



کواهی نامه ثبت اختراع

۰۲۲۰۸۷ الف/۸۹



مخفیات مالک مهدی نکومنش حقیقی ۱۸٪ - محمد دانشگر ۱۸٪ - محمد حاجی ابراهیمی ۱۷٪ - مهرسا امامی شهرستانکی ۱۷٪ - پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران ۳۰٪ به نشانی تهران کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران کرج شهرک پژوهش و فناوری پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران	
مخفیات مخترع: مهدی نکومنش حقیقی - محمد دانشگر - محمد حاجی ابراهیمی - مهرسا امامی شهرستانکی به نشانی فوق تابعیت جمهوری اسلامی ایران	
عنوان اختراع: تولید پلی استایرن انبساطی با اندازه ذرات درشت .	
طبقه بندی بین المللی:	
حق تقدم:	
شماره و تاریخ اظهارنامه اصلی:	
محل ثبت:	شماره و تاریخ ثبت اظهارنامه: ۱۳۹۱/۰۶/۱۲ - ۱۳۹۱/۰۷/۱۶ - ۷۷۰۷۲
شماره و تاریخ ثبت اظهارنامه اصلی:	شماره و تاریخ ثبت اظهارنامه: ۱۳۹۱/۰۶/۱۲ - ۱۳۹۱/۰۷/۱۶ - ۷۷۰۷۲
مهر داد الیاسی	تایخ: ۱۳۹۱/۰۹/۰۱
اداره کل مالکیت صنعتی	رئیس اداره ثبت اختراعات

امضاء:

* منام کواهی نامه: توصیف ادعا، خلاصه توصیف و نقشه
 * در صورت تعدد مخترعین، مالکین و یا تغییرات، مراتب شرح مندرج در کواهی نامه می باشد.

زمینه فنی اختراع:

در تولید پلی استایرن انبساطی (EPS) دو روش عمده مورد استفاده قرار می گیرد که عبارتند از:

(۱) پلیمریزاسیون استایرن به روش پلیمریزاسیون تعلیقی تحت فشار که محصول آن دانه های کروی حاوی یک عامل انبساط می باشد.

(۲) افزودن یک عامل انبساط حین فرایند اکستروژن به پلی استایرن معمولی (PS)

از ویژگی های بسیار مهم پلیمریزاسیون تعلیقی، اندازه ذرات پلیمر حاصل و توزیع آن (PSD) می باشد که در چگونگی فرآیند تولید و نوع کاربرد پلیمر نهایی نقش تعیین کننده دارد. ذرات پلیمری که به روش پلیمریزاسیون تعلیقی تولید می شوند، قطری بین ۵۰۰-۱۰ میکرون دارند که توسط فیلتر کردن قابل جداسازی می باشند.

مراحل یک فرآیند پلیمریزاسیون عبارتند از آماده سازی عوامل پایدار کننده و شروع کننده، پراکندگی مونومر در فاز پیوسته آب، گرمایش و شروع پلیمریزاسیون، خشک کردن محصول. جزء حجمی فاز مونومر معمولاً در محدوده ۵/۰-۱/۰ قرار دارد. فاز مونومر توسط نیروی همزن به صورت قطراتی ازمایع در فاز پیوسته پخش می شود. حلالیت مونومر در فاز پیوسته معمولاً بسیار پایین بوده و پلیمریزاسیون در فاز پراکنده و توسط شروع کننده صورت می گیرد. با پیشرفت پلیمریزاسیون، مقدار پلیمر در فاز پراکنده افزایش یافته و در نهایت محصول واکنش بصورت ذرات پلیمری جامد پراکنده در فاز پیوسته بدست می آید.

