

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

66150

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁴, 19/18

Zgłoszono: 16.XII.1967 (P 124 136)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08f 19/18

Opublikowano: 15.VIII.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Karol Mitoraj, Jerzy Jaworski, Maksymilian Durak, Tadeusz Kuśnierz, Barbara Motysia, Emil Połaczarz, Stanisław Noworyta

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób otrzymywania żywicy akrylonitrylowo-butadienowo-styrenowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania żywicy akrylonitrylowo-butadienowo-styrenowej, zwanej w skrócie żywicą ABS, metodą blokowo-suspensyjną.

Większość dotychczas znanych sposobów otrzymywania żywicy ABS opiera się na emulsyjnej metodzie polimeryzacji odpowiednich monomerów. Metoda ta polega bądź to na oddzielnym sporządzeniu lateksów akrylonitrylowo-butadienowego i akrylonitrylowo-styrenowego i następnym ich mieszaniu, bądź też na prowadzeniu emulsyjnej kopolimeryzacji akrylonitrylu i styrenu w obecności lateksu polibutadienowego. Metoda ta jest elastyczna, pozwala na uzyskiwanie szerokiego asortymentu produktów ABS, o dobrych właściwościach użytkowych.

Wadą tej metody jest stosunkowo niska odporność żywicy ABS na warunki atmosferyczne. Jest to głównie wynikiem wysokiej zawartości dienowego składnika kauczukowego w żywicy, przekraczającej z reguły 25%. Ujemny wpływ na właściwości żywicy wywiera również niezupełnie usunięty przez przemywanie emulgator, stosowany w znacznych ilościach w procesie polimeryzacji emulsyjnej.

Znane są również sposoby otrzymywania żywicy ABS metodą polimeryzacji blokowej, blokowo-suspensyjnej lub suspensyjnej. Wspólną ich cechą jest wprowadzenie kauczuku do mieszaniny akrylonitrylu i styrenu i prowadzenie polimeryzacji tej

2

mieszaniny bez dodatku lub z dodatkiem inicjatorów polimeryzacji.

Równolegle z tworzeniem się kopolimeru akrylonitrylu i styrenu zachodzi wtedy szczepienie obu monomerów na cząsteczce kauczuku, prowadzące do powstania interpolimeru. Postępuje również reakcja sieciowania kauczuku, która w niekontrolowanych warunkach doprowadza bądź do powstania makrożelu, bądź też do wytworzenia nadmiernej dyspersji małych, silnie usieciowanych cząstek kauczuku. Zbyt małe cząstki rozproszonej fazy kauczukowej, na przykład poniżej 0,2 mikrona, o zbyt wysokim stopniu usieciowania, dają w wyniku terpolimer ABS o gorszej udarności. Z kolei, względnie duże cząstki, powyżej 15—20 mikronów wpływają na wzrost wskaźnika udarności, jednak gładkość powierzchni wyrobów z tego materiału ulega pogorszeniu. Istnieje zatem optymalny zakres wielkości cząstek kauczuku, niezbędny dla zapewnienia korzystnego zespołu cech żywicy.

Znane są sposoby, często bardzo skomplikowane, czy też wymagające specjalnych urządzeń, które mają zapewnić uzyskanie takiej optymalnej struktury żywicy ABS. Według jednego z tych sposobów, kopolimer akrylonitrylu ze styrenem, o określonym średnim ciężarze cząsteczkowym, rozpuszcza się w roztworze styrenu, akrylonitrylu i kauczuku. Następnie podgrzewa się całą mieszaninę do 105°C, a w dalszym etapie po dodaniu inicjatora, podgrzewa się do 130°C. Jest to jednak sposób dość uciąż-

liwy, wymaga bowiem oddzielnego sporządzania kopolimeru akrylonitrylowo-styrenowego i rozpuszczenia go w roztworze kauczuku w mieszaninie akrylonitrylu i styrenu. Roztwór ten ma stosunkowo wysoką lepkość i rozpuszczanie przebiega wolno. Dalsza polimeryzacja typu blokowego w temperaturze powyżej 100°C wymaga ciśnieniowej aparatury z uwagi na niską stosunkowo temperaturę wrzenia akrylonitrylu. Polimeryzacja w tak wysokiej temperaturze stwarza ponadto duże ryzyko przebiegu procesu w sposób niekontrolowany.

Celem wynalazku jest opracowanie łatwego, nie wykazującego niedogodności znanych metod, sposobu wytwarzania żywicy akrylonitrylowo-butadienowo-styrenowej, charakteryzującej się dobrymi własnościami udarowymi i przetwórczymi.

Sposób według wynalazku, stosujący metodę polimeryzacji blokowo-suspensyjnej, polega na tym, że w trakcie prowadzenia wstępnej polimeryzacji blokowej akrylonitrylu i styrenu, po uzyskaniu stopnia przemiany dla każdego z tych monomerów w granicach 6—20%, korzystnie w granicach 8—12%, wprowadza się kauczuk polibutadienowy lub butadieno-styrenowy rozpuszczony w styrenie lub mieszaninie styrenu i akrylonitrylu, a następnie prowadzi się dalszą polimeryzację w bloku lub suspensji, początkowo w temperaturze 50—90°C a w końcowej fazie w temperaturze powyżej 100°C. Jako inicjatory polimeryzacji stosuje się nadtlarki organiczne.

