

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201900321 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.12.30

(22) Дата подачи заявки
2017.12.07

(51) Int. Cl. C08F 2/38 (2006.01)
C08F 2/40 (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01)
C08F 279/02 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)
C08K 5/375 (2006.01)

(54) СПОСОБЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ИНДЕКСА СВОБОДНОГО ВСПУЧИВАНИЯ В
УДАРОПРОЧНОМ ПОЛИСТИРОЛЕ

(31) 62/431,706

(32) 2016.12.08

(33) US

(86) PCT/US2017/065167

(87) WO 2018/106953 2018.06.14

(71) Заявитель:

ФИНА ТЕКНОЛОДЖИ, ИНК. (US)

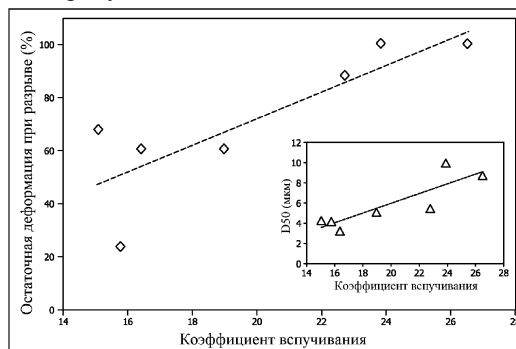
(72) Изобретатель:

Де Анда Карлос, Тримино Джованни,
Стилес Брад (US)

(74) Представитель:

Николаева О.А., Черникова О.В. (RU)

(57) Способ, включающий эксплуатацию производящей ударопрочный полистирол (HIPS) реакционной системы, которая содержит установку для удаления летучих веществ ниже по потоку относительно реактора полимеризации и из которой получают продукт HIPS, и введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ, причем антиоксидант представляет собой один или несколько ароматических антиоксидантов. Продукт HIPS получен посредством эксплуатации реакционной системы HIPS для получения продукта HIPS, причем реакционная система HIPS содержит установку для удаления летучих веществ ниже по потоку относительно реактора полимеризации и включает введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ, причем антиоксидант содержит один или несколько ароматических антиоксидантов. Антиоксидант может содержать по меньшей мере одну тиольную группу и/или по меньшей мере одну крезольную группу. Кроме того, предложена система для получения продукта HIPS.



201900321 A1

201900321

A1

СПОСОБЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ВСПУЧИВАНИЯ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА

Ссылка на родственные заявки

Настоящая заявка испрашивает приоритет в соответствии с параграфом 119(e) раздела 35 Свода законов США в отношении предварительной заявки на патент США № 62/431,706, поданной 08 декабря 2016 года компанией Fina Technology, Inc. и озаглавленной «Способы регулирования коэффициента вспучивания ударопрочного полистирола», описание которой во всей своей полноте включено в настоящий документ посредством ссылки.

Заявление в отношении финансируемых на федеральном уровне исследований или разработок

Не применяется.

Ссылка на микрофишу в приложении

Не применяется.

Область техники

Настоящее изобретение относится к получению ударопрочного полистирола и других армированных эластомером полимеров винилароматических соединений (в совокупности называемых в настоящем документе термином «HIPS»). Более конкретно, настоящее изобретение предлагает системы и способы для регулирования коэффициента вспучивания HIPS. Еще более конкретно, настоящее изобретение предлагает системы и способы для получения HIPS, имеющего желательную степень сшивания.

Уровень техники

Армированные эластомером полимеры винилароматических соединений, таких как стирол, альфа-метилстирол и замещенный в кольце стирол, нашли широкое промышленное применение. Например, армированные эластомером стирольные полимеры, содержащие дискретные частицы сшитого эластомера, диспергированные в объеме стирольной полимерной матрицы, могут оказаться подходящими для применения в разнообразных приложениях, включая, без ограничения, упаковки для пищевых продуктов, канцелярские принадлежности, рекламные объявления и экспозиции в местах продажи, хозяйственные принадлежности и потребительские изделия, строительные

изоляционные материалы и упаковки для косметических изделий. Введение эластомера в стирольную матрицу приводит к улучшениям разнообразных физических и механических свойств (например, ударной прочности), и указанные полимеры в совокупности называются термином «ударопрочные полистиролы» (HIPS).

Полезность конкретного HIPS зависит от полимера, имеющего некоторую комбинацию механических, термических и/или физических свойств, которые делают материал подходящим для конкретного применения. Эти свойства отчасти связаны со степенью введения эластомерного материала в полимерную матрицу. В течение полимеризации на свойства полимера могут влиять многочисленные факторы. Один такой фактор, представляющий собой степень сшивания в фазе каучука, может приводить к уменьшению ударной прочности и сопротивления растрескиванию под воздействием окружающей среды (ESCR), что может отражать снижение коэффициента вспучивания.

Некоторое сшивание может оказаться желательным для имеющего низкую или среднюю вязкость каучука, чтобы стабилизировать морфологию частиц каучука в процессе удаления летучих веществ. Однако чрезмерное сшивание может изменять эластичность эластомерной фазы и неблагоприятно влиять на конечные свойства HIPS, такие как ударная прочность и сопротивление растрескиванию под воздействием окружающей среды.

Соответственно, существует настоятельная потребность в системах и способах для получения HIPS, имеющего желательную ударную прочность и ESCR. Предпочтительно такие системы и способы обеспечивают получение HIPS, имеющего подходящую степень сшивания в фазе каучука и при этом сохраняющего желательный цвет, как будет подробно описано ниже в настоящем документе.

Сущность изобретения

В настоящем документе раскрыт способ, включающий эксплуатацию производящей ударопрочный полистирол (HIPS) реакционной системы, причем реакционная система HIPS содержит установку для удаления летучих веществ ниже по потоку относительно реактора полимеризации, из которого получают продукт HIPS; и введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ, причем антиоксидант содержит один или несколько ароматических антиоксидантов. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит по меньшей мере одну тиольную группу, по меньшей мере одну крезольную группу или их комбинацию. Согласно вариантам осуществления крезольная группа выбрана из о-крезольных групп. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит по

меньшей мере две тиольные группы. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит по меньшей мере одну алкилтиометильную группу. Согласно вариантам осуществления алкилтиометильная группа содержит октилтиометильные группы, додецилтиометильные группы или их комбинации. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит по меньшей мере две алкилтиометильные группы. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит 2-метил-4,6-бис(октилтиометил)фенол, 2-метил-4,6-бис(додецилтиометил)фенол или их комбинацию. Согласно вариантам осуществления антиоксидант имеет растворимость в этилбензоле, которая составляет более чем или равна приблизительно 30% (по массе), 40% (по массе) или 50% (по массе). Согласно вариантам осуществления антиоксидант имеет низкую летучесть, о чем свидетельствует давление пара при 25°C, которое составляет менее чем или равно приблизительно $4 \cdot 10^{-5}$ Па, $3 \cdot 10^{-5}$ Па или $2 \cdot 10^{-5}$ Па.

Согласно вариантам осуществления введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ дополнительно включает введение антиоксиданта в реактор полимеризации и/или введение антиоксиданта в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации. Согласно вариантам осуществления способ включает введение антиоксиданта в реактор полимеризации, и введение антиоксиданта в реактор полимеризации дополнительно включает введение антиоксиданта в исходный материал для реактора полимеризации. Согласно вариантам осуществления способ включает введение антиоксиданта в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации, и введение антиоксиданта в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации дополнительно включает введение антиоксиданта в расплавленный полимерный исходный материал непосредственно перед введением расплавленного полимерного исходного материала в установку для удаления летучих веществ. Согласно вариантам осуществления антиоксидант вводят за 30, 25, 20, 15 или 10 минут до заданной степени превращения. Согласно вариантам осуществления заданная степень превращения составляет более чем или равна приблизительно 40, 50, 60 или 70% (здесь степень превращения определена как общая масса полимера, деленная на общую массу стирольного мономерного исходного материала). Согласно вариантам осуществления способ дополнительно включает удаление летучих веществ в течение периода времени в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 60, в качестве альтернативы, от приблизительно 40 до приблизительно 60 или, в качестве альтернативы, от приблизительно 50 до приблизительно 60 минут при температуре в диапазоне приблизительно от 200°C до 225°C, в качестве альтернативы, от приблизительно 215°C до

приблизительно 225°C или, в качестве альтернативы, от приблизительно 220°C до приблизительно 225°C.

Согласно вариантам осуществления концентрация антиоксиданта перед установкой для удаления летучих веществ находится в диапазоне от приблизительно 1 ppm до 1% (по массе). Согласно вариантам осуществления концентрация антиоксиданта перед установкой для удаления летучих веществ находится в диапазоне от приблизительно 50 ppm до приблизительно 1000 ppm, от приблизительно 100 ppm до приблизительно 1000 ppm или от приблизительно 300 ppm до приблизительно 1000 ppm по массе. Согласно вариантам осуществления продукт HIPS имеет коэффициент вспучивания после удаления летучих веществ, который составляет по меньшей мере от приблизительно 1% до приблизительно 50%, от 1% до приблизительно 40%, от 1% до приблизительно 30%, от 5% до приблизительно 50% или от 10% до приблизительно 50% более чем коэффициент вспучивания продукта HIPS, полученного практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Согласно вариантам осуществления коэффициент вспучивания продукта HIPS составляет по меньшей мере приблизительно от 1 до 10, от 2 до 10, от 3 до 10, от 4 до 10 или от 5 до 10 по отношению к продукту HIPS, полученному практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Согласно вариантам осуществления продукт HIPS имеет по меньшей мере такое же низкое окрашивание после удаления летучих веществ, как продукт HIPS, полученный практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Согласно вариантам осуществления по меньшей мере такое же низкое окрашивание показывает значение коэффициента желтизны (Y_{id}), которое составляет менее чем или равно соответствующему значению продукта HIPS, полученного практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Удаление летучих веществ может включать удаление летучих веществ в течение периода времени в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 60, в качестве альтернативы, от приблизительно 40 до приблизительно 60 или, в качестве альтернативы, от приблизительно 50 до приблизительно 60 минут при температуре в диапазоне приблизительно от 200°C до 225°C, в качестве альтернативы, от приблизительно 215°C до приблизительно 225°C или, в качестве альтернативы, от приблизительно 220°C до приблизительно 225°C.

Кроме того, в настоящем документе раскрыт ударопрочный полистирольный (HIPS) продукт, полученный посредством эксплуатации реакционной системы HIPS для получения продукта HIPS, причем реакционная система HIPS содержит установку для удаления летучих веществ ниже по потоку относительно реактора полимеризации, эксплуатация реакционной системы HIPS для получения продукта HIPS включает введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления

летучих веществ, и при этом антиоксидант содержит один или несколько ароматических антиоксидантов. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит по меньшей мере одну тиольную группу, по меньшей мере одну крезольную группу или их комбинацию. Согласно вариантам осуществления крезольная группа выбрана из окрезольных групп. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит по меньшей мере две тиольные группы. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит по меньшей мере одну алкилтиометильную группу. Согласно вариантам осуществления алкилтиометильная группа представляет собой октилтиометильные группы, додецилтиометильные группы или их комбинации. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит по меньшей мере две алкилтиометильные группы. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит 2-метил-4,6-бис(октилтиометил)фенол, 2-метил-4,6-бис(додецилтиометил)фенол или их комбинацию. Согласно вариантам осуществления антиоксидант имеет растворимость в этилбензоле, которая составляет более чем или равна приблизительно 30% (по массе), 40% (по массе) или 50% (по массе). Согласно вариантам осуществления антиоксидант имеет низкую летучесть, о чем свидетельствует давление пара при 25°C, которое составляет менее чем или равна приблизительно $4 \cdot 10^{-5}$ Па, $3 \cdot 10^{-5}$ Па или $2 \cdot 10^{-5}$ Па.

