

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69582

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.XII.1966 (P 118 089)

Pierwszeństwo: 24.XII.1965 Wielka
Brytania

Opublikowano: 31.XII.1973

Kl. 39b⁴,47/00

MKP C08f 47/00

UKD

Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wydzielania chlorowanego polimeru z roztworu w czterochlorku węgla

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania chlorowanego polimeru z roztworu w czterochlorku węgla przez wytrącenie metanolem.

Znany jest sposób ulepszania właściwości błonotwórczych niektórych polimerów organicznych, szczególnie kauczuku naturalnego, poliizoprenu, polietylenu i polipropylenu, przez poddanie ich chlorowaniu w roztworze rozpuszczalnika odpornego na działanie chloru. Najczęściej stosowanym rozpuszczalnikiem jest czterochlorek węgla i znany jest sposób wydzielania chlorowanego polimeru z roztworu w czterochlorku węgla przez zmieszanie roztworu z rozpuszczalnikiem, który miesza się z czterochlorkiem węgla, lecz nie rozpuszcza chlorowanego polimeru lub przez odparowanie rzutowe czterochlorku węgla z gorącej wody.

W brytyjskim opisie patentowym nr 430 906 podano sposób wytrącania chlorowanego kauczuku z roztworu w czterochlorku węgla polegający na wprowadzeniu do roztworu metanolu w nadmiarze stale mieszając, a następnie przemycie wytrąconego polimeru metanolem w celu zmniejszenia ilości czterochlorku węgla okładowanego przez cząstki polimeru. Powyższym sposobem uzyskuje się produkt gruboziarnisty o małej gęstości upakowania i zawierający 0,5—2% wagowych okładowanego czterochlorku węgla.

W brytyjskim opisie patentowym nr 523 189 opisano sposób usuwania czterochlorku węgla z roz-

2

tworu chlorowanego kauczuku przez odparowanie rzutowe, polegający na wtryskiwaniu roztworu, korzystnie za pomocą smoczka parowego, do wody o temperaturze 70—79°C i ogrzanie zawiesiny wodnej w osadniku do temperatury 95°C w celu usunięcia dalszych ilości czterochlorku węgla. Sposobem tym otrzymuje się produkt włóknisty lub gruboziarnisty, o stosunkowo małej gęstości upakowania, wynoszącej 130—250 g/l i zawierający do 5% wagowych okładowanego czterochlorku węgla.

Pozostający w produkcji rozpuszczalnik szczególnie trwale utrzymuje się w polimerze o strukturze gruboziarnistej i nawet wielokrotne przemycanie polimeru metanolem nie może obniżyć ilości zawartego w nim czterochlorku węgla. Od wielu lat akceptowano w produkcie finalnym obecność tego zanieczyszczenia, jednak ze względu na zwiększające się zastosowanie produktu do farb drukarskich i powłokowych, powstał problem korozyjnego działania roztworów powłokowych zawierających taki polimer, wskutek nietrwałości czterochlorku węgla pozostającego w polimerze.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytrącania chlorowanego polimeru z roztworu w czterochlorku węgla, w postaci substałnie rozdrobnionego proszku o gęstości upakowania co najmniej 350 g/l, to jest wypełniającego mniejszą przestrzeń, a także wydzielania chlorowanego polimeru o zawartości okładowanego czterochlorku węgla poniżej 0,05% wagowych. Cel ten osiągnięto opracowu-

jąc sposób wytrącania chlorowanego polimeru za pomocą metanolu, w specjalnych warunkach.

Sposób według wynalazku wydzielania chlorowanego polimeru z roztworu w czterochlorku węgla przez wytrącenie metanolem polega na tym, że w pierwszym etapie roztwór chlorowanego polimeru w czterochlorku węgla wprowadza się do mieszaniny składającej się z czterochlorku węgla i metanolu w proporcji objętościowej jak 1:0,63 — 3 i jednocześnie, stale mieszając, dodaje się metanol w takiej ilości, aby stosunek objętościowy czterochlorku węgla do metanolu był zachowany, następnie w drugim etapie, zawieszinę otrzymaną z pierwszego etapu wprowadza się do mieszaniny czterochlorku węgla i metanolu o większej zawartości metanolu niż w pierwszym etapie, składającej się z czterochlorku węgla i metanolu w proporcji objętościowej jak 1:2—4 i jednocześnie, stale mieszając, dodaje się metanol w takiej ilości aby stosunek objętościowy czterochlorku węgla do metanolu był zachowany, po czym chlorowany polimer oddziela się i przemycza metanolem w znany sposób, a następnie suszy.

Sposób według wynalazku może być stosowany do wydzielania z roztworu w czterochlorku węgla różnych polimerów chlorowanych w tym rozpuszczalniku, np. naturalnego kauczuku, syntetycznego poliizoprenu, polietylenu, poliprenu oraz kopolimerów etylenu i propylenu, a także ich terpolimerów z innymi monomerami.