Uzyskanie dobrych własności fizyko-chemicznych produktu zależy w dużym stopniu od sposobu wprowadzania inicjatora polimeryzacji, temperatury prowadzenia procesu oraz od dodatku odpowiedniego regulatora polimeryzacji. Stwierdzono, że korzystny efekt uzyskuje się przez wprowadzenie inicjatora w dwóch porcjach. Jedną część dozuje się na początku polimeryzacji, pozostałą ilość, po uzyskaniu przereagowania monomerów przynajmniej w 15%. Takie dozowanie inicjatora pozwala uzyskać właściwy rozrzut ciężarów cząsteczkowych oraz możliwość łatwej kontroli szybkości polimeryzacji. Dla zapewnienia właściwej szybkości polimeryzacji, łączna ilość dodawanego inicjatora mieści się w granicach 0,25% do 0,50% w stosunku do całkowitej ilości użytych monomerów.

W sposobie według wynalazku można stosować kauczuk butadienowo-styrenowy lub kauczuk polibutadienowy. Doskonałe własności udarowe żywicy ABS, szczególnie w zakresie niskich temperatur, uzyskuje się przy zastosowaniu polibutadienu otrzymanego na drodze polimeryzacji rozpuszczalnikowej. Zawartość kauczuku w gotowym produkcie powinna wynosić 5—10%. Niższa zawartość kauczuku powoduje spadek udarności żywicy, natomiast przy wyższych zawartościach kauczuku, następuje znaczne pogorszenie własności przetwórczych. Wprowadzenie kauczuku dienowego do mieszaniny akrylonitrylu i styrenu będącej w trakcie polimeryzacji, czyli niejako in statu nascendi polimeru, daje nieuzyskiwany w innych sposobach efekt, jeśli chodzi o reakcję szczepienia akrylonitrylu i styrenu na kauczuku, jak też reakcję sieciowania kauczuku. Długość łańcuchów kopolimeru styrenowo-akrylonitrylowego kształtuje się w tym

przypadku znacznie korzystniej, niż w przypadku wprowadzania kauczuku do mieszaniny akrylonitrylu i styrenu przed rozpoczęciem procesu polimeryzacji.

Sposób według wynalazku pozwala na prowadzenie procesu polimeryzacji akrylonitrylu i styrenu w obecności kauczuku w niskich temperaturach, poniżej temperatury wrzenia akrylonitrylu, co nie wymaga w tym etapie polimeryzacji stosowania specjalnej aparatury ciśnieniowej. Umożliwia wytworzenie takiej struktury trójpłimeru ABS, gdzie kauczuk występuje w postaci równomiernie rozproszonych cząstek, co jest warunkiem dla uzyskania dobrych własności fizyko-mechanicznych, szczególnie udarności i wskaźnika płynięcia żywicy w stanie stopionym. Produkt wytworzony sposobem według wynalazku wykazuje wysoką wytrzymałość mechaniczną i szereg innych korzystnych własności. Odznacza się białą, mleczną barwą, wysoką odpornością na starzenie oraz doskonałymi własnościami reologicznymi.

Przykład I. Do 90 części wagowych 15%-owego roztworu polibutadienu rozpuszczalnikowego o lepkości według Mooney'a 55, rozpuszczonego w styrenie, wprowadzono 10 części wagowych akrylonitrylu i 0,25 części wagowych nadtlarku benzoilu i polimeryzowano w masie w temperaturze 70°C do uzyskania przereagowania monomerów w 10%. Następnie dodano 30 części wagowych styrenu i 20 części wagowych akrylonitrylu oraz 0,95 części wagowych nadtlarku benzoilu i po 1/2-godzinym wymieszaniu w 70°C przeprowadzono prepolimer w suspensję wodną. Jako stabilizator suspensji zastosowano alkohol poliwinylowy w ilości 0,3% w stosunku do wody. Stosunek fazy węglowodorowej do wodnej wynosił 1:1,25. Polimeryzację w suspensji prowadzono w 66°C przez 6 godzin, po czym podniesiono temperaturę do 80°C i wreszcie do 95°C, uzyskując całkowite przereagowanie monomerów. Po zakończeniu polimeryzacji perełki przemyto wodą i wysuszono w temperaturze 80°C. Perełki prasowały się trudno w 180°C. Po przeprowadzeniu termoplastyfikacji na walcach w temperaturze 170°C, otrzymany produkt poddano badaniom fizyko-mechanicznym. Udarności próbek prasowanych wynosiła zaledwie 12,8 kg cm/cm², temperatura mięknięcia według Vicata 100,5°C. Własności reologiczne produktu były również niezadowalające.

