



(12) PATENT

(19) NO

(11) 337551

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

C08F 279/04 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

C08F 257/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20006132	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2000.12.01	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2000.12.01	(30)	Prioritet	1999.12.03, IT, MI99A002535
(41)	Alm.tilgj	2001.06.05			
(45)	Meddelt	2016.05.09			
(73)	Innehaver	Enichem SpA, Piazza Boldrini, 1, I-20097 San Donato Milanese, IT-, Italia			
(72)	Oppfinner	Aldo Longo, Mantova, IT-, Italia			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Massekontinuerlig fremgangsmåte for fremstilling av vinylaromatiske polymerer			
(56)	Anførte publikasjoner	EP 400479 A EP 471550 A			
(57)	Sammendrag				

Massekontinuerlig fremgangsmåte for fremstilling av vinyl- aromatiske polymerer, omfattende tilførsel av en reaksjons- blanding inneholdende minst en vinylaromatisk monomer til minst en rørreaktor av PFR typen og med drift derav med et resirkuleringsforhold som er mindre enn 4 med hensyn til resirkulerings-strømningshastigheten/tilførsels-strømnings- hastigheten.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en massekontinuerlig fremgangsmåte for fremstilling av vinylaromatiske polymerer som eventuelt inneholder et etylenisk umettet nitril.

5 Mere spesielt vedrører den foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for fremstilling av kopolymerer basert på α -metylstyren og akrylonitril (α -SAN).

I massekontinuerlige prosesser for fremstilling av vinylaromatiske polymerer, som polystyren (PS), SAN (styren-akrylonitril-kopolymerer), α -SAN, anvendes to
10 typer av reaktorer: PFR (Plug Flow Reactor) eller CFSTR (Continuous Flow Stirred Tank Reactor).

PFR refererer til en eller flere i alt vesentlig sylindriske reaksjonsbeholdere i serie, hvor blandingen av monomerer går inn i den første reaksjonsbeholder med en
15 omdanning som er praktisk talt lik null ($< 5-10\%$), den omdannes langs reaktoren og, om tilstede, i etterfølgende reaktorer, og utføres deretter med ønsket omdanning, generelt 60-80%. Prosesser som benytter denne teknologitype er for eksempel beskrevet i US patenter 2.769.804, 2.989.517 og 4.328.186 eller i europeisk patent 752.268.

20 CFSTR er reaktorer med homogen blanding hvor reaksjonsblandingssammensetningen er den samme i ethvert punkt i reaktoren og hvor omdanningen ved utløpet er lik den som er innvendig. Prosesser som benytter denne type teknologi er for eksempel beskrevet i US patenter 2.769.804 og
25 3.954.722 eller i tyske patenter 2.809.180 og 3.626.319.

Bruk av PFR eller CFSTR reaktorer i polymeriseringen av vinylaromatiske polymerer har både fordeler og mangler. Fordelene med PFR reaktoren kan for eksempel oppsummeres i prosesstabilitet, også under geleffektforhold,
30 muligheten til å definere en optimal termisk profil ved å variere temperaturen langs reaktoren, og muligheten til å bruke opp initiatoren inne i reaktoren, med således unngåelse av nedbrytningsproblemer av polymeren i den påfølgende strippefase av monomerene og residual-løsningsmidler ved en høy temperatur.

35 Manglene med PFR reaktorer består på den annen side hovedsakelig av den omfattende molekylvektsfordeling til den dannede vinylaromatiske polymer, den høye dannelse av oligomerer av fenyltetralintypen som skyldes den ufordelaktige reaksjonsselektivitet og sammensetnings-heterogenitet for ikke-"azeotropiske"

SAN og α -SAN kopolymerer.

Ufordelaktighetene med PFR reaktoren kan overvinnes med bruk av CFSTR reaktorer som tillater produksjon av vinylaromatiske polymerer med en snever molekylvekts-fordeling, liten dannelse av oligomerer av fenyltetralintypen for omdanninger av monomerer høyere enn 50% og sammensetningshomogenitet for SAN og α -SAN kopolymerer.

