



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

225 669

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 09 80
(21) PV 6474-80

(32) (31) (33) Právo přednosti od 08 10 79
(WP C 08 D/216 070)
Německá demokratická republika

(51) Int. Cl.³
C 08 F 2/24
C 08 F 36/04

(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydáno 01 07 85

(75)
Autor vynálezu

HÜHN GÜNTER dipl.chem., HALLE-NEUSTADT,
UREBAN OTTO dipl.chem.,
ANTONOVÁ ELISABETH dr. dipl.chem., SCHKOPAU (NDR),
HÁJEK JIRÍ dipl.chem., KRÁLUPY NAD VLTAVOU (ČSSR),
FUCHS HEINZ-GEORG dipl.chem.,
SIEGFRIED WOLFGANG dipl.chem.,
HARWAT MARTIN dr. dipl.chem., HALLE-NEUSTADT (NDR)

(54) Způsob radikálové emulzní polymerace dienových uhlovodíků

1

Vynález se týká způsobu radikálové emulzní polymerace dienových uhlovodíků, zejména 1,3-butadienu, izoprenu, chloroprenu, popř. v přítomnosti monoetylenické sloučeniny, zejména styrenu, akrylonitrilu a v přítomnosti emulgátoru, přičemž polymerace probíhá radikálovým mechanismem.

Je známo, že se radikálová emulzní polymerace dá provádět mimo jiné za použití solí pryskyřičných a mastných kyselin, popř. jejich směsí, nebo v přítomnosti alkylsulfonátů a alkylarylsulfonátů, nebo popř. sulfátů jako emulgátorů, popř. kombinovaných emulgátorů (CARR, C.W., KOLTHOFF, I.M.: J. Polymer Sci. 5 /1950/ 191, J. Polymer Sci. 5 /1950/ 201; BOVEY, F.A., KOLTHOFF, I.M., MEDALIA, A.I., MEEHAN, E.J.: High Polymers Vol. 9 "Emulsion Polymerization" Intersci. Publ. /1955/; GROMOV, E.V. a kol.: Plast Massy /Moskva/ 9 /1974/ 75).

Pryskyřičné nebo mastné kyseliny se získávají velice nákladným postupem. Jelikož tyto mastné kyseliny, připravené v technických podmínkách nejsou v žádném případě čisté látky, nýbrž řezy mastných kyselin s určitým rozdělením různých délek řetězců a obsahují i vícenásobně nenasycené kyseliny např. kyselinu linolovou nebo linolenovou a linoleinovou, které na polymeraci působí retardačně, musí se tyto vícenásobně nenasycené mastné kyseliny odstraňovat (WILSON, I.W. a PFAU, E.S.: Ing. Eng. Chem. 40 /1948/ 530).

Dále je nutno odstraňovat u pryskyřičných kyselin konjugované dvojné vazby, které na polymeraci působí rovněž retardačně. Tím jsou produkty i velice drahé a představují

ekonomicky vícenáklady pokud se ve formě jejich solí používají jako emulgátory při emulzní polymeraci.

Další nevýhodou těchto mastných a pryskyřičných kyselin je to, že vyžadují při použití jako emulgátory nebo kombinace emulgátorů u běžné se vyskytující polymeračních receptur pro přípravu syntetických kaučukových latexů relativně vysoká množství emulgátorů, má-li se dosáhnout stabilních latexů a ekonomicky únosné výše polymerační rychlosti.

Cílem vynálezu je nalézt emulgátory vhodné pro radikálovou emulzní polymeraci dienových uhlovodíků, které dávají ve srovnání se známými pryskyřičnými mýdly a mýdly mastných kyselin nebo sulfáty a sulfonáty větší nebo přinejmenším stejně velké prostorové a časové výtěžky při polymeraci a vyšší nebo přinejmenším stejně dobrou stabilitu latexu, a to za použití nižší koncentrace emulgátoru. Přitom se požadují lepší aplikačně technické vlastnosti takto získaného kaučuku, nebo přinejmenším, aby nedošlo k jejich zhoršení.

Toho lze dosáhnout způsobem radikálové emulzní polymerace dienových uhlovodíků, zejména 1,3-butadienu, izoprenu nebo chloroprenu, popř. v přítomnosti monoetylenické sloučeniny, zejména styrenu, nebo akrylonitrilu, v přítomnosti emulgátorů, spočívajícím v tom, že se jako emulgátor použije 0,5 až 5,0 % hmot., vztaženo na monomery, vodorozpusťné soli, s výhodou sodné soli, oligovinylaromátů, s výhodou oligomeru alfa-methylstyrenu, se stupněm oligomerace 2 až 8, nebo alfa-alkylstyrenů s alkylovými skupinami s 2 až 4 atomy uhlíku, mající v průměru 1 až 2 koncové kyselé skupiny na molekulu, s výhodou karboxylové, sulfátové a/nebo sulfované.

Tento emulgátor lze použít ve směsi s jedním nebo několika o sobě známými emulgátory.

