



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227293
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 2/06

(22) Přihlášeno 19 11 82
(21) [PV 8264-82]

(40) Zveřejněno 26 08 83

(45) Vydáno 15 06 86

(75)
Autor vynálezu

MATĚJÍČEK ALOIS ing. CSc., KAŠKA JIŘÍ ing. CSc.,
SEIDL JOSEF RNDr. CSc.,
MALINSKÝ JAROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob semikontinuální roztokové polymerace nebo kopolymerace nenasycených monomerů

1

Vynález se týká semikontinuálního technologického postupu při přípravě polymerů nebo kopolymerů roztokovou polymerací v rozpouštědle.

Příprava syntetických polymerních látek roztokovou polymerací monomerů obsahujících jednu dvojnou vazbu v přítomnosti radikálových iniciátorů, případně účinkem tepelné iniciace, je ve světě běžně známa, využívána a také v odborné literatuře popsána (např. Esser F.: Polymethakrylate, Hanser Verlag, München 1975; Kollinski F., Merk N. F.: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 14, Interscience Publ. New York 1964, str. 1045; Marek O., Tomka M.: Akrylové polymery, SNTL, Praha 1964). Vlastní technologické prověření příslušných procesů se však uvádí pouze zřídka. Určitou představu o technologickém vybavení při kontinuálním procesu je možno si do jisté míry udělat podle literatury patentové (např. japonské patenty č. 51 004 289 a 53 002 589).

I když o semikontinuálním postupu nejsou v literatuře zmínky, je možné z uvedených patentů usuzovat na jeho výhodu, spočívající v možnosti snadného odvodu polymerního tepla z reakční směsi. Další publikace (např. belg. pat. č. 845 524 a 857 104) se týkají problému tvorby nálepu na stěnách reaktoru i na míchadle v průběhu polymerace

2

a předkládají způsoby potlačující jejich vznik. Doporučují především vysoce leštěné povrchy reaktorů nebo úpravy povrchu různými chemickými prostředky, např. povlaky z organokřemičitých sloučenin. Nikde se však nevyskytují údaje o způsobu přivádění reakčních složek do reakční směsi a z toho vyplývající konstrukční úpravě polymeračního zařízení, což, jak bylo nyní zjištěno, má pro přípravu roztokových polymerů a kopolymerů velký význam.

Touto problematikou se zabývá předložený vynález, jehož předmětem je způsob semikontinuální roztokové polymerace nebo kopolymerace nenasycených monomerů účinkem radikálových iniciátorů nebo termickou polymerací v přítomnosti rozpouštědel, a případně modifikujících látek a pod inertní atmosférou při nebo pod teplotu varu reakční směsi s použitím zpětného toku směsi monomerů a rozpouštědel. Podstata vynálezu spočívá v tom, že reagující nebo i pomocné složky se přivádějí do míchaného reakčního prostředí pod hladinu reakční směsi, s výhodou do míst s maximální intenzitou míchání, přičemž před vstupem do tohoto prostředí se s výhodou ochladí a/nebo navzájem smísí. V případě, že polymerace se vede při teplotě varu reakční směsi, uvádí se pod hladinu reakční směsi do míst s ma-

ximální intenzitou míchání také zpětný tok směsi monomerů a rozpouštědel, který se s výhodou smísí před vstupem do reakčního prostředí s přiváděnými čerstvými monomery. Po skončení dávkování monomerů do reakční směsi se toutéž trasou dodává ještě zbytek použitého množství rozpouštědla.

Výhodnost popsaného postupu spočívá především v okamžité homogenizaci do reakční směsi přiváděných složek, čímž se zabrání rozstříkání monomerů po stěnách reaktoru a po míchadle a tím tvorbě nežádoucích povrchových nálepu. Reakce navíc probíhá v celém objemu reakční směsi a nikoli převážně jen při hladině, což se děje při v současné době obvyklém uvádění monomerů na hladinu směsi v reaktoru. Postupem podle vynálezu se rovněž lépe využívá teplosměnná plocha reaktoru a celkově se zlepšuje homogenita připravovaných polymerů.

U míchání reakční směsi v reaktoru jsou optimální několikastupňová míchadla se šikmými nebo šipovými lopatkami, mohou však být použita také míchadla jiného typu, např. kotvová, listová, vrtulová apod. Pro zvýšení mísicího účinku je vhodné opatřit vnitřní povrch reaktoru narážkami. Potrubí pro přívod složek může být chlazeno médiem procházejícím jeho pláštěm, což bývá obvykle chladicí voda nebo inertní plyn používaný k udržování inertní atmosféry v reaktoru (zejména dusíku). Je-li přívodní potrubí vedeno vně reaktoru a připojeno k němu přes přírubu, nemusí být chlazeno. Jednotlivé složky přiváděné k reaktoru zpravidla odděleně se s výhodou mohou před výtokem do reakční směsi navzájem smísit, což se děje ve směšovací sekci, na níž jsou všechna přívodní potrubí před vstupem do reaktoru napojena. Ústí přívodního potrubí uvnitř reaktoru musí být pak vyvedeno pod hladinu reakční směsi, a to do míst s maximální intenzitou míchání. Tato oblast se nalézá uvnitř objemu reakční směsi ve vzdálenosti 0,05- až 0,3násobku vnitřního průměru reaktoru od vnitřního povrchu reaktoru a závisí na typu použitého míchadla. V případě kotvového míchadla se tato vzdálenost pohybuje na spodní hranici uvedeného rozmezí, při použití míchadla vrtulového naopak v horní části rozmezí.

