



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.08.75 (P. 182733)

Pierwszeństwo: 16.08.74 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 28.02.77

Opis patentowy opublikowano: 29.09.1979

Int. Cl.² C08F 12/08
C08F 2/02

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen
(Republika Federalna Niemiec)

**Sposób polimeryzacji związków winyloaromatycznych
i kopolimeryzacji ich z alkilowymi estrami i nitylami kwasu
akrylowego i/lub metakrylowego**

1

Przedmiotem wynalazku jest ciągły, trójstopniowy sposób polimeryzacji związków winyloaromatycznych oraz ich kopolimeryzacji z alkilowymi estrami lub nitylami kwasu akrylowego i/lub kwasu metakrylowego.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Am. Pn. nr 3 859 268 znana jest polimeryzacja w masie związków winyloaromatycznych jak np. styrenu, który jest przeprowadzony przez dwie strefy reakcyjne. Jednak sposób ten pomimo, iż jest najbardziej zbliżony do sposobu według wynalazku to warunki procesu i jego przebieg są całkowicie odmienne.

W przeciwieństwie do sposobu według wynalazku, w którym obie strefy reakcyjne są stale całkowicie napelnione mieszaniną reakcyjną, w sposobie według opisu pat. St. Zjedn. Am. nr 3859 268 pierwsza strefa reakcyjna napelniona jest mieszaniną reakcyjną tylko 10—100%, a druga strefa 15—75 %, to znaczy, że polimeryzacja przebiega stale w obecności fazy gazowej. Nieprzereagowane monomery są odciągane z fazy gazowej drugiej strefy reakcyjnej.

Natomiast w sposobie według wynalazku nie ma fazy gazowej, więc polimeryzacja może być prowadzona pod stałym nadciśnieniem w obu strefach reakcyjnych.

Monomery nieprzereagowane z drugiej strefy reakcyjnej są usuwane bezpośrednio z polimeryzowanego produktu przez zmniejszenie ciśnienia i mogą być w dużej mierze odzyskiwane i zwracane bez pośredniego oczyszczania. A ponadto sposobem według wynalazku osiąga się bardzo wysoką wydajność na jednostkę objętości i czasu.

2

W sposobie według wynalazku w pierwszym stadium monomer lub monomery wprowadza się pod nadciśnieniem w sposób ciągły do pierwszej strefy reakcyjnej, gdzie w temperaturach 80—170°C zachodzi polimeryzacja z przereagowaniem równym 5—40% wagowych.

W drugim stadium mieszaninę reagującą wprowadza się pod stałym ciśnieniem do drugiej strefy reakcyjnej, przystosowanej do przepływu stopów o dużej lepkości, i przetłacza przez tę strefę z natężeniem przepływu 1,1—5 razy większym od przepustowości własnej tej strefy. Polimeryzacja zachodzi w temperaturach 120—250°C z przereagowaniem równym 40—95%-wagowych, przy czym nadciśnienie panujące w pierwszej i w drugiej strefie jest tak dobrane aby monomer lub monomery znajdowały się w stanie ciekłym, a produkt mógł być odbierany w sposób ciągły przez rozprężanie ciśnienia.

W trzecim stadium nieprzereagowane monomery oddziela się przez odparowanie, przy czym ciśnienie jest tu tak dobrane aby monomer lub monomery odparowywały, natomiast produkt polimeryzacji odbiera się w postaci stopu.

Sposób według wynalazku nie wymaga stosowania rozpuszczalnika. Jest on szczególnie przydatny w przypadku procesów polimeryzacji, w których tworzą się stopy polimeru lub roztwory polimeru w monomerze, charakteryzujące się dużą lepkością.

Monomerami, które można polimeryzować sposobem według wynalazku bez użycia rozpuszczalnika są zwłaszcza związki winyloaromatyczne, takie jak styren, α -metylo-styren i winylotoluen, oraz alkilowe estry kwasu akrylo-

wego lub kwasu metakrylowego o 1—6 atomach węgla w grupie alkilowej (akrylan etylu, akrylan butylu, metakrylan metylu) a także ich mieszaniny. Jako dalsze komonomery można stosować przede wszystkim akrylonitryl i metakrylonitryl w ilościach do 50 %-wagowych w przeliczeniu na całą mieszaninę monomerów.

