

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243595 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **433396**

(22) Data zgłoszenia: **2020.03.31**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.10.04 BUP 27/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.18 WUP 38/2023**

(51) MKP:

**C08G 75/0295** (2016.01)

**C08J 3/24** (2006.01)

**C08J 3/20** (2006.01)

**C08L 81/02** (2006.01)

**C08K 3/013** (2018.01)

**B29C 35/04** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT  
CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ  
BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle, PL  
GRUPA AZOTY POLSKIE KONSORCJUM  
CHEMICZNE SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ  
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Tarnów, PL  
GRUPA AZOTY KOPALNIE I ZAKŁADY  
CHEMICZNE SIARKI SIARKOPOL  
SPÓŁKA AKCYJNA, Grzybów, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**HANNA NOSAL, Opole, PL  
MAREK WARZAŁA, Łęg Tarnowski, PL  
DOROTA STAŃCZYK, Kędzierzyn-Koźle, PL  
KERSTIN LEDNIOWSKA, Solarnia, PL  
EDWARD STEMPIŃSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL  
BERNARD ELIAS, Kędzierzyn-Koźle, PL  
STANISŁAW KUDŁA, Kędzierzyn-Koźle, PL  
AGATA KRASUSKA, Kędzierzyn-Koźle, PL  
ANNA PIETRUSZKA, Chmielowice, PL  
JOLANTA GRITTNER, Ujazd, PL  
ANDRZEJ ROBASZKIEWICZ, Bydgoszcz, PL  
WERONIKA JANIŁ, Urbanowice, PL  
MAGDALENA ZARĘBSKA, Kędzierzyn-Koźle, PL  
EWA SABURA, Kędzierzyn-Koźle, PL  
ZBIGNIEW KOCZWARA, Grabno, PL  
JAN KANIA, Tarnów, PL  
KAMIL PIENKOWSKI, Kraków, PL  
WITOLD MIJAŁ, Tarnów, PL  
MARCIN MISKA, Staszów, PL  
RAFAŁ CZERW, Staszów, PL  
ELŻBIETA MOŁAS, Bosowice, PL  
MARTA MAZUR, Staszów, PL  
ZBIGNIEW SNOPIKIEWICZ, Staszów, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Anna Wojtała, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania modyfikowanego poli(siaczku fenylenu)**

**PL 243595 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania modyfikowanego poli(siarczku fenylenu), do zastosowania zwłaszcza w przemyśle przetwórstwa tworzyw.

Jednym ze sposobów modyfikacji właściwości poli(siarczku fenylenu) jest sieciowanie. W zależności od postępu reakcji zmianie ulega średni ciężar cząsteczkowy polimeru, a w konsekwencji również lepkość. Parametry te wpływają na inne cechy tworzywa w tym przetwórcze i mechaniczne. Znany jest proces modyfikacji polisiarczku fenylenu (PPS) poprzez sieciowanie poniżej jego temperatury topnienia (około 285°C), co umożliwia przetwórstwo, a następnie zastosowanie tworzywa do celów konstrukcyjnych (H. Wayne Hill, D. G. Brady, Properties, environmental stability, and moulding characteristics of polyphenylene sulphide, 16(1976)831–835).

Najczęściej proces sieciowania PPS prowadzony jest w podwyższonej temperaturze, w obecności tlenu z powietrza, choć znane są również doniesienia o prowadzeniu tego procesu w warunkach beztlenowych.

Szereg rozwiązań dotyczących procesu modyfikacji poli(siarczku fenylenu) poprzez sieciowanie tlenem z powietrza wymaga stosowania specyficznych urządzeń. W patencie US6653437 przedstawiono urządzenie do sieciowania PPS poprzez utlenianie tlenem z powietrza w skali ćwierć technicznej. Podstawowym elementem tego urządzenia jest mieszalnik ślimakowy wyposażony w membranę umożliwiającą wprowadzanie strumienia powietrza oraz płaszcz grzejny.

