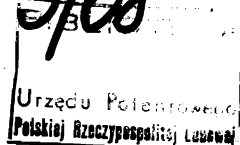


COSP 3/68



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47108

Kl. 39 ^{64, 3/68} ~~35/61~~

Kl. internat. C 08 f

Imperial Chemical Industries Limited

Londyn, Wielka Brytania

Sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów metakrylanu metylu

Patent trwa od dnia 29 czerwca 1960 r.

Pierwszeństwo: 3 lipca 1959 r. dla zastrz. 1, 4, 5;

15 czerwca 1960 r. dla zastrz. 2, 3 (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania polimerów i kopolimerów metakrylanu metylu metodą ciągłą.

Polimery i kopolimery metakrylanu metylu wytwarza się zwykle przez polimeryzację perłkową lub blokową przez ogrzewanie monomeru lub częściowo spolimeryzowanego syropu znajdującego się w naczyniu utworzonym z dwóch równoległych płyt ze szkła z elastyczną uszczelką wokół obwodu naczynia. Jakkolwiek procesy takie prowadzą do wytwarzania zadowalających produktów, to wykazują wiele wad. Na przykład są to zasadniczo procesy periodyczne i trudno dostosować je do prowadzenia w sposób ciągły.

Według wynalazku sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów metakrylanu ze zdolnego do polimeryzacji materiału składającego się z metakrylanu metylu lub mieszaniny metakrylanu

i zdolnego do kopolimeryzacji monoetylenowo nienasyconego związku, przy czym ten zdolny do polimeryzacji materiał jest w postaci monomerycznej lub częściowo spolimeryzowanej i zawiera 0,001 — 5% wagowych katalizatora, dostarczającego rodnik, który wywołuje polimeryzację pod wpływem ciepła, polega na tym, że zdolny do polimeryzacji materiał zawierający katalizator, którego pół-trwanie wynosi 1 — 60 minut w temperaturze 130 — 250°C, wprowadza się w sposób ciągły do urządzenia reakcyjnego, najkorzystniej w postaci wytłaczarki z jedną lub kilkoma śrubami, przy czym materiał ten przepływa w niej przez kilka stref utrzymywanych w temperaturze 130 — 250°C, najkorzystniej 140 — 180°C, w której następuje proces polimeryzacji, a następnie w kolejnych strefach rozkład resztek katalizatora i usunięcie pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałych w polime-

rze lotnych produktów, a wreszcie odprowadzenie polimeru w sposób ciągły na zewnątrz poprzez otwór wylotowy urządzenia.

Jako dostarczające wolny rodnik organiczne katalizatory polimeryzacji stosuje się: nadtlenuk kumenu, nadtlenuk dwu - III - rzęd. butylu, dwunadtalan dwu - III - rzęd. butylu, nadocian III - rzęd. butylu, nadbenzoesan III - rzęd. butylu, nadtlenuk dwukumylu, wodoronadtenuk III-rzęd. butylu i nadtlenuk metyloetyloketonu. Katalizator korzystnie stosuje się w ilości 0,005 -1% wagowych w stosunku do polimeryzowanego produktu. Aktualne stężenie katalizatora zależy od jego aktywności, pożądanego ciężaru cząsteczkowego końcowego produktu polimeryzacji temperatury i pożądaney szybkości reakcji. Jeśli to jest pożądanę, można stosować mieszaninę katalizatorów. Katalizatory polimeryzacji nie koniecznle muszą być skuteczne w całym zakresie temperatur 130 — 250° i dlatego należy wybrać jeden lub kilka katalizatorów odpowiednich dla specjalnego zakresu temperatury, jeśli jest pożądanę prowadzić operacje w tym specjalnym zakresie. Jest konieczne operowanie w temperaturach powyżej 130°C, w celu zapewnienia, żeby produkt przechodzący w urządzeniu reakcyjnym, był jeszcze dostatecznie ciekły, gdy ulega polimeryzacji, ażeby był zdolny do przepływania przez urządzenie reakcyjne. Najkorzystniejsza temperatura reakcji wynosi 140 — 180°C. Polimer, szczególnie odpowiedni do użytku w postaci granulek lub arkuszy, wytwarza się stosując katalizator polimeryzacji o półtrwaniu 10 minut w temperaturze w zakresie 130 — 180°C i przy utrzymywaniu strefy polimeryzacji w temperaturze 140 — 180°C.