Согласно вариантам осуществления введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ дополнительно включает введение антиоксиданта в реактор полимеризации и/или введение антиоксиданта в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации. Согласно вариантам осуществления антиоксидант вводят в реактор полимеризации, и введение антиоксиданта в реактор полимеризации дополнительно включает введение антиоксиданта в исходный материал для реактора полимеризации. Согласно вариантам осуществления антиоксидант вводят в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации, и введение антиоксиданта в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации дополнительно включает введение антиоксиданта в расплавленный полимерный исходный материал непосредственно перед введением расплавленного полимерного исходного материала в установку для удаления летучих веществ. Согласно вариантам осуществления антиоксидант вводят за 30, 25, 20, 15 или 10 минут до заданной степени превращения. Согласно вариантам осуществления заданная степень превращения составляет более чем или равна приблизительно 40, 50, 60 или 70% (здесь степень превращения определена как общая масса полимера, деленная на общую массу стирольного мономерного исходного материала). Согласно вариантам осуществления получение продукта HIPS дополнительно

включает удаление летучих веществ в течение периода времени в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 60, в качестве альтернативы, от приблизительно 40 до приблизительно 60 или, в качестве альтернативы, от приблизительно 50 до приблизительно 60 минут при температуре в диапазоне приблизительно от 200°C до 225°C, в качестве альтернативы, от приблизительно 215°C до приблизительно 225°C или, в качестве альтернативы, от приблизительно 220°C до приблизительно 225°C.

Согласно вариантам осуществления концентрация антиоксиданта перед установкой для удаления летучих веществ находится в диапазоне приблизительно от 1 ppm до 1% (по массе). Согласно вариантам осуществления концентрация антиоксиданта перед установкой для удаления летучих веществ находится в диапазоне от приблизительно 50 ppm до приблизительно 1000 ppm, от приблизительно 100 ppm до приблизительно 1000 ppm или от приблизительно 300 ppm до приблизительно 1000 ppm по массе. Согласно вариантам осуществления продукт HIPS имеет после удаления летучих веществ коэффициент вспучивания, превышение которого составляет по меньшей мере от приблизительно 1% до приблизительно 50%, от 1% до приблизительно 40%, от 1% до приблизительно 30%, от 5% до приблизительно 50% или от 10% до приблизительно 50% по отношению к коэффициенту вспучивания продукта HIPS, полученного практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Согласно вариантам осуществления продукт HIPS имеет коэффициент вспучивания, который составляет по меньшей мере приблизительно на от 1 до 10, 2 до 10, от 3 до 10, от 4 до 10 или от 5 до 10 больше, чем для продукта HIPS, полученного практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Согласно вариантам осуществления продукт HIPS имеет по меньшей мере такое же низкое окрашивание после удаления летучих веществ, как продукт HIPS, полученный практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Согласно вариантам осуществления по меньшей мере низкое окрашивание показывает значение коэффициента желтизны (Y_{id}), которое составляет менее чем или равно соответствующему значению продукта HIPS, полученного практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Удаление летучих веществ может включать удаление летучих веществ в течение периода времени в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 60, в качестве альтернативы, от приблизительно 40 до приблизительно 60 или, в качестве альтернативы, от приблизительно 50 до приблизительно 60 минут при температуре в диапазоне приблизительно от 200°C до 225°C, в качестве альтернативы, от приблизительно 215°C до приблизительно 225°C или, в качестве альтернативы, от приблизительно 220°C до приблизительно 225°C.

Кроме того, в настоящем документе раскрыт способ, включающий эксплуатацию производящей ударопрочный полистирол (HIPS) реакционной системы, причем реакционная система HIPS содержит установку для удаления летучих веществ ниже по потоку относительно реактора полимеризации; и введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ, причем антиоксидант присутствует в расплавленном полимере и/или исходном материале для полимеризации перед установкой для удаления летучих веществ в концентрации в диапазоне от приблизительно 1 ppm до приблизительно 10000 ppm, от приблизительно 50 ppm до приблизительно 10000 ppm, от приблизительно 50 ppm до приблизительно 1000 ppm, от приблизительно 100 ppm до приблизительно 1000 ppm или от приблизительно 300 ppm до приблизительно 1000 ppm по массе. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит по меньшей мере одну тиольную группу, по меньшей мере одну крезольную группу или их комбинацию. Согласно вариантам осуществления крезольная группа выбрана из о-крезольных групп. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит по меньшей мере две тиольные группы. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит по меньшей мере одну алкилтиометильную группу. Согласно вариантам осуществления алкилтиометильная группа представляет собой октилтиометильные группы, додецилтиометильные группы или их комбинации. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит по меньшей мере две алкилтиометильные группы. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит 2-метил-4,6-бис(октилтиометил)фенол, 2-метил-4,6-бис(додецилтиометил)фенол или их комбинацию. Согласно вариантам осуществления антиоксидант имеет растворимость в этилбензоле, которая составляет более чем или равна приблизительно 30% (по массе), 40% (по массе) или 50% (по массе). Согласно вариантам осуществления антиоксидант имеет низкую летучесть, о чем свидетельствует давление пара при 25°C, которое составляет менее чем или равно приблизительно $4 \cdot 10^{-5}$ Па, $3 \cdot 10^{-5}$ Па или $2 \cdot 10^{-5}$ Па.

Согласно вариантам осуществления введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ дополнительно включает введение антиоксиданта в реактор полимеризации, введение антиоксиданта в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации, или и то, и другое. Согласно вариантам осуществления способ включает введение антиоксиданта в реактор полимеризации, и введение антиоксиданта в реактор полимеризации дополнительно включает введение антиоксиданта в исходный материал для реактора полимеризации. Согласно вариантам осуществления способ включает введение антиоксиданта в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора

полимеризации, и введение антиоксиданта в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации дополнительно включает введение антиоксиданта в расплавленный полимерный исходный материал непосредственно перед введением расплавленного полимерного исходного материала в установку для удаления летучих веществ. Согласно вариантам осуществления антиоксидант вводят за 30, 25, 20, 15 или 10 минут до заданной степени превращения. Согласно вариантам осуществления заданная степень превращения составляет более чем или равна приблизительно 40, 50, 60 или 70% (здесь степень превращения определена как общая масса полимера, деленная на общую массу стирольного мономерного исходного материала).

Согласно вариантам осуществления способ дополнительно включает удаление летучих веществ в течение периода времени в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 60, в качестве альтернативы, от приблизительно 40 до приблизительно 60 или, в качестве альтернативы, от приблизительно 50 до приблизительно 60 минут при температуре в диапазоне приблизительно от 200°C до 225°C, в качестве альтернативы, от приблизительно 215°C до приблизительно 225°C или, в качестве альтернативы, от приблизительно 220°C до приблизительно 225°C. Согласно вариантам осуществления продукт HIPS имеет коэффициент вспучивания после удаления летучих веществ, который по меньшей мере на от приблизительно 1% до приблизительно 50%, от 1% до приблизительно 40%, от 1% до приблизительно 30%, от 5% до приблизительно 50% или от 10% до приблизительно 50% больше, чем коэффициент вспучивания продукта HIPS, полученного практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Согласно вариантам осуществления коэффициент вспучивания продукта HIPS по меньшей мере на от приблизительно 1% до приблизительно 50%, от 1% до приблизительно 40%, от 1% до приблизительно 30%, от 5% до приблизительно 50% или от 10% до приблизительно 50% больше, чем коэффициент вспучивания продукта HIPS, полученного практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Согласно вариантам осуществления продукт HIPS имеет по меньшей мере такое же низкое окрашивание после удаления летучих веществ, как продукт HIPS, полученный практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. По меньшей мере низкое окрашивание может показывать значение коэффициента желтизны (Y_{id}), которое составляет менее чем или равно соответствующему значению продукта HIPS, полученного практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Удаление летучих веществ может включать удаление летучих веществ в течение периода времени в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 60, в качестве альтернативы, от приблизительно 40 до приблизительно 60 или, в качестве альтернативы, от приблизительно 50 до приблизительно 60 минут при

температуре в диапазоне приблизительно от 200°C до 225°C, в качестве альтернативы, от приблизительно 215°C до приблизительно 225°C или, в качестве альтернативы, от приблизительно 220°C до приблизительно 225°C.

Краткое описание фигур

Для более полного понимания настоящего изобретения и его преимуществ следует обратиться к следующему краткому описанию, приведенному для сопровождающих чертежей и к подробному описанию изобретения, где одни и те же ссылочные обозначения приведены для обозначения одних и тех же частей.

На Фиг. 1 представлен график, иллюстрирующий остаточную деформацию при разрыве (%) в зависимости от коэффициента вспучивания, как описано в статье Journal of Applied Polymer Science 121, 2011, 1697;

на Фиг. 2 представлено схематическое изображение системы для получения HIPPS согласно вариантам осуществления настоящего изобретения; и

на Фиг. 3 представлено схематическое изображение лабораторной экспериментальной установки, используемой в Примерах.

Подробное описание изобретения

Прежде всего, следует понимать, что хотя ниже представлена иллюстративная реализация одного или нескольких вариантов осуществления, описанные системы, способы и/или продукты могут быть реализованы с применением любого количества технологий, в том числе известных или существующих в настоящее время. Описание не должно никаким образом быть ограничено иллюстративными вариантами осуществления, фигурами и технологиями, которые представлены далее в настоящем документе, включая примеры конструкций и варианты осуществления, проиллюстрированные и описанные в настоящем документе, но оно может быть модифицировано в пределах объема прилагаемой формулы изобретения, а также в полном объеме соответствующих эквивалентов.

Как отмечено выше в настоящем документе, чрезмерное сшивание каучука в результате, например, увеличения продолжительности выдерживания и/или повышения температуры в установке для удаления летучих веществ, может неблагоприятно воздействовать на физические свойства получаемого в результате HIPPS. Не желая быть связанными теорией, предполагается, что реакция сшивания может происходить в эластомерной фазе, когда расплавленный полимер проходит через секцию удаления летучих веществ. Воздействие относительно высокой температуры в секции удаления

летучих веществ (включающей предварительный нагреватель для удаления летучих веществ) может инициировать сшивание эластомерного материала, такого как, без ограничения, полибутадиеновые цепи, по свободнорадикальному механизму. Неожиданно было обнаружено, что химический замедлитель (также называемый в настоящем документе терминами «антиоксидант» или «замедлитель преждевременной полимеризации») можно вводить при полимеризации, чтобы обеспечивать уменьшение/регулирование свободнорадикального сшивания каучука и, таким образом, способствовать сохранению эластичных свойств каучуковой фазы, что может приводить к улучшению физических свойств продукта HIPS. Химический замедлитель может быть введен на любой стадии полимеризации перед удалением летучих веществ. Согласно вариантам осуществления химический замедлитель вводят на поздней стадии полимеризации, например, за 30, 25, 20, 15 или 10 минут до заданной степени превращения. Согласно вариантам осуществления химический замедлитель вводят в исходный материал для полимеризации. Заданная степень превращения может составлять более чем или быть равной приблизительно 40, 50, 60, 70, 80 или 90%, причем степень превращения определена в настоящем документе как общая масса полимера, деленная на общую массу стирольного мономерного исходного материала.