محدوده معمول دمای واکنش برای پلیمریزاسیون تعلیقی بین 40°C - 90°C می باشد. برای دماهای بالای 100°C نیز راکتور باید تحت فشار باشد. انتخاب دمای واکنش برای یک پلیمریزاسیون خاص به نوع شروع کننده و سینتیک واکنش های غیرانتشاری نظیر واکنش اختتام بستگی دارد. چون پلیمریزاسیون درون قطرات مونومر صورت می گیرد، معمولاً نیاز به یک شروع کننده محلول در مونومر خواهد بود. از این شروع کننده ها که معمولاً در اثر حرارت فعال می شوند می توان به بنزوئیل پراکساید، آزوبیس ایزوبوتیرو نیتریل (AIBN) و بوتیل پراکسی نئودکانوات اشاره کرد.

برای رسیدن به یک پراکندگی مطلوب و جلوگیری از ته‌نشینی و لخته‌شدن، عمل همزدن مداوم ضروری بوده و معمولاً به یک عامل پایدارکننده نیاز می‌باشد. این پایدارکننده با ایجاد زاویه تماس سه‌فازی یا تشکیل لایه محافظ پیرامون قطرات مونومر، از چسبیدن آنها به یکدیگر در حین برخورد جلوگیری می‌کند. در بعضی موارد، مقدار کمی عامل فعال سطحی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد تا به پایداری سامانه و پلیمر نهائی کمک نماید.

اصلی‌ترین پایدارکننده‌های مورد استفاده در پلیمریزاسیون تعلیقی، پلیمرهای محلول در آب و مواد غیرآلی نامحلول در آب می‌باشند که در سطح تماس فازهای آب-مونومر جذب می‌شوند. پایدارکننده‌های پلیمری با افزایش ویسکوزیته فاز آبی، باعث بهبود انتشار مونومر می‌شوند. علاوه بر این، لایه‌ای حول قطرات و ذرات پلیمری تشکیل داده و بدین طریق از چسبیدن آنها به یکدیگر ممانعت بعمل می‌آورند. یک پایدارکننده خوب، پایدارکننده‌ای است که به سرعت و به شدت جذب شده، بخوبی بر سطح قطره مونومر محکم شده و یک لایه ضخیم را تشکیل می‌دهد.

پایدارکننده‌های پلیمری به چند گروه تقسیم می‌شوند. گروه اول پلیمرهای غیریونی با یک اکسیژن یا نیتروژن در بدنه پلیمر می‌باشند. از این گروه می‌توان به پلی‌اکسی اتیلن و پلی‌اکسی پروپیلن اشاره کرد. دومین گروه، پلیمرهای دارای گروه آکریلیکی می‌باشند که از آنها می‌توان پلی‌آکریلیک اسید و پلی‌متا‌آکریلیک اسید را نام برد. گروه سوم، پلیمرهای غیریونی دارای گروه وینیل هستند که از مهمترین آنها پلی‌وینیل الکل و پلی‌وینیل پیرولیدون می‌باشند. در گروه چهارم، پلیمرها دارای یک گروه طبیعی مانند سلولز هستند. از مهمترین این پلیمرها می‌توان به کربوکسی متیل سلولز، هیدروکسی اتیل سلولز و اتیل هیدروکسی اتیل سلولز اشاره کرد.

اندازه ذرات و توزیع نهائی آن را می‌توان با انتخاب مناسب فاکتورهای هندسی و شرایط هیدرودینامیکی کنترل نمود. از این عوامل می‌توان به شکل و دور همزن، شرایط عملیاتی، غلظت پایدارکننده و همچنین زمان اضافه کردن آن اشاره کرد.

مشکلات فنی و بیان اهداف:

واکنشهای پلیمریزاسیون تعلیقی، ذراتی با توزیع گسترده اندازه ذرات تولید می کنند که علت آن وجود مکانیسمهای مختلفی است که در تشکیل ذرات دخالت دارند. برای بسیاری از پلیمریزاسیونهای تعلیقی مهم صنعتی، صرفاً تهیه یک ماده پلیمری کافی نیست بلکه در اغلب موارد می بایست به یک توزیع خاص از اندازه ذرات و مورفولوژی رسید. اندازه ذرات و توزیع آنها نه تنها بر خواص محصول نهایی اثر داشته بلکه محدوده کاربردهای پلیمر حاصله را نیز تحت تاثیر قرار می دهد.

