



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232 171

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 05 83
(21) (PV 3680-83)

(51) Int. Cl.³ C 08 K 5/09,
C 08 F 112/08

(40) Zveřejněno 14 05 84
(45) Vydáno 01 04 87

(75)
Autor vynálezu ZACH JIŘÍ ing., VYROUBAL ČESTMÍR ing., KRALUPY NAD VLTAVOU,
KROFTA KAREL ing., HORÁK ZDENĚK RNDr., PRAHA
ZÁVODSKÁ VĚRA ing., KOVAŘÍK JAN,
OČENÁŠEK VOJEN ing., SVOBODA FRANTIŠEK, KRALUPY NAD VLTAVOU

(54) Způsob přípravy stabilizačního systému pro výrobu zpěňovatelného polystyrenu

Vynález se vztahuje na způsob přípravy stabilizačního systému pro výrobu zpěňovatelného polystyrenu suspenzní polymerací. Stabilizační systém, připravený srážením terc. fosforečnanu sodného ve vodě rozpustnou vápenatou solí, obsahuje modulátor - ve vodě omezeně rozpustnou vápenatou sůl alifatické nebo aromatické karboxylové kyseliny. Použití tohoto stabilizačního systému dává možnost vyrábět zpěňovatelný polystyren s velmi úzkou distribucí částic.

Vynález se týká způsobu přípravy stabilizačního systému pro výrobu zpěňovatelného polystyrenu suspenzní polymerací za použití sráženého zásaditého fosforečnanu vápenatého jako stabilizátoru suspenze.

Pro výrobu pěnových polystyrenových tvarovek a tenkostěnných obalovin jsou používány perle zpěňovatelného polystyrenu o menším středním průměru (< 1 mm), zatímco perle o větším středním průměru (> 1 mm) jsou aplikovány pro výrobu bloků a izolačních desek, jejichž podíl objemově převažuje. Jak kvalitu výlisků, tak i technologický proces výroby pěnového polystyrenu výrazně ovlivňuje šířka distribuce velikostí perel, množství podsevů, nadsevů a přítomnost velmi malých perel ($< 0,3$ mm). Z tohoto důvodu zpěňovatelný polystyren pro výrobu kvalitních jednotlivých typů výlisků musí odpovídat vhodné granulometrii zpracovávaných perel. Je proto nezbytné perle zpěňovatelného polystyrenu získané suspenzní polymerací (suspenzní produkt) třídit na frakce o požadovaných vlastnostech. Kvalita těchto tříděných frakcí nezávisí jen na parametrech strojního zařízení, ale i ve značné míře na povrchových vlastnostech a granulometrii suspenzního produktu. S rostoucí šířkou distribuce velikostí perel suspenzního produktu vzrůstá podíl nadsevů a především podsevů v tříděných frakcích zpěňovatelného polystyrenu. O kvalitě těchto komerčních frakcí proto rozhoduje použitý polymerační suspenzní systém.

Polymerační systémy používající vodorozpustné stabilizátory suspenze při výrobě zpěňovatelného polystyrenu, jako např. polyvinylalkohol (čs. pat. 134 330, AO 175 556), neumožňují vznik suspenze perel s dostatečně úzkou distribucí jejich velikostí a jsou proto z hlediska třídění nevhodné.

Při použití sráženého fosforečnanu vápenatého jako stabilizátoru suspenzní polymerace styrenu lze obecně získat při vhodných podmínkách míchání suspenzní produkt o úzké distribuci velikostí perel. Dosavadní stabilizační systémy na této bázi však neumožňovaly spolehlivou výrobu perlového produktu o střední velikosti perel větší než cca 1 mm.

Anionaktivní tenzidy, jako nejběžnější modulátory sráženého fosforečnanu vápenatého, vedou ke vzniku suspenze perel o extrémně nízkém jejich středním průměru. Použití sráženého fosforečnanu vápenatého bez modulátoru, nebo s jeho nízkou koncentrací při suspenzní polymeraci styrenu vede ke ztrátě stability suspenze a nebo nedostatečné technologické bezpečnosti polymeračního procesu.