Настоящее изобретение предлагает производящую ударопрочный полистирол (HIPS) реакционную систему и способ получения HIPS, причем в реакционной системе HIPS и в способе используют или эксплуатируют установку для удаления летучих веществ ниже по потоку относительно реактора полимеризации и введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ. Кроме того, в настоящем документе раскрыт продукт HIPS, полученный посредством системы и/или способа, описанных в настоящем документе.

На Фиг. 1 представлен пример взаимосвязи между плотностью сшивания и стойкостью к растрескиванию под воздействием окружающей среды (ESCR) каучука, где плотность сшивания косвенно показывает коэффициент вспучивания, а ESCR показывает остаточная деформация при разрыве. Система и способ, описанные в настоящем документе, обеспечивают получение продукта HIPS, имеющего уменьшенную плотность сшивания, которую показывает коэффициент вспучивания. Продукт HIPS может также иметь уменьшенное значение ESCR. Согласно вариантам осуществления способ включает эксплуатацию производящей ударопрочный полистирол (HIPS) реакционной системы, которая содержит установку для удаления летучих веществ ниже по потоку относительно реактора полимеризации, введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ (и/или введение антиоксиданта в установку для

удаления летучих веществ в начале удаления летучих веществ) и извлечение продукта HIPS из системы. Согласно вариантам осуществления антиоксидант не представляет собой компонент эластомерной фазы, которую добавляют в исходный материал для полимеризации (т.е. антиоксидант не представляет собой компонент каучука, используемого в исходном материале для полимеризации), но составляет дополнительное или «вводимое» количество.

Согласно вариантам осуществления настоящего изобретения степень сшивания (которую измеряют по коэффициенту вспучивания HIPS) регулируют посредством добавления антиоксиданта или замедляющего химического агента в расплавленный полимер и/или исходный материал для полимеризации перед участком удаления летучих веществ для замедления реакции сшивания. Термин «расплавленный полимер» при использовании в настоящем документе означает любой продукт полимеризации, находящийся ниже по потоку относительно по меньшей мере одного реактора полимеризации и имеющий температуру, равную или составляющую более чем температура плавления продукта полимеризации. Согласно вариантам осуществления замедлитель сшивания не выступает в качестве регулятора молекулярной массы в значительной степени (т.е. он не вызывает изменение/увеличение молекулярной массы (такой как среднемассовая молекулярная масса M_w , среднечисленная молекулярная масса M_n и/или Z-средняя молекулярная масса M_z) продукта HIPS более чем на 1, 3, 5 или 10%). Согласно вариантам осуществления антиоксидант служит в качестве ловушки свободных радикалов и/или в качестве соагента.

Согласно вариантам осуществления антиоксидант утвержден Управлением по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных средств США (FDA), является экономичным, растворяется в этилбензоле EB (>50% по массе), имеет низкую летучесть (например, имеет желаемое низкое давление пара и/или высокую температуру кипения) и не вызывает или вызывает минимальное окрашивание. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит один или несколько ароматических антиоксидантов. Согласно вариантам осуществления антиоксидант представляет собой антиоксидант типа ароматического тиаалкил-о-крезола. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит одну или более тиольных групп, одну или несколько крезольных групп, и/или одну или более тиольных групп и одну или более крезольных групп. Согласно вариантам осуществления крезольная группа выбрана из о-крезольных групп. Согласно вариантам осуществления антиоксидант может содержать по меньшей мере две тиольные группы. Антиоксидант может содержать по меньшей мере одну алкилтиометильную группу. По меньшей мере одна алкилтиометильная группа

может представлять собой, например, октилтиометильную группу, додецилтиометильную группу или еще одну алкилтиометильную группу. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит по меньшей мере две алкилтиометильные группы. Согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит 2-метил-4,6-бис(октилтиометил)фенол, 2-метил-4,6-бис(додецилтиометил)фенол или их комбинацию. Например, согласно вариантам осуществления антиоксидант содержит IRGANOX® 1520, имеющийся у компании BASF USA (Флорхем Парк, штат Нью-Джерси, США), и/или BNX® 1037, имеющийся у компании Mayzo, Inc. (Сувани, штат Джорджия, США).

Как отмечено выше в настоящем документе, согласно вариантам осуществления антиоксидант растворим в этилбензоле и/или имеет низкую летучесть. Согласно вариантам осуществления антиоксидант имеет растворимость в этилбензоле, которая составляет более чем или равна приблизительно 30% (по массе), 40% (по массе) или 50% (по массе). Согласно вариантам осуществления антиоксидант имеет низкую летучесть, о чем свидетельствует давление пара при 25°C, которое составляет менее чем или равно приблизительно $4 \cdot 10^{-5}$ Па, $3 \cdot 10^{-5}$ Па или $2 \cdot 10^{-5}$ Па. Согласно вариантам осуществления антиоксидант имеет низкую летучесть, о чем свидетельствует температура кипения, которая составляет более чем или равна приблизительно 180°C, 200°C или 220°C.

Как отмечено выше, антиоксидант может быть введен в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ. Например, согласно вариантам осуществления антиоксидант вводят в реактор полимеризации (например, в соответствующий исходный материал для полимеризации или непосредственно в реактор) производящей HIPS системы и/или в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации производящей HIPS системы.

На Фиг. 2 показаны подходящие точки введения антиоксиданта. Однако следует понимать, что и другие производящие HIPS системы, которые известны специалистам в данной области техники, могут быть использованы для получения HIPS согласно вариантам осуществления настоящего изобретения. То есть любая подходящая производящая HIPS система, известная в технике, может быть модифицирована для обеспечения введения антиоксиданта согласно описанию в настоящем документе и/или использована для получения продукта HIPS, имеющего улучшенный коэффициент вспучивания и/или ESCR согласно настоящему изобретению. Подходящая производящая HIPS система содержит по меньшей мере один реактор полимеризации и по меньшей мере одну установку для удаления летучих веществ. Производящая HIPS система может содержать один или несколько реакторов полимеризации, в качестве которых выбирают корпусные реакторы с непрерывным перемешиванием (CSTR) и реакторы идеального

вытеснения (PFR). Подходящая производящая HIPS система может содержать один или несколько реакторов полимеризации типа CSTR или PFR и по меньшей мере одну установку для удаления летучих веществ. Система может дополнительно содержать один или несколько нагревателей.

Согласно вариантам осуществления реакцию полимеризации с образованием HIPS осуществляют способом полимеризации в растворе или в массе. Полимеризация в массе, также известная как полимеризация в объеме, означает полимеризацию мономера при отсутствии любой среды, не представляющей собой мономер и катализатор или инициатор полимеризации. Полимеризация в растворе означает процесс полимеризации, в котором мономеры и инициаторы полимеризации растворяют в жидком растворителе, который не является мономером в начале реакции полимеризации. Эта жидкость обычно служит также в качестве растворителя для получаемого в результате полимера или сополимера.

Процесс полимеризации может быть осуществлен в периодическом или непрерывном режиме. Согласно вариантам осуществления реакцию полимеризации осуществляют с применением непрерывного процесса получения в устройстве для полимеризации, содержащем единственный реактор или множество реакторов полимеризации. Например, полимерная композиция может быть получена с применением реактора с восходящим потоком. Реакторы и условия для получения полимерной композиции известны специалистам в данной области техники. В частности, такие реакторы и условия представлены, в качестве неограничивающего примера, в патенте США № 4,777,210, описание которого во всей своей полноте включено в настоящий документ для всех целей, не противоречащих раскрытию настоящего изобретения. Согласно вариантам осуществления реакцию полимеризации осуществляют во множестве реакторов, причем каждый реактор имеет оптимальный температурный диапазон. Например, реакцию полимеризации можно осуществлять в реакторной системе, используя первый реактор полимеризации и второй реактор полимеризации, которые представляют собой корпусные реакторы с непрерывным перемешиванием (CSTR) или реакторы идеального вытеснения. Согласно вариантам осуществления полимеризационная система для получения HIPS, которая описана в настоящем документе, содержит множество реакторов полимеризации и может содержать первый реактор полимеризации (например, CSTR), также известный как реактор предварительной полимеризации, и второй реактор полимеризации (например, CSTR или реактор идеального вытеснения).

Продукт, выходящий из первого реактора, называется форполимер. Когда форполимер достигает желательной степени превращения, его можно пропускать через

нагревательное устройство во второй реактор для дальнейшей полимеризации. Полимеризованный продукт, выходящий из второго реактора, может быть подвергнут дальнейшей обработке, как подробно описано в литературе. После завершения реакции полимеризации HIPS может быть извлечен из второго реактора и подвергнут удалению летучих веществ.

На Фиг. 2 схематически представлена производящая HIPS система, которая будет использована для описания подходящих точек введения антиоксиданта согласно настоящему изобретению. Согласно варианту осуществления на Фиг. 2 производящая HIPS система I содержит первый CSTR 2A, второй CSTR 2B, PFR 5, нагреватель 6 и установку для удаления летучих веществ 8. Исходный материал для полимеризации (содержащий, например, стирольный мономер, каучук и другие компоненты, которые известны специалистам в данной области техники) вводят в полимеризационную систему I через трубопровод 1. Продукт полимеризации из первого CSTR 2A направляют во второй CSTR 2B через выпускной трубопровод 3A первого CSTR, и продукт полимеризации из второго CSTR 2B вводят в PFR 5 через выпускной трубопровод 3B второго CSTR. Продукт полимеризации из PFR 5 может быть введен в нагреватель 6 через выпускной трубопровод 3C PFR. Нагретый расплавленный полимер может быть введен в установку 8 для удаления летучих веществ через выпускной трубопровод 7 нагревателя. Полимерный продукт может быть выведен из установки 8 для удаления летучих веществ через один или несколько выпускных трубопроводов 9A/9B и направлен через трубопровод 9 на дальнейшую обработку, продажу, упаковку и т. д.

