

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 871

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ (11)

(21) PV 10098-86.Z
(22) Přihlášeno 29 12 86

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 31 08 90

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 112/08

C 08 J 9/14

(75)
Autor vynálezu

ZÁVODSKÁ VĚRA ing., ZACH JIŘÍ ing., KRALUPY NAD VLTAVOU
HORÁK ZDENĚK RNDr., PRAHA, VYROUBAL ČESTMÍR ing.,
TRNĚNÝ JAROMÍR ing., KROFŤA KAREL ing.,
PAVLÍČEK JIŘÍ ing., KOVÁŘÍK JAN,
SOCHOR JIŘÍ, KARÁSEK BŘETISLAV ing., KRALUPY NAD VLTAVOU
MAŘÁSEK JOSEF ing., ROZTOKY U PRAHY,
VYORAL LEOPOLD ing., KRALUPY NAD VLTAVOU

(54) Způsob výroby samozhášivého zpěňovatelného polystyrenu radikálovou polymerizací v suspenzi

(57) Způsob výroby samozhášivého zpěňovatelného polystyrenu na bázi organických bromovaných sloučenin polymerizací v suspenzi, ve které je polymerační disperze stabilizována sráženým fosforečnanem vápenatým, spočívající v tom, že velikost suspenzního produktu je regulována okamžikem dávkování organické bromované sloučeniny do polymerační směsi v rozmezí konverze styrenu 5 až 75 % hmotnostních.

Vynález se týká způsobu výroby samozhášivého zpěňovatelného polystyrenu na bázi organických bromovaných sloučenin obsahujících minimálně 40 % vázaného bromu polymerací v suspenzi, ve které je polymerační disperze stabilizována sráženým fosforečnanem vápenatým. Tento výrobní postup umožňuje přípravu suspenzního produktu s vysokým obsahem požadované velikosti perli, především frakce 1,0 - 2,5 mm.

Jednotlivé oblasti aplikace samozhášivého zpěňovatelného polystyrenu vyžadují suspenzní produkt v určitém a pro danou aplikaci optimálním rozsahu velikosti perli. Pro výrobu velkoobjemových bloků nebo silnostěných desek je vhodný zpěňovatelný polystyren o velikosti perli 1,0 až 2,5 mm a pro výrobu tvarovaných předmětů se používá frakce perli o velikosti 0,5 až 1,0 mm, nebo 0,5 - 0,7 mm, jedná-li se o tenkostěnné předměty. Přítomnost perli menších a větších než odpovídá optimálnímu rozmezí velikosti perli ovlivňuje negativně proces zpracování zpěňovatelného polystyrenu a kvalitu výrobku. Z tohoto důvodu se suspenzní produkt z polymerace třídí na frakce dle velikosti perel - obchodní typy zpěňovatelného polystyrenu.

Kvalita těchto typů zpěňovatelného polystyrenu z hlediska ostrosti třídění nezávisí pouze na parametrech strojního zařízení, ale též ve značné míře na granulometrii suspenzního produktu. S rozšiřující se distribucí velikosti perel suspenzního produktu vzrůstá ve vytříděných frakcích obsah perli o nežádoucí velikosti. Suspenzní produkty se širokou distribucí velikosti perli kromě toho poskytují zvýšené množství vedlejších, z hlediska aplikací v minimální míře požadovaných typů zpěňovatelného polystyrenu. Z těchto důvodů je nutné, aby suspenzní produkt z polymerace měl co nejužší distribuci velikosti perli s maximální četností perel o požadovaném průměru. U samozhášivého zpěňovatelného polystyrenu je nejrozsáhlejší aplikační oblastí výroba velkoobjemových bloků, pro které se používá frakce perel 1,0 - 2,5 mm.

O granulometrii suspenzního produktu z polymerace a tím i o kvalitě obchodních typů samozhášivého zpěňovatelného polystyrenu rozhoduje ve značné míře použitý polymerační suspenzní systém.

Polymerační systémy používající vodorozpustné stabilizátory suspenze, jako je například polyvinylalkohol (čs. pat. 134-330), neumožňují vznik suspenze perel s dostatečně úzkou distribucí a jsou proto z hlediska kvality třídění a z hlediska výtěžnosti hlavních užitečných frakcí nevyhovující. Suspenzní produkty samozhášivého zpěňovatelného polystyrenu s úzkou distribucí velikosti perel lze obecně získat při stabilizaci suspenze sráženým fosforečnanem vápenatým ve spojení s modulátory, jako jsou persíran draselný, sodné soli alkylaryl sulfonových kyselin, ve vodě omezeně rozpustné vápenaté soli alifatických nebo aromatických karboxylových kyselin a podobně (ČSSR AO 232 171, ČSSR AO 1756). Tyto výrobní postupy však neumožňují výrobu samozhášivého zpěňovatelného polystyrenu o střední velikosti perel suspenzního produktu větší než 1 mm, neboť při použití organických bromovaných retardérů hoření tyto sloučeniny dávkované do polymerační směsi před nebo při zahájení polymerace výrazně snižují průměr vzniklých perli. Jestliže se ve snaze o zvětšení průměru perli sníží koncentrace stabilizátoru nebo modulátorů, dochází ke zhoršení stability polymerujícího systému, které je provázeno vznikem perli nepravidelného tvaru a rozšířením distribuční křivky. Dávkování stabilizátoru suspenze až v průběhu polymerace (DOS 26 38 839) se projevuje rovněž jako nevhodné, neboť vzniká produkt s rozšířenou distribucí velikosti perli a kromě toho v oblasti konverzí, kdy je nutné provádět stabilizaci, aby byl získán produkt o velikosti perli větších než 1 mm, je střední velikost perli ostře závislá na okamžiku dávkování fosfátového stabilizátoru.

