



ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202844

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 04 12 78
(21) (PV 7990-78)

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 03 82

(51) Int. Cl.³
C 09 D 3/74

(75)
Autor vynálezu

KUDRNA STANISLAV ing. CSc., PARDUBICE, DOSTRAŠIL RADIM RNDr., PRAHA,
MELTROVÁ BOŽENA a POLÁČEK KAREL, PARDUBICE

(54) Způsob výroby alkoholických roztoků nízkomolekulárních filmotvorných kopolymerů

Vynález se týká způsobu výroby alkoholických roztoků nízkomolekulárních filmotvorných kopolymerů, vzniklých kopolymerací arylethylenických monomerů a α , β — ethylenicky nenasycených kyselin.

Laky na bázi kopolymerů arylethylenických monomerů, například styrenu a α , β — ethylenicky nenasycených kyselin nebo jejich anhydridů, případně monoalkylesterů, například maleinanhydridu nebo monomethylmaleátu se používají v různé formě v některých průmyslových odvětvích jako pomocné textilní přípravky, anti-statika, přísady do paliv, jako emulgátory olejů či jako přísada do tiskových barev. Čírost, světelná a tepelná stabilita filmů, vytvořených z těchto kopolymerů je výhodně odlišuje od jiných laků, majících převážně sklon ke žloutnutí. Proto jejich použití v polygrafickém průmyslu jako ochranných a povrchových laků by bylo perspektivní. Dosud však nesplňovaly speciální požadavky, k nimž patří především rozpustnost v netoxickém, lehce odpařivém rozpouštědle a nízká molekulární hmotnost, umožňující pracovat s vysoce koncentrovanými laky při nejnižší možné konsistenci a při zachování dobrých filmotvorných vlastností. Nakonec je vyžadována i možnost plastifikace, která u dosud známých forem těchto kopolymerů není dostatečně efektivní pro jejich nenasátenlivost s jinými polymery a plastifikátory.

Kopolymery styrenu s maleinanhydridem se připravují metodou roztokové kopolymerace v přítomnosti vhodného iniciátoru, například dibenzoylperoxidu. Jako rozpouštědla se používá acetonu, ethylacetátu, acetanhydridu, methyl-ethylketonu, benzenu, toluenu cyklohexanonu a jiných. Ve všech případech vznikající kopolymer je nerozpustný v alkoholech a naopak alkoholy se používá k jeho separaci vysrážením.

Synthesa kopolymeru v prostředí alkoholu vede k tvorbě nízkomolekulárních produktů nefilmotvorných, v důsledku specifické interakce maleinanhydridu s alkoholy při tvorbě volných radikálů.

Průměrná molekulární hmotnost kopolymerů, připravených v uvedených rozpouštědlech, je vysoká a pohybuje se v rozmezí 40 000 až 250 000. Pro dosažení nižších molekulárních hmotností je třeba použít až několikanásobku množství iniciátoru, neboť průměrná molekulární hmotnost kopolymeru je nepřímo úměrná 2. mocnině koncentrace iniciátoru. Jinou možností je využití přenosu řetězce přidáním dialkylanilinu nebo rozpouštědel, jako 4 - methoxy - 4 - methylpentanon - 2,3 — triethanolaminu. Polymerace se provádí při vysokých teplotách okolo 100 °C a výše. I takto vzniklé produkty jsou nerozpustné v alkoholech a mají omezené filmotvorné vlastnosti.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby alkoholických roztoků nízkomolekulárních filamentárních kopolymerů podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se kopolymeruje 10 až 40 hmotnostních dílů směsi a) arylolethylénického monomeru ze skupiny zahrnující styren a α -methylstyren s b) α , β -ethylenicky nenasycenou kyselinu, nebo jejím anhydridem ze skupiny zahrnující maleinanhydrid a kyselinu itakonovou v molárním poměru a) : b) 1:1 až 1,5:1 ve směsi 60 až 90 hmotnostních dílů alifatického ketonu a alifatického nasyceného či nenasyceného alkoholu o hmotnostním poměru ketonu k alkoholu 60:40 až 95:5 za přítomnosti 0,05 až 0,6 hmotnostních dílů radikálového iniciátoru za varu směsi a po skončení kopolymerace se za současně destilace použitých rozpouštědel přidává 65 až 100 hmotnostních dílů monofunkčního alkoholu až do úplného rozpouštění kopolymeru.

