

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

261550
(11) (B1)

[22] Prihlášené 29 01 87
[21] (PV 569-87.N)

[40] Zverejnené 15 07 88

[45] Vydané 15 05 89

(51) Int. Cl.⁴
C 08 J 3/08
C 08 F 112/03
C 09 D 3/74

(75)

Autor vynálezu

ŠEBESTA STANISLAV ing., SKALICA, KRKOŠKA PAVOL doc. ing. CSc.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby vodného latexu z polystyrénového odpadu

1

2

Navrhovaný postup spadá do odboru chémie. Jeho podstata spočíva v tom, že sa k roztoku polystyrénu v organickom rozpúšťadle, ktoré je nemiešateľné s vodou a ktorého teplota varu, resp. teplota varu jeho azeotropu, je nižšia ako teplota varu vody za atmosférického tlaku, sa pridá vodný roztok dvoch emulgátorov. Po intenzívnom premiešaní tejto zmesi vzniká emulzia majúca vodu ako kontinuálnu fázu. Organické rozpúšťadlo sa odparí z emulzie za stáleho miešania pri teplote 70 °C za dobu 2,5 hodiny. Vodný latex vyrobený navrhovaným spôsobom možno použiť na výrobu disperzných filmotvorných náterov, lepidiel a pojidiel, ktoré sú zdravotne nezávadné.

Predmetom vynálezu je spracovanie odpadového penového polystyrénu na vodný latex, ktorý sa môže použiť ako východisková surovina na výrobu, napr. disperzných filmotvorných náterov, lepidiel a pojidiel.

Vodné disperzie polymérov nadobúdajú vo svete stále väčší význam, hlavne v priemysle náterových hmôt a lepidiel, čo sa odráža u nás zvýšením ich ročnej produkcie o cca 50 % za posledných 10 rokov. Zvýšený záujem o tieto výrobky je spôsobený hlavne ich zdravotnou nezávadnosťou, ako aj možnosťou dosiahnutia zlepšených, resp. úplne nových vlastností náterových hmôt, pojív a lepidiel, oproti klasickým výrobkom, ktoré sú založené na roztokoch polymérnej látky v organickom rozpúšťadle. Preto sa v súčasnosti vo svete vyrábajú vodné disperzie i z takých polymérov, ktoré sa nedajú priamo syntetizovať polymerizáciou vodnej emulzie monoméru, a to buď priamou dezintegráciou polyméru v koloidných guľových, alebo trojvalcových mlynoch za prítomnosti vody a emulgátora alebo jeho rozpustením v organickom rozpúšťadle nemiesateľného s vodou, emulgáciou tohoto polymérneho roztoku vo vode za prítomnosti emulgátora mechanickým miešadlom a odparením rozpúšťadla z emulzie za vzniku vodnej disperzie polyméru. Druhým spôsobom sa vyrábajú vodné disperzie, napr. z polyizoprénu, polybutadiénu, etylén-propylénového kaučuku a niektorých iných polymérov.

Pri výrobe podložných misiek zo speňovateľného polystyrénu, ktorý sa v hlavnej miere používa na výrobu rôznych presne tvarovaných ochranných obalov s výbornými tlmiacimi vlastnosťami, vzniká pri ich výseku z pásu fólie cca 30 % hmot. odpadu. Tento vypenený odpadový polystyrén po rozomletí nemožno však spracovať recyklizáciou, ako sa to bežne robí v plastikárskej technológii, nakoľko objemove obsahuje cca 50-krát viac vzduchu ako polyméru, čo je príčinou jeho veľkého relatívneho objemu.

Extrémne nízka hustota odpadu (cca 20 gramov/dm³) totiž spôsobuje problémy jednak v prípravných výrobných operáciách výroby polystyrénových misiek, ako je miešanie surovín v rotačnej bubnovej miešačke a protiprúdovej vzdušnej sušiarňi, tak i v samotnom extrúdrí, čo znemožňuje recyklizáciu i časti polystyrénnej drte.

