

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57474

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 28.VI.1967 (P 121 421)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.VI.1969

Kl. 39 ^{67,7/04} ~~25/01~~

MKP C 08 f ^{7/04}

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Kazimierz Morawiec, Wiesław Wojcieszek, mgr inż. Wiesław Józefowicz, mgr inż. Jerzy Szczepiński, mgr inż. Eligiusz Łatkowski, mgr inż. Waldemar Wypych

Właściciel patentu: Spółdzielnia Pracy Chemików „Xenon”, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania polistyrenu metodą perełkową

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polistyrenu metodą perełkową.

Polimeryzacja suspensyjna polistyrenu jest obecnie rozpowszechnioną techniką wytwarzania polistyrenu. Polega ona na inicjowanej katalizatorami polimeryzacji monomeru zdyspergowanego w środowisku wodnym za pomocą stabilizatorów zawiesziny. Polimeryzację prowadzi się przy ciągłym mieszaniu masy reakcyjnej. Zespół czynników takich jak dobór odpowiedniego stabilizatora zawiesziny lub ich mieszaniny, szeregu różnych dodatków, kształtu aparatu, typu mieszańca i ilości obrotów mieszańca decyduje o przebiegu polimeryzacji, a w szczególności o podatności do aglomeracji polimerizującego monomeru, o wyrównanej wielkości perełek polimeru, o obecności emulsji w polimeryzacji, o przetwórstwie i jakości polistyrenu.

Jako stabilizatory zawiesziny pochodzenia nieorganicznego używa się: fosforany wapnia, baru i magnezu, wodorotlenki cynku, magnezu, glinu; węglany magnezu i wapnia; szczawian wapnia i inne. Jako stabilizatory pochodzenia organicznego stosowane bywają rozpuszczalne koloidy takie jak skrobia, metyloceluloza, hydroksyetyloceluloza, guma arabska, alginian sodu, żelatyna, alkohol poliwinylowy, polimetakrylan sodu, sodowe pochodne estrów siarkowych wyższych alkoholi i inne. Często używa się kombinacji stabilizatorów zawiesziny pochodzenia organicznego i nieorganicznego.

2

Oprócz tego stosuje się szereg różnych dodatków mających wielorakie działanie np. jako dodatki mające wpływ na regularny kształt perełek i jednolitą ich wielkość są stosowane takie substancje jak lecytyna, sól sodowa kwasu propylofosforowego, ester sorbitozy i kwasu palmitynowego, nadsiarczany potasu; jako dodatki ułatwiające przetwórstwo polistyrenu takie substancje jak stearynian wapnia, stearynian cynku, stearynian butylu, stearynian metylu i inne.

Czasami jako jeden z zasadniczych czynników warunkujących otrzymanie polimeru w postaci jednolitych perełek bez niebezpieczeństwa aglomeracji istnieje konieczność utrzymywania pH mieszaniny reakcyjnej w określonych granicach, a mianowicie w zakresie pH 5,8—6,5, przy czym korekty pH dokonuje się dodatkiem w toku polimeryzacji jednej z wymienionych substancji, a mianowicie wodorotlenku wapnia, baru, sodu, węglań sodu, tlenku cynku.

Wysoki koszt wielu spośród wymienionych substancji wpływających korzystnie na pożądany przebieg polimeryzacji, bądź na lepszą stabilizację zawiesziny monomeru stoi na przeszkodzie szerszemu ich zastosowaniu.

Wadą większości stabilizatorów pochodzenia nieorganicznego jest wrażliwość na zmianę pH. Aby zapobiec temu niekorzystnemu zjawisku stosuje się albo zwiększoną ilość stabilizatora, co wpływa na wzrost kosztów produkcji i pogorszenie własności

dielektrycznych polimeru, albo też stosuje się do-
datek korygujący pH jednego z wymienionych al-
kaliów. Sposób taki wymaga dużej ostrożności i
uwagi, gdyż szczególnie w fazie zaawansowanej
polimeryzacji monomeru może stać się przyczyną
aglomeracji.

