



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.03.75 (P. 179024)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.10.76

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1978

CZYTELNIJA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl² CO1B 25/40

Twórcy wynalazku: Benedykt Kubica, Roman Jurczak, Józef Grzesło,
Zenon Frysztacki, Roman Jurczak, Adam Jurkiewicz

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”,
Oświęcim (Polska)

**Sposób wytwarzania polifosforanu wapnia jako środka
stabilizującego układy polimeryzujące**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polifosforanu wapnia stosowanego jako środek stabilizujący suspensję w procesach polimeryzacji i kopolimeryzacji monomerów, głównie takich jak styren, alfa-metylostyren, akrylonitryl oraz estry kwasu akrylowego i metakrylowego.

Szeroko stosowanym środkiem stabilizującym układy polimeryzujące związków winylowych jest fosforan wapnia używany w ilościach od 0,3—0,5% wagowych w stosunku do masy monomerów. Stabilizator ten wytwarza się różnymi sposobami, najczęściej bezpośrednio w fazie wodnej w reaktorze polimeryzacyjnym.

Znane sposoby podane są na przykład w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr 3068192 i nr 3100763 oraz ZSRR nr 208944, brytyjskim nr 925408 i polskim nr 72906.

Sposób będący przedmiotem patentu polskiego, a dotyczący głównie stabilizatora suspensji polistyrenu, polega na tym, że wodny roztwór $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wprowadza się do rozcieńczonego roztworu wodnego chlorku wapnia z rozpuszczoną w nim solą sodową kopolimeru styrenu z kwasem maleinowym lub też sól sodową kopolimeru styrenu z kwasem maleinowym rozpuszcza się w wodnym roztworze fosforanu trójsodowego i przy intensywnym mieszaniu wprowadza się do niego roztwór chlorku wapnia. Strącanie fosforanu wapnia modyfikowanego tym sposobem prowadzi się w temperaturze 10—70°C. Tak przygotowany środek

2

stabilizujący zapewnia dobre rezultaty w procesach polimeryzujących prowadzonych w temperaturach do 100°C. Natomiast przy temperaturach wyższych następuje przyspieszenie aglomeracji i opadanie 5
cząstek, a skuteczność stabilizacji tym koloidem (stabilizatorem) jest wówczas niewystarczająca, gdyż następuje niedostateczne krycie ciekiego jeszcze w tych warunkach monomeru, co w rezultacie prowadzi do zapolimeryzowania aparatu reakcyjnego.

10
Suspensję polimeryzującą w wyższych temperaturach dobrze stabilizuje polifosforan wapnia otrzymany sposobem według wynalazku, dozowany do fazy wodnej w postaci proszku lub wilgotnej pasty w ilości około 0,2% wagowych w stosunku do monomerów.

15
Sposób według wynalazku polega na tym, że do wody wapiennej, będącej odpadowym ściekiem przy produkcji związków wapnia, po oddzieleniu z niej mechanicznych zanieczyszczeń, zawierającej 0,5—1,8 g/dcm³ rozpuszczonego wodorotlenku wapnia oraz 0,05—1,0 g/dcm³ związków magnezu i amonu w postaci wodorotlenków, siarczanów i węglanów, wprowadza się 0,5—30%-owy, kwas 20
fosforowy w ilości 0,4—0,8 kg 100% H_3PO_4 na 1 kg rozpuszczonego $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

25
Zamiast odpadowego ścieku można stosować celowo przygotowaną wodę wapienną otrzymaną przez rozpuszczenie w cieplej wodzie przemysłowej wodorotlenku wapnia w ilości 0,5—1,8 g/dcm³ oraz 30

siarczanu, węglanu lub wodorotlenku magnezu i amonu w ilości 0,05—1,0 g/dm³.

Podczas wprowadzania roztworu kwasu fosforowego do wody wapiennej w temperaturze 40—98°C całość intensywnie miesza się. Czas strącania polifosforanu i mieszania wynosi 20—60 minut. Wytrąconą zawiesinę polifosforanu wapnia chłodzi się do temperatury 20—50°C i poddaje procesowi dojrzewania w czasie 1—2 godzin. W czasie dojrzewania następuje wytworzenie właściwej struktury cząstek stabilizatora oraz rozbitcie jego dużych „pierzastych” aglomeratów przez zastosowanie mieszania mechanicznego lub barbotażowego, a następnie zawiesinę filtruje się znanymi sposobami.

Otrzymaną masę polifosforanu wapnia o stosunku tlenku wapnia do pięciotlenku fosforu jak 1,20 do 1,40, pH 5,6—10,8, i zawartości wilgoci 50—78% zarabia się odmineralizowaną wodą na subtelną zawiesinę, którą następnie stosuje się do przygotowywania suspensji polimeryzacji.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się wysokosprawny i niskocząsteczkowy stabilizator stosowany w procesach polimeryzujących monomerów, prowadzonych w temperaturach powyżej 100°C.

Obecność w wodzie wapiennej, obok rozpuszczonego wodorotlenku wapnia, dodatków takich jak, związki magnezu i amonu wpływa korzystnie na proces wytrącania polifosforanu wapnia i na strukturę cząstek otrzymanego stabilizatora, który posiada niską zdolność aglomeracji w wyższych temperaturach. Związki magnezu i amonu zawarte w gotowym produkcie w śladowych ilościach w postaci fosforanów, powodują wysoką dyspersję cząstek otrzymanego stabilizatora. Dużą zaletą tego sposobu jest również fakt, że do wytwarzania wysokosprawnego produktu wykorzystywać można bezużyteczny ściek przemysłowy.

