



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219440
(11) (B1)

[51] Int. Cl.³
C 08 F 279/02

(22) Přihlášeno 19 08 81
(21) [PV 6199-81]

(40) Zveřejněno 28 05 82

(45) Vydáno 15 08 85

[75]
Autor vynálezu

KONEČNÝ DUŠAN ing., KONEČNÁ VĚRA ing., TRNĚNÝ JAROMÍR ing.,
ČIHÁK PAVEL prom. chem., ŠVARC JOSEF ing., PAVLÍČEK JIŘÍ ing.,
PETRŮ VLADIMÍR ing., PROKOPEC LADISLAV ing., KRALUPY nad Vltavou

[54] Způsob výroby polymeru typu ABS pryskyřic

1

2

Způsob výroby ABS polymeru emulzní polymerací dinylových monomerů za přítomnosti elastomerního latexu, při němž se za účelem zvýšení výsledného lesku polymeru dávkuje 30 až 65 % elastomerního latexu na začátku polymerace a zbývajících 70 až 35 % elastomerního latexu po zpolymerování 30 až 70 % monomeru.

Vynález se týká výroby polymerů typu ABS pryskyřic emulzní polymerací.

Jako kopolymery ABS jsou obvykle označovány směsi 5 až 50 % hmot. elastomerního polybutadienu, resp. jeho kopolymeru se styrenem nebo akrylonitrilem, se sklovitým kopolymerem styren akrylonitril nebo styren-alfametylstyrenakrylonitril.

V širším pojetí jsou do polymerů typu ABS pryskyřic zahrnovány též obdobné materiály, v nichž je vázaný butadien v elastomeru nahrazen alkylakrylátem se dvěma až osmi uhlíkovými atomy v alkylu, případně v jejichž sklovité složce je akrylonitril zčásti nebo zcela nahrazen metylmetakrylátem. Tyto směsi mohou mít v závislosti na způsobu přípravy různou morfologii; část sklovitého polymeru je obvykle chemicky vázána na elastomerní polymer a většina sklovitého polymeru obvykle tvoří kontinuální fázi, v níž je elastomerní složka dispergována. Menší část sklovitého polymeru tvoří někdy sekundární disperzi v elastomerních částicích. ABS polymery je možno připravovat mechanických směšováním elastomerní a sklovité složky, blokovou nebo roztokovou polymerací, emulzní polymerací, suspenzní polymerací, nebo emulzně-suspenzní polymerací.

Příkladem emulzního postupu přípravy těchto polymerů je USA patent 3 624 183 nebo NSR 1 960 409. Podle USA 3 624 183 se připravuje kopolymer ABS roubováním směsí 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.

Při řadě praktických aplikací polymerů typu ABS pryskyřic je žádoucí, aby výsledný výrobek získaný po vychladnutí taveniny polymeru, vykazoval vysoký lesk. Je známo, že zvýšení lesku výsledného výrobku lze dosáhnout snížením obsahu elastomerní složky ve výchozí pryskyřici; zároveň však dochází ke snížení houževnatosti výsledného materiálu. Obdobně je možno v některých případech zvýšit lesk na úkor houževnatosti snížením velikosti elastomerních částic nebo použitím elastomeru se zvýšeným obsahem vázaného styrenu nebo akrylonitrilu. Tento nedostatek známých způsobů odstraňuje postup podle vynálezu.

Podle vynálezu se polymery typu ABS pryskyřic vyrábějí emulzní polymerací směsí vinylových polymerů za přítomnosti latexu elastomeru tak, že 30 až 65 hmot. % použitého elastomeru je přítomno v reakční směsi po celou dobu polymerace, zbývající množství elastomeru se do reakční směsi dávkuje mezi polymerováním 30 až 70 hmot. proc. monomerů z jejich celkového množství, dávkovaného do reakční směsi za celou dobu polymerace, přičemž se monomerní směs do polymeračního systému dávkuje buď jednorázově, nebo ve více dávkách a celková konverze monomerů na konci polymerace je alespoň 90 % hmot. Monomerní směs je možno s výhodou dávkovat ve dvou dávkách tak, že první část monomerní směsi se dávkuje před začátkem polymerace, druhá část monomerní směsi se dávkuje s druhou částí elastomeru po zpolymerování alespoň 70 % hmot. monomerů, dávkovaných v první dávce a první dávka monomerů je 30 až 70 hmot. % z celkového množství monomerů, dávkovaných do reakční směsi. Elastomer dávkovaný na začátku polymerace, může být s výhodou ve formě latexu s velikostí částic 40 až 200 nm a zbývající elastomer, dávkovaný po zpolymerování 30 až 70 hmot. % monomeru, může být s výhodou ve formě latexu s velikostí částic 200 až 600 nm.

