

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4685244号
(P4685244)

(45) 発行日 平成23年5月18日(2011.5.18)

(24) 登録日 平成23年2月18日(2011.2.18)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 85/00 (2006.01)
C08G 75/02 (2006.01)C08G 85/00
C08G 75/02

請求項の数 19 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-611596 (P2000-611596)
 (86) (22) 出願日 平成12年3月20日 (2000.3.20)
 (65) 公表番号 特表2002-542324 (P2002-542324A)
 (43) 公表日 平成14年12月10日 (2002.12.10)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2000/002451
 (87) 國際公開番号 WO2000/061659
 (87) 國際公開日 平成12年10月19日 (2000.10.19)
 審査請求日 平成19年2月15日 (2007.2.15)
 (31) 優先権主張番号 199 15 705.7
 (32) 優先日 平成11年4月8日 (1999.4.8)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 598029656
 ティコナ ゲゼルシャフト ミット ベシ
 ュレンクテル ハフツング
 T i c o n a G m b H
 ドイツ連邦共和国 テー-65451 ケ
 ルスター-バッハ
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100071124
 弁理士 今井 庄亮
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠式
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】重合体溶液から固体を分離する方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶媒中で重合体を調製する方法であって、
 a) 第一の分子量を有する重合体を調製し、
 b) 前記重合体を沈降装置に供給し、前記沈降装置中で反応混合物中に溶けていない固体を沈降により分離すると同時に、その沈降した固体を向流方式により溶媒で洗滌し、そして、
 c) 50%から100%の前記固体が除去されたその混合物を、第二のより大きい分子量に到達するまで、さらに重合する、
 ことを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

沈降と洗滌の手順を、複数の工程または段階で繰返す請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

その固体と共に排出される液体中でのその重合体濃度が、その入口における濃度の10%以下である請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

その固体と共に排出される液体中でのその重合体濃度が、その入口における濃度の5%以下である請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

その不溶性固体の沈降が、50から300の温度で、そして0バールから50バール

20

ルの圧力で起きる、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項 に記載の方法。

【請求項 6】

沈降装置からのオーバーフロー中の前記重合体濃度が、その入口における濃度の 50 % 以上大きい請求項 1 から 5 のいずれか 1 項 に記載の方法。

【請求項 7】

沈降装置からのオーバーフロー中の前記重合体濃度が、その入口における濃度の 70 % 以上大きい請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

工程 a) での前記重合体の分子量が、 500 g / mol から 30,000 g / mol の範囲である請求項 1 から 7 のいずれか 1 項 に記載の方法。 10

【請求項 9】

工程 a) での前記重合体の分子量が、 1000 g / mol から 20,000 g / mol の範囲である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

工程 a) での前記重合体の分子量が、 2000 g / mol から 15,000 g / mol の範囲である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

工程 c) により得られた前記重合体の分子量が 1000 g / mol から 500,000 g / mol の範囲である請求項 1 から 10 のいずれか 1 項 に記載の方法。 20

【請求項 12】

工程 c) により得られた前記重合体の分子量が 2000 g / mol から 300,000 g / mol の範囲である請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

工程 c) により得られた前記重合体の分子量が 3000 g / mol から 100,000 g / mol の範囲である請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

前記重合体が硫黄含有重合体である請求項 1 から 13 のいずれか 1 項 に記載の方法。

【請求項 15】

前記重合体がポリフェニレンスルフィドである請求項 14 に記載の方法。 30

【請求項 16】

前記固体を、工程 b) の反応混合物から、単量体の一つをベースにする反応転化率で、 50 % から 98 % の時点で分離する請求項 1 から 15 のいずれか 1 項 に記載の方法。

【請求項 17】

前記固体を、工程 b) の反応混合物から、単量体の一つをベースにする反応転化率で、 50 % から 96 % の時点で分離する請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記固体を、工程 b) の反応混合物から、単量体の一つをベースにする反応転化率で、 60 % から 94 % の時点で分離する請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

工程 c) に先立って、溶媒および他の揮発性成分の蒸発によって、前記沈降装置からの透明な溶液を濃縮する、請求項 1 から 18 のいずれか 1 項 に記載の方法。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、溶液中の重合体を、その溶液に溶けていない固体から分離するための方法および装置に関する。本発明はさらに、溶けていない固体からの硫黄含有重合体の分離に関する。

