

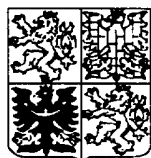
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

283 471

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2517-90**

(22) Přihlášeno: **23. 05. 90**

(30) Právo přednosti:
24. 05. 89 IT 89/20623

(40) Zveřejněno: **12. 11. 97**
(Věstník č. 11/97)

(47) Uděleno: **20. 02. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **15. 04. 98**
(Věstník č. 4/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F 279/02

C 08 F 279/04

C 08 F 2/02

(73) Majitel patentu:

ENICHEM S.P.A., Miláno, IT;

(72) Původce vynálezu:

Buonerba Claudio, Mantova, IT;

Matarrese Savino, Verona, IT;

Balestri Franco, Mantova, IT;

Borghesi Italo, Ferrara, IT;

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob kontinuální velkovýroby
vinylaromatických (ko)polymerů,
obsahujících vinylaromatický monomer
a kaučuk**

(57) Anotace:

Způsob kontinuální velkovýroby vinylaromatických (ko)polymerů, obsahujících vinylaromatický monomer a kaučuk a popřípadě komonomer ze souboru, zahrnujícího akrylonitril, methakrylonitril, akrylovou kyselinu, methakrylovou kyselinu a alkylester nebo cykloalkylester s až 8 atomy uhlíku v alkylovém podílu těchto kyselin, při kterém se

a) mísí v alespoň jednom zahříváném míšiči při teplotě, nepřevyšující 100 °C, vinylaromatický monomer, kaučuk a katalyzátor v hmotnostním množství, nepřevyšujícím 0,1 %, vztaženo na monomery, případný komonomer a inertní rozpouštědlo v hmotnostním množství, nepřevyšujícím 20 %, vztaženo na směs jako celek a (ko)polymery, vzniklé z těchto monomerů, ve hmotnostním množství, nepřevyšujícím 10 %, vztaženo na směs jako celek,

b) roztok, získaný ve stupni a), se uvádí do horní části vertikálního míchaného trubkového reaktoru s pístovým tokem, který je rozdělen do tří po sobě následujících zón, udržovaných na různé teplotě 100 až 150 °C, přičemž průtoková rychlost je vyšší než průtoková rychlost směsi, vycházející z reaktoru,

c) přebytek uváděného roztoku se recirkuluje z vertikálního míchaného trubkového reaktoru ze stupně b) do míšiče,

d) do horní části vertikálního míchaného trubkového reaktoru se vstříkuje rozpouštědlo ve hmotnostním množství, nepřevyšujícím 5 %, vztaženo na roztok,

e) roztok, získaný v první zóně vertikálního míchaného trubkového reaktoru, se udržuje po dostatečnou dobu až po dobu, rovnající se poločas rozpadu katalyzátoru při teplotě první zóny, a

f) pokračuje se v polymeraci v následujících zónách vertikálního míchaného trubkového reaktoru až do dosažení na výstupu ze třetí zóny horizontálního míchaného trubkového reaktoru hmotnostního obsahu pevné látky alespoň 40 %.

CZ 283 471 B6

Způsob kontinuální velkovýroby vinylaromatických (ko)polymerů, obsahujících vinylaromatický monomer a kaučuk

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu kontinuální velkovýroby vinylaromatických (ko)polymerů, obsahujících vinylaromatický monomer a kaučuk. Zvláště se vynález týká způsobu kontinuální velkovýroby rázuvzdorných kopolymerů na bázi vinylaromatických monomerů a vinylkyanidu.

10

Dosavadní stav techniky

Je dobře známo, že rázuvzdornou houževnatost polystyrenu je možno zlepšit smísením polystyrenu s kaučukovitým materiálem. Uvedené směsi je možno získat mechanickým smísením složek nebo účelněji tak, že se polymerace styrenu provádí v přítomnosti kaučukovité látky. Tento postup se provádí obvykle tak, že se kaučukovitá látka rozpustí v monomerním styrenu a pak se vzniklý roztok polymeruje kontinuálně nebo diskontinuálně technologií polymerace ve hmotě, v roztoku nebo kombinovanou technologií polymerace ve hmotě a v suspenzi.

20

Ihned po započetí polymerační reakce se roztok kaučukovité látky v monomerním styrenu rozdělí na dvě fáze. Jedna z nich, to je roztok kaučuku v monomerním styrenu, zpočátku tvoří spojitou kontinuální fázi, zatímco druhá, to je roztok vzniklého polystyrenu ve vlastním monomeru, zůstává dispergována v první fázi ve formě kapek. S postupující konverzí se zvyšuje množství druhé fáze na úkor první fáze a jakmile je množství vzniklého polystyrenu větší než množství použitého kaučuku, fáze se vymění, kterýžto úkaz bývá označován termínem inverze fází.

25

Když dojde k inverzi fází, začnou se v roztoku polystyrenu vytvářet kapky roztoku kaučukovité látky, ale tyto kapky roztoku kaučukovité látky samy obsahují malé kapičky polystyrenové fáze, která je nyní fází kontinuální. V průběhu polymerace současně dochází k roubování kaučuku řetězci polystyrenu.

30

Polymerace se obvykle provádí v několika stupních. V prvním stupni polymerace, který bývá označován termínem "předpolymerace", se roztok kaučuku ve styrenu polymeruje až do konverze, převyšující hodnotu, při níž dochází k inverzi fází. Potom se pokračuje v polymeraci, dokud se nedosáhne požadované konverze styrenu.

35

Kontinuální polymerace tohoto typu je například popsána v US patentech č. 2 694 692, 3 243 481 a 3 658 946. Kombinovaný diskontinuální polymerační postup, prováděný ve hmotě a suspenzi, je například popsán v US patentu č. 3 428 712.

40

Je dobře známo, že vlastnosti styrenových polymerů, zejména jejich odolnost proti vzniku trhlin vlivem napětí, zejména když přijdou do styku s mastnými látkami, je možno zlepšit zavedením malých množství vinylkyanidu do polymeru.

45

Je také známo, že zlepšení rázové houževnatosti u styrenových polymerů je možno dosáhnout a měnit v průběhu polymerace měněním stupně roubování řetězců polystyrenu na kaučuk.

K dosažení tohoto účelu bylo provedeno několik pokusů, ale žádný z nich neumožňuje provádět roubování do požadovaného stupně za podmínek, přijatelných z průmyslového hlediska. Jeden z pokusů, jak zvýšit stupeň roubování těchto kaučuků, spočívá v použití blokových kaučuků typu A-B, A-B-A nebo B-A-B (kde A představuje styrenový blok a B představuje butadienový blok), nebo v použití hvězdicovitých blokových kopolymerů. Tento přístup je popsán v patentech DE-A-2646508, DE-A-2646509 DE-A-2717777 a DE-A-2504118. Tento přístup je však zřídka

50

atraktivní z průmyslového hlediska, vzhledem ke speciálním pracovním podmínkám, kterých je třeba používat při práci s těmito typy kaučuků.

