



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217211

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 13 04 81

(24) (PV 2783-81)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 279/04

(40) Zveřejněno 26 02 82

(45) Vydáno 15 03 85

(75)

Autor vynálezu

KONEČNÝ DUŠAN ing., KONEČNÁ VĚRA ing., VEČERKA FRANTIŠEK ing.,
TRNĚNÝ JAROMÍR ing., PETRŮ VLADIMÍR ing., KRALUPY NAD VLTAVOU

(54) Způsob výroby roubovaných kopolymerů

Způsob výroby roubovaných kopolymerů
typu ABS pryskyřic se zlepšenou relací
mezi tekutostí taveniny a houževnatostí
produktu, založený na vytvoření termo-
labilních iontových vazeb mezi funkčními
skupinami v elastomerní a sklovité fázi.

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

Roubované kopolyмеры typu ABS pryskyřic se připravují roubováním polymeru, který je za normální teploty ve sklovitém stavu a obvykle má teplotu skleného 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 emulzně suspenzní polymerace a získaný polymer je pak izolován, sušen a obvykle po přidavku vhodných aditiv expedován.

Příkladem emulzního postupu přípravy těchto polymerů je US patent 3 624 183 nebo NSR 1 960 409. Podle US 3 624 183 se připravuje kopolymer ABS roubováním směsi 40 až 55 hmot. dílů směsi styrenu nebo alfa-metylstyrenu 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-metylstyrenu se 40 až 20 hmot. díly akrylonitrilu. Podle NSR 1 960 409 se připravuje elastomerní latex emulzní kopolymerací butylakrylátu, akrylonitrilu a síťovacího monomeru, např. allylmetakrylátu, za přítomnosti 0,1 hmot. dílů persulfátu amonného a 1,8 hmot. dílů 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 kopolyмеры typu ABS pryskyřic připravují radikálovou emulzní kopolymerací směsí monomerů, jejichž polymerací vzniká polymer s teplotou skelnutí T_g vyšší než 80 °C za přítomnosti latexu elastomeru s teplotou skelnutí max. 20 °C tak, že se k iniciaci polymerace použije persulfátu v množství $1,85 \cdot 10^{-3}$ až $0,74 \cdot 10^{-2}$ mol na 100 g monomeru a po ukončení polymerace se funkční skupiny, zabudované do polymeru, převedou na termolabilní vazby přidávkou 0,1 až 5,0 hmot. dílů kysličníku, hydroxidu nebo soli polyvalentního kovu na 100 hmot. dílů polymeru.

Dávkování persulfátu do polymerační násady se obvykle provádí ve vodném roztoku, který může obsahovat též pufr, např. uhličitán sodný, jehož přítomnost zabraňuje autokatalitickému rozkladu persulfátu při skladování. Nejčastěji bývá používán persulfát draselný nebo amonný. V závislosti na teplotním režimu polymeračního procesu je v některých případech výhodné dávkování persulfátu v několika časově oddělených dávkách, případně kontinuálně během celého procesu. Uvedené alternativy jsou vhodné zejména při vyšších polymeračních teplotách a při kontinuálním nebo semikontinuálním uspořádáním procesu, kdy může při jednorázovém dávkování persulfátu snadno dojít k jeho předčasnému vyčerpání. Ostatní složky polymerační násady, jako monomery, emulgator, elektrolyt, redukční složky, regulátory molekulových hmotností, nebo síťovací činidla se při postupu podle vynálezu mohou dávkovat v množstvích srovnatelných s běžnými postupy. Při volbě poměru mezi monomerní a vodní fází je žádoucí přihlížet k tomu, že přítomný persulfát působí jako elektrolyt, tzn., že při jeho vysoké koncentraci ve vodní fázi může docházet k aglomeraci, případně i koagulaci latexových částic. Tyto jevy lze omezit (při zachování ostatních parametrů beze změny) zvýšením objemu vodní fáze, tj. zvýšením obsahu vody v násadě. Vytvoření termolabilních iontových vazeb mezi funkčními skupinami polymeru přidávkou 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, např. srážením latexu přidávkou soli polyvalentního kovu, případně za přítomnosti emulgátoru na bázi mýdel karboxylových kyselin. Jako polyvalentní kov jsou vhodné zejména Ca, Zn, Cd, Mg, Al, jejichž použití je běžné při vulkanizaci inomerů. Z hlediska účinku vynálezu je významné, že vytvořené termolabilní vazby jsou při zpracovatelských teplotách (200 až 270 °C) významně zeslabeny oproti teplotám při aplikaci výrobků z těchto polymerů.

Výhodou postupu podle vynálezu je zlepšení relace mezi tekutostí taveniny a houževnatostí finálního polymeru a často též zvýšení stability latexu při konstantním obsahu emulgátoru. Přítomnost vázaných sulfátových skupin, které se vytvářejí reakcí fragmentů persulfátu s monomery, přispívá ke zvýšení polaritu polymeru, což obvykle umožňuje snížení nákladů a často i zvýšení tepelné odolnosti při následující antistatické úpravě. Snížení obsahu emulgátoru v latexu při zachování jeho stability se příznivě projevuje též při demonomerizaci latexu.

