



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.09.73 (P. 165463)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.04.75

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1977

MKP C08f 7/04

Int. Cl.²
C08F 112/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Tadeusz Czerpiński, Krzysztof Kaczorowski, Emil
Połaczarz, Franciszek Maj, Jerzy Oleksy

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim
(Polska)

Sposób otrzymywania polistyrenu suspensyjnego o średnim ciężarze cząsteczkowym 200 000 do 280 000

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania polistyrenu suspensyjnego o średnim ciężarze cząsteczkowym 200 000 do 280 000 przez polimeryzację styrenu w obecności dyspergatora i przy użyciu nadtlenu benzoilu i III-rzędowego nadbenzoesanu butylu jako układu inicjującego proces polimeryzacji.

Stan techniki. Znany i powszechnie stosowany sposób otrzymywania polistyrenu suspensyjnego o średnim ciężarze cząsteczkowym 200 000 do 280 000 polega na tym, że mieszaninę reakcyjną zawierającą polimeryzujący styren i układ inicjujący, składający się z nadtlenu benzoilu i III-rzędowego nadbenzoesanu butylu w szerokim zakresie stężeń ogrzewa się do temperatury około 90°C i utrzymuje w tej temperaturze przez około 1,5 godziny.

Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do 95°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 2,75 godzin, po czym wykonuje się próbę opadania perełek. W przypadku uzyskania pozytywnego wyniku tej próby, mieszaninę polimeryzującą ogrzewa się do 110°C i polimeryzuje w tej temperaturze w czasie 3 godzin. Po upływie tego czasu, podgrzewa się mieszaninę do 120°C i przez 1,5 godziny utrzymuje w tej temperaturze. W ostatnim stadium polimeryzacji temperaturę mieszaniny podnosi się do 130°C i wygrzewa w tej temperaturze przez 1,5 godziny. Łączny czas właściwej polimeryzacji wynosi zatem około 10,25 godzin. Nie jest on jednak ściśle określony i może być jeszcze dłuższy, ponieważ przejście od

2

temperatury powyżej 95°C limitowane jest przeprowadzeniem próby opadania perełek, która jako wizualna zależy od subiektywnej oceny przeprowadzającego tę próbę.

5 Przebieg procesu polimeryzacji według znanego sposobu przedstawia wykres Fig. 1 — linia A — w układzie współrzędnych — temperatura w °C — czas polimeryzacji w godzinach. Cyfra 1 oznacza punkt wykonania próby opadania perełek.

10 Stosunkowo długi okres polimeryzacji, potrzeba przeprowadzenia próby opadania perełek oraz konieczność przestrzegania określonego czasu trwania poszczególnych faz temperaturowych, powodują, że sposób ten jest trudny technologicznie, a przy tym mało ekonomiczny.

15 Znany jest również sposób polegający na zmniejszeniu stężenia inicjatora z jednoczesnym podniesieniem temperatury polimeryzacji do 100°C w pierwszej fazie procesu, a w następnych fazach do 115°C, do 130°C stopniowo, jak to pokazano na wykresie Fig. 2.

20 Proces polimeryzacji według tego sposobu trwa nieco krócej ale uniemożliwia otrzymanie polistyrenu transparentnego, gdyż ogrzewanie suspensji styrenu do temperatury 100°C na początku procesu powoduje wrzenie dyspersji i tak zwane „zbanieczkowanie” perełek polistyrenu.

25 **Cel wynalazku.** Celem wynalazku było opracowanie takiego sposobu otrzymywania polistyrenu suspensyjnego o średnim ciężarze cząsteczkowym

200 000 do 280 000, który umożliwiałby otrzymywanie polimeru o dobrych własnościach przetwórczych i aplikacyjnych przy skróconym i prostym cyklu polimeryzacyjnym.

