

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 142 983

Patent dodatkowy
do patentu —

Zgłoszono: 84 12 05 /P. 250731/

Pierwszeństwo: 83 12 05 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 85 07 30

Opis patentowy opublikowano: 88 10 31

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁴ C08G 65/44

Twórcy wynalazku: Jan Biały, Irena Penczek, Stanisław Mączyński, Marek
Borensztejn

Uprawniony z patentu: Enichem S.p.A., Mediolan /Włochy/

SPOSÓB WYTWARZANIA POLIOKSYFENYLENU

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polioksyfenylenu w procesie ciągłym, obejmującym wytrącanie się polimeru w ciekłym środowisku reakcji.

Polioksyfenylen jest cennym polimerem termoplastycznym, wytwarzanym drogą polimeryzacji utleniającej 2,6-ksylenolu. Stosuje się go między innymi w mieszkankach z polimerami i kopolimerami styrenu.

Zgodnie ze znanymi sposobami, polimeryzację 2,6-ksylenolu prowadzi się kontaktując go z tlenem lub zawierającym cząsteczkowy tlen gazem, w ciekłym środowisku reakcji, w którym rozpuszczają się katalizator, monomer i powstający polimer. Taki proces w jednorodnej fazie ciekłej można realizować również w sposób ciągły, jak to np. ujawniono w brytyjskim opisie patentowym nr 930 933 i opisie patentowym St.Zj. Ameryki nr 3 405 092.

Procesy realizowane w jednorodnej fazie ciekłej wykazują wady wynikające z lepkości roztworów polimerów, trudności związanych z dezaktywacją katalizatora i wyodrębnianiem dezaktywowanego katalizatora z takich lepkich roztworów po zakończeniu polimeryzacji, a także kosztów i złożoności operacji, które trzeba przeprowadzić dla oddzielenia polimeru i odzyskania ciekłego środowiska reakcji.

Znane jest także wytwarzanie polioksyfenylenu drogą polimeryzacji 2,6-ksylenolu w ciekłym środowisku reakcji, w którym rozpuszczają się monomer i katalizator, zaś polimer nie ulega lub zasadniczo nie ulega rozpuszczeniu. Proces taki opisano np. w opisie patentowym PRL nr 57 910, zgodnie z którym polimeryzację 2,6-ksylenolu prowadzi się okresowo. Proces w fazie niejednorodnej, taki jak opisany w zacytowanym opisie patentowym PRL, pozwala uniknąć wielu problemów typowych dla procesu przebiegającego w fazie jednorodnej. Jednak w związku z okresowym charakterem procesu trudno jest otrzymać różne szarże polioksyfenylenu o stałych, nie różniących się właściwościach. Z drugiej strony, praktyczne trudności napotykane w przypadku ciągłego procesu polimeryzacji 2,6-ksylenolu w środowisku reakcji, z którego polioksyfenylen ulega wytrąceniu, nie pozwalały do tej pory na udaną realizację tego procesu w skali przemysłowej.

Celem wynalazku był ciągły proces, pozbawiony omówionych powyżej wad, pozwalający na prostą i wygodną polimeryzację 2,6-ksylenolu w ciekłym środowisku reakcji, w którym w trakcie polimeryzacji polioksyfenylen ulega wytrąceniu.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku polioksyfenylen wytwarza się poprzez polimeryzację 2,6-ksylenolu z udziałem tlenu lub zawierającego tlen cząsteczkowy gazu, w obecności katalizatora, w ciekłym środowisku reakcji, w którym katalizator i monomer są rozpuszczalne, zaś polioksyfenylen jest nierozpuszczalny lub zasadniczo nierozpuszczalny.