Použitím emulgátorů podle vynálezu pro radikálovou emulzní polymeraci syntetických kaučukových latexů se získají latexy, které oproti emulgátorům na bázi solí mastných a pryskyřičných kyselin používají menší množství emulgátorů a vykazují vyšší stabilitu, což je výhodné např. při zahušťování, kdy dochází k tepelně mechanickému zatížení v zařízeních na demonomerizaci. Způsobem podle vynálezu se dosáhne ve srovnání se známými způsoby pomocí solí mastných a pryskyřičných kyselin stejné, popř. o 20 až 45 % vyšší polymerační rychlosti. Dále vznikají lepší vlastnosti pro technické použití jako např. vyšší dynamická stálost. Použitím emulgátorů podle vynálezu v běžných recepturách namísto směsi solí mastných a pryskyřičných kyselin, bylo překvapivě zjištěno, že dochází k neobvykle vysokému zlepšení dynamické stálosti butadienakrylonitrilových kaučuků. Tento pozitivní a pro mnohé účely použití podstatný účinek se objevuje i tehdy, když se ve srovnání s běžnými iniciátory používá nižších koncentrací emulgátorů podle vynálezu.

Dynamická stálost byla stanovována pomocí zkoušky, způsobem De-Mattia-(BUIST, J.M. a WILLIAMS, G.E.: India Rubber Wld. 124 /1951/, 320 - 322). Soli oligovinylaromátů s kyselými koncovými skupinami podle vynálezu lze používat i ve směsi s běžnými emulgátory.

Příklad 1

Při polymeraci 70 hmotnostních dílů butadienu a 30 hmotnostních dílů styrenu ve 180 hmotnostních dílech vodní fáze v přítomnosti 4,5 až 5 hmotnostních dílů emulgátorů na bázi pryskyřičné kyseliny, mastné kyseliny a/nebo alkylsulfonátu nebo alkylarylsulfonátu

s 2 až 4 atomy uhlíku, 0,25 hmotnostních dílů. Peroxodisulfátu draselného a 0,3 hmotnostních dílů diisopropylxanthogendisulfidu resp. tert.-dodecylmerkaptanu při 50 °C a pH 12,00 do konverze 65 % bylo dosaženo polymeračních rychlostí 4,0 až $4,3 \cdot 10^{-2}$ %/min resp. 6,4 až $6,7 \cdot 10^{-2}$ %/min. Jestliže se emulgátor ve výše uvedené receptuře nahradí 4,5 až 5,0 hmotnostních dílů sodné soli oligoalfa-methylstyrendikarboxylové kyseliny (průměrný stupeň oligomerizace 4, průměrně 2 karboxylové skupiny na molekulu oligomeru), přičemž se přidá 0,3 hmotnostních dílů diisopropylxanthogendisulfidu jako regulátoru, zvýší se rychlost polymerace o 40 až 44 % na 5,6 až $6,2 \cdot 10^{-2}$ %/min, přičemž stabilita latexu co se týče termickomechanického namáhání se silně zvýší.

Příklad 2

Při použití receptury podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se použije 4,5 hmotnostních % sodné soli oligo-alfa-methylstyrendikarboxylové kyseliny (průměrný stupeň oligomerizace 4) a 0,3 hmotnostních dílů tert.-dodecylmerkaptanu jako regulátoru se zvýší polymerační rychlost o 28 až 30 %, tj. z 6,4 až $6,7 \cdot 10^{-2}$ %/min na 8,2 až $8,8 \cdot 10^{-2}$ %/min. Stabilita latexu při tepelně mechanickém namáhání je podstatně vyšší.

Příklad 3

Receptura z příkladu 1 byla modifikována tím, že množství emulgátoru bylo sníženo na 3,5 hmotnostních dílů. Jako regulátor bylo použito 0,3 hmotnostních dílů teriárního dodecylmerkaptanu. U běžných emulgátorů poklesla polymerační rychlost o 17 až 20 % z 6,4 až $6,7 \cdot 10^{-2}$ %/min (při 4,8 hmotnostních dílů emulgátoru) na 5,3 až $5,7 \cdot 10^{-2}$ %/min. Naproti tomu při použití 3,5 hmotnostních dílů sodné soli oligo-alfa-methylstyren-dikarboxylové kyseliny se zvýšila polymerační rychlost ve srovnání s použitím běžných emulgátorů z 6,4 až $6,7 \cdot 10^{-2}$ %/min na 6,7 až 7,0 %/min, při snížení množství emulgátoru na 3,5 hmotnostních dílů klesá při použití běžných emulgátorů stabilita latexu za tepelně mechanického namáhání velmi silně, zatímco při použití sodných solí oligo-alfa-methylstyren-dikarboxylové kyseliny zůstává nadále velmi dobrá.