Reakcja polimeryzacji jest odwracalna i dlatego korzystnie jest, żeby polimer usuwany z urządzenia reakcyjnego był zasadniczo wolny od katalizatora polimeryzacji. Jeśli by katalizator pozostał w polimerze, to mógłby spowodować zachodzenie odwracalnej reakcji, gdy polimer ten ogrzewa się do wysokiej temperatury, na przykład podczas formowania przez wtrysk, przy czym uwalniający się wolny monomer powodowałby występowanie pęcherzy w formowanym produkcie. Dlatego pożądanę jest, żeby ślady katalizatora zostały rozłożone po polimeryzacji. Można to osiągnąć utrzymując polimer podczas przechodzenia przez urządzenie reakcyjne w podwyższonej temperaturze, korzystnie w ciągu okresu równego co najmniej sześciokrot-

nemu pół-trwaniu katalizatora w tej temperaturze. W praktyce temperatura ta jest normalnie wyższa od temperatury w strefie polimeryzacji.

Urządzenie do prowadzenia sposobu według wynalazku stanowi wytłaczarka z pojedynczym lub kilkoma ślimakami. Bęben wytłaczarki można utrzymywać w pożądaney temperaturze w zwykły sposób, stosując znane urządzenia do ogrzewania lub oziębiania w zależności od warunków reakcji w danej części bębna. Odstępy między zwojami, to jest głębokość rowka międzyzwojowego utworzonego wzdłuż długości ślimaka, są korzystnie tak płytkie, żeby spowodować możliwą zgodność ze znaczną szybkością spustu, w celu otrzymania dobrego przenoszenia ciepła tak, że temperatura reakcji może być skutecznie regulowana.

W celu przesuwania zdolnego do polimeryzacji materiału z wlotu zasilającego do wytłaczarki, zazwyczaj jest potrzebne zastosowanie ciśnienia przy zasilaniu. Osiąga się to, za pomocą pompy lub przez utrzymywanie ciśnienia gazu nad ciekłym zdolnym do polimeryzacji materiałem, gdy znajduje się on w leju zasilającym wytłaczarki. Użycie ciśnienia umożliwia uniknięcie tworzenia się korków z pary, które w przeciwnym razie mogłyby być spowodowane przez wrznięcie produktu monomerycznego.

Korzystnie jest, żeby polimer w pewnym stadium przechodził przez strefę, w której utrzymuje się zmniejszone ciśnienie, w celu usunięcia wszelkich pozostałych substancji lotnych. Tą strefą może być komora, przez którą materiał przechodzi po opuszczeniu urządzenia reakcyjnego lub strefa stanowiąca integralną część urządzenia reakcyjnego. Gdy urządzeniem tym jest wytłaczarka, strefa ta może stanowić powiększoną część bębna przyłączoną do przewodu próżniowego, który wyciąga parę zbierającą się w powiększonej części bębna. Taka strefa w wytłaczarce jest określaną jako strefa ekstrakcyjna. Głębokość między zwojami ślimaka w strefie ekstrakcyjnej może też wzrastać tak, aby wchodzący do strefy materiał nie zapełniał wolnej przestrzeni a parę wyciąga się przez rurę przymocowaną do bębna. Wytłaczarki zaopatrzone w takie urządzenia do wyciągania pary są znane. W takiej wytłaczarce jest rzeczą zwykłą zapewnienie, żeby przepływ materiału był ograniczony bezpośrednio przed strefą ekstrakcyjną, w celu utrzymania próżni, żeby osiągnąć skuteczne wyciąganie pary. W tej strefie ograniczania przepływ może być opóźniany na przy-

kład przez zmniejszenie głębokości międzyzwojowego rowka ślimaka lub zmniejszenie jego skoku w kilku skrętach przed strefą ekstrakcyjną. Poza strefą ekstrakcyjną materiał spolimeryzowany jest przesuwany naprzód za pomocą zwojów ślimaka i tłoczony poprzez ustnik formujący.

Dogodną postacią urządzenia do prowadzenia sposobu według wynalazku jest wylączarka śrubowa, posiadająca co najmniej trzy strefy, mianowicie strefę polimeryzacji, w której temperatura bębna wynosi 140–180°C i wskutek reakcji egzotermicznej może być potrzebne stosowanie chłodzenia w celu utrzymania temperatury w pożądanych granicach, w której zasadniczo cały pozostały katalizator rozkłada się oraz strefę ekstrakcyjną, w której ewentualnie pozostała para jest usuwana i z której polimer przechodzi do ustnika formującego.