Pri veľkokapacitnej výrobe polystyrénových misiek sa problém odpadu rieši pomocou špeciálneho odplyňovacieho extrúdra, ktorý oddeľuje nežiadúci vzduch od polymérnej taveniny na základe veľkého rozdielu viskozity taveniny a vzduchu za pomoci vákuu. Produktom je nespeňovateľný polystyrénový granulát, ktorý sa v plnom rozsahu recykluje. Táto technológia výroby polystyrénových misiek si však vyžaduje oddelené zavádzanie nadúvadla a polystyrénu do extrúdra, čomu odpovedá iný typ výtlačného zariadenia s drahým nehorľavým spe-

ňovadlom (freón) a komplikovaná tlaková technika.

Výhodné spracovanie polystyrénového odpadu ponúka predložený vynález, ktorého podstata spočíva vo výrobe latexu pridaním vodného roztoku emulgátora do roztoku polystyrénu v organickom rozpúšťadle, ktoré je nemiesateľné s vodou a ktorého teplota varu, resp. teplota varu jeho azeotropu je nižšia ako teplota varu vody za atmosférického tlaku, pričom vzniká pomocou intenzívneho miešania emulzie, majúca vodu ako kontinuálnu fázu a roztok polystyrénu ako diskontinuum. Za stáleho miešania pri zvýšenej teplote organické rozpúšťadlo vyprchá za vzniku latexu, obsahujúceho relatívne málo častíc nekolidných rozmerov, ktorý sa môže použiť na výrobu disperzných filmotvorných náterov, lepidiel alebo pojidiel, pričom odparené organické rozpúšťadlo sa môže recyklovať.

Pod pojmom organické rozpúšťadlo polystyrénu sa rozumie také rozpúšťadlo, ktoré sa nemiesa s vodou alebo len v zanedbateľnej miere v kvapalnom skupenstve, májúce teplotu varu nižšiu ako voda za atmosférického tlaku, alebo ktoré tvorí azeotropickú zmes s vodou, ktorej teplota varu je nižšia ako vody za atmosférického tlaku. Rozpúšťadlá zahrňujúce napr. C₅ až C₇ cyklické uhľovodíky ako cyklohexán, metylcyklohexán, C₆ až C₉ aromatické uhľovodíky a menej odporúčané halosubstituované C₁ až C₅ uhľovodíkové rozpúšťadlá a ak je potrebné kombinácie dvoch alebo viacerých organických rozpúšťadiel z vyššie uvedených skupín.

Uprednostňované sú také rozpúšťadlá, ktoré majú teplotu varu vyššiu ako voda, avšak ich azeotropické zmesi s vodou majú nižší bod varu ako voda. Toto sa týka predovšetkým aromatických rozpúšťadiel zahrňujúcich toluén, xylén, etylbenzén, kumén atď.

Polystyrénové disperzie sa priemyselne vyrábajú polymerizáciou emulzie styrenu vo vode za prítomnosti iniciátora. Nevýhodou tohto spôsobu je pomerne vysoká cena monomérneho styrenu, ako i zložitost procesu polymerizácie.

Výhodný spôsob výroby polystyrénovej disperzie je popísaný v predloženej predmete vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že k zmesi 30 dielov penového polystyrénu a 85 dielov toluénu za intenzívneho miešania po dobu cca 1,5 hodiny pri izbovej teplote sa pridá 85 dielov vodného roztoku emulgátorov, ktorý obsahuje 2 až 10 % hmot. neúplne zhydrolyzovaného polyvinylalkoholu a 0,05 až 3 % hmot. kondenzátu naftalénsulfónovej kyseliny s formaldehydom. Z takto pripravenej emulzie sa toluén odparí za intenzívneho miešania pri teplote 70 °C za dobu cca 2,5 hodiny.