Suspenzní produkt samozhášivého zpěňovatelného polystyrenu s úzkou distribucí velikosti perli a se středním průměrem perli větším než 1 mm lze připravit postupem dle vynálezu. Je to způsob výroby samozhášivého zpěňovatelného polystyrenu na bázi organických bromovaných sloučenin obsahujících minimálně 40 % vázaného bromu polymerací v suspenzi, ve které je polymerační disperze stabilizována sráženým fosforečnanem vápenatým

za přítomnosti jednoho nebo více modulátorů přidávaných do polymeračního systému v jedné nebo více dávkách na začátku nebo v průběhu polymerace, nejpozději však při konverzi styrenu 85%, vyznačující se tím, že velikost perli suspenzního produktu je regulována okamžikem dávkování organické bromované sloučeniny do polymerační směsi a to v rozmezí konverze monomerů 5 - 75%, s výhodou 5 - 50% hmotnostních.

Základní monomerní komponenta styren může být použit samotný nebo ve směsi s dalšími vinylovými monomery jako jsou *l*-metylstyren, akrylonitril nebo divinylbenzen, přičemž obsah styrenu je větší než 50% hmotnostních. K iniciaci polymerace lze použít běžné radikálové iniciátory například organické peroxidy nebo azosloučeniny. Jako retardér hoření je použita organická bromová sloučenina s obsahem vázaného bromu vyšším než 40%. Vhodnými retardéry jsou například 1, 2, 5, 6, 9, 10 - hexabromcyklododekan, 1, 2, 3, 4, 5 - pentabrom-6- chlorcyklohexan, 1, 2, 5, 6 - tetrabromcyklooktan, dibrometyldibromcyklohexan, dávkované v množství 0,2 - 20% hmotnostních. Účinnost retardéru hoření lze zvýšit přidávkou běžných synergetických látek jako jsou například organické peroxidy s poločasem rozpadu minimálně 2 hodiny při 100 °C.

Stabilizátor suspenze-srážený fosforečnan vápenatý- se používá ve spojení s modulátory jako jsou persíran draselný, anioaktivní tenzidy se sulfoskupinou nebo síranovou skupinou, to je například alkalické soli alkyl - a alkylaryl - sulfonových kyselin, alkyl - a alkylaryl sírany alkalických kovů. Dalším vhodným modulátorem je vápenatá sůl alifatické nebo aromatické kyseliny. Tyto modulátory mohou být použity buď samotné nebo ve vzájemných kombinacích v celkovém množství 0,01 - 2,0% hmotnostní, vztaženo na množství stabilizátoru suspenze.

Ve výrobním postupu dle vynálezu se jako nadouvadlo používají nízkovroucí a alifatické uhlovodíky, přednostně směs n - a isopentanu. Polymerační systém může dále obsahovat různé modifikátory fyzikálních, mechanických nebo zpracovatelských vlastností.

Způsobem výroby samozhášivého zpěňovatelného polystyrenu dle tohoto vynálezu lze vyrobit suspenzní produkt, který obsahuje 94 - 98% hlavních obchodních frakcí a z toho 75 - 90 % preferovaného typu. Úzká distribuce velikosti perli suspenzního produktu umožňuje vyrobit komerční typy zpěňovatelného polystyrenu s vysokou ostroty vytřídění, to je s minimálním obsahem perli nežádoucí velikosti.

Přednosti tohoto způsobu výroby jsou dokumentovány v následujících příkladech.

Příklad 1. (srovnávací)

V polymeračním reaktoru (8011) s míchadlem typu Pfaudler byl za míchání připraven fosfátový stabilizátor suspenze následujícím způsobem:

K 10 l předložené destilované vody ohřáté na 60 - 70 °C bylo přidáno 40 g fosforečnanu sodného a po jeho rozpuštění 50 g chloridu vápenatého. Suspenze stabilizátoru byla zředěna 20 l destilované vody a do vodní fáze byly nadávkovány další složky polymeračního systému:

styren	30 l
dibenzoylperoxid	110 g
terc. butylperbenzoát	20 g
hexabromcyklododekan	160 g
dikumylperoxid	80 g

a modulátor persíran draselný v množství 0,06 g tj. 0,15% hmotnostních vztaženo na fosforečnan vápenatý.