Как отмечено выше в настоящем документе, согласно вариантам осуществления антиоксидант вводят в реактор полимеризации. Например, согласно вариантам осуществления антиоксидант может быть введен в реактор полимеризации посредством введения в соответствующий исходный материал для полимеризации. Например, согласно вариантам осуществления, в частности, согласно варианту осуществления на фиг. 2 антиоксидант может быть введен во вводящий исходный материал для полимеризации трубопровод 1. Согласно вариантам осуществления антиоксидант вводят в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации. Например, согласно вариантам осуществления антиоксидант вводят в полимерный продукт реактора полимеризации выше по потоку относительно установки для удаления летучих веществ. Например, согласно варианту осуществления на фиг. 2 антиоксидант может быть введен в продукт полимеризации в выпускном трубопроводе 3A первого CSTR, выпускном трубопроводе 3B второго CSTR, выпускном трубопроводе 3C PFR или их комбинации. Согласно вариантам осуществления введение антиоксиданта в расплавленный полимер

ниже по потоку относительно реактора полимеризации включает введение антиоксиданта в расплавленный полимерный исходный материал непосредственно перед введением расплавленного полимерного исходного материала в установку для удаления летучих веществ. Например, согласно вариантам осуществления производящая HIPS система включает множество реакторов полимеризации, и антиоксидант вводят в расплавленный полимер ниже по потоку относительно последнего из множества реакторов полимеризации. Согласно вариантам осуществления антиоксидант вводят за 30, 25, 20, 15 или 10 минут до заданной степени превращения. Заданная степень превращения может составлять более чем или быть равной приблизительно 40, 50, 60 или 70% (здесь степень превращения определена как общая масса полимера, деленная на общую массу стирольного мономерного исходного материала). Способ может дополнительно включать удаление летучих веществ в течение периода времени в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 60, в качестве альтернативы, от приблизительно 40 до приблизительно 60 или, в качестве альтернативы, от приблизительно 50 до приблизительно 60 минут при температуре в диапазоне приблизительно от 200°C до 225°C, в качестве альтернативы, от приблизительно 215°C до приблизительно 225°C или, в качестве альтернативы, от приблизительно 220°C до приблизительно 225°C.

Концентрация антиоксиданта (например, в исходном материале для полимеризации и/или в расплавленном полимере на более поздней стадии полимеризации) перед установкой для удаления летучих веществ может находиться в диапазоне от приблизительно 1 ppm до 1% (по массе). Согласно вариантам осуществления концентрация антиоксиданта при введении перед установкой для удаления летучих веществ находится в диапазоне от приблизительно 50 ppm до приблизительно 1000 ppm, от приблизительно 100 ppm до приблизительно 1000 ppm или от приблизительно 300 ppm до приблизительно 1000 ppm по массе.

Кроме того, в настоящем документе раскрыт продукт HIPS, полученный посредством описанной системы и способа. Продукт HIPS может иметь коэффициент вспучивания после удаления летучих веществ, который составляет на по меньшей мере от приблизительно 1% до приблизительно 50%, от 1% до приблизительно 40%, от 1% до приблизительно 30%, от 5% до приблизительно 50% или от 10% до приблизительно 50% больше, чем коэффициент вспучивания продукта HIPS, полученного практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Согласно вариантам осуществления коэффициент вспучивания продукта HIPS больше на по меньшей мере приблизительно от 1 до 10, 2 до 10, от 3 до 10, от 4 до 10 или от 5 до 10 по отношению к продукту HIPS, полученному практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Согласно

вариантам осуществления продукт HIPS имеет по меньшей мере такое же низкое окрашивание после удаления летучих веществ, как продукт HIPS, полученный практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Согласно вариантам осуществления этот процесс пожелтения/окрашивания можно оценивать, используя коэффициент желтизны (Y_{id}) и/или значение (b) желто-синего цвета (которое измеряют, например, с помощью колориметра Hunter Lab). По меньшей мере низкое окрашивание может показывать значение коэффициента желтизны (Y_{id}), которое составляет менее чем или равно соответствующему значению продукта HIPS, полученного практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Согласно вариантам осуществления продукт HIPS имеет ударную прочность по Изоду, определяемую в соответствии со стандартом ASTM D-256, которая по меньшей мере на 5, 10 или 15% больше, чем соответствующее значение продукта HIPS, полученного практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Как отмечено выше в настоящем документе, удаление летучих веществ может включать удаление летучих веществ в течение периода времени в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 60, в качестве альтернативы, от приблизительно 40 до приблизительно 60 или, в качестве альтернативы, от приблизительно 50 до приблизительно 60 минут при температуре в диапазоне приблизительно от 200°C до 225°C, в качестве альтернативы, от приблизительно 215°C до приблизительно 225°C или, в качестве альтернативы, от приблизительно 220°C до приблизительно 225°C.

HIPS означает любые армированные эластомером винилароматические полимеры. Винилароматические мономеры могут представлять собой, без ограничения, стирол, альфа-метилстирол и замещенный в кольце стирол. HIPS может дополнительно содержать сомономер, включая метилстирол; галогенированные стиролы; алкилированные стиролы; акрилонитрил; сложные эфиры (мет)акриловой кислоты со спиртами, содержащими от 1 до 8 атомов углерода; N-винильные соединения, такие как винилкарбазол, малеиновый ангидрид; соединения, которые содержат две полимеризующиеся двойные связи, такие как дивинилбензол или диакрилат бутандиола; или их комбинации. Сомономер может присутствовать в эффективном количестве для придания композиции одного или нескольких желательных для пользователя свойств. Такие эффективные количества могут быть определены обычным специалистом в данной области техники с помощью настоящего изобретения. Например, сомономер может присутствовать в стирольной полимерной композиции в количестве, составляющем от 1 мас.% до 99,9 мас.%, от 1 мас.% до 90 мас.% или от 1 мас.% до 50 мас.% по отношению к общей массе реакционной смеси.

Эластомерный материал, как правило, внедрен в полистирольную матрицу. Примерные эластомерные материалы представляют собой сопряженные диеновые мономеры, включая, без ограничения, 1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен, 2-хлор-1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен или их комбинации. Согласно вариантам осуществления продукт HIPS содержит алифатический сопряженный диеновый мономер в качестве эластомера. Без ограничения, подходящие примерные алифатические сопряженные диеновые мономеры представляют собой C₄-C₉-диены, такие как бутадиеновые мономеры. Могут быть также использованы смеси или сополимеры диеновых мономеров. Аналогичным образом, могут быть использованы смеси или комбинации одного или нескольких эластомеров. Согласно вариантам осуществления эластомер содержит гомополимер диенового мономера; согласно вариантам осуществления эластомер содержит полибутадиен. Эластомер может присутствовать в HIPS в эффективных количествах для получения одного или нескольких желательных для пользователя свойств. Такие эффективные количества могут быть определены обычным специалистом в данной области техники с помощью настоящего изобретения. Например, эластомер может присутствовать в продукте HIPS в количестве, составляющем от 1 мас.% до 20 мас.%, от 2 мас.% до 15 мас.% или от 5 мас.% до 11 мас.% по отношению к общей массе HIPS.

Согласно вариантам осуществления настоящего изобретения продукт HIPS имеет показатель текучести расплава, составляющий от 1 г/10 мин до 40 г/10 мин, от 1,5 г/10 мин до 20 г/10 мин или от 2 г/10 мин до 15 г/10 мин при определении в соответствии со стандартом ASTM D-1238; ударную прочность при свободном падении заостренного груза, составляющую от 5 дюймофунтов до 200 дюймофунтов (от 0,6 до 22,6 Н•м), от 50 дюймофунтов до 180 дюймофунтов (от 5,6 до 20,3 Н•м) или от 100 дюймофунтов до 150 дюймофунтов (от 11,3 до 16,9 Н•м) при определении в соответствии со стандартом ASTM D-3029; ударную прочность по Изоду, составляющую от 0,4 футофунт/дюйм до 5 футофунт/дюйм (от 0,4 до 267 Дж/м), от 1 футофунт/дюйм до 4 футофунт/дюйм (от 53 до 213 Дж/м) или от 2 футофунт/дюйм до 3,5 футофунт/дюйм (от 107 до 187 Дж/м) при определении в соответствии со стандартом ASTM D-256; прочность при растяжении, составляющую от 2000 фунт/кв. дюйм до 10000 фунт/кв. дюйм (от 13,8 до 68,9 МПа), от 2,800 фунт/кв. дюйм до 8000 фунт/кв. дюйм (от 19,3 до 55,1 МПа) или от 3000 фунт/кв. дюйм до 5000 фунт/кв. дюйм (от 20,7 до 34,5 МПа) при определении в соответствии со стандартом ASTM D-638; модуль упругости при растяжении, составляющий от 100000 фунт/кв. дюйм до 500000 фунт/кв. дюйм (от 0,7 до 3,4 ГПа), от 200000 фунт/кв. дюйм до 450000 фунт/кв. дюйм (от 1,4 до 3,1 ГПа) или от 250000 фунт/кв. дюйм до 380000 фунт/кв. дюйм (от 1,7 до 2,6 ГПа) при определении в соответствии со стандартом ASTM D-638;

удлинение, составляющее от 0,5% до 90%, от 5% до 70% или от 35% до 60% при определении в соответствии со стандартом ASTM D-638; прочность при изгибе, составляющую от 3000 фунт/кв. дюйм до 15000 фунт/кв. дюйм (от 20,7 до 103,4 МПа), от 4000 фунт/кв. дюйм до 10000 фунт/кв. дюйм (от 27,6 до 68,9 МПа) или от 6000 фунт/кв. дюйм до 9000 фунт/кв. дюйм (от 41,4 до 62,1 МПа) при определении в соответствии со стандартом ASTM D-790; модуль упругости при изгибе, составляющий от 200000 фунт/кв. дюйм до 500000 фунт/кв. дюйм (от 1,4 до 3,4 ГПа), от 230000 фунт/кв. дюйм до 400000 фунт/кв. дюйм (от 1,6 до 2,8 ГПа) или от 250000 фунт/кв. дюйм до 350000 фунт/кв. дюйм (от 1,7 до 2,4 ГПа) при определении в соответствии со стандартом ASTM D-790; деформационную теплостойкость при отжиге, составляющую от 180°F до 215°F (от 82°C до 102°C), от 185°F до 210°F (от 85°C до 99°C) или от 190°F до 205°F (от 88°C до 96°C) при определении в соответствии со стандартом ASTM D-648; теплостойкость по Вика, составляющую от 195°F до 225°F (от 91°C до 107°C), от 195°F до 220°F (от 91°C до 104°C) или от 200°F до 215°F (от 93°C до 102°C) при определении в соответствии со стандартом ASTM D-1525; и/или блеск под углом 60°, составляющий от 30 до 100, от 40 до 98 или от 50 до 95 при определении в соответствии со стандартом ASTM D-523.

Согласно вариантам осуществления HIPS дополнительно содержит одну или несколько добавок для придания желательных физических свойств, таких как более интенсивный блеск или цвет. Примеры добавок включают без ограничения стабилизаторы, тальк, антиоксиданты, УФ-стабилизаторы, смазочные материалы, пластификаторы, средства, экранирующие ультрафиолетовое излучение, окислители, антистатики, поглотители ультрафиолетового излучения, огнезащитные средства, технологические масла, разделительные смазки для пресс-форм, окрашивающие агенты, пигменты/красители, наполнители и т. д. Вышеупомянутые добавки могут быть использованы индивидуально или в комбинации, образуя композиции разнообразного состава. Например, стабилизаторы или стабилизирующие вещества могут быть использованы для защиты полимерной композиции от разложения под действием слишком высоких температур и/или ультрафиолетового излучения. Добавки могут быть введены после извлечения HIPS, например, во время получения композиции путем гранулирования. Указанные добавки могут быть введены в эффективных количествах для придания желательных свойств. Специалисту в данной области техники известны эффективные количества добавок и способы введения указанных добавок в полимерные композиции. Например, добавки могут присутствовать в количестве, составляющем от 0,1 мас.% до 50 мас.%, в качестве альтернативы, от 1 мас.% до 40 мас.%, в качестве альтернативы, от 2 мас.% до 30 мас.% по отношению к общей массе композиции.

