



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227842

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 24 08 82  
(21) (PV 6151-82)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 6/22  
C 08 L 55/02

(40) Zveřejněno 26 08 83

(45) Vydáno 15 04 86

(75)  
Autor vynálezu

KONEČNÝ DUŠAN ing., PROKOPEC LADISLAV ing., TRNĚNÝ JAROMÍR ing.,  
KONEČNÁ VĚRA ing., PETRŮ VLADIMÍR ing., PAVLIČEK JIŘÍ ing.,  
VIORAL LEOPOLD ing. CSc., KRALUPY nad Vltavou

(54) Způsob izolace roubovaných kopolymerů typu ABS pryskyřic z latexu

Vynález se týká izolace roubovaných kopolymerů typu ABS pryskyřic a jejich latexů, připravených emulzní polymerací.

Roubované kopolymeru typu ABS pryskyřic se připravují roubováním polymeru, který je za normální teploty ve sklovitém stavu a obvykle má teplotu skelného přechodu  $T_g$  90 až 120 °C, na polymer, který je za normální teploty v kaučukovitém stavu a má obvykle  $T_g$  v rozmezí -100 až 0 °C. Roubování je nejčastěji prováděno pomocí emulzní, suspenzní nebo blokové polymerace a získaný polymer je pak izolován, sušen a po případné úpravě přísádkou vhodných aditiv expedován.

Při použití techniky emulzní polymerace je v řadě případů v polymeračním systému žádoucí přítomnost emulgátorů typu alkylarylsulfonátů, zejména pro jejich schopnost zachovávat kloidně-stabilizační účinky v širokém rozmezí pH, odolnost proti hydrolýze a relativně malý vliv na tepelnou odolnost produktu. Izolace polymerů se provádí v technickém měřítku obvykle přísádkou vhodných elektrolytů, které způsobují destabilizaci latexových částic, nejčastěji vodorozpuslnými solemi vápenatými, hořečnatými nebo hlinitými.

Forma vznikajícího koagulátu je jedním z faktorů, které determinují množství zadržovaných nepolymerních příměsí a vody v polymeru, respektive ovlivňují následující proces sušení a kvalitu izolovaného polymeru. Pro získání koagulátu, vhodného pro další technologické zpracování, je podle čs. AO 173 244 nutno koagulaci provádět při teplotě vyšší než tzv. teplotní prah koagulace, který je charakteristický pro daný polymer. Význam pojmu teplotní prah koagulace (tpk) je blíže objasněn v citovaném čs. AO 173 244. V praxi se tato teplota tpk často pohybuje v blízkosti bodu varu vody. Pokud tpk je vyšší než 100 °C je nutno pracovat v tlakových reaktorech, což má zvláště nepříznivé provozně-technické, bezpečnostní a ekonomické důsledky.

227842

Nevýhodou latexů, které obsahují jako emulgátor alkylarylsulfonáty je vysoká teplota tepelného prahu koagulace. Kromě provozně-technických, bezpečnostních a ekonomických důsledků je vysoká hodnota tpk též příčinou zvýšené rychlosti stárnutí polymeru v průběhu technologického procesu.

Podle AO č. 209 716 je známo, že hodnotu tpk lze snížit přidávkou změkčovadel v množství 0,5 až 10 hmot. dílů na 100 hmot. dílů polymeru. Tento způsob je výhodný zejména v případech, kdy by jinak bylo změkčovadlo dávkováno v pozdějších stádiích výroby produktu, ale je spojen se snížením tepelné odolnosti výsledného polymeru v případech, kdy je změkčovadlo dávkováno pouze pro usnadnění koagulace a ve výsledném produktu není jeho přítomnost užitečná (nejčastěji s ohledem na tepelnou odolnost).

Tyto nedostatky do značné míry zeslabuje nebo odstraňuje postup podle vynálezu.

Podle vynálezu se roubované kopolymery typu ABS pryskyřic izolují z latexů obsahujících alkylarylsulfonátové emulgátory koagulací působením elektrolytů tak, že se před koagulací k latexu přidá sloučenina obecného vzorce  $R_1YX$  nebo  $R_1OCOCH(SO_3X)CH_2COOR_2$ , kde R je alifatický alkyl nebo alkenyl s 8 až 20 C atomy,  $R_1$  a  $R_2$  jsou alifatické alkyly se 4 až 12 C atomy, přičemž celkový počet C atomů v alkylech  $R_1$  a  $R_2$  je 8 až 24, X je Li, Na, K,  $NH_4$  a Y je sulfonátová, sulfátová nebo karboxylová skupina, v množství 20 až 300 hmot. dílů na 100 hmot. dílů přítomných alkylarylsulfonátových emulgátorů.