Przykład I. Do urządzenia o pojemności 5 m³, zaopatrzonego w mieszadło i system ogrzewania, wprowadza się wodę wapienną w ilości 4 m³/godzinę, będącą przemysłowym ściekiem, powstającym przy produkcji związków wapnia, wolną od mechanicznych zawiesin, a zawierającą średnio 1,25 g/cm³ rozpuszczonego wodorotlenku wapnia oraz 0,4 g/cm³ siarczanu amonu, 0,2 g/dm³ węglanu amonu, 0,1 g/dm³ wodorotlenku amonu i 0,15 g/dm³ siarczanu magnezu, 0,1 g/dm³ węglanu magnezu, 0,05 g/dm³ wodorotlenku magnezu. Drugim doprowadzeniem do tego aparatu równocześnie dozuje się 200 dm³/godzinę 2,0%-owego kwasu fosforowego (tj. 0,8 kg 100% H₃PO₄ na 1 kg Ca(OH)₂).

Proces wytrącania prowadzi się przy intensywnym mieszanii doprowadzanych surowców w temperaturze około 90°C i końcowym pH zawiesiny produktu około 7. Wytrąconą zawiesinę polifosforanu wapnia wypływającą z aparatury chłodzi się do temperatury około 50°C i poddaje procesowi dojrzewania w czasie 1,5 godziny, podczas którego następuje tworzenie się odpowiedniej struktury cząstek produktu oraz rozbitcie dużych aglomeratów przez mieszanie.

Zawiesinę produktu o zawartości średnio 1,6 g/dm³ suchej masy, filtruje się znanym sposobem, otrzymując produkt w ilości około 20 kg na godzinę

zawierający około 70% wilgoci o stosunku CaO do P₂O₅ średnio 1,25. Tak otrzymaną masę stabilizatora zarabia się w homogenizatorze z odmineralizowaną wodą, sporządzając 10%-ową zawiesinę, którą następnie używa się do przygotowania suspensji w aparatach polimeryzacyjnych.

Przykład II. Do szlamownika o pojemności 6 m³ wprowadza się około 1000 kg palonego CaO i przepuszcza się (od dołu aparatu) w sposób ciągły wodę lub kondensat przemysłowy w ilości około 3 m³ na godzinę w temperaturze około 30°C.

Do wytworzonego roztworu, zawierającego średnio 1,25 g/dm³ rozpuszczonego wodorotlenku wapnia wprowadza się 0,02 g/dm³ siarczanu magnezu, 0,02 g/dm³ węglanu magnezu, 0,01 g/dm³ wodorotlenku magnezu oraz 0,05 g/dm³ NH₃ w postaci wody amoniakalnej. Tak otrzymaną wodę wapienną filtruje się celem usunięcia z niej mechanicznych zawiesin i przesyła do procesu wytrącania polifosforanu wapnia, który prowadzi się jak w przykładzie I.

Przykład III. Do urządzenia opisanego w przykładzie I, wprowadza się 4 m³/godzinę wody wapiennej, zawierającej rozpuszczony wodorotlenek wapnia oraz związki magnezu i amonu w ilościach jak w przykładzie I lub II i równocześnie dozuje się 20 dm³ 30%-owego kwasu fosforowego w czasie jednej godziny w temperaturze około 90°C przy intensywnym mieszanii wprowadzanych surowców. Dalej proces prowadzi się jak w przykładzie I.

Produkt otrzymany według przykładu III posiada nieco mniejszy rozmiar cząstek końcowego produktu.

Sposób według wynalazku można prowadzić również systemem periodycznym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polifosforanu wapnia jako środka stabilizującego układy polimeryzujące, zwłaszcza styrenu, alifametylostyrenu, akrylonitrylu, estrów kwasu akrylowego i metakrylowego, **znamienny tym**, że do wody wapiennej, będącej odpadowym ściekiem przy produkcji związków wapnia, zawierającej rozpuszczony wodorotlenek wapnia w ilości 0,5—1,8 g/dm³ oraz 0,05—1,0 g/dm³ rozpuszczonych związków magnezu i amonu w postaci siarczanów, węglanów i wodorotlenków, wolnej od wszelkich mechanicznych zawiesin lub do wody wapiennej otrzymanej przez rozpuszczenie w wodzie wodorotlenku wapnia w ilości 0,5—1,8 g/dm³ oraz siarczanów, węglanów i wodorotlenków magnezu i amonu w ilości 0,05—1,0 g/dm³, wprowadza się 0,5—30%-owy kwas fosforowy w ilości 0,4—0,8 kg 100% H₃PO₄ na 1 kg rozpuszczonego Ca(OH)₂, całość miesza się, a uzyskaną subtelną zawiesinę polifosforanu wapnia, po okresie dojrzewania, filtruje się, otrzymując masę o zawartości 50—78% wilgoci i stosunku CaO:P₂O₅ jak 1,20—1,40.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytrącanie zawiesiny polifosforanu wapnia prowadzi się w temperaturze 40—98°C przy pH gotowego produktu wynoszącym 5,6—10,8.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że wilgotną masę otrzymaną po filtracji zawiesiny, zarabia się z odmineralizowaną wodą na subtelną

zawiesinę, którą dalej używa się do sporządzania suspensji układów polimeryzujących.