Rysunek przedstawia przekrój pionowy wylączarki z pojedynczą śrubą, odpowiednią do prowadzenia procesu według wynalazku. Bęben 1 jest zaopatrzony w strefy 2–5 wewnętrzznego ogrzewania, przeznaczone do krącenia środka przekazującego ciepło. Dysza 6, z ustnikiem 7 jest przymocowana na końcu bębna. Lej zasykowy 8 jest przeznaczony do wprowadzania produktu, który ma być polimeryzowany i który posuwa się naprzód w kierunku dyszy za pomocą obracającej się śruby 9. Komora ekstrakcyjna 10 jest połączona z pompą próżniową (niewidoczną na rysunku) przez przejście wylotowe 11. Głębokość odstępów między zwojami ślimaka tuż przed komorą ekstrakcyjną, zmniejsza się tworząc strefę ograniczenia 12. Odstępy te stają się mniej płytkie w przestrzeni komory ekstrakcyjnej, a następnie zarówno odstępy międzyzwojowe jak i skok ślimaka zmniejszają się w kierunku dyszy.

Jeśli stosuje się wylączarkę wielośrubową na przykład o podwójnej śrubie bliźniaczej, nie zawsze można mieć korzyść z jej maksymalnej zdolności przenoszenia i przez to osiągnąć optymalną wydajność, zapewniając przy tym pozostawanie materiału poddawanego polimeryzacji, w strefie polimeryzacji w wylączarce, w dostatecznie długim okresie czasu, aby doprowadzić zasadniczo proces polimeryzacji do końca. Spowodowane jest to ograniczoną długością bębna w urządzeniach spotykanych w handlu. Dogodny sposób przezwyciężenia tych trudności polega na wykorzystaniu całej długości bębna wylączarki, jako strefy polimeryzacji i sprzę-

gania tej wylączarki szeregowo z inną, która może być urządzeniem o jednej albo o wielu śrubach. Druga wylączarka normalnie obejmuje strefę rozkładania katalizatora i strefę usuwania pary. Jeśli to jest pożądane można zastosować kilka wielośrubowych wylączarek do zasilania drugiej wylączarki.

Inne odpowiednie do prowadzenia sposobu według wynalazku urządzenie składa się z co najmniej wielośrubowej wylączarki, posiadającej strefę polimeryzacji, w której bęben utrzymywany jest w temperaturze 140–180°C, a zasilana jest jedno lub wielośrubowa wylączarka, zawierająca strefę rozkładu katalizatora i strefę usuwania pary. W innym urządzeniu, rozkład katalizatora odbywa się w ogrzewanej rurze łączącej dwie wylączarki.

Materiał do polimeryzacji wprowadza się do urządzenia jako monomer lub jako częściowo spolimeryzowany syrop. Jeśli stosuje się syrop, może być pożądana obecność wstępnego reaktora, w którym znaczna ilość materiału do polimeryzacji może być spolimeryzowana w pożądanym zakresie, przed wprowadzeniem syropu do urządzenia. Taki wstępny reaktor może być na przykład w postaci cylindrycznego naczynia, w którym materiał do polimeryzacji może być ogrzewany na przykład do temperatury 50–200°C, w ciągu dostatecznie długiego czasu, do osiągnięcia pożądanej gęstości. Zazwyczaj, do wytwarzania tego syropu, stosuje się katalizator, przy czym w zależności od temperatury, w której otrzymuje się taki syrop stosuje się odpowiedni katalizator. Na przykład, gdy wytwarzanie syropu prowadzi się w stosunkowo niskiej temperaturze, na przykład 80°C, aktywnym katalizatorem w tej temperaturze jest nitryl kwasu azodwuwizomaskowego. Ewentualnie syrop może być utworzony przez rozpuszczenie stałego polimeru w monomerze.

