



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

244 188

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 10 84
(21) PV 7554-84

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 2/26,
C 08 F 36/06

(40) Zveřejněno 17 09 85
(45) Vydáno 01 08 88

(75)

Autor vynálezu

KONEČNÝ DUŠAN ing.;
KONEČNÁ VĚRA ing.;
TRNĚNÝ JAROMÍR ing.;
ŠVARC JOSEF ing.;
PETRŮ VLADIMÍR ing.;
PAVLÍČEK JIŘÍ ing.;

OČENÁŠEK VOJEN ing., KRALUPY NAD VLTAVOU

(54)

Způsob výroby syntetických latexů polymerů a kopolymerů butadienu

Způsob výroby syntetických latexů polymerací nebo kopolymerací butadienu s průměrnou velikostí částic 70 až 190 nm, při kterém se za účelem dosažení požadované velikosti částic a vysoké stability latexu dává do násady specifikované množství emulgátoru a elektrolytu a během polymerace se upraví hodnota povrchového napětí latexu do specifikovaných mezí.

Vynález se týká způsobu výroby syntetických latexů polymerů a kopolymerů butadienu se střední velikostí částic emulzní polymerací.

Syntetické latexy nacházejí široké uplatnění v průmyslu jako meziproduct při výrobě homopolymerů a kopolymerů, jako pojivo různých materiálů, např. pigmentů nebo vláken a jako složka modifikující fyzikální vlastnosti základního materiálu, například v polymerbetonech. Řada základních vlastností latexů je závislá na velikosti jejich polymerních částic. K dosažení optimálních vlastností latexů pro danou aplikaci je obvykle nutno zvolit určitou velikost a distribuci velikostí částic. Například pro impregnaci kordu jsou vhodné latexy s průměrem velikostí částic $D = 30$ až 80 nm, pro pěnovou pryž jsou vhodné latexy s průměrem částic nad 250 nm. Pro některé speciální aplikace, například pro výrobu rotobovaných kopolymerů typu ABS pryskyřic nebo pro přípravu latexů, které mají být v dalším technologickém procesu podrobeny aglomeraci, jsou zvláště vhodné latexy s velikostí částic 70 až 190 nm.

Při přípravě latexu lze obecně z hlediska velikosti částic použít jednostupňového procesu, při kterém se dosahuje finální velikosti částic během polymerace, nebo postupu dvoustupňového, při kterém je velikost částic zvětšována navazující aglomerací. Vynález se týká postupů jednostupňových.

Je známo, že přímou polymerací s použitím 4 až 8 % emulgátoru na monomery v násadě jsou získávány latexy s velikostí částic 40 až 70 nm. Například podle FR 1 568 810 se připravuje polybutadienový latex za přítomnosti $4,5$ až

7 % kalafunátu draselného na monomer a výsledná velikost latexových částic je v rozmezí 45 až 65 nm. Pro přípravu latexů s velkými částicemi, obvykle nad 200 nm, jsou známy postupy založené na inkrementálním dávkováním emulgátoru, použití dimerních kyselin jako emulgátoru nebo použití techniky násadového latexu (Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2, str. 707, John Wiley, 1965).

Podle čs. patentu 133 440 lze použít k přípravě latexu se zvýšenou velikostí částic postup, podle něhož se do násady dávkuje 2,6 až 3,2 hmotnostních dílů anion-aktivního emulgátoru, 0,5 až 2 hmotnostních dílů persulfátu a takové množství elektrolytu nebo pufru, aby koncentrace jednomocných kationtů ve vodní fázi byla v rozmezí 0,124 až 0,395 mol/l. Podle čs. AO 166 957 lze k přípravě latexu s velikostí částic nad 100 nm a s úzkou distribucí použít anionaktivních emulgátorů s kritickou micelární koncentrací 0,05 až 0,2 mol/l. Podle čs. AO 207 918 se k přípravě syntetických latexů s velkými částicemi používá speciálního míchacího režimu. Podle čs. AO 200 436 se k přípravě latexu s velikostí částic nad 100 nm do polymerační násady nejpozději při 40 % konverse přidává elektrolyt, obsahující jednomocný protiont povrchově aktivního iontu emulgátoru, v množství 10 až 30 mmol protiontu na 100 g monomeru v násadě a jeho koncentrace ve vodní fázi se nejpozději při 80 % konverse sníží přídavkem vody minimálně o 20 %.