Roubovanými kopolymery typu ABS pryskyřic se ve smyslu tohoto vynálezu rozumí kopolymery, připravené emulzní polymerací jednoho nebo několika monomerů, jejichž polymer má vyšší teplotu skelného přechodu  $T_g$  než  $80^\circ C$ , za přítomnosti latexů elastomerů s teplotou  $T_g$  nižší, než  $25^\circ C$ . Nejobvyklejšími případy těchto polymerů jsou vlastní ABS polymery, připravované polymerací směsi styren-akrylonitril za přítomnosti elastomerního latexu na bázi homo- nebo kopolymerů butadienu. Dále jsou to obdobné kopolymery na bázi kopolymeru styren-akrylonitril a elastomerních akrylátů a obdobné polymery, v nichž je akrylonitril zčásti nebo úplně nahrazen metylmetakrylátem.

Alkylarylsulfonátem se ve smyslu tohoto vynálezu rozumí povrchově aktivní sůl alkalického kovu nebo amonná sůl kyseliny alkylbenzensulfonové, alkylnaftalensulfonové, polyalkylbenzensulfonové nebo polyalkylnaftalensulfonové; nejobvyklejšími reprezentanty těchto látek jsou dodecylbenzensulfonát sodný nebo dibutylnaftalensulfonát sodný, přičemž alkyly navázané na aromatické jádro mohou být lineární i rozvětvené. V důsledku technologie výroby jsou tyto produkty obvykle k dispozici ve formě směsí, jejichž komponenty se liší stupněm alkylace a sulfonace. V širším smyslu jsou do tohoto pojmu zahrnovány též dispergátory typu solí dinaftylmetansulfonové kyseliny.

Sloučeniny obecného vzorce  $R_1YX$  jsou emulgátory typu alkylsulfátů, alkylsulfonátů a solí alifatických karboxylových kyselin, např. dodecylsulfát sodný, dodecylsulfonát sodný, stearát draselný, oleát amonný. K docílení žádoucího efektu obvykle postačuje běžná technická čistota komerčních emulgátorů, které mohou obsahovat kromě nárokováných složek řadu příměsí, vzniklých v důsledku použití nedokonalé čistých výchozích surovin a vedlejších reakcí při jejich syntéze.

Sloučenina  $R_1OCOCH(SO_3X)CH_2CO_2R_2$  je sůl dialkylsulfonantaronové kyseliny; oba alkyly  $R_1$  a  $R_2$  jsou obvykle u komerčních produktů stejné a obsahující 4 až 12 atomů uhlíku. Dávkování těchto emulgátorů do latexu je nutno provést před přidávkou srážecího činidla (buď bezprostředně nebo v průběhu předchozích technologických kroků). Dalšího snížení hodnoty tpk lze dosáhnout současnou aplikací postupů podle citovaného AO 209 716.

Výhodou postupu podle vynálezu je možnost koagulace při snížené teplotě, což přináší úsporu energie, umožňuje zvýšení kvality produktu a v řadě případů i rozšiřuje rozsah použitelnosti daného provozního zařízení z hlediska výrobního sortimentu.

## P ř í k l a d 1

Latex použitý k izolaci polymeru ABS, obsahoval 28 % sušiny. Jeho polymer obsahoval 14 % polybutadienu a 85 % kopolymeru styrenakrylonitril v hmotnostním poměru 75/25. Ke stabilizaci latexových částic bylo při jeho syntéze použito 1,5 % dodecylbenzensulfonátu sodného, 0,1 % dibutylnaftalensulfonátu sodného a 0,1 % dinaftylmetandisulfonátu draselného. Koagulace byla prováděna postupem popsaným v AO 209 716. Jako koagulační činidlo bylo použito chloridu vápenatého ve formě 0,5 % ního vodného roztoku. Zjištěná hodnota tpk byla 111 °C, koagulační teplota 114 °C. U výsledného polymeru byla stanovena dle ČSN 64 0521 tepelná odolnost Vicat 121 °C.