【0002】

重縮合による重合体の合成では、副生物として、時には続いての中和反応時に、しばしば固体物が生成する。これは、例えば次の簡略化反応方程式：



に従う極性溶媒中の硫化ナトリウムとp-ジクロロベンゼンからのポリフェニレンスルフ
イド(PPS)の合成に当てはまる。

【0003】

既知の諸方法では、この反応混合物に溶けない塩化ナトリウム副生物は、反応後、その重合体を水で繰返し洗滌し、次いでろ過することにより除去される。しかし、これらの方
法および、ポリアラミド類、ポリ(エーテル)スルホン類またはポリエーテルケトン類のよ
うな他の高性能重合体のための関連の方法は、大量の塩含有廃水を生じるという欠点を有
する。

【0004】

DD-A-241368には、水溶性の固体を除去するための装置が記載されている。この特許では、溶けていない固体が、エポキシ樹脂溶液から、その固体の沈降と水への溶解を含んでなる組合せ法を用いて分離される。操業する時、この開示された装置は、最上部の水と混ざらない重合体溶液と、その下の中間領域中の、その固体抽出剤としての水との間に相境界を有する。この装置を用いる分離法は、結果的に、希薄な塩類水溶液を生成す
る。

10

【0005】

EP-A-0220490には、PPSと極性溶媒から塩を分離するための、210℃以上の温度での熱ろ過または遠心分離法が記載されている。しかし、工業的に利用する場合、この方法は、この温度範囲でのろ過装置または遠心分離機は費用のかかる構造を必要と
する欠点を有する。210℃以上の温度で普通の圧力の場合、特に、速く廻転する部材中
での可動時の封止は困難である。

20

【0006】

WO-A-9611968には、充填剤含有重合体を回収するために、溶けている重合体
からの不溶性の固体の分離が記載されている。そこに記載されている方法では、その固体
、例えばガラス纖維が、その重合体溶液からろ過により分離される。しかし、この既知
の
方法は、希薄洗滌液が生じ、そして特に加圧下高温では、その濾過装置からの固体の除去
が困難であるから、改善の余地がある。

【0007】

本発明の一つの目的は、溶けている重合体から固体が分離され、そしてその排出された固
体は実質的に重合体を含んでいないような方法と装置を提供することである。

30

【0008】

本発明の目的は、固体が沈降により分離され、そしてその沈降した固体は、交流方式で
溶媒で洗滌されるところの、溶けている重合体を固体から分離する方法により達成される
。

【0009】

溶けている重合体から、沈降により固体が分離できることが見いだされた。本発明の方法
では、洗滌工程は、その沈降装置中で同時に起こり、それにより、固体への重合体溶液の
粘着に起因する重合体の損失を最少にすることができる。この沈降と洗滌の手順は、その
固体に粘着した溶液中の重合体の残存含有量が所定の値になるまで、複数の工程または段
階で繰返されてもよい。

40

【0010】

本発明の方法は、高い温度と圧力でも簡単に行うことができる。この分離工程は、薄い洗
滌液を生じないように連続的に行われるのが望ましい。この沈降装置からのオーバーフロ
ー中の重合体の濃度は、その入口での濃度の50%以上、望ましくは70%以上大きい。

【0011】

本明細書中で重合体という用語は、適切な加圧下での高い温度でなら溶媒に溶ける、全
ての高分子量の(主として有機の)化合物を含んでいる。

本発明の方法は、その合成時に、固体、例えば塩類が副生物として生成し、そして分離さ
れなければならない重合体用に特に適している。これら固体は、重縮合工程で直接生成す
ることもあり、あるいは続いての酸または塩基の中和時に生成することもある。このよう

50

な方法の実例は、ジアミン類とジ酸クロリド類からのポリアラミド類の合成、ジフェノール類またはジフェノキシド類とホスゲンからのポリカーボネート類の合成、ジフェノキシド類とジハロゲン化芳香族炭化水素類からのポリスルホン類、ポリエーテルスルホン類またはポリエーテルケトン類の合成、またはジアリールジクロロシラン類とジフェノキシド類からのポリアリーレンシロキサン類の合成である。

【0012】

本発明の方法は、加圧下での高い温度でだけ溶解する重合体で、そしてそのために、固体の除去に高価な装置を必要とする場合に、特に適している。このような重合体に含まれるのは、特に、硫黄含有重合体である。