Zvýšení kvality zpěňovatelného polystyrenu v důsledku získání suspenzního produktu o větším středním průměru perel a jejich úzké distribuci lze dosáhnout použitím stabilizačního systému pro výrobu zpěňovatelného polystyrenu, připravenou způsobem podle vynálezu.

Způsob přípravy stabilizačního systému pro výrobu zpěňovatelného polystyrenu suspenzní polymerací srážením terciálního fosforečnanu sodného ve vodě rozpustnou vápenatou solí v přítomnosti modulátoru, spočívající v tom, že se jako modulátoru použije nejméně jedna ve vodě omezeně rozpustná vápenatá sůl alifatické nebo aromatické karboxylové kyseliny v množství 0,5 až 20 % hmotnostních, s výhodou 1 až 5 % hmotnostních, vztaženo na množství terc.fosforečnanu sodného, přičemž ve vodě omezeně rozpustnou vápenatou solí alifatických nebo aromatických karboxylových kyselin s výhodou je vápenatá sůl kyseliny stearové, palmitové a nebo kyseliny benzoové nebo jejich směsi.

Zpěňovatelným polystyrenem se zde míní polystyren, který obsahuje zpěňovadlo jako např. nízkoviskózní uhlovodíky, případně další aditiva jako jsou např. reatardery hoření k omezení hořlavosti pěnového materiálu, nebo modifikátory zpracovatelských vlastností.

Ve vodě téměř nerozpustnou vápenatou sélí alkyl-
či aryl- karboxylové kyseliny jsou míněny zejména vápe-
naté soli kyseliny stearové palmitové nebo jejich smě-
si získané ze stearinu, nebo vápenaté soli typu kyse-
liny benzoové.

Podle vynálezu je možno získat suspenzní produkt
zpěňovatelného polystyrenu, který obsahuje 75 až 95 %
hmotnostních perel o optimální velikosti pro jednotli-
vé typy komerčních frakcí. Distribuce velikostí perel
tomoto materiálu je velmi úzká a prakticky neobsahuje
perle o extrémně malém průměru. Vlastnosti suspenzního
produktu umožňují vyrobit komerční frakce o kvalitě
z granulometrického hlediska vyšší, než odpovídá
požadavkům na čistotu jednotlivých frakcí, neboť obsa-
hují řádově méně perel o nežádoucím průměru.

Následující příklady ilustrují postup podle vyná-
lezu:

Příklad 1

V polymeračním reaktoru (80 l) s míchadlem typu
Pfaudler byl za míchání připraven fosfátový stabilizá-
tor suspenze následujícím způsobem:

destilovaná voda (70 °C)	10 l
fosforečnan sodný	40 g
chlorid vápenatý	50 g

Po rozpuštění fosforečnanu sodného v ohřáté vodě
byl za míchání vysrážen fosforečnan vápenatý uvedeným
množstvím chloridu vápenatého. Po zředění suspenze sta-
bilizátoru 20 l destilované vody byly nadávkovány do
vodní fáze následující složky polymeračního systému:

styren 30 l

dibenzoylperoxid 110 g

terc.-butylperbonzoat 25 g

232 171

Polymerační ná sada byla zahřáta na polymerační teplotu 90 °C. Polymerace probíhala v relativně málo stabilní suspenzi. Po první i druhé polymerační hodině nastává u odebraného nemíchaného vzorku úplné rozrušení koloidního systému během několika minut. Přibližně ve třetí polymerační hodině (65 až 75 % konverze) došlo ke ztrátě stability polymerní suspenze v reaktoru, což se projevilo separací organické a vodní fáze.

Polymeraci styrenu nelze za použití připraveného stabilizátoru suspenze dokončit ve formě suspenze.