CFSTR reaktorer har dessverre også forskjellige ufordelaktigheter som kan overvinnes med bruk av PFR reaktorer. De to reaktorer er derfor fullstendig komplementære til hverandre. Kombinasjon av en CFSTR reaktor og en PFR reaktor i en polymeriseringsprosess av vinylaromatiske polymerer har vist seg å ikke være særlig passende da summen av fordelene er negativt kompensert ved summen av ufordelaktighetene.

I denne situasjon vil det å finne en prosess for fremstilling av vinylaromatiske polymerer som tillater at fordelene til begge reaktortyper utnyttes uten at man utsettes for ufordelaktighetene, være av en enorm industriell interesse. Søkeren har lyktes i å finne denne prosess.

Formålet med den foreliggende oppfinnelse vedrører derfor en massekontinuerlig fremgangsmåte for fremstilling av vinylaromatiske polymerer, som omfatter tilførsel av en reaksjonsblanding som består av minst en vinylaromatisk monomer og eventuelt et etylenisk umettet nitril til minst en rørreaktor av PFR typen og med drift av reaktoren med et resirkuleringsforhold, under henvisning til resirkulerings-strømningshastighet/tilførsels-strømningshastighet, på mindre enn 4, fra den siste til den første PFR.

Man har faktisk funnet at drift av en PFR med et lavt resirkuleringsforhold også tillater at fordelene til CFSTR reaktorer utnyttes. Det er derfor mulig, med fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen:

- i. å oppnå vinylaromatiske polymerer med god sammensetningshomogenitet og med en snever molekylvektsfordeling,
- ii. å oppnå fullstendig forbruk av initiatoren som forlater reaktoren,
- iii. å avvikle polymeriseringen med ekstremt nedsatt ustabilitet og med enkel kontroll under geleffektbetingelser,
- iv. å redusere dannelsen av oligomerer av fenyltetralin-typen for omdannelser på mere enn 50% av de utgående monomerer,

v. å optimalisere den termiske reaksjonsprofil.

Ifølge fremgangsmåten for den foreliggende oppfinnelse er det mulig å oppnå de
ønskede resultater med en enkel PFR reaktor med minst to
5 termostatreguleringssoner eller med flere PFR i serie med et resirkuleringsforhold
som er mindre enn 4 fra den siste til den første PFR.

En hvilken som helst vinylaromatisk monomer kan anvendes i forbindelse med
fremgangsmåten for den foreliggende oppfinnelse. Den tradisjonelle
10 vinylaromatiske monomer er styren men andre styrenmonomerer kan anvendes,
som har ett eller flere hydrogenatomer erstattet med C₁-C₄ alkyl- eller
arylradikaler, et halogenradikal eller nitroradikal som for eksempel metylstyren,
α-metylstyren, mono-, di-, tri-, tetra-, pentaklorstyren og de tilsvarende
α-metylstyrenene, styrenene alkylert i kjernen og de tilsvarende α-metyl-
15 styrenene slik som orto- og para-metylstyren, orto- og paraetylstyren, orto- og
para-metyl-α-metylstyren osv., enten alene eller blandet med hverandre og/eller
med styren.

Den vinylaromatiske monomer kan blandes med et etylenisk umettet nitril som
20 akrylonitril eller metakrylonitril, for eksempel i mengder fra 5 til 60 vekt% med
hensyn til den totale vekt av monomerer, eller, som et alternativ, til det etylenisk
umettede nitril eller, i tillegg til dette, blandet med andre etylenisk umettede
monomerer i slike mengder at den vinylaromatiske monomer er tilstede i en
konsentrasjon på mere enn 40 vekt%.