【0013】

硫黄含有重合体は、アリーレンスルフィド単位を含んでいる重合体である。このアリーレンスルフィド単位のアリーレン構成成分は、単環または多環式芳香族成分または連結芳香族成分を含んでいる。この芳香族化合物はヘテロ原子を含んでいる場合もある。このような芳香族化合物の例は、置換されていても未置換でもよいが、ベンゼン、ピリジン、ピフェニル、ナフタレン、フェナントレンである。置換基の例は、C₁ - C₆ - アルキル、C₁ - C₆ - アルコキシ、アミノおよびスルホン酸基である。連結芳香族成分は、例えば、フェニルまたはエーテル橋で連結された芳香族化合物（アリレンエーテル類）である。

【0014】

望ましい硫黄含有重合体は、ポリアリーレンスルフィド、特にポリフェニレンスルフィドである。

考えられる固体は、沈降装置が操業される条件下で、固体状で存在し、且つ、その液体混合物とは異なる密度を有する全ての物質である。実例は、塩類、例えばガラス纖維、炭素纖維、酸化チタン、石膏または他の固体のような充填材として用いられる物質である。

【0015】

塩類は有機系でも無機系でもよく、即ち、有機または無機のカチオンと有機または無機のアニオンとの任意の組合せから成る。それらは、反応媒体中に少なくとも部分的に不溶でなければならず、そして、その液体反応混合物の密度とは異なる密度を有しなければならない。この無機塩類の典型的代表例は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物であり、重縮合の副生物として、しばしば生成する。有機塩類の典型的代表例は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたは有機置換アンモニウムカチオンのカルボキシラート類であり、これらは、従来技術で、例えば、硫黄含有重合体の合成における促進剤として用いられている。本発明の目的のためには、カルボキシラート類は、脂肪族カルボン酸類、例えば酢酸あるいはプロピオン酸、または芳香族カルボン酸類、例えば安息香酸の固体であり、そして固体の多官能性カルボン酸類の場合もある。

【0016】

溶けていない固体の分離に適した装置は、その分離された固体を溶媒で洗滌することができる装置である。この分離は、分離されるべき固体を多段数の交流系で洗滌することができる、そして高い圧力と温度で使用することも可能であり、そしてこの分離されるべき固体を少量の溶媒で有効に洗滌することが可能であって、それにより高度に希釈された重合体溶液が生成しないような装置を用いて行われるのが望ましい。これらの目的は、下に説明する沈降装置を用いて達成される。

【0017】

この分離されるべき混合物の重合体濃度は、70重量%以下であるのが望ましい。特に推奨されるのは、10から50重量%である。この固体と共に排出される液体中の重合体濃度は、その入口における濃度の0%から70%であり、望ましくは0%から10%、そして特に望ましくは0%から5%である。

【0018】

この不溶性固体の沈降は、その重合体が液状である温度で、または溶解した形で起きる。高い温度でだけ溶解することが多い高性能重合体の場合、その沈降装置は、高い温度および圧力で操業される。その温度は、望ましくは50から300の範囲で、そしてその

10

20

30

40

50

圧力は、望ましくは0バールから50バールの範囲である。

【0019】

沈降装置用に特に適した構造材料は、ステンレス鋼、チタンあるいはジルコニウム、または機械的に安定で、そしてその操業条件で腐食作用を受けない他の材料である。

【0020】

沈降による固体除去の有効性は、その溶けていない固体の粒径と粒度分布、その重合体溶液の粘度そして固体と液相の間の密度差、に依存する。

分離されるべき混合物は、溶けていない固体を含む重合反応の反応混合物である場合がある。その粘度は、重合反応中の転化率が大きくなると増大し、そしてその固体の粒径は、その反応溶液を混合している間に小さくなるから、その最終分子量に到達する前に、沈降により固体を除去を行うのが便利である。このような理由により、本発明の推奨される一つの態様は、希望の分子量に到達する前にその反応混合物から分離されるべき固体用に提供される。

10

【0021】

本発明の方法に従えば、溶媒中で重合体を調製する方法が推奨され、その方法では、

a) 低い分子量を有する重合体を溶液中で調製し、

b) その反応混合物中に溶けていない固体を、沈降により分離し、そして洗滌し、そして、

c) 固体が除去されたその混合物を、特定の分子量に到達するまで、さらに重合する。

【0022】

20

工程a)の重合体の、重量平均 M_w で表された平均分子量は、500g/molから30,000g/mol、望ましくは1000g/molから20,000g/mol、そして特に望ましくは2000g/molから15,000g/molの範囲にある。