Częściowo spolimeryzowany syrop można wytworzyć sposobem według wynalazku, przez doprowadzenie monomeru do urządzenia reakcyjnego. Na przykład syropy zawierające 10–25% wagowych polimeru, można łatwo wytworzyć przez przeprowadzenie materiału do polimeryzacji i katalizatora, przez rurowy reaktor mający co najmniej jedną strefę polimeryzacji, utrzymywaną w temperaturze 130–250°C, korzystnie 140–180°C w ciągu odpowiedniego okresu czasu. Okres czasu dający wymagany stopień polimeryzacji, można łatwo oznaczyć doświadczalnie. Zależy on od ilości i właściwości

katalizatora i szybkości przepływu przez strefę polimeryzacji.

Gdy polimer, wytworzony sposobem według wynalazku jest przeznaczony do użytku w postaci ziarn jako materiał do tłoczenia, wymagane są dobre właściwości płynięcia i zazwyczaj jest konieczne regulowanie reakcji polimeryzacji tak, aby końcowy polimer posiadał zredukowaną lepkość w obrębie określonego zakresu.

Zredukowana lepkość polimeru jest wskaźnikiem jego ciężaru cząsteczkowego i stanowi określenie zwykle stosowane dla scharakteryzowania polimerów organicznych. Wartość zredukowanej lepkości uzyskuje się dzieląc lepkość względną przez stężenie polimeru stosowanego do określenia lepkości względnej. Lepkością względną jest stosunek lepkości bezwzględnej polimeru w roztworze do lepkości bezwzględnej rozpuszczalnika czystego. W przypadku homopolimerów metakrylanu metylu i kopolimerów z akrylanem etylu, zawierających do 15% wagowych akrylanu etylu korzystnie jest, żeby spolimeryzowane materiały miały zredukowaną lepkość od 0,3 do 0,8 dl/g mierzoną w 1%-owym obj./cięż. roztworze chloroformowym w temperaturze 20°C. W celu ułatwienia otrzymywania polimeru o ustalonej temperaturze płynięcia, korzystnie jest prowadzić reakcję polimeryzacji w obecności małych ilości czynnika przenoszenia łańcucha. Ponieważ polimery otrzymywane sposobem według wynalazku są zazwyczaj stosowane w procesach kształtowania w temperaturach, w których może zachodzić depolimeryzacja, korzystnie jest stosować czynniki przenoszenia łańcucha, które są również inhibitorem depolimeryzacji. Przykładami takich związków są pierwszorzędowe merkaptany, na przykład merkaptan laurylowy, monotioglikol i kwas tioglikolowy i jego estry. Związki te stosuje się zwykle w ilości 0,05 – 1% wagowego w stosunku do ciężaru polimeryzowanego materiału.

Jakkolwiek sposób według wynalazku stosuje się szczególnie do wytwarzania homopolimerów metakrylanu metylu, może być również stosowany do wytwarzania kopolimerów metakrylanu metylu z jednym lub kilku nienasyconymi monoetylenowo związkami, ulegającymi kopolimeryzacji. Przykładem takich dających się kopolimeryzować związków są: styren i podstawione styreny, akrylonitryl, metakryloamid, akrylan metylu, akrylan etylu i inne nitryle, amidy i estry alkilowe kwasów α – metyleno – karboksylowych. Szczególnie użytecznymi

kopolimerami są kopolimery metakrylanu metylu i styrenu, zawierające 10 – 60%, korzystnie 25 – 50% wagowych styrenu, oraz metakrylanu metylu z małymi ilościami na przykład 0,5 – 15% wagowych ulegającego polimeryzacji produktu, niższych estrów alkilowych kwasu akrylowego, takich jak akrylan metylu lub etylu.

Do ulegającego polimeryzacji materiału mogą być dodawane zwykle pomocnicze składniki na przykład barwniki, pigmenty, plastyfikatory, stabilizatory i czynniki absorbujące promienie ultrafioletowe.

W materiale poddawany polimeryzacji, doprowadzanym do urządzenia reakcyjnego mogą być obecne różne składniki pomocnicze. Jeżeli to jest pożądane, wszystkie lub niektóre, lub część tych produktów może być wtryskiwana do urządzenia reakcyjnego w odpowiednich punktach drogi posuwającego się produktu poprzez aparat reakcyjny. Jeśli to jest wymagane, część katalizatora można wprowadzać w podobny sposób do urządzenia reakcyjnego.