Кроме того, в настоящем документе раскрыта система для осуществления в способа, описанного в настоящем документе, и получения продукта HIPS, имеющего улучшенные свойства, которые описаны выше. Такая производящая HIPS система содержит установку для удаления летучих веществ ниже по потоку относительно реактора полимеризации, в котором получают продукт HIPS, и устройство для введения антиоксиданта, как описано выше, в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ. Устройство для введения может быть выполнено с возможностью введения антиоксиданта в исходный материал для полимеризации, как описано выше, в реактор полимеризации, в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации и выше по потоку относительно установки для удаления летучих веществ, в установку для удаления летучих веществ или в их комбинацию.

Признаки и потенциальные преимущества раскрытых здесь системы и способа для получения продукта HIPS

Как отмечено выше в настоящем документе, раскрытая в нем система и способ для получения HIPS обеспечивают регулирование коэффициента вспучивания ударопрочного полистирола посредством применения специфического антиоксиданта, который описан выше. Предпочтительно система и способ обеспечивают получение продукта HIPS, имеющего желательную степень сшивания. Система и способ могут также обеспечивать получение продукта HIPS, имеющего желательную степень сшивания с сохранением или даже улучшением его цвета по сравнению с продуктом HIPS, полученным при отсутствии антиоксиданта.

ПРИМЕРЫ

После общего описания вариантов осуществления следующие примеры представлены как конкретные варианты осуществления настоящего изобретения, чтобы продемонстрировать его практическое применение и преимущества. Следует понимать, что примеры представлены в качестве иллюстрации и не предназначены для ограничения описания или формулы изобретения каким-либо образом.

Пример 1. Введение антиоксиданта непосредственно перед удалением летучих веществ (за 20 минут до заданной степени превращения)

Полимеризацию с получением HIPS в периодическом режиме проводили, чтобы исследовать эффективность антиоксидантов согласно настоящему изобретению в отношении регулирования сшивания и сохранения упругих свойств каучуковой фазы. Полимеризацию с получением HIPS в периодическом режиме проводили согласно

композиции и условиям, которые представлены в Таблице 1. Чтобы лучше моделировать процесс получения в заводских условиях, собирали рециркулирующий материал (70% этилбензола и 30% стирольного мономера) и использовали в реакциях. Потенциальные замедлители сшивания/антиоксиданты предварительно растворяли в приблизительно 2 мл этилбензола и вводили в исходный материал до реакции или за 20 минут до заданной степени превращения (заданная степень превращения составляла 70%). После завершения реакции в периодическом режиме из полимера удаляли летучие вещества (чтобы удалить остаточные мономеры и другие летучие соединения) в течение 60 минут в вакуумной печи при температуре 225°C и давлении, составляющем менее чем 10 торр. Очищенный от летучих веществ конечный полимер затем направляли на измерения коэффициента вспучивания.

Таблица 1. Композиция и экспериментальные условия, используемые для проведения реакций получения HIPS в периодическом режиме в примерах 1-3

Тип продукта	HIPS из полистирола (PS) и полибутадиена (PB)
Тип смесителя	Однолопастный
Число оборотов в минуту	115
Вид инициатора	LUPEROX® PST-M75 (поставщик Arkema, Inc. (Кинг оф Праша, штат Пенсильвания, США))
Концентрация инициатора (ppm)	200
Профиль температуры (°C)	110 (30 мин), 130 (3 ч), 150 (до степени превращения >70%)
Концентрация каучука в исходном материале (мас.%)	5,57
Концентрация каучука в конечном твердом продукте (мас.%)	8,54
Тип каучука	BUNA® CB 550 (поставщик Arlenxeo USA, LLC (Питтсбург, штат Пенсильвания, США))
Концентрация минерального масла в исходном материале (мас.%)	1,8
Концентрация минерального масла в конечном твердом продукте (мас.%)	2,75
IRGANOX® 1076 (ppm)	0
Стеарат цинка (ppm)	1000
Условия удаления летучих веществ	225°C, 60 минут

Концентрация каучука в конечном полимере зависит от конечной степени превращения после полимеризация и удаления летучих веществ. Сшивание каучука в HIPS оценивали по вспучиванию гелевой фазы в толуоле. Гелевая фаза представляет собой смесь РВ с привитым PS, частично сшитого РВ и PS, окклюдированного в частицах каучука, что определяют после удаления матрицы PS путем солубилизации. Здесь коэффициент вспучивания использован в качестве косвенного измерения плотности сшивания каучука, т.е. чем выше коэффициент вспучивания, тем ниже плотность сшивания РВ.

Ниже в Таблице 2 представлены результаты экспериментов, осуществленных с применением 500 ppm антиоксиданта и 1000 ppm антиоксиданта (IRGANOX® 1520 от компании BASF USA (Флорхем Парк, штат Нью-Джерси, США), также указан под наименованием АО1 в данных примерах) по отношению к массе исходного материала, который вводили за 20 минут до заданной степени превращения.

Таблица 2. Результаты экспериментов примера 1 в периодическом режиме. Исследование образцов HIPS, полученных с введением антиоксиданта за 20 минут до заданной степени превращения (70%)

	Контрольный образец	500 ppm АО1	1000 ppm АО1
Mn (г/моль)	105086	102553	101987
Mw (г/моль)	230577	217383	212541
Mz (г/моль)	381995	348004	340093
Полидисперсность	2,2	2,1	2,1
Коэффициент вспучивания (%)	12,35	18,56	19,35
RPS* (мкм)	5,54	5,46	5,92
Диапазон RPS	1,79	1,56	1,67

*RPS означает размер частиц каучука, измеренный методом лазерной дифракции

По сравнению с реакцией основного материала без применения антиоксиданта, присутствие 500 ppm и 1000 ppm антиоксиданта по отношению к массе исходного материала обеспечивало увеличение коэффициентов вспучивания (степени сшивания частиц каучука HIPS). В меньших концентрациях (например, 500 ppm) АО1 увеличивает коэффициент вспучивания на 6-7 единиц. Молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение, по-видимому, не изменяются, о чем свидетельствуют значения полидисперсности и Mw. Среднемассовая молекулярная масса (Mn), среднечисленная молекулярная масса (Mw), и Z-средняя молекулярная масса (Mz) были определены методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ). Результаты гельпроникающей

хроматографии подтвердили, что молекулярные массы полистирольной фазы от экспериментов с антиоксидантом соответствовали реакции основного материала.

Пример 2. Введение антиоксиданта в исходную смесь для полимеризации

Эксперименты продемонстрировали эффективность АО1 при его введении на более поздней стадии полимеризации. Однако, как отмечено выше в настоящем документе, было бы более предпочтительным и экономичным введение замедлителя преждевременной полимеризации в исходную смесь для полимеризации. Аналогичные примеру 1 реакции/эксперименты с HIPS в периодическом режиме (с применением композиции Таблицы 1) были проведены для исследования эффективности введения антиоксиданта в исходную смесь для полимеризации. Снова коэффициент вспучивания определяли и использовали в качестве косвенного измерения плотности сшивания каучука. В Таблице 3 представлены аналитические результаты реакций с введением АО1 в исходную смесь для полимеризации.

Таблица 3. Результаты экспериментов примера 2 в периодическом режиме. Исследование образцов HIPS, полученных при введении антиоксиданта в исходную смесь для полимеризации

	Контрольный образец	500 ppm АО1	1000 ppm АО1
Мп (г/моль)	105086	99477	93471
Mw (г/моль)	230577	216437	206245
Mz (г/моль)	381995	355401	339503
Полидисперсность	2,2	2,2	2,2
Коэффициент вспучивания (%)	12,35	15,82	17,11
RPS* (мкм)	5,54	6,25	---
Диапазон RPS	1,79	2,015	---

*RPS означает размер частиц каучука, измеренный методом лазерной дифракции

На основании результатов Таблицы 3 можно сделать вывод, что эффективность добавки остается постоянной, независимо от введения добавки в конце или в начале полимеризации. Снова время введения, по-видимому, не влияет на полидисперсность и молекулярные массы. По сравнению с контрольным материалом (без применения химического замедлителя), образцы HIPS, полученные с введением АО1 в исходную смесь для полимеризации, имеют очевидные характеристики замедления сшивания.

Пример 3. Показатели цвета и загрязнения при рециркуляции образцов HIPS, полученных с введением АО1 и стеарата цинка

Как отмечено выше в настоящем документе, в технике известно, что добавление стеарата цинка в качестве смазки для пресс-форм изменяет цвет получаемого в результате HIPS, что может оказаться нежелательным для определенных применений конечного пользователя. Кроме того, как отмечено выше в настоящем документе, определенные вводимые для улучшения ESCR вещества (например, полиизобутилен (PIB)) могут быть потеряны в чрезмерных количествах (например, от 10 до 15%) на участке удаления летучих веществ, что является нежелательным. Были проведены эксперименты для исследования возможного влияния введения добавок описанного в настоящем документе антиоксиданта в качестве замедлителя преждевременной полимеризации во время полимеризации HIPS и определения степени возможного загрязнения при рециркуляции. В проведенных экспериментах антиоксидант вводили за 20 минут до заданной степени превращения (заданная степень превращения составляла 70%) или в исходный материал, как описано ниже в настоящем документе. В Таблице 4 представлены некоторые результаты указанных экспериментов.

Таблица 4. Результаты экспериментов примера 3 в периодическом режиме. Показатели цвета образцов HIPS, полученных с введением антиоксиданта

Эксперимент	Стеарат Zn (ppm)	Концентрация (ppm)	Коэффициент вспучивания (%)	Y_{id}
Контрольный образец	0	---	12,35	-2,12
Контрольный образец	1000	---	----	5,79
Введение АО1 в конечный материал	1000	250	18,48	2,57
Введение АО1 в исходный материал	1000	500	17,11	4,56

* Y_{id} означает коэффициент желтизны, полученный с применением оборудования для изменения цвета Hunter Lab от Hunter Associates Laboratory (Рестон, штат Виргиния, США).

Представленные в Таблице 4 результаты лабораторных экспериментов в периодическом режиме демонстрируют низкие значения коэффициента желтизны (Y_{id}) и одновременно показывают, что добавление стеарата цинка увеличивает Y_{id} образцов при отсутствии или в присутствии антиоксиданта. Добавление антиоксиданта согласно настоящему изобретению уменьшает Y_{id} полученных образцов HIPS по сравнению с Y_{id} образцов HIPS, полученных при отсутствии антиоксиданта.

Чтобы исследовать возможные потери АО1 на стадии удаления летучих веществ под действием вакуума, были собраны и проанализированы рециркулирующие летучие

вещества после удаления. Анализ методом газовой хроматографии не обнаружил никаких следов в рециркулирующих продуктах, то свидетельствует о том, что АО1 оставался в полимерном образце.

