



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240133
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 8/06
C 08 F 236/10
C 08 F 236/06

(22) Přihlášeno 13 09 84
(21) (PV 6893-84)

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 15 06 87

(75)
Autor vynálezu

AMBROŽ VLADIMÍR, LIBEREC; SVOBODA BOHUMIL ing. CSc.,
PARDUBICE

(54) Způsob výroby výše oxidovaných butadienstyrenových kopolymerů

1

2

Účelem vynálezu je způsob výroby výše oxidovaných butadienstyrenových kopolymerů vhodných pro přípravu nátěrů, oxidací vzduchem při teplotách 100 až 200 °C a za zvýšeného tlaku za přítomnosti organických peroxidů.

Účelu bylo dosaženo tím, že před počátkem výroby výše oxidovaných kopolymerů se opatří vnitřní povrch aparatury, přicházející do styku se základní surovinou, aktivovanou vrstvou, vytvořenou nejméně jednou opakovanou oxidací butadienstyrenového kopolymeru ve formě roztoku v polárních rozpouštědlech, o sušině nejvýše 40 % hmot. obsahující 0,001 až 0,04 % hmot. organických peroxidů s poločasem rozpadu při 90 °C 0,6 až 11 hodin.

Vynález se týká způsobu výroby výše oxidovaných butadienstyrenových kopolymerů, vhodných pro přípravu nátěrových hmot, zejména termosetických, přičemž oxidace butadienstyrenových kopolymerů se provádí vzduchem v aparatuře s aktivovaným vnitřním povrchem připraveným předběžnou oxidací produktů v polárních rozpouštědlech a konečné výrobky jsou rozpuštěny s výhodou v ethylenchloridu a/nebo perchlorethylenu.

Butadienstyrenové kopolymery se připravují s velmi širokým obsahem vázaného styrenu. Kopolymery s obsahem styrenu asi do 20 % se aplikují v oblasti nátěrových hmot. Jsou určeny jako náhrada oxypolymeračně zasychajících nátěrových hmot na bázi rostlinných olejů. Dále lze z nich připravit nátěrové hmoty vypalovací. Oba druhy nátěrových hmot však dávají nátěry málo mechanicky odolné. Při jejich formulaci mají kopolymery další nevýhodu, a to velmi omezenou mísitelnost s modifikačními typy pojiv, zejména alkydy. Pro tento účel se ukázaly jako vhodnější oxidované typy butadienstyrenových kopolymerů s obsahem 7 až 25 % vázaného styrenu. Oxidují se obvykle na číslo kyselosti 10 až 60 mg KOH/g. Pro přípravu nátěrových hmot, zejména vypalovacích, je nutný poměrně úzký rozsah čísla kyselosti ve vztahu k viskozitě produktů, což znamená pro výrobu dobrou reprodukovatelnost čísla kyselosti, hydroxylového čísla, viskozity a barvy produktů. Nastavování uvedených parametrů vzájemným mísením nízko a vysokooxidovaných kopolymerů neodpovídá vlastnostmi výrobků oxidovaným na požadované parametry.

Oxidace butadienstyrenových kopolymerů se provádějí nejčastěji vzduchem, který probublává základní surovinou při teplotách cca 100 až 200 °C a přetlaku 0,1 až 1,5 MPa. Používají se ocelové, nerezové nebo smaltované aparatury. Nevýhodou uvedených postupů je obtížná reprodukovatelnost oxidace. Oxidace při teplotách ca 200 °C a zvýšeném tlaku má za následek prudký vzrůst viskozity zejména u základních kopolymerů delší dobu skladovaných. Provádí se rovněž oxidace vzduchem kopolymerů rozpuštěných v organických rozpouštědlech. I zde vzniká nebezpečí vzniku tlustých vrstev inkrusty na stěnách i v kolonách a rychlé zanášení aparatur. S tím souvisí i nadměrný vzrůst viskozity výrobků a jejich kolísání v řadě výrobních šarží. S tím ovšem souvisí i značné potíže při formulaci nátěrových hmot.

Pro velmi náročné aplikace v průmyslu, zejména hutnictví, vyžaduje se minimální hořlavost produktů a relativně úzký rozsah konzistencí ve vztahu k stříkacím zařízením, kterými se povrchové úpravy provádějí, zejména u plamenových stříkacích pistolí.