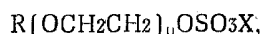
Predmet vynálezu nie je vo svojich širších aspektoch závislý na použití určitého vodo-

rozpuštného emulgátora alebo kombinácie emulgátorov. Môže byť praktizovaný niekoľkými typmi emulgátorov alebo ich kombináciou, ktoré sú používané na emulznú polymerizáciu niektorých monomérov, ako sú styrén, vinylchlorid, vinylacetát a iné. Emulgátory schopné vytvárať stabilné vodné disperzie polymérov môžu byť rozdelené na nasledujúce skupiny:

- a) jeden alebo viac aniónových emulgátorov
- b) jeden alebo viac neiónových emulgátorov
- c) kombinácie aniónových a neiónových emulgátorov.

Aniónové a neiónové vodorozpuštné emulgátory obyčajne obsahujú 8 až 22 atómov uhlíka v molekule, za predpokladu, že nie sú polymérne. Polymérne koloidné stabilizátory sa najčastejšie používajú v kombinácii s nízkomolekulovými emulgátormi. Použitie 0,4 až 20 % hmot. emulgačného materiálu vzhľadom na polymér, ktorý je rozpustený v organickom rozpúšťadle, stačí prakticky vo všetkých prípadoch, pričom vo väčšine pokusov dosťahuje 1 až 10 % hmot. emulgátora, pretože navrhovaný proces výroby vodného latexu minimalizuje množstvo požadovaného emulgátora.

Aniónové emulgátory zahŕňajú, pričom nie sú obmedzené len na alkalické soli mastných kyselín ako olejan a stearan sodný, tiež aryl-sulfáty, napr. laurylsulfát sodný (obch. názov Syntapol L), alkyl-arylsulfonáty (Abescen Na, Dubarol M 20) a vodorozpuštné nízkomolekulové emulgátory majúce všeobecný vzorec



kde

R je alifatický, aromatický, alifatickoaromatický alebo cyklický radikál,

n je 1 až 9 a

X je monovalentný kov alebo amónny radikál (Etoxon EPA, Eton AF-5 — všetky vyrába. Spolek pro hutní a chemickou výrobu).

Neiónové emulgátory môžu byť vybrané zo skupiny emulgátorov, ktoré predstavujú alkylpolyoxyetylén étery a alkoholy alebo polyetylén étery alebo alkoholy. Patria sem hlavne polymérne emulgátory zahŕňajúce vodorozpuštné polyelektrolyty, vyrobené synteticky alebo izolované z prírodných materiálov, majúce priemernú molekulovú hmotnosť najmenej 10 000 g/mól, ktoré sa relatívne ľahko adsorbujú na medzifázovom rozhraní polymér/voda, napr. polyvinylalkohol (PVA), metylcelulóza (MC) a polyvinylpyrolidón (PVP).

Ukázalo sa, že použitie neúplne zhydrolyzovaného PVA s obsahom 10 až 20 % mól.

acetátových skupín v makromolekule, ktoré sú usporiadané pravdepodobne blokovo, čím je zvýšená hydrofobita príslušnej časti molekuly a tým i jej možnosť adsorpcie na povrchu olejovej fázy, je veľmi výhodné. Hydrofilná časť makromolekuly povrchovo-aktívnej látky „vytrča“ voľne do vodnej fázy, čím vytvára spolu s ostatnými neadsorbovanými časťami makromolekulových reťazov ochranné obaly polymérnych častíc emulzie.

Ochranno-koloidné vlastnosti čiastočne acetylovaných polyvinylalkoholov málo závisia od molekulovej hmotnosti v rozmedzí 11 000 až 69 000, pričom najstabilnejšie disperzie dáva cca 6 %-ný roztok polyméru vo vode. Podobným koloidným systémom je i emulzia roztoku PS v toluéne/voda v predmete vynálezu, nakoľko je tiež v podstate stabilizovaná polyvinylalkoholom (Sloviol R 16, CHZWP Nováky), ktorého stupeň hydrolyzy je 88 až 90 % a jeho molekulová hmotnosť je 30 000 až 40 000 g/mól.