Пример 4. Исследования на лабораторной экспериментальной установке

Для дополнительного подтверждения результата, для образцов, полученных посредством лабораторных реакций в периодическом режиме, лабораторные экспериментальные исследования были осуществлены с применением лабораторной опытной установки. На Фиг. 3 схематически представлена производящая полистирол (PS) лабораторная опытная установка II. Опытная установка II содержала баллоны 10А и 10В для исходного материала (исходный материал содержал стирольный мономер, каучук, этилбензол в качестве растворителя, радикальный инициатор), с которыми находились в соединении с возможностью переноса текучей среды подающие исходный материал трубопроводы 15А и 15В и трехходовой клапан 20, обеспечивающие трубопровод 25 исходного материала, который перекачивали через насос 30 и трубопровод 35 в предварительный нагреватель 40. Предварительный нагреватель 40 повышал температуру исходного материала до температуры полимеризации. Нагретую исходную смесь вводили через трубопровод 45 в реактор 50 полимеризации. Содержимое реактора 50 полимеризации перемешивали, используя смеситель 55. Продукт полимеризации выгружали из реактора 50 полимеризации через выпускной трубопровод 60 реактора полимеризации, причем скорость потока регулировали посредством клапана 65, и перекачивали через насос 90, трубопровод 95, переходный трубопровод 100, трубопровод 110, предварительный нагреватель 115 и трубопровод 120 в установку 125 для удаления летучих веществ. Место введения или трубопровод 70 использовали для добавления антиоксиданта через клапан 75 в продукт полимеризации в трубопроводе 60, получая, таким образом, содержащий добавку продукт полимеризации в трубопроводе 85. Клапан 101А в пробоотборной точке 1 использовали для втягивания образца из переходного трубопровода 100 в пробоотборный трубопровод 105А. Клапан 101В в пробоотборной точке 2 использовали для втягивания образца из переходного трубопровода 100 в пробоотборный трубопровод 105В. Вакуумный насос 165 использовали для поддержания вакуума в установке 125 для удаления летучих веществ. Конденсатор 155 служил для конденсации газа, выделяющегося из установки 125 для удаления летучих веществ через выпускной газопровод 150, и полученный конденсат направляли на рециркуляцию 180 конденсатора через конденсатопровод 175. Газ, выходящий из конденсатора 155, направляли через газопровод 160 и насос 165 в выпускной газопровод 170. Полистирольный продукт выгружали из установки 125 для удаления летучих веществ

через выпускной трубопровод 130 продукта установки для удаления летучих веществ и насос 135 установки для удаления летучих веществ и направляли в резервуар 145 для хранения PS через продуктопровод 140 PS.

В указанных экспериментах реакции для получения HIPS осуществляли с применением производящей PS лабораторной опытной установки, чтобы определить эффективность АО1 в качестве замедлителя преждевременной полимеризации в условиях полимеризации, аналогичных условиям в типичной промышленной установке (технологические условия предусматривали температуры от 100 до 250°C и давления от 0,1 до 100 фунт/кв. дюйм (от 0,7 до 689,5 кПа)). В ходе указанных экспериментов 1000 ppm АО1 вводили в месте введения 70 (см. Фиг. 3) после реакции полимеризации, и процесс осуществляли в условиях, представленных ниже в Таблице 5.

Таблица 5. Результаты примера 4 с применением лабораторной опытной установки

	Конечная обработка в лабораторной печи*		Образцы, полученные на лабораторной опытной установке	
	Концентрация АО1 (ppm)		Концентрация АО1 (ppm)	
	0	1000	0	1000
Коэффициент вспучивания (%)	10,59	17,54	10,93	13,33
Содержание геля (%)	27,15	15,91	24,42	20,43

*Образцы отбирали из переходного трубопровода (100 на фиг. 3) не в месте отбора проб (101В на фиг. 3) после конечной обработки в лабораторной печи.

Из аналитических результатов видно, что АО1 эффективно уменьшал степень сшивания каучуковой фазы в исследованиях на лабораторной установке (в непрерывном процессе), поскольку конечные значения коэффициента вспучивания образцов HIPS увеличивались от 10,9% до 13,3%.

Пример 5. Промышленные испытания

Выполняли ряд промышленных испытаний, чтобы определить, воспроизводится ли увеличение коэффициента вспучивания каучуковой фазы в промышленном масштабе. Результаты промышленных испытаний показали, что АО1 увеличивает значения коэффициента вспучивания приблизительно на 15% при самой высокой тестируемой концентрации АО1 (400 ppm). Как отмечено в настоящем документе, поскольку коэффициент вспучивания является показателем упругих характеристик каучуковой фазы, повышенным значениям коэффициента вспучивания должны соответствовать

улучшенные свойства ударной прочности. Измеряли ударную прочность по Изоду, определяемую согласно стандарту ASTM D256, и в Таблице 6 представлены значения коэффициента вспучивания и ударной прочности по Изоду образцов HIPS, исследованных в указанных промышленных испытаниях.

Таблица 6. Результаты определения коэффициента вспучивания и ударной прочности в промышленных испытаниях примера 5

AO1 (ppm)	Коэффициент вспучивания (%)	Прочность по Изоду (фунт-фунт/дюйм (Дж/м))
0	9,9	2,0 (106,7)
100	10,7	2,1 (112,0)
200	10,8	2,0 (106,7)
300	11,4	2,2 (117,4)
400	11,5	2,3 (122,7)

Чтобы дополнительно исследовать влияние введения добавки AO1 в качестве замедлителя преждевременной полимеризации в процессе полимеризации на цвет конечного материала, значения коэффициента желтизны (Y_{id}) и значения (b) желто-синего цвета определяли с помощью колориметра Hunter Lab для нескольких образцов HIPS, исследованных в указанных промышленных испытаниях.

Таблица 7. Результаты определения цвета в промышленных испытаниях примера 5

AO1 (ppm)	Y_{id}	b
0	-2,7	-0,8
100	-2,3	-0,6
200	-1,9	-0,4
300	-2,9	-0,9
400	-1,3	0,1

Как показывают данные в Таблице 7, значения коэффициента желтизны (Y_{id}) проявляли тенденцию к увеличению при использовании AO1 в течение промышленных испытаний, причем значения Y_{id} оставались на приемлемых уровнях.

Хотя представлены и описаны разнообразные варианты осуществления, их модификации могут быть произведены специалистом в данной области техники не выходя за рамки идеи и описания настоящего изобретения. Варианты осуществления, описанные в настоящем документе, представляют собой лишь примеры и не являются ограничивающими. Многочисленные вариации и модификации объекта, раскрытого в настоящем документе, являются возможными и находятся в пределах объема настоящего

изобретения. Когда численные диапазоны или ограничения заданы определенным образом, такие определенные диапазоны или ограничения следует понимать как включающие итерационные диапазоны или ограничения аналогичной величины, находящиеся в пределах заданных определенным образом диапазонов или ограничений (например, диапазон «от приблизительно 1 до приблизительно 10» включает 2, 3, 4 и т. д.; диапазон «более чем 0,10» включает 0,11, 0,12, 0,13 и т. д.). Например, когда раскрыт численный диапазон, имеющий нижний предел (R_L) и верхний предел (R_U), он включает любое число, находящееся в пределах данного диапазона. В частности, следующие числа конкретно раскрыты в пределах этого диапазона: $R = R_L + k \cdot (R_U - R_L)$, где k представляет собой переменную, представляющую собой от 1 процента до 100 процентов с однопроцентным приращением, т.е. k представляет собой 1 процент, 2 процента, 3 процента, 4 процента, 5 процентов, ... 50 процентов, 51 процент, 52 процента, ... , 95 процентов, 96 процентов, 97 процентов, 98 процентов, 99 процентов или 100 процентов. Кроме того, любой численный диапазон, определяемый двумя числами R , которые определены выше, также считается конкретно раскрытым. Применение термина «необязательно» в отношении любого элемента пункта формулы изобретения означает, что рассматриваемый элемент требуется или, в качестве альтернативы, не требуется. Предусмотрено, что обе альтернативы находятся в пределах объема данного пункта формулы изобретения. Применение более общих терминов, таких как «включать», «содержать», «иметь» и т. д., следует понимать как обеспечение основы для менее общих терминов, таких как «состоять из», «в основном состоять из», «практически состоять из» и т.д.

Соответственно, объем патентной защиты не ограничен описанием, которое приведено выше, но ограничен только формулой изобретения, которая приведена ниже, причем этот объем включает все эквиваленты объекта формулы изобретения. Каждый и любой пункт формулы изобретения включен в описание в качестве варианта осуществления настоящего изобретения. Таким образом, формула изобретения представляет собой продолжение описания и дополняет варианты осуществления настоящего изобретения. Обсуждение цитируемого документа не является признанием того, что он представляет собой предшествующий уровень техники настоящего изобретения, особенно документа, который может иметь дату публикации после даты приоритета настоящей заявки,. Описания всех патентов, патентных заявок и публикаций, цитированных в настоящем документе, настоящим включены в него посредством ссылки в такой степени, в которой они раскрывают примеры, процедурные или другие подробности, дополняющие информацию, которая приведена в настоящем документе.

Дополнительное описание

Конкретные варианты осуществления, которые раскрыты выше, являются лишь иллюстративными, поскольку настоящее изобретение может быть модифицировано и практически реализовано иными, но эквивалентными путями, очевидными для специалистов в данной области техники, использующих описание, приведенное в настоящем документе. Кроме того, нет никаких ограничений в отношении деталей конструкции или схемы, представленной в настоящем документе, кроме тех, которые описаны ниже в формуле изобретения. Таким образом, является очевидным, что конкретные иллюстративные варианты осуществления, описанные выше, могут быть изменены или модифицированы, причем все такие изменения рассматриваются в пределах объема и идеи настоящего изобретения. Альтернативные варианты осуществления, полученные в результате объединения, интеграции и/или исключения признаков одного или нескольких вариантов осуществления, также находятся в пределах объема настоящего изобретения. Хотя композиции и способы описаны в общих терминах, таких как «имеющие», «включающие», «содержащие» или «охватывающие» разнообразные компоненты или стадии, композиции и способы, они могут также «состоять в основном» или «состоять» из разнообразных компонентов и стадий. Применение термина «необязательно» в отношении любого элемента пункта формулы изобретения означает, что элемент требуется или, в качестве альтернативы, элемент не требуется, причем обе альтернативы находятся в пределах объема данного пункта формулы изобретения.

Представленные выше числа и диапазоны могут изменяться в некоторой степени. Когда описан численный диапазон, имеющий нижний предел и верхний предел, считаются раскрытыми, в частности, любые числа и любые включенные диапазоны, находящиеся в пределах данного диапазона. В частности, каждый раскрытый в настоящем документе диапазон значений (представленный в форме «от приблизительно а до приблизительно b» или в эквивалентной форме «приблизительно от а до b» или в эквивалентной форме «приблизительно a-b») следует понимать как представляющий все числа и диапазоны, охватываемые в пределах более широкого диапазона значений. Кроме того, термины в формуле изобретения имеют свои прямые обычные значения, если иное не указано определенно и четко патентообладателем. Кроме того, формы единственного числа при использовании в формуле изобретения определены в настоящем документе как означающие один или более чем один из элементов, которые они представляют. Если существует какое-либо противоречие в применении слова или термина в настоящем

описании и одном или нескольких патентных или других документах, следует принимать определения, которые согласуются с настоящим описанием.

Раскрытые в настоящем документе варианты осуществления включают:

А: способ, включающий эксплуатацию производящей ударопрочный полистирол (HIPS) реакционной системы, причем реакционная система HIPS содержит установку для удаления летучих веществ ниже по потоку относительно реактора полимеризации, в котором получают продукт HIPS; и введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ, причем антиоксидант содержит один или несколько ароматических антиоксидантов.