توزیع نهائی اندازه ذرات پلیمر، خواص کیفی محصول نظیر مقاومت مکانیکی، فرآیندپذیری و نفوذپذیری دانه ها را تحت تأثیر قرار می دهد. بنابراین می توان گفت که هدف اصلی در پلیمریزاسیون تعلیقی، ایجاد توزیعی یکنواخت از قطرات مونومر در فاز آبی و حفظ تعادل سیستم تعلیق حین فرایند می باشد.

اندازه قطرات در این سیستم یکسان نمی باشد. معمولاً حداکثر اندازه قطراتی (d_{max}) وجود دارد که بالاتر از این مقدار، قطرات ناپایدار شده و می شکنند و نیز حداقل اندازه قطراتی (d_{min}) وجود دارد که در زیر این مقدار به یکدیگر می چسبند. بنابراین قطرات پایدار در محدوده بین قطر بیشینه و کمینه واقع شده و توزیعی از اندازه ذرات در محصول نهایی پلیمر ایجاد می شود. کنترل گستردگی این توزیع و قرار دادن آن در محدوده مطلوب، از مشکلات و اهداف اصلی در این نوع پلیمریزاسیون می باشد.

افزایش چسبندگی سیستم با پیشرفت واکنش و احتمال کلوخه شدن آن نیز از مهمترین مشکلات شایع در این نوع پلیمریزاسیون است. کلوخه شدن (به واسطه تشکیل توده های پلیمری بسیار ویسکوز) مشکلات فرایندی جدی به دنبال خواهد داشت که بایستی از آن جلوگیری به عمل آید. یکی از روشهای پیشنهادی جهت رفع این مشکل، استفاده از پایدارکننده ها می باشد. بنابراین تولید دانه های پلیمر با اندازه درشت (بزرگتر از ۱۰۰۰ میکرون) و توزیع باریک در این محدوده بدون احتمال چسبندگی و کلوخه شدن سیستم، از مشکلات موجود در صنعت پلیمریزاسیون تعلیقی می باشد که روشهای زیادی برای غلبه بر آن ارائه نشده است.

هدف از این اختراع، ارائه روشی جهت تولید پلی استایرن انبساطی با توزیع باریکی از اندازه ذرات و کنترل آن در محدوده مطلوب می باشد که کنترل ذرات با ایجاد تاخیر مقطعی در رشد قطرات با استفاده از پایدارکننده های مناسب صورت گرفت. روش جدید ارائه شده در این اختراع بدون ایجاد تغییرات زیاد در فرایندهای معمول پلیمریزاسیون تعلیقی با انتخاب پایدارکننده مناسب و روش افزودن آن به سیستم پلیمریزاسیون در صنعت کاملاً قابل اجرا می باشد.

شرح دانش پیشین:

از میان مطالعات زیادی که درخصوص پلیمریزاسیون تعلیقی صورت گرفته است، برای تولید پلیمری با اندازه دانه های درشت و توزیع باریک که قابل انجام بصورت صنعتی باشد، روشهای زیادی منتج نشده است. در پتنت US Pat. No. 5,189,069, Feb.1993 که توسط Hules منتشر شده است، برای تولید ذراتی درشت با توزیع باریک، ۷۰-۹۰٪ مقدار کل استایرن به همراه شروع کننده در آب توزیع شده و همزده می شود. برای پایداری قطرات پخش شده، پایدارکننده های آلی یا غیرآلی به مخلوط واکنش اضافه می شود. دمای واکنش 90°C بوده و استایرن تا حدود ۷۰٪ تبدیل می شود. این درصد تبدیل معمولاً در زمانی حدود ۱۸۰ دقیقه پس از شروع واکنش به دست می آید. سپس مونومر باقیمانده که حدود ۳۰-۱۰٪ کل استایرن بوده و دارای شروع کننده و پایدارکننده می باشد، در یک محدوده زمانی ۱-۳ ساعت به مخلوط واکنش خورانده می شود. بعد از تزریق مونومر، پلیمریزاسیون تا تبدیل کامل مونومر ادامه می یابد. عامل پف دهنده در طی پلیمریزاسیون و بعد از تزریق تمامی فاز آلی وارد سیستم می شود. نوع و مقدار عوامل پایدارکننده، عامل پف دهنده و سایر افزودنی های مورد نیاز مطابق فرمولاسیون های معمول پلی استایرن انبساطی می باشند. دمای واکنش نیز در محدوده $90-130^{\circ}\text{C}$ قرار می گیرد. با این روش، ۷۵ درصد وزنی محصول نهایی در محدوده اندازه ذرات درشت (بزرگتر از ۱۰۰۰ میکرون) قرار می گیرد.

