



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248767

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 29 03 85
(21) PV 2306-85

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 220/18

(40) Zveřejněno 17 07 86

(45) Vydáno 15 12 87

(75)

Autor vynálezu

TOMKA MILAN ing., PARDUBICE

(54) Způsob výroby kopolymerů butylmetakrylátu s akrylovými nebo vinylickými monomery

Předmětem vynálezu je způsob výroby kopolymerů butylmetakrylátu s akrylovými nebo vinylickými monomery ve vodné suspenzi v přítomnosti peroxidických nebo azo-iniciátorů. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se butylmetakrylát kopolymeruje při teplotě 50 °C až 90 °C s 0,5 až 50 hmotnostními % akrylového monomeru jako methylnmethakrylátu nebo vinylického monomeru jako styrenu, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů, za přítomnosti látky působící přenos řetězce jako laurylthiolu nebo kyseliny thioglykolové o koncentraci 0,05 až 10 hmotnostních %, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů, přičemž teplota zasklení vyrobených kopolymerů leží v intervalu -10 °C až +60 °C a tavný index v intervalu 5 až 60 g.10 min⁻¹.

Vynález se týká způsobu výroby kopolymery butylmetakrylátu s akrylovými nebo vinylickými monomery polymerací s řízením polymeračního stupně směrem ke vzniku kopolymerů s nízkou průměrnou molekulární hmotností. Postupem podle vynálezu jsou zachovány požadované typické vlastnosti vznikajícího produktu, jako je nízká teplota bodu zasklení a dobrá rozpustnost v organických rozpouštědlech, při současném dosažení takových vlastností kopolymeru, které dovolují jeho provozní výrobu, bezpečné skladování a zpracování.

Polybutylmetakrylát jakož i jeho kopolymery s převažujícím podílem butylmetakrylátu jsou stále více používány jako plastifikační pojivová složka, zahušťovadlo roztoků, pojivová složka elektrografických vývojek, plastifikační složka pro modifikaci ke zlepšení vlastností a zpracovatelnosti jiných plastů, jako PVC nebo speciální zahušťovače parfémových kompozic pro výrobu kosmetických přípravků. Pro valnou většinu těchto použití je požadován polymer v pevné formě nez obsahující rozpouštědla a cizích látek, které snižují nebo nežádoucím způsobem ovlivňují jeho účinnost.

V současné době se polybutylmetakrylát průmyslově vyrábí roztokovou polymerací v aromatických rozpouštědlech nebo emulzní polymerací, kde produkty obsahují cizí látky v takových koncentracích, že tyto musí být před použitím nákladně odstraněny nebo použití polymeru v této formě vylučují.

Pro tyto účely je vhodná technologie přípravy suspenzní polymerací, která dovoluje snadný odvod vznikajícího polymeračního tepla, dává pro další zpracování rozpouštěním nebo mletím vhodnou formu mikrosférického polymeru, který dovoluje snadné odstranění pomocných látek a stabilizátorů suspenze vymytím vodou.

Dosavadní postupy nedovolují použití provozně běžných výrobních technologií pro přípravu suspenzního polybutylmetakrylátu, neboť při jeho oddělení z vodní fáze dochází k rychlému slepování částic polymeru do bloků. Toto by vyžadovalo separaci polymeru za chlazení pod 10 °C. Sušení i za normální teploty by vedlo ke slepování ve vrstvách. Skladování perlového polymeru v jakýchkoliv obalech vede k rychlé tvorbě bloků, které lze jen obtížně dezintegrovat na zpracovatelnou formu.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby kopolymerů butylmetakrylátu s akrylovými nebo vinylickými monomery ve vodné suspenzi v přítomnosti peroxidických nebo azo-iniciátorů, který je předmětem vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se butylmetakrylát kopolymeruje při teplotě 50 °C až 90 °C s 0,5 až 50 hmotnostními % akrylového monomeru jako methylmethakrylátu nebo vinylického monomeru jako styrenu, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů, za přítomnosti látky působící přenos řetězce jako laurylthiolu nebo kyseliny thioglykolové o koncentraci 0,05 až 10 hmotnostních %, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů, přičemž teplota zasklení vyrobených kopolymerů leží v intervalu -10 °C až +60 °C a tavný index v intervalu 5 až 60 g . 10 min⁻¹.

