



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215 933

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 16 06 80
(21) PV 4238-80

(51) Int. Cl.³ C 08 L 25/06

(40) Zveřejněno 31 03 81
(45) Vydáno 01 10 84

(75)
Autor vynálezu

HORÁK ZDENĚK RNDr., PRAHA, ZÁVODSKÁ VĚRA ing., VÖRÖS FRANTIŠEK
ing., KRALUPY NAD VLTAVOU

(54) Způsob výroby spěňovatelných polystyrenových hmot se zlepšenými
zpracovatelskými vlastnostmi

Vynález se týká spěňovatelného polystyrenu se zlepšenými zpracovatelskými vlastnostmi, zejména s potlačenou lepivostí při předpěňování a krátkými časy chlazení, a způsobu jeho výroby. Zlepšení uvedených vlastností se získá kombinovanou vnitřní a povrchovou úpravou, která spočívá ve vpolymerování určitých halogenovaných organických sloučenin do polymeru a následným nanesením aditiv na bázi rostlinných nebo živočišných tuků. Současná aplikace obou typů uvedených modifikátorů vykazuje výrazný synergický efekt. Homogenní rozptýlení těchto povrchových aditiv se zlepšuje ještě přidávkou solí mastných kyselin, které navíc samy o sobě příznivě ovlivňují zpracovatelné vlastnosti.

Vynález se týká způsobu výroby polystyrenových hmot se zlepšenými zpracovatelskými vlastnostmi, především se zkrácenou dobou chladicího cyklu při vypěňování, sníženou lepi-
vostí částic při předpěňování a s omezenou tendencí vytvářet na povrchu částic elektrosta-
tický náboj.

Vyráběné zpěňovatelné polystyrenové hmoty, zejména ve tvaru perel, nemají optimální
zpracovatelské vlastnosti. Při předpěňování vytvářejí částice aglomeráty, které negativně
ovlivňují další zpracování i užité vlastnosti hotových výrobků. Nepředpěňované i předpěň-
né částice se vzájemným třením nabíjejí a vzniklý statický náboj má za následek sníženou
účinnost třídění na frakce podle velikosti částic, zpomaluje transport materiálu a zvyšuje
nebezpečí požáru a výbuchu. Cyklus vypěňování zpěňovatelných polystyrenových polymerů trvá
relativně dlouho a to především z důvodů dlouhé doby nutné ke zchlazení bloku, což se pro-
jevuje negativně v produktivitě práce. Při předčasném vyjmutí bloku z formy nastává jeho
deformace.

Uvedené skutečnosti jsou známy a existuje řada způsobů, jak vlastnosti těchto mate-
riálů pozitivně ovlivnit. Tak především se na povrch nepředpěňovaných i předpěňovaných částic
nanáší různé látky jako například vosky, amidy, estery nebo soli mastných kyselin, polymer-
ní látky, kyslíčníky, hydroxidy nebo soli různých kovů a pod. Těmito aditivami se potlačuje
tvorba aglomerátů při předpěnění, některé zase omezují vznik statického náboje, určité ty-
py povrchových aditiv zkracují dobu chlazení při vypěňování. Doba chlazení lze skrátit i
vnitřní úpravou polymeru a to tak, že se do matrice polymeru zabuduje halogenovaná organo-
ická sloučenina například bromovaný oligomer nebo polymer 1,3 dienu, halogenovaný cykloparafin
a pod.

Nevýhodou těchto úprav je skutečnost, že účinná látka zlepšuje jenom některé para-
metry a druhé zhoršuje. Tak povrchová úprava s cílem potlačit tvorbu aglomerátů zhoršuje
svaření materiálu, zvyšuje jeho nasákavost a mechanické vlastnosti jako pevnost v ohybu.
Stejně působí i vliv antistatik. Vnitřní úprava zavedením halogenované sloučeniny do po-
lystyrenové hmoty sice výrazně zkrátí dobu chlazení bloku, ale zároveň zhoršuje lepi-
vost při předpěnění, negativně ovlivňuje rozměrovou stálost bloku v procesu vypěňování zhorš-
je kvalitu svaření bloku a nasákavosti.

Tyto nedostatky jsou odstraněny způsobem podle vynálezu spočívajícím v tom, že se po-
lymerace provádí v přítomnosti 0,01 až 0,1 hmotnostního dílu halogenované organické slou-
čeniny a na částice vzniklého polymeru se nanáší aditivum na bázi rostlinných a živočiš-
ných tuků v množství 0,05 až 0,3 hmotnostního dílu na 100 hmotnostních dílů polymeru.