Polyvinylalkohol vytvára s niektorými aniónovými a neiónovými tenzidmi komplexy, ktoré zlepšujú jeho ochranno-koloidné vlastnosti, napr. pri syntéze polyvinylacetátu sa používa PVA spolu s polyoxyetylénom — (10) — nonylfenyléterom a dodecylbenzénsulfonátom sodným, ako aj so sodnými soľami sulfátovaných mastných alkoholov, čo umožňuje zmenšenie koncentrácie polymérnej PAL približne na polovicu.

Veľmi dobré adsorpčné a dispergačné vlastnosti má i kondenzát naftalénsulfónovej kyseliny s formaldehydom (Kortamol NNO — Spolek pro hutní a chemickou výrobu), čo sa potvrdilo v predmete vynálezu tým, že sa znížilo emulgačné množstvo PVA až na 1/4, čím sa jednak podstatne zmenšila stabilita ako aj množstvo peny vznikajúcej pri odparovaní toluénu z emulzie, ktorá rozrdí intenzitu odparovania organického rozpúšťadla, pričom sa tiež uľahčil prechod emulzie z typu V/O na typ O/V následkom zmenšenia jej viskozity a tým i zlepšenia dezintegrácie olejovej fázy emulzie. Optimálny hmotnostný pomer PS : PVA : Kortamolu NNO v predmete vynálezu je 1 200 : 80 : 1.

Predmet vynálezu je doložený príkladom praktického prevedenia, ktorým sa však jeho rozsah nijako neobmedzuje. Uvedené diely a percentá predstavujú hmotnostné jednotky.

Pr í k l a d

100 dielov 30 %-ného roztoku polystyrénu v toluéne sa vleje do emulgačnej a odparovacej baňky a za stáleho miešania sa pridá 20 dielov 5 %-ného roztoku polyvinylalkoholu vo vode. Po 15 minútach intenzívneho miešania sa pridá 10 dielov obvyčajnej vody a po 30 minútach celkového miešania ďalších 10 dielov vody. Viskózná emulzia

typu V/O sa nechá miešať $\frac{1}{4}$ hodiny, pričom dochádza k jej zahriatiu na približne 50 °C, čo vedie k jej inverzii ku koncu 45-minútovej doby celkového miešania za vzniku jemnej smotanovitej emulzie typu O/V. Táto sa ďalej nechá miešať ďalších 30 minút s 20 dielmi 5 %-ným polyvinylalkoholom a s 5 dielmi 0,5 %-ného vodného roztoku kondenzátu naftalénsulfónovej kyseliny s formaldehydom.

Po pridaní poslednej časti vody — 20 dielov — dochádza k výraznému zníženiu viskozity emulzie za súčasného prudkého nárastu obrátok miešadla, ktoré musia byť zredukované, aby sa predišlo nežiadúcemu rozstrekovaniu emulzie po stenách nádoby. Z takto pripravenej emulzie roztoku PS v toluéne/vode možno vypudiť organické rozpúšťadlo zvýšením teploty na 70 °C a uvedením do činnosti vonkajšieho vodného ohrevu banky ako aj chladenia aparatúry počas cca 2,5 hodiny za stáleho chodu miešadla.

Produktom je 40 až 45 %-ný polystyrénový latex, ktorý je stály voči koagulácii niekoľko mesiacov. Množstvo skoagulovaného polystyrénu zachyteného na miešadle alebo na stenách banky je menšie ako 1 %. Množstvo skondenovaného toluénu je 85 až 95 percent z pôvodného množstva, čo znamená, že výsledná polystyrénová disperzia je čiastočne zmäkčená organickým rozpúšťadlom. Disperziu treba uchovávať v uzavretých nádobách na zamedzenie vytvárania škralupu na hladenie latexu.