Dále může být postupováno ještě tak, že se ke 100 hmotnostním dílům získaného alkoholického roztoku kopolymeru dodatečně přidá za teploty 60 °C až 75 °C celkem 20 až 45 hmotnostních dílů polyvinylacetátu a 60 až 130 hmotnostních dílů ethylalkoholu.

Vlastní postup se skládá ze dvou technologických operací. V první operaci se připraví kopolymer, například styrenu s maleinanhydridem ve směsi acetonu a ethylalkoholu v poměru 80:20 hmotnostně, za přítomnosti iniciátoru. Kopolymerace probíhá 6 hodin za varu směsi. Zvolená směs rozpouštědel umožňuje regulaci průměrné molekulární hmotnosti v širokém rozmezí v závislosti na obsahu ethylalkoholu. Současně je tento poměr rozpouštědel ve směsi výhodný tím, že se blíží složení směsi rozpouštědel, která se zpětně získává ve druhém stádiu výroby při oddestilování výchozích rozpouštědel. Zpětně získaná rozpouštědlová směs se může ihned zpětně použít pro nasazení další várky kopolymeru, po případné drobné úpravě složení.

V druhé operaci se destiluje z roztoku směs acetonu s ethylalkoholem za současného přidávání stejného množství alkoholu. Po oddestilování původně nasazeného množství acetonu s alkoholem a přidání potřebného množství ethylalkoholu získáme alkoholický roztok kopolymeru s molekulární hmotností menší než 10 000. V první fázi přidávání ethylalkoholu se vytváří jemný zákal a sraženina, která se však velmi brzy rozpustí.

Ze získaného roztoku připravený nátěr na papír nebo samonosný film je kvalitní a mechanicky pevný.

Tímto postupem připravený alkoholický lak umožňuje kromě toho i výbornou mísitelnost kopolymeru s polyvinylacetátem, který se chová v této směsi jako vysokomolekulární plastifikátor. Jeho přírůstek v množství 20 až 45 hmotnostních % od množství suchého kopolymeru umožňuje význačný plastifikační efekt a odstraňuje nadměrnou křehkost polymerního filmu, typickou pro styren a jeho kopolymery. Směs obou polymerů je zcela homogenní a tvoří jedinou fázi.

Při praktickém provedení je z technologického i ekonomického hlediska zvláště výhodná jednoduchá regulace molekulární hmotnosti kopolymeru a možnost přímé cirkulace acetono-alkoholické směsi mezi dvěma operacemi bez nutnosti jejího rozdělení. Při další operaci se jako rozpouštědla použije oddestilované směsi, jejíž složení se pouze upraví přidáním potřebného množství acetonu.

Postup přípravy podle vynálezu je podrobněji osvětlen v příkladech provedení.

Příklady provedení

Příklad 1

Do reaktoru se předsadí 440 kg acetonu, 110 kg ethylalkoholu, 115 kg styrenu a 105 kg maleinanhydridu a dokonale se rozmíchá do rozpouštění všech složek směsi. Pak se směs zahřeje na 40 °C a přidá se 10 kg acetonu a 3,5 kg azo-N, N'-bis-isobutyronitrilu a teplota se postupně zvyšuje až do bodu varu roztoku. Za těchto podmínek se polymeruje 6 hodin pod zpětným chladičem.

Do odměrky se připraví 600 kg ethylalkoholu. Chladič se připojí ze zpětného na sestupný a z roztoku kopolymeru se destiluje směs acetonu a ethylalkoholu. Její složení se udržuje v rozmezí 75:25 až 80:20 hmotnostních dílů. Současně se z odměrky pozvolna přidává do reaktoru čistý ethylalkohol tak, aby nepotlačil var směsi a aby objem směsi v reaktoru zůstal přibližně konstantní.

Zpočátku se tvoří jemný zákal a bílá klkovitá sedlina, která se však rychle rozpustí a roztok zůstane již čirý.

Po oddestilování 550 kg směsi rozpouštědel a přidání celé dávky ethylalkoholu se směs ochladí.

Vzniklý lak má koncentraci cca 30 % hmotnostních a konsistenci 10 až 20 s při 20 °C, měřeno výtakovým pohárkem s tryskou Ø 4 mm.