Postup podle vynálezu spočívá v modifikaci butylmetakrylátu nebo jeho směsi s jinými monomery určitým podílem monomeru, schopného kopolymerovat s butylmetakrylátem a dávajícího kopolymery o vyšší tvrdosti, jakým je metylmetakrylát, styren nebo jejich deriváty. Kopolymery s takovými monomery se dosáhne stupně ztvrdnutí, odpovídajícího zastoupení těchto monomerů v kopolymerních řetězcích butylmetakrylátu. Důsledkem je odstranění lepivosti a spékavosti kopolymeru v perlové formě v suchém stavu. Tímto zásahem však současně dochází k nežádoucímu potlačení těch vlastností, pro které je polybutylmetakrylát používán.

Požadovaných vlastností modifikovaného kopolymeru butylmetakrylátu se dosáhne regulováním snížením průměrné molekulární hmotnosti, kterého se dosáhne vhodným nastavením základních polymeračních parametrů:

- a) použitím maximální polymerační teploty, při níž ještě dojde bezpečným odvodem polymeračního tepla k dosažení vysokých polymeračních rychlostí.

- b) zvýšením koncentrace iniciátoru polymerace natolik, aby byl právě ještě zachován zvládnutelný průběh polymerace podle dané účinnosti odvodu polymeračního tepla.
 c) přenosem růstu polymeračních řetězců použitím vhodných regulátorů stupně polymerace.

Propracováním a optimalizací vzájemných vztahů hodnot uvedených veličin bylo zjištěno, že obsah ztvrdzujícího monomeru se může pohybovat v koncentračním rozmezí 0,5 až 50 hmotnostních % vzhledem k celkové násadě monomerů, přičemž optimální hodnota je 5 až 15 hmotnostních procent v případě použití metylmetakrylátu nebo styrenu.

Koncentrace iniciátoru radikálové kopolymerace se pohybuje od 0,05 do 5 % s výhodou však 0,5 až 1 % dibenzoylperoxidu nebo azo-N,N'-bis-isobutyronitrilu (dinitrilu kyseliny azo-bis-izomásečné) na hmotnost směsi monomerů. Jako regulátoru molekulární hmotnosti a přenášče růstu se používá laurylthiolu, kyseliny thioglykolové nebo chlorovaných uhlovodíků v rozsahu koncentrací 0,05 až 10 hmotnostních % s výhodou však 0,1 až 3 hmotnostních %, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů.

Příklad 1

Ve směsi monomerů bez obsahu polymeračních inhibitorů, sestávající ze 420 hmotnostních dílů butylmetakrylátu a 75 hmotnostních dílů metylmetakrylátu se za míchání při normální teplotě rozpustí 0,5 hmotnostních dílů dodecylthiolu a 5,0 hmotnostních dílů dibenzoylperoxidu. Takto připravená monomerní fáze se za přesně nastaveného míchání vnáší do polymerační baňky, do které byla předložena vodní fáze, tvořená roztokem 0,6 hmotnostních dílů polyvinylalkoholu v 600 hmotnostních dílech destilované vody, předehřátého na teplotu 85 °C. Rychlostí míchadla se nastaví velikost kapek monomerní fáze dispergované ve vodní fázi. Zahřívání se přeruší, když systém dosáhne 85 °C a polymerací vznikající teplo se dále odvádí chlazením. Polymerace dosáhne 100 % konverze během 80 minut, kdy vzniklé polymerní částice jsou tvrdé.

Pro odstranění zbytků nezreagovaných monomerů se na 20 minut zvýší teplota na 95 °C. Po ochlazení za stálého míchání na normální teplotu se oddělí perlový polymer na filtru a na povrchu ulpělé zbytky polyvinylalkoholu se odstraní opakovaným promytím vodou. Získaný polymer se vysuší v proudu vzduchu o teplotě 60 °C.

Charakteristické hodnoty získaného kopolymeru:

Teplota zeskení	55 °C
Tavný index 200 °C/37N/2 mm	25 g · 10 min ⁻¹
Velikost částic	0,1 až 0,5 mm

Příklad 2

Do předem připravených 497 hmotnostních dílů vodní fáze, obsahující 2,5 hmotnostních dílů sráženého fosforečnanu vápenatého jako stabilizátoru suspenze se připustí předem připravená monomerní fáze stávající ze

- 435 hmotnostních dílů butylmetakrylátu
- 50 hmotnostních dílů metylmetakrylátu
- 5 hmotnostních dílů kyseliny thioglykolové
- 10 hmotnostních dílů dinitritu kyseliny azo-bis-izomásečné.