Korzystnie stosuje się tu związki winyloaromatyczne, zwłaszcza w mieszaninach z akrylonitrylem, metakrylonitrylem lub alkilowymi estrami kwasu akrylowego lub kwasu metakrylowego o 1—6 atomach węgla w grupie alkilowej, użytymi w ilości do 50 %-wagowych w przeliczeniu na całą mieszaninę. Szczególnie korzystna jest kopolimeryzacja styrenu i/lub α -metylostyrenu z akrylonitrylem, użytym w ilości 10—50 %-wagowych, a najkorzystniej 20—45 %-wagowych w przeliczeniu na całą mieszaninę.

Polimeryzację można inicjować termicznie lub przy użyciu inicjatorów rodnikowych. Korzystne jest inicjowanie termiczne, jeśli tylko monomery ulegają polimeryzacji termicznej.

Przez zmianę warunków przepływu, czasu przebywania i temperatury można w szerokich granicach zmieniać właściwości polimerów, a zwłaszcza ich ciężar cząsteczkowy oraz rozrzut ciężaru cząsteczkowego. Dzięki temu osiąga się zmianę jakości produktu bez konieczności przerywania procesu.

W ten sposób można uzyskiwać produkty o dużym lub małym ciężarze cząsteczkowym (oznaczona w temperaturze 20°C w roztworze dwumetyloformamidowym o stężeniu 5 g/l wartości L równa stosunkowi lepkości właściwej do stężenia wynosi około 10—300) i węższym lub szerszym rozrzucie ciężarów cząsteczkowych (molekułarna polidyspersyjność U wyrażona jako stosunek różnicy średniego wagowego ciężaru cząsteczkowego i średniego liczbowego ciężaru cząsteczkowego do średniego liczbowego ciężaru cząsteczkowego wynosi około 0,5—40).

Możliwe jest również regulowanie ciężaru cząsteczkowego przez zastosowanie typowych regulatorów ciężaru cząsteczkowego. Szczególnie istotne jest nastawienie natężenia przepływu na wartość 1,1—5 razy większą od przepustowości własnej układu. Natężenie to można korzystnie zdefiniować jako „stopień przepompowywania”, będący stosunkiem natężenia przepływu do przepustowości własnej, określonej przy zerowej różnicy ciśnień.

Ponieważ odzyskiwane z procesu polimeryzacji resztki monomerów można ponownie stosować do procesu bez dodatkowego ich oczyszczania ma się tu do czynienia z praktycznie zamkniętym układem. Nie tworzą się tu ani gazy odlotowe ani wody ściekowe. Wydajności, uzyskiwane z jednostki objętości układu w jednostce czasu są bardzo duże.

Urządzenie stosowane do realizacji sposobu według wynalazku składa się w ogólności z urządzenia dozującego surowce (monomery, aktywatory i regulatory) i wytwarzającego wymagane ciśnienie, z połączonego z nim pierwszego układu reakcyjnego, z połączonego z nim ewentualnie przez wymiennik ciepła drugiego układu reakcyjnego oraz z urządzenia do przetwórstwa produktu. Pod pojęciem „układ reakcyjny” rozumiany jest tu reaktor właściwy lub reaktory właściwe z urządzeniami pomocniczymi.

Urządzenie dozujące, którym jest na ogół pompa dozująca lub kilka pomp dozujących, jest tak nastawione aby można było dozować pojedynczo lub w mieszaninach wszystkie surowce (monomery, regulatory, aktywatory) pokonując panujące w instalacji ciśnienie.

Pierwszy układ reakcyjny, przystosowany do substancji o małej lepkości, składa się najkorzystniej z wstępnego podgrzewacza oraz jednego lub kilku mieszalników zaopatrzonych w elementy grzejne i chłodzące oraz w mieszadła. Mieszalniki te mają taką wielkość aby czas mieszania mieszaniny reakcyjnej wynosi najwyżej 10 % średniego czasu przebywania jej w układzie. Czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w tym układzie reakcyjnym wynosi około 5—120 minut a lepkość polimeryzującej mieszaniny leży w zakresie 1—200 puazów. Temperatury reakcji wynoszą 80—170°C. W tym układzie reakcyjnym prowadzi się polimeryzację do stopnia przereagowania równego 5—40 %. Układ w czasie pracy jest zawsze całkowicie zapelniony, tzn. pracuje pod zalaniami.