Příklad 2

Připraví se lak postupem dle příkladu 1. Po skončeném dávkování se však směs neochladí. Za teploty 65 až 70 °C se přidá 110 kg granulovaného polyvinylacetátu a nechá se rozplavit v roztoku kopolymeru. Nakonec se přidá 250 kg ethylalkoholu a míchá se do úplné homogenizace směsi.

Vzniklý plastifikovaný lak má koncentraci cca 30 % hmotnostních a konsistenci 15 až 25 s při 20 °C. Nános laku po vyschnutí tvoří vysoce lesklý čirý film, charakterizovaný vysokou mechanickou pevností a význačnou pružností a ohebností.

Příklad 3

Do reaktoru se předloží 522 kg acetonu, 28 kg propylalkoholu, 115 kg styrenu a 95 kg maleinanhydridu a rozmíchá se do úplného rozpouštění všech složek. Pak se obsah reaktoru zahřeje na 40 °C a přidá se směs 10 kg acetonu a 5 kg dibenzoylperoxidu. Dále se teplota zvýší až do varu směsi 63 ° až 65 °C a polymeruje se v průběhu šesti hodin.

Do odměrky se připraví 600 kg ethylalkoholu a chladič se přepojí ze zpětného na sestupný. Z roztoku kopolymeru se destiluje směs acetonu a alkoholu, která se jímá, za současného přidávání ethylalkoholu. Po oddestilování 550 kg rozpouštědel z roztoku a přidání celé dávky ethylalkoholu vznikne cca 30 % lak s konsistencí 160 až 300 s při 20 °C.

Bez ochlazení se přidá 75 kg granulovaného polyvinylacetátu a 175 kg ethylalkoholu. Připravený lak má po dokonalém rozmíchání koncentraci cca 30 % hmotnostních a konsistenci 80 až 120 s při 20 °C. Vytváří lesklý a pevný film.

Příklad 4

Do reaktoru se předloží 330 kg methylethylketonu, 220 kg methylalkoholu, 100 kg α -methylstyrenu a 85 kg kyseliny itakonové a míchá se do úplného rozpuštění směsi. Pak se po zahřátí na 40 °C přidá 10 kg acetonu a 2 kg azo-N, N'-bis-izobutyronitrilu a teplota se zvýší do bodu varu směsi. Polymeruje se za varu pod zpětným chladičem 8 hodin.

Do odměrky se připraví 820 kg ethylalkoholu a chladič se připraví jako sestupný. Z roztoku se destiluje a jímá směs rozpouštědel spolu s částí přidávaného ethylalkoholu, za současného postupného přidávání posledního.

Po oddestilování 650 kg směsi rozpouštědel a přidání celé dávky ethylalkoholu se roztok ochladí.

Vzniklý lak má hmotnostní koncentraci cca 20 % a konsistenci 2 až 3 s při 20 °C. Po kontrolním odpaření na koncentraci 30 % je konsistence 6 až 8 s při 20 °C.

Lak vytváří film poměrně křehký a se sníženou mechanickou pevností.

Příklad 5

Do reaktoru se předradí 440 kg rekuperátu získaného z várky dle příkladu 1, 110 kg acetonu, 115 kg styrenu a 105 kg maleinanhydridu a dokonale se rozmíchá do úplného rozpuštění směsi. Pak se zahřeje do 40 °C a přidá se 10 kg acetonu a 3,5 kg azo-N, N'-bis-izobutyronitrilu. Teplota směsi se zvýší do bodu varu a polymeruje se pod zpětným chladičem 6 hodin.

Do odměrky se připraví 600 kg ethylalkoholu. Chladič se po skončení polymerace přepojí ze zpětného na sestupný a z roztoku kopolymeru se destiluje směs o složení cca 75 % acetonu a 25 % ethylalkoholu. Současně se zvolna přidává do reaktoru ethylalkohol z odměrky až do úplného vytěsnění původních rozpouštědel. Po rozpuštění lehké sraženiny vznikne čirý roztok laku o koncentraci cca 30 % hmotnostních a konsistence 10 až 20 s při 20 °C.

Do hotového roztoku kopolymeru se při teplotě 65 až 70 °C přidá 140 kg polyvinylacetátu a 320 kg ethylalkoholu a rozmíchá se do úplného rozpuštění.