## P ř í k l a d 2

K izolaci polymeru byl použit týž latex, jako v příkladu 1, k němu bylo přidáno 1 hmot. % stearátu draselného na polymer (tj. 59 % hmot. stearátu na obsah alkylarylsulfonátu)... Pro dosažení koagulátu obdobných vlastností, jako v příkladu 1, postačovala v tomto případě koagulační teplota, nižší o 4 °C, tj. 110 °C (tpk bylo nalezeno 107 °C). Tepelná odolnost Vicat, stanovená stejně jako v příkladu 1, byla nalezena 121 °C.

## P ř í k l a d 3

Latex, použitý k izolaci polymeru ABS, obsahoval 25 % sušiny. Jeho polymer obsahoval 17 % hmot. polybutadienu a 83 % kopolymeru styren -alfametylstyren-akrylonitril v hmotnostním poměru 60/10/30. Ke stabilizaci latexových částic bylo použito 0,5 hmot. % dodecylbenzensulfonátu sodného. Pro dosažení obdobných vlastností koagulátu, jako u příkladu 1 bylo nutno za jinak stejných podmínek pracovat při koagulační teplotě 119 °C (tpk nalezeno 116 °C). U produktu byla nalezena tepelná odolnost Vicat 125 °C.

## P ř í k l a d 4

K izolaci polymeru byl použit týž latex, jako v příkladu 3, k němuž bylo před koagulační přidáno 1,5 hmot. % stearátu draselného na polymer (tj. 300 % hmot. na dodecylbenzensulfonát). K dosažení koagulátu obdobné kvality jako v příkladu 3 postačovala v tomto případě teplota 105 °C, tj. o 14 °C vyšší (tpk nalezeno 102 °C). Hodnota tepelné odolnosti Vicat byla nalezena 124 °C.

## P ř í k l a d 5

K izolaci polymeru byl použit latex s obsahem sušiny 30 %, jehož polymer obsahoval 20 % hmot. kopolymeru styrenu a butadienu v hmotnostním poměru 10/90 a 80 % hmot. kopolymeru styrenakrylonitril v hmotnostním poměru 74/26. Jako emulgátor byl v latexu obsažen dodecylbenzensulfonát sodný v množství 1,0 hmotnostních % na polymer a divaftymentandisulfonát sodný v množství 0,2 % hmot. na polymer. Jako koagulační činidlo byl použit roztok  $MgCl_2$  o koncentraci 0,5 %. K dosažení koagulátu obdobné kvality jako v příkladu 1 bylo nutno použít teploty 113 °C, (tpk nalezeno 110 °C), hodnota tepelné odolnosti Vicat byla stanovena 110 °C. Po přidavku 1,2 % hmot. na polymer (tj. 100 % hmot. na alkylarylsulfonát) sodné soli alkylsulfonové kyseliny (technická směs individuál z 12 až 16 atomů uhlíku v alkyly) postačovala za jinak stejných podmínek teplota o 5 °C nižší tj. 108 °C. Hodnota tepelného prahu koagulace byla nalezena 105 °C a hodnota tepelné odolnosti Vicat 120 °C.

Při použití diamylsulfojantarátu sodného a laurylsulfátu sodného v hmotnostním poměru 1/1 místo alkylsulfonátu sodného a síranu hlinitého místo  $MgCl_2$  postačovala teplota o 2 °C nižší, tj. 106 °C (tpk nalezeno 103 °C, tepelná odolnost Vicat 119 °C).

Porovnáním hodnot tpk pro postupy s přidavkem činidel ve smyslu vynálezu (příklady 2, 4, 5) a obdobnými hodnotami bez jejich přidavku (příklady 1, 3, 5) je zřejmá možnost snížení koagulační teploty při zachování nebo nepodstatném snížení tepelné odolnosti výsledného polymeru.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob izolace roubovaných kopolymerů typu ABS pryskyřic z latexů, obsahujících alkylarylsulfonátové emulgátory koagulací působením elektrolytu, vyznačující se tím, že se před koagulací k latexu přidá sloučenina obecného vzorce  $R_1X$  nebo  $R_1OCOCH(SO_3X)CH_2COOR_2$ , kde R je alifatický alkyl nebo alkenyl s 8 až 20<sup>C</sup> atomy,  $R_1$  a  $R_2$  jsou alifatické alkyly se 4 až 12 C atomy, přičemž celkový počet C atomů v alkylech  $R_1$  a  $R_2$  je 8 až 24, X je Li, Na, K,  $NH_4$  a Y je sulfonátová, sulfátová nebo karboxylová skupina, v množství 20 až 300 hmotnostních dílů na 100 hmot. dílů přítomných alkylarylsulfonátových emulgátorů.