5 Spojení mezi kaučukem a termoplastickou složkou je možno dosáhnout tím, že se polymerace provádí v přítomnosti iniciátoru, obvykle komerčního peroxidu, ale v tomto případě může docházet k problémům, způsobeným technickými obtížemi, spojenými s prováděním polymerace, jako je nedostatečné odstraňování tepla, nadměrná viskozita roztoku nebo předčasné síťování kaučuku za zvýšených teplot. Může se proto používat jen nízkých koncentrací iniciátorů. Když se naproti tomu alternativně použije normální koncentrace iniciátorů, může se pracovat jen za 10 nízkých teplot, což má za následek nízký stupeň roubování a nedostatečné mechanické vlastnosti.

V US patentu č. 4 282 334 se v příkladu 1 navrhuje zvýšit stupeň roubování tím, že se polymerace v prvním stupni provádí za adiabatických podmínek. I když je podle této metody 15 možno dosáhnout dobrého stupně roubování, přenesení tohoto postupu do průmyslového měřítka naráží na nepřekonatelné obtíže, poněvadž se reakce stane neregulovatelnou.

Ve stejném US patentu se navrhuje pro dosažení vysokého stupně roubování provádět polymeraci za izotermních podmínek v trubkovém reaktoru v přítomnosti katalyzátoru při vysoké teplotě. Při zkouškách se však ukázalo, že i tento postup je spojen s problémy, způsobenými 20 vznikem zesíťovaného polymeru, především v horní části reaktoru, což má za následek úplné ucpání reaktoru po 1 až 2 dnech. Tyto problémy byly pozorovány především v případě kopolymerace styrenu s vinylkyanidem.

Úkolem vynálezu je překonat všechny tyto problémy, spojené s kontinuální polymerací ve hmotě 25 vinylaromatického monomeru, prováděnou v míchaném reaktoru se škrceným průtokem, a to i v tom případě, že jde o kopolymeraci s vinylkyanidem.

Podstata vynálezu

30 Způsob kontinuální velkovýroby vinylaromatických (ko)polymerů, obsahujících vinylaromatický monomer a kaučuk a popřípadě komonomer ze souboru, zahrnujícího akrylonitril, methakrylonitril, akrylovou kyselinu, methakrylovou kyselinu a alkylester nebo cykloalkylester s až 8 atomy uhlíku v alkylovém podílu těchto kyselin, spočívá podle vynálezu v tom, že se

35 a) mísí v alespoň jednom zahříváném míšiči při teplotě, nepřevyšující 100 °C, vinylaromatický monomer, kaučuk a katalyzátor v hmotnostním množství, nepřevyšujícím 0,1 %, vztaženo na monomery, případný komonomer a inertní rozpouštědlo v hmotnostním množství, nepřevyšujícím 20 %, vztaženo na směs jako celek, a (ko)polymery, vzniklé z těchto monomerů, ve 40 hmotnostním množství, nepřevyšujícím 10 %, vztaženo na směs jako celek,

b) roztok, získaný ve stupni a), se uvádí do horní části vertikálního míchaného trubkového reaktoru s pístovým tokem, který je rozdělen do tří po sobě následujících zón, udržovaných na 45 různé teplotě 100 až 150 °C, přičemž průtoková rychlost je vyšší než průtoková rychlost směsi, vycházející z reaktoru,

c) přebytek uváděného roztoku se recirkuluje z vertikálního míchaného trubkového reaktoru ze stupně b) do míšiče,

50 d) do horní části vertikálního míchaného trubkového reaktoru se vstřikuje rozpouštědlo ve hmotnostním množství, nepřevyšujícím 5 %, vztaženo na roztok,

e) roztok, získaný v první zóně vertikálního míchaného trubkového reaktoru, se udržuje po dostatečnou dobu až po dobu, rovnající se poločas rozpadu katalyzátoru, při teplotě první zóny, a

- 5 f) pokračuje se v polymeraci v následujících zónách vertikálního míchaného trubkového reaktoru až do dosažení na výstupu ze třetí zóny horizontálního míchaného trubkového reaktoru hmotnostního obsahu pevné látky alespoň 40 %.

10 Potom se může v polymeraci dále pokračovat v jednom nebo v několika po sobě následujících vertikálních míchaných trubkových reaktorech s pístovým tokem, dokud se nedosáhne obsahu pevné látky alespoň hmotnostně 70 %, načež se z výsledné polymerační směsi odstraní těkavé látky.

15 Roztok vinylaromatického monomeru, kaučuku, katalyzátoru, případného vinylkyanidového monomeru, inertního rozpouštědla a (ko)polymeru se může vyrábět v jednom míšiči nebo lépe ve dvou oddělených míšičích, přičemž v prvním míšiči, udržovaném při teplotě, nepřevyšující 100 °C, se mísí vinylaromatický monomer, kaučuk a inertní rozpouštědlo, a do druhého mixéru, který není zahříván, se přidává katalyzátor a případný vinylkyanidový monomer. Základními podmínkami, které je třeba dodržovat ve stupni přípravy roztoku, je teplota, která nesmí
20 překročit 100 °C, a přidávání katalyzátoru, které se musí dít bezprostředně před uváděním roztoku do vertikálního reaktoru, aby nevzniklo podstatné množství polymeru.

V míšiči nebo v prvním míšiči, pokud se používá dvou míšičů, je přítomno malé množství kopolymeru, které nepřevyšuje 10 % hmotnostních, vztaženo na uváděný roztok.

25 Dodržování shora uvedených polymeračních podmínek, zejména doby a teploty, při níž se směs udržuje v první zóně reaktoru, je důležité pro dosažení vysokého obsahu gelu, který je úměrný množství (ko)polymeru, naroubovaného na kaučuk.

30 Jako kaučuků se při způsobu podle vynálezu používá přírodního kaučuku a syntetických kaučuků, kterých se obvykle používá při výrobě styrenových polymerů s vysokou rázovou houževnatostí. Vhodnými kaučuky jsou homopolymery nebo kopolymery konjugovaných dienu, obsahujících 4 až 6 atomů uhlíku, jako je polybutadien, polyisopren, a kopolymery butadienu a isoprenu, buď vzájemné, nebo spolu se styrenem a/nebo jinými komonomery. Tyto kopolymery
35 mají přednostně teplotu zvratu druhého řádu (T_g) nižší než -20 °C. Kaučukovité kopolymery butadienu a/nebo isoprenu mohou obsahovat monomerní jednotky, distribuované statisticky, nebo v blocích. Z jiných kaučukovitých složek, vhodných pro způsob podle tohoto vynálezu, zaměřený na získání styrenových polymerů s vysokou rázovou houževnatostí, je možno uvést kaučukovité kopolymery typu ethylen-propylen a terpolymery ethylen-propylen-dien.