Można również prowadzić proces według wynalazku przez doprowadzanie stałego polimeru do śrubowej wylączarki i wtryskiwanie katalizowanego, ulegającego polimeryzacji materiału do polimeru w pewnym punkcie lub punktach wzdłuż bębna wylączarki, przy czym ulegający polimeryzacji materiał polimeryzuje się w sposób wyżej opisany. Może to być dogodne do stosowania, w przypadku wytwarzania polimeru pigmentowanego, przy czym pigment miesza się naprzód ze stałym polimerem, na przykład na sucho..

Jeśli do materiałów do polimeryzacji wprowadza się na początku rozpuszczalne barwniki lub inne rozpuszczalne pomocnicze składniki, albo wtryskuje się do urządzenia reakcyjnego, korzystnie jest rozpuścić je w organicznym rozpuszczalniku w celu otrzymania dokładnej zawiesiny w masie materiału. Rozpuszczalnik stosuje się zwykle w bardzo małej ilości na przykład dla barwników około 1 części wagową rozpuszczalnika na 100 części wagowych materiału do polimeryzacji. Jest pożądane, żeby polimeryzowany materiał przechodził przez strefę ekstrakcyjną w celu usunięcia rozpuszczalnika.

Polimer wychodzący z wylączarki można rozdrabniać w każdym odpowiednim do tego urządzeniu, ażeby nadać mu postać odpowiednią do doprowadzenia do urządzenia do formowania. Korzystnie produkt tłoczy się w postaci pretów

lub nitok, które następnie kraje się na granulki normalnie po przejściu przez kąpiel wodną. Produkt może być także tłoczony bezpośrednio w postaci arkuszy lub innych profiliów na przykład rur.

Granulki do formowania można przerabiać na różne artykuły powszechnie wyrabiane z polimerów akrylowych takich jak telefony, samochodowe lampy tylne i lampy hamowania, płyty refraktora, osłony telewizyjne, armatura oświetleniowa, szyldy, płyty do instrumentów itp.

Wynalazek szczegółowiej opisany jest w przykładach, w żadnym razie nie ograniczających go, w których wszystkie części podane są wagowo. Zredukowane lepkości są podawane w decylitrach/gram i odnoszą się do 1%-owych roztworów cięż./obj. w chloroformie, w temperaturze 20°C,

W przykładach I — X wytłaczarka, do której doprowadza się produkt do polimeryzacji była uprzednio napełniona polimetakrylanem o zredukowanej lepkości 0,5. Było to zrobione w tym celu, aby materiał do polimeryzacji zatrzymać w wytłaczarce do czasu ustalenia się warunków polimeryzacji.

Przykład I. 0,2 części nadtlenku dwu-III-rzęd. butylu, 0,35 części merkaptanu laurylu i 1 część kwasu stearynowego rozpuszczono w 100 częściach metakrylanu metylu i roztwór wleto do leja zasilającego wytłaczarki z pojedynczą śrubą o 5,08 cm średnicy i 99,1 cm długości do próżniowego otworu ekstrakcyjnego. Śruba przed tym otworem miała głębokość 0,635 cm głębokości przy leju, a stosunek sprężania 2,5:1 przez ostatnie 35,6 cm przed ekstrakcyjnym otworem próżniowym. Za ekstrakcyjnym otworem próżniowym śruba miała stosunek sprężania 3,5:1, przez co polimer był przenoszony do dyszy do wytłaczania pręta o średnicy 0,318 cm. Od odcinka 15,24 cm do 71,12 cm od leja temperatura bębna wynosiła 160°C, następnie 27,94 cm bębna utrzymywano w temperaturze 180°. Za ekstrakcyjnym otworem próżniowym temperatura bębna wynosiła 175°C. Temperatura dyszy wynosiła 162°C. W otworze ekstrakcyjnym ciśnienie odpowiadało około 457,2 mm Hg a temperatura wynosiła 170°C. Szybkość śruby wytłaczarki wynosiła 10 obrotów na minutę.

Atmosfera nad cieczą w leju zasilającym była przepłukiwana azotem a ciśnienie azotu wynosiło 7 kg/cm². Gdy produkt przechodził przez wytłaczarkę, ulegał polimeryzacji i tłoczony polimer w postaci sznura był hartowany w wo-

dzie i krajany na granulki z wydajnością 13g/minutę. Polimer posiadał zredukowaną lepkość wynoszącą 0,54.