Mieszanina reakcyjna z pierwszego układu reakcyjnego podawana jest do drugiego układu reakcyjnego najkorzystniej przez wymiennik ciepła, zapewniający stałość temperatury wprowadzanej mieszaniny reakcyjnej. Ten układ reakcyjny musi być przystosowany do przepływu substancji o dużej lepkości a także do odprowadzania ciepła reakcji i ciepła tarcia. Szczególnie korzystnie stosuje się tu równomiernie obracające się, samooczyszczające się wielozwojne ślimaki z wydrążonym wnętrzem. Ciepło można odprowadzać przez ściany obudowy ślimaka a także przy użyciu nośnika ciepła, przepływającego przez wydrążone wnętrza ślimaka. Najkorzystniej stosuje się ślimaki dwuzwojne.

Natężenie przepływu przez układ reakcyjny, wymuszone urządzeniem dozującym, jest większe niż przepustowość własna układu, określona w warunkach braku różnicy ciśnień, np. jest 1,1—5 razy, a najkorzystniej 1,1—2,2 razy większe niż przepustowość własna układu. Mieszanina reagująca jest więc jak gdyby „przepompowywana” przez reaktor. W takich warunkach można łatwiej utrzymywać stałość temperatury wzdłuż całej długości układu reakcyjnego. Uzyskuje się poprawę warunków wymiany ciepła a także utrzymuje na nieznacznym poziomie ilość ciepła, wytwarzanego wskutek tarcia wewnątrz urządzenia. Temperatury reakcji wynoszą 120—250°C, czasy przebywania 2—15 minut, lepkości mieszaniny reagującej 500—50 000 puazów a stopień przereagowania 40—95 %.

Ciśnienie w obydwu układach reakcyjnych nastawiane jest przy użyciu zaworów, znajdującego się na końcu drugiego układu reakcyjnego i utrzymywane na stałym poziomie. Ciśnienie to dobiera się w ten sposób aby mieszanina polimerów i monomerów w przestrzeni reakcyjnej znajdowała się stale w stanie ciekłym.

Przez dobór stopnia przepompowywania, stosunku czasów przebywania mieszaniny reagującej w obydwóch układach reakcyjnych a także przez zachowanie warunków temperaturowych w obu układach reakcyjnych można regulować ciężar cząsteczkowy wytwarzanego polimeru oraz rozrzut jego ciężarów cząsteczkowych. Dla każdego polimeru istnieje określony stopień przepompowywania, przy którym uzyskuje się najwyższy rozrzut ciężarów cząsteczkowych, tzn. najmniejszą polidyspersyjność U. Odchylenia w górę i w dół dają w efekcie szersze rozrzuty.

Rozrzuty ciężarów cząsteczkowych są również tym większe im bardziej zbliża się do wartości równej 1 stosunek czasów przebywania mieszaniny reagującej w obydwóch układach reakcyjnych. Podobne oddziaływanie ma także wyrównywanie temperatur w obu układach reakcyjnych. Przez zwiększenie temperatury reakcji można uzyskać obniżenie ciężaru cząsteczkowego polimeru.

5

Z drugiego układu reakcyjnego głęboko spolimeryzowany produkt poddaje się do urządzenia, w którym następuje przetworzenie produktu. W tym celu polimer odbiera się w sposób ciągły z drugiego układu reakcyjnego, przy czym rozrzuca się go i ogrzewa aby usunąć z niego nieprzereagowany monomer.

Jako urządzenie przetwórcze stosuje się tu wyparkę cienkowarstwową lub ślimakową lub kombinację obu tych urządzeń. Wyparkę cienkowarstwową można stosować samodzielnie jeśli lepkość produktu nie przekracza 50 000 puazów. Jej zaletą jest krótki czas działania podwyższonej temperatury na polimer. Urządzenie ślimakowe jest bardziej korzystne w przypadku produktów o większych lepkościach. Zazwyczaj stosuje się ciśnienie w przestrzeni wyparnej równe ok. 10—2000 torów, a najkorzystniej 30—100 torów. W tym stadium usuwa się z polimeru nieprzereagowane monomery. Można je natychmiast wykorzystać ponownie do procesu. Otrzymany polimer jest praktycznie wolny od monomeru. Odbierany następnie w postaci stopu polimer można dalej przetwarzać w zwykły sposób, np. przez wytłaczanie lub granulację.

Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku przedstawione jest schematycznie na fig. 1, gdzie stosuje się następujące oznaczenia: 1 — urządzenie do dozowania, 2 — pierwszy układ reakcyjny, 3 — drugi układ reakcyjny, 4 — układ zaworów do rozprężania ciśnienia, 5 — urządzenia do przerabiania produktu, 6 — zawrót nieprzereagowanego monomeru z pompą, 7 — wlot surowców, 8 — wylot produktu, 9 — przewód nieprzereagowanego monomeru.