Příklad 4

Při polymeraci 60 hmotnostních dílů butadienu a 40 hmotnostních dílů akrylonitrilu ve 180 hmotnostních dílech vody v přítomnosti 0,5 hmotnostních dílů disproporcionovaného pryskyřičného mýdla, 0,5 hmotnostních dílů mýdla přírodní mastné kyseliny s průměrnou délkou řetězce C_{16} až C_{18} , 0,5 hmotnostních dílů sodné soli oligo-alfa-methylstyren-dikarboxylové kyseliny (střední molekulová hmotnost $M_n = 660$; funkcionalita = 1,85; číslo kyselosti = 156), 0,10 hmotnostních dílů fosforečnanu sodného, 0,10 hmotnostních dílů síranu sodného, 0,008 hmotnostních dílů Trilenu B, 0,25 hmotnostních dílů peroxidisulfátu draselného a 0,65 hmotnostních dílů t-dodecylmerkaptanu při 35 °C a pH = 10,5 bylo po 18 h dosaženo 80 % konverze. Zastavení polymerace se dosáhlo pomocí 0,5 hmotnostních dílů směsi z dithiokarbonátu sodného a hydrosíranu sodného v poměru 5 : 3. Za těchto podmínek byl získán termomechanicky stabilní latex netvořící úsady.

Butadienakrylonitrilový kaučuk, připravený z tohoto latexu kyselou koagulací, sušením a stabilizací 2 hmotnostními díly 2,6-ditercbutyl-4-methylfenolu (hodnota Mooney $ML_{(1+4)} = 44$) měl typické zpracovatelské vlastnosti charakteristické pro obsah akrylonitrilu. Vyznačoval se však nadprůměrnou dynamickou stálostí.

Příklad 5

Pracovalo se jako v příkladu 4 s tím rozdílem, že jako emulgátor bylo použito jednoho hmotnostního dílu sodné soli oligo-alfa-methystyrendikarboxylové kyseliny. Při stejné polymerační rychlosti byl získán termomechanicky stabilní latex netvořící úsady. Polymerizát získaný podobně jako v předchozím příkladě, vykazoval opět neobvykle vysokou stálost za dynamického namáhání.

Příklad 6

Při polymeraci 60 hmotnostních dílů izoprenu a 40 hmotnostních dílů akrylonitrilu ve 180 hmotnostních dílech vodní fáze v přítomnosti 0,5 hmotnostních dílů disproporcionovaného kalafunátového mýdla, 0,5 hmotnostních dílů mýdla přírodního mastné kyseliny s průměrnou délkou řetězce C_{16} až C_{18} , 0,5 hmotnostních dílů sodné soli oligo-alfa-methylstyren-dikarboxylové kyseliny, 0,10 hmotnostních dílů trinátriumfosfátu a 0,10 hmotnostních dílů síranu sodného, 0,008 hmotnostních dílů Trilonu B, 0,25 hmotnostních dílů peroxosíranu draselného a 0,68 hmotnostních dílů terciálního dodecylmerkaptanu, při 35 °C a pH 10,5 bylo po 19,5 h polymerace dosaženo konverze 80 %. Za těchto zkušebních podmínek se získá termomechanicky stabilní latex bez usazenin.

Příklad 7

Postupovalo se podle příkladu 4 s tím rozdílem, že se jako emulgátor použilo jednoho hmotnostního dílu sodné soli oligo-alfa-methylstyrendisulfonové kyseliny. Při polymeraci po dobu 19 h až na konverzi 80 % se získal termomechanicky stabilní latex bez usazenin. Kopolymerbutadien-akrylonitril izolovaný koagulací v kyselém médiu odpovídal vlastnostmi butadienakrylonitrilovému kaučuku podle příkladu 4.

Příklad 8

Podle receptury z příkladu 1 se při použití 4,5 hmotnostních procent Na-soli oligo-butylstyren oligomeru se sulfátovými koncovými skupinami (průměrný stupeň oligomerizace 5) a 0,3 hmotnostních dílů terciálního dodecylmerkaptanu jako regulátoru se zvýší rychlost polymerace o 30 až 34 % tj. z $6,4$ až $6,7 \cdot 10^{-2}$ %/min na $8,3$ až $9,0 \cdot 10^{-2}$ %/min. Stabilita oproti termomechanickému namáhání se přitom silně zvýší.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob radikálové emulzní polymerace dienových uhlovodíků, zejména 1,3-butadienu, izoprenu nebo chloroprenu, popř. v přítomnosti monoetylenické sloučeniny, zejména styrenu nebo akrylonitrilu, v přítomnosti emulgátorů, vyznačený tím, že se jako emulgátor použije 0,5 až 5,0 % hmotnostních, vztaženo na monomery, vodorozpustné soli, s výhodou sodné soli, oligovinylaromátů, s výhodou oligomeru alfa-methylstyrenu, se stupněm oligomerace 2 až 8, nebo alfa-alkylstyrenů s alkylovými skupinami se 2 až 4 atomy uhlíku, mající v průměru 1 až 2 koncové kyselé skupiny na molekulu, s výhodou karboxylové, sulfátové a/nebo sulfonové.