Przykład II. 0,2 części nadbenzoesanu III-rzęd. butylu, 0,35 części merkaptanu laurylu i 1 część kwasu stearynowego rozpuszczono w 100 częściach metakrylanu metylu i doprowadzono do wytłaczarki opisanej w przykładzie I. Od 15,24 do 71,12 cm od leja temperatura bębna wynosiła 140°C a w następnych 27,94 cm bębna wynosiła 160°C. Po ekstrakcyjnym otworze próżniowym temperatura bębna wynosiła 170°C. Temperatura dyszy — 170°C. W otworze ekstrakcyjnym ciśnienie odpowiadało około 560 mm Hg a temperatura wynosiła 160°C. Szybkość śruby wytłaczarki wynosiła 10 obrotów/minutę. Lej zasilający był pod ciśnieniem jak w przykładzie I.

Gdy materiał przechodził przez wytłaczarkę został spolimeryzowany do polimeru o zredukowanej lepkości 0,59. Wytłoczony sznur po oziębieniu w wodzie pokrajano na granulki.

Przykład III. 100 części metakrylanu metylu, 0,225 części nadtlenku dwu — III — rzęd. butylu, 0,35 części merkaptanu laurylu i 1,0 część kwasu stearynowego, wprowadzono do leja dwuśrubowej wytłaczarki. Średnica śrub wytłaczarki, wynosiła 8,9 cm, a średnica każdej osi śrub — 7,62 cm. Wytłaczarka miała 124 cm długości i posiadała 4 strefy ogrzewania: (1) od 22,8 do 45,7 cm od leja, (2) od 45,7 cm do 68,6 cm od leja, (3) od 68,6 do 91,4 cm od leja i (4) od 91,4 do 124 cm od leja. Stosowano elektrycznie ogrzewaną dyszę do wytłaczania pręta o średnicy 0,635 cm. Strefy ogrzewania posiadały temperatury: (1) 157°C, (2) 160°C, (3) 160°C, (4) 175°C, a temperaturę dyszy regulowano do 145°C. Śruby obracały się z szybkością 2 obrotów/minutę, lej znajdował się pod ciśnieniem azotu wynoszącym 5,6 kg/cm². Polimer tłoczono z wydajnością 5,2 kg/godzinę do kąpeli wodnej po czym krajano go na granulki. Polimer miał zredukowaną lepkość 0,39, a zawartość metakrylanu metylu wynosiła 3,0% wagowych.

Przykład IV. 0,8 części alkoholu stearynowego, 0,225 części nadtlenku dwu — III — rzęd. butylu i 0,25 części merkaptanu laurylu dodano do roztworu 20 części polimetakrylanu metylu o zredukowanej lepkości 0,5 w 80 częściach metakrylanu metylu. Roztwór doprowadzono do wytłaczarki o podwójnej śrubie z przykładu III. Lej znajdował się pod ciśnieniem azotu wynoszącym 5,6 kg/cm², a temperatury stref ogrzewania wynosiły: (1) 140°C (2) 140°C (3) 140°C i (4)

150°C. Temperaturę dyszy regulowano do 147°C. Śruby obracały się z szybkością 10 obr./min a polimer tłoczono z wydajnością 9,0 kg/godzinę. Doprowadzano go do jednośrubowej wylączarki o średnicy 3,18 cm i posiadającej dyszę, mogącą wytłaczać arkusz o 15,3 cm szerokości 0,158 cm grubości. Długość wylączarki wynosiła 122 cm a ekstrakcyjny otwór próżniowy mieścił się 48 cm od dyszy. Temperatury bębna wynosiły 190°C przed otworem ekstrakcyjnym i 175°C za nim. Ciśnienie w otworze ekstrakcyjnym odpowiadało 178 mm Hg. Otrzymywano arkusz wolny od pęcherzy, o zredukowanej lepkości wynoszącej 0,45.

Przykład V. 100 części metakrylanu metylu, 0,5 części dwusiarczku laurylu, 1,0 części kwasu stearynowego i 0,24 części dwunadtalanu dwu-III-rzęd. butylu doprowadzano do wylączarki o podwójnej śrubie, opisanej w przykładzie III. Lej był pod ciśnieniem azotu wynoszącym 5,6 kg/cm², strefy ogrzewania miały temperatury: (1) 140°C, (2) 140°C, (3) 140°C i (4) 142°C. Temperaturę dyszy wyregulowano do 160°C. Śruby obracały się z szybkością 5 obrotów/minutę. Polimer tłoczono z wydajnością 12,4 kg/godzinę i wprowadzono do wylączarki o pojedynczej śrubie, opisanej w przykładzie IV. Temperatury bębna utrzymywano na poziomie 190°C przed ekstrakcyjnym otworem próżniowym i 175°C za tym otworem. Utrzymywano ciśnienie odpowiadające 178 mm Hg rtęci. Wytłaczano arkusz o 15,3 cm szerokości i 0,158 cm grubości, o zredukowanej lepkości 0,74.

