



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219429
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 K 3/32

(22) Přihlášeno 21 04 81
(21) (PV 2976-81)

(40) Zveřejněno 26 03 82

(45) Vydáno 15 08 85

(75)
Autor vynálezu

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

(54) Způsob přípravy stabilizační suspenze pro výrobu polystyrenových hmot

1

2

Jedná se o přípravu polymerační suspenze s užším rozsahem pH. Dosud používaný způsob měl řadu nevýhod především v rozkolísavém rozsahu pH, přičemž ve speciálních případech docházelo až k likvidaci vytvořené stabilizační suspenze, protože pH leželo mimo požadovaný rozsah. Způsob přípravy podle vynálezu jednak toto nebezpečí odstraňuje, ale hlavně má vliv na reprodukovatelnost polymeračních podmínek, projevujících se především v zúžení granulometrického složení výsledného polymeru.

Vynález se týká způsobu přípravy stabilizační suspenze pro výrobu polystyrenových hmot vyráběných suspenzní polymerací.

Průmyslová výroba polystyrenových hmot, zejména krystalového, houževnatého a zpěňovatelného polystyrenu, používá v převážné míře způsobu polymerace v suspenzi. Jako stabilizátor suspenze se nejčastěji používá suspenze fosforečnanu vápenatého, který vykazuje dobrou stabilizační účinnost.

Fosforečnan vápenatý se připravuje srážením vodných roztoků alkalických fosforečnanů pomocí rozpustných vápenatých solí za přídavku povrchově anionaktivních látek působících jako modulátory. Fosforečnan vápenatý se ze stabilizační suspenze adsorbuje na povrchu perel polystyrenové fáze a během polymeračního procesu zabraňuje jejich aglomeraci. Po skončení procesu fosforečnanu vápenatého je snadno odstranitelný rozložením pomocí kyseliny solné na vodorozpustné sloučeniny.

Postup přípravy stabilizační suspenze pro výrobu PS hmot je odvislý od použité suroviny a jsou známy a používány dva způsoby.

Při prvním, jako základní suroviny slouží fosforečnan sodný bezvodý s minimálním obsahem aktivní složky 98 %, který se po rozpuštění přímo sráží chloridem vápenatým.

Při druhém způsobu se používá fosforečnan sodný krystalický, který obsahuje zbytkový louh sodný v krystalické mřížce, jehož účinek se eliminuje přídavkem sekundárního fosforečnanu sodného krystalického a pak se provede srážení chloridem vápenatým.

Použitelnost stabilizační suspenze je především dána hodnotou pH v původním vzorku a po varu. Pro stabilizační suspenzi jsou předepsány následující hodnoty:

pH původního vzorku	4,8 až 6,2
pH po varu	4,1 až 5,2

Dále se použitelnost stabilizační suspenze v polymeračním systému posuzuje podle objemu odloučené vodní fáze ve spodní části 100 ml vzorku v odměrném válci po 5 min stání a vzhled suspenze.

Oba používané způsoby přípravy stabilizační suspenze mají svoje nevýhody.

Při použití bezvodého fosforečnanu sodného existuje nebezpečí přítomnosti pyrofosfátu a polyfosfátů, které vznikají během procesu jeho přípravy jako následek použití vysokých teplot.

Tyto látky jsou typickými peptizátory, tzn., že peptizují pevné emulgátory — rozrušují třífázové emulze. Přítomnost uvedených příměsí má zřetelný vliv na zvýšení hodnoty pH po varu, a to má za následek zpomalení poklesu pH původní suspenze s dobou polymerační reakce, což ukazuje na její pomalejší průběh. Jejich přítomnost se rovněž projevuje pronikavou změnou průběhu objemu sedimentu stabilizační suspenze, a to znamená snížení stabilizační účinnosti.

Se vzrůstajícím obsahem pyrofosfátu, respektive polyfosfátů není možné úspěšně zakončit suspenzní polymeraci polystyrenových hmot, neboť suspenze ztrácí stabilitu.