【0023】

工程a)の終りに、その固体は沈降処理により分離され、そして、例えば溶媒で洗滌される。この分離は、その重合体が、液状で存在するか、またはその反応混合物中に溶けた形で存在する温度で行われる。一般に、この温度は50から300である。少量の固体は、工程c)における重合を認められる程には阻害しないことが多いので、この固体は、工程b)で、常に、完全に分離されなければならないことはない。この固体は、普通、50%から100%、望ましくは90%から99.9%の程度まで分離される。

30

【0024】

固体を除去したこの反応混合物は次いで、工程c)でさらに重合される。工程c)後のこの重合体の分子量は、工程a)後の分子量より大きく、そして、1000g/molから500,000g/mol、望ましくは2000g/molから300,000g/mol、そして特に望ましくは3000g/molから100,000g/mol、である。

【0025】

工程c)に先立って、溶媒および他の揮発性成分の蒸発によって、その沈降装置からの透明な溶液を濃縮することにより、この重合体の濃度を増大させることも可能である。この溶液を、20から70重量%、望ましくは30から60重量%の重合体含有量まで濃縮するのが便利であることが見いだされた。

40

【0026】

さらに、共重合、重縮合またはポリ付加反応の場合に、それら単量体間の非常に正確な化学量論的平衡を保証するために、工程a)で用いられる量をベースとして、20モル%まで、望ましくは0.5から5モル%の一種またはそれ以上の単量体を、工程b)と工程c)の間で添加してもよい。最終的に、揮発性成分は、その混合物の中に蒸気を通すことにより、その混合物から除去され得る。

【0027】

本発明の分離法に関して、非限定的な一つの例として、N-メチルピロリドン(NMP)中に溶けているポリフェニレンスルフィド(PPS)からの溶けていない塩化ナトリウムの分離を用いて以下に説明する。

50

【0028】

P P S の N M P 均一溶液中に懸濁させた塩化ナトリウム懸濁液は、従来技術の方法に従つて、N M P 中で、p-ジクロロベンゼン (D C B) と硫化ナトリウム水和物を 180 から 280 で反応させることにより得られる。本発明の推奨される一つ態様では、この反応は、連続攪拌タンク、複数の攪拌タンクのカスケード、または攪拌タンクと流動管反応器との組合せ、の中で 220 から 250 で行われる。これら単量体と溶媒が、この反応系に連続的に導入され、そしてその反応混合物が、同様に連続的にこの反応系から排出される。

【0029】

排出される反応混合物中の硫化ナトリウムと D C B 単量体の転化率は、50 % 以上である。この反応混合物は、主要成分として、溶媒、均一に溶解している P P S および不溶の塩化ナトリウムを含んでいる。この溶液中に存在する可能性のある第 2 の成分は、未反応の単量体、水および従来技術で知られている反応促進剤である。このタイプの既知の促進剤、中でも重要なのは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の酢酸塩あるいはハライド、例えば塩化リチウムまたは酢酸ナトリウムである。P P S の工業的製造の標準的な条件で、N M P / 硫化物のモル比は、1 から 10 、望ましくは 2 から 5 である。その反応混合物中の塩化ナトリウムの体積比は、V (固体) / V (総量) = 0 . 0 5 ~ 0 . 2 5 、望ましくは 0 . 1 ~ 0 . 2 である。

【0030】

この反応混合物は、重力の作用下で、圧力差またはポンプで、沈降装置に供給される。この装置は、180 から 280 、望ましくは 220 から 250 の温度で運転される。この沈降溶液の運転圧力は、その運転温度での反応混合物の蒸気圧で決まる。その圧力は、0 から 15 バール (ゲージ圧) 、望ましくは 1 から 5 バール (ゲージ圧) である。

【0031】

工程 b) での、反応混合物からの固体の分離は、芳香族ジハロ化合物をベースにする反応転化率で、50 % から 98 % 、望ましくは、50 % から 96 % 、特に望ましくは、60 % から 94 % 、の時点で行われる。

【0032】

工程 a) の反応中に、普通、化学的に結合している水和水が遊離される。反応で生成する水の全てまたは幾らかを除去することは、工程 b) での沈降に有利である。希望により、この反応器の内容物は、固体を除去する前に、酸を添加することにより中和するか、または僅か酸性にされる場合もある。適した酸の例は、酢酸、塩酸および二酸化炭素である。

【0033】

分離されるべき混合物が、その沸点に近い場合には、その沈降装置中で蒸気の泡が生成するのを避けるために、沈降装置に入る前に、ある程度冷却するか、または溶媒で希釈されることもある。

