



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(22) Prihlášené 13 08 81

(21) PV 6057-81

(40) Zverejnené 28 05 82

(45) Vydané 30 09 85

219 596

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

CO 8 F 20/10

(75)

Autor vynálezu

ŘEPIŠ Jaromír, Ing., BUČENCOVÁ Helena, Ing., PAŽICKÁ Tatiana, Ing.,
CHRASTINA Milan, LACKOVÁ Mária, Žilina

(54) Spôsob suspenznej polymerizácie a kopolymerizácie akrylových monomérov

Vynález sa týka prípravy akrylových polymérov a kopolymérov suspenznou polymerizáciou. Rieši problém stability suspenzie počas polymerizácie. Potrebnej stability polymerizačného systému tvoreného fosforečnanom a uhličitanom vápenatým sa docieľuje tým, že ako prídavný emulgátor sa použije dodecylbenzensulfonová kyselina neutralizovaná amínom, napr. monoetanolamínom v množstve 0,001—0,01 % hmot. počítané na hmotnosť vodnej fázy.

(54) Spôsob suspenznej polymerizácie a kopolymerizácie akrylových monomérov

1

Vynález sa týka suspenznej polymerizácie a kopolymerizácie akrylových monomérov a rieši zlepšenie stability suspenzie počas polymerizácie.

Vzhľadom na ľahký odvod polymerizačného tepla je suspenzná polymerizácia obľúbeným spôsobom prípravy akrylových polymérov a kopolymerov. Vytvorenie suspenzie, rozmiešanie monoméru, resp. monomérov s rozpustenými prídavnými látkami ako iniciátorom, farbivami, prípadne regulátorom molekulovej hmotnosti vo vode ako aj počiatočný úsek polymerizácie až do dosiahnutia asi 30 % konverzie na polymér nerobí ťažkosti pri správnej voľbe miešadla, jeho obrátok a teploty polymerizácie. V rozmedzí asi 30–40 % konverzie však sa zvyšuje lepivosť polymerizujúcich perličiek a dochádza k ich nevratnej aglomerácii. Aby sa tomu zabránilo, používa sa prídavku tzv. stabilizátora suspenzie. Pri polymerizácii akrylových monomérov sa používa dvoch skupín látok. Jednak sú to makromolekulové látky rozpustné vo vode, ktoré vplyvom usporiadania štruktúry molekuly pôsobia ako ochranné koloidy (želatina, škrob, polyvinylalkohol, kyselina poly(met)akrylová alebo ich soli). Inými stabilizátormi suspenzie sú anorganické látky väčšinou nerozpustné vo vode i v monomérovej fáze. Tieto látky ako kaolín, hydroxid hlinitý, hydroxid horečnatý alebo fosforečnan vápenatý musia byť v polymerizačnom systéme prítomné vo veľmi jemnej forme a stabilizačne pôsobia tak, že obaľujú kvapôčky monoméru. Účinnosť tohto spôsobu stabilizácie sa zvyšuje prídavkom malého množstva emulgátora, napr. alkalické soli sulfonovaného aromatického uhľovodíka, ako je uvedené v AO 157 242. Mechanizmus pôsobenia emulgátora v tomto systéme je podobný ako pri emulzných polymerizáciách, t. j. vytváranie hydrofóbného povrchu smerom ku kvapke monomérovej fáze a hydrofilného smerom do vody. Avšak súhrn súčasného použitia práškovitej anorganickéj látky a malého množstva emulgátora spôsobuje, že monomérové čiastočky majú rádovo väčšie rozmery ako pri emulznej polymerizácii.

Z hľadiska optickej kvality výrobkov pripravených zo suspenzných polymérov a kopolymerov akrylového typu je výhodné, aby polymér mal čo najrovnomernejšie zrnenie a aby množstvo do polymerizačnej násady pridávaných komponentov ako sú stabilizátory suspenzie bolo čo najnižšie. Preto

2

sú požiadavky na účinnosť stabilizátora vysoké. Do istej miery ich spĺňa stabilizačný systém vytvorený terc. fosforečnanom vápenatým a alkalickým alkylarylsulfonanom, napr. dodecylbenzensulfonanom sodným.

Teraz bolo nájdené, že vyššieho stabilizačného účinku na polymerizujúcu suspenziu sa dosiahne, ak sa namiesto sodnej soli alkylarylsulfonovej kyseliny použije táto kyselina zneutralizovaná amíni, napr. etanolamínom. Výšší účinok sa prejavuje tým, že pri rovnakom dávkovaní všetkých zložiek násady a dodržaní rovnakých polymerizačných podmienok sa dosiahne menšieho priemerného zrna suspenzného polyméru a že toto zrnenie je veľmi rovnomerné. K dosiahnutiu rovnakého priemerného zrnienia ako pri prídavku alkalickéj soli dodecylbenzensulfonovej kyseliny postačuje použiť nižšieho prídavku terc. fosforečnanu vápenatého, čo sa prejavuje na zlepšení optickej kvality polyméru.