Przykład VI. 100 części metakrylanu metylu i 0,54 części metyloetyloketonu wprowadzano do wylączarki o podwójnej śrubie opisanej w przykładzie III. Lej był pod ciśnieniem azotu wynoszącym 5,6 kg. Strefy ogrzewania posiadały następujące temperatury: (1) 151°C, (2) 149°C, (3) 150°C i (4) 150°C, a temperatura dyszy była wyregulowana na poziomie 149°C. Śruby obracały się z szybkością 3 obrotów/minutę, a polimer tłoczono z wydajnością 5,3 kg/godzinę. Polimer posiadał zredukowaną lepkość 0,56 i zawierał 3,4% wagowych wolnego metakrylanu metylu. Polimer wprowadzano do wylączarki o pojedynczej śrubie, o średnicy 3,18 cm, zaopatrzonej w ekstrakcyjny otwór próżniowy i dyszę o średnicy wynoszącej 0,635 cm. Cała długość bębna wynosiła 160 cm a ekstrakcyjny otwór próżniowy znajdował się 38 cm od dyszy. Temperatura bębna między lejem i ekstrakcyjnym otworem próżniowym wynosiła 190°C, a

między ekstrakcyjnym otworem próżniowym i dyszą 175°C. Ciśnienie w otworze ekstrakcyjnym odpowiadało 178 mm Hg. Wytłaczany polimer chłodzono wodą i przeprowadzano w granulki, o zawartości 2,8% wagowych metakrylanu metylu.

Przykład VII. 100 części metakrylanu metylu, 0,1 części nadtlenu III - rzęd. butylu, 0,3 części merkaptanu laurylu i 1 część alkoholu stearylowego, wprowadzano do dwuśrubowej wylączarki, opisanej w przykładzie III. Ciśnienie w leju wynosiło 5,6 kg/cm² azotu. Strefy ogrzewania posiadały następującą temperaturę: (1) 150°C, (2) 150°C, (3) 150°C i (4) 150°C. Temperaturę dyszy regulowano do 160°C. Śruby obracały się z szybkością 3 obrotów/minutę i polimer tłoczono z wydajnością 5,4 kg/godzinę przez kąpiel wodną, po czym granulowano. Polimer miał zredukowaną lepkość 0,54 i zawierał 2,6% wagowych wolnego metakrylanu metylu.

Przykład VIII. 100 części metakrylanu metylu, 1 część alkoholu stearylowego, 0,3 części merkaptanu laurylu i 0,16 części nadtlenu dwukumylu, wprowadzono do wylączarki opisanej w przykładzie III. Lej znajdował się pod ciśnieniem 5,6 kg/cm² azotu, a strefy ogrzewania posiadały następujące temperatury: (1) 150°C, (2) 150°C, (3) 150°C i (4) 151°C. Temperatura dyszy była regulowana na 160°C. Śruby obracały się z szybkością 4 obrotów/minutę. Polimer tłoczono z wydajnością 4,9 kg/godzinę. Miał on zredukowaną lepkość 0,48 i zawierał 4,9% wagowych wolnego metakrylanu metylu. Polimer wprowadzano do jednośrubowej wylączarki o 3,18 cm średnicy i opisanej w przykładzie VI. Temperatura bębna między lejem i strefą ekstrakcyjną wynosiła 190°C, a między strefą ekstrakcyjną i dyszą - 175°C. Ciśnienie w otworze ekstrakcyjnym odpowiadało 178 mm Hg. Polimer tłoczony z dyszy oziębiany wodą i krajano w granulki, zawierające 2,4% wolnego metakrylanu metylu.

