



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

Всесоюзная
латентно-техническая
библиотека МВ

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 718013

(61) Дополнительный к патенту —

(22) Заявлено 21.10.77 (21) 2531100/23-05

(23) Приоритет — (32) 21.10.76

(31) 43757/76 (33) Великобритания

Опубликовано 25.02.80. Бюллетень № 7

Дата опубликования описания 28.02.80

²
(51) М. Кл.

C 08 F 212/08

C 08 F 6/28

(53) УДК 678.746.
.32 (088.8)

(72) Автор
изобретения

Иностранец
Филипп Камерман
(Бельгия)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Косден Текнолоджи, ИНК"
(США)

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ (СО) ПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА ОТ ОСТАТОЧНОГО МОНОМЕРА

1

Изобретение относится к способам очистки (со) полимеров стирола. Предлагаемым способом получают полимеры стирола со значительно уменьшенным содержанием остаточных мономеров.

Сополимеры, содержащие стирол, по сравнению с гомополимерами стирола имеют лучшие механические свойства, меньшую термическую деформацию и лучшие показатели старения. Наиболее часто используемыми сополимерами, содержащими стирол, являются смолы SAN, образующиеся в результате сополимеризации стирола и акрилонитрила;

смолы HTPS, которые готовят полимеризацией стирола в присутствии эластомера, обычно полибутадиенового каучука;

смолы ABS, которые получают на основе стирола, акрилонитрила и эластомера.

Приготавливают эти смолы обычными способами полимеризации, т. е. полимеризацией в массе, полимеризацией в суспензии или полимеризацией в эмульсии.

В промышленной практике, однако, наиболее часто применяют двухстадийный способ, вклю-

2

чающий полимеризацию в массе при температуре примерно 75–125°C с последующей полимеризацией в суспензии при температуре примерно 75–150°C.

5 Эти полимеры стирола представляют собой термопластичные материалы, они могут быть отформованы любым обычным способом. Их используют для изготовления различных контейнеров для жидких и твердых продуктов.

10 Однако при применении какого-либо из упомянутых способов полимеризации в смоле продолжает находиться остаточный мономер. Кроме того, оказывается технически невозможно произвести полную полимеризацию для избежания присутствия остаточного мономера. Например, смолы HIPS, SAN и ABS обычно содержат 0,1–0,5 вес.% остаточного мономера стирола. Если эти смолы используют в качестве упаковочных материалов для пищевых продуктов, такое содержание оказывается слишком высоким.

Известен способ очистки (со) полимеров стирола от остаточного мономера путем смешения (со) полимеров стирола с алкиламино-

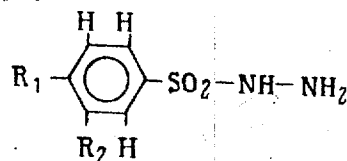
сульфокислотой C_2-C_{12} , содержащей больше одной группы SO_3H или аминогруппу, или щелочной солью этой кислоты [1].

Однако известный способ очень избирателен и недостаточно эффективен при удалении остаточного мономера стирола.

Цель изобретения — повышение степени очистки.

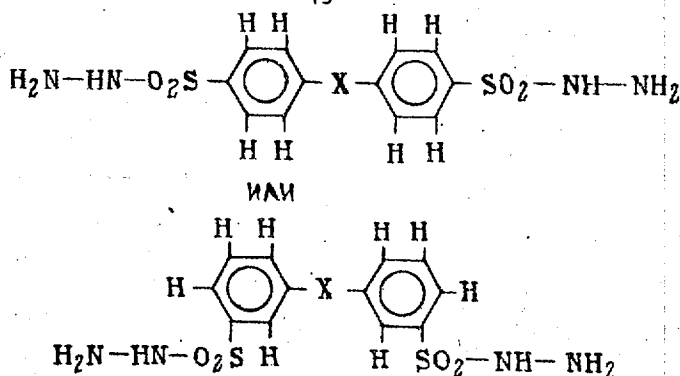
Для достижения поставленной цели в предлагаемом способе очистки (со) полимеров стирола от остаточного мономера путем смешения (со) полимеров стирола с серосодержащим соединением при нагревании и перемешивании в качестве серосодержащего соединения исполь-

зуют 0,5–2 моль на 1 моль остаточного мономера в (со) полимере сульфонилгидразида общей формулы



где R_1 представляет собой водород или алкильный радикал, содержащий 1–4 атома углерода;

R_2 — радикал $-\text{SO}_2 - \text{NH} - \text{NH}_2$, когда R_1 является водородом, или сульфонилгидразида общей формулы



где X представляет собой $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CH}_2-$ или $-\text{SO}_2-$,

или их смесей и перемешивание проводят при $150-250^\circ\text{C}$ в течение 30–180 с.