Cechą sposobu według wynalazku jest to, że u dna pionowego i wydłużonego reaktora wprowadza się w sposób ciągły katalizator i monomer rozpuszczone w ciekłym rozpuszczalniku lub mieszaninie ciekłych rozpuszczalników, które nie mają zdolności rozpuszczania polioksyfenylenu, a ponadto u dna tego reaktora wprowadza się w sposób ciągły gazowy strumień tlenu lub zawierającego tlen cząsteczkowy gazu, ze szczytu reaktora odbiera się dyspersję stałego polioksyfenylenu w ciekłej mieszaninie reakcyjnej, część tej dyspersji zawraca się i wprowadza wraz z katalizatorem i 2,6-ksylenolem w rozpuszczalniku, bezpośrednio u dna reaktora, utrzymując stosunek wagowy części zawracanej do świeżego wsadu wynoszący co najmniej 100 : 1, zaś z pozostałej części dyspersji odbieranej ze szczytu reaktora wydobywa się polioksyfenylen, przy czym efekt termiczny polimeryzacji kontroluje się drogą wymiany ciepłej wewnątrz i/lub na zewnątrz reaktora, w którym zachodzi polimeryzacja.

Katalizatorem zazwyczaj stosowanym w procesie polimeryzacji 2,6-ksylenolu jest chlorek miedziowy, wygodnie w postaci kompleksu z zasadą organiczną, taką jak morfolina.

Ciekłe środowisko polimeryzacji wykazuje zdolność rozpuszczania 2,6-ksylenolu oraz kompleksowego katalizatora, a nie rozpuszcza, względnie zasadniczo nie rozpuszcza polioksyfenylenu. Ciekłymi mediami reakcyjnymi odpowiednimi do zastosowania w tym celu są aromatyczne węglowodory i alkohole alifatyczne, a korzystnie mieszanina toluenu z etanolem.

Kompleks chlorku miedziowego z zasadą organiczną oraz 2,6-ksylenol wprowadza się do reaktora polimeryzacji w postaci roztworów, korzystnie oddzielnych, w ciekłym rozpuszczalniku, korzystnie takim samym jak służący jako ciekłe środowisko reakcji.

Do reaktora wprowadza się również gazowy strumień tlenu lub zawierającego tlen cząsteczkowy gazu, np. powietrza, w ilości odpowiadającej lub nieco nadmiarowej w stosunku do ilości stechiometrycznej potrzebnej dla zrealizowania utleniającej polikondensacji 2,6-ksylenolu.

Egzotermiczny przebieg reakcji kontroluje się przy użyciu wymienników ciepła tak, by utrzymać temperaturę reakcji stale poniżej 35°C.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku, proces realizuje się w układzie z zawracaniem, to znaczy produkty reakcji odprowadzane ze szczytu reaktora zawracają się częściowo i wprowadza do reaktora u jego dna wraz z roztworem zawierającym katalizator i 2,6-ksylenol. Stosunek wagowy frakcji zawracanej do świeżego wsadu utrzymuje się tak, by wynosił on co najmniej 100 : 1.

Ponadto, prędkość wprowadzania mieszaniny do reaktora, mierzona jako prędkość liniowa tej mieszaniny u wlotu do reaktora, utrzymuje się na poziomie co najmniej 1 m/sekundę. W tym celu można zastosować strumienicę ssącą wyposażoną w dyszę. Gazowy strumień tlenu lub zawierającego tlen cząsteczkowy gazu wprowadza się zgodnie z reżimem pracy tej strumienicy. Prowadząc proces w ten sposób uzyskuje się wewnątrz reaktora ruch burzliwy masy reakcyjnej, zapewnia się możliwość skutecznego kontrolowania temperatury tej masy i unika się problemów związanych z rozprowadzaniem gazowego tlenu w tej masie, zapewniając tym samym homogeniczność reakcji polimeryzacji i bezpieczny jej przebieg, jako że jest wiadome, iż duże pęcherze tlenu mogłyby powodować eksplozje.