В: способ, включающий эксплуатацию производящей ударопрочный полистирол (HIPS) реакционной системы, причем реакционная система HIPS содержит установку для удаления летучих веществ ниже по потоку относительно реактора полимеризации; и введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ, причем антиоксидант присутствует в расплавленном полимере и/или исходной смеси для полимеризации перед установкой для удаления летучих веществ в концентрации, находящейся в диапазоне от приблизительно 1 ppm до приблизительно 10000 ppm, от приблизительно 50 ppm до приблизительно 10000 ppm, от приблизительно 50 ppm до приблизительно 1000 ppm, от приблизительно 100 ppm до приблизительно 1000 ppm или от приблизительно 300 ppm до приблизительно 1000 ppm по массе.

С: ударопрочный полистирольный (HIPS) продукт, полученный посредством эксплуатации реакционной системы HIPS для получения продукта HIPS, причем реакционная система HIPS содержит установку для удаления летучих веществ ниже по потоку относительно реактора полимеризации, эксплуатация реакционной системы HIPS для получения продукта HIPS включает введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ, и при этом антиоксидант содержит один или несколько ароматических антиоксидантов.

Каждый из вариантов осуществления А, В и С может иметь один или более из следующих дополнительных элементов. Элемент 1, в котором антиоксидант содержит по меньшей мере одну тиольную группу, по меньшей мере одну крезольную группу или их комбинацию. Элемент 2, в котором антиоксидант содержит по меньшей мере две тиольные группы. Элемент 3, в котором антиоксидант содержит по меньшей мере одну алкилтиометильную группу. Элемент 4, в котором алкилтиометильная группа содержит октилтиометильные группы, додецилтиометильные группы или их комбинации. Элемент 5, в котором антиоксидант содержит по меньшей мере две алкилтиометильные группы. Элемент 6, в котором антиоксидант содержит 2-метил-4,6-бис(октилтиометил)фенол, 2-

метил-4,6-бис(додецилтиометил)фенол или их комбинацию. Элемент 7, в котором антиоксидант имеет растворимость в этилбензоле, которая больше или равна приблизительно 30% (по массе), 40% (по массе) или 50% (по массе). Элемент 8, в котором антиоксидант имеет низкую летучесть, о чем свидетельствует давление пара при 25°C, которое составляет менее чем или равно приблизительно $4 \cdot 10^{-5}$ Па, $3 \cdot 10^{-5}$ Па или $2 \cdot 10^{-5}$ Па. Элемент 9, в котором введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ дополнительно включает введение антиоксиданта в реактор полимеризации и/или введение антиоксиданта в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации. Элемент 10, включающий введение антиоксиданта в реактор полимеризации, причем введение антиоксиданта в реактор полимеризации дополнительно включает введение антиоксиданта в исходную смесь для реактора полимеризации. Элемент 11, включающий введение антиоксиданта в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации, причем введение антиоксиданта в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации дополнительно включает введение антиоксиданта в расплавленный полимерный исходный материал непосредственно перед введением расплавленного полимерного исходного материала в установку для удаления летучих веществ. Элемент 12, который дополнительно включает, и/или в котором удаление летучих веществ включает удаление летучих веществ в течение периода времени в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 60, в качестве альтернативы, от приблизительно 40 до приблизительно 60 или, в качестве альтернативы, от приблизительно 50 до приблизительно 60 минут при температуре в диапазоне приблизительно от 200°C до 225°C, в качестве альтернативы, от приблизительно 215°C до приблизительно 225°C или, в качестве альтернативы, от приблизительно 220°C до приблизительно 225°C. Элемент 13, в котором концентрация антиоксиданта перед установкой для удаления летучих веществ находится в диапазоне от приблизительно 1 ppm до 1% (по массе). Элемент 14, в котором концентрация антиоксиданта в расплавленном полимере перед установкой для удаления летучих веществ находится в диапазоне от приблизительно 50 ppm до приблизительно 1000 ppm, от приблизительно 100 ppm до приблизительно 1000 ppm или от приблизительно 300 ppm до приблизительно 1000 ppm по массе. Элемент 15, в котором продукт HIPS имеет коэффициент вспучивания после удаления летучих веществ, который на по меньшей мере от приблизительно 1% до приблизительно 50%, от 1% до приблизительно 40%, от 1% до приблизительно 30%, от 5% до приблизительно 50% или от 10% до приблизительно 50% больше, чем коэффициент вспучивания продукта HIPS, полученного практически таким же образом при отсутствии

антиоксиданта. Элемент 16, в котором удаление летучих веществ включает удаление летучих веществ в течение периода времени в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 60, в качестве альтернативы, от приблизительно 40 до приблизительно 60 или, в качестве альтернативы, от приблизительно 50 до приблизительно 60 минут при температуре в диапазоне приблизительно от 200°C до 225°C, в качестве альтернативы, от приблизительно 215°C до приблизительно 225°C или, в качестве альтернативы, от приблизительно 220°C до приблизительно 225°C. Элемент 17, в котором коэффициент вспучивания продукта HIPS на по меньшей мере приблизительно от 1 до 10, 2 до 10, от 3 до 10, от 4 до 10 или от 5 до 10 больше, чем для продукта HIPS, полученного практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Элемент 18, в котором продукт HIPS имеет по меньшей мере такое же низкое окрашивание после удаления летучих веществ, как продукт HIPS, полученный практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Элемент 19, в котором по меньшей мере низкое окрашивание показывает значение коэффициента желтизны (Y_{id}), которое меньше или равно соответствующему значению продукта HIPS, полученного практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта. Элемент 20, в котором крезольная группа выбрана из о-крезольных групп. Элемент 21, в котором антиоксидант вводят за 30, 25, 20, 15 или 10 минут до заданной степени превращения. Элемент 22, в котором заданная степень превращения больше или равна приблизительно 40, 50, 60 или 70% (здесь степень превращения определена как общая масса полимера, деленная на общую массу стирольного мономерного исходного материала).

Хотя были представлены и описаны предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, их модификации могут быть произведены специалистом в данной области техники, не выходя за рамки описания настоящего документа. Варианты осуществления, описанные в настоящем документе, представляют собой исключительно примеры, которые не являются ограничивающими. Многочисленные вариации и модификации настоящего изобретения, описанные в настоящем документе, являются возможными и находятся в пределах объема настоящего изобретения.

Другие многочисленные модификации, эквиваленты и альтернативы будут очевидны для специалистов в данной области техники после ознакомления с приведенным выше описанием. Предусмотрено, что приведенную ниже формулу изобретения следует истолковывать как охватывающую все такие модификации, эквиваленты и альтернативы, насколько это применимо. Соответственно, объем патентной охраны не ограничен приведенным выше описанием, но ограничен исключительно приведенной ниже формулой изобретения, причем этот объем включает

все эквиваленты объекта формулы изобретения. Каждый и любой пункт формулы изобретения включен в описание в качестве варианта осуществления настоящего изобретения. Таким образом, формула изобретения представляет собой продолжение описания и дополнение подробного описания настоящего изобретения. Описания всех патентов, патентных заявок и публикаций, цитируемых в настоящем документе, включены в него путем ссылки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ, включающий:

эксплуатацию реакционной системы, производящей ударопрочный полистирол (HIPS), причем реакционная система HIPS включает установку для удаления летучих веществ ниже по потоку относительно реактора полимеризации, и из нее получают продукт HIPS; и

введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ, причем антиоксидант содержит один или несколько ароматических антиоксидантов.

2. Способ по п. 1, в котором антиоксидант содержит по меньшей мере одну тиольную группу, по меньшей мере одну крезольную группу или их комбинацию.

3. Способ по п. 1, в котором антиоксидант содержит по меньшей мере одну алкилтиометильную группу или по меньшей мере две алкилтиометильные группы.

4. Способ по п. 3, в котором алкилтиометильная группа содержит октилтиометильные группы, додецилтиометильные группы или их комбинации.

5. Способ по п. 3, в котором антиоксидант содержит 2-метил-4,6-бис(октилтиометил)фенол, 2-метил-4,6-бис(додецилтиометил)фенол или их комбинации.

6. Способ по п. 1, в котором антиоксидант имеет растворимость в этилбензоле, которая больше или равна приблизительно 30% (по массе).

7. Способ по п. 1, в котором введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ дополнительно включает введение антиоксиданта в реактор полимеризации и/или введение антиоксиданта в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации.

8. Способ по п. 1, дополнительно включающий удаление летучих веществ в течение периода времени в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 60 минут при температуре в диапазоне приблизительно от 200°C до 225°C.

9. Способ по п. 1, в котором концентрация антиоксиданта перед установкой для удаления летучих веществ находится в диапазоне от приблизительно 1 ppm до 1% (по массе).

10. Способ по п. 1, в котором коэффициент вспучивания продукта HIPS больше на по меньшей мере приблизительно от 1 до 10, чем продукт HIPS, полученный практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта.

11. Способ по п. 1, в котором продукт HIPS имеет по меньшей мере такое же низкое окрашивание после удаления летучих веществ, как продукт HIPS, полученный практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта.

12. Продукт ударопрочного полистирола (HIPS), полученный путем эксплуатации реакционной системы HIPS для получения продукта HIPS, причем реакционная система HIPS включает установку для удаления летучих веществ ниже по потоку относительно реактора полимеризации, причем эксплуатация реакционной системы HIPS для получения продукта HIPS включает введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ, и при этом антиоксидант содержит один или более ароматических антиоксидантов.

13. Продукт HIPS по п. 12, в котором антиоксидант содержит по меньшей мере одну тиольную группу, по меньшей мере одну крезольную группу или их комбинацию.

14. Продукт HIPS по п. 12, в котором антиоксидант содержит по меньшей мере две тиольные группы.

15. Продукт HIPS по п. 12, в котором антиоксидант содержит по меньшей мере одну алкилтиометильную группу или по меньшей мере две алкилтиометильные группы.

16. Продукт HIPS по п. 15, в котором алкилтиометильная группа содержит октилтиометильные группы, додецилтиометильные группы или их комбинации.

17. Продукт HIPS по п. 15, в котором антиоксидант содержит 2-метил-4,6-бис(октилтиометил)фенол, 2-метил-4,6-бис(додецилтиометил)фенол или их комбинацию.

18. Продукт HIPS по п. 12, в котором антиоксидант имеет растворимость в этилбензоле, которая больше или равна приблизительно 30% (по массе).

19. Продукт HIPS по п. 12, в котором введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ дополнительно включает введение антиоксиданта в реактор полимеризации и/или введение антиоксиданта в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации.

20. Продукт HIPS по п. 12 дополнительно включающий удаление летучих веществ в течение периода времени в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 60 минут при температуре в диапазоне приблизительно от 200°C до 225°C.

21. Продукт HIPS по п. 12, в котором концентрация антиоксиданта перед установкой для удаления летучих веществ находится в диапазоне от приблизительно 1 ppm до 1% (по массе).

22. Продукт HIPS по п. 12, имеющий коэффициент вспучивания, который больше на по меньшей мере приблизительно от 1 до 10, чем продукт HIPS, полученный практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта.

23. Продукт HIPS по п. 12, в котором продукт HIPS имеет по меньшей мере такое же низкое окрашивание после удаления летучих веществ, как продукт HIPS, полученный практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта.