Polymerační náseada byla zahřáta na polymerační teplotu 90 °C. Polymerace probíhala ve stabilní suspenzi. Při dosažené konverzi 75% hmotnostních bylo přidáno 0,4 g sodné soli dinaftylmetandisulfonové kyseliny a do uzavřeného reaktoru po jeho natlakování na 0,1 MPa dusíkem, byl nadávkován pentan v množství 2000 g.

Po 6 hodinách celkové polymerační doby při 90 °C byla teplota zvýšena na 120 °C a při této teplotě polymerováno 3 hodiny. Po ochlazení a izolaci byl získán suspenzní

produkt o střední velikosti 0,51 mm s výtěžností pouhých 49% hlavních frakcí a z toho pouze 3% aplikačně nejvýznamnější frakce.
Granulometrie je uvedena v tabulce 1.

Příklad 2 (srovnávací)

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že množství modulátoru persíranu draselného bylo sníženo na 0,011 g to je 0,03% hmotnostních (vztaženo na stabilizátor). Vzniklý produkt měl střední velikost perli vyšší než 1 mm, avšak obsahoval zvýšené množství deformovaných perli a v důsledku širší distribuce velikost perli i zvýšené množství vedlejších frakcí. Granulometrie je uvedena v tabulce 1.

Příklad 3 (srovnávací)

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že do polymerační násady nebyl dávkován modulátor persíran draselný. Suspenzní produkt měl vyšší střední velikost perel než požadované optimum a obsahoval značný podíl deformovaných perli. Výtěžnost hlavních frakcí byla pouze 75% hmotnostních (65% pro výrobu bloků a 10% pro výrobu tvarovek). Granulometrie je uvedena v tabulce 1.

Příklad 4 až 7

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že bromová sloučenina hexabromcyklododekan byl dávkován do polymeračního systému při konverzích styrenu 15% (příklad 4) 30% (příklad 5), 40% (příklad 6) a 50% hmotnostních (příklad 7). Byly připraveny suspenzní produkty s výtěžností hlavních frakcí 94 - 97%, z toho bylo 75% frakce pro tvarovky (0,5-1 mm) u postupu dle příkladu 4 a 77 až 90% hmotnostních frakce pro výrobu bloků (1,0 - 2,5 mm) u postupů dle příkladů 5 - 7. Granulometrie je uvedena v tabulce 1. Kvalita samozhášivého zpěňovatelného polystyrenu z hlediska stupně hořlavosti nebyla ovlivněna.

Příklad 8

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že bromovaná sloučenina hexabromcyklododekan byl dávkován do polymeračního systému při konverzi styrenu 30% hmotnostních a modulátor persíran draselný byl přidán ve dvou dávkách: 0,04 g na začátku polymerace a 0,04 g při konverzi styrenu 50%. Suspenzní produkt měl 98% výtěžnost hlavních frakcí, z toho 78% frakce pro výrobu bloků.

Tabulka č. 1 Vliv konverze při dávkování organické bromované sloučeniny a modulátoru na velikost perli a výtěžnost hlavních typů zpěňovatelného polystyrenu.

Příklad	Konverze při přidavku HBCD /% hmot./	Persíran draselný /% hmot./	Střední velikost perli /mm/	v.k. /%/	Výtěžnost hlavních typů /% hmot./
1	0	0,15	0,51	25	49
2	0	0,03	1,30	43	88
3	0	0,00	1,95	36	75
4	15	0,15	0,88	25	96
5	30	0,15	1,30	27	97
6	40	0,15	1,40	28	94
7	50	0,15	1,60	25	94
8	30	0,10 na začátku + 0,10 při 50%ní konverzi	1,28	20	98

Poznámky:

HBCD = hexabromcyklododekan

Množství persíranu draselného je vztaženo na stabilizátor suspenze

$$v.k. = \text{variační koeficient} = \frac{d_{84} - d_{16}}{2 \cdot d_{50}} \cdot 100$$

(d_i = velikost /mm/ pomyslného síta, kterým prošlo i % perlového produktu).

Variační koeficient charakterizuje šíři distribuce velikosti perel.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby samozhášivého zpěňovatelného polystyrenu na bázi organických bromovaných sloučenin obsahujících minimálně 40% vázaného bromu polymerací v suspenzi, ve které je polymerační disperze stabilizována sráženým fosforečnanem vápenatým za přítomnosti jednoho nebo více modulátorů přidávaných do polymeračního systému v jedné nebo více dávkách na začátku nebo v průběhu polymerace nejpozději při konverzi styrenu 85%, vyznačující se tím, že velikost perli suspenzního produktu je regulována okamžikem dávkování organické bromované sloučeniny do polymerační směsi a to v rozmezí konverze styrenu 5 až 75%, s výhodou 10 až 50% hmotnostních.