【0034】

この沈降物は、母液の粘着残留物を除去するために、溶媒で洗われるのが有利である。この洗滌工程は、その沈降装置それ自身の中で行われるのが望ましい。溶媒と共に排出された固体は、粘着している溶媒残留物を回収するために乾燥される。この分離操作の結果、塩化ナトリウムは固体として得られ、そして重合体は、沈降装置からのオーバーフロー中に溶液として得られる。

【0035】

工程 c) に先立って、過剰のジハロ化合物の全てまたは一部を除去することも可能である。これは、例えば、その沈降装置からのオーバーフローを、蒸発器の上に重ねて取付けられている多段カラムの最上部に供給することにより達成される。ジハロ化合物の大部分が除去され、濃縮された重合体溶液が、この蒸発器から取出される。その溶媒の一部は蒸発器の中で蒸発され、そしてその溶媒の蒸気は、カラム中を向流になって通り、その結果、溶媒より揮発性の大きい化合物が除去される。

【0036】

10

20

30

40

50

工程 c) でのさらなる重合の反応条件は、広い範囲で変えられる。かくして、その反応温度は、180 から 290 、望ましくは 230 から 270 である。反応時間は、10 分から 10 時間、望ましくは 20 分から 2 時間である。工程 c) での重合が続いている間に、希望に応じて、従来技術の方法に従って、非常に大きい分子量を達成する、追加の手段を用いることが可能である。これらに含まれるのは、例えば促進剤の添加である。このタイプの既知の促進剤の例は、低級カルボン酸のアルカリ金属およびアルカリ土金属塩類、特に酢酸ナトリウムである。同様に、従来技術で説明されているように、二相反応系でさらなる重合を行うために、工程 c) で、所定量の水を添加することも可能である。最後に、酸類、例えば、酢酸または硫化水素または二酸化炭素のようなさらなる添加物を、この系の塩基強度を調整するために添加する場合もある。

10

【 0037 】

この重合体を単離するために様々な方法を利用することができます。この重合体は、例えば、結晶化とそれに続く簡単な加圧ろ過により分離され得る。しかし、液体から固体を分離する他の方法、例えば遠心分離法または傾瀉法を用いることも可能である。この得られる懸濁物は、除圧蒸発法またはスプレー乾燥により処理されることもある。この場合、主要構成成分である溶媒そしてさらに低分子量物質が、蒸気の形で取り除かれ、そしてその重合体は殆ど乾燥した固体として得られる。さらに、重合体融解物が得られるまで、その重合体溶液を蒸発させることも可能である。

【 0038 】

本発明はさらに、少なくとも一つの沈降装置を用いる、少なくとも一つの溶解している重合体を固体から分離する装置であって、その固体は沈降により分離され、そしてその沈降された固体は向流方式により溶媒で洗滌されるところの装置を提供する。少なくとも一つの沈降装置を用いて、非常に良好な結果が達成される。本発明の装置は、硫黄含有重合体、特にポリフェニレンスルフィドの分離のために適している。

20

【 0039 】

従って本発明は、溶媒中で少なくとも一つの重合体を調製する装置であって、
 a) 低い分子量を有する重合体を溶液中で調製し、
 b) その反応混合物中の溶けていない固体を、少なくとも一つの沈降処理装置を含んでなる装置中で分離し、そして
 c) その固体が除去されたその混合物を、特定の分子量に到達するまで、さらに重合する
 、
 ことを特徴とする装置を提供する。

30

【 0040 】

この装置を用いると、特に硫黄含有重合体の場合に、特にポリフェニレンスルフィドの場合に、非常に良好な結果が達成される。

本発明の方法は、図面と実施例の助けを借りて、以下に例示される。

【 0041 】

図 1 および 2 の説明

図 1 の沈降装置 (S) の底部区画 (B T) は、ロート型をしており、そして、同時にその沈降装置 (S) の固体出口 (4 *) にもなっている流出口の中で終わっている。その最上部区画 (K T) は、固体 / 液体混合物用の入口 (1 *) を有しており、混合チャンバー (C) に接続されている。この最上部区画 (K T) は、この沈降装置 (S) 中の上澄み液用の出口 (2 *) も備えている。この沈降装置 (S) は、4 つの沈降トレイ (最上部から下に向かって S B₁ 、 S B₂ 、 S B₃ および S B₄) を含んでいる。