Uvedené známé způsoby mají své specifické nedostatky, které omezují rozsah jejich praktické aplikovatelnosti. Inkrementální dávkování emulgátoru předpokládá jeho nízkou počáteční koncentraci a poměrně náročný regulační systém. Použití speciálních emulgátorů je obvykle spojeno s vyššími výrobními náklady a jejich obtížnou dostupností. Při postupu podle čs. patentu 133 440 se obtížně reguluje šířka výsledné distribuce velikosti částic. Postupy založené na použití násadového latexu jsou spojeny se zmenšením využitelného objemu reaktoru o násadový objem polymeru. Postup podle čs. AO 166 957 vyžaduje použití speciálních emulgátorů,

jejichž dostupnost je v průmyslové praxi omezena. Postup podle čs. AO 207 918 je vhodný zejména pro kopolymery dienů s vyšším obsahem vinylových monomerů a pro samotné vinylové monomery. Postup dle čs. AO 200 436 je vhodný zejména pro přípravu latexů s velikostí částic nad 200 nm a s širokou distribucí. Obecně jsou všechny uvedené postupy ~~změřeny~~ na získání velikostí částic nad 200 nm a pro oblast 70 až 190 nm, která je předmětem tohoto vynálezu, neposkytují potřebnou regulovatelnost a reprodukovatelnost technologického procesu.

Nedostatky známých způsobů odstraňuje nebo značně omezuje způsob výroby podle vynálezu. Podle vynálezu způsob výroby syntetických latexů polymerů nebo kopolymerů butadienu s průměrnou velikostí částic 70 až 190 nm za přítomnosti anionických emulgátorů spočívá v tom, že se na počátku polymerace do násady dávkuje na 100 hmotnostních dílů monomerů 1,0 až 4,0 hmotnostních dílů anionického emulgátoru s hodnotou kritické micelární koncentrace (dále je ~~je~~ KMK) 0,001 až 0,1 mol/l a elektrolyt, obsahující jednomocné kationty v množství 2 až 9 mmol kationtů na 100 g monomerů v násadě a po dosažení 10 až 80 % konverze monomerů se přidavkem 0,2 až 3,0 hmotnostních dílů anionického emulgátoru na 100 hmotnostních dílů monomerů upraví hodnota povrchového napětí latexu do rozmezí 40 až 68 m N/m.

Výhodou postupu podle vynálezu je možnost použití širokého spektra anionických emulgátorů při zachování dostatečné stability latexu během polymeračního procesu, snížení zánosu reaktorů, zmenšení množství produktu ve formě koagulátu, dobrá regulovatelnost a reprodukovatelnost výrobního procesu, což je významným předpokladem pro dosažení vyhovující kvality výrobků, pro něž slouží předmětné latexy jako

meziprodukty. V řadě případů umožňuje postup podle vynálezu též zvýšení produktivity daného výrobního zařízení.

Pod pojmem polymery nebo kopolymery butadienu jsou míněny produkty emulzní polymerace butadienu nebo produkty emulzní kopolymerace butadienu s maximálně 40 % hmotnostními vinylových monomerů se srovnatelnou polymerační aktivitou, vyjádřenou hodnotou Q v rozmezí 0,015 až 7,5 (Ham: Copolymerization, str. 845, John Wiley and Sons, Inc. 1964, N. York, London, Sydney). Použitelné vinylové monomery jsou ^{např.} styren, alfa-metylstyren, akrylonitril, etylakrylát, kyselina metakrylová. Jako emulgátor mohou být použity například soli vyšších karboxylových kyselin, alkylsulfáty, alkylarylsulfonáty, sulfatované nebo fosfatované neionogenní emulgátory, dialkylsulfojantarany, které splňují uvedené rozmezí hodnoty KMK. Složky sloužící k řízení molekulárních parametrů polymeru, síťovadla, regulátory molekulových hmotností se dávají v obvyklých množstvích.