Při použití krystalického fosforečnanu sodného (terciálního), který však obsahuje určité množství louhu sodného v krystalické mřížce způsobujícího vyšší hodnoty pH, musí se provádět jeho eliminace přídavkem sekundárního fosforečnanu sodného. Samotný fosforečnan sodný kryst. se zbytkovým obsahem louhu sodného nelze použít vzhledem k vyšším hodnotám pH, protože v důsledku toho nastává pomalejší pokles pH během polymerační reakce, a to znamená, že reakce probíhá pomaleji se všemi zápornými vlivy na stabilitu suspenzního polymeračního systému a finální vlastnosti polymeru. Přítomnost louhu sodného rovněž způsobuje nižší objem sedimentu stabilizační suspenze. Tedy polymerační systém je méně stabilní. Nevýhodou tohoto způsobu přípravy stabilizační suspenze, tj. kombinace krystalického fosforečnanu sodného, terciálního a sekundárního, je obtížné nastavení pH, které kolísá ve větším rozsahu a jeho rozkolísanost mezi jednotlivými šaržemi zhoršuje reprodukovatelnost polymeračního procesu.

Výše uvedené nedostatky přípravy stabilizační suspenze pro výrobu PS hmot suspenzní polymerací se odstraní způsobem podle vynálezu, který spočívá v tom, že se roztok krystalického fosforečnanu sodného nejdříve zneutralizuje přídáním kyseliny fosforečné, přičemž hmotnostní poměr fosforečnanu sodného a kyseliny fosforečné činí 100 : 3 až 100 : 5 počítáno na 100 % látky, a teprve pak se provede srážení chloridem vápenatým.

Protože se jedná o krystalický fosforečnan sodný, je zaručena nepřítomnost nežádoucích příměsí, tj. pyrofosforečnanu a polyfosfátů. Použitím kyseliny fosforečné se odstraní rozkolísanost výsledného pH stabilizační suspenze a jeho nastavení lze provést ve velmi úzkém rozmezí, což má rozhodující význam pro rovnoměrný a reprodukovatelný stav polymeračních podmínek.

Výhody způsobu podle vynálezu jsou patrné z následujících příkladů.

Příklad 1

Stabilizační suspenze pro přípravu houževnatého polystyrenu byla připravována podle receptury:

Demi voda	5000 litrů
Fosforečnan sodný bezvodý — 98 % (terciální)	50 kg
Chlorid vápenatý	65 kg
2-ethylhexylsulfát sodný	20 kg
Sodná sůl dinaftylmetandisulfokyseliny	250 g

Podle této receptury bylo připraveno 15 sledovaných stabilizačních suspenzí:

Suspenze	pH před varem	pH po varu
1	5,9	5,0
2	5,4	4,8
3	5,1	4,4
4	5,7	4,9
5	5,2	4,6
6	5,8	4,9
7	5,0	4,4
8	5,1	4,3
9	5,5	4,7
10	5,1	4,4
11	4,9	4,1
12	6,0	5,1
13	5,9	5,0
14	5,2	4,5
15	5,3	4,4

Rozdíl pH před varem mezi jednotlivými suspenzemi činil až 1,1 a po varu 1.

Příklad 2

Stabilizační suspenze pro přípravu krystalového polystyrenu byla připravována podle následující receptury:

Demi voda	5000 litrů
Fosforečnan sodný bezvodý — 98 %	35 kg
Chlorid vápenatý	35 kg
Persíran draselný	150 g
Sodná sůl dinaftylmetandisulfokyseliny	250 g

Podle této receptury bylo připraveno 15 sledovaných stabilizačních suspenzí:

Suspenze	pH před varem	pH po varu
1	5,7	4,9
2	5,0	4,3
3	5,3	4,5
4	5,5	4,5
5	4,9	4,1
6	5,2	4,3
7	5,4	4,6
8	4,8	4,1
9	5,6	4,8
10	5,8	5,1
11	5,5	4,6
12	6,0	5,2
13	5,5	4,5
14	5,9	5,1
15	5,1	4,3

Rozdíl pH mezi jednotlivými suspenzemi před varem činil až 1,2 a po varu 1,1.