Jako výchozí elastomerní latexy jsou použitelné zejména latexy polybutadienu a jeho elastomerních kopolymerů se styrenem a akrylonitrilem, které mohou být případně modifikovány přítomností karboxylových skupin, vázaných na polymer. Za předpokladu zachování elastomerního charakteru polymeru může být butadien zčásti nebo zcela nahrazen jiným dienovým monomerm, zejména isoprenem nebo chloroprenem, případně alkylakrylátem s dvěma až osmi atomy uhlíku v alkylu.

Elastomer dávkovaný na začátku polymerace, může být s výhodou kopolymer butadienu s akrylonitrilem s velikostí částic 40 až 200 nm. Velikostí částic je ve smyslu tohoto vynálezu míněna turbidimetricky stanovená hodnota průměrná velikosti průměru latexových částic D_t (stanovení při vlnové délce 489 nm). Dávkování monomerní směsi může být prováděno přetržitým i kontinuálním způsobem. Složení monomerní směsi, používané iniciační a emulgační systémy a zpracování latexu při polymeraci se při aplikaci postupu podle vynálezu neliší od běžně používaných postupů pro přípravu polymerů typu ABS pryskyřic.

Výhodou postupu podle vynálezu je zvýšení dosažitelné úrovně lesku polymeru při zachování dobré houževnatosti, případně zvýšení houževnatosti při zachování původní úrovně lesku. V některých případech umožňuje postup podle vynálezu též zlepšení ekonomických parametrů výrobního procesu.

Příklad 1

V 15litrovém polymeračním kotlíku byl připraven ABS latexy podle následujících

složka / číslo receptury	1
voda	200
polybutadienový latex s velikostí částic 270 nm (jako sušina)	15,0
dodecylbenzensulfonan sodný	0,3
etyléndiamintetraoctová kyselina	0,01
formaldehydsulfoxylát sodný	0,02
směs styren-akrylonitril ve hmotnostním poměru 75/25	85
terc.dodecylmerkaptan	0,374
K ₂ CO ₃	0,06

Všechny složky s výjimkou persulfátu byly do násady dávkovány před zahájením temperace, persulfát draselný byl dávkován po vytemperování násady na 343 K.

b) polymerační režim:

Po 40 min míchání při 343 K byl z reakční směsi, připravené podle receptury č. 2, odebrán vzorek na stanovení konverze a do reakční směsi bylo dávkováno 9,0 hmot. dílu původně použitého polybutadienového latexu (v sušině).

Konverze monomerů v době dávkování druhé části latexu polybutadienu byla stanovena z odebraného vzorku vázkově s výsledkem 35 %. Po 50 min míchání násady (od dávkování persulfátu) bylo ve všech recepturách dávkováno 0,5 hmot. dílu stearátu draselného a 5,5 hmot. dílu vody, u receptury č. 3 byl odebrán vzorek na stanovení konverze monomerů a dávkováno 9,0 hmot. dílu původně použitého polybu-

č. receptury	1
index tekutosti taveniny podle ČSN 64 0861 (g/10 min/220 °C)	22,0
vrubová houževnatost podle ČSN 64 0612 (kJ/m ²)	17,7
lesk podle ISO 2813 při úhlu dopadu 22,5° (%)	42

Srovnáním výsledků, získaných pro receptury 2 a 3, které odpovídají postupu podle vynálezu, s výsledky, získanými pro recepturu č. 1, která odpovídá známému způsobu, je zřejmé zvýšení úrovně lesku při zachování původních hodnot tekutosti a houževnatosti polymeru.

receptur (údaje ve hmot. dílech, 1 hmot. díl = 25 g):

a) do reaktoru byly dávkovány tyto složky:

	1	2	3
voda	200	200	200
polybutadienový latex s velikostí částic 270 nm (jako sušina)	15,0	6,0	6,0
dodecylbenzensulfonan sodný	0,3	0,3	0,15
etyléndiamintetraoctová kyselina	0,01	0,01	0,01
formaldehydsulfoxylát sodný	0,02	0,02	0,02
směs styren-akrylonitril ve hmotnostním poměru 75/25	85	85	40
terc.dodecylmerkaptan	0,374	0,374	0,184
K ₂ CO ₃	0,06	0,06	0,06

tadienového latexu, 45 hmot. dílů použité směsi styren-akrylonitril a 0,207 hmot. dílů terc.dodecylmerkaptanu.

Analýzou odebraného vzorku byla stanovena konverze první dávky monomerů 87 proc. Po 100 min temperace na 343 K (od přidání persulfátu) bylo do všech receptur dávkováno dalších 0,9 hmot. dílů stearátu draselného a 10 hmot. dílů vody. Po 160 min polymerace bylo do všech receptur dávkováno 0,06 hmot. dílů formaldehydsulfoxylátu sodného a 0,1 hmot. dílů dietyldihydroxyaminu a stanovena konverze s výsledkem 97, 96 a 97 % (pro receptury 1 až 3).