Regulací otáček míchadla polymeračního reaktoru se nastaví velikost kapek monomerní fáze dispergované ve vodní fázi pod průměr 1 mm a systém se v inertní atmosféře vyhřeje na 75 °C. Jakmile dojde ke vzrůstu teploty vlivem průběhu exotermní polymerace, udržuje se teplota chlazením na 85 °C. Za stálého míchání vývin tepla ustane po cca 50 minutách, zahřátím se teplota systému zvýší na 95 °C v časovém intervalu 30 minut. Poté se suspenze polymeru zchladí za stálého míchání na normální teplotu, přidá se 5 hmotnostních dílů ledové kyseliny octové a po krátkém míchání se obsah polymeračního reaktoru vypouští na nuč. Zde se zachytí

pevná fáze, která se opakovaně promývá upravenou vodou do neutrální reakce. Získaný perlový kopolymer se suší v proudovzdušné sušárně při teplotě vstupního vzduchu 75 °C.

Charakteristické hodnoty získaného kopolymeru:

Teplota zesklení	57 °C
Tavný index (200 °C/37N/2 mm)	30 g. 10 min ⁻¹
Velikost částic	0,1 až 0,5 mm

P ř í k l a d 3

Předem se připraví směs monomerů prostá polymeračních inhibitorů, sestávající ze

420 hmotnostních dílů butylmetakrylátu a
60 hmotnostních dílů styrenu

a za míchání při normální teplotě se rozpustí 0,1 hmotnostních dílů dodecylthiolu a 6,0 hmotnostních dílů dibenzoylperoxidu. Takto připravený roztok se vnáší za míchání do baňky s předloženou vodní fází, tvořenou roztokem 0,6 hmotnostních dílů polyvinylalkoholu v 600 hmotnostních dílech destilované vody, předehřáté na teplotu 80 °C. Pomocí regulace rychlosti míchadla se nastaví velikost kapek monomerní fáze, dispergované ve vodní fázi. Teplota ve vodní lázni se systém udržuje za stálého míchání na teplotě 85 až 90 °C. Polymerace proběhne během 80 až 100 minut, kdy vzniklé polymerní částice jsou tvrdé. Odstranění zbytků nezreagovaných monomerů a separace polymeru se provádí postupem uvedeným v příkladu 1.

Charakteristické hodnoty získaného kopolymeru:

Teplota zeskenění	54 °C
Tavný index 200 °C/37N/2 mm	5 g. 10 min ⁻¹
Velikost částic	0,5 až 1,0 mm

P ř í k l a d 4

Monomerní fáze, připravená smísením a rozpuštěním následujících monomerů bez obsahu inhibitorů a pomocných látek

870 hmotnostních dílů butylmetakrylátu
70 hmotnostních dílů akrylonitrilu
12 hmotnostních dílů dodecylthiolu
20 hmotnostních dílů kyseliny azo-bis-izomáselné

se přidává postupně za míchání do polymerační baňky, obsahující 1 250 hmotnostních dílů vodní fáze, obsahující 6,5 hmotnostních dílů sráženého fosforečnanu vápenatého jako stabilizátoru suspenze, předehřáté na 85 °C. Regulací otáček míchadla se provede dispergace na požadovanou velikost perlí. Polymerace se vede při 75 °C. Zakončení polymerace a separace produktu se provede postupem podle příkladu 2.

Teplota zeskenění	0 °C
Tavný index 200 °C/37N/2 mm	60 g. 10 min ⁻¹
Velikost částic	0,5 až 1,00 mm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby kopolymerů butylmetakrylátu s akrylovými nebo vinylickými monomery ve vodné suspenzi v přítomnosti peroxidických nebo azoiniciátorů, přičemž teplota zeskení vyráběných kopolymerů leží v intervalu -10 až $+60$ °C a tavný index v intervalu 5 až 60 g. 10 min⁻¹, vyznačený tím, že se butylmetakrylát kopolymeruje při teplotě 50 °C až 90 °C s $0,5$ až 50 hmotnostními % akrylového monomeru jako methylnmethakrylátu nebo vinylického monomeru jako styrenu, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů, za přítomnosti látky působící přenos řetězce jako laurylthiolu nebo kyseliny thioglykolové o koncentraci $0,05$ až 10 hmotnostních %, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů.