracovávány kyselinou podle uvedeného vynálezu, přičemž v tomto případě bylo použito kyseliny oktylthiopropionové v množství odpovídajícímu 0,52 dílu hmotnostního. Zpracovávání bylo prováděno při teplotě 80 °C po dobu 15 minut.

K tomuto roztoku bylo potom přidáno 0,3 dílu látky BHT, což je 2,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylfenol, dále 0,2 dílu hmotnostního látky TNPP, což je tris-/p-nonylfenyl/fosforitan, a 0,3 dílu hmotnostního látky Irganox 1076, což je obchodní označení pro oktaedecylester kyseliny 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxybenzenpropanové, která byla použita jako antioxidační činidlo. Takto získaný roztok byl asi po 30 minutovém míchání dokonale bezbarvý. Takto vzniklý kopolymer styrenu a butadienu byl získán odstraněním těkavého rozpouštědla odpařením.

Takto získaná pryskyřice podle uvedeného vynálezu byla bezbarvá.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob odbarvení kopolymerů, které mají polymerní řetězce zakončené alkalickým kovem, a které se získají polymerací z rozpouštědla v přítomnosti katalyzátoru na bázi alkalického kovu, vyznačující se tím, že jako monomerů se použije přinejmenším jednoho vinylaromatického uhlovodíku a konjugovaného dienu, které se mohou polymerovat za vzniku blokového kopolymeru, přičemž při tomto postupu se zpracovává kopolymer karboxylovou kyselinou obecného vzorce I



ve kterém znamená X S, S-CH₂-S nebo /S-S/,

Y a R představují alkylové zbytky obsahující 1 až 16 atomů uhlíku, a
n je 1 nebo 2.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se tento kopolymer zpracovává kyselinou vybranou ze skupiny zahrnující kyselinu oktylthiopropionovou, kyselinu thiodipropionovou, kyselinu thiodiglykolovou, kyselinu methylen bis thiopropionovou a kyselinu methylen bis thiooctovou.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že uvedený konjugovaný dien je vybrán ze skupiny zahrnující 1,3-butadien, isopren a 2,3-dimethyl-1,3-butadien.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že uvedený vinylaromatický uhlovodík je vybrán ze skupiny zahrnující styren, alfa-methylstyren a vinyltoluen.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že konjugovaný dien a vinylaromatický uhlovodík jako monomery se polymerizují ve hmotnostním poměru v rozmezí od 1 : 99 do 85 : 15 za vzniku blokového kopolymeru.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že jako jediné monomery se použijí butadien a styren.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že karboxylová kyselina se použije v množství 0,02 až 2 hmotnostní díly na 100 hmotnostních dílů kopolymeru a ve výhodném provedení 0,1 až 0,5 hmotnostního dílu na 100 hmotnostních dílů polymeru.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se karboxylová kyselina přidá přímo do roztoku kopolymeru.