



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227256
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 27 09 82
(21) (PV 6862-82)

(40) Zveřejněno 26 08 83

(45) Vydáno 15 06 86

(51) Int. Cl.³
C 08 F 2/18
C 08 L 25/06
C 08 F 12/08

[75]

Autor vynálezu

OČENÁŠEK VOJEN ing., KRALUPY nad Vltavou, MARÁŠEK JOSEF ing.,
ROZTOKY u Prahy, KŘOFTA KAREL ing., KOVAŘÍK JAN, VYROUBAL
ČESTMÍR ing., ZACH JIŘÍ ing., KRALUPY nad Vltavou

(54) Způsob výroby stabilizačního systému pro přípravu houževnatého polystyrenu suspenzní polymerací

1

Vynález se týká způsobu výroby stabilizačního systému pro přípravu houževnatého polystyrenu suspenzní polymerací.

Stabilizační systém podle vynálezu řeší problém řízeného ovládání velikosti perel houževnatého polystyrenu za současného zúžení granulometrického složení.

V současné době se v přípravě houževnatého polystyrenu suspenzní polymerací používá stabilizační systém, získaný srážením alkalického fosforečnanu a rozpustných vápenatých solí z vodných roztoků, modifikovaných extenderem. Extenderem se rozumí povrchově anionaktivní látka, která se lehce adsorbuje na povrchu krystalů fosforečnanu vápenatého a snižuje jejich elektro pozitivní charakter, zabraňuje jejich aglomeraci a mění smáčecí úhel kapalina — pevná látka. Úpravou povrchu vytvořených krystalů fosforečnanu vápenatého anionaktivními prostředky, přičemž v případě houževnatého polystyrenu to jsou nejčastěji alkalické soli alkylarylsulfátů, například 2-ethylhexylsulfát sodný, se snižuje hydrofilnost jejich povrchu, činí je částečně hydrofobními a v souladu s tím se zvyšuje schopnost fosforečnanu vápenatého udržet se na fázovém rozhraní monomer — voda, čímž je efektivně splněno poslání fosforečnanu vápenatého

2

ho chránit suspendované monomer-polymer ní kapky před koagulací.

Dávkování extenderu se provádí jen v úzkém rozsahu poměru extender — stabilizátor, neboť zvýšením dávky extenderu se snižuje jednak stabilizační účinnost, jednak se zvyšuje výskyt vnitřní vlhkosti perel houževnatého polystyrenu. Poslední činí značné potíže při odstředování, sušení a extrudaci těchto perel. Na druhé straně přídavek nedostatečného množství extenderu podstatně snižuje stabilizační účinnost fosforečnanového stabilizátoru a způsobuje aglomeraci perel houževnatého polystyrenu v poslední fázi polymeračního cyklu.

Kromě uvedeného má na stabilitu suspenzní polymerace houževnatého polystyrenu největší vliv jakost procesní vody, která spolurozhoduje o průběhu a reprodukovatelnosti procesu včetně výsledného granulometrického složení. Příprava procesní vody pro suspenzní polymeraci je velice nákladná.

Výše uvedené nedostatky při výrobě houževnatého polystyrenu suspenzní polymerací je možné plně odstranit použitím stabilizačního systému podle vynálezu.

Podle vynálezu způsob výroby stabilizačního systému pro přípravu houževnatého

polystyrenu suspenzní polymerací srážením terciárního fosforečnanu vápenatého z vodného roztoku terciárního fosforečnanu sodného a ve vodě rozpustné vápenaté soli v přítomnosti anionogenních povrchově aktivních látek, spočívá v tom, že se jako anionogenních povrchově aktivních látek použije dodecylbenzensulfonatu sodného v množství 0,08 až 0,6, s výhodou 0,15 až 0,25 % hmotnostních v kombinaci s dinaftylmethandisulfonem sodným v množství 0,25 až 1,5 % hmotnostního, vztaženo vždy na množství terciárního fosforečnanu sodného.

