



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 15.IV.1964 (P 104 321)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25.II.1965

84.15/02
Kl. 39 ~~01/01~~

MKP C 08 f

UKD

CO8f/137
10

Współtwórcy wynalazku: Kazimierz Borodziński, Andrzej Głuski, Jerzy Kisling

Właściciel patentu: Zjednoczone Zespoły Gospodarcze Sp. z o. o. (Zespół Chemii Budowlanej), Warszawa (Polska)

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób otrzymywania tworzywa termoplastycznego z metakryla- nu metylu modyfikowanego styrenem

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kopolimeru metakrylanu metylu ze styrenem, nadającego się do przerobu wtryskowego na typowych urządzeniach przetwórczych do tworzyw termoplastycznych.

Znane dotychczas metody otrzymywania proszków do przerobu wtryskowego z kopolimerów metakrylanu metylu ze styrenem podają wzajemny stosunek obu monomerów w granicach od 55% do 75% metakrylanu metylu i odpowiednio 45% do 25% styrenu, przy czym kopolimeryzację prowadzi się metodą suspensyjną stosując jako inicjator nadtlutki organiczne. W wyniku polimeryzacji otrzymuje się kopolimery niejednorodne ze względu na bardzo zbliżone szybkości reakcji obu monomerów względem siebie.

W celu otrzymania możliwie jak najmniejszego rozrzutu parametrów przetwórczych w masie kopolimeru, stosuje się dotychczas różne dodatki substancji regulujących przebieg procesu.

Na otrzymanie perełek kopolimeru o jednokowych wymiarach na wpływ pH środowiska reakcji, które zmienia się w czasie z uwagi na powstawanie substancji kwaśnych np. z rozkładu nadtlutków stosowanych jako inicjatory. Ażeby utrzymać stałe pH stosuje się dotychczas dodatek substancji buforowych.

Powstawanie kopolimeru o dużym ciężarze cząsteczkowym, który obniża własności przetwórcze tworzywa, jest niekorzystne i dlatego w celu

2

otrzymania optymalnego ciężaru cząsteczkowego przy minimalnej polidispersyjności stosuje się substancje ograniczające wielkość makrocząstek i zapobiegające tworzeniu się rozgałęzień łańcucha, jak merkaptany, chlorowcoalkany, ksantogeniany itp.

Prowadzenie kopolimeryzacji w niskich temperaturach prowadzi natomiast do otrzymania dużego rozrzutu ciężaru cząsteczkowego, co wpływa niekorzystnie na własności fizyczne tworzywa. W celu zmniejszenia rozrzutu wprowadza się promotor aminowy lub moderatory.

Te znane metody kopolimeryzacji metakrylanu metylu ze styrenem nie pozwalają jednak na otrzymanie tworzywa wtryskowego o odpowiednich parametrach przetwórczych, jeśli użyte monomery nie są należycie oczyszczone. Znane są przypadki, że stosowanie do kopolimeryzacji zanieczyszczonego monomeru, otrzymanego z depolimeryzacji polimerów, prowadziło do powstania homopolimerów styrenu i metakrylanu metylu, które nie homogenizują się i wykazują znaczną różnicę w ciężarze cząsteczkowym.

Otrzymanie tworzywa o dobrych własnościach przetwórczych wymaga stosowania czystych monomerów oraz dodatku omówionych powyżej substancji, co jest w procesie przemysłowym kłopotliwe i powoduje zanieczyszczenie kopolimeru, a często prowadzi do jego zabarwienia.

Wynalazek ma na celu podanie metody kopolimeryzacji, pozwalającej na uzyskanie tworzywa nadającego się do przerobu wtryskowego na powszechnie stosowanych urządzeniach przetwórczych do tworzyw termoplastycznych, o własnościach fizyko-chemicznych pośrednich między polistyrenem i polimetakrylanem metylu, bez konieczności stosowania szeregu substancji regulujących i stosując monomery zanieczyszczone, (otrzymane np. z depolimeryzacji odpadów polimerów, bez konieczności płukania i rektyfikacji), co jest bardzo wygodne technologicznie.

Stwierdzono, że takie tworzywa można otrzymać prowadząc kopolimeryzację metodą suspensyjną, stosując jako inicjatory nadtlenuki organiczne, oraz typowe stabilizatory zawiesiny np. polialkohol winylowy i żelatynę, jeżeli w momencie zainicjowania reakcji w układzie będzie się znajdował nieorganiczny siarczek metalu alkalicznego, rozpuszczalny w wodzie, który spełnia funkcję substancji regulujących, buforowych i promotora.