Příklad 3

Stabilizační směs pro přípravu houževnatého polystyrenu byla připravována podle receptury:

Demi voda	5000 litrů
Fosforečnan sodný kryst. terciální	87 kg
Fosforečnan sodný kryst. sekundární	22 kg
Chlorid vápenatý	63 kg
2-etylhexylsulfát sodný	46 kg

Podle této receptury bylo připraveno 15 sledovaných stabilizačních suspenzí:

Suspenze	pH před varem	pH po varu
1	5,2	4,1
2	5,4	4,3
3	5,7	4,8
4	4,9	4,1
5	5,4	4,5
6	5,2	4,3
7	5,9	5,0
8	6,1	5,2
9	6,4*	5,1
		(po úpravě)
* provedena dodat. úprava kryst. sekund. fosf. sodným na pH 6,0		
10	6,1	5,4
11	5,2	4,0
12	5,4	4,5
13	4,8	4,1
14	5,3	4,4
15	5,8	4,7

Rozdíl pH mezi jednotlivými suspenzemi před varem činil až 1,3 a po varu 1,4.

Příklad 4

Stabilizační suspenze pro přípravu houževnatého polystyrenu byla připravována podle vynálezu následující receptury:

Demi voda	5000 litrů
Fosforečnan sodný kryst. (44%)	100 kg
Kyselina fosforečná (75%)	2,5 kg
Chlorid vápenatý	65 kg
2-ethylhexylsulfát sodný	20 kg
Sodná sůl dinaftylmetandisulfo- kyseliny	250 g

Podle této receptury bylo připraveno 15 sledovaných stabilizačních suspenzí.

Suspenze	pH před varem	pH po varu
1	5,5	4,7
2	5,3	4,7
3	5,3	4,4
4	5,4	4,7
5	5,2	4,5
6	5,4	4,5
7	5,2	4,7
8	5,2	4,5
9	5,4	4,5
10	5,2	4,6
11	5,4	4,5
12	5,3	4,4
13	5,4	4,5
14	5,4	4,6
15	5,5	4,5

Rozdíl pH mezi jednotlivými suspenzemi před varem činil až 0,3 a po varu 0,3.

Příklad 5

Stabilizační suspenze pro přípravu krystalového polystyrenu byla připravována podle vynálezu podle následující receptury:

Demi voda	5000 litrů
Fosforečnan sodný krystalický (44%)	50 kg
Kyselina fosforečná (75%)	1 kg
Chlorid vápenatý	35 kg

Kombinace extenderů, tj. persíranu draselného a sodné soli dinaftylmetandisulfo-
kyseliny byly přidány až do polymerační
násady (200 g + 250 g).

Podle této receptury bylo připraveno 15 sledovaných stabilizačních suspenzí.

Suspenze	pH před varem	pH po varu
1	5,8	5,1
2	6,0	5,3
3	5,9	4,9
4	5,7	4,9
5	5,8	5,0
6	5,6	4,9
7—	5,9	5,1
8	5,7	4,9
9	5,7	5,0
10	5,8	5,1
11	5,9	5,0
12	5,8	4,9
13	5,8	5,1
14	5,7	4,9
15	5,7	5,1

Rozdíl pH mezi jednotlivými suspenzemi před varem činil až 0,3 a po varu 0,4.

Uvedené příklady dokládají lepší repro-

dukovatelnost pH stabilizačních suspenzí připravených podle vynálezu, a to před varem a po něm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy stabilizační suspenze pro výrobu polystyrenových hmot suspenzní polymerací, spočívající ve srážení roztoku krystalického fosforečnanu sodného chloridem vápenatým, vyznačený tím, že se roztok krystalického fosforečnanu sodného nej-

dříve zneutralizuje přidáním kyseliny fosforečné, přičemž hmotnostní poměr fosforečnanu sodného a kyseliny fosforečné činí 100 : 3 až 100 : 5 počítáno na 100 % látky a teprve pak se provede srážení chloridem vápenatým.