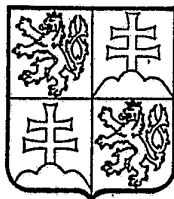


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 385

(21) PV 5019-88.K
(22) Přihlášeno 13 07 88

(40) Zveřejněno 12 07 90
(45) Vydáno 26 01 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 5
C 08 K 5/09
C 08 F 279/02
C 08 L 51/04

(75) Autor vynálezu

PAVLÍČEK JIŘÍ ing., KOVAŘÍK JAN, TRNĚNÝ
JAROMÍR ing., PLÁČEK MILAN, KARÁSEK BRETISLAV
ing., KRÁLUPY NAD VLTAVOU, VEČERKA FRANTIŠEK
ing., MĚLNÍK, MATĚJKA ZDENĚK ing., ROZTOKY U PRAHY

(54)

Směs minerálních olejů pro kontinuální výrobu
houževnatých polystyrenů blokovou technologií

(57) Řešení se vztahuje na směs minerálních
olejů pro kontinuální výrobu houževnatých
polystyrenů blokovou technologií. Směs je
složena z minerálních olejů parafinicko-
nafténického typu, základního s viskozí-
tou 200 až 250 mm²/s při 20 °C v množství
95 až 5 % hmot. a těkavějšího minerálního
oleje o viskozitě 40 až 70 mm²/s při 20 °C
v množství do 100 % hmot.

Vynález se týká směsi minerálních olejů používaných jako změkčovadla při kontinuální výrobě houževnatých polystyrenů blokovou technologií.

Při kontinuální výrobě blokových houževnatých polystyrenů se v rozpouštěcím kotli připraví základní roztok 3 až 8 % hmot. polybutadienu ve styrenu, který dále ještě obsahuje změkčovadlo v množství 1 až 5 % hmot. a antioxidant. Tento základní roztok se kontinuálně dává do předpolymeračního kotle s definovanými poměry míchání, aby se vytvořila optimální velikost kaučukových částic.

Roztok, ve kterém proběhla inverze fází je čerpadly protlačován přes soustavu, zpravidla dvou až čtyř reaktorů ležatých nebo stojatých, kde styren zpolymeruje na cca 65 až 80 % hmot. Nezareagovaný monomer, ke kterému se přidává rozpouštědlo /zpravidla etylbenzen/ se jako tzv. "recykl" vrací zpět do předpolymeračního reaktoru.

Pro kontinuální výrobu houževnatých polystyrenů blokovou technologií se jako změkčovadlo používají prakticky pouze minerální oleje z důvodů jejich korozivní neúčinnosti, protože zařízení pro blokovou kontinuální polymeraci je z běžných konstrukčních ocelí. Technická specifikace používaných minerálních olejů je dána především vysokými nároky na odparnost, protože oddestilování nezareagovaného monomeru a rozpouštědla probíhá při teplotách 220 až 240 °C za vakua 0,3 až 4 kPa. Z tohoto technologického důvodu vyplývá požadavek na nízkou odparnost oleje, která bývá udávána parametry, podle kterých smí buď při vakuu 1,33 kPa při teplotě 240 °C předdestilovat max. 2,5 % hmot., nebo za normálního tlaku a teploty 250 °C smí předdestilovat nejvýše 5 % hmot. Takový olej má zpravidla viskozitu 200 až 250 mm²/s při 20 °C. Požadavku svým složením vyhovují naftenicko-parafinické oleje (cca 30 % hmot. naftenů a 70 % hmot. parafinů). Nevýhodou těchto olejů je, že j jejich výrobě jsou vhodné pouze kvalitní ropy a je nutno používat náročné rafinační postupy.

Postupy přípravy, kde se přidává minerální olej až do taveniny hotového polymeru, přičemž zamíchávání se provádí přes statický mísič, neumožňují získávat kvalitní výrobek, protože fyzikálně-mechanické vlastnosti takto získaného polymeru jsou horší.

V současné době, vzhledem k požadavkům závodů zabývajících se převážně výrobou obalovin, jsou nároky na hodnotu obsahu volného styrenu v polymeru stále přísnější, z čehož v technologii vyplývá náročnější odplynění, při vyšších teplotách nebo na složitějším zařízení, popřípadě musí být použito nejkvalitnějších surovin.

Uvedené nevýhody stávajícího stavu odstraňuje směs minerálních olejů pro kontinuální výrobu houževnatých polystyrenů blokovou technologií podle vynálezu, která se skládá z 95 až 5 % hmot., s výhodou 80 až 50 % hmot. základního minerálního oleje parafinicko-naftenického typu o viskozitě 200 až 250 mm²/s při 20 °C a odparnosti 1 až 4 % hmot. při 250 °C za normálního tlaku a 5 až 95 % hmot. s výhodou 20 až 50 % hmot. těkavějšího minerálního oleje, zpravidla vyrobeného ostrou kyselinovou rafinací odparafinovaných ropných destilátů, o viskozitě 40 až 70 mm²/s při 20 °C a odparnosti 6 až 15 % hmot. při 250 °C za normálního tlaku.