Pod pojmem velikost částic je ve smyslu tohoto vynálezu míněn turbidimetricky stanovený průměr latexových částic D_t . Poměr organické a vodní fáze na počátku polymerace je vhodné volit s přihlédnutím ke konečné konverzi a viskozitě systému. Obvykle je v rozmezí 0,2 až 2,5. Vhodná polymerační teplota je obvykle v rozmezí 5 až 100 °C; při volbě iniciačního systému je vhodné přihlížet k použité polymerační teplotě, aby nedošlo k předčasnému zániku iniciační aktivity.

Příklad 1

Do tří jednolitrových polymeračních lahví byly dávkovány následující složky výchozí polymerační násady (ve hmotnostních dílech, 1 hmotnostní díl je 2,5 g):

dodecylbenzen_sulfonát sodný	3,8	244 188
persíran draselný	0,4	
uhličitan draselný	0,2	
vodní fáze celkem	150,0	
butadien	100,0	
terc. dodecylmerkaptan	0,2	

Před dávkováním butadienu byla vodní fáze v lahvi 15 minut inertizována probubláváním dusíku. Po nadávkování butadienu a regulátoru byly lahve umístěny do rotujícího rámu v polymeračním termostatu, temperovaném na 70 °C.

Po 35 minutách polymerace byla v lahvi č. 2 stanovena konverze 15 % a povrchové napětí latexu v této lahvi bylo upraveno přídavkem 0,3 hmotnostních dílů stearátu draselného na 44 mN/m. V lahvi č. 3 byla po 35 minutách polymerace stanovena konverze 16 % a povrchové napětí upraveno přídavkem 5 hmotnostních dílů stearátu draselného na 38 mN/m. Po 18 h polymerace při 70 °C byla polymerace ve všech třech lahvích zastavena přídavkem 0,1 hmotnostních dílů dimetyldithiokarbaminanu sodného. U latexů z jednotlivých lahví byly nalezeny následující charakteristické vlastnosti:

č. lahve	1	2	3
konverze %	96,5	96,6	98,3
velikost částic D_t , nm	76	76	58
obsah koagulátu v latexu a na stěně lahve, g	3,20	0,06	0,10
povrchové napětí, mN/m	69,2	51,4	46,1

Porovnání nalezených hodnot velikosti částic a obsahu koagulátu dokládá, že při použití receptury bez dodatečné úpravy povrchového napětí během polymerace (lahve 1) nebo s úpravou, která nesplňuje podmínku vymezené hodnoty

povrchového napětí v rozmezí 40 až 68 mN/m (lahve 3), není současně dosaženo požadované velikosti částic a nízkého obsahu koagulátu, jako je tomu u lahve 2, která byla připravena postupem podle vynálezu. Použitý dodecylbenzen-sulfonan sodný byl technický produkt s hodnotou KMK 0,001 až 0,002 mol/l. Koncentrace jednomocných kationtů z elektrolytu byla ve všech případech 5,9 mmol/100 g monomerů.

Příklad 2

Do jednolitrových lahví byly způsobem popsaným v příkladě 1 dávkovány následující složky (ve hmotnostních dílech, 1 hmotnostní díl je 2,5 g):

č. lahve	4	5	6	7
undekanoát sodný	1,5	1,5	0	1,5
dinaftylmetandisulfonan sodný	0	0	2,5	0
síran draselný	0,7	0,9	0	0
kyselina etylendiamin-tetra-octová	0,01	0,01	0,01	0,01
vodní fáze celkem	100	100	100	100
azo-bis-isobutyronitril	0,2	0,2	0,2	0,2
styren	20	20	20	20
etylakrylát	10	10	10	10
butadien	70	70	70	70
divinylbenzen	0,01	0,01	0,01	0,01

Hodnota KMK použitých emulgátorů: undekanoát sodný 0,05 mol/l, dinaftylmetandisulfonan sodný nad 0,1 mol/l.