24. Способ включающий:

эксплуатацию реакционной системы, производящей ударопрочный полистирол (HIPS), причем реакционная система HIPS содержит установку для удаления летучих веществ ниже по потоку относительно реактора полимеризации; и

введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ, причем антиоксидант присутствует в расплавленном полимере и/или в исходной смеси для полимеризации перед установкой для удаления летучих веществ в концентрации в диапазоне от приблизительно 1 ppm до приблизительно 10000 ppm по массе.

25. Способ по п. 24, в котором антиоксидант содержит по меньшей мере одну тиольную группу, по меньшей мере одну крезольную группу или их комбинацию.

26. Способ по п. 24, в котором антиоксидант содержит по меньшей мере одну алкилтиометильную группу или по меньшей мере две алкилтиометильные группы.

27. Способ по п. 26, в котором алкилтиометильная группа содержит октилтиометильные группы, додецилтиометильные группы или их комбинации.

28. Способ по п. 26, в котором антиоксидант содержит 2-метил-4,6-бис(октилтиометил)фенол, 2-метил-4,6-бис(додецилтиометил)фенол или их комбинацию.

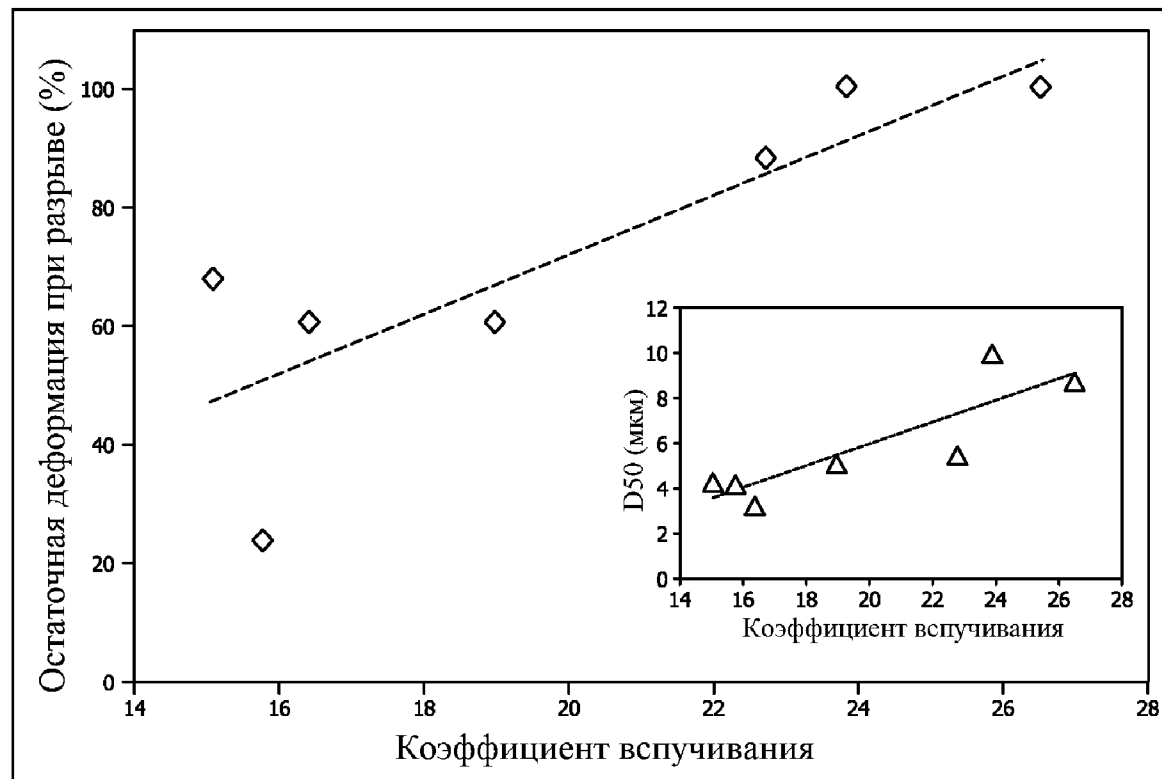
29. Способ по п. 24, в котором антиоксидант имеет растворимость в этилбензоле, которая больше или равна приблизительно 30% (по массе).

30. Способ по п. 24, в котором введение антиоксиданта в реакционную систему HIPS перед установкой для удаления летучих веществ дополнительно включает введение антиоксиданта в реактор полимеризации и/или введение антиоксиданта в расплавленный полимер ниже по потоку относительно реактора полимеризации.

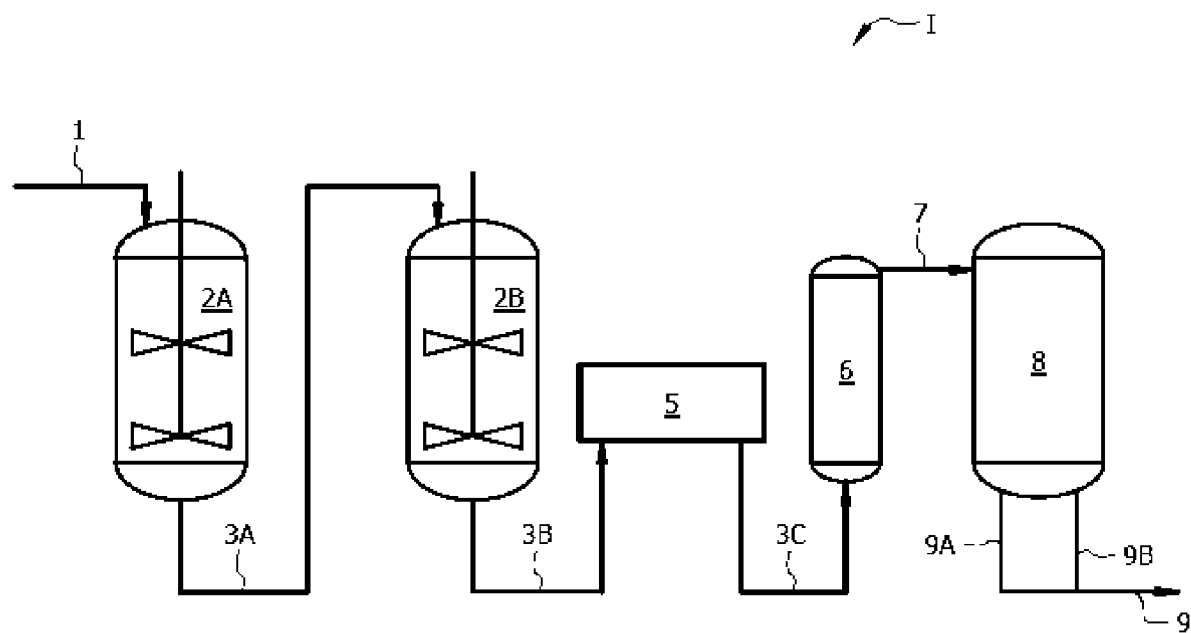
31. Способ по п. 24 дополнительно включающий удаление летучих веществ в течение периода времени в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 60 минут при температуре в диапазоне приблизительно от 200°C до 225°C.

32. Способ по п. 24, в котором коэффициент вспучивания продукта HIPS больше на по меньшей мере приблизительно от 1 до 10, чем продукт HIPS, полученный практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта.

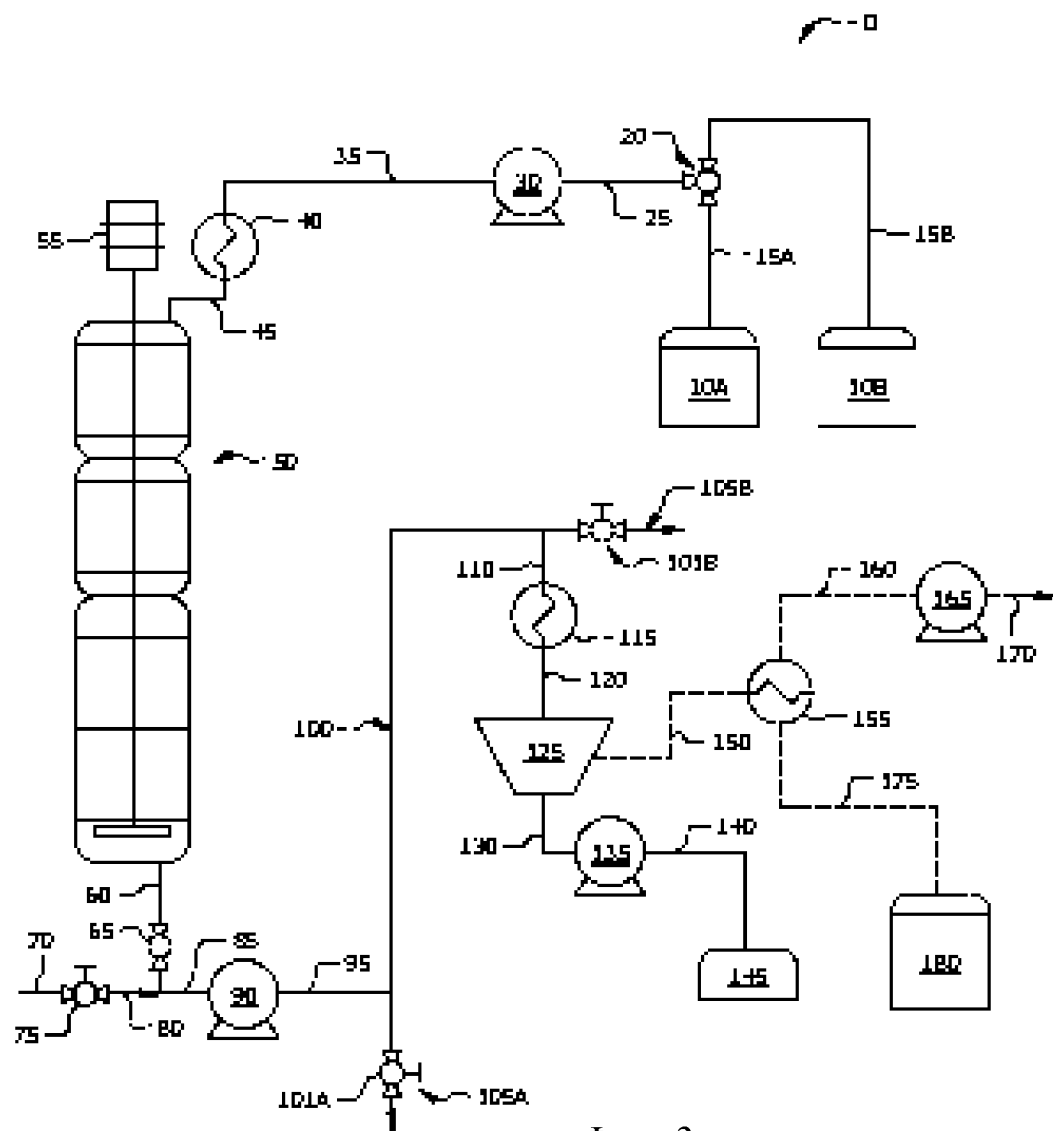
33. Способ по п. 24, в котором продукт HIPS имеет по меньшей мере такое же низкое окрашивание после удаления летучих веществ, как продукт HIPS, полученный практически таким же образом при отсутствии антиоксиданта.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3