Praktickými zkouškami směsi olejů podle vynálezu bylo zjištěno, že při oddestilování (odplyňování) nezareagovaného styrenu v množství cca 35 až 20 % hmot., který se spolu s přítomným rozpouštědlem jako tzv. recykl vrací do předpolymerace, dochází jen k mírnému zvýšení obsahu uhlovodíků, které mají svůj původ v minerálním oleji. Odparnost těkavějších složek dosáhne jen vyjimečně jednorázově 0,5 až 5 % hmot. Tento únik těkavějších složek do recyklu má však následující výhody:

1. V konečné fázi odplynění, popřípadě ve druhém stupni dochází s použitím směsi olejů ke stripovacímu efektu, protože se dosahuje za jinak stejných podmínek nižšího obsahu volného monomeru v polymeru o 100 až 150 ppm.
2. Těkavější parafinicko-naftenické podíly minerálního oleje, které přešly do recyklu

působí příznivě jako mazivo na rotační vývěvy, kam se část recyklu nastříkuje pro ochlazování těchto vývěv.

3. Vzhledem k nižší viskozitě je olej lépe dispergován, dochází ve větší míře k jeho pronikání do kaučukových částic, zvyšuje se podíl inkluzí, což se projevuje ve svém důsledku jako kdyby kaučukové fáze bylo kvantitativně více. To má samozřejmě příznivé dopady na zlepšení vrubové houževnatosti výsledného materiálu při zachování stejného obsahu elastomeru.

U směsi podle vynálezu se oleje přidávají do výchozí směsi roztoku polybutadienového kaučuku ve styrenu samostatně nebo jako směs dopředu připravená. S výhodou lze 0 až 75 % hmot. z celkového množství těkavějšího oleje přidávat společně s vratným monomermem.

Těkavější olej s výhodou obsahuje 0 až 1 % hmot. antioxidantu, vztaženo na těkavější olej.

Účinky směsi podle vynálezu jsou dále doloženy následujícími příklady konkrétního provedení.

Srovnávací příklad

V modelové jednotce pro výrobu blokového houževnatého polystyrenu kontinuálním způsobem byl vyráběn houževnatý polystyren vhodný pro vstřikování s obsahem 7 % hmot. polybutadienového kaučuku a 4 % hmot. minerálního oleje.

Byl použit minerální olej následující specifikace:

typ oleje	naftenicko-parafinický
obsah parafinů	70 % hmot.
obsah naftenů	30 % hmot.
viskozita	225 mm ² /s při 20 °C
odparnost	2,5 % hmot. při 250 °C za normálního tlaku

Minerální olej byl přidáván do násady, tj. do roztoku polybutadienu ve styrenu. Reaktorová část sestává z jednoho předpolymeračního kotlíku a tří ležatých reaktorů. V reaktorové části byl následující teplotní a konverzní profil:

	Teplota /°C/	Konverze %/
Předpolymerační kotlík	128 až 129	32 až 34
I. ležatý reaktor	140 až 141	45 až 47
II. ležatý reaktor	147 až 149	55 až 57
III. ležatý reaktor	168 až 170	71 až 73

Odplyněním taveniny ze třetího reaktoru na dvoustupňovém odplynění za podmínek:

	Tlak /Pa/	Teplota /°C/
I. stupeň odplynění	1 700 až 1 900	220
II. stupeň odplynění	300 až 500	235

byl získán polystyren, který byl granulován, byla připravena zkušební tělíska a stanoveny vlastnosti, které jsou uvedeny v tabulce III.

Nezreagované monomery, které se v odplynovačích odpařily byly zkondenzovány, a získaná kapalina, tzv. "recykl" měla složení, které je uvedeno v tabulce IV. Tato kapalina se vrací do předpolymeračního kotle, menší část se odtahuje z procesu, aby nedocházelo k hromadění nepolymerovatelných látek.

Příklad 1

Bylo postupováno podle vynálezu. Jako viskózní olej byl použit minerální olej ze srovnávacího příkladu. Jako těkavý olej byl použit olej s následujícími parametry:

obsah antioxidantu /BHT/	10 ppm
viskozita	53,4 mm ² /s při 20 °C
bod tuhnutí	-6 °C
obsah aromatů	0,008 % hmot.
měrná hmotnost při 20 °C	852 kg/m ³
odparnost při 250 °C za normálního tlaku	11,0 % hmot.