Po 12 h polymerace při 80 °C byla v lahvi 4 stanovena konverze 68 % a povrchové napětí upraveno přidavkem 2,6 hmotnostních dílů dioktylsulfojantaranu sodného na hodnotu 65 mN/m; v lahvi 5 byla stanovena konverze 62 % a povrchové

napětí upraveno přidavkem 2,6 hmotnostních dílů dioktylsulfojantarátu sodného na 58 mN/m. V lahvi 7 byla nalezena konverze 61 % a povrchové napětí upraveno přidavkem 3,0 hmotnostních dílů dioktylsulfojantarátu sodného na 49 mN/m. V lahvi 6 byla nalezena konverze 9 %. Po 24 h polymerace bylo do všech latexů dávkováno 0,1 hmotnostních dílů dimetyldithiokarbamátu sodného a stanoveny tyto charakteristiky:

č. lahve	4	5	6	7
konverze, %	95,1	93,3	21,0	82,0
velikost částic D_t , nm	178	201	233	122
obsah koagulátu v latexu a na stěně lahve, g	0,07	2,9	8,0	1,4

Porovnání uvedených nalezených charakteristik latexu č. 4, který byl připraven postupem podle vynálezu, s latexy č. 5 až 7, které nebyly připraveny postupem podle vynálezu, dokládá důsledky některých odchylek od nárokováného postupu. V násadě č. 5 odpovídalo množství kationtů elektrolytu 11 mmol/100 g monomerů, velikost částic překročila požadované rozmezí a obsah koagulátu se zvýšil. Násada č. 6, obsahující emulgátor s příliš vysokou hodnotou KMK (KMK větší než 0,1 mol/l), poskytla latex s nevyhovující velikostí částic; průběh polymerace byl v tomto případě nepoměrně pomalejší. Násada č. 7, která neobsahovala elektrolyt, poskytla silně viskozní produkt se zpomaleným průběhem polymerace v oblasti vysokých konverzí.

Z uvedených příkladů je zřejmé, že pro získání latexů s uvedeným rozsahem velikosti částic a s nízkým obsahem koagulátu resp. nízkou tendencí k zanášení reakčních nádob, je třeba dodržet postup, který je předmětem vynálezu.

Příklad 3

244 188

Do jednolitrových polymeračních lahví byly způsobem, popsaným v příkladu 1, dovákovány následující složky (ve hmotnostních dílech, 1 hmotnostní díl je 2,5 g):

č. lahve	8	9	10
laurát sodný	3,0	3,0	3,0
hepatahydrát síranu železnatého, v komplexu s etylendi- amintetraoctovou kyselinou v molárním poměru 1 : 1	0,008	0,008	0,008
formaldehydsulfoxylát sodný	0,10	0,10	0,10
chlorid sodný	0,079	0,28	0,47
vodný fáze celkem	150	150	150
diisopropylbenzenhydro- peroxid	0,1	0,1	0,1
styren	25	25	25
butadien	75	75	75

KMK laurátu sodného je cca 0,025 mol/l, KMK oleátu draselného je cca 0,001 mol/l.

Po 6 h polymerace při 7 °C byla stanovena v jednotlivých lahvích konverze (%) : 44; 31; 23. Do reakčních směsí byly dodány 2 hmotnostní díly oleátu draselného a po tomto přídávku naměřeno povrchové napětí 52; 47; 45 mN/m a v polymeraci pokračováno dalších 18 h. Po celkové době polymerace 24 h. byla polymerace zastavena přídávkem 0,1 hmotnostních dílů dimetyldithiokarbamátu sodného. U získaných latexů byla naměřena velikost částic D_t 76; 79 a 84 nm a stanovena konverze 93; 91 a 86 %. Obsah koagulátu na stěnách lahve a v latexu byl ve všech případech pod 0,1 g. Tento příklad postupu dle vynálezu dokládá vliv proměnné koncentrace protiontů na výslednou velikost částic.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

244 188

Způsob výroby syntetických latexů polymerů nebo kopolymerů butadienu s průměrnou velikostí částic 70 až 190 nm za přítomnosti anionických emulgátorů, vyznačený tím, že se na počátku polymerace do násady dávkuje na 100 hmotnostních dílů monomerů 1,0 až 4,0 hmotnostních dílů anionického emulgátoru s hodnotou kritické micelární koncentrace 0,001 až 0,1 mol/l a elektrolyt, obsahující jednomocné kationty v množství 2 až 9 mmol kationtů na 100 g monomerů v násadě a po dosažení 10 až 80 % konverze monomerů se přidavkem 0,2 až 3,0 hmotnostních dílů anionického emulgátoru na 100 hmotnostních dílů monomerů upraví hodnota povrchového napětí latexu do rozmezí 40 až 68 mN/m.