Příklad 1

Do reaktoru o objemu 60 l se naváží 8,6 kg n-butanolu a 8,8 kg technického xyleny. Směs se vyhřeje k teplotě varu, tj. na teplotu 116

až 120 °C, podle složení xyleny. Při této teplotě se uvádí pod hladinu vroucích rozpouštědel směs 7,35 kg styrenu, 8,26 kg butylakrylátu, 2,2 kg hydroxyethylmethakrylátu a 0,6 kg kyseliny akrylové spolu s 0,35 kg di-terc.butylperoxidu. Reakční směs se udržuje v mírném varu, přičemž kondenzát ze stupného chladiče se uvádí přes hydraulický uzávěr zpět pod hladinu reagující směsi. Míchadlo v reaktoru je kotvové a vyústění přívodu monomerů a kondenzátu je v mezeře mezi listem míchadla a stěnou reaktoru. Dávkování monomerů se provádí rychlostí 2,5 kg/hod. Po skončení dávkování se trasou monomerů dávkuje směs rozpouštědel sestávající z 0,5 kg n-butanolu a 0,5 kg technického xyleny. Reakční směs se udržuje další 4 hod. při bodu varu. Pak se produkt zfiltruje přes filtr s přepážkou s velikostí oka 30 μm.

Takto bylo provedeno 10 operací, aniž bylo potřeba reaktor čistit či vyměňovat filtrační přepážku. Při vedení polymerace, při které byly uváděny monomery na hladinu reakční směsi, bylo nutno po páté várce čistit reaktor jak rozpouštědlem, tak i mechanicky a po každé várce vyměňovat filtrační přepážku. Množství tím vzniklých ztrát polymeru dosahovalo 0,5 až 10 hmot., přepočteno na použité monomery.

Příklad 2

Do reaktoru o obsahu 60 l se navváží 9,9 kg technického benzínu a 2,5 kg toluenu, dále pak 4 kg 2-ethylhexylakrylátu, 1,5 kg butylmethakrylátu, 0,2 kg N-isobutoxymethylakrylamidu a 0,1 kg kyseliny akrylové. Směs se zahřeje na 65 °C a do reaktoru se začne dávkovat pod hladinu rozpouštědel a do místa největší intenzity míchání roztoku 0,04 kg azobisisobutyronitrilu, 5,5 kg 2-ethylhexylakrylátu, 2 kg butylmethakrylátu, 0,13 kg N-isobutoxymethylakrylamidu a 0,1 kg kyseliny akrylové rychlostí 1,5 kg/hod. Při tomto dávkování se udržuje teplota v reaktoru na 65 °C. Po skončení dávkování se reakční směs vyhřeje na 80 °C a do reaktoru se stejnou trasou jako pro monomery dávkuje 6,2 kg technického benzínu rychlostí 2 kg/hod. Po této době se reakční směs vyhřeje na 90 °C a udržuje se další 2 hod. Při filtraci produktu nebyly zachyceny žádné gelové částice, kdežto při postupu, kdy byla směs monomerů uváděna na hladinu reakční směsi, v reaktoru vzniklé gelové částice znemožňovaly běžnou filtraci.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob semikontinuální roztokové polymerace nebo kopolymerace nenasycených monomerů účinkem radikálových iniciátorů nebo termickou polymerací v přítomnosti rozpouštědel a případně modifikujících látek a pod inertní atmosférou při nebo pod teplotu varu reakční směsi s použitím zpětného toku směsi monomerů a rozpouštědel, vyznačující se tím, že reagující nebo i pomocné složky se přivádějí do míchaného reakčního prostředí pod hladinu reakční směsi, s výhodou do míst s maximální intenzitou míchání, přičemž před vstupem do tohoto prostředí se s výhodou ochladí a/nebo navzájem smísí.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že v případě polymerace vedené při bodu varu reakční směsi se zpětný tok vrací do reakčního prostředí pod hladinu reakční směsi do míst s maximální intenzitou míchání.

3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačující se tím, že zpětný tok směsi monomerů a rozpouštědel se s výhodou smísí před vstupem do reakčního prostředí s čerstvými monomery přiváděnými do reakční směsi.

4. Způsob podle bodů 1 a 3 vyznačující se tím, že po skončení dávkování monomerů do reakční směsi se toutéž trasou dodávákuje zbytek použitého množství rozpouštědla.