40 Přednostním kaučukem je homopolymer konjugovaného dienu, obsahující 4 až 6 atomů uhlíku, zejména polybutadien, obsahující frakci s cis-konfigurací v množství nad 25 %.

45 Pro způsob podle tohoto vynálezu se stejně dobře hodí jak elastomerní blokové kopolymery styrenu a dienu, tak roubované kopolymery styrenu a dienu. Roubované kopolymery obsahují postranní řetězce polystyrenu, naroubované na polydien, přednostně polybutadien, jakožto substrát. V blokových kopolymerech může být přechod mezi jednotlivými bloky náhlý nebo postupný. Obzvláště se používá blokových kopolymerů typu A-B nebo A-B-A, kde A představuje homopolymerní polystyrenový blok a B představuje blok, skládající se
50 z konjugovaného dienu, obsahujícího 4 až 6 atomů uhlíku, zejména butadienu, a styrenu se statistickou distribucí monomerních jednotek. Kaučuků se může použít jednotlivě nebo ve vzájemných směsích. Použitá kaučuková složka by měla obsahovat nejvýše 55 % hmotnostních styrenových homopolymerních segmentů v podobě bloků.

Při způsobu podle vynálezu se nejprve kaučuk rozpustí v monomerním styrenu a potom se směs podrobí polymeraci. Kaučukové složky se obvykle používá v množstvích od 1 do 20 % hmotnostních, přednostně od 2 do 15 % hmotnostních, vztaženo na počáteční roztok, který se podrobuje polymeraci.

5

Inertní rozpouštědlo, které slouží jako ředidlo, se přidává k polymerovanému roztoku v množství, nepřevyšujícím 20 %, přednostně v množství 5 až 10 % hmotnostních, vztaženo na polymerovaný roztok.

10

Jako vhodné příklady inertních rozpouštědel, která slouží pro ředění, je možno uvést aromatické uhlovodíky, které jsou kapalné při polymerační teplotě. Přednost se dává toluenu, ethylbenzenu, xylením nebo směsím těchto sloučenin v jakémkoli poměru. Je-li to žádoucí, mohou se k polymerovanému roztoku přidávat pomocné látky a přísady, jako například antioxidanty, stabilizátory, mazadla, separační prostředky atd.

15

Jako katalyzátorů se při způsobu podle vynálezu může používat konvenčních katalyzátorů, používaných při polymeraci styrenu. Jako příklady je možno uvést radikálové iniciátory, jako jsou organické peroxidy. Jako příklady vhodných iniciátorů je možno uvést dibenzoylperoxid, terc.butylperoxo-oktoát, terc.butylperoxobenzoát, ditterc.butylperoxid, 1,1-ditterc.butylperoxo-cyklohexan, 1,1-di-terc.butylperoxo-3,3,5-trimethylcyklohexan, atd.

20

Shora uvedené katalyzátory se přidávají v množstvích pod 0,1 % a zejména v množstvích 0,005 až 0,05 % hmotnostních, vztaženo na monomery.

25

Také se může používat přenašečů řetězce. Jako příklady vhodných přenašečů řetězce je možno uvést merkaptany, obsahující 4 až 18 atomů uhlíku, jako je například n-butylmerkaptan, n-oktylmerkaptan, terc.dodecylmerkaptan, n-dodecylmerkaptan atd. Množství případně použitého merkaptanu obvykle leží v rozmezí od 0,01 do 0,3 % hmotnostního, vztaženo na vinylaromatický monomer.

30

Vinylaromatické monomery, používané při způsobu podle tohoto vynálezu, zahrnují především styren, ale může se také používat styrenových monomerů, v nichž je jeden nebo více atomů uhlíku nahrazeno alkylovými nebo arylovými zbytky, halogeny nebo nitroskupinami, jako je například alfa-methylstyren, mono-, di-, tri-, tetra- a pentachlorstyren a odpovídající alfa-methylstyreny, jako je ortho a paraethylstyren, ortho a para-alfa-methylstyren atd., samotných nebo ve vzájemných směsích a/nebo ve směsích se styrenem.

35

Jako případného vinylkyanidového komonomeru se může používat akrylonitrilu, methakrylonitrilu, kyseliny akrylové, kyseliny methakrylové a jejich alkyl nebo cykloalkylesterů, obsahujících až 8 atomů uhlíku v alkylskupině, jako je butylakrylát, ethylhexylakrylát, cyklohexylakrylát, methylmethakrylát a butylmethakrylát. Tohoto vinylkyanidového komonomeru se obvykle může používat v množstvích od 0 do 50 % hmotnostních, přednostně od 5 do 30 % hmotnostních, vztaženo na směs monomerů, uváděnou do polymerace.

40

45

Polymerace se provádí v trubkových vertikálních reaktorech, jejichž délka je několikanásobkem průměru a v nichž se produkt jen mírně míchá. Poměr délky k průměru bývá obvykle vyšší než 2 a přednostně je v rozmezí od 3 do 10.

50

Podstatným aspektem způsobu podle vynálezu je charakter postupu, prováděného v první fázi, tj. při předpolymeraci, prováděné v prvním stupni trubkového reaktoru. Pro získání produktů s vysokým obsahem gelu, jako například v případě použití polybutadienových kaučuků, produktů se stupněm roubování, definovaným poměrem obsahu gelu v % k obsahu přidaného kaučuku v %, nad 3, přednostně v rozmezí od 3,2 do 4,2, je zapotřebí, aby doba setrvání monomerů v prvním stupni byla alespoň rovná poločas rozpadu katalyzátoru při polymerační teplotě.

Pro účely tohoto vynálezu se za obsah roubovaného kaučuku považuje složka, která je nerozpustná v toluenu při teplotě místnosti (asi 25 °C).

- 5 Poločasy rozpadu katalyzátoru při různých teplotách jsou hodnoty, které je možno nalézt v literatuře. Pro ilustraci je na obr. 3 uvedena graficky závislost poločasu rozpadu na teplotě v případě následujících katalyzátorů:

1. terc.butylperoxo-2-ethylhexanoát,
- 10 2. 1,1-di-terc.butylperoxo-3,3,5-trimethylcyklohexan,
3. 1,1'-di-terc.butylperoxocyklohexan,
4. terc.butylperoxobenzoát, a
5. di-terc.butylperoxid.

- 15 V první zóně se provádí předpolymerace směsi monomeru nebo monomerů a kaučuku tak dlouho, dokud nedojde k inverzi fází. Potom se v polymeraci pokračuje v následujících stupních reaktoru, dokud se na výstupu ze třetího stupně reaktoru nedosáhne obsahu pevné látky alespoň 40 % hmotnostních.

- 20 Teplota a koncentrace pevné látky v trubkovém reaktoru rychle vzrůstá od místa vstupu k místu výstupu.