Výrobná aparatúra na realizáciu predmetu vynálezu by mala byť priehľadná, teda zhotovená zo skla, nakoľko treba vizuálne sledovať jednak proces emulgácie roztoku PS v toluéne do vody miešadlom, ako aj miešanie emulzie pri odparovaní organického rozpúšťadla v destilačnej aparatúre. Emulgácia ako aj odparovanie toluénu sa vykoná v upevnenej guľovitej banke s miešadlom s plynulou reguláciou obrátok rotora, ktorá je ďalej opatrená vonkajším vodným ohrevom, teplomerom a vstupným a výstupným otvorom.

Varná nádoba je napojená na prietokový vodný chladič a uzavretú kondenzačnú nádobu, v ktorej sa zhromažďuje skondenzo-

vané organické rozpúšťadlo ako aj fázovo oddelená voda pochádzajúca jednak z azeotropickej zmesi ako aj z emulzie. Jej množstvo závisí, pravda, od požadovaného stupňa koncentrácie konečného polystyrénového latexu.

Zjednotenie procesu emulgácie a odparovania do jednej aparatúry má výhodu jednak v tom, že zabráňuje úniku toluénu do okolia pri emulgácii, ako aj v tom, že odstraňuje zbytkový koagulát polyméru usadený na stenách banky, ktorý vzniká pri vypudzovaní toluénu z emulzie pri zvýšenej teplote, kedy je koloidný systém vystavený vysokému mechanickému a teplotnému namáhaniu.

Výhodou predloženého spôsobu výroby polystyrénového latexu je výhodné spracovanie druhotnej suroviny — penového polystyrénového odpadu, ktorý sa ináč nedá spracovať. Ďalej navrhovaný postup je pomerne jednoduchý v porovnaní s polymerizáciou styrénu, vďaka niektorým výhodným vlastnostiam polystyrénovej drte. Je to predovšetkým pomerne nízka molekulová hmotnosť polystyrénu v rozmedzí 180 000 až 200 000 g/mól, ktorá dáva relatívne nízko-viskózne roztoky polyméru v organickom rozpúšťadle, napr. roztok o koncentrácii 20 až 30 % hmot. polystyrénu má viskozitu v rozmedzí 250 až 1 100 mPas, čo je podmienkou pre použitý dispergačný systém, t. j. rýchlomiešadlo.

V prípade vyšších viskozít polystyrénového roztoku je nutné použiť koloidný mlyn alebo homogenizátor, ktoré sa používajú pri emulgácii organickej fázy majúcej viskozitu až do 10 000 mPas. Tieto zariadenia sú však drahé a majú relatívne nízku výkonnosť, pričom dávajú homogénnu disperziu častíc, čo spôsobuje rýchly nárast viskozity výslednej disperzie pri relatívne nízkom obsahu neprchavej fázy.

Použitie penového polyméru má výhodu v tom, že sa pri normálnej teplote úplne rozpustí v organickom rozpúšťadle počas cca 10 minút miešania. V prípade tuhého polystyrénu je táto doba mnohokrát dlhšia, čo je spôsobené zrejme ďaleko menším stykovým povrchom medzi fázami.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby vodného latexu z penového polystyrénového odpadu sa vyznačuje tým, že sa k homogénnemu roztoku pozostávajúcemu z 30 dielov hmot. polystyrénu a 85 dielov hmot. toluénu za intenzívneho miešania po dobu 1,5 hodiny pri izbovej teplote, pridá 85 dielov hmot. vodného roz-

toky emulgátorov, obsahujúceho 2 až 10 % hmot. neúplne zhydrolyzovaného polyvinylalkoholu a 0,05 až 3 % hmot. kondenzátu naftalénsulfónovej kyseliny s formaldehydom a z takto vznikutej emulzie sa toluén odparí za stáleho miešania pri teplote 70 °C po dobu 2,5 hodiny.