Сульфонилгидразиды представляют собой нетоксичные твердые вещества без запаха, которые совместимы с полимерами. Кроме того, они разлагаются под действием тепла и остатки разложения являются нетоксичными и обычно бесцветными. Сульфонилгидразиды и их остатки разложения не оказывают никакого отрицательного действия на свойства стирольных смол. Кроме того, эти ароматические сульфонилгидразиды представляют собой легкодоступные продукты (в отличие от алкилсульфонилгидразидов).

Количество используемых сульфонилгидразидов зависит от количества остаточных мономеров, которые присутствовали до обработки и присутствие которых допустимо в обработанной смоле. Таким образом, количество сульфонилгидразида может составлять всего 0,5 моль на 1 моль остаточного мономера, присутствующего в смоле перед обработкой.

Обычно сульфонилгидразид используют в количестве, соответствующем стехиометрическому количеству в расчете на остаточные мономеры. Хотя и можно применять обрабатывающий агент в количестве, превышающем стехиометрическое, использование количеств, примерно в два раза

превышающих стехиометрическое, не дает никакого улучшения результатов.

Сульфонилгидразид вводят в стирольную смолу смешением этих компонентов в смесителе или аналогичном устройстве. Этот процесс можно вести в экструдере с одинарным или двойным червяком.

Обработку производят при температуре, которая зависит от температуры разложения используемого сульфонилгидразида и которая составляет, например для бензолсульфонилгидразида 104°C для чистого продукта, для 1,3-бензолдисульфонилгидразида 163°C для чистого продукта и 145°C для промышленного продукта, для *n*-толилсульфонилсульфонилгидразида 110°C , для 4,4'-окси-бис-(бензолсульфонилгидразида) 164°C для сырого продукта и 130°C для промышленного продукта, для 3,3'-сульфо-бис-(бензолсульфонилгидразида) $153-158^\circ\text{C}$.

Обычно температура в экструдере на $50-100^\circ\text{C}$ выше, чем температура разложения используемого сульфонилгидразида. Время пребывания может изменяться от 30 до 180 с и обычно составляет 60–150 с, причем это время зависит от температуры в экструдере.

Было установлено, что содержание остаточных мономеров в смоле, обработанной предлагаемым способом, значительно уменьшено и что обработанная смола может использоваться

в качестве упаковочного материала для пищевых продуктов.

Пример 1. В экструдер с одинарным червяком помещают смолу HIPS, содержащую 0,10 вес.% остаточного мономера стирола, стеарат цинка (0,06 вес.% от веса HIPS), известь (0,01 вес.% от веса HIPS) и ди-трет-бутил-п-крезол (0,14 вес.% от веса HIPS).

Производят экструдирование смеси при 220°C и при времени пребывания 110 с. После экструдирования содержание остаточного мономера в смоле HIPS составляет 0,08 вес.%.

Повторяют тот же самый опыт, но в смесь добавляют 0,2 вес.% п-толуолсульфонилгидразида (или примерно 1 моль гидразида на 1 моль остаточного мономера) перед экструдированием.

После экструдирования аналогичным образом содержание остаточного мономера 0,03 вес.%.

В табл. 1 приведены показатели полученного полимера, из которых видно, что обработка с помощью сульфонилгидразида не оказывает неблагоприятных воздействий на механические свойства смолы, причем смола А представляет собой HIPS, которая была экструдирована без обработки п-толуолсульфонилгидразидом, а смола Б представляет собой HIPS, которая была экструдирована после обработки сульфонилгидразидом.

Таблица 1

Показатели полимера	Смола	
	А	Б
Сопротивление удару по Изоду после старения, кг/см ²	13,1	13,1
Индекс текучести при 200°C, г/10 мин	2,7	2,8

Продолжение табл. 1

Показатели полимера	Смола	
	А	Б
Прочность при растяжении, кг/см ²	252,7	248,5
Модуль растяжения, кг/см ²	21,280	20,650
Удлинение, %	43	47
Изгиб	26	25
Сопротивление удару при падении груза, кг·см	41,5	41,5

Пример 2. Повторяют испытание, описанное в примере 1, со смесью HIPS, содержащей 0,12 вес.% остаточного мономера, стеарата цинка (0,06 вес.%), извести (0,01 вес.%) и ди-трет-бутил-п-крезола (0,14 вес.%).