Je výhodné nanést na částice vzniklého polymeru rovněž 0,01 až 0,10 hmotnostního
dílu solí mastných kyselin.

Halogenovanou organickou sloučeninou rozumíme látku obsahující 40 až 75 % vázaného
halogenu, například bromovaný oligo- nebo polymer 1,3 dienu a to především 1, 2, 5, 6-
-tetrabromcyklooktan, 1, 2, 5, 6, 9, 10 hexabromcyklododekan, bromovaný 1-vinylcyklohexan
nebo bromovaný polybutadien, dále bromované alifatické sloučeniny obsahující minimálně 3
atomy bromu v molekule, halogenované cyklohexany obsahující 3 až 6 atomů bromu a 0 až 3
atomy chloru dále 2,3-dibrompropylakrylát, tris 2,3-dibrompropylfosfát, tetrabromdibenzal-

aceton.

Aditivy na bázi rostlinných nebo živočišných tuků rozumíme estery mastných kyselin s glycerolem nebo jinými polyhydroxysloučeninami.

Emulgátorem mohou být sodné nebo draselné soli karboxylových kyselin s 10 až 20 atomy uhlíku.

Soli mastných nebo sulfonových kyselin mohou být například stearát sodný, vápenatý nebo zinečnatý, dodecylbenzensulfonan sodný a pod.

Předností zpěňovatelné polystyrenové hmoty dle vynálezu jsou výborné zpracovatelské vlastnosti, týkající se všech fází zpracování, přičemž užité vlastnosti materiálu se udají v požadovaném rozsahu. Jedná se tedy o komplexní zlepšení zpracovatelských vlastností, jejichž ovlivnění podle požadavků může být koncentrací složek vnesených do, respektive na povrch hmoty účinně regulováno. Přednosti způsobu dle vynálezu jsou ukázány na následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Do tlakového nerezového reaktoru bylo dávkováno 100 hmotnostních dílů vody a 100 hmotnostních dílů styrenu 0,15 hmotnostních dílů dibenzoylperoxidu, vzduch byl vytěsněn dusíkem a násada vyhřáta na 85 °C. Při této teplotě byla vedena polymerace až do 50% konverze, kdy bylo dávkováno 0,20 hmotnostního dílu dibenzoylperoxidu, 0,10 hmotnostního dílu terciárního butylperbenzoátu, 0,05 hmotnostního dílu syntetického polymerního produktu dle čs. A.O. č. 172 694, 0,02 hmotnostního dílu stearanu vápenatého a 0,2 hmotnostního dílu polyvinylalkoholu rozpuštěného v 4,8 hmotnostních dílech vody. Po 30 minutách bylo tlakově přidáno 7,0 hmotnostních dílů alifatického uhlovodíku s teplotou varu 30 až 40 °C a v polymeraci pokračováno 4 h při 85 °C a 2 h při 115 °C. Po skončení polymeraci byla násada ochlazená, perličky odstředěny, promyty a sušeny při laboratorní teplotě. Poté byly roztrženy na frakce 0,5 až 1,25 mm a 1,25 až 2,5 mm.

1 kg zpěňovatelného polystyrenu o velikosti perel 1,25 až 2,50 mm byl předpěněn na měrnou hmotnost 20 kg/m³. Po předpěnění byla stanovena lepivost vyjádřená v objemových procentech slepků. Předpěněný materiál byl po 24 h zrání vypěněn ve formě 300 x 200 x 110 mm při tlaku 0,07 mPa. Při vypěnění byl sledován pomocí termočlánku zapuštěného do bloku průběh teploty a měřen čas od počátku doby chlazení do doby, kdy na křivce závislosti kontinuálně zaznamenávané na zapisovači dojde k ostrému zlomu. Tento zlom charakterizuje ukončení procesu chlazení a po dosažení této teploty lze blok bez poškození vyjmout z formy. Ostatní vlastnosti byly stanoveny podle normovaných postupů. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 2

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že na povrch nepředpěněných perliček byla nanesena 0,1 hmotnostního dílu ztužených živočišných tuků, komerční označení Polynol A, 0,01 hmotnostního dílu stearanu draselného jako emulgátoru ve formě 10% vodné disperze zamícháním v pomaloběžném míšiči po dobu 20 minut. Po zpracování materiálu bylo

provedeno vyhodnocení uvedeným způsobem. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 3