40

【 0042 】

図 2 に示されている沈降トレイ (S B) は、沈降ロート (B) 、混合チャンバー (C) および上澄み液戻し口 (D) を含んでいる。混合チャンバー (C) 中で、洗滌液入口 (A) からの洗滌液と、沈降ロート (B) から流れ落ちる沈降物が一緒になって混合される。洗滌液入口 (A) と上澄み液戻し口 (D) とはお互いに連結されている。一つの沈降トレイ (S B_n) の上澄み液戻し口 (D) は、その上に位置している沈降トレイ (S B_{n-1}) の洗

50

滌液入口(A)に連結されている。底部沈降トレイ(SB₄)の洗滌液入口(A)用のライン(3*)は外部に繋がっている。洗滌液は、このラインを通して、この沈降装置(S)に供給される。最上部沈降トレイ(SB₁)の上澄み液戻し口(D₁)は、最上部区画の混合チャンバー(C)に接続されている。

【 0043 】

本発明の装置は、一つの沈降装置が n 個の沈降トレイ(n は 1 より大きい整数)を有する少なくとも一つの沈降装置を含んでいる。この装置は、少なくとも一つの最上部区画(KT)、少なくとも一つの底部区画(BT)および、これら区画の間に所在する n 個の沈降トレイを含んでいる。

【 0044 】

10

図 3 の説明

細長い容器 V は複数の沈降チャンバー 12 を含んでいる。この容器 V の長さは様々であり得る。この図式的描写では、その点線で示唆されるように、容器 V は、全部は示されていない。個々の沈降チャンバー 12 は、トレイ 14 を有しており、そして、リング状の壁部材 22 、 24 、 25 、 28 により結合されているか、または分割されている。分離されるべき第 1 成分と第 2 成分を含んでいる原料は、開口 40 を通って、この容器 V の中に導入される時、これは、中心導入管 41 を通り、一番上の沈降チャンバー 12 に入り、そして重力の作用で沈降する。この結果、沈降物を形成する一つの成分を含んでなる重い相と、洗滌液と他の成分を含んでなり、そして上向きに流れる軽い相とが生成する。この沈降物はロート状の沈降チャンバー 12 の中に集まり、そして環状スロット形の開口 16 を通ってトレイ 14 に流れる。個々の沈降チャンバー 12 は、リング状の壁部材 24 、 28 または 22 、 25 により形成され、そして横方向に結合されている。スロット状の開口 16 は、重力の方向に広がっている比較的薄い沈降物薄膜を形成する結果になる。この沈降物の薄膜は、その後、次の沈降チャンバー 12 の方に流れ、このようにして、この沈降物薄膜の生成は、逐次的に繰返される。

20

【 0045 】

この容器 V の下側には、洗滌液用の環状の入口 36 が備えられている。洗滌液は、その底部から上向きに容器 V を通過するので、分離されるべき物質に対し向流に流れる。適切なフロー装置なら、開口 16 を通って、トレイ 14 上で下方に向いている沈降物薄膜を横切るように流れる洗滌液が得られ、そのために洗浄液は、沈降物薄膜を通って流れ、そのために、その沈降物薄膜からの第 2 成分の少なくとも一部の追出しが起きる。この流動挙動は矢印により描写されている。

30

【 0046 】

この容器 V 中には、その中心に、支持棒 26 が、軸方向に可動で且つ回転できるように取付けられており、この棒は、図には示されていないモータにより上部から駆動される。この支持棒は、円周方向に内壁部材 25 、 28 を備えている。これらの壁部材 25 、 28 は、その容器 V 中に所在するさらなる壁部材 22 、 24 と共に、容器 V 中を通り抜ける物質の流動挙動に影響を及ぼす。特に、円筒状の、円周方向の外壁部材 24 は、その容器 V と一緒にになって、洗滌液のための外側の通路(outer channel) 18 形成し、一方、隣接する沈降チャンバー 12 の内側の通路(outer channel) 20 は、円周方向の内壁部材 25 と管状支持棒 26 とにより形成される。カラム様式に交互に配置されている沈降チャンバーは、外側の通路 18 と内側の通路 20 を持つており、それにより、断面で分かるように、洗滌液の曲がりくねった(meandering)流れを生成する。沈降チャンバー 12 中の開口 16 への沈降物の輸送を助けるために、これら壁部材 22 、 25 、 28 は、円錐形部分を有する。