Przykład II. Przeprowadzono polimeryzację 80 części wagowych styrenu i 20 części wagowych akrylonitrylu z dodatkiem 0,1 części wagowych III-rzędowego merkaptanu dodecyłowego i 0,35 części wagowych nadtlarku benzoilu, w temperaturze 72°C. Przy konwersji monomerów wynoszącej 10% wprowadzono roztwór 30 części wagowych kauczuku butadienowo-styrenowego rozpuszczonego w mieszaninie 190 części wagowych styrenu i 80 części wagowych akrylonitrylu. Polimeryzowano nadal do przereagowania monomerów w 15%, po czym po dodaniu 1,05 części wagowych nadtlarku benzoilu i wymieszaniu, sporządzono suspensję wodną, jak w przykładzie I. Stosunek wagowy faz wynosił 1:1. Polimeryzację w suspensji prowadzono przez 6 godzin w temperaturze 66°C, po

czym podnoszono temperaturę do 105°C i polimeryzowano do całkowitego przereagowania monomerów. Własności produktu były znacznie korzystniejsze niż produktu otrzymanego według przykładu I. Uzyskane perełki prasowały się dobrze w temperaturze 170°C. Udarność prasowanej próbki wynosiła 20 kg cm/cm², wytrzymałość na zrywanie 203 kg/cm², temperatura mięknięcia według Vicata 105,5°C.

Przykład III. Do 100 części wagowych styrenu i 40 części wagowych akrylonitrylu wprowadzono 0,2 części wagowych III-rzędowego merkaptanu dodecylowego i 0,45 części wagowych nadtlenu benzoilu, po czym polimeryzowano w 72°C. Po uzyskaniu przereagowania 17,5% wprowadzono roztwór polibutadienu jak w przykładzie I w mieszaninie akrylonitrylu i styrenu w takiej ilości i w takim stosunku, by zawartość kauczuku w otrzymanej końcowej mieszaninie wynosiła 6,6%, zaś akrylonitrylu 20%. Polimeryzowano do zawartości 22% wagowych sumy polimerów w roztworze reakcyjnym, po czym dodano 1,0 część wagową nadtlenu benzoilu a następnie przeprowadzono w suspensję wodną, jak w przykładzie II. Polimeryzację w suspensji prowadzono według parametrów podanych w przykładzie II. Uzyskano produkt o dobrych właściwościach reologicznych i fizyko-mechanicznych. Perełki otrzymanej żywicy prasowały się dobrze w temperaturze 170°C, dając jednorodny materiał, wykazujący udarność ponad 150 kg cm/cm², wytrzymałość na zrywanie 109 kg/cm² i temperaturę mięknięcia 93°C.

Przykład IV. Do roztworu zawierającego 24 części wagowych akrylonitrylu, 66 części wagowych styrenu i 10 części wagowych polibutadienu rozpuszczalnikowego o lepkości według Mooney'a 45, wprowadzono 0,2 części wagowe nadtlenu benzoilu i 0,12 części wagowych III-rzędowego merkaptanu dodecylowego, a następnie polimeryzowano blokowo w temperaturze 72°C do przereagowania monomerów około 8%. Wprowadzono 140 części wago-

wych roztworu zawierającego 16 części wagowych polibutadienu (45), 30 części wagowych akrylonitrylu i 94 części wagowych styrenu i nadal polimeryzowano w temperaturze 72°C do zawartości 24% polimerów w roztworze. Dodano drugą część inicjatora w ilości 0,9 części wagowych, rozpuszczonego w mieszaninie (1:1) 20 części wagowych akrylonitrylu i styrenu. Przy stosunku faz 1:1 utworzono suspensję wodną otrzymanego prepolimeru, a następnie polimeryzowano w 72°C do otrzymania twardych perełek, podnosząc stopniowo temperaturę do 95°C. Perełki po przemyciu i wysuszeniu dały się prasować w temperaturze 175°C na kształtki, wykazujące udarność 28 kg cm/cm², punkt mięknięcia 90°C. W porównaniu do próbek z przykładu I, udarność produktu była przeszło dwukrotnie większa. Próbka ustępowała jednak znacznie pod względem udarności próbce z przykładu III, mimo wyższej zawartości kauczuku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania żywicy akrylonitrylowo-butadienowo-styrenowej przez polimeryzację blokowo-suspensyjną, **znamienny tym**, że w trakcie prowadzenia wstępnej polimeryzacji blokowej akrylonitrylu i styrenu, po uzyskaniu stopnia przemiany dla każdego z tych monomerów w granicach 6—20%, do otrzymanej masy wprowadza się kauczuk polibutadienowy lub butadieno-styrenowy w roztworze styrenu lub styrenu i akrylonitrylu, a następnie prowadzi się dalszą polimeryzację w bloku lub suspensji, początkowo w temperaturze 50—90°C a w końcowej fazie powyżej 100°C, w obecności inicjatorów typu nadtlenczków organicznych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się przy zastosowaniu inicjatorów dodawanych w dwóch porcjach, jedną na początku polimeryzacji, drugą po uzyskaniu stopnia przemiany każdego z monomerów minimum 15%.