Použitím extenderu dodecylbenzen sulfonatu sodného v kombinaci s dinaftylmethandisulfonem sodným podle vynálezu se nejenom zvyšuje účinnost stabilizátoru, ale především se zabezpečí stabilizační systém tak, že umožňuje zúžení granulometrického složení perel houževnatého polystyrenu při zvýšeném středním průměru. Malými změnami v koncentraci extenderu dodecylbenzensulfonatu sodného lze nastavit optimálně úzký řez granulometrického složení při vyšším středním průměru.

Stabilizační systém, připravený způsobem podle vynálezu, zvyšuje provozní spolehlivost výrobního procesu ve vztahu ke změnám a kolísání kvality procesní vody, zvláště pak k vlivům, označovaným jako sezónní a související s klimatickými změnami.

Příklad 1

Perličkový houževnatý polystyren je připraven blokově suspenzní polymerací styrenu v reaktoru o obsahu 45 m³ s použitím následující receptury:

styren	20 000 l
t-butylperbenzoát	20 kg
t-dodecylmerkaptan	20 kg
minerální olej	670 l
voda	15 500 l
kaučuk polybutadienový	1 050 kg
terc. fosforečnan sodný krystalický	
Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	100 kg
chlorid vápenatý	65 kg
kyselina fosforečná	2 kg
2-ethylhexylsulfát sodný	15 kg
dinaftylmethandisulfon sodný	250 g
vápno	3 kg

Specifikace surovin:

Polybutadienový kaučuk: viskozita Mooney 35 °

Mikrostruktura: obsah cis složky 45 %
trans 44 %
1,2 adice 11 %

Minerální olej: minerální olej v kvalitě bílých olejů, tj. parafinicko-naftenické uhlovodíky zbavené aromatických sloučenin hlubokou rafinací.

Hustota: 850 kg/m³

Bod vzplanutí: 210 až 220 °C.

Kyselina fosforečná: koncentrace aktivní složky 73 až 75 % hmot.

Terc. fosforečnan sodný krystalický Na₃PO₄ · 12H₂O.

Obsah aktivní složky Na₃PO₄ 44 % hmotnostních.

Vápno:

73 % min. CaO

25 % max. hydrátová voda

96 % čistota jako Ca(OH)₂

V rozpouštěcí nádrži se nejdříve připraví roztok polybutadienového kaučuku se styrenem rozpouštěním při teplotě 75 °C. K získanému roztoku se přidá t-dodecylmerkaptan a vytvořená směs se přečerpá do polymeračního reaktoru, ve kterém je polymerační proces nejdříve veden blokovým způsobem. Blokovaná polymerace (předpolymerace), která je iniciována teplem je vedena při teplotě 115 až 119 °C do konverze 30 až 35 %. V průběhu blokované polymerace (předpolymerace) se ve zvláštním reaktoru připraví koncentrovaná stabilizační suspenze. Tvoří ji fosforečnan vápenatý, který vznikne vysrážením z fosforečnanu sodného chloridem vápenatým v přítomnosti kyseliny fosforečné a modifikovaný 2-ethylhexylsulfátem sodným v kombinaci s dimethylmethandisulfonem sodným. Během blokované polymerace postupně vzrůstá viskozita monomer — polymerní soustavy. Jakmile je dosaženo předepsané viskozity přidá se do směsi změkčovaadlo (minerální olej) a předpolymer se převede do suspenze přidáním vody a předem připravené stabilizační suspenze. Dojde tak k vytvoření suspenze monomer — polymerních kapek ve vodě. Suspenzní polymerace je iniciována t-butylperbenzoátem a je vedena ve dvou teplotních cyklech, nízkoteplotním při teplotě 110 až 112 °C a vysokoteplotním při teplotě 127 °C. Všechny popisované děje probíhají za intenzivního míchání polymerního systému.