- V místě vstupu odpovídá teplota a obsah pevné látky směsi obvykle hodnotám, které má směs, uváděná z mísiče nebo mísičů. Teplota je tedy asi 95 °C a obsah pevné látky pod 10 %
25 hmotnostních, což odpovídá obsahu (ko)polymeru, pocházejícího z recirkulace z hlavy trubkového reaktoru. Směs na výstupu má obvykle teplotu asi 140 až 150 °C a obsah pevné látky bývá alespoň 40 %, vztaženo na roztok.

- Dalším podstatným znakem způsobu podle vynálezu je skutečnost, že se jako ředidla monomerního roztoku používá jen malého množství inertního rozpouštědla, které se
30 uvádí (vstřikuje) při teplotě místnosti do horní části vertikálního reaktoru, aby se zabránilo polymeraci monomerů v této zóně. Množství vstřikovaného rozpouštědla nepřevyšuje 5 % hmotnostních vztaženo na monomerní roztok. Rozpouštědlo se přednostně vstřikuje v blízkosti průtržného kotouče, kterým je reaktor vybaven. Kontinuální oplachování nejen snižuje
35 koncentraci reakčních činidel a katalyzátorů v hlavě reaktoru, ale udržuje i komoru s průtržným diskem chladnou. Rozpouštědlo stéká po stěně reaktoru a recirkuluje se do mísiče. Jako rozpouštědla se používá čistého produktu, nebo přednostně rozpouštědla, regenerovaného destilací z polymeračního produktu na konci postupu.

- 40 Aby se navíc zabránilo tomu, že polymerující hmota stoupne do komory s průtržným kotoučem, dmýchá se do zóny pod průtržným kotoučem dusík nebo jiný inertní plyn pod tlakem obvykle od $0,1 \times 10^5$ do 1×10^5 Pa.

- Vstřikovaný dusík nebo inertní plyn má za úkol vytvářet plynový film ve styku s přírubou
45 v hlavě reaktoru, což přispívá ke zlepšení účinku omývacího kondenzátu.

- Kontinuální omývání inertním rozpouštědlem v kombinaci s přítomností plynového filmu umožňuje odstranit všechny problémy, spojené se znečišťováním vrchní části reaktoru a zejména
50 průtržného kotouče i po několika měsících kontinuálního provozu.

- Během polymerace, zejména během přípravy směsi kaučuku a vinylaromatického monomeru, se mohou v obvyklých množstvích přidávat konvenční přísady, antioxidanty, UV stabilizátory, mazadla, plniva apod.

5 Polymerační směs, vycházející z trubkového reaktoru, se může uvádět do konvenční odparky, kde se zbavuje nezreagovaných monomerů a rozpouštědla. Z praktických důvodů se před odstraněním těkavých látek přednostně zvyšuje konverze v jednom nebo více následných trubkových reaktorech. Přednostně se používá dvou trubkových reaktorů podobné konstrukce, jako má první reaktor, v nichž se obsah pevné látky, vztažený na vinylaromatický monomer, zvýší na alespoň 70 % hmotnostních.

10 Může se použít jakékoliv filmové odparky, například odparky, popsané v EPA č. 267025 stejného přihlašovatele, jako u tohoto vynálezu.

10 Způsob podle předloženého vynálezu má výhodu v tom, že umožňuje dosáhnout vysokého stupně roubování na kaučuk a vysokého výtěžku roubování bez jakýchkoliv obtíží, pokud se týče odstraňování tepla, tvorby inkrustací na stěnách a v horní části reaktoru a předčasného síťování.

15 Vynález je lépe objasněn v následujících příkladech provedení. Příklady mají výhradně ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném ohledu neomezují.

Přehled obrázků

20 Následuje krátké vysvětlení výkresů, na něž se příklady odvolávají. Na obr. 1 je uveden schematický pohled na mísiče a trubkový reaktor, použité při způsobu podle vynálezu.

25 Na obr. 2 je schematicky znázorněn ve větším měřítku pohled na horní část trubkového reaktoru, znázorněného na obr. 1.

Všechny díly a procenta, uváděné v příkladech, jsou míněny hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

30

Příklad 1

Reakční roztok, obsahující

35 5,0 dílu hmotnostního polybutadienového kaučuku středního typu cis (Buna HX 529),
85,4 dílu hmotnostního styrenu,
8,1 dílu hmotnostního ethylbenzenu,
1,5 dílu hmotnostního parafinového oleje, a
0,1 dílu hmotnostního fenolického antioxidantu (Organox 1076), se kontinuálně uvádí přes předehříváč 1, v němž se udržuje teplota 95 °C, průtokovou rychlostí 1,33 l/h do míchaného
40 mísičího reaktoru 2 typu CSTR o objemu 1,25 l.

45 Reakční směs, přicházející z hlavy reakčního trubkového reaktoru 6 potrubím 8, se přidává k tomuto roztoku v mísicím reaktoru 2 průtokovou rychlostí 0,27 l/h. Výsledný roztok se zubovým čerpadlem 3 uvádí průtokovou rychlostí 0,160 l/h do druhého míchaného mísičího reaktoru 4 typu CSTR o objemu 0,125 l.

50 Do mísičího reaktoru 4 se potrubím 5 při teplotě místnosti (asi 20 °C) vstříkne 0,02 dílu hmotnostního, vztaženo na roztok, 1,1-diterc.butylperoxy-3,3,5-trimethylcyklohexanu. Výsledná směs se dává průtokovou rychlostí 1,62 l/h potrubím 7 do hlavy vertikálního trubkového reaktoru 6 s pistovým tokem, jehož celkový objem je 2,5 l a poměr délky k průměru je rovný 5. Reaktor je rozdělen do 3 stejných zón, které jsou termostatovány tak, aby se v reakčním prostoru udržel následující teplotní profil:

1. zóna 115 °C,
2. zóna 130 °C,
3. zóna 140 °C.

5 Reaktor 6 je vybaven míchadlem, obsahujícím 48 vodorovných ramen, která se otáčí s frekvencí otáčení 80 min⁻¹. Doba setrvání reakční směsi v první zóně reaktoru 6 je asi 35 minut, zatímco celková doba setrvání v reakčním prostoru je asi 2 hodiny. Do hlavy reaktoru 6 v blízkosti průtržného kotouče se uvádí potrubím 10 kontinuální proud dusíku průtokovou rychlostí 2 l/h za tlaku 0,2.10⁻⁵ Pa, a potrubím 11 roztok, získaný kondenzací těkavých složek, odpařených z výsledného polymeračního produktu, odcházejícího z reaktoru 6, který obsahuje 70 %
10 hmotnostních styrenu a 30 % hmotnostních ethylbenzenu, průtokovou rychlostí 0,05 l/h.