Eksempler på etylenisk umettede monomerer er alkyl- eller cykloalkylestere av
akryl- eller metakrylsyre hvor alkylgruppen eller cykloalkylgruppen henholdsvis
inneholder fra 1 til 4 karbonatomer og fra 4 til 10 karbonatomer som metyl-
akrylat, metylmetakrylat, etylakrylat, etylmetakrylat, butylmetakrylat,
30 cykloheksylmetakrylat, osv. Andre etylenisk umettede monomerer er etylen,
propylen, maleinanhydrid osv.

Et inert løsningsmiddel som virker som fortynningsmiddel tilsettes til blandingen
som skal polymeriseres i en mengde som er høyst 20% og foretrukket fra 5 til 15
35 vekt% med hensyn til blandingen som skal polymeriseres. Eksempler på
passende inerte løsningsmidler er aromatiske hydrokarboner, som etyl-
benzenketoner, estere og nitriler som er flytende ved polymeri-
seringstemperaturen. I tillegg til etylbenzen som nevnt i det foregående kan

5

10

15

20

30

35

I tilfellet med α -SAN gjennomføres polymeriserings-reaksjonen foretrukket ved

en temperatur som er mindre enn 120°C, med oppholdstider på mindre enn 5 timer, for å unngå en stor dannelse av oligomerer av fenyltetralintypen som reduserer sluttpolymerens termoresistensegenskaper. For å respektere denne temperaturgrensen og oppholdstid, og for å unngå å ha restinitiator i utløpet av rørreaktoren, er det tilrådelig å anvende polymeriseringsinitiatorer med halveringstider som er mindre enn 1 time ved 100°C og mindre enn 6 minutter ved 120°C.

En syntese i en rørreaktor med et resirkuleringsforhold fra 2 til 3, innen fastområdet mellom innløpet og utløpet av rørreaktoren på 40-60%, med en temperaturprofil som øker fra 85-100°C ved innløpet og 105-120°C ved utløpet, kan betraktes til å være optimalt.

Ved utløpet av rørreaktoren blir reaksjonsblandingen deretter underkastet konvensjonell behandling for å utvinne den dannede polymer. Denne behandling omfatter i alt vesentlig oppvarming av blandingen til en temperatur som er over 190°C og fjerning av løsningsmiddelet og ikke-reagerte monomerer ved avdamping under vakuum.

Et illustrerende eksempel er tilveiebrakt i det etterfølgende for å gi en bedre forståelse av den foreliggende oppfinnelse og utførelsesformen derav.

Eksempel 1

Et reaksjonsapparat anvendes som omfatter:

- en beholder med to innløp og et utløp, utstyrt med en ankerrører, hvor blandingen gjennomføres ved en temperatur fra 60 til 70°C mellom blandingen av monomerer, initiator og løsningsmiddel og den resirkulerte reaksjonsblanding som kommer fra rørreaktoren,
- en tannhjulspumpe anbrakt ved utløpet av blanderen som sender reaksjonsblandingen til polymeriseringsreaktoren,
- en 120 liter rørreaktor med ett innløp og to utløp, utstyrt med termostatregulerende rør med indre oljesirkulasjon, oppstilt i rader som er perpendikulære på reaktorens akse, og en rører med blader som er frie til å rotere i rommet mellom radene av rør. Denne reaktor er oppdelt i tre termostatreguleringssoner ved forskjellige temperaturer,
- en tannhjulspumpe som sender reaksjonsblandingen som kommer fra utløpet av rørreaktoren til strippesystemet under vakuum,
- et rør som forbinder et utløp av rørreaktoren med et innløp av blanderen.

Reaksjonsbetingelser:

Sammensetningen av tilførselsblandingen til blanderen: løsningsmiddel (cykloheksanon) 10% vekt/vekt, akrylonitril 27% vekt/vekt, α -metylstyren 63% vekt/vekt, 2,5-dimetyl-2,5-di(2-etylheksanoylperoksy)heksan 0,35% vekt/vekt.