Na ogół jest korzystnie, aby w pierwszym etapie wytrącania polimeru minimalna zawartość metanolu w mieszaninie z czterochlorkiem węgla wynosiła w stosunku objętościowym 0,8 części na 1 część czterochlorku węgla, co umożliwia w tym etapie wytrącenie powyżej 95% wagowych polimeru. W pierwszym etapie wytrącania nie należy jednak przekraczać maksymalnej zawartości metanolu, wynoszącej 2 części na 1 część czterochlorku węgla, w stosunku objętościowym, zwłaszcza gdy jest wymagane aby produkt chlorowany nie zawierał więcej niż 0,05% wagowych okładowanego czterochlorku węgla. Przekroczenie w tym etapie górnej granicy zawartości metanolu w mieszaninie z czterochlorkiem węgla powoduje zbyt dużą gęstość upakowania produktu, co znacznie przedłuża proces płukania metanolem w celu obniżenia zawartości okładowanego czterochlorku węgla dożądanego poziomu.

Najbardziej korzystny stosunek ilościowy czterochlorku węgla do metanolu w pierwszym etapie wytrącania zależy od typu polimeru pod względem chemicznym i jego ciężaru cząsteczkowego. Dla chlorowanego kauczuku niskocząsteczkowego proporcja, w stosunku objętościowym, czterochlorku węgla do metanolu korzystnie wynosi jak 1:0,8—1,25, natomiast dla wysokocząsteczkowego chlorowanego kauczuku proporcja tych składników korzystnie wynosi jak 1:0,8. Dla niskocząsteczkowego polietylenu stosunek ten wynosi 1:1—1,5, a dla wysokocząsteczkowego polietylenu 1:1—2.

Pod określeniem „polimer niskocząsteczkowy” stosowanym w opisie należy rozumieć polimer mający lepkość roztworu 5—20 centypuazów, określoną w 20%-owym roztworze w toluenie, w temperaturze

25°C. Termin „polimer wysokocząsteczkowy” określa polimer mający lepkość roztworu około 125 centypuazów, oznaczoną w powyższych warunkach.

Proces według wynalazku prowadzi się na ogół w temperaturze otoczenia, to jest w temperaturze około 25°C, jednak w przypadku wyodrębniania chlorowanych polimerów wysokocząsteczkowych korzystnie jest utrzymywać mieszaninę czterochlorku węgla i metanolu w temperaturze poniżej —20°C zarówno w pierwszym jak i w drugim etapie, ponieważ niższa temperatura umożliwia szerszy zakres w wyborze proporcji składników mieszaniny dla uzyskania produktu w postaci subtelnie rozdrobionej.

Sposób według wynalazku może być stosowany w procesie ciągłym lub okresowym.

Wynalazek objaśniają niżej podane przykłady, w których części oznaczają części objętościowe, jeżeli nie podano inaczej.

Przykład I. Mieszaninę 1 części czterochlorku węgla i 1 części metanolu umieszczono w reaktorze wyposażonym w mieszadło, do wytrącania w pierwszym etapie, a mieszaninę 0,5 części czterochlorku węgla i 1,5 części metanolu — w reaktorze wyposażonym w mieszadło do wytrącania w drugim etapie. Do reaktora pierwszego etapu wytrącania wprowadzono jednym przewodem roztwór w czterochlorku węgla chlorowanego kauczuku o lepkości roztworu 20 centypuazów, zawierający 15% wagowych polimeru z szybkością 1 części w ciągu 1 godziny i jednocześnie drugim przewodem metanol, również z szybkością 1 części w ciągu 1 godziny. Proces wytrącania prowadzono w temperaturze otoczenia, stale mieszając. Zawieszinę wytrąconego polimeru w mieszaninie rozpuszczalników odprowadzono z reaktora rurą przelewową z szybkością 2 części w ciągu 1 godziny do mieszaniny rozpuszczalników w reaktorze drugiego etapu wytrącania i jednocześnie drugim przewodem wprowadzano metanol z szybkością 2 części w ciągu 1 godziny, przy czym zawartość reaktora stale mieszano. Zawieszinę polimeru w mieszaninie rozpuszczalników odprowadzano z reaktora rurą przelewową z szybkością 4 części w ciągu 1 godziny do urządzenia filtrującego. Każdą porcję polimeru odsączoną w ciągu godziny przemyczano metanolem w celu usunięcia resztek czterochlorku węgla i z przemytego produktu usuwano metanol przez wysuszenie w normalnych warunkach w temperaturze 70°C. Otrzymany produkt był w postaci subtelnej proszku o gęstości upakowania 428 g/l i zawierał mniej niż 0,05% wagowych czterochlorku węgla.