W zgłoszeniu US3717620 proponowano z kolei proces otrzymywania poli(siarczku fenylenu) o zmniejszonym płynięciu przez jego sieciowanie w wyniku utleniania gorącym powietrzem, w temperaturze o około 25 ÷ 125°F niższej od temperatury topnienia liniowego PPS. Czas sieciowania wyznacza się doświadczalnie. W tym celu tworzywo sieciuje się w wybranych warunkach przez określony czas, a po jego upływie oznacza się w znormalizowanych warunkach wskaźnik szybkości płynięcia. W miarę postępu reakcji, ze zwiększaniem się stopnia usieciowania, a zatem i masy cząsteczkowej, wartość wskaźnika maleje. Jeżeli uzyskana wartość wskaźnika jest niezadowolająco wysoka kontynuuje się sieciowanie tworzywa. Przy takim rozwiązaniu istnieje ryzyko, że proces sieciowania danej szarży PPS przebiegnie w zbyt wielkim stopniu. W konsekwencji uzyska się produkt charakteryzujący się tak dużą lepkością że jego przetwórstwo nie będzie już możliwe. Powtarzalność wyników zależy zaś w dużym stopniu od sprawności realizowanych analiz.

W najnowszych rozwiązaniach, w miejsce tlenu, albo razem z nim, dla modyfikacji liniowego poli(siarczku fenylenu) możliwe jest zastosowanie różnego typu dodatków, które inicjują proces sieciowania. Zastosowanie znajduje siarka elementarna, chinon, nadtlenki organiczne, nadtlenki i tlenki metali oraz kombinacje tychże środków. Twórcy patentu US8939222 wskazują że proces sieciowania należy prowadzić w zakresie temperatur 200 do 400°C, przez czas nawet 200 godzin. Z kolei w patencie US9260568 wskazano, że sieciowanie realizuje się w temperaturze z zakresu 300–400°C i przez czas nie dłuższy niż 72 godziny. W obydwu przypadkach proces jest długotrwały. Jego celem jest uzyskanie materiału izolacyjnego cechującego się pamięcią kształtu.

W zgłoszeniu CA1206297 zaproponowano zastosowanie jako czynnika utleniającego ozon. Wymaga to jednak stosowania aparatury, która zapewnia utrzymanie atmosfery wzbogaconej w ozon w trakcie procesu sieciowania.

Twórcy patentu JP3230258, aby uzyskać usieciowany PPS o zwiększonej kruchości i określonej wartości zerowej lepkości ścinania poddają polisiarczek w postaci proszku utlenianiu i sieciowaniu w tlenie, ozonie lub gazie zawierającym tlen i ozon, w temperaturze co najmniej 200°C, ale niższej od temperatury topnienia polimeru (korzystnie 220–270°C) najlepiej przy użyciu mieszalnika wstążkowego. Wskazano, że możliwe jest również zastosowanie pieca, złoża fluidalnego czy mieszalnika obrotowego. Proces prowadzi się aż do momentu uzyskania określonej wartości zerowej lepkości ścinania większej niż wskazane dla materiału przed rozpoczęciem procesu.

Podobnie zatem jak w innych znanych procedurach z zastosowaniem tlenu, także i w tym wypadku dla określenia warunków przetwórstwa dla polimerów o zróżnicowanych parametrach, w celu uzyskania materiału o oczekiwanych właściwościach, konieczne jest przeprowadzenie albo prac próbnych albo też prowadzenie oznaczeń w toku realizowanej procedury utleniania. Jest to znaczące utrudnienie sprawnej realizacji modyfikacji, zwiększające czasochłonność całej operacji. Dodatkowo, w drugim przypadku nie ma gwarancji, że uzyska się tworzywo o pożądanym właściwościach. Tymczasem zwłaszcza zbyt silne usieciowanie materiału, skutek nieprawidłowej procedury może sprawić, że możliwości jego przetwórstwa oraz wartość użytkowa będą znacząco ograniczone.