Vzniklý lak po nanesení na papír a vysušení dává vysoce lesklý, čirý a bezbarvý film s vysokou mechanickou pevností, význačnou elastičností a ohebností a značnou tepelnou odolností.

Příklad 6

Do reaktoru se předsadí 460 kg acetonu, 100 kg metylalkoholu, 120 kg styrenu a 108 kg maleinanhydridu a dokonale se rozmíchá do rozpuštění všech složek směsi. Pak se obsah reaktoru zahřeje na 40 °C a přidá se 10 kg metylalkoholu a 3 kg dibenzoylperoxidu a teplota se postupně zvyšuje až do bodu varu směsi. Za těchto podmínek se polymeruje 8 hodin pod zpětným chladičem.

Do odměrky se připraví 550 kg metylalkoholu. Chladič se přepojí ze zpětného na sestupný a z roztoku se destiluje azeotrop acetonu a metylalkoholu. Současně se z odměrky přidává do reaktoru čistý metylalkohol tak, aby se nepotlačil var směsi a aby objem směsi v reaktoru zůstal přibližně stejný.

Zpočátku se vytvoří zákal, který však rychle mizí a roztok již zůstává čirý.

Po oddestilování 510 kg rozpouštědel a přidání celé dávky metylalkoholu se směs ochladí. Vzniklý lak má koncentraci cca 32 % hmotnostních a konsistenci 30–45 s při 20 °C, měřeno výtokovým pohárkem s tryskou o průměru 4 mm.

Příklad 7

Do reaktoru se předradí 350 kg acetonu, 100 kg allylalkoholu, 80 kg styrenu a 76 kg maleinanhydridu a míchá se do úplného rozpuštění směsi. Pak se po zahřátí na 45 °C přidá 8 kg acetonu a 2 kg azo-N, N'-bis-izobutyronitrilu a teplota se zvýší do bodu varu směsi. Polymeruje se za varu pod zpětným chladičem 6 hodin.

Do odměrky se připraví 200 kg allylalkoholu a chladič se upraví na sestupný. Ke směsi v reaktoru se přidají 2 kg pyrokatechinu a zahájí se destilace acetonu za současného postupného přidávání allylalkoholu takovou rychlostí, aby se objem směsi v kotli udržoval konstantní.

Po oddestilování 400 kg rozpouštědel vznikne čirý roztok laku o velmi vysoké konzistenci (do 20 Pa. s), který je vhodný k vytváření reaktivních nátěrů, schopných síťování.

Pro některé účely je vhodné z laku vysrážet kopolymer vodou a po odfiltrování rozpustit v nížeuvrovněném alkoholu, například metyl- nebo etylalkoholu. I takový lak je po nanesení a usušení reaktivní, neboť obsahuje nenasycené dvojnásobné vazby.

Z filtrátu se destilací získá azeotrop allylalkoholu s vodou, který se dodatečně odvodní potaší a použije zpětně pro kopolymeraci a esterifikaci.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby alkoholických roztoků nízkomolekulárních filmotvorných kopolymerů vyznačující se tím, že se kopolymeruje 10 až 40 hmotnostních dílů a) arylothylenického monomeru ze skupiny zahrnující styren a α -metylstyren s b) α , β -ethylenicky nenasyacenou kyselinou, nebo jejím anhydridem ze skupiny zahrnující maleinanhydrid s kyselinou itakonovou v molárním poměru a) : b) 1:1 až 1,5:1 ve směsi 60 až 90 hmotnostních dílů alifatického ketonu a alifatického nasyceného či nenasyčeného alkoholu o hmotnostním poměru ketonu k alkoholu 60:40 až 95:5 za přítom-

nosti 0,05 až 0,6 hmotnostních dílů radikálového iniciátoru za varu směsi a po skončení kopolymerace se za současně destilace použitých rozpouštědel přidává 65 až 100 hmotnostních dílů monofunkčního alkoholu až do úplného rozpuštění kopolymeru.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se ke 100 hmotnostním dílům získaného alkoholického roztoku kopolymeru dodatečně přidá za teploty 60 °C až 75 °C 20 až 45 hmotnostních dílů polyvinylacetátu a 60 až 130 hmotnostních dílů etylalkoholu.