Tyto uvedené nedostatky ve značné míře odstraňuje předložený vynález, jehož před-

mětem je způsob výroby výše oxidovaných butadienstyrenových kopolymerů vhodných pro přípravu nátěrů, oxidací butadienstyrenových kopolymerů o molekulové hmotnosti 3 000 až 5 000 s obsahem styrenu 10 až 20 % hmotnostních jako roztoku ve směsi alkoholů a aromatických uhlovodíků vzduchem, při teplotách 100 až 200 °C a zvýšeného tlaku za přítomnosti organických peroxidů na číslo kyselosti sušiny 14 až 60 mg KOH/g, s výhodou 15 až 30 mg KOH/g, vyznačený tím, že před začátkem výroby výše oxidovaných kopolymerů se opatří vnitřní povrch aparatury, přicházející do styku se základní surovinou, aktivovanou vrstvou, vytvořenou nejméně jednou opakovanou oxidací butadienstyrenového kopolymeru ve formě roztoku v polárních rozpouštědlech o sušině nejméně 40 % hmotnostních obsahující 0,0001 až 0,04 % hmotnostních organických peroxidů s poločasem rozpadu při 90 °C 0,6 až 11 hodin, při teplotě 110 až 135 °C a tlaku 0,1 až 1,5 MPa po dobu 2 až 10 hodin, přičemž vhodný butadienstyrenový kopolymer má molekulovou hmotnost 3 000 až 5 000 a obsah vázaného styrenu 10 až 20 % hmotnostních, polárním rozpouštědlem je směs alifatických alkoholů s počtem uhlíkatých atomů 3 a/nebo 4 s xylenem a/nebo toluenem v poměru 0,8 až 12 ku 2,8 až 3,2, přičemž aktivní vrstva je vyhovující při dosažení čísla kyselosti kopolymeru nejméně 14 mg KOH/g do 10 hodin a za těchto podmínek se zahájí výroba výšeoxidovaných butadienstyrenových kopolymerů oxidací vzduchem za shora uvedených podmínek a po dosažení požadovaného čísla kyselosti kopolymeru v rozsahu 14 až 40 mg KOH/g se rozpouštědla oddestilují na sušinu roztoku nejméně 60 % hmotnostních a roztok se doplní chlorovanými rozpouštědly na sušinu, s výhodou 50 % hmotnostních, a oxidace se dokončí. Po každém vyčištění aparatury až na základní kovový nebo smaltovaný povrch se obnoví aktivovaná vrstva.

Vhodný butadienstyrenový kopolymer podle vynálezu má molekulovou hmotnost 3 000 až 5 000 a obsah vázaného styrenu 10 až 20 procent hmotnostních. Je rozpuštěný v alkoholickém roztoku xyleny a/nebo toluenu a/nebo ethylenchloridu a/nebo perchlorethylenu o koncentraci 20 až 60 % hmotnostních, přičemž jako alkohol je vhodný zejména isopropyl a isobutylalkohol a/nebo n-propyl- a n-butylalkohol, a tento roztok obsahuje 0,001 až 0,04 % hmotnostních organických peroxidů s poločasem rozpadu při 90 °C 0,6 až 11 hodin, zejména dibenzoylperoxid, di[4-chlorbenzoyl]peroxid, terc.-butylperoxyisobutyrate, di[1-hydroxyheptyl]peroxid a diacetylperoxid.

Postupem podle vynálezu se v aparatuře netvoří inkrusty, dosahuje se reprodukovatelných viskozit při světlém zbarvení produktů. Jestliže se ukáže, že po sérii výrobních šarží je nutno aparaturu vyčistit, před

další výrobou výšeoxidovaných butadienstyrenových kopolymerů se obnoví aktivovaná vrstva.

Aktivovaná vrstva vhodná podle vynálezu pro reprodukovatelnou oxidaci butadienstyrenových kopolymerů se tvoří různě dlouhou dobu podle druhu materiálů, ze kterých je oxidační aparatura vyrobena. Neaktivované stěny aparatur způsobují významný pokles aktivity peroxidů a oxidace probíhá pomalu, na nízké číslo kyselosti, avšak při značném vzrůstu viskozity produktu.

Výšeoxidované butadienstyrenové kopolymeru podle vynálezu mají prakticky shodná čísla kyselosti a hydroxylová čísla, což je výhodné především pro přípravu vypalovacích nátěrůvých hmot. Rychlost oxidace se řídí řadou uvedených parametrů, zejména množstvím a typem peroxidu, teplotou, množstvím vzduchu a koncentrací roztoků. Nízkooxidované butadienstyrenové kopolymeru, které vznikly při přípravě aktivované vrstvy, se použijí jako takové anebo se přidávají v malých podílech do základních kopolymerů. Přidávky těchto kopolymerů však nemohou nahradit vlastnosti aktivované vrstvy.

Příklad 1

Výroba oxidovaného butadienstyrenového kopolymeru na číslo kyselosti 25 mg KOH/g

Do vyčištěné nerezové oxidační aparatury se naváže 100 dílů hmotnostních butadienstyrenového kopolymeru o molekulové hmotnosti 3 000 a obsahu 15 % hmotnostních vázaného styrenu. Rozpustí se ve 100 dílech hmotnostních isobutanolu a 300 dílech hmotnostních xylenu za teploty postupně zvyšované na 80 °C. Do připraveného roztoku se přidá 0,035 dílu hmotnostního dibenzoylperoxidu a 0,001 diacetylperoxidu a zároveň se s oxidací. Do roztoku se vhnáí rozptýlený vzduch v množství odpovídajícím tlaku 0,5 až 0,7 MPa a teplotě 110 až 130 °C na výstupu v oxidátoru. Oxidace se provádí 8 hodin, až se dosáhne konečného hydroxylového čísla 10 až 12 mg KOH/g, po případě odpovídajícího čísla kyselosti.