Celem wynalazku było zatem opracowanie sposobu modyfikacji poli(siarczku fenylenu) na drodze sieciowania z wykorzystaniem tlenu z powietrza, który nie wymaga stosowania skomplikowanej aparatury, ani wykorzystywania dodatku różnego typu modyfikatorów a gwarantuje uzyskanie tworzywa zdatnego do dalszego przetwórstwa w stopie.

Sposób wytwarzania modyfikowanego poli(siarczku fenylenu) z wykorzystaniem procesu sieciowania za pomocą tlenu atmosferycznego charakteryzuje się tym, że proces ten obejmuje trzy kolejno realizowane etapy:

- W pierwszym etapie liniowy poli(siarczek fenylenu) suszy się do zawartości wilgoci poniżej 0,1% m/m, następnie rozdrabnia się i wydziela frakcję o uziarnieniu poniżej 500  $\mu\text{m}$ . Procedura ta zapobiega niekorzystnemu procesowi agregacji cząstek polimeru podczas utleniania. Do wydzielenia frakcji można wykorzystać odpowiednie sита.
- W drugim etapie oznacza się wyjściowy wagowo średni ciężar cząsteczkowy  $M_w$  metodą chromatografii żelowej oraz wyjściową lepkość poli(siarczku fenylenu) z wykorzystaniem reometru kapilarnego zaopatrzonego w kapilarę o wymiarach 30 mm na 1 mm, w temperaturze 300°C, przy szybkości ścinania 500 s<sup>-1</sup>.
- W trzecim etapie prowadzi się sieciowanie za pomocą tlenu atmosferycznego w złożu stacjonarnym warstwy liniowego poli(siarczku fenylenu), o grubości od 1,5 cm do 5,0 cm, w temperaturze z zakresu 240 do 250°C. Zastosowanie mniejszej niż podana grubości warstwy polimeru sprawia, że proces sieciowania przebiega zbyt intensywnie. Z kolei przy większej grubości warstwy sieciowanie nie przebiega równomiernie w całej masie tworzywa. Czas sieciowania ustala się według wyników oznaczeń wyjściowych wartości  $M_w$  oraz lepkości przeprowadzonych w drugim etapie. I tak czas sieciowania tworzywa, którego wyjściowy wagowo średni ciężar cząsteczkowy  $M_w$  mieści się w zakresie od 20 000 do 37 000, a wyjściowa lepkość mieści się w zakresie od 5 do 30 Pa x s, wynosi 120–240 minut. Z kolei czas sieciowania tworzywa, którego wyjściowy wagowo średni ciężar cząsteczkowy  $M_w$  mieści się w zakresie od 38 000 do 55 000, a wyjściowa lepkość mieści się w zakresie od 30 do 200 Pa x s, wynosi 30–180 minut. W efekcie sieciowania w podanych warunkach uzyskuje się produkt częściowo usieciowany, w postaci proszku o lepkości 20-1 000 Pa x s. Materiał o tych parametrach jest zdatny do dalszego przetwarzania w stopie, także z udziałem innych dodatków.

Korzystnie jest, jeśli w pierwszym etapie rozdrabnianie prowadzi się z wykorzystaniem młynka żarnowego.

Równie dobrze, gdy grubość warstwy liniowego poli(siarczku fenylenu), która podlega utlenianiu nie jest większa niż 3 cm.

Aprobatywnie sieciowanie polimeru liniowego o wyjściowej wartości  $M_w$  w zakresie od 20 000 do 37 000 oraz wyjściowej lepkości w zakresie od 5 do 30 Pa x s prowadzi się w temperaturze 250°C przez 135 minut.

Właściwym jest także, gdy sieciowanie polimeru liniowego o wyjściowej wartości  $M_w$  w zakresie od 20 000 do 37 000 oraz wyjściowej lepkości w zakresie od 5 do 30 Pa x s, prowadzi się w temperaturze 240°C przez 150 minut.