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že na povrch nepředpěněných perliček bylo nanášeno 0,1 hmotnostního dílu Polynolu A ve formě prášku a zamícháno jako v příkladu 2. Pak zpracováno a vyhodnoceno obvyklým způsobem. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 4

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že na perličky bylo naneseno 0,05 hmotnostního dílu stearanu vápenatého, zamícháno, zpracováno a vyhodnoceno obvyklým způsobem. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 5

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že na povrch perliček byla nanesena ve formě 10% vodné disperze směs 0,1 hmotnostního dílu Polynolu A 0,01 hmotnostního dílu stearanu draselného jako emulgátoru a 0,05 hmotnostního dílu stearanu vápenatého. Po zamíchání a zpracování bylo provedeno vyhodnocení obvyklým způsobem. Výsledky jsou v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 6 a 7

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že na povrch nepředpěněných perlí bylo naneseno 0,05 hmotnostního dílu (příklad 6) a 0,1 hmotnostního dílu glycerocukrá na bázi palmového oleje, komerční označení Celynol MSPO 11 (příklad 7) ve formě 10% vodné disperze mícháním v pomaloběžném mísiči po dobu 20 minut. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 8 a 9

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že do polymerační násady byl dávkován 1, 2, 5, 6 tetrabromcyklooktan v množství 0,2 hmotnostního dílu (příklad 8) a 0,075 hmotnostního dílu (příklad 9). Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 10 a 11

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že do polymerační násady byl dávkován 1, 2, 5, 6 tetrabromcyklooktan v množství 0,075 hmotnostního dílu a na povrch nepředpěněných perlí bylo naneseno 0,05 hmotnostního dílu (příklad 10) a 0,10 hmotnostního dílu (příklad 11) Celynolu MSPO 11 ve formě 10% vodné disperze. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 12 a 13

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že do polymerační násady byl

dávkován 1, 2, 5, 6, 9, 10 hexabromcyklododekan (HBCDD) v množství 0,2 hmotnostního dílu (příklad 12) a 0,10 hmotnostního dílu (příklad 13). Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 14 a 15

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že do polymerační násady bylo dávkováno 0,10 hmotnostního dílu 1, 2, 5, 6, 9, 10 hexabromcyklododekanu a na povrch nepředpěněných perlí bylo nanášeno 0,05 hmotnostního dílu (příklad 14) a 0,10 hmotnostního dílu (příklad 15) Celynolu MSPO 11 ve formě 10% vodné disperze. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 16 a 17

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že do polymerační násady byl dávkován pentabrommonochlorocyklohexan (BCCH) v množství 0,10 hmotnostního dílu (příklad 16) a 0,03 hmotnostního dílu (příklad 17). Výsledky hodnocení jsou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 18

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že do polymerační násady bylo dávkováno 0,03 hmotnostního dílu pentabrommonochlorocyklohexanu a na povrch nepředpěněných perlí bylo nanášeno 0,05 hmotnostního dílu Celynolu MSPO 11 ve formě 10% vodné disperze. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 19

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že do polymerační násady bylo dávkováno 0,015 hmotnostního dílu pentabrommonochlorocyklohexanu a na povrch nepředpěněných perlí bylo nanášeno 0,05 hmotnostního dílu Celynolu MSPO 11 ve formě 10% vodné disperze. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 20

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že do polymerační násady bylo dávkováno 0,015 hmotnostního dílu pentabrommonochlorocyklohexanu a na povrch nepředpěněných částic bylo nanášeno 0,05 hmotnostního dílu Polynolu A ve formě 10% vodné disperze. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 21

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že do polymerační násady bylo dávkováno 0,075 hmotnostního dílu TBCO a na povrch nepředpěněných perlí bylo nanášeno 0,05 hmotnostního dílu Polynolu A ve formě 10% vodné disperze. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Příklad 22

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že do polymerační nášady bylo dávkováno 0,015 hmotnostního dílu pentabrommonochlorcyklohexanu a na povrch nepředpěněných perlí bylo nanášeno 0,09 hmotnostního dílu Polynolu A a 0,01 hmotnostního dílu stearanu vápenatého ve formě prášku. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1 Vybrané zpracovatelské a užité vlastnosti hodnocených vzorků