Roztok se z aparatury vypustí do pomoc-

ného zásobníku a proces se opakuje s novou navážkou. Jestliže se dosáhne čísla kyselosti 20 mg KOH/g, byla vytvořena aktivovaná vrstva vyhovujících vlastností. Oxidace se dokončí na požadované číslo kyselosti sušiny 25 mg KOH/g. Potom se oddestiluje rozpouštědlo na sušinu kopolymeru 85 % hmotnostních a přidává se postupně 85 dílů hmotnostních ethylenchloridu stabilizovaného morfolinem. Po laboratorním stanovení sušiny se produkt upraví na požadovaných 50 % hmotnostních sušiny. Před vypuštěním produktu z aparatury se přidá stabilizátor pro zvýšení skladovatelnosti produktu.

Příklad 2

Výroba výšeoxidovaného butadienstyrenového kopolymeru

Butadienstyrenový kopolymer má molekulovou hmotnost 4 000 a obsahuje 16 % hmotnostních vázaného styrenu.

Do oxidační aparatury opatřené aktivovanou vrstvou podle příkladu 1 se předloží 100 kg kopolymeru a za míchání se přidá 190 dílů hmotnostních xylenu obsahujících 10 % hmotnostních toluenu a 90 dílů hmotnostních n-butanolu obsahujících 20 procent hmotnostních isopropylalkoholu. Postupně se zvyšuje teplota na 80 °C. Přidá se 0,003 dílu hmotnostního dibenzoylperoxidu a 0,0005 dílu hmotnostního methylcyklohexanonperoxidu, které mají při 90 °C poločas rozpadu 2 a 11 hodin. Počne se s vhnáním vzduchu. Teplota se udržuje v rozsahu 110 až 130 °C a tlak vzduchu na výstupu $0,3 \pm 0,05$ MPa. Po dosažení čísla kyselosti 25 miligramů KOH/g se počne oddestilováním rozpouštědel a přidávkem stabilizovaného perchlorethylenu se upraví sušina na 60 % hmotnostních.

Příklad 3

Postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že aktivovaná vrstva se připraví při tlaku 0,8 MPa během 3 hodin. Nízkooxidovaný produkt se přidává do základních kopolymerů před oxidací.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby výše oxidovaných butadienstyrenových kopolymerů vhodných pro přípravu nátěrů, oxidací butadienstyrenových kopolymerů o molekulové hmotnosti 3 000 až 5 000 s obsahem styrenu 10 až 20 procent hmotnostních ve formě roztoku ve směsi alkoholů a aromatických uhlovodíků vzduchem, při teplotách 100 až 200 °C a za zvýšeného tlaku za přítomnosti organických peroxidů na číslo kyselosti sušiny 14 až 60 mg KOH/g, s výhodou 15 až 30 mg KOH/g

vyznačený tím, že před počátkem výroby výše oxidovaných kopolymerů se opatří vnitřní povrch aparatury, přicházející do styku se základní surovinou, aktivovanou vrstvou, vytvořenou nejméně jednou opakovanou oxidací butadienstyrenového kopolymeru ve formě roztoku v polárních rozpouštědlech o sušině nejméně 40 % hmotnostních obsahující 0,0001 až 0,04 % hmotnostního organických peroxidů s poločasem rozpadu při 90 °C 0,6 až 11 hodin, při teplotě

tě 110 až 135 °C a tlaku 0,1 až 1,5 MPa po dobu 2 až 10 hodin, přičemž vhodný butadienstyrenový kopolymer má molekulovou hmotnost 3 000 až 5 000 a obsah vázaného styrenu 10 až 20 % hmotnostních, polárním rozpouštědlem je směs alifatických alkoholů s počtem uhlíkatých atomů 3 a/nebo 4 s xylenem a/nebo toluenem v poměru 0,8 až 1,2 ku 2,8 až 3,2, přičemž aktivní vrstva je vyhovující při dosažení čísla kyselosti kopolymeru nejméně 14 mg KOH/g do 10 hodin a za těchto podmínek se zahájí výroba výše oxidovaných butadienstyre-

nových kopolymerů oxidací vzduchem za shora uvedených podmínek a po dosažení požadovaného čísla kyselosti kopolymeru v rozsahu 14 až 40 mg KOH/g se rozpouštědla oddestilují na sušinu roztoku nejméně 60 % hmotnostních a roztok se doplní chlorovanými rozpouštědly na sušinu s výhodou 50 % hmotnostních a oxidace se dokončí.

2. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačený tím, že po každém vyčištění aparatury až na základní kovový nebo smaltovaný povrch se obnoví aktivovaná vrstva.