Korzystnie jest, jeśli sieciowanie polimeru liniowego o wyjściowej wartości  $M_w$  w zakresie od 38 000 do 55 000 oraz wyjściowej lepkości w zakresie od 30 do 200 Pa x s prowadzi się w temperaturze 250°C przez 60 minut.

Dobrze, gdy sieciowanie polimeru liniowego o wyjściowej wartości  $M_w$  w zakresie od 38 000 do 55 000 oraz wyjściowej lepkości w zakresie od 30 do 200 Pa x s, prowadzi się w temperaturze 240°C przez 120 minut.

Korzystnie gdy w efekcie sieciowania w podanych warunkach uzyskuje się produkt częściowo usieciowany, w postaci proszku o lepkości 50–500 Pa x s.

Korzystnie gdy częściowo usieciowany materiał w postaci proszku jest następnie wytlaczany z wykorzystaniem współbieżnej wytlaczarki dwuślimakowej.

Lepiej, gdy podczas wytlaczania częściowo usieciowany materiał miesza się z rozdrobnionym włóknem szklanym.

#### Przykład 1

Liniowy poli(siarczek fenylenu) suszy się do poziomu zawartości wilgoci poniżej 0,1%, po czym mieli w młynku żarnowym uzyskując polimer o takim rozdrobnieniu ziaren, że cała jego ilość przechodzi przez sito o rozmiarach oczek poniżej 500  $\mu\text{m}$ . W kolejnym etapie oznacza się jego wyjściowy wagowo

średni ciężar cząsteczkowy ( $M_w$ ) metodą chromatografii żelowej, a z wykorzystaniem reometru kapilarnego zaopatrzonego w kapilarę o wymiarach 30 mm na 1 mm, w temperaturze 300°C, przy szybkości ścinania 500 s<sup>-1</sup> oznacza się wyjściową lepkość. Uzyskuje się wartości  $M_w = 35\,985$  a lepkości = 27,2 Pa x s. Sieciowanie polimeru realizuje się w temperaturze 250°C przez 135 minut w złożu stacjonarnym o grubości 3 cm. Uzyskuje się częściowo usieciowany materiał w postaci proszku o lepkości 415,4 Pa x s.

Następnie materiał wytłacza się z wykorzystaniem współbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej o średnicy ślimaków 24 mm i stosunku L/D = 40, w następujących warunkach: profil temperaturowy wytłaczarki – 280/280/280/280/280/280/280/280/275/270°C (w kolejności od głowicy do leja zasypowego), szybkość dozowania – 7 kg/h, szybkość obrotu ślimaków – 200 rpm. Wytworzona nić jest chłodzona wodą i cięta. Otrzymany granulát suszy się w temperaturze 80°C przez 2 godziny, pod obniżonym ciśnieniem 1 mbar. Uzyskany materiał w postaci granulatu można dalej przetwarzać np. techniką wtrysku.

#### Przykład 2

Liniowy poli(siarcezek fenylenu) suszy się do poziomu zawartości wilgoci poniżej 0,1% i mieli w młynku żarnowym uzyskując materiał o takim rozdrobieniu ziaren, że cała jego ilość przechodzi przez sito o rozmiarach oczek poniżej 500 μm. W kolejnym etapie oznacza się jego wyjściowy wagowo średni ciężar cząsteczkowy ( $M_w$ ) metodą chromatografii żelowej oraz wyjściową lepkość z wykorzystaniem reometru kapilarnego zaopatrzonego w kapilarę o wymiarach 30 mm na 1 mm, w temperaturze 300°C, przy szybkości ścinania 500 s<sup>-1</sup>. Uzyskane wartości wynoszą odpowiednio:  $M_w = 33\,300$  oraz lepkość 18,7 Pa x s. Następnie prowadzi się sieciowanie w atmosferze powietrza, w złożu stacjonarnym o grubości 3 cm, w temperaturze 240°C przez 150 minut. Uzyskuje się częściowo usieciowany materiał w postaci proszku o lepkości 169,0 Pa x s.