Wynalazek został poniżej omówiony w odniesieniu do rysunku. Roztwór 2,6-ksylenolu dostarcza się przewodem 24, zaś roztwór katalizatora skompleksowanego z zasadą organiczną przewodem 22. Te dwa roztwory, zmieszane z mieszaniną reakcyjną odprowadzaną przewodem

40, wprowadza się za pośrednictwem cyrkulacyjnej pompy 26 do dyszy 28 u dna reaktora polimeryzacji 10. Do dyszy 28 przewodem 30 wprowadza się także strumień tlenu lub zawierającego tlen cząsteczkowy gazu.

Mieszanina opuszczająca dyszę 26 dostaje się do reaktora 10, wydłużonego i o kształcie stożkowej w części dolnej. W reaktorze zachodzi polimeryzacja 2,6-ksylenolu, przy czym masa reakcyjna utrzymywana jest w warunkach ruchu burzliwego. W wymienniku ciepła 12 uwalniana jest co najmniej część ciepła wywiązującego się podczas polimeryzacji. Ewentualny nadmiar gazu odprowadzany jest z reaktora 10 przewodem 22 u szczytu tego reaktora i odpływa przewodem 34 lub jest zawracany, częściowo lub całkowicie, przewodem 36. Mieszaninę reakcyjną odbiera się w pobliżu szczytu reaktora 10 przewodem 38 i przesyła do zbiornika 14. Część tej mieszaniny zawraca się do dna reaktora 10 przewodem 40, ewentualnie po uprzednim poddaniu jej operacji wymiany ciepła w wymienniku ciepła 16.

Pozostałą część mieszaniny reakcyjnej odprowadza się przewodem 42 do zbiornika 18, w którym rozkłada się katalizator, np. przy użyciu kwasu dostarczanego przewodem 44. Po tej obróbce mieszaninę reakcyjną przesyła się przewodem 46 do wirówki 20, do której przewodem 48 wprowadza się także alkohol. Z wirówki 20 stały polioksyfenylen odprowadza się przewodem 50, oddzielając go od ciekłej części mieszaniny reakcyjnej i cieczy myjącej, która odprowadza się przewodem 52.

Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku możliwe jest otrzymanie polioksyfenylenu o stałej masie cząsteczkowej, w postaci łatwo dającej się oddzielać substancji stałej. Co więcej, stopień polimeru w środowisku reakcji jest co najmniej dwukrotnie większe od stopienia uzyskiwanego w procesie prowadzonym w fazie jednorodnej. Ponadto, w sposobie według wynalazku stopień polimeryzacji jest wysoki, przy czym zużycie wprowadzanego tlenu jest praktycznie całkowite.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady.

P r z y k ł a d I. Przewodem 24 wprowadza się roztwór o następującym składzie wyrażonym w częściach wagowych: toluen 50, etanol 25, 2,6-ksylenol 38, polistyren 0,2. Roztwór ten wprowadza się z prędkością $0,01 \text{ m}^3/\text{godzinę}$. Przewodem 22 wprowadza się roztwór o następującym składzie wyrażonym w częściach wagowych: toluen 50, etanol 25, morfolina 8,8, chlorek miedziowy 0,15. Roztwór ten wprowadza się z prędkością $0,01 \text{ m}^3/\text{godzinę}$. Przewodem 30 wprowadza się tlen w ilości nieco większej od stechiometrycznej. Mieszaninę reakcyjną częściowo zawraca się przewodem 40 i wprowadza do reaktora 10 o pojemność $0,12 \text{ m}^3$, wraz z roztworem monomeru i katalizatora. Korzysta się w tym celu z pompy 26, uzyskując prędkość całkowitą $8 \text{ m}^3/\text{godzinę}$. Prędkość liniowa mieszaniny u wlotu do reaktora 10 wynosi około $1,5 \text{ m}/\text{sekundę}$. Utrzymuje się temperaturę reakcji wynoszącą $28 - 32^\circ\text{C}$ za pomocą wymienników ciepła 12 i 16 o powierzchni wymiany ciepła 1 m^2 .

Część mieszaniny reakcyjnej odprowadzaną przewodem 42 poddaje się w naczyniu 18 obróbce kwasem octowym do uzyskania wartości pH 7. Polioksyfenylen przemywa się etanolem i odwirowuje w wirówce 20.