در پتنت US Pat. No. 4,618,468, Oct.1986 که توسط Hules ارائه شده است، برای تولید ذراتی درشت با توزیع باریک، از پایدارکننده هیدروکسی اتیل سلولز با وزنهای مولکولی مختلف استفاده شده است

که در بهترین حالت با تزریق تک مرحله‌ای این پایدارکننده با ترکیبی از دو وزن مولکولی مختلف به توزیع حدود ۹۰ درصد وزنی در محدوده اندازه ذرات درشت (بزرگتر از ۱۰۰۰ میکرون) حاصل شده است.

پتنت شرکت Cellofoam (US Pat. No. 4,363,881, Dec.1982)، روشی برای ساخت دانه‌های پلیمری انبساطی هم‌اندازه را ارائه می‌دهد. طبق این روش، مونومر از طریق پلیمریزاسیون سوسپانسیونی بطور جزئی پلیمریزه شده و پیش از پلیمریزاسیون کامل آنها، مرحله سایزبندی انجام می‌شود. ذرات پلیمریزه شده جزئی که اندازه مطلوب را ندارند، به خوراک مونومر برگردانده می‌شوند. در مرحله دوم، عامل پف‌دهنده در حین پلیمریزاسیون و فقط به ذراتی که در محدوده اندازه مطلوب قرار دارند، تزریق می‌گردد.

در پتنت شرکت BASF (US Pat. No. 4,129,706, Dec.1978) که در آن پلی‌استایرن انبساطی با استفاده از پایدارکننده معدنی تری‌کلسیم فسفات تهیه شده است، تاثیر این پایدارکننده و چگونگی تهیه آن بر توزیع اندازه ذرات پلیمر بررسی شده است. با این روش، ۶۸ درصد وزنی محصول نهایی در محدوده اندازه ذرات درشت (بزرگتر از ۱۰۰۰ میکرون) قرار گرفته است.

ارائه راه حل:

در این اختراع، پلی‌استایرن انبساطی با دانه‌های کروی شکل تحت فرایند پلیمریزاسیون تعلیقی متشکل از دو فاز آبی و آلی تولید می‌گردد. ابتدا فاز آبی به همراه پایدارکننده معدنی و عامل فعال سطحی مناسب به راکتور افزوده شده و تحت حرارت همزده می‌شود. سپس فاز آلی استایرن به همراه شروع‌کننده‌های مناسب افزوده شده و بعد از رسیدن به دمای واکنش، پایدارکننده آلی در چند مرحله و در زمانها و مقادیر مشخص به راکتور افزوده می‌شود. بعد از رسیدن به نقطه ژل، پایدارکننده پلی‌وینیل الکل (جهت افزایش پایداری سیستم در دمای بالای Tg) و عامل پف‌دهنده به محتویات راکتور افزوده شده، سپس دور همزن و دمای راکتور افزایش یافته و واکنش به مدت ۵ ساعت تا پایان ادامه می‌یابد. دانه‌های پلیمری بدست آمده، پس از خشک شدن، دانه‌بندی می‌شوند.

جهت بهینه کردن اندازه ذرات پلیمر حاصل، پارامترهای مختلفی بررسی شدند که عبارتند از:

۱. افزودن پایدارکننده آلی در حین پلیمریزاسیون در زمانهای مختلف

۲. افزایش تعداد مراحل افزودن پایدارکننده آلی

۳. تغییر مقدار پایدارکننده آلی در مراحل مختلف

۴. در چند مرحله در زمانهای مشخص و با مقادیر معین بررسی شد.