Vzorek podle příkladu č.	Množství a typ modifikátoru	Lepivost v předpěnovadle (obj. % slepek)	Doba chlazení bloku (min.)	Zkrácení doby chlazení vzhledem k původnímu vzorku (%)	Nasátavost (obj. %)	Rozměrová změna při 90 °C	Pevnost v ohybu (MPa)	Pevnost v tlaku (MPa)	Kvalita vzorku (subj. posouzení)
1		6,9	6,8		1,22	- 0,48	0,290	0,147	dobrá
2	0,1 hm.d. Polynol A	3,6	5,2	23,5	1,67	- 0,95	0,235	0,116	dobrá
3	0,1 hm.d. Polynol A	3,9	5,8	14,7	1,50	- 0,70	0,205	0,125	dobrá
4	0,05 hm.d. stearan vápenatý	4,2	6,6	2,9	1,20	- 0,62	0,210	0,135	dobrá
5	0,1 hm.d. Polynol A + 0,05 hm.d. stearan Ca	1,5	5,2	23,5	1,68	- 0	0,210	0,115	dobrá
6	0,05 hm.d. Celynol	3,9	6,7	2,0	1,77	- 0,94	0,272	0,145	dobrá
7	0,10 hm.d. Celynol	0,4	4,5	34,5	3,38	- 0,54	0,199	0,141	dobrá
8	0,20 hm.d. TBCO	15,3	4,1	39,1	-	-	-	-	výrazně zhoršena
9	0,075 hm.d. TBCO	8,2	6,3	7,5	0,72	- 1,19	0,284	0,118	dobrá
10	0,05 hm.d. Celynol + 0,075 hm.d. TBCO	1,4	3,7	45,8	2,14	- 1,25	0,215	0,110	dobrá
11	0,10 hm.d. Celynol + 0,075 hm.d. TBCO	0,8	3,1	54,3	2,45	- 0,81	0,199	0,112	mírně zhoršena
12	0,20 hm.d. HBCDD	20,8	2,5	63,3	-	-	-	-	výrazně zhoršená
13	0,10 hm.d. HBCDD	8,0	6,7	2,0	1,80	- 0,71			dobrá
14	0,1 hm.d. HBCDD + 0,05 hm.d. Celynol	3,6	4,2	38,7	2,21	- 1,02			dobrá
15	0,10 hm.d. HBCDD + 0,10 hm.d. Celynol	0	3,9	42,8	3,42	- 0,98			dobrá
16	0,10 hm.d. BCCH	25,0	1,6	77,1	-	-	-	-	výrazně zhoršená
17	0,03 hm.d. BCCH	5,9	4,4	35,0	2,76	- 1,16	0,272	0,143	dobrá
18	0,03 hm.d. BCCH + 0,05 hm.d. Celynol	1,0	2,0	70,0	4,83	- 1,39	0,200	0,121	mírně zhoršená
19	0,015 hm.d. BCCH + 0,05 hm.d. Celynol	0,7	4,2	38,8	2,05	- 0,95	0,240	0,125	dobrá
20	0,015 hm.d. BCCH + 0,05 hm.d. Polynol A	1,2	4,6	32,4	1,90	- 0,92	0,246	0,132	dobrá
21	0,075 hm.d. TBCO + 0,05 hm.d. Polynol A	2,2	4,1	40,0	2,05	- 0,89	0,228	0,122	dobrá
22	0,015 hm.d. BCCH + 0,09 hm.d. Polynol A + 0,01 hm.d. stearan vápenatý	0,8	3,4	50,0	2,3	- 0,90	0,210	0,145	dobrá
	Styropon P	2,1	5,3		1,86		0,260		

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby zpěňovatelných polystyrenových hmot se zlepšenými zpracovatelskými vlastnostmi suspenzí polymerací styrenu, vyznačený tím, že se polymerace provádí v přítomnosti 0,01 až 0,2 hmotnostního dílu halogenované organické sloučeniny, obsahující 40 až 75 % vázaného halogenu a na částice vzniklého polymeru se nanáší aditivum na bázi rostlinných nebo živočišných tuků v množství 0,05 až 0,3 hmotnostního dílu na 100 hmotnostních dílů polymeru.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se na částice vzniklého polymeru nanese rovněž 0,01 až 0,10 hmotnostního dílu solí mastných kyselin.