Istota wynalazku. Sposób według wynalazku polega na tym, że do 0,11—0,16%-owej zawiesiny wodnej dyspergatora, którym jest modyfikowany fosforan wapnia wprowadza się styren w stosunku 1,1 : 1 w odniesieniu do fazy wodnej i ogrzewa do 65°C dodając w tej temperaturze układ inicjujący, składający się z nadtlenu benzoilu w ilości 0,19—0,08% wagowych w przeliczeniu na styren i III-rzędowego nadbenzoesanu butylu w ilości 0,06—0,08% wagowych w przeliczeniu na styren. Jeżeli celem polimeryzacji jest uzyskanie plastyfikowanego polistyrenu, to do zawiesiny styrenu w dyspergatorze dodaje się jeszcze plastifikator w ilości 2,5—3,4% w przeliczeniu na styren. Plastifikatorem tym może być olej parafinowy, ftalan dwuoktylu itp. Uzyskaną mieszaninę polimeryzującą ogrzewa się następnie do 90°C i po upływie 1,5 godziny od osiągnięcia tej temperatury dalszą polimeryzację prowadzi się przy liniowym wzroście temperatury 5—7°C (godzinę aż do osiągnięcia końcowej temperatury polimeryzacji wynoszącej 130°C. W tej temperaturze kończy się właściwa polimeryzacja, a cały cykl trwa 8 do 9 godzin. Nieoczekiwanie okazało się, że liniowy wzrost temperatury według równania:

$$T = 90^{\circ}\text{C} + (5 \div 7^{\circ}\text{C/h}) \tau - 1,5 \text{ h}$$

gdzie: T oznacza temperaturę procesu w °C

a τ — czas polimeryzacji

kompensuje zmniejszającą się szybkość reakcji polimeryzacji na skutek ubywania z czasem wolnych rodników inicjatora i w efekcie powoduje, że łączny czas polimeryzacji ulega skróceniu.

Przebieg polimeryzacji według wynalazku przedstawia wykres Fig. 1 — linia B w układzie współrzędnych — temperatura w °C — czas polimeryzacji w godzinach.

Techniczno-użytkowe skutki wynalazku. Sposobem

wędm według wynalazku otrzymuje się polimer o doskonałych własnościach przetwórczych i aplikacyjnych, a całkowity czas polimeryzacji zostaje skrócony o około 2,5 godzin czyli wydajność procesu wzrasta o około 23,8%. Sposób według wynalazku jest prosty, łatwy do zautomatyzowania i nie wymaga wykonywania pracochłonnej próby opadania perełek. Sposób według wynalazku może być stosowany do otrzymywania polistyrenów zarówno nieplastyfikowanych jak i plastyfikowanych.

Przykłady wykonania wynalazku. Przykład I. W autoklawie o pojemności 600 l zaopatrzonym w mieszadło i płaszcz grzejno-chłodzący, sporządza się roztwór wodny dyspergatora, którym jest modyfikowany fosforan wapnia i przy uruchomionym mieszadle dodaje styren. Uzyskaną dyspersję, zawierającą 52,5 cz.wag. monomeru i 47,5 cz.wag. fazy wodnej z dyspergatorem, ogrzewa się do temperatury 65°C i wprowadza 0,08% wag. w przeliczeniu na styren, nadtlenu benzoilu oraz 0,08% wag., w przeliczeniu na styren, III-rzędowego nadbenzoesanu butylu. Całość ogrzewa się następnie do temperatury 90°C, utrzymując masę reakcyjną w tej temperaturze przez 1,5 godziny. Po upływie tego czasu dalszą polimeryzację prowadzi się przez 7 godzin przy liniowym wzroście temperatury 5,7°C/godzinę uzyskując końcową temperaturę 130°C. Otrzymane perełki polimeru wygrzewa się jeszcze przez 20 minut w temperaturze 130°C i następnie przez 10 minut odpowietrza się autoklaw. Po odpowietrzeniu — suspensję chłodzi się i odwirowuje a otrzymane perełki przemycia 35%-wym kwasem solnym, odmineralizowaną wodą i suszy w ciągu 2 godzin w temperaturze 70°C. Własności otrzymanego produktu zestawiono w tabeli w porównaniu z polimerem o własnościach według wymagań PN-71/C-89292.

Przykład II. Proces prowadzi się jak w przykładzie I z tym, że do otrzymanej suspensji styrenu w fazie wodnej wprowadza się 3,44% wag., w przeliczeniu na styren, ftalanu dwuoktylu jako plastifikatora.