P ř í k l a d 1

Do 15 l nerezového polymeračního reaktoru byly dávkovány následující složky (hmotnostní díly, 1 hmot. díl = 25 g)

číslo receptury	1	2	3	4	5
polybutadienový latex (sušina)	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
K ₂ S ₂ O ₈	0	0,1	0,8	1,5	0,1
azo-bis-isobutyronitril	0,05	0	0	0	0
K ₂ CO ₃	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
terc-dodecylmerkaptan	0,3	0,3	0,3	0,3	0,45
styren	75	75	75	75	75
akrylonitril	25	25	25	25	25
vodní fáze celkem	200	200	200	200	200
laurylsulfát sodný	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

Použitý polybutadienový latex s turbidimetricky stanovenou velikostí částic $D_t = 0,3 \mu\text{m}$ a sušinou 51,5 % byl ve všech recepturách totožný. Persulfát draselný byl dávkován ve formě vodného roztoku po vytemperování zbývajících složek v násadě na 60 °C. Po jedné hodině míchání násady za současné teploty na 60 °C bylo do latexu dávkováno dalších 0,4 hmot. dílů laurylsulfátu sodného. Po 5 h polymerace byla ve všech případech stanovena konverze monomerů, vyšší než 95 %. K latexům bylo dávkováno 0,3 hmot. dílů dietylhdroxyaminu, nezreagované monomery byly odehnány destilací s vodní párou a latexy byly skoagulovány roztokem chloridu vápenatého, který obsahoval 0,5 hmot. dílů CaCl₂ na 100 hmot. dílů polymeru. K vysušenému prášku bylo před granulací přidáno 0,3 hmot. dílů stearátu vápenatého a 0,2 hmot. dílů antioxidantu 2,6-diterc-butyl-4-metylfenolu. Z granulátu byly stanoveny následující charakteristiky získaného materiálu.

číslo receptury	1	2	3	4	5
vrubová houževnatost podle ČSN 64 0612 (kJ/m ²)	16	16	16	16	13
index tekutosti taveniny podle ČSN 64 0861 (g/10 min/220 °C)	5,4	5,4	7,1	8,5	8,4

Porovnáním nalezených hodnot houževnatosti a tekutosti taveniny pro receptury 3 a 4, které odpovídají postupu podle vynálezu s hodnotami nalezenými pro receptury 1 a 2, které odpovídají známému způsobu přípravy, je zřejmé, že postup podle vynálezu umožňuje dosažení vyšší tekutosti bez zhoršení houževnatosti polymeru. Receptura č. 5, která neodpovídala postupu podle vynálezu, dokládá, že zvýšení tekutosti taveniny běžným způsobem tj. zvýšení obsahu regulátoru molekulových hmotností v polymerační násadě, je spojené s poklesem houževnatosti polymeru.

P ř í k l a d 2

Ve stejném zařízení, jako v příkladu č. 1 byly připraveny pryskyřičné latexy podle následujících receptur (hmot. díly, 1 hmot. díl = 25 g)

číslo receptury	6	7	8
latex kopolymeru 2-ethylhexylakrylátu s etylen-glykoldimetakrylátem v hmot. poměru 98:2	18	18	18
$K_2S_2O_8$	0,1	0,8	0,1
K_2CO_3	0,4	0,4	0,4
terc.dodecylmerkaptan	0,05	0,05	0,2
vodní fáze celkem	250	250	250
styren	75	75	75
akrilonitril	25	25	25
dodecylbenzensulfonan sodný	0,3	0,3	0,3

Použitý elastomerní latex s turbidometricky stanovenou velikostí částic $D_t = 0,3 \mu m$ byl ve všech případech totožný. Persulfát byl dávkován do násoady, vytemperované na $80^\circ C$ ve formě vodného roztoku. Po 10 minutách od dávkování persulfátu bylo dávkováno dalších 0,3 hmot. díl dodecylbenzensulfonanu sodného. Po 3 hodinách polymerace při $80^\circ C$ byly k latexům dákovány 0,3 hmot. díly dietyhydroxylaminu, destilací s vodní parou odehnány nezreagované monomery a latexy zkoagulovány vodním roztokem síranu hlinitého, obsahujícího 0,5 % hmot. síranu hlinitého na sušinu latexu. K vysušenému prášku bylo před granulací přidáno 0,1 hmot. % 2,6-ditercbutyl-4-metylfenolu, 0,5 hmot. % ZnO a 2 hmot. % stearátu vápenatého. Z granulátu získaných polymerních pryskyřic byly stanoveny následující hodnoty tekutosti taveniny a houževnatosti polymeru.

číslo receptury	6	7	8
index tekutosti taveniny (g/10 min/220 °C) podle ČSN 64 0861	18	24	24
vrubová houževnatost podle ČSN 64 0612 (kJ/m ²)	9	9	7

Podobně jako u příkladu č. 1, je zřejmé, že u receptury č. 7, která odpovídá postupu podle vynálezu, bylo dosaženo příznivější relace mezi tekutostí taveniny a houževnatostí polymeru, než u receptur 6 a 8, které odpovídaly známým postupům.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy roubovaných kopolymerů typu ABS pryskyřic radikálovou emulzní kopolymerací směsí monomerů, jejichž polymerací vzniká polymer s teplotou skelnatění T_g vyšší než 80°C za přítomnosti latexu elastomeru s teplotou skelnatění max. 20°C , vyznačený tím, že se k iniciaci polymerace použije persulfátu v množství $1,85 \cdot 10^{-3}$ až $0,74 \cdot 10^{-2}$ mol na 100 g monomeru a po ukončení polymerace se funkční skupiny, zabudované do polymeru, převedou na termolabilní vazby, přidavkem 0,1 až 5,0 hmot. dílů kysličníku, hydroxidu nebo soli polyvalentního kovu na 100 hmot. dílů polymeru.

2. Způsob přípravy roubovaných kopolymerů podle bodu 1, vyznačený tím, že polyvalentním kovem je vápník, zinek, hořčík nebo hliník.