Wytworzony materiał wytłacza się we współbieżnej wytłaczarce dwuślimakowej, o średnicy ślimaków 24 mm i stosunku L/D = 40, w następujących warunkach: profil temperaturowy wytłaczarki – 280/280/280/280/280/280/280/280/275/270°C (w kolejności od głowicy do leja zasypowego), szybkość dozowania – 7 kg/h, szybkość obrotu ślimaków – 200 rpm, wytworzona nić chłodzona jest wodą i cięta. Otrzymany granulát suszy się w temperaturze 105°C przez 2 godziny, pod obniżonym ciśnieniem 5 mbar. Uzyskuje się granulát, który można przetwarzać dalej wybraną techniką przetwórstwa w stopie metodą wtrysku.

#### Przykład 3

Osuszony i zmielony jak opisano w przykładzie 2 liniowy polisiarcezek fenylenu) poddaje się oznaczeniu wyjściowej wartości wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego ( $M_w$ ) metodą chromatografii żelowej oraz wyjściowej lepkości z wykorzystaniem reometru kapilarnego zaopatrzonego w kapilarę o wymiarach 30 mm na 1 mm, w temperaturze 300°C, przy szybkości ścinania 500 s<sup>-1</sup>. Wartości te wynoszą odpowiednio:  $M_w = 43\,300$  oraz lepkość 35,8 Pa x s. W trzecim etapie prowadzi się sieciowanie w atmosferze powietrza, w złożu stacjonarnym o grubości 3 cm, przez 60 minut w temperaturze 250°C. Uzyskuje się częściowo usieciowany materiał w postaci proszku o lepkości 399,3 Pa x s, który nadaje się do dalszego przetwórstwa w stopie.

Materiał ten jest następnie wytłaczany z wykorzystaniem współbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej o średnicy ślimaków 24 mm i stosunku L/D = 40, w następujących warunkach: profil temperaturowy wytłaczarki – 280/280/280/280/280/280/280/280/275/270°C (w kolejności od głowicy do leja zasypowego), szybkość dozowania – 7 kg/h, szybkość obrotu ślimaków – 200 rpm, a wytworzona nić chłodzona jest wodą i cięta. Otrzymany granulát suszy się w temperaturze 105°C przez 2 godziny, pod obniżonym ciśnieniem 5 mbar. Można go dalej przetwarzać wybraną techniką przetwórstwa w stopie.

#### Przykład 4

Poli(siarcezek fenylenu) suszy się i rozdrabnia jak opisano w przykładzie 2. Następnie, jak opisano w poprzednich przykładach oznacza się wyjściowe wartości  $M_w$  oraz lepkości. Uzyskuje się wartości:  $M_w = 39\,400$  oraz lepkość 31,7 Pa x s. W trzecim etapie prowadzi się sieciowanie w atmosferze powietrza, w złożu stacjonarnym o grubości 3 cm, przez 120 minut w temperaturze 240°C. Uzyskuje się częściowo usieciowany materiał w postaci proszku, o lepkości 154,6 Pa x s.

Do wytworzonego materiału dodaje się pocięte włókna szklane o średnicy 13 μm, długości 3 mm i zawartości wilgoci 0,1%, po czym wytłacza się z wykorzystaniem współbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej o średnicy ślimaków 24 mm i stosunku L/D = 40, w następujących warunkach: profil temperaturowy wytłaczarki – 280/280/280/280/280/280/280/280/275/270°C (w kolejności od głowicy do leja zasypowego).