Reakční směs se z trubkového reaktoru 6 kontinuálně odvádí průtokovou rychlostí 1,38 l/h. Obsah pevné látky ve vypouštěné směsi je 40 % hmotnostních. Potom se reakční směs dávkuje
15 zubovým čerpadlem 9 do dvou vertikálních trubkových reaktorů (není na obr. zakresleno), které jsou stejné jako reaktor 6 a jsou uspořádány do série, v nichž se polymerace dokončí až do dosažení obsahu pevné látky přibližně 70 %. Polymerace v těchto reaktorech probíhá za míchání při postupně vzrůstající teplotě, v prvním reaktoru panuje teplota od 130 do 150 °C, a ve druhém od 150 do 170 °C.

20 Reakční směs, odcházející z druhého reaktoru, se v předehříváči zahřeje na 240 °C a v odparce zbaví rozpouštědla a nezreagovaných monomerů za vakua 1,33 kPa.

25 Polymer, odcházející z odparky, obsahuje celkem 0,08 % hmotnostního těkavých látek a jeho vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1, uvedené dále.

Příklad 2

30 Reakční roztok, obsahující
6,25 dílu hmotnostního polybutadienového kaučuku středního typu cis (Buna HX 529),
7,8 dílu hmotnostního styrenu,
8,1 dílu hmotnostního ethylbenzenu,
1,8 dílu hmotnostního parafinového oleje, a
35 0,1 dílu hmotnostního fenolického antioxidantu (Irganox 1076), se kontinuálně uvádí přes předehříváč 1, v němž se udržuje teplota 95 °C, průtokovou rychlostí 1,25 l/h, do míchaného mísicího reaktoru 2 typu, popsaného v příkladu 1. K roztoku se přidává reakční směs, přicházející z hlavy reakčního trubkového reaktoru 6, průtokovou rychlostí 0,27 l/h.

40 Výsledný roztok se uvádí průtokovou rychlostí 1,52 l/h zubovým čerpadlem 3 do druhého míchaného mísicího reaktoru 4. Do mísicího reaktoru 4 se průtokovou rychlostí 0,08 l/h také přidává směs, skládající se z 5,85 dílu hmotnostního akrylonitrilu a 0,02 dílu hmotnostního iniciátoru z příkladu 1.

45 Vzniklá směs se uvádí do hlavy trubkového reaktoru 6 stejné konstrukce, jako má reaktor, popsaný v příkladu 1, průtokovou rychlostí 1,6 l/h. Použitý teplotní profil zahrnuje tyto teploty:

1. zóna 110 °C,
2. zóna 124 °C,
- 50 3. zóna 136 °C.

Doba setrvání reakční směsi v první zóně a celková doba setrvání v reaktoru 6 je stejná jako při postupu, popsaném v příkladu 1. Pracuje se za stejných podmínek jako v příkladu 1. Obsah pevné látky v produktu, odcházejícím z reaktoru 6, je 40 %, a v produktu, odcházejícím

z posledního vertikálního reaktoru, 70 %. Vlastnosti získaného rázově houževnatého kopolymeru jsou uvedeny v tabulce 1.

5 Tabulka 1

	příklad č. vlastnost	ASTM norma	jednotky	1	2
10	celkový obsah kaučuku	(1)	%	7	8,5
	obsah vázaného akrylonitrilu	(2)	%	-	8,0
	index toku taveniny (200 °C/5 kg)	D 1238	g/10 min	4,3	3,2
15	tvárová stálost za tepla VICAT B (1 kg/50 °C/h)	D 1525	°C	96	100
	vrubová houževnatost IZOD 23 °C-1/2" x 1/2"	D 256	J/m	80	70
	houževnatost na padostroji	(3)	J	10	17
20	modul v tahu	D 638	MPa	1700	1400
	obsah gelu	(4)	%	24,0	29
	index botnavosti	(5)		14	13,5
	střední velikost částic	(6)	µm	1,5	2,7

25

Poznámky:

- (1) Celkový obsah kaučuku se stanoví jodometrickou titrací.
- (2) Obsah vázaného akrylonitrilu se stanoví na základě obsahu dusíku, zjištěného elementární
30 analýzou nebo Kjeldahlizací.
- (3) Houževnatost na padostroji se zjistí pádovou zkouškou, při níž se nechá těleso o hmotnosti
4560 g padat z různé výšky na kulatá zkušební tělesa z (ko)polymeru o průměru 100 mm
a tloušťce 3,2 mm, vyrobená vstřikováním.
- (4) Za obsah gelu se považuje obsah elastomerní fáze, nerozpustné v toluenu. Zkoušení se
35 provádí postupem, uvedeným v následujícím odstavci.

Vzorek o hmotnosti 2 g se disperguje ve 100 ml směsi, skládající se z 57 % hmotnostních
toluenu a 43 % hmotnostních methylethylketonu. Disperze se odstředí při 10,400 x G
a nerozpustný podíl se oddělí dekantací ve formě nabotnaného gelu. Gel se několikrát promyje
40 shora uvedenou směsí toluenu a methylethylketonu a odstředí se tak dlouho, dokud se
promývací rozpouštědlo nezakalí při přidání ethanolu. Zbotnalý a promytý gel se koaguluje,
oddělí filtrací a suší při 45 °C za vakua 26,7 kPa po dobu 12 hodin. Obsah elastomerní fáze,
nerozpustné v toluenu, se vypočítá z rovnice:

45

$$\text{obsah gelu (\%)} = \frac{\text{hmotnost vysušeného gelu}}{2} \cdot 100$$

- 50 (5) Index botnavosti elastomerní fáze se stanoví takto:

3 g polymeru se dispergují ve 100 ml toluenu. Disperze se odstředí při 10,400 x G a nerozpustný
podíl se oddělí dekantací ve formě gelu. Gel se několikrát promyje toluenem a odstředí se tak

dlouho, dokud se promývací rozpouštědlo nezakalí při přidání ethanolu. Dvě části takto získaného gelu se umístí na skleněný filtr, vybavený porézní přepážkou typu GA. Oba filtry se vloží do baňky při teplotě místnosti a umístí v prázdné a uzavřené sušárně tak, aby mohly pohlcovat toluen. Za těchto podmínek gel absorbuje rozpouštědlo a botná. Po dosažení rovnováhy se zbotnalý gel zváží. Zbotnalý gel se vyvločkuje v ethanolu, suší při 45 °C a za tlaku 26,7 kPa po dobu 12 hodin a zváží. Index botnavosti se vypočítá z následujícího poměru:

$$\text{index botnavosti} = \frac{\text{hmotnost vlhkého zbotnalého gelu}}{\text{hmotnost suchého gelu}}$$

(6) Střední velikost částic kaučuku se stanoví metodou lineárního výpočtu za použití mikrofotografií o 1000 násobném zvětšení s kontrastními fázemi.