Den termiske reaksjonsprofil i rørreaktoren: 1. sone (innløp) 96°C, 2. sone (mellomliggende) 103°C, 3. sone (utløp) 107°C.

Total oppholdstid i reaktoren (ved å anta blandetiden lik null da omdanningen i blanderen er neglisjerbar) er 4,3 timer.

Resirkuleringsforhold (strømningshastighet for blandingen som forlater rørreaktoren/strømningshastighet for blandingen av monomerer og løsningsmiddel i tilførselen til blanderen) er lik omtrent 3.

Polymerinnhold: innløpet i rørreaktor 38,6% faststoffer (som skyldes resirkulering), utløpet av rørreaktor 51% faststoffer.

Analyse av reaksjonsblandingen ved utløpet av rørreaktoren: oligomerer 0,444% vekt/vekt, residualinitiator 0,23% vekt/vekt med hensyn til tilførsel, polymerinnhold 51% vekt/vekt, akrylonitrilinnhold i polymeren 30,5% vekt/vekt, molekylvekt av polymeren $M_w = 98.500$ dalton.

Sammenligningseksempel 1

Det samme apparat, sammensetning av tilførselsblanding og oppholdstid som i eksempel 1 ble opprettholdt.

Den termiske reaksjonsprofil i rørreaktoren: 1. sone (innløp) 97°C, 2. sone (mellomliggende) 107°C, 3. sone (utløp) 107°C.

Resirkuleringsforhold (strømningshastighet for blandingen som forlater rørreaktoren/strømningshastighet for blandingen av monomerer og løsningsmiddel i tilførselen til blanderen) 6,0.

Polymerinnhold: innløpet i rørreaktor 42% faststoffer (som skyldes resirkulering), utløpet av rørreaktor 49% faststoffer.

Analyse av reaksjonsblandingen ved utløpet av rørreaktoren:

oligomerer 0,685% vekt/vekt, residualinitiator 1,9% vekt/vekt med hensyn til tilførselen, polymerinnhold 49% vekt/vekt, akrylonitrilinnhold i polymeren 30,5% vekt/vekt, molekylvekt av polymeren $M_w = 89.100$ dalton.

5

Sammenligningseksempel 2

En blanding med den samme sammensetning som tilførselsblandingen i eksempel 1 og med den samme oppholdstid som i eksempel 1, med en reaksjonstemperatur på 107°C ble innført kontinuerlig i en 2 liters blandereaktor utstyrt med en ankerrører med to turbiner og en termostatreguleringskappe med oljesirkulasjon.

10

Analyse av reaksjonsblandingen ved utløpet av blandereaktoren (CFSTR):

oligomerer 0,604% vekt/vekt, residualinitiator 2,6% vekt/vekt med hensyn til tilførselen, polymerinnhold 47% vekt/vekt, akrylonitrilinnhold i polymeren 30,5% vekt/vekt, molekylvekt av polymeren $M_w = 83.200$ dalton.

PATENTKRAV

1. Massekontinuerlig fremgangsmåte for fremstilling av vinylaromatiske polymerer, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter tilførsel av en reaksjonsblanding som består av minst en vinylaromatisk monomer og eventuelt et etylenisk umettet nitril til minst en rørreaktor av PFR typen og med drift av reaktoren med et resirkuleringsforhold, under henvisning til resirkuleringsstrømningshastighet/tilførsels-strømningshastighet, på mindre enn 4, fra den siste til den første PFR.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori flere PFR reaktorer er anbrakt i serie, med et resirkuleringsforhold på mindre enn 4 fra den siste til den første PFR.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, hvori den vinylaromatiske monomer anvendes i en blanding med et etylenisk umettet nitril i mengder fra 5 til 60 vekt% med hensyn til totalvekten av monomerene.
4. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de foregående krav, hvori reaksjonsblandingen består av α -metylstyren og akrylonitril og at rørreaktoren drives med et resirkuleringsforhold som er lik omtrent 3.