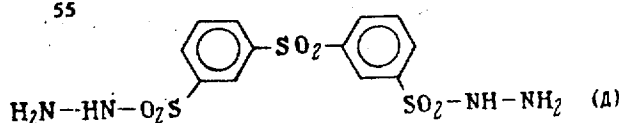
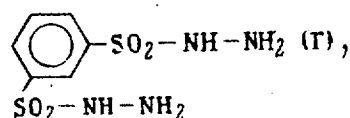
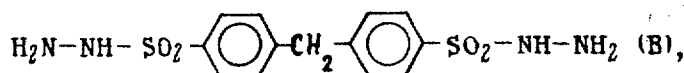
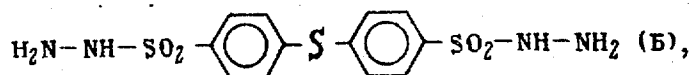
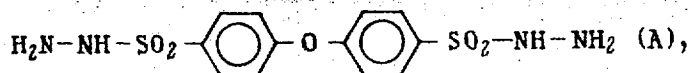
Нагревают экструдер до 160°C и принимают время пребывания 150 с. После обработки смола содержит 0,04 вес.% остаточного мономера.

Для сравнения использовали другие гидразиды вместо бензолсульфонилгидразида. При этом получили следующие количества остаточного стирола после обработки, вес.%:

п-Толуоловый гидразид	0,10
Глутаровый гидразид	0,10
Салициловый гидразид	0,11

Эти испытания показывают, что гидразиды, которые не являются сульфонилгидрамидами, не активны, содержание остаточного стирола практически не уменьшается.

Пример 3. Смешивают смолу HIPS, содержащую 0,10 вес.% остаточного мономера стирола, со стеаратом цинка (0,06 вес.%), известью (0,01 вес.%), ди-трет-бутил-п-крезолом (0,14 вес.%) и одним из следующих сульфонилгидразидов:



Эти сульфонилгидразиды используют в количестве, соответствующем 1,5 кратному стехиометрическому количеству в расчете на количество остаточного мономера стирола в смоле HIPS.

Рабочие условия и полученные результаты приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Сульфони- гид- разид	Темпера- тура экст- рудирова- ния, °C	Время пре- бывания в экстру- дере, с	Остаточный сти- рол после экст- рудирования, вес.%
А	220	120	0,05
Б	240	150	0,03
В	240	140	0,04
Г	225	120	0,04
Д	240	150	0,05

Пример 4. В экструдер с одинарным червяком помещают смолу SAN, содержащую 0,14 вес.% остаточного стирола и 0,08 вес.% остаточного акрилонитрила, стеарат цинка (0,07 вес.% от веса смолы SAN) и *n*-толуолсульфонилгидразид (0,4 вес.% от веса смолы SAN).

После экструдирования при 220°C и времени пребывания примерно 110 с содержание остаточного стирола 0,05 вес.%, а содержание остаточного акрилонитрила 0,02 вес.%.
5

Для сравнения повторяют тот же самый опыт, но без добавления *n*-толуолсульфонилгидразида. После экструдирования содержание мономеров составляет соответственно 0,12 вес.% (для стирола) и 0,07 вес.% (для акрилонитрила).

Пример 5. В экструдер с одинарным червяком помещают смолу ABS, содержащую 0,3 вес.% остаточного стирола и 0,2 вес.% остаточного акрилонитрила, стеарат цинка (0,07 вес.% от веса смолы ABS), ди-*трет*-бутил-*n*-крезол (0,1 вес.% от веса смолы ABS) и *n*-толуолсульфонилгидразид (0,1 вес.% от веса смолы ABS).

После экструдирования при 200°C и при времени пребывания 110 с содержание остаточных мономеров соответственно 0,06 вес.% (для стирола) и 0,03 вес.% (для акрилонитрила).

Пример 6. (для сравнения). В простой винтовой экструдер вводят HIPS с содержанием 0,10 вес.% остаточного мономера стирола, стеарат цинка (0,06 вес.% от веса HIPS), известь (0,01 вес.% от веса HIPS), ди-*трет*-бутил-*n*-крезол (0,14 вес.% от веса HIPS) и 2-этиламиносульфокислоту (0,14 вес.% от веса HIPS).

