

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

81300

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.06.1970 (P. 141278)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1975

Kl. 39b³, 1/09

MKP C08d 1/09

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Patentowy Biuro

Twórcy wynalazku: Stanisław Gibiński, Bogdan Krajewski, Erwin Krótki,
Jerzy Sachajdak, Józef Ślósarczyk

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób wytwarzania lateksów szczególnie wzmocnionych o wysokiej zawartości suchej masy

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania lateksów szczególnie wzmocnionych o wysokiej zawartości suchej masy i niskiej lepkości.

Uzyskanie lateksu o niskiej lepkości i wysokiej zawartości suchej masy możliwe jest tylko w przypadku, gdy średnica cząstek zdyspergowanego polimeru jest odpowiednio wysoka i wynosi co najmniej 15000 Å. Dla potrzeb przetwórstwa wymaga się, aby lateks zawierał 60–75% suchej masy, a jego lepkość nie przekraczała 1000 cP.

Znane sposoby wytwarzania lateksu o wysokiej zawartości suchej masy polegają na polimeryzacji, aglomeracji oraz zatażaniu lateksu. Proces polimeryzacji prowadzi się w emulsji wodnej z zastosowaniem znanych środków inicjujących. Po osiągnięciu 60% konwersji monomerów, polimeryzację przerywa się przez dodatek środka stopującego a nieprzereagowane monomery oddestylowuje się, po czym lateks o średnicy cząstek około 700 Å poddaje się aglomeracji do uzyskania średnicy cząstek co najmniej 1700 Å i zataża się do około 60% suchej masy. Sposoby te różnią się jedynie metodami aglomeracji. Celem zwiększenia średnicy cząstek stosuje się czynniki chemiczne, termiczne lub mechaniczne, które naruszając równowagę cząstek w emulsji, powodują ich aglomerację.

Otrzymane wymienionymi metodami lateksy posiadają następujące własności:

wielkość cząstek	– około 2000 Å
lepkość	– 50–400 cP
zawartość suchej masy	– do 75%

W procesach tych do aglomeracji stosuje się lateks o niskiej zawartości związanego styrenu. W przypadku stosowania lateksów o wyższej zawartości związanego styrenu, występuje zjawisko koagulacji a wytrącony koagulat pogarsza jakość produktu i utrudnia prowadzenie procesu technologicznego. Celem poprawienia własności mechanicznych gotowych wyrobów, korzystne jest stosowanie lateksu o podwyższonej zawartości związanego styrenu. Czyniono próby wytwarzania takich lateksów przez polimeryzację monomerów z niedomiarem emulgatora lub wprowadzanie do środowiska reakcji związków chemicznych powodujących aglomerację cząstek powstającego lateksu. Sposoby te jednak dawały produkt o dużej zawartości zanieczyszczeń, czemu towarzyszyło również odkładanie się dużej ilości koagulum na ściankach aparatów.

Celem wynalazku jest otrzymanie lateksu wzmocnionego o wysokiej zawartości suchej masy, niskiej lepkości i wysokiej zawartości styrenu związanego, nadającego się do produkcji wyrobów o dobrych własnościach fizyko-mechanicznych. Dla uzyskania tego celu opracowano sposób będący przedmiotem niniejszego wynalazku.

Sposób według wynalazku polega na wstępnej polimeryzacji mieszaniny monomerów w emulcji wodnej do uzyskania około 50% konwersji. Uzyskaną dyspersję lub jej część, zawierającą nieprzereagowane monomery poddaje się aglomeracji mechanicznej lub termicznej. W przypadku aglomeracji termicznej wykorzystuje się ciepło parowania cieczy niskowrzących na przykład nieprzereagowanego butadienu, amoniaku lub innych. Następnie prowadzi się dalszą polimeryzację szczepioną na zaglomerowanej dyspersji, uzupełniając w razie potrzeby monomery. W wyniku procesu szczepienia uzyskuje się lateks zawierający dyspersję polimeru wzmocnionego dającego wyroby o polepszonych własnościach fizyko-mechanicznych. Z kolei odgazowuje się nieprzereagowane monomery i zatęża dyspersję znanym sposobem do pożądanej koncentracji. Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że nie prowadzi się polimeryzacji szczepionej, lecz zaglomerowaną dyspersję odgazowuje od nieprzereagowanych monomerów i poddaje procesowi zatężania.

W sposobie według wynalazku czynnikiem wzmacniającym jest dyspersja wodna polimeru lub kopolimeru styrenu, zawierająca od 10–90%, korzystnie około 50% nieprzereagowanego monomeru. Sposób według wynalazku umożliwia otrzymanie lateksu przydatnego do wytwarzania wyrobów komórkowych o pożądanych własnościach fizyko-mechanicznych, co uzyskuje się przez zmianę ilości styrenu związanego lub innych monomerów wzmacniających jak np. metakrylan metylu i inne. Sposób ten umożliwia uzyskanie lateksu o zawartości suchej masy do 75% zarówno bezpośrednio w polimeryzacji, jak również w wyniku stosowania dodatkowego zatężania.