40

【 0047 】

外側の通路 18 を通して運ばれる洗滌液は、その外側から、半径方向に内側に向かって流れ、そしてトレイ 14 の環状開口 16 から、中心軸に基本的に平行な方向に流れている沈降物薄膜に向かって横断するようにぶつかる。洗滌液は、基本的に、その沈降物薄膜を通って流れるので、少なくとも一つの成分が少なくとも一部は除去される。次いで、この洗

50

滌液は、基本的にトレイ 14 の下側に沿って、内側の通路 20 を通って、その上に所在する沈降チャンバー 12 に向かって流れる。この内側の通路 20 を過ぎた後、再び横断流ができる上がり、そして、その上に所在する沈降チャンバー 12 の環状の沈降物薄膜を通って内部から円周方向に外側に向ってその時流れている洗滌液の中に入る。一番上の外側の通路 18 を通り抜けた後、その洗滌液は、洗い流された成分と共に、静穏ゾーン 43 (calming zone) に流れ込み、ここで最終の沈降を行わせることができる。この静穏ゾーン 43 から、少なくとも一つの成分を多く含む洗滌液が出口 42 を経て排出される。

【0048】

容器 V の下部領域 32 は円錐形状をしている。この下部領域に到達した成分を取出すために、この容器の下部区画 32 に開口部 34 が備えられている。

図 1 から 3 に示されているこれら装置は、この固体の排出と母液の残留物除去を共に十分連続的することができるから、この方法を十分連続的に行うこともできる。

【0049】

実施例

実施例 1

実施例 1 を実施するために、図 4 に示されているプラントが用いられた。ステンレス鋼製の 100 L の攪拌容器 (2) に、38.5 kg の硫化ナトリウム (61%、301 mol) と 25 kg の NMP (253 mol) を入れた。この混合物を窒素で不活性にし、そして攪拌しながら加熱した。この第 1 反応容器 (2) 中での硫化物 / NMP のモル比は、1.19 (S / NMP) であった。150 から 170 で、硫化物の NMP 均質溶液が生成した。加熱した貯蔵容器 (1) に 48 kg の DCB (327 mol) と 16 kg の NMP を入れた。チタン製の 200 L の攪拌タンク反応器 (3) の中に、55 kg の NMP を入れ、攪拌しながら 210 に加熱した。この温度で、DCB / NMP 溶液の反応器 (3) への、ポンプによる浸漬チューブ (immersed tube) (1a) を通しての直接注入を開始した。硫化物と NMP の溶液を、第 1 ステンレス鋼製の反応容器 (2) からチタン製カラム (4) の塔頂にポンプで送った。このチタン製カラム (4) は、異形のチタン製シートで作られたパッキンを備えている。カラム (4) の底部 (4a) を開放し、チタン製反応器 (3) のドーム型の塔頂 (3a) に直接フランジでとめた。圧力維持バルブを用いて、反応器 (3) および洗滌カラム (4) の圧力を 4 バール (絶対) 一定に維持した。反応器 (3) をさらに加熱し、最終的には、その反応器の温度を 234 の一定に維持した。この反応器を出た蒸気混合物は、凝縮器 (5) 中に凝縮した。この凝縮物は、DCB に富んだ下層と水に富んだ上層に脱混合した。その重い相をポンプでチタン製反応器 (3) に戻した。この凝縮蒸気混合物の軽い上相を秤量し、実験終了後に分析した。それは、12.2 kg の水と 6.2 kg の NMP を含んでいた。

【0050】

単量体の添加は、2 時間後に完了した。第 2 反応器 (3) で用いられた NMP / 硫化物のモル比は 3.22 であり、これは、NMP 中の重合体濃度 25 重量% に対応する。この溶液を 234 で、さらに 1 時間攪拌した。次いで、図 1 に示したような、直径 125 mm の沈降装置に反応混合物が通るように、底のバルブ (6) を開いた。

【0051】

沈降装置の入口 (7a) は、下向きのチューブを経て反応器 (3) の底のバルブ (6) に連結された。沈降装置からのオーバーフローは、ポンプ (8) を用いて、70 L / h の速度で捕集容器 (9) に送られた。沈降装置の底 (7b) では、その塩 / NMP 混合物が、冷却装置 (10) を経て、沈降装置 (7) の下端の底部区画に、約 70% の塩が残るようにポンプで送り出された。230 に加熱した NMP を、加圧下で、塩 / NMP 混合物がポンプで排出されるのと同じ体積流速で、溶媒の入口 (11) にポンプで送った。