Oba oleje byly nadávkovány do rozpouštěcího kotlíku samostatně. Složení směsi uvádí tabulky I a II. Vlastnosti houževnatého polystyrenu vyrobeného z této směsi jsou uvedeny v tabulce III, složení recyklu je v tabulce IV.

Příklad 2

Z olejů ze srovnávacího příkladu a příkladu 1 byla připravena směs, která byla dávkována do rozpouštěcího kotle. Složení směsi je v tabulce I a II, výsledky v tab. III a IV.

Příklad 3

V těkavějším oleji podle příkladu 1 bylo rozpuštěno 1 % hmot. antioxidantu BHT /2,6-diterc-butyl-4-metylfenol/. Roztok byl dávkován do recyklu. Zbylá část těkavějšího oleje byla nadávkována do rozpouštěcího kotle. Složení směsi uvádí tabulky I a II, výsledky jsou v tabulkách III a IV.

Příklad 4

Směs olejů ze srovnávacího příkladu a příkladu 1 byla nadávkována do rozpouštěcího kotle. Složení směsi uvádí tabulky I a II, výsledky jsou v tabulkách III a IV.

Příklad 5

Olej těkavější a viskózní byly dávkovány samostatně do rozpouštěcího kotle. Složení směsi uvádí tabulky I a II, výsledky jsou v tabulkách III a IV.

Tabulka I

Složení násady pro kontinuální polymeraci

Složka násady	Příklad					
	Srovn.	1	2	3	4	5
Styren /% hmot./	89,0	89,0	89,0	89,0	89,0	89,0
Polybutadienový kaučuk /% hmot./	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Olej viskózní /% hmot./	4,0	3,8	0,2	2,0	2,8	2,0
Olej těkavý /% hmot./	-	0,2	3,8	0,5	1,2	2,0
Olej těkavý do recyklu /% hmot./	-	-	-	1,5	-	-
Obsah antioxidantu BHT v těkavém oleji /ppm/	-	15	15	10 ⁴	15	15

Tabulka II

Poměr olejů vyjádřený v % hmot. - vztaženo na celkový olej

Olej	Příklad					
	Srovn.	1	2	3	4	5
Viskózní	100	95	5	50	70	50
Těkavý	-	5	95	50	30	50

Tabulka III

Vlastnosti blokového HPS připraveného podle příkladů

Ukazatel jakosti	Metoda	Jednotky	Příklady					
			Srovn.	1	2	3	4	5
Vrbová houževnatost Charpy	ČSN 64 0612 zkuš.těliško č. 2	Jcm ⁻²	1,3	1,33	1,3	1,5	1,6	1,5
Rázová houževnatost Charpy	ČSN 64 0612 zkuš.těliško č. 2	Jcm ⁻²	11,5	12,1	11,8	13,5 40 % nepřeráženo	14,2 50 % nepřeráženo	13,0 10 % nepřeráženo
Smluvní smrštění	ČSN 64 0209	%	30±5	30±5	30±5	30±5	30±5	30±5
Index toku taveniny	ČSN 64 0861 200 °C, zatížení 49 N	g/10 min	V rozmezí 7,5 ± 1					
Obsah volného styrenu		% hmot.	0,07	0,061	0,063	0,051	0,05	0,053

Tabulka IV

Složení "recyklu"

Složka "recyklu"	Příklady					
	Srovnávací	1	2	3	4	5
Styren (% hmot.)	72,1	71,3	69,5	68,9	69,6	68,4
Etylbenzen (% hmot.)	16,5	16,4	15,0	15,3	15,5	15,1
Antioxidant, BHT (% hmot.)	3,5	3,3	3,0	3,4	3,3	3,2
Alifatické uhlovodíky (% hmot.)	2,1	2,3	4,9	3,4	3,5	4,2
Ostatní aromatické uhlovodíky (% hmot.)	5,8	6,7	7,6	9,0	8,1	9,1

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Směs minerálních olejů pro kontinuální výrobu houževnatých polystyrenů blokovou technologií, vyznačující se tím, že se skládá z 95 až 5 % hmot., s výhodou 80 až 50 % hmot., základního minerálního oleje parafinicko-naftenického typu o viskozitě 200 až 250 mm²/s při 20 °C a odparnosti 1 až 4 % hmot. při 250 °C za normálního tlaku a 5 až 95 % hmot. s výhodou 20 až 50 % hmot. těžavějšího minerálního oleje o viskozitě 40 až 70 mm²/s při 20°C a odparnosti 6 až 15 % hmot. při 250 °C za normálního tlaku.
2. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že těžavější olej obsahuje 0 až 1 % hmot. antioxidantu, vztaženo na těžavější olej.