P r z y k ł a d I. Do autoklawu o pojemności 80 l zaopatrzonego w mieszadło, płaszcz do chłodzenia lub ogrzewania wprowadza się 30 kg wody zawierającej 4 kg oleinianu potasu; 0,024 kg nadsiarczanu potasu; 0,016 kg chlorku potasu; 0,022 kg wersenianu oraz 4 kg butadienu, 16 kg styrenu; 0,024 kg merkaptanu dodecylowego, pH fazy wodnej reguluje się za pomocą wodorotlenku potasu lub sodu. Proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze 50°C do uzyskania 20–23% suchej masy tj. do około 50% przereagowania monomerów. Następnie zawartość autoklawu schładza się do temperatury około 2°C i uzupełnia potrzebną ilością butadienu. Otrzymaną dyspersję poddaje się procesowi aglomeracji termicznej w następujący sposób:

Otrzymaną dyspersję żywicy wysokostyrenowej zmieszaną z butadienem rozpyla się do przestrzeni o niższym ciśnieniu co najmniej o 1 atn. Zamrożoną dyspersję roztopia się, oznacza w niej stężenie butadienu i wprowadza ponownie do autoklawu. Do autoklawu dodaje się 4 kg wody zawierającej 0,09 kg nadsiarczanu potasu, 3,5 kg oleinianu potasu i 0,025 kg merkaptanu dodecylowego oraz 40 kg butadienu, po czym całość podgrzewa się do temperatury 50°C i w tej temperaturze przy ciągłym mieszaniu prowadzi się polimeryzację szczepioną przez około 15 godzin do uzyskania ponad 50% zawartości suchej masy. Po tym okresie odpędza się nieprzereagowane monomery uzyskując lateks o następujących własnościach:

zawartość suchej masy	– 62–65%
lepkość lateksu	– 350 cP
wielkość cząstek w dyspersji	– 2400 Å

Wyroby wytwarzane z tych lateksów wykazują korzystne własności fizyko-mechaniczne, zależne między innymi od zawartości związanego w kopolimerze styrenu.

P r z y k ł a d II. Do autoklawu jak w przykładzie I wprowadzono po 50 kg mieszaniny o składzie podanym w tablicy I.

T a b l i c a I (składniki w częściach wagowych)

Składnik	A	B	C	D	E	F
Butadien	20	20	—	—	70	70
Styren	80	80	100	100	30	30
Woda	150	150	150	150	150	150
Oleinian potasowy	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Nadsiarczan potasowy	0,3	—	0,3	—	0,3	—
Wodoronadtlenek terpenowy	—	0,05	—	0,05	—	0,05
Siarczan żelazawy	—	0,017	—	0,017	—	0,017
Wersenian sodowy	—	0,03	—	0,03	—	0,03
Rongalit	—	0,3	—	0,3	—	0,3
Merkaptan dodecylowy	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Chlorek potasowy	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Następnie przeprowadzono proces polimeryzacji przy pH 10 stosując dla mieszanin A, C, E temperaturę 50°C, a dla mieszanin B, D, F temperaturę 5°C. W mieszaninach A, B, C, D, E, F po osiągnięciu 22% suchej masy obniżono temperaturę do około 2°C, każdy z otrzymanych lateksów zadano stoperem polimeryzacji i podzielono na dwie części, po czym z jednej części odpędzono nieprzereagowane monomery a z drugiej części monomerów nie odpędzono. Otrzymane lateksy o pH 9,2–10,2 i wielkości cząstek 700–800 Å poddano aglomeracji mechanicznej lub termicznej, uzupełniając przedtem zawartość mydła do 5 części wagowych licząc na polimer. Aglomerację mechaniczną prowadzono w dyszy stosując różnicę ciśnień 250 atn, aglomerację termiczną prowadzono przez obniżenie temperatury do –15°C drogą odparowania butadienu.

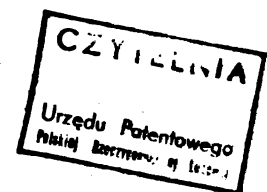
Wyniki prób aglomeracji lateksów pozbawionych monomerów zawiera tablica II a lateksów aglomerowanych razem z nieodpędzonymi monomerami zawiera tablica III.

Tablica II

Lateks z próby	Wynik
A + E 1 : 1	około 50% koagulum, średnica cząstek 1700 Å
E + F	koagulum brak
C + E i D + F 1 : 1	około 50% koagulum
C i D oraz A + D	koaguluje praktycznie ilościowo

Tablica III

Lateks z próby	Wynik
A, B, C, D, E, F	aglomeruje do średnicy cząstek ponad 2000 Å koagulum brak
A + E 1 : 1	aglomeruje do średnicy cząstek ponad 2000 Å koagulum brak
D + F 1 : 1	jak wyżej
C + E 0,5 : 1	jak wyżej



Skoaglomerowane w różnych stosunkach mieszaniny według tabeli nr 3 poddano oddestylowaniu nieprzereagowanych monomerów i zatężaniu przez odparowanie wody. We wszystkich przypadkach uzyskano lateksy o zawartości suchej pozostałości powyżej 60%, średnicy cząstek powyżej 1700 Å i lepkości do 270 cP.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania lateksów szczególnie wzmocnionych o wysokiej zawartości suchej masy, znamienny tym, że uzyskane z polimeryzacji dyspersje wodne polimerów z nieprzereagowanymi monomerami poddaje się aglomeracji termicznej lub mechanicznej, po czym ewentualnie uzupełnia się monomery i prowadzi dalszy proces polimeryzacji szczepionej, a następnie uzyskany lateks zatęża się dożądanego stopnia zawartości suchej masy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że czynnikiem wzmacniającym jest dyspersja wodna polimeru lub kopolimeru styrenu zawierająca 10–90% nieprzereagowanego monomeru.