powego), szybkość dozowania – 7 kg/h, szybkość obrotu ślimaków – 200 rpm, wytworzona nić chłodzona jest wodą i cięta. Otrzymany granulát suszy się w temperaturze 105°C przez 2 godziny. Uzyskuje się granulát, który dalej można przetwarzać wybraną techniką przetwórstwa w stopie.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikowanego poli(siarczku fenylenu) z wykorzystaniem procesu sieciowania za pomocą tlenu atmosferycznego **znamienny tym**, że proces ten obejmuje trzy kolejno realizowane etapy, przy czym:
  - w pierwszym etapie liniowy poli(siarczek fenylenu) suszy się do zawartości wilgoci poniżej 0,1% m/m, następnie rozdrabnia się i wydziela frakcję o uziarnieniu poniżej 500  $\mu\text{m}$ , następnie,
  - w drugim etapie, oznacza się wyjściowy wagowo średni ciężar cząsteczkowy Mw metodą chromatografii żelowej oraz wyjściową lepkość poli(siarczku fenylenu) z wykorzystaniem reometru kapilarnego zaopatrzonego w kapilarę o wymiarach 30 mm na 1 mm, w temperaturze 300°C, przy szybkości ścinania 500  $\text{s}^{-1}$ , a
  - w trzecim etapie prowadzi się sieciowanie poli(siarczku fenylenu) za pomocą tlenu atmosferycznego w złożu stacjonarnym warstwy liniowego poli(siarczku fenylenu), o grubości od 1,5 cm do 5,0 cm, w temperaturze z zakresu 240 do 250°C, przy czym czas sieciowania ustala się według wyników oznaczeń wyjściowych wartości Mw oraz lepkości przeprowadzonych w drugim etapie tak, że sieciowanie tworzywa, którego wyjściowy wagowo średni ciężar cząsteczkowy Mw mieści się w zakresie od 20 000 do 37 000, a wyjściowa lepkość mieści się w zakresie od 5 do 30 Pa x s prowadzi się przez 120–240 minut, natomiast sieciowanie tworzywa, którego wyjściowy wagowo średni ciężar cząsteczkowy Mw mieści się w zakresie od 38 000 do 55 000, a wyjściowa lepkość mieści się w zakresie od 30 do 200 Pa x s, prowadzi się przez 30–180 minut, zaś w efekcie sieciowania w podanych warunkach uzyskuje się produkt częściowo usieciowany, w postaci proszku o lepkości 20–1 000 Pa x s.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że w pierwszym etapie rozdrabnianie prowadzi się z wykorzystaniem młynka żarnowego.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że grubość warstwy liniowego poli(siarczku fenylenu), która podlega sieciowaniu nie jest większa niż 3 cm.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że sieciowanie polimeru liniowego o wyjściowej wartości Mw w zakresie od 20 000 do 37 000 oraz wyjściowej lepkości w zakresie od 5 do 30 Pa x s prowadzi się w temperaturze 250°C przez 135 minut.
5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że sieciowanie polimeru liniowego o wyjściowej wartości Mw w zakresie od 20 000 do 37 000 oraz wyjściowej lepkości w zakresie od 5 do 30 Pa x s, prowadzi się w temperaturze 240°C przez 150 minut.
6. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że sieciowanie polimeru liniowego o wyjściowej wartości Mw w zakresie od 38 000 do 55 000 oraz wyjściowej lepkości w zakresie od 30 do 200 Pa x s prowadzi się w temperaturze 250°C przez 60 minut.
7. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że sieciowanie polimeru liniowego o wyjściowej wartości Mw w zakresie od 38 000 do 55 000 oraz wyjściowej lepkości w zakresie od 30 do 200 Pa x s, prowadzi się w temperaturze 240°C przez 120 minut.
8. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że w efekcie sieciowania uzyskuje się produkt o lepkości 50–500 Pa x s.
9. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że częściowo usieciowany materiał w postaci proszku jest następnie wytaczany z wykorzystaniem współbieżnej wytlaczarki dwuślimakowej.
10. Sposób według zastrz. 9 **znamienny tym**, że podczas wytłaczania częściowo usieciowany materiał miesza się z rozdrobnionym włóknem szklanym.