Příklad 3

Reakční roztok, obsahující

7,0 dílu hmotnostních EPDM kaučuku na bázi terpolymeru ethylen/propylen/5-ethyliden-2-norbornen, obsahujícího 50 % propylenu a 3,5 % ethylden-2-norbornenu a majícího viskozitu Mooney ML 4 při 100 °C rovnou 50,
81,25 dílu hmotnostního styrenu,
10,0 dílu hmotnostních ethylbenzenu,
1,75 dílu hmotnostního parafinového oleje,
0,022 dílu hmotnostního terciárního dodecylmerkaptanu (TDM) a 0,1 dílu hmotnostního fenolického antioxidantu (Irganox 1076) se kontinuálně uvádí přes předehřivač 1 při teplotě přibližně 95 °C průtokovou rychlostí 1,33 l/h do míchaného mísicího reaktoru 2 stejného typu, jako je reaktor, popsáný v příkladu 1.

K roztoku se přidává reakční směs, přicházející z hlavy trubkového reaktoru 6 průtokovou rychlostí 0,27 l/h. Roztok se uvádí průtokovou rychlostí 1,6 l/h přes zubové čerpadlo 3 do druhého míchaného mísicího reaktoru 4.

Potrubím 5 se do mísicího reaktoru 4 při teplotě místnosti (přibližně 20 °C) uvádí 0,04 dílu hmotnostního 1,1-diterc.butylperoxo-3,3,5-trimethylcyklohexanu a 0,05 dílu hmotnostního, vztaženo vždy na roztok, diterc.butylperoxidu, jako iniciátorů. Výsledná směs se uvádí do hlavy trubkového reaktoru 6 stejné konstrukce, jako je reaktor, popsáný v příkladu 1, průtokovou rychlostí 1,60 l/h. Používá se následujícího teplotního profilu:

1. zóna 105 °C,
2. zóna 115 °C,
3. zóna 125 °C.

Doba setrvání reakční směsi v první zóně reaktoru 6 je asi 1 hodina, zatímco celková doba setrvání v reakčním prostoru je asi 3 hodiny. Pracuje se za stejných provozních podmínek, jako v příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že v prvním ze dvou reaktorů se pracuje při teplotě 130 až 140 °C, a ve druhém při teplotě 140 až 150 °C. Obsah pevné látky v produktu, odcházejícím z reaktoru 6, je asi 40 %, a v produktu z posledního vertikálního reaktoru asi 70 %.

Vlastnosti získaného rázuvzdorného polymeru jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

	vlastnost	norma	jednotky	
5	celkový obsah kaučuku	(7)	%	10
	Index toku taveniny (200 °C/5 kg)	D 238	g/10 min	3
	tvarová stálost za tepla			
10	VICAT B	D 1525	°C	93
	vrubová houževnatost IZOD 23 °C - 12,7 mm x 12,7 mm	D 256	J/m	100
	houževnatost na padostroji	(3)	J	6
	modul v tahu	D 638	MPa	1600
15	střední velikost částic	(6)	µm	2,9

Poznámka:

(7) Celkový obsah kaučuku byl stanoven infračervenou spektrofotometrií.

20

Průmyslová využitelnost

Podmínky kontinuální provozní výroby rázuvzdorných vinylaromatických (ko)polymerů.

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Způsob kontinuální velkovýroby vinylaromatických (ko)polymerů, obsahujících vinylaromatický monomer a kaučuk a popřípadě komonomer ze souboru, zahrnujícího akrylonitril, methakrylonitril, akrylovou kyselinu, methakrylovou kyselinu a alkylester nebo cykloalkylester s až 8 atomy uhlíku v alkylovém podílu těchto kyselin, **vyznačující se tím**, že se

10

a) mísí v alespoň jednom zahříváném mísiči při teplotě, nepřevyšující 100 °C, vinylaromatický monomer, kaučuk a katalyzátor v hmotnostním množství, nepřevyšujícím 0,1 %, vztaženo na monomery, případný komonomer a inertní rozpouštědlo v hmotnostním množství, nepřevyšujícím 20 %, vztaženo na směs jako celek, a (ko)polymery, vzniklé z těchto monomerů, ve hmotnostním množství, nepřevyšujícím 10 %, vztaženo na směs jako celek,

15

b) roztok, získaný ve stupni a), se uvádí do horní části vertikálního míchaného trubkového reaktoru s pístovým tokem, který je rozdělen do tří po sobě následujících zón, udržovaných na různé teplotě 100 až 150 °C, přičemž průtoková rychlost je vyšší než průtoková rychlost směsi, vycházející z reaktoru,

20

c) přebytek uváděného roztoku se recirkuluje z vertikálního míchaného trubkového reaktoru ze stupně b) do mísiče,

25

d) do horní části vertikálního míchaného trubkového reaktoru se vstřikuje rozpouštědlo ve hmotnostním množství, nepřevyšujícím 5 %, vztaženo na roztok,

e) roztok, získaný v první zóně vertikálního míchaného trubkového reaktoru, se udržuje po dostatečnou dobu až po dobu, rovnající se poločas rozpadu katalyzátoru při teplotě první zóny, a

30

f) pokračuje se v polymeraci v následujících zónách vertikálního míchaného trubkového reaktoru až do dosažení na výstupu ze třetí zóny horizontálního míchaného trubkového reaktoru hmotnostního obsahu pevné látky alespoň 40 %.

35

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se připravuje roztok vinylaromatického monomeru, kaučuku, katalyzátoru, případného komonomeru, rozpouštědla a kopolymeru ve dvou oddělených mísičích, přičemž se v prvním mísiči udržuje teplota, nepřevyšující 100 °C, vinylaromatický monomer, kaučuk a inertní rozpouštědlo se mísí a ve druhém nezahříváném mísiči se přidává katalyzátor a případný komonomer.

40

3. Způsob podle nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že kaučukem je homopolymer nebo kopolymer konjugovaných dienů se 4 až 6 atomy uhlíku s teplotou přechodu druhého řádu T_g nižší než -20 °C.