در این اختراع، ابتدا زمان تزریق معادل ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه پس از شروع واکنش بررسی شد. با نمونه‌گیری از راکتور (در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه) و ارزیابی آن توسط میکروسکوپ، چگونگی تغییر اندازه قطرات و توزیع آنها در حین پلیمریزاسیون مشاهده شد. در مورد هر نمونه، از قطرات تصویربرداری شده، اندازه آنها تعیین شده و سپس منحنی توزیع لحظه‌ای به دست آمد. با مطالعه توزیع لحظه‌ای اندازه قطرات حین واکنش، مشاهده شد که در ابتدای واکنش این منحنی باریک می‌باشد. با گذشت زمان، قطر قطرات افزایش یافته و توزیع اندازه آنها پهن می‌شود. پس از تزریق پایدارکننده، قطر قطرات مجدداً کاهش یافته و توزیع باریک می‌گردد.

با توجه به اینکه نتایج آزمایشات قبل نشان دادند که زمان تزریق پایدارکننده آلی بر روی متوسط و نیز توزیع اندازه ذرات تأثیرگذار است، برای رسیدن به بهترین شرایط از نظر مقدار و زمان افزودن پایدارکننده، تعدادی آزمایش با ثابت نگهداشتن مقدار کل این پایدارکننده و تقسیم آن به دو بخش و تزریق دومرحله‌ای انجام شد. در این روش سعی شد تا ابتدا با کاهش مقدار پایدارکننده، قطراتی با قطر بیشتر از زمانی که این ماده یکجا به راکتور تزریق می‌شود تولید نمود. سپس با گذشت زمان که قطرات فرصت رشد پیدا نمودند، قطر نهایی با افزودن مابقی پایدارکننده تثبیت می‌شود. نتیجه همه این آزمایشها یا به کلوخه شدن سیستم منجر شده یا تکرارپذیری در آنها برقرار نبود. بررسی‌های بیشتر نشان داد که سیستم از لحاظ پایداری در ناحیه بحرانی می‌باشد.

بنابراین جهت افزایش پایداری سیستم به همراه افزایش متوسط اندازه ذرات، ثابت نگهداشتن پایدارکننده مرحله اول و افزایش پایدارکننده مرحله دوم مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج این

آزمایشات مشاهده شد که افزایش پایدارکننده مرحله دوم علاوه بر افزایش اندازه ذرات به سمت اندازه‌های بیشتر از ۱۰۰۰ میکرون، باعث باریک شدن توزیع آنها نیز شده است.

سپس آزمایشاتی با فرمولاسیون مشابه قبل و افزایش میزان پایدارکننده مرحله اول انجام شد. این نتایج در جدول شماره ۱ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش پایدارکننده مرحله اول نیز اندازه دانه‌ها با کاهش ناچیز در محدوده بیشتر از ۱۰۰۰ میکرون حفظ شد.

جدول ۴- توزیع اندازه ذرات نهایی پلیمر با تغییر مقدار پایدارکننده مرحله اول

اندازه ذرات پلیمر (میلیمتر)							مقدار پایدارکننده (گرم)	شماره آزمایش
<۰/۳	۰/۳-۰/۵	۰/۵-۰/۷	۰/۷-۱/۰	۱/۰-۱/۸	۱/۸-۲/۵	۲/۵<		
درصد وزنی پلیمر حاصل								
۰/۱	۰/۶	۰/۷	۴	۲۹/۹	۶۰/۵	۴/۲	۰/۱۲	۱۹
۰/۱	۰/۶	۰/۷	۳/۲	۳۵/۸	۵۶/۶	۳/۱	۰/۱۴	۲۰
۰/۱	۰/۳	۰/۶	۸/۷	۴۳/۱	۴۶	۱/۱	۰/۱۹	۲۱

با تغییر زمان تزریق پایدارکننده‌های مرحله اول و دوم مشاهده شد که افزایش زمان تزریق پایدارکننده مرحله اول، منجر به کاهش اندازه ذرات و انتقال ماکزیمم مقدار آن از حدود ۲۰۰۰ میکرون به ۱۵۰۰ میکرون می‌گردد. کاهش زمان تزریق پایدارکننده مرحله دوم نیز همین نتیجه را دربرداشت.