Ke konci nízkoteplotního cyklu v oblasti 92 až 94 % přeměny monomeru na polymer se provádí úprava pH vápnem na hodnotu 7 až 8, aby se zabránilo aglomeraci perel houževnatého polystyrenu. Po skončení polymerace jsou perličky houževnatého polystyrenu přetlačovány do zásobníku, okyseleny, odstředovány, sušeny, barveny a vytlačovány na extrudrech.

Tímto postupem se získají perličky o střední velikosti perel 0,39 mm. Obsah perel o menším průměru než 0,16 mm je 5 % a obsah perel o větším průměru než 0,63 mm je 12 %.

Příklad 2

Za stejných polymeračních podmínek a stejného strojného technologického vybavení jako v příkladu 1 byla provedena úprava re-

ceptury podle vynálezu, a to použitím dodecylbenzensulfonanu sodného v množství 40 g ve funkci extenderu stabilizační suspenze za současného přidavku 250 g dinaftylmethandisulfonanu sodného.

Receptura:

styren	20 000 l
t-butylperbenzoát	20 kg
t-dodecylmerkaptan	20 kg
minerální olej	670 l
voda	15 500 l
kaučuk polybutadienový	1050 kg
terc.fosforečnan sodný krystalický $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	100 kg
chlorid vápenatý	65 kg
kyselina fosforečná	2 kg
dodecylbenzensulfonan sodný	40 g
dinaftylmethandisulfonan sodný	250 g
vápno	3 kg

Použité suroviny odpovídají specifikaci, uvedeně v příkladu 1.

Po dokončení polymerace byly získány perly o středním průměru 0,41 mm. Obsah perel o větším průměru než 0,63 mm je 2 % a obsah perel o menším průměru než 0,16 milimetru je 1 %.

Příklad 3

Stejným postupem jako v příkladu 2 byla provedena úprava receptury podle vynálezu změnou dávky dodecylbenzensulfonanu sodného na 75 g.

Střední velikost perel: 0,50 mm
Obsah perel pod 0,16 mm: 1 %
Obsah perel nad 0,63 mm: 2 %

Příklad 4

Analogicky podle postupu uvedeného v příkladu 2 byla provedena úprava dávky dodecylbenzensulfonanu sodného na 100 g.

Střední velikost perel: 0,41 mm
Obsah perel pod 0,16 mm: 1 %
Obsah perel nad 0,63 mm: 2 %

Příklad 5

Stejným způsobem jako v příkladu 2 byla provedena polymerace s dávkou dodecylbenzensulfonanu sodného upravenou na 150 gramů.

Střední velikost perel: 0,39 mm
Obsah perel pod 0,16 mm: 1,5 %
Obsah perel nad 0,63 mm: 3 %

Příklad 6

Stejným postupem jako v příkladu 2 byla provedena úprava receptury na dávku 200 gramů dodecylbenzensulfonanu sodného.

Střední velikost perel: 0,38 mm
Obsah perel pod 0,16 mm: 2 %
Obsah perel nad 0,63 mm: 3 %

Příklad 7

Stejným postupem jako v příkladu 2 byla provedena úprava dávky dodecylbenzensulfonanu sodného na 250 g.

Střední velikost perel: 0,37 mm
Obsah perel pod 0,16 mm: 3 %
Obsah perel nad 0,63 mm: 3,5 %

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby stabilizačního systému pro přípravu houževnatého polystyrenu suspenzní polymerací srážením terciárního fosforečnanu vápenatého z vodného roztoku terciárního fosforečnanu sodného a ve vodě rozpustné vápenaté soli v přítomnosti anionogenních povrchově aktivních látek, vyznačující se tím, že se jako anionogenních po-

vrchově aktivních látek použije dodecylbenzensulfonanu sodného v množství 0,08 až 0,6, s výhodou 0,15 až 0,25 % hmotnostních v kombinaci s dinaftylmethandisulfonanem sodným v množství 0,25 až 1,5 % hmotnostního, vztaženo vždy na množství terciárního fosforečnanu sodného.