45

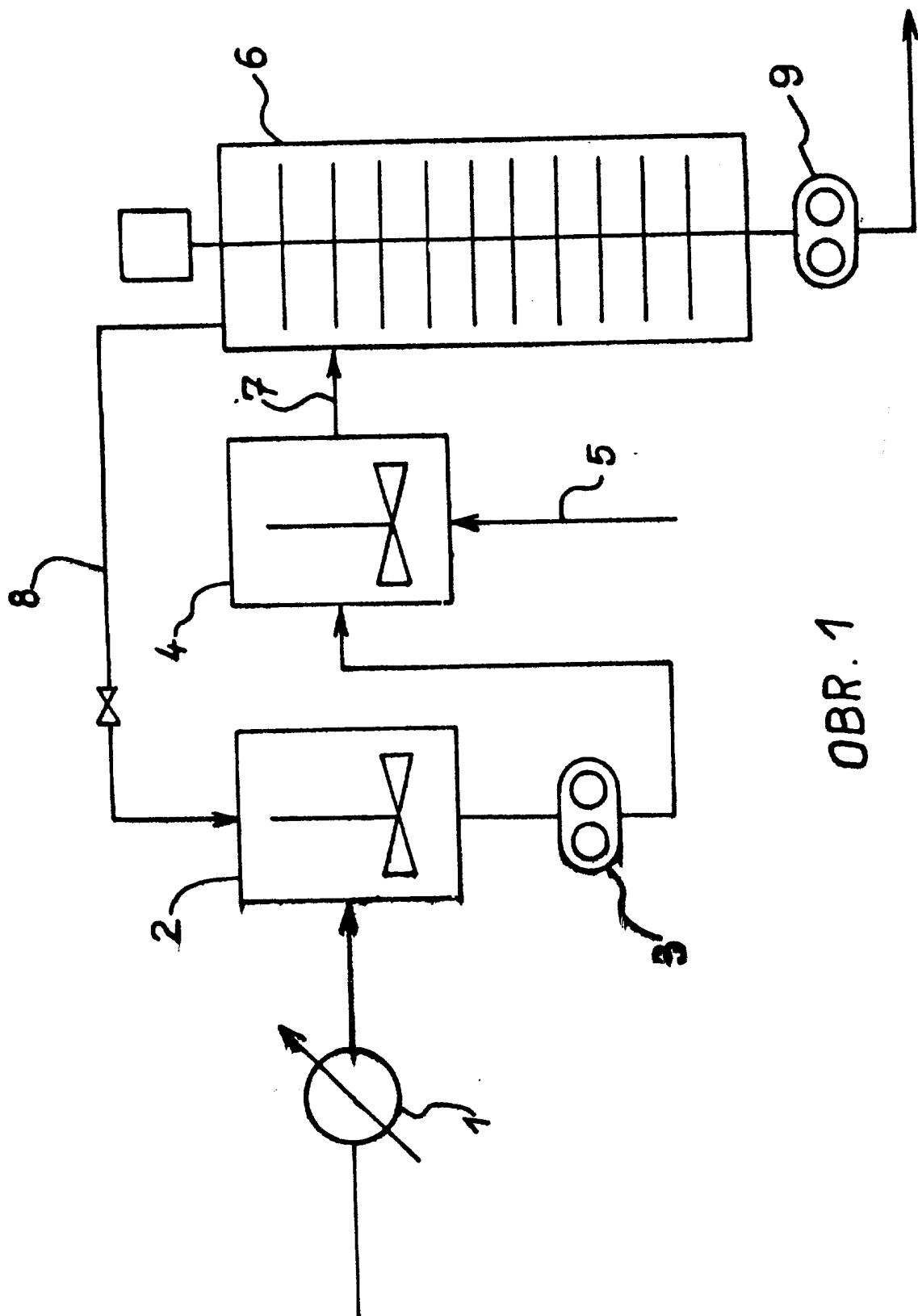
4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že kaučukem je polybutadien s obsahem frakce s cis konfigurací nad 25 %.

50

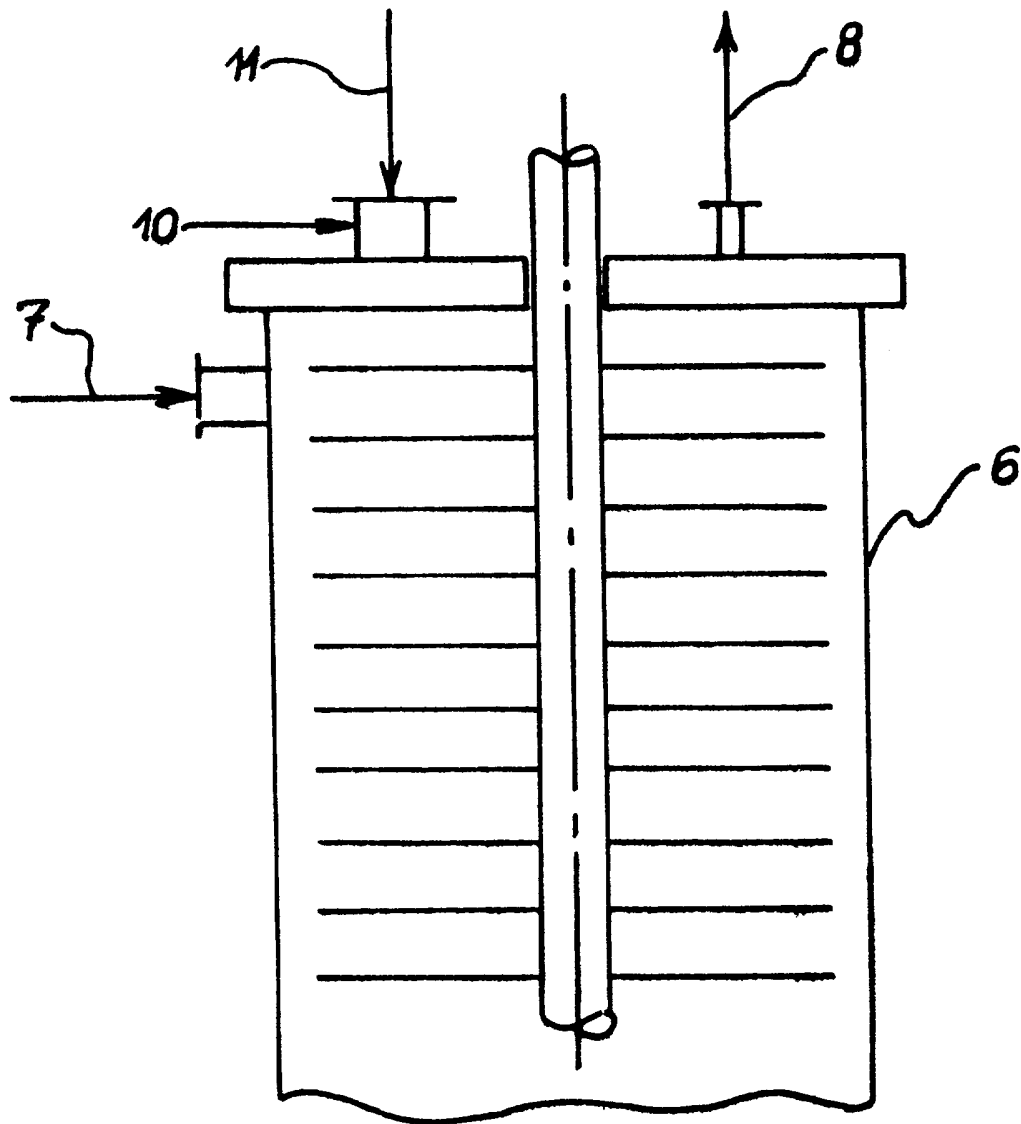
5. Způsob podle nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že kaučukem je kaučukovitý kopolymer ethylenpropylenový nebo terpolymer ethylenpropylenlindenový.