Latexy byly přefiltrovány přes silonovou sítku, vakuovou demonomerizací zbaveny nezreagovaných monomerů a vysráženy vodným roztokem chloridu vápenatého. Po vysušení a granulaci standardním způsobem byly u získaných polymerů stanoveny následující fyzikálně-mechanické charakteristiky:

	1	2	3
index tekutosti taveniny podle ČSN 64 0861 (g/10 min/220 °C)	22,0	23,1	22,7
vrubová houževnatost podle ČSN 64 0612 (kJ/m ²)	17,7	18,3	18,8
lesk podle ISO 2813 při úhlu dopadu 22,5° (%)	42	49	51

Příklad 2

Na stejném zařízení, jako v příkladu 1, byly připraveny latexy polymerů typu ABS pryskyřic podle následující receptury (údaje uvedeny ve hmot. dílech, 1 hmot. díl = 25 g)

a) do reaktoru byly dávkovány tyto složky:

složka / č. receptury	4	5	6
voda	200	200	200
latex kopolymeru butadien-akrylonitril z 10 hmot. % vázaného akrylonitrilu v polymeru a s velikostí částic 326 nm (jako sušina)	4,5		
latex kopolymeru butadien-akrylonitril s 10 hmot. % vázaného akrylonitrilu v polymeru a velikostí částic 110 nm (jako sušina)	5,5	5,5	
latex kopolymeru butadien-butylakrylát s 15 hmot. % vázaného akrylátu a velikostí částí 580 nm (jako sušina)			4,0
směs styren akrylonitril ve hmot. poměru 74/26	38	38	38
terc.dodecylmerkaptan	0,186	0,186	0,210
KHCO ₃	0,2	0,2	0,2
dodecylbenzensulfonan sodný	0,3	0,3	0,5

b) reakční směs byla vytemperována na 343 K. Při této teplotě bylo dávkováno 0,2 hmot. dílů K₂S₂O₈ do všech receptur. Po 90 min polymerace bylo do všech reakčních směsí dávkováno 0,5 hmot. dílů dodecylbenzensulfonanu sodného. Po 110 min bylo do receptur 5 a 6 dávkováno 4,5, resp. 5,5 hmot. dílů latexu (v sušině) kopolymeru butadien akrylonitril s velikostí částic 326 nm, který byl použit před tím u receptury č. 4 a 47 hmot. dílů monomerní směsi styren-akrylonitril-terc.dodecylmerkaptan ve hmotnostním poměru 64/26/0,49. Po 200 min polyma-

race byla teplota vsádky zvýšena na 383 K.

Po 220 min polymerace bylo do násady dávkováno 0,05 hmot. dílů dietylhydroxylaminu a 0,05 hmot. dílů formaldehydsulfoxylátu sodného. Stanovením obsahu volných monomerů byla ve všech případech nalezena konverze nad 97 %. U polymerů, které byly získány vysrážením demonomerizovaných latexů vodným roztokem CaCl₂, byly po jejich zpracování standardním způsobem nalezeny následující hodnoty fyzikálně-mechanických charakteristik.

č. receptury	4	5	6
index tekutosti taveniny podle ČSN 64 0861 (g/10 min/220 °C)	18,8	17,2	17,7
vrubová houževnatost podle ČSN 64 0612 (kJ/m ²)	22,4	23,2	21,6
lesk podle ISO 2813 při úhlu dopadu 22,5° (%)	45	58	54

Porovnáním hodnot pro receptury 5 a 6, které odpovídají postupu podle vynálezu, s hodnotami pro polymer, připravený podle receptury č. 4, která neodpovídá postupu

podle vynálezu, je opět patrný vzestup hodnot lesku při zachování houževnatosti na prakticky stejné úrovni.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby polymeru typu ABS pryskyřic emulzní polymerací směsi vinylových monomerů za přítomnosti latexu, elastomeru, vyznačený tím, že 30 až 65 hmot. proc. použitého elastomeru je přítomno v reakční směsi po celou dobu polymerace, zbývající množství elastomeru se do reakční směsi dávkuje mezi zpolymerováním 30 až 70 hmot. % monomerů z jejich celkového množství, dávkovaného do reakční směsi za celou dobu polymerace, přičemž se monomerní směs do polymeračního systému dávkuje buď jednorázově, nebo ve více dávkách a celková konverze monomerů na konci polymerace je alespoň 90 % hmot.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že monomerní směs se dávkuje ve dvou

dávkách tak, že první část monomerní směsi se dávkuje před začátkem polymerace, druhá část monomerní směsi se dávkuje s druhou částí elastomeru po zpolymerování alespoň 70 % hmot. monomerů, dávkovaných v první dávce a první dávka monomeru je 30 až 70 hmot. % z celkového množství monomerů, dávkovaných do reakční směsi.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že elastomer dávkovaný na začátku polymerace je ve formě latexu s velikostí částic 40 až 200 nm a zbývající elastomer, dávkovaný po zpolymerování 30 až 70 hmot. % monomerů, je ve formě latexu s velikostí částic 200 až 600 nm.