Przykład. Podany w przykładzie ogólny opis odnosi się do wszystkich przeprowadzonych doświadczeń. Składniki mieszaniny reagującej podaje się przy użyciu pomp tłokowych do podgrzewacza monomeru, łącząc je przed wejściem w przewód o kształcie litery T w ilościach podanych w tablicy. Przechodząc przez podgrzewacz składniki mieszaniny reagującej ogrzewają się do temperatury ok. 85°C. Bezpośrednio z podgrzewacza podaje się je do pierwszego układu reakcyjnego. Jest nim mieszalnik wyposażony w znajdujące się blisko ściany mieszadło kotwicowe (prędkość obrotowa mieszadła 80—100 obrotów na minutę, stosunek wysokości mieszalnika do jego średnicy 1,2—1,5). Reaktor ten pracuje w warunkach całkowitego zalania. Doprowadzenie surowców znaj-

6

duje się w jego dolnej części natomiast odprowadzenie produktu w górnej części w najwyższym położonym miejscu. Temperatura, przereagowanie i objętość podane są w tablicy.

Przez wymiennik ciepła, którego temperatura tak jest dobrana aby zgadzała się z temperaturą panującą w umieszczonym za wymiennikiem dwuzwojnym ślimaku, mieszaninę reagującą wprowadza się do drugiego układu reakcyjnego, gdzie w podanych w tablicy temperaturach osiąga się podane w tablicy stopnie przereagowania. Drugi układ reakcyjny stanowi dwuzwojny ślimak samooczyszczający się, którego wolna objętość wynosi ok. 9 l, stosunek długości do średnicy jest równy 10 a powierzchnia wymiany ciepła wynosi 1 m² (producent: Thies, typ 2W100/1000). Szybkość obrotowa ślimaka jest tak dobrana aby spełnione zostały warunki podane w tablicy (kolumna 1).

Na wyjściu z drugiego układu reakcyjnego znajduje się zwykły zawór ciśnieniowy. W przypadku doświadczenia 1 ciśnienie nastawione jest równe 15 barów, co oznacza, że takie ciśnienie utrzymywane jest w całym układzie od pompy dozującej począwszy aż do tego miejsca.

Wyjście zaworu ciśnieniowego połączone jest bezpośrednio z wejściem wyparki cienkowarstwowej, przeznaczonej do destylacji cieczy o dużej lepkości (producent: Luwa, typ HS 150/1500, w której to wyparce odpędza się nieprzereagowane monomery. Monomery te skrapla się i zawraca do polimeryzacji. Wolny od monomerów stop polimeru odbiera się przez wytłaczarkę i granuluje.

W tablicy oznacza: a — bieżący numer doświadczenia, b — natężenie przepływu monomeru w kg/godz, c — zawartość aktywatora w %-wagowych w przeliczeniu na monomer, d — zawartość regulatora w %-wagowych w przeliczeniu na monomer, e — objętość pierwszego układu reakcyjnego w litrach, f — temperatura w pierwszym układzie reakcyjnym w °C, g — przereagowanie w pierwszym układzie reakcyjnym w %-wagowych, h — ciśnienie w układzie reakcyjnym w barach, i — temperatura w drugim układzie reakcyjnym w °C, j — przereagowanie w drugim układzie reakcyjnym w %-wagowych, k — wydajność z jednostki objętości drugiego układu reakcyjnego w jednostce czasu w kg/l · godz, l — „stopień przepompowywania”, m — wydajność całkowita w kg/godz, n — wartość L dla polimeru, o — polidispersyjność polimeru U.

Tablica

a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o
1	120	0,05	—	66	100	20	13	220	60	8,8	1,2	67	85	18
2	120	—	—	66	105	20	13	220	60	8,8	1,2	67	83	20
3	74	0,006	—	66	100	16	12	195	50	4,4	1,4	65	80	30
4	74	0,006	—	66	95	14	12	190	53	4,5	1,3	48	90	11
5	56	0,002	—	66	105	16	13	170	40	2,8	1,2	31	98	5,5
6	50	—	—	45	125	17	13	160	43	2,9	1,2	30	95	3,7
7	50	—	—	21	135	17	13	150	43	2,9	1,1	30	100	2,6
8	50	—	0,12	21	142	20	12	150	36	2,2	1,1	23	63	1,6
9	50	—	—	21	143	20	13	150	36	2,2	0,5	28	75	3,0
10	50	—	—	21	143	20	13	150	36	2,2	1,8	28	70	2,1
11	50	—	—	21	143	20	13	50	36	2,2	3,0	28	68	4,2
12	50	—	—	21	145	20	11	150	40	2,4	1,2	30	78	2,2
13	50	—	—	21	148	20	15	150	42	2,6	1,1	31	72	2,3
14	50	0,006	0,03	21	150	18	12	155	42	2,6	1,1	30	70	2,5
15	74	0,005	—	66	100	16	12	195	50	4,4	1,4	65	80	30
16	50	—	0,05	21	143	20	13	151	37	2,2	1,1	29	65	1,7

