



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU 206 845

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 15 05 79  
(21) PV 3312-79

(11) (B 1).

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 08 F 2/42,  
C 08 F 2/22

(40) Zveřejněno 15 09 80  
(45) Vydáno 15 02 84

(75)

Autor vynálezu KONEČNÝ DUŠAN ing., MYŠÍK STANISLAV RNDr., VYORAL LEOPOLD ing. CSc., VEČERKA FRANTIŠEK ing., KONEČNÁ VĚRA ing., TRNĚNÝ JAROMÍR ing. a PETRŮ VLADIMÍR ing., KRALUPY nad Vltavou

(54) Způsob zastavování radikálové emulzní polymerace

1

Vynález se týká způsobu zastavování radikálové emulzní polymerace.

Při výrobě syntetických latexů a polymerů emulzní polymerací je pro dosažení optimálních vlastností produktu obvykle nutno zastavit polymeraci v určitém stadiu v důsledku poměrně strmé závislosti řady strukturních parametrů polymeru na dosažené konverzi. Tak například dochází obecně téměř u všech kopolymerací s růstem konverze k rozšiřování distribučních křivek složení a molekulových hmot kopolymeru. U dienových polymerů a kopolymerů se vliv konverze výrazně projevuje i na rozvětvení polymerních makromolekul. Z těchto důvodů se v technické praxi často při určitém stupni konverze dávkuje do latexu zastavovač, tj. látka, která zastavuje nebo podstatně zpomaluje polymeraci. Při výrobě emulzních polymerů to bývá nejčastěji dimetyldithiokarbamat (dále DDK) sodný, draselný nebo emonný, případně ve směsi s dusitanem, polysulfidem, dietylhdroxylaminem nebo nitrosodiarylaminem (Houben-We 1 : Methoden der organischen Chemie XIV/1 str. 433 - 41, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1961, čs. AO 159 417) nebo látky fenolického charakteru jako 2, 6-di-terc-butyl-4-methylfenol (NSR 2 250 346) nebo 2,5-diterc-amylhydrochinon (USA 3 097 180). Obecně lze radikálovou polymeraci retardovat nebo inhibovat celou řadou dalších látek, jejichž výčet je uveden například v čs. autorském osvědčení č. 163428, které však z různých důvodů nejsou vhodné pro aplikaci do latexů.

Nevýhodou známých zastavovačů na bázi DDK, fenolů, nitroso- a nitrolátek je intenzivní zbarvení jich samotných nebo jejich reakčních produktů (zejména oxidačních nebo srážecích), které i ve stopových množstvích zřetelně ovlivňují zbarvení polymeru. Dietylhdroxylamin (dále DEHA) je z tohoto hlediska poměrně bezpečný při přípravě koponitrilu katalyzuje vznik barevných struktur v polymeru a jeho přítomnost v produktu je proto žádoucí udržovat na co nejnižší úrovni.

Nežádoucí zbarvení výsledného polymeru nevzniká při zastavování radikálové emulzní polymerace způsobem dle vynálezu.

Způsob zastavování radikálové emulzní polymerace pomocí dietyldihydroxylaminu podle vynálezu spočívá v tom, že se do násady současně s DEHA přidává vodorozpustná synergická složka v množství 20 až 95 % hmot na množství DEHA, přičemž jako synergická složka se používá formaldehydsulfoxylát, nebo dusitan, nebo hydroxylamin.

Vodorozpustné činidlo ve smyslu tohoto vynálezu znamená, že při jeho přidání do latexu v použitém množství nevznikne ve vodní fázi jeho nasycený roztok. V případě prvních tří uvedených synergických složek, jsou to zejména sodné, draselné, nebo amonné soli příslušných kyselin, avšak použitelné jsou i soli s jinými kationty, které mají dostatečně velkou vodorozpustnost. Hydroxylamin je možno s výhodou dávkovat ve formě vodného roztoku jako hydrochloridu. Formaldehydsulfoxylát sodný lze použít ve formě technického produktu rongalit.

Při volbě synergické přísady je nutno přihlížet ke konkrétním podmínkám, zejména pH prostředí a reaktivitě přítomných složek polymerační receptury. Množství zastavovače se volí s ohledem na množství přítomného peroxidického iniciátoru s výhodou tak, aby po proběhnutí reakce peroxidu se zastavovací směsí zůstalo v latexu redukční prostředí, které převede případně přítomné ionty  $Fe^{+3}$  na  $Fe^{+2}$ .

Tato okolnost bývá často v technické praxi významná v souvislosti s korozí kovových povrchů, které jsou ve styku s reakčním prostředím. Redukující prostředí je proto výhodné i v případech, kdy není k iniciaci použito peroxidických látek.

Dávkování synergické kombinace do latexu lze provádět buď odděleně nebo ve společném roztoku, jehož koncentraci je vhodné volit tak, aby při jeho kontaktu s latexem nedocházelo k tvorbě koagulátu. V případech, kdy je žádoucí udržovat objem přídavného roztoku zastavovačů na co nejnižší úrovni, lze s výhodou snížit koagulační účinnost tohoto roztoku přidávkou vhodného povrchově aktivního činidla.