Przykład II. W sposób jak opisano w przykładzie II, wydzielono chlorowany polietylen o lepkości roztworu 125 centypuazów z roztworu w czterochlorku węgla zawierającego 15% wagowych polimeru. Stosunek objętościowy czterochlorku węgla do metanolu w roztworze wynosił w pierwszym reaktorze 1:2 a w drugim reaktorze 1:3. W obu etapach wytrącania, zarówno reaktory jak i doprowadzany metanol oziębiano do temperatury —20°C. Otrzymany produkt po wysuszeniu miał postać subtelnej proszku o gęstości upakowania 460 g/l i zawierał mniej niż 0,05% wagowych czterochlorku węgla.

Przykład III. Chlorowany poliizopren syntetyczny o różnym stopniu lepkości oraz chlorowany polietylen o niskim stopniu lepkości jak przedstawiono w załączonej tablicy wydzielano w sposób ciągły w cyklu trwającym 24 godziny z roztworu w czterochlorku węgla w dwuetapowym procesie wytrącania, przy użyciu szklanych pojemników o średnicy około 23 cm i pojemności efektywnej każdy 10 l oraz wyposażonych w mieszadła. Proces wytrącania wprowadzono w temperaturze otoczenia, w sposób jak opisano w przykładzie I, lecz przy różnej proporcji czterochlorku węgla i metanolu w mieszaninie, jak podano w tablicy, przy czym w każdym cyklu wprowadzano do pierwszego

pojemnika roztwór polimeru w czterochlorku węgla z szybkością 35,7 l w ciągu 1 godziny. Zawiesinę polimeru odprowadzano z pojemnika drugiego etapu wytrącania do zbiornika manipulacyjnego. Po zakończeniu cyklu wytrącania całą ilość zawiesiny zebrano w zbiorniku manipulacyjnym, odfiltrowano na filtrze ciśnieniowym i wydzielony polimer przemyto na filtrze metanolem w ilości 3200 l, po czym osad wysuszono w normalnych warunkach, w temperaturze 70°C. Metanol z przemycia odprowadzano z filtra do zbiornika manipulacyjnego i stosowano go ponownie w pierwszym i drugim etapie następnego cyklu wytrącania.

Tablica

Stężenie polimeru w roztworze w CCl_4 w % wagowych	Stopień lepkości polimeru w centypauzach	Pierwszy pojemnik do wytrącania		Drugi pojemnik do wytrącania		Suchy produkt	
		Stosunek objętości $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{OH}$	Ilość wprowadzonego CH_3OH l/godz.	Stosunek objętości $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{OH}$	Ilość wprowadzonej CH_3OH l/godz.	Zawartość CCl_4 w % wagowych	Gęstość upakowania g/l

Chlorowany poliizopren syntetyczny

17	5	1 : 1	37,5	1 : 3	75	0,05	462
19	10	1 : 1,25	46,9	1 : 3	65,6	0,05	458
13	20	1 : 0,8	30	1 : 3	82,5	0,05	420
8,6	125	1 : 0,8	30	1 : 3	82,5	0,05	386

Chlorowany polietylen

17	20	1 : 1	37,5	1 : 3	75	0,05	599
----	----	-------	------	-------	----	------	-----

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania chlorowanego polimeru z roztworu w czterochlorku węgla przez wytrącenie metanolem, **zamienny tym**, że w pierwszym etapie roztwór chlorowanego polimeru w czterochlorku węgla wprowadza się do mieszaniny składającej się z czterochlorku węgla i metanolu w proporcji objętościowej jak 1 : 0,63—3 i jednocześnie, stale mieszając, dodaje się metanol w takiej ilości, aby stosunek objętościowy czterochlorku węgla do metanolu był zachowany, następnie w drugim etapie, zawiesinę otrzymaną z pierwszego etapu wprowadza się do mieszaniny czterochlorku węgla i metanolu o większej zawartości metanolu niż w pierwszym

etapie, składającej się z czterochlorku węgla i metanolu w proporcji objętościowej jak 1 : 2—4 i jednocześnie, stale mieszając, dodaje się metanol w takiej ilości aby stosunek objętościowy czterochlorku węgla do metanolu był zachowany, po czym chlorowany polimer oddziela się i przemywa metanolem w znany sposób, a następnie suszy.

2. Sposób według zastrz. 1, **zamienny tym**, że w pierwszym etapie stosuje się mieszaninę składającą się z czterochlorku węgla i metanolu w proporcji objętościowej jak 1 : 0,8—2.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **zamienny tym**, że w obu etapach stosuje się mieszaninę czterochlorku węgla i metanolu o temperaturze w zakresie od -20°C do $+25^\circ\text{C}$.