Příklad 2

Analogickým způsobem podle příkladu 1 byla provedena příprava a polymerace styrenu s tím rozdílem, že k připravenému stabilizátoru suspenze byl jako modulátor nadávkován vodorozpustný dodecylbenzensulfonatan sodný v množství 0,2 % hmotnostních, vztaženo na stabilizátor suspenze.

Polymerace styrenu probíhala ve stabilní suspenzi. Při dosažení 75 % konverze (≈ 3,5 hod.) byla stabilita suspenze zvýšena přidavkem sodné soli dinaftylmetandisulfonové kyseliny v množství 1 % hmotnostního, vztaženo na stabilizátor suspenze a do uzavřeného reaktoru, po jeho natlakování na 0,1 MPa dusíkem, byl nadávkován pentan v množství 2000 g. Po 6 h celkové polymerační doby při 90 °C byla teplota polymerace zvýšena na 125 °C, při které polymerace probíhala 3 h. Po ochlazení, odstředění a vysušení suspenze byly získány perle zpěňovatelného polystyrenu, jejichž velikost byla menší než 0,5 mm, s pěnovitostí (ČSN 64 3006) 14 g/l a obsahem nezreagovaného styrenu menší než 0,1 % hmotnostní.

Příklad 3

232 171

Perle zpěňovatelného polystyrenu byly připraveny podle postupu uvedeného v příkladu 2 s tím rozdílem, že jako modulátoru byl použit stearát vápenatý rozpuštěný ve styrenu. Byly získány perle zpěňovatelného polystyrenu, jejichž střední velikost byla závislá na množství stearátu vápenatého, jak je patrné z následující tabulky.

Stearát vápenatý (% hmot.)	střední velikost perel (mm)	variační koeficient (%)
15	1,0	21
10	1,2	15
5	1,6	20
2	2,4	22

Poznámka: množství vztaženo na stabilizátor suspenze

$$v \cdot k = \frac{d_{14} - d_{16}}{2 \cdot d_{50}} \cdot 100 \% \quad d_1 - \text{velikost ok (mm) pomyslné-}$$

ho síta, kterým by prošlo právě 1 % perlového produktu.

Variační koeficient charakterizuje šíři distribuce velikostí perel, která je velmi úzká, jak dokumentují uvedené hodnoty.

Příklad 4

Postupem podle příkladu 2 byly připraveny perle zpěňovatelného polystyrenu s tím, rozdílem, že byl jako modulátor použit stearin v množství 3 % hmotnostní na stabilizátor suspenze, rozpuštěný ve styrenu. Z kyselin obsažených ve stearinu se vytvoří vápenaté soli v důsledku nadbytku vápenatých iontů ve vodní fázi. Byly získány perle se středním průměrem 1,8 mm a úzkou jejich distribucí (variační koeficient cca 25 %).

Příklad 5

232 171

Suspenzní zpěňovatelný polystyren byl připraven podle příkladu 2 s tím rozdílem, že jako modulátor byl použit benzoát vápenatý, vytvořený nadávkováním rozpuštěné kyseliny benzoové ve styrenu v množství 1 % hmotnostní na stabilizátor suspenze do polymerační násady. Vznikly perle zpěňovatelného polystyrenu o střední velikosti 1,2 mm s úzkou jejich distribucí (variační koeficient 20 %).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy stabilizačního systému pro výrobu zpěňovatelného polystyrenu suspenzní polymerací sražením terciálního fosforečnanu sodného ve vodě rozpustnou vápenatou solí v přítomnosti modulátoru, vyznačený tím, že jako modulátoru použije nejméně jedna ve vodě omezeně rozpustná vápenatá sůl alifatické nebo aromatické karboxylové kyseliny v množství 0,5 až 20 % hmotnostních, s výhodou 1 až 5 % hmotnostních, vztaženo na množství terc.fosforečnanu sodného, přičemž ve vodě omezeně rozpustnou vápenatou solí alifatických nebo aromatických karboxylových kyselin s výhodou je vápenatá sůl kyseliny stearové, palmitové a/nebo kyseliny benzoové nebo jejich směsi.