Przykład IX. 90 części metakrylanu metylu, 10 części akrylanu etylu, 0,3 części merkaptanu laurylu i 0,225 części nadtlenu dwu-III-rzęd. butylu wprowadzano do wylączarki opisanej w przykładzie III. Lej znajdował się pod ciśnieniem 5,6 kg/cm² azotu, a strefy ogrzewania posiadały temperaturę: (1) 147°C, (2) 147°C, (3) 146°C i (4) 148°C. Temperatura dyszy była regulowana na 149°C. Szybkość obracania się śruby wynosiła 4 obroty/minutę. Polimer wytłaczano z

wydajnością 6,1 kg/godzinę do kąpieli wodnej, po czym granulowano. Posiadał on zredukowaną lepkość 0,34 i zawierał 2,8% wagowych mieszaniny metakrylanu metylu i akrylanu etylu.

Przykład X. 50 części metakrylanu metylu, 30 części styrenu, 1,0 część alkoholu stearylowego i 1,0 część nadtlenu kumenu wprowadzano do dwusrubowej wylączarki, opisanej w przykładzie III. Lej znajdował się pod ciśnieniem 2,8 cm² azotu. Strefy ogrzewania posiadały następującą temperaturę: (1) 151°C, (2) 150°C, (3) 149°C i (4) 136°C, a temperatura dyszy wynosiła 130°. Śruby obracały się z szybkością 10 obrotów/minutę. Tłoczony polimer zasadniczo wolny od pęcherzy wprowadzano z wydajnością 9,8 kg/godzinę do kąpieli wodnej i w końcu do urządzenia krążącego, w którym go granulowano; otrzymane ziarna posiadały zredukowaną lepkość 0,45.

Przykład XI. Jedną część nadbenzoesanu III-rzęd. butylu zmieszano z 99 częściami metakrylanu metylu i roztwór ten przeprowadzano powoli przez dwie węzownice z nierdzewnej stali przewodowo zmontowane w szereg. Pierwsza węzownica, która posiadała pojemność około 4,5 ml była zanurzona w kąpieli o temperaturze 144°C, druga zaś węzownica o pojemności około 200 ml była zanurzona w kąpieli o temperaturze 20°C. Roztwór przepuszczano przez rury pod ciśnieniem 10,5 kg/cm² azotu z szybkością 16 ml/minutę. Syrop z częściowo spolimeryzowanego metakrylanu metylu zbierano po przejściu przez drugą węzownicę przez zawór iglicowy. Syrop zawierał 11,5% wagowych polimeru a polimer posiadał zredukowaną lepkość 0,52.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów i kopolimerów metakrylanu metylu ze zdolnego do polimeryzacji materiału składającego się z metakrylanu metylu lub mieszaniny metakrylanu metylu i zdolnego do kopolimeryzacji monoetylenowo nienasyconego związku, przy czym ten zdolny do polimeryzacji mate-

riał jest w postaci monomerycznej lub częściowo spolimeryzowanej i zawiera 0,001—5% wagowych katalizatora, dostarczającego wolny rodnik, który wywołuje polimeryzację pod wpływem ciepła, znamienne tym, że zdolny do polimeryzacji materiał zawierający katalizator, którego pół-trwanie wynosi 1—60 minut w temperaturze 130—250°C, wprowadza się w sposób ciągły do urządzenia reakcyjnego najkorzystniej w postaci wylączarki z jedną lub kilkoma śrubami, przy czym materiał ten przepływa w niej przez kilka stref utrzymywanych w temperaturze 130—250°C, najkorzystniej 140—180°C, w której następuje proces polimeryzacji, a następnie w kolejnych strefach rozkład resztek katalizatora i usunięcie pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałych w polimerze lotnych produktów, a wreszcie odprowadzenie polimeru w sposób ciągły na zewnątrz poprzez otwór wylotowy urządzenia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że stosuje się katalizator w ilości 0,005—1% wagowych w stosunku do materiału zdolnego do polimeryzacji.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienne tym, że stosuje się katalizator, którego pół-trwanie wynosi 10 minut w obrębie temperatury 130—180°C.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienne tym, że polimeryzowany materiał podczas przechodzenia przez urządzenie reakcyjne jest utrzymywany w podwyższonej temperaturze w ciągu okresu czasu równego co najmniej sześciokrotnemu pół-trwaniu katalizatora w tej temperaturze.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że zdolny do polimeryzacji materiał wprowadza się do wylączarki pod ciśnieniem.

Imperial Chemical Industries
Limited

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