Przy sposobie według wynalazku powstające w czasie kopolimeryzacji kwasy zostają zobojętnione tak, że utrzymuje się najbardziej korzystne pH układu. Powstały w wyniku zobojętnienia siarkowodór, jako związek posiadający zdolność wymiany atomu z rosnącym łańcuchem kopolimeru, działała jako substancja regulująca wielkość powstających makrocząstek i zapobiega tworzeniu rozgałęzień łańcucha. W okresie wzrostu łańcuchów siarkowodór reguluje wzrost ciężaru cząsteczkowego i zmniejsza polidispersyjność powstałego kopolimeru, co bezpośrednio wpływa na własności tworzywa. Elektrolity powstałe w wyniku reakcji siarczku zapobiegają tworzeniu się emulsji kopolimeru w wodzie.

Reakcja utleniania siarczku prowadzi do otrzymywania dwutlenku siarki, który znany jest jako przyspieszacz polimeryzacji metakrylanu metylu. W celu zmniejszenia strat inicjatora nadtlenkowego należy dodawać siarczek w momencie zainicjowania reakcji, co jest łatwe do osiągnięcia przez podniesienie temperatury.

Dodatek rozpuszczalnych w wodzie siarczków metali alkalicznych w ilości 5—10% w stosunku do ilości użytego inicjatora nadtlenkowego wystarcza do osiągnięciażądanego efektu.

Prowadzone badania skrócenia czasu kopolimeryzacji przez zmniejszenie do minimum ilości styrenu w mieszaninie monomerów, ażeby w jak naj-

krótszym czasie otrzymać tworzywo o optymalnych parametrach przetwórczych wykazały, że ilość styrenu w mieszaninie monomerów powinna wynosić najkorzystniej 2—13%.

5

Przykład. W reaktorze kwasoodpornym o pojemności 800 litrów z mieszadłem ramowym i chłodnicą zwrotną (ogrzewanie parowe), zmieszano 400 l wody z 0,75 kg polialkoholu winylowego i 0,4 kg żelatyny, ogrzewając mieszaninę do temperatury 40°C. Po rozpuszczeniu stabilizatorów, do reaktora wiano 180 kg metakrylanu metylu (z depolimeryzacji odpadów) oraz 18 kg styrenu (z depolimeryzacji), w którym uprzednio rozpuszczono 1 kg nadtlenuku benzoilu oraz 9 kg ftalanu dwubutylu. Uruchomiono mieszadło i w ciągu 2 godzin podniesiono temperaturę do 70°C. Po upływie 15 min. temperatura wzrosła do 82°C i wtedy dolano do reaktora 2,5 kg 5%-owego roztworu wodnego siarczku sodu. Po następnych 3 godzinach ogrzewania w tej temperaturze pobrano z reaktora próbkę, w której stwierdzono obecność perełek kopolimeru, które opadły na dno naczynia. W celu dokończenia kopolimeryzacji, temperaturę w reaktorze podniesiono na przeciąg 2 godz. do 90°C. Po ochłodzeniu zawartości reaktora otrzymany kopolimer spuszczone i odsączone, a po przemyciu zimną wodą wysuszono w temperaturze 70°C. Otrzymane tworzywo wykazało wytrzymałość cieplną według Vicata 96°C oraz udarność 20,6 kG/cm².

10

15

20

25

30

Zastrzeżenia patentowe

35

40

45

50

1. Sposób otrzymywania tworzywa termoplastycznego z metakrylanu metylu modyfikowanego styrenem w ilości 2—13%, metodą suspensyjną w obecności inicjatora nadtlenkowego i stabilizatorów zawiesiny, **znamienny tym**, że w momencie zainicjowania polimeryzacji do układu wprowadza się dodatek rozpuszczalnego w wodzie siarczku metali alkalicznych, najkorzystniej w ilości 5—10% w stosunku do użytego inicjatora nadtlenkowego, po czym reakcję prowadzi się dalej w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do procesu kopolimeryzacji stosuje się monomery styrenu i metakrylanu metylu o czystości technicznej, zwłaszcza uzyskane na drodze depolimeryzacji odpadów polimerów.