6. Způsob podle nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že se kaučuku používá ve hmotnostním množství 1 až 20 %, s výhodou 2 až 15 %, vztaženo na roztok, zaváděný do polymerace.
- 5 7. Způsob podle nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že se inertní rozpouštědlo přidává ve hmotnostním množství 5 až 10 %, vztaženo na roztok, zaváděný do polymerace.
8. Způsob podle nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že se katalyzátor přidává ve hmotnostním množství 0,005 až 0,05 %, vztaženo na monomery.
- 10 9. Způsob podle nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že se jako katalyzátoru používá radikálového iniciátoru, s výhodou organického peroxidu.
- 15 10. Způsob podle nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že se k roztoku přidává přenašeč řetězce, přednostně merkaptan se 4 až 18 atomy uhlíku, ve hmotnostním množství 0,01 až 0,3 %, vztaženo na vinylaromatický monomer.
- 20 11. Způsob podle nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že se jako vinylaromatického monomeru používá styrenu nebo styrenu, jehož alespoň jeden atom vodíku je nahrazen alkylovou skupinou, arylovou skupinou, atomem halogenu nebo nitroskupinou.
- 25 12. Způsob podle nároků 1 až 11, **vyznačující se tím**, že se komonomeru používá ve hmotnostním množství, nepřevyšujícím 50 %, s výhodou 5 až 30 %, vztaženo na monomerní směs.
- 30 13. Způsob podle nároků 1 až 12, **vyznačující se tím**, že se provádí ve vertikálních míchaných trubkových reaktorech s poměrem délky k průměru větším než 2, s výhodou 3 až 10.
- 35 14. Způsob podle nároků 1 až 13, **vyznačující se tím**, že se jako rozpouštědla, které se vstřikuje do horní části vertikálního míchaného trubkového reaktoru, používá rozpouštědla, regenerovaného destilací z polymeračního produktu, získaného na konci postupu.
- 40 15. Způsob podle nároků 1 až 14, **vyznačující se tím**, že je vertikální míchaný trubkový reaktor s pístovým tokem vybaven průtržným kotoučem a dusík nebo jiný inertní plyn se zavádí do zóny pod průtržným kotoučem za tlaku alespoň $0,1 \times 10^5$ Pa, přednostně za tlaku $0,2 \times 10^5$ až 1×10^5 Pa.
- 45 16. Způsob podle nároků 1 až 15, **vyznačující se tím**, že se polymerační směs, vycházející ze třetí zóny vertikálního míchaného trubkového reaktoru, polymeruje alespoň v jednom dalším po sobě následujícím míchaném vertikálním trubkovém reaktoru s pístovým tokem až do dosažení obsahu pevné látky alespoň hmotnostně 70 %, vztaženo na vinylaromatický monomer, a potom se směs zbaví těkavých látek.

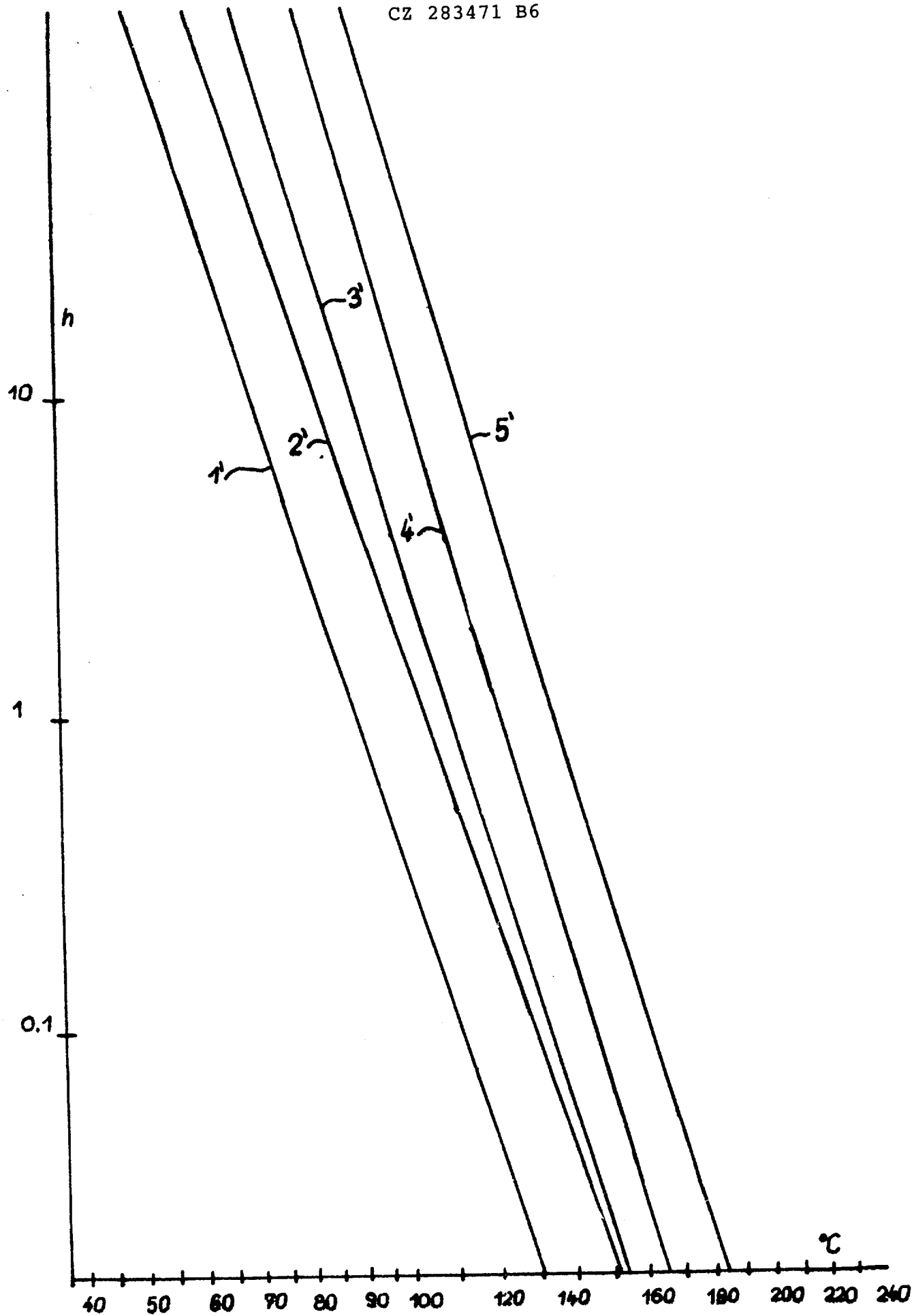
3 výkresy



OBR. 1



OBR. 2



OBR. 3

Konec dokumentu