Celem wynalazku jest usunięcie tych wad, co
zostało osiągnięte przez to, że obok znanej kombina-
cji stabilizatorów zawiesiny wodorotlenku glinu
oraz soli sodowej estru siarkowego wyższych alko-
holi o ilości węgla C_8-C_{18} , polimeryzację monome-
ru prowadzi się w obecności glinianu sodowego do-
dawanego jednorazowo przed polimeryzacją lub w
kilku porcjach w toku polimeryzacji.

Sposób prowadzenia polimeryzacji suspensyjnej
styrenu dzięki zastosowaniu według projektu glinia-
nu sodu jako czynnika stabilizującego pH i pozwa-
lającego utrzymać pH polimeryzującej zawiesiny w
najwłaściwszych granicach, obok takich korzyści
jak wpływ na wyrównaną wielkość perelek, stano-
wi skuteczne i dodatkowe zabezpieczenie przed
aglomeracją polimeryzującego monomeru z powo-
du tego, że w wyniku działania neutralizującego
 $NaAlO_2$ tworzą się nowe drobiny wodorotlenku
glinu.

Polimeryzację prowadzi się w temperaturze
75—98°C przez 14 godzin w roztworze wodnym, przy
stosunku wody do monomeru 1:1—2:3. Monomer,
który zawiera 0,1—0,15% nadtlenu benzoilu i
0,02—0,6% nadbenzoesanu butylu (względem mono-
meru) wprowadza się do wody, w której rozpusz-
czone są stabilizatory zawiesiny: 0,05—0,50% wo-
dorotlenku glinu, 0,001—0,010% soli sodowej estru
siarkowego wyższych alkoholi alifatycznych o ilości
węgla C_8-C_{18} , takiej jak sól sodowa siarczanu ok-
tylu, cetylu, stearylu lub ich mieszaninę oraz 0,005—
—0,05% glinianu sodowego, który dodawany jest od-
razu w całości lub częściami w toku polimeryzacji.
Produkt po zakończonej polimeryzacji zakwasza się
do pH 3, filtruje, przemywa i suszy w zwykły spo-
sób. Według tego sposobu można otrzymywać róż-
ne kopolimery polistyrenu.

Przykład I. Do urządzenia o pojemności 2000 l
ładuje się 800 kg odmineralizowanej wody, 0,8 kg
(w przeliczeniu na produkt suchy) pasty wodorot-
lenku glinu, 0,02 kg mieszaniny soli sodowej estru
siarkowego alkoholu stearynowego i cetylowego oraz
0,08 kg glinianu sodowego. Następnie do wodnego
roztworu dyspergatorów wprowadza się 800 kg sty-
renu, w którym uprzednio rozpuszczono 1,6 kg 70%-
ego nadtlenu benzoilu i 0,4 kg nadbenzoesanu bu-
tylu. Polimeryzację prowadzi się przy ciągłym mie-
szaniu przez 14 godzin w temperaturze 75—98°C.

Przykład II. Do urządzenia jak w przykła-
dzie I ładuje się 800 kg odmineralizowanej wody,
5,2 kg siarczanu glinu, 0,040 kg mieszaniny soli so-
dowej estru siarkowego alkoholu stearynowego
i cetylowego i ługiem sodowym neutralizuje się roz-
twór do pH 6,5. Następnie wprowadza się do wod-
nego roztworu dyspergatorów 800 kg styrenu, w któ-
rym rozpuszczono 1,6 kg nadtlenu benzoilu i 0,4 kg
nadbenzoesanu butylu. Polimeryzację prowadzi się
w temperaturze 75—98°C przez 14 godzin. W trze-
ciej i szóstej godzinie trwania polimeryzacji dodaje
się do polimeryzującej zawiesiny po 0,02 kg każde-
razowo (w przeliczeniu na produkt suchy) glinianu
sodowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania polistyrenu metodą pereł-
kową w środowisku wodnym wobec stabilizatorów
zawiesiny wodorotlenku glinu i estrów siarkowych
wyższych alkoholi alifatycznych o ilości węgla 8 do
18 **znamienny tym**, że polimeryzację styrenu pro-
wodzi się w obecności glinianu sodowego dodawa-
nego jednorazowo przed polimeryzacją lub w kilku
porcjach w toku polimeryzacji w ilości 0,005—0,05%
w stosunku do wody.