Prevedenie ako aj dokumentácia vyššieho účinku nového postupu je objasnená v nasledujúcich príkladoch. Príkl. 1 bol prevedený za použitia dodecylbenzensulfonanu sodného, príkl. 2 a 3 zlepšeným postupom podľa vynálezu za použitia dodecylbenzensulfonovej kyseliny zneutralizovanej monoetanolamínom.

Príklad 1

Do polymerizačného kotla obsahu 2,5 m³ bolo nadávkované 1180 kg parného kondenzátu a 810 kg monomérmého metylmetakrylátu s obsahom iniciátora polymerizácie a regulátora molekulovej hmotnosti. Stabilizačný systém tvoril terc. fosforečnan vápenatý pripravený za miešania pri 60 °C zrážaním z roztokov 1694 g šupinkového terc. fosforečnanu sodného (obsah. 20,8 % hmot. P₂O₅) a 1512 g chloridu vápenatého. Ďalšími stabilizačnými zložkami boli prídavky 770 g uhličitanu vápenatého a 17 g dodecylbenzensulfonanu sodného dávkovaného vo forme vodného roztoku. Polymerizácia bola vedená za miešania 110 ot. min⁻¹ pri teplote 70 °C do prebehnutia exotermnej polymerizácie. Po nej bolo prevedené dopolymerizovanie pri 95 °C po dobu 1,5 h. Po ochladení na 60 °C bol prevedený rozklad vápenatých solí kyselinou chlorovodíkovou, polymér bol za premývania odstredený a potom vysušený. Zrnenie získaného polyméru je uvedené v tabuľke za príkladom 2.

Príklad 2

Zloženie polymerizačnej násady ako aj postup polymerizácie boli rovnaké ako v príklade 1, len namiesto dodecylbenzensulfonanu sodného bolo použité prídavku 17 g dodecylbenzensulfonovej kyseliny neutralizovanej monoetanolamínom.

Zrnenie polymérov z príkl. 1 a 2

Zostatok na site Ø oka mm	Hm. % polyméru	
	príkl. 1	príkl. 2
2	0,1	—
1	0,4	0,3
0,8	1,4	0,4
0,63	10,2	1,7
0,4	47,9	6,3
0,25	30,3	57,5
0,125	9,0	33,5
0,08	9,0	0,3
pod 0,08	0,1	—

Príklad 3

Polymerizačnú násadu v kotli obsahu 2,5 m³ tvorili 1180 kg kondenzovanej vody a zmes monomérneho metylmetakrylátu (745 kg) a butylakrylátu (65 kg) s prídav-

kom polymerizačného iniciátora a regulátora molekulovej hmotnosti. Stabilizačný systém tvoril terc. fosforečnan vápenatý pripravený zrážaním za zvýšenej teploty z roztokov 1412 g šupinkového fosforečnanu sodného (20,8 % hm. P₂O₅) a 862 g chloridu vápenatého. Ďalšími zložkami boli uhličitan vápenatý (770 g) a 17 g dodecylbenzensulfonovej kyseliny zneutralizovanej monoetanolamínom. Polymerizácia prebiehala za miešania 110 ot. min⁻¹ pri teplote 72—73 °C do samovoľného zvýšenia teploty, kedy za intenzívneho chladenia vystúpila na 78 °C. Po doznení exotermného priebehu polymerizácie bola násada dopolymerizovaná pri 95 °C po dobu 1 h. Potom pri teplote 60 °C bol prídavkom zriedenej kyseliny chlorovodíkovej prevedený rozklad nerozpustných vápenatých solí, polymér bol za premývania odstredený a sušený pri teplote 100 °C v prúdovej a fluidnej sušiarňi. Sitová analýza polyméru bola takáto:

Zostatok na site Ø oka mm	Hm. %
1	0,4
0,8	1,2
0,64	4,4
0,4	47,4
0,25	40,4
0,1	6,2

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob suspenznej polymerizácie a kopolymerizácie akrylových monomérov za použitia stabilizačného systému tvoreného fosforečnanom a uhličitanom vápenatým s prídavkom emulgátora význačný tým, že ako

emulgátor sa použije dodecylbenzensulfonová kyselina neutralizovaná amínom, narpríklad monoetanolamínom v množstve 0,001—0,01 % hm. počítané na hmotnosť vodnej fázy.