Výhodou postupu dle vynálezu je synergický účinek zastavovací směsi, který umožňuje podstatné zvýšení zastavovacího účinku přidávané readukční komponenty. Ve srovnání s jinými zastavovacími umožňuje postup podle vynálezu snížení finálního zbarvení polymeru a obvykle též zlevnění zastavovací směsi. V případech, kdy jsou monomery po zastavení polymerace vraceny zpět do polymeračního procesu, je výhodou synergické kombinace též nižší obsah DEHA v monomerech, jakožto kolísání může být příčinou nereprodukovatelnosti průběhu polymerace.

Výhody způsobu zastavování radikálové emulzní polymerace dle vynálezu jsou blíže vysvětleny následujícími příklady.

#### Příklad č.1

Zastavovací účinnost byla stanovena na základě přídavku zastavovací směsi do polymerační násady ve skleněných ampulích o objemu 55 ml. Režim dávkování:

- a) složky vodní fáze bez persulfátu
- b) monomery
- c) teplota na 343 K
- d) persulfát
- e) zastavovací směs

Složky d) a e) byly dávkovány injekční stříkačkou do uzavřených vytemperovaných ampulí přes otvor uzávěru s gumovou samotěsnicí vložkou. Po nadávkování všech složek bylo zapnuto míchání a po 1 a 4 hodinách odebrány vzorky reakční směsi na stanovení sušiny, která je kritériem pokročilosti polymerace.

Složky polymerační násady, zastavovací směsi a nalezené hodnoty sušiny po 1 a 4 hodinách míchání při 343 K (vše ve hmot. dílech) jsou uvedeny v tabulce č.1.

1 hmot. díl = 0,33 g

Styren byl před pokusem vakuově rektifikován, akrylonitril, stabilizovaný stopovým množstvím monometyleteru hydrochinonu, byl použit jako takový.

## Tabulka č.1

č.ampule

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13

složky polymerační násadý :

styren

akrylonitril

stearat draselný

kalcinát sodný

 $K_2S_2O_8$  $K_2CO_3$ 

vodní fáze - celkem

společné pro všechny ampule

7,4  
2,6  
1,0  
1,0  
0,25  
0,3  
150

složky zastavovací směsi:

DEHA

rongalit

 $NaNO_2$  $Na_2SO_3$  $NH_2OH.HCl$ 

sušina po 1.h/ 343 °K (%)

sušina po 4.h/ 343 °K (%)

-

0,05

0,1

0,2

0,2

0,8

0,05

0,4

0,1

0,1

0,05

0,05

0,05

0,1

0,2

0,1

0,3

4,3

4,2

0,2

7,6

7,2

3,9

2,3

7,2

7,1

2,7

2,2

7,4

7,3

6,6

6,7

5,3

7,7

7,6

7,4

2,5

7,6

7,1

2,8

2,3

7,6

7,4

6,6

6,7

5,3

Latexy z ampulí 4 a 7 byly vakuovým oddestilováním 200 ml přidané destilované vody zbaveny zbylých monomerů a vysráženy přidávkou vodního roztoku  $\text{CaCl}_2$ . Vysušený práškový polymer z ampule č. 4 (použit samotný DEHA) měl hnědofialový nádech, zatímco polymer z ampule č. 7, u níž bylo k zastavení použito synergické směsi, byl čistě bílý.

Porovnáním nalezených hodnot sušiny po 4 hodinách polymerace je zřejmé, že DEHA na úrovni 0 ml a technický rongalit (formaldehydsulfoxylát sodný) na úrovni 0,8 hmot dílů v daném systému jen nepatrně snížily finální konverzi, zatímco jejich kombinace v ampulích 7 a 8 vykazují synergismus, který se projevil výrazným snížením finální konverze. Zesílení zastavovacího účinku bylo pozorováno i v případech dalších redukčních činidel (ampule 11 až 13), které se samy neprojevily jako zastavovače (ampule 9, 10).

#### Příklad č.2

Zastavovací účinnost byla sledována na shodné polymerační násadě, jako v příkladu č.1 s tím rozdílem, že obsah  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  byl zvýšen ve dvojnásobek, tj. 0,5 hmot dílů.

Přidávky zastavovačů a nalezené hodnoty sušiny po 1 a 4 hodinách / 343 K jsou uvedeny v tabulce č. 2.

T a b u l k a č.2

| č.ampule               | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | 21  |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| DEHA ( hm.díly )       | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | -   |
| rongalit "             | -   | -   | -   | -   | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,8 |
| sušina<br>po 1 h/343 K | 5,4 | 5,3 | 3,9 | 2,9 | 6,1 | 4,0 | 3,1 | 7,6 |
| sušina<br>po 4 h/343 K | 6,5 | 6,3 | 4,7 | 3,2 | 6,6 | 4,6 | 3,1 | 7,6 |

Jak je z uvedených hodnot sušiny zřejmé, projevuje se v použitých kombinacích rongalit jako téměř rovnocenná náhrada DEHA, i když samotný v daném systému nevykázal znatelné zastavovací účinky.

#### P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob zastavování radikálové emulzní polymerace pomocí dietylhdroxylaminu, vyznačený tím, že se do násadý současně s dietylhdroxylaminem přidává vodorozpustná synergická složka v množství 20 až 95 % hmot na množství dietylhdroxylaminu, přičemž jako synergická složka se používá formaldehydsulfoxylát, nebo siřičitan, nebo dusitan, nebo hydroxylamin.