Tabela

Zestawienie własności fizyko-chemicznych polistyrenu otrzymanego sposobem według wynalazku w przykładzie I, II, i III.

Lp.	Własności	Jednostki	Wartości				
			I	Wymag. PN-71 C-89292 SF	II	III	Wymag. PN-71 C-89292 SO
1.	Temperatura mięknięcia wg. Vicata (co najmniej)	°C	101	95	93,5	93	88
2.	Wskaźnik płynięcia w temp. 200°C przy obciążeniu 5 kG (co najmniej)	g/10 min.	2,87	2	3,2	6,5	4,5
3.	Zawartość wolnego styrenu (co najwyżej)	%	0,11	0,25	0,10	0,15	0,25
4.	Udarność bez karbu (co najmniej)	KGcm/cm ²	20,0	17	20,8	19,6	15
5.	Napięcie zrywające (co najmniej)	KG/cm ²	480	420	465	420	385
6.	Lepkość względna 1% r-ru, polimeru w toluenie w temp. 25°C		2,36	brak	2,30	2,03	brak

Polistyren uzyskiwany według przykładu II używany jest jako półprodukt i dlatego nie jest normowany.

Własności otrzymanego produktu zestawiono w tabeli.

Przykład III. Do otrzymanej suspensji jak w przykładzie I, wprowadza się 2,2% wag., w przeliczeniu na styren, oleju parafinowego oraz 0,058% wag. w przeliczeniu na styren, ftalanu dwuoktylu, ogrzewa do temperatury 65°C i dodaje 0,19% wag. w przeliczeniu na styren, nadtlenku benzoilu oraz 0,06% wag. w przeliczeniu na styren, III-rzędowego nadbenzoesanu butylu. Uzyskaną mieszaninę podgrzewa się następnie do 90°C i po upływie 1,5 godziny od uzyskania tej temperatury, dalszą polimeryzację prowadzi się przez 6 godzin do osiągnięcia 130°C przy liniowym wzroście temperatury 6,7°C/1 godzinę. Otrzymany produkt przerabia się dalej sposobem jak w przykładzie I.

Własności tego produktu zestawiono w tabeli w porównaniu z polistyrenem o własnościach według PN-71/C-89292.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania polistyrenu suspensyjnego o średnim ciężarze cząsteczkowym od 200 000 do 280 000 przez polimeryzację styrenu w temperaturze od 90°C do 130°C w obecności modyfikowanego fosforanu wapnia jako dyspergatora, przy użyciu nadtlenku benzoilu i III-rzędowego nadbenzoesanu butylu jako układu inicjującego i z dodatkiem lub bez dodatku plastyfikatora, **znamienny tym**, że po upływie 1,5 godziny od momentu podgrzania do temperatury 90°C mieszaniny polimeryzującej, zawierającej styren i zawieszinę wodną dyspergatora w stosunku jak 1,1 : 1, nadtlenek benzoilu w ilości 0,19 do 0,08% w przeliczeniu na styren, III-rzędowy nadbenzoesan butylu w ilości 0,06 do 0,08% w przeliczeniu na styren, ewentualnie z dodatkiem plastyfikatora, dalszą polimeryzację prowadzi się przy liniowym wzroście temperatury wynoszącym 5–7°C/1 godzinę, aż do osiągnięcia końcowej temperatury polimeryzacji równej 130°C.

Fig. 1

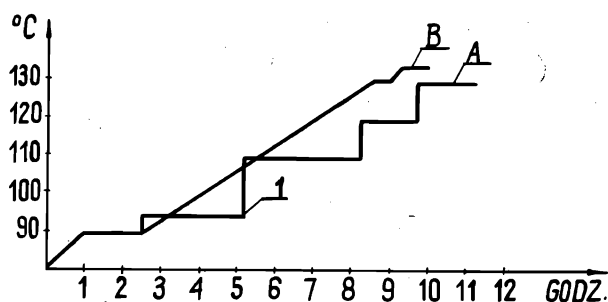


Fig. 2