بیان روش اجرایی:

برای انجام واکنش، آب املاح زدائی شده به همراه پایدارکننده معدنی تری کلسیم فسفات و عامل فعال سطحی دودسیل بنزن سولفونات سدیم به راکتور مجهز به ژاکت و همزن از جنس فولاد ضد زنگ وارد شده و گرمایش و همزدن مخلوط شروع می‌شود. تری کلسیم فسفات قابل حل در آب نمی‌باشد، اما برای ایجاد یک مخلوط یکنواخت، ابتدا آن را با استفاده از همزن در آب پخش نموده و بعد به راکتور وارد می‌کنند. سپس مونومر استایرن به همراه شروع‌کننده‌های دما پایین بنزوئیل پراکساید و دما بالای ترشیو بوتیل پربنزوات به راکتور وارد می‌شوند.

واکنش با رسیدن دمای راکتور به دمای پلیمریزاسیون آغاز می‌گردد. پس از گذشت مدت زمانی مشخص از شروع واکنش، اولین مرحله پایدارکننده آلی هیدروکسی اتیل سلولز و دومین مرحله آن در زمان نزدیک به اتمام واکنش به راکتور تزریق می‌شود.

واکنش پلیمریزاسیون تا رسیدن درصد تبدیل به محدوده ۷۰-۶۵٪ که در آن دانه‌های پلیمر، حالت غیرچسبنده پیدا می‌نمایند ادامه می‌یابد. سپس پایدارکننده آلی پلی‌وینیل الکل به همراه عامل فعال سطحی دودسیل بنزن سولفونات سدیم و پنتان به راکتور تزریق می‌گردد. بعد از تزریق، دور همزن و دمای راکتور افزایش می‌یابد. واکنش تا زمان تکمیل پلیمریزاسیون ادامه یافته و سپس راکتور تا دمای کمتر از ۳۷ °C سرد می‌شود. در انتها محتویات راکتور شستشو داده شده، دانه‌ها خشک گشته و مش‌بندی می‌گردند. غربال دانه‌ها نشان می‌دهد که بیش از ۹۰ درصد وزنی پلیمر حاصل در محدوده اندازه ۲۵۰۰-۱۰۰۰ میکرون قرار دارد بطوریکه بیش از نیمی از دانه‌های پلیمر در محدوده ۲۵۰۰-۱۸۰۰ میکرون قرار گرفت.

مزایا:

تولید پلیمر با دانه‌های درشت در فرآیندهای پلیمریزاسیون بسیار مشکل می‌باشد. با روش ارائه شده در این اختراع برای تولید پلی‌استایرن انبساطی، پلیمری با اندازه دانه‌های درشت بدست آمد که دارای کاربردهای عمده در بازار است. همچنین سعی شد فرآیندی ارائه شود که از لحاظ فنی و عملیاتی قابل اجرا در صنعت باشد. عدم استفاده از تجهیزات خاص نسبت به فرایندهای معمول پلیمریزاسیون تعلیقی از مزایای این روش محسوب می‌شود. استفاده از مواد و پایدارکننده‌های صنعتی و رایج در صنعت پلیمریزاسیون نیز مزیت دیگر آن می‌باشد که اجرای آنرا برای تمامی مجتمع های پتروشیمی امکان‌پذیر می‌کند.

کاربرد:

از این اختراع می‌توان در صنایع تولید پلیمر مخصوصا در مجتمع های پتروشیمی استفاده کرد. علاوه بر پلی‌استایرن انبساطی، در تولید پلی‌استایرن معمولی و حتی در سایر پلیمرهای تولیدی به روش پلیمریزاسیون تعلیقی نیز می‌توان آن را با تغییراتی جزئی بکار برد.