Jako monomery w doświadczeniach 1—11, 15 i 16 stosowano mieszaninę 75 %-wagowych styrenu i 25 %-wagowych akrylonitrylu, w doświadczeniu 12 styren, w doświadczeniu 13 mieszaninę 60 %-wagowych styrenu i 40 %-wagowych akrylonitrylu (skład polimeru 67 %-wagowych styrenu i 33 %-wagowych akrylonitrylu) a w doświadczeniu 14 mieszaninę 30 %-wagowych styrenu, 30 %-wagowych α -metylostyrenu, 30 %-wagowych akrylonitrylu i 10 %-wagowych metakrylanu metylu.

Jako aktywatory stosowano w doświadczeniach 1, 3—5 i 14 dwuazodwizobutyronitryl, w doświadczeniu 15 nadwęglan cykloheksylu a w pozostałych doświadczeniach nie stosowano aktywatorów.

Jako regulatory stosowano w doświadczeniach 8 i 14 merkaptan dodecylowy, w doświadczeniu 16 merkaptan butylowy a pozostałych doświadczeniach nie stosowano regulatorów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji związków winyloaromatycznych i kopolimeryzacji ich z alkilowymi estrami i nityrami kwasu akrylowego i/lub metakrylowego, **znamienny tym**, że w pierwszym stadium monomer lub monomery wprowadza się w sposób ciągły pod nadciśnieniem do

pierwszej strefy reakcyjnej, gdzie w temperaturach 80—170°C zachodzi polimeryzacja z przereagowaniem równym 5—40 %-wagowych, w drugim stadium mieszaninę reagującą wprowadza się pod stałym ciśnieniem do drugiej strefy reakcyjnej, przystosowanej do przepływu stopu o dużej lepkości, i przetacza przez tę strefę z natężeniem przepływu 1,1—5 razy większym od przepustowości własnej, gdzie w temperaturach 120—250°C zachodzi polimeryzacja z przereagowaniem równym 40—95 %-wagowych, przy czym panujące w pierwszej i w drugiej strefie nadciśnienie dobiera się tak, aby monomer lub monomery znajdowały się w stanie ciekłym a produkt mógł być odbierany w sposób ciągły przez rozprężanie ciśnienia, i wreszcie w trzecim stadium nieprzereagowane monomery oddziela się przez odparowanie, przy czym ciśnienie dobiera się tak aby monomer lub monomery odparowywały, natomiast polimer odbiera się w postaci stopu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kopolimeryzuje się styren z akrylonitrylem, użytym w ilości 20—45 %-wagowych w przeliczeniu na całą mieszaninę.

3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że w drugim stopniu reakcji jako strefę reakcyjną przystosowaną do przepływu stopów o dużej lepkości stosuje się równomiernie obracające się, samooczyszczające się wielozwojne ślimaki z wydrążonym wnętrzem.

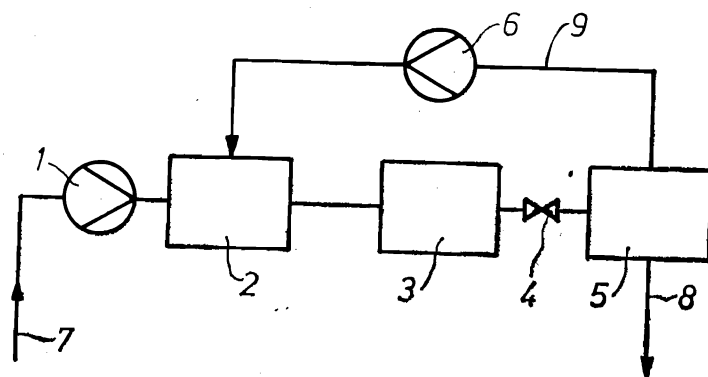


FIG. 1