Średnio w ciągu 1 godziny otrzymuje się $2,77 \text{ kg}$ polioksyfenylenu o lepkości granicznej $0,5 \text{ dl/g}$ /pomiar w chloroformie w temperaturze 25°C .

P r z y k ł a d II. Proces realizuje się jak w przykładzie I, stosując roztwór wsadowy o następującym składzie wyrażonym w częściach wagowych: toluen 100, etanol 50, morfolina 8,8, chlorek miedziowy 0,15, polistyren 0,2, 2,6-ksylenol 38. Roztwór ten, wraz z zawracaną mieszaniną reakcyjną, wprowadza się do reaktora polimeryzacji przy użyciu pompy wyposażonej w strumienicę ssącą z prędkością objętościową $10 \text{ m}^3/\text{godzinę}$, przy prędkości liniowej mierzonej u wlotu do reaktora wynoszącej około $1,5 \text{ m}/\text{sekundę}$. Temperaturę reakcji utrzymuje się na poziomie $28 - 30^\circ\text{C}$. Tę część mieszaniny reakcyjnej, która nie jest zawracana, poddaje się obróbce kwasem octowym, do uzyskania wartości pH 8. Otrzymuje się średnio 42 części wagowe polioksyfenylenu o lepkości granicznej $0,49 \text{ dl/g}$ /pomiar w chloroformie w temperaturze 25°C .

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania polioksyfenylenu poprzez polimeryzację 2,6-ksylenolu z udziałem tlenu lub zawierającego tlen cząsteczkowy gazu, w obecności katalizatora, w ciekłym środowisku reakcji, w którym katalizator i monomer są rozpuszczalne, zaś polioksyfenylen jest nierozpuszczalny lub zasadniczo nierozpuszczalny, z n a m i e n n y t y m, że u dna pionowego i wydłużonego reaktora wprowadza się w sposób ciągły katalizator i monomer rozpuszczone w ciekłym rozpuszczalniku lub mieszaninie ciekłych rozpuszczalników, które nie mają zdolności rozpuszczania polioksyfenylenu, a ponadto u dna tego reaktora wprowadza się w sposób ciągły gazowy strumień tlenu lub zawierającego tlen cząsteczkowy gazu, ze szczytu reaktora odbiera się dyspersję stałego polioksyfenylenu w ciekłej mieszaninie reakcyjnej, część tej dyspersji zwraca się i wprowadza wraz z katalizatorem i 2,6-ksylenolem, w rozpuszczalniku, bezpośrednio u dna reaktora, utrzymując stosunek wagowy części zwracanej do świeżego wsadu wynoszący co najmniej 100 : 1, zaś z pozostałej części dyspersji odbieranej ze szczytu reaktora wyodrębnia się polioksyfenylen, przy czym efekt termiczny polimeryzacji kontroluje się drogą wymiany ciepłej wewnątrz i/lub na zewnątrz reaktora polimeryzacji.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę wprowadza się u dna reaktora z prędkością liniową, mierzoną u wlotu do reaktora, wynoszącą co najmniej 1 m/sekundę.

3. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę wprowadza się przy użyciu iniektora wyposażonego w dyszę, przy czym do tego iniektora doprowadza się dodatkowo tlen lub zawierający tlen cząsteczkowy gaz.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator stosuje się związek kompleksowy chlorku miedziowego z morfoliną.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako ciekłe środowisko reakcji stosuje się mieszaninę aromatycznego węglowodoru z alifatycznym alkoholem.

6. Sposób według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę toluenu z etanolem.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że temperaturę reakcji utrzymuje się poniżej około 35°C.

8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że polioksyfenylen wyodrębnia się działając na jego zawiesinę w ciekłym środowisku reakcji kwasem octowym, a następnie odwirowując polioksyfenylen z równoczesnym jego przemywaniem etanolem.