【0052】

反応器の全内容物を沈降装置 (7) に供給した。次いで、この沈降装置 (7) を、溶媒入口 (11) を経て、5 L の NMP で洗滌した。次いでこの反応混合物を捕集容器 (9) 中で冷却した。この捕集容器 (9) 中での重合体濃度は、20 重量% 以上である。この捕集

10

20

30

40

50

容器(9)中で、プレポリマを沈殿させ、そしてこの捕集容器(9)を80度で、空にし、吸引フィルタ上に移した。この固体を母液からろ別し、水で洗滌して、そして乾燥した。プレポリマの収率は、30.8kg(理論値の95%)であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の方法を実施するための沈降処理装置の一つの実施態様を例示している。

【図2】図2は図1の沈降処理装置の部分図である。

【図3】図3は沈降処理装置のさらなる実施態様を示している。

【図4】図4は重合体の調製および重合体溶液から固体を分離するためのプラントを示している。

【図1】

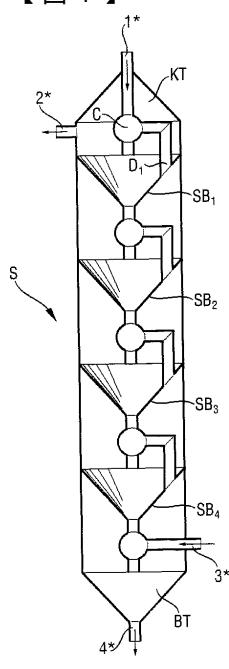


Fig. 1

【図2】

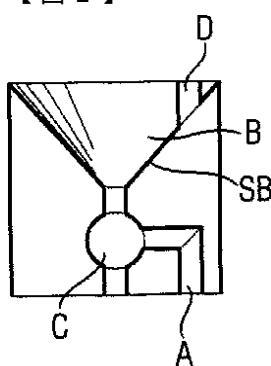


Fig. 2

【図3】

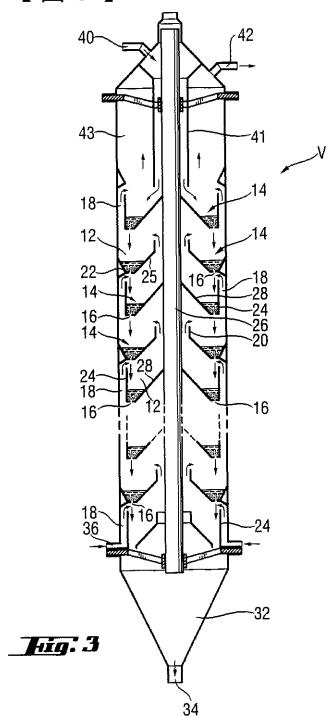


Fig. 3

【 图 4 】

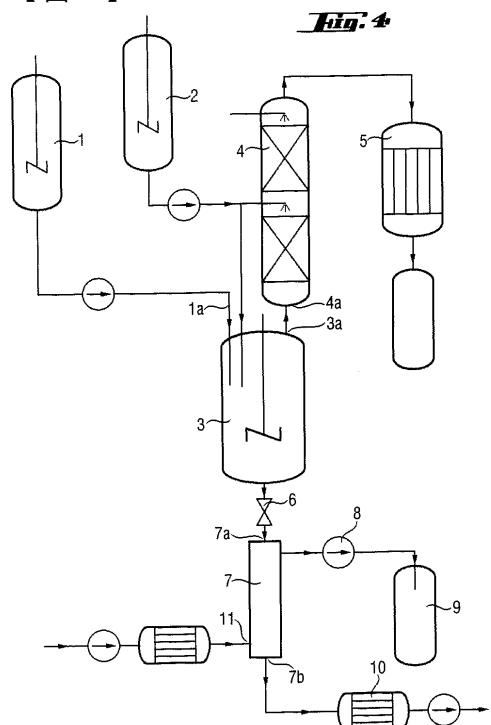


Fig. 4

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100102727

弁理士 細川 伸哉

(72)発明者 ハオブス, ミヒヤエル

ドイツ連邦共和国デー- 55545 パート・クロイツナッハ, アオフ・デム・ヴァイアー 18

(72)発明者 ヴァグナー, ラインハルト

ドイツ連邦共和国デー- 65719 ホフハイム, クーアハオスシュトラーセ 58

審査官 村上 駒見高

(56)参考文献 特開平08-283412 (JP, A)

特表平10-507223 (JP, A)

特表2001-503085 (JP, A)

国際公開第98/014503 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 85/00

C08G 75/02