Экструдер нагревают до 160°C и выдерживают в течение 150 с. После обработки смола содержит 0,09 вес.% остаточного мономера стирола.

Этот пример ясно показывает, что алкиламиносульфокислота C₂-C₁₂ при удалении мономеров действует очень избирательно и недостаточно эффективно удаляет остаточный мономер стирола.

Пример 7. В простой винтовой экструдер вводят HIPS с содержанием остаточного мономера стирола 0,10 вес.%, стеарат цинка (0,06 вес.% от веса HIPS), известь (0,01 вес.% от веса HIPS), ди-*трет*-бутил-*n*-крезол (0,14 вес.% от веса HIPS) и *n*-толуолсульфонилгидразид (0,4 вес.% от веса HIPS).

Молярное соотношение сульфонилгидразида и мономера стирола 2,2. Смесь находится в экструдере при 180°C в течение 110 с. После экструдирования содержание остаточного мономера 0,03 вес.%.
20

Пример 8. В простой винтовой экструдер вводят ту же смесь, которая описана в примере 1, но *n*-толуолсульфонилгидразид используют в количестве 0,1 вес.%.
25

Молярное соотношение сульфонилгидразида и мономера стирола 0,5. Смесь находится в экструдере при 220°C в течение 110 с. После экструдирования содержание остаточного мономера стирола составляет 0,06 вес.%.
30

Пример 9. В простой винтовой экструдер вводят HIPS с содержанием остаточного мономера стирола 0,12 вес.%, стеарат цинка (0,06 вес.% от веса HIPS), известь (0,01 вес.% от веса HIPS), ди-*трет*-бутил-*n*-крезол (0,14 вес.% от веса HIPS) и *n*-толуолсульфонилгидразид (0,2 вес.% от веса HIPS).

Смесь находится в экструдере при 150°C в течение 150 с. После экструдирования содержание остаточного мономера стирола составляет 0,05 вес.%.
40

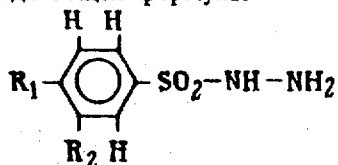
Пример 10. В простой винтовой экструдер вводят ту же смесь, что описана в примере 3. Смесь выдерживают в экструдере при 250°C в течение 90 с. После экструдирования содержание остаточного мономера стирола составляет 0,05 вес.%.
45

Таким образом, предлагаемым способом можно эффективно очищать (со)полимер стирола от остаточного мономера.
50

Формула изобретения

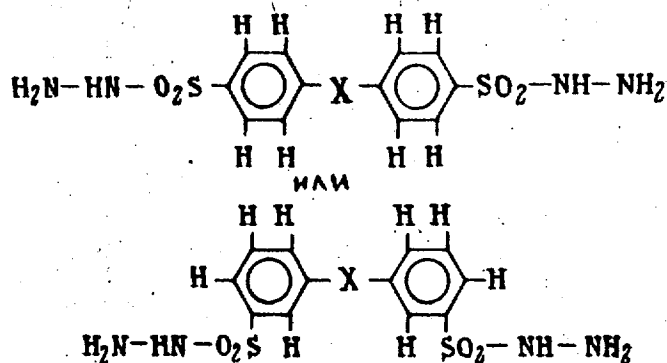
Способ очистки (со)полимеров стирола от остаточного мономера путем смешения (со)полимеров стирола с серусодержащим соединением при нагревании и перемешивании, отличающийся тем, что, с целью повышения степени очистки, в качестве серусодержащего соединения используют 0,5—2 моль на 1 моль

остаточного мономера в (со)полимере сульфонилигидразида общей формулы



где R_1 представляет собой водород или алкильный радикал, содержащий 1–4 атома углерода;

5 R_2 – радикал $-\text{SO}_2 - \text{NH} - \text{NH}_2$, когда R_1 представляет собой водород, или сульфонилигидразида общей формулы



где X представляет собой $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CH}_2-$ или $-\text{SO}_2-$,

или их смесей и перемешивание проводят при $150-250^\circ\text{C}$ в течение 30–180 с.

20

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент Японии № 50-23419, кл. 25 (1) C 141.1, опублик. 1975 (прототип).

Редактор О. Кузнецова Составитель В. Полякова
Техред М. Келемеш Корректор В. Синицкая

Заказ 9871/71

Тираж 549

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал НПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4