



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 57764
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10 10 1980
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 F 2/20, 14/06

(21) Patentihakemus — Patentansökan	1870/73
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	08.06.73
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	08.06.73
(41) Tulit julkaistuksi — Blivit offentlig	14.01.74
(44) Nähtävääsiannon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.06.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	13.07.72
Ranska-Frankrike(FR) 7225672	

(71) Solvay & Cie, rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles,
Belgia-Belgien(BE)

(72) Jean-Marie Chauvier, Bruxelles, Belgia-Belgien(BE)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Parannettu reaktori etyleenisesti tyydyttämättömien monomeerien
polymeroimiseksi - Förbättrad reaktor för polymerisering av ety-
leniskt omättade monomerer

Keksinnön kohteena on parannettu reaktori etyleenisesti tyydyttämättömien monomeerien polymeroimiseksi vesipitoisessa väliaineessa, varsinkin vinyylidikloridin suspensio- tai emulsiopolymeroimiseksi.

Sen lisäksi, että voidaan suurentaa reaktoreiden tilavuusmääräistä tuottavuutta, toisin sanoen tuottavuutta tilavuusyksikköä kohden, voidaan keksinnön ansiosta myös huomattavasti parantaa hartsien puhtautta pienentämällä polymeroinnissa käytettävien komponenttien määrää.

Keksinnölle on tunnusomaista, että reaktori käsittää lieriömäisen pysty-akselisen säiliön, jonka pohja on varustettu sekoitusjärjestelmällä ja yläosassa säiliön kanssa sama-akselisella hormilla, jonka halkaisijan suhde lieriömäisen säiliön sisähalkaisijaan on noin 0,2-0,3, ja jonka tilavuus on yli 2,5 % säiliön tehollisesta tilavuudesta.

Keksinnön mukainen reaktori on teknisesti ja taloudellisesti varsin mielenkiintoinen syystä, että sen ansiosta voidaan saavuttaa reaktorin maksimitäyttöaste, joka voidaan helposti pitää vakiona, mikä huomattavasti parantaa reaktoreiden tuottavuutta. Keksinnön mukaisen reaktorin ansiosta voidaan lisäksi saada erit-

täin puhtaita hartseja, koska polymerointiin käytettävien komponenttien määrää voidaan vähentää.

Keksinnön mukaisen reaktorin ansiosta voidaan reaktorin täyttöastetta parantaa noin 10 %:lla tunnettuun pystyreaktoriin verrattuna. Tunnetussa pystyreaktorissa on normaalisti olemassa reaktiotilan ja reaktorin kannen välinen vapaa tila, minkä takia ei voida saavuttaa täydellistä täyttöastetta ilman erikoislaitteita. Reaktorin kannessa sijaitseva räjähdyslevy ei saa missään tapauksessa joutua kosketukseen reaktioväliaineen kanssa, koska tämä levy voisi karstaantua ja tulla toimintakyvyttömäksi siinä tapauksessa, että reaktiomassa paisuu.

Keksinnön mukaisessa reaktorissa voidaan reaktorin täyttöaste helposti pitää vakiona lisäämällä vettä tai jonkin reaktiokomponentin vesiliuosta siten, että lisätty määrä tarkasti vastaa reaktioväliaineen tilavuuden pienenemistä polymeroinnin jatkuessa. Erikoisesti voidaan siitä alkaen, jolloin reaktioväliaineen korkeus hormissa laskee, tämä korkeus automaattisesti säätää sopivan laitteen avulla.

Tämä etu on erikoisen mielenkiintoinen siinä tapauksessa, että on kysymys vesiemulsiossa tapahtuvasta polymeroinnista, johon emulsioon yleensä on sängen vaikeata lisätä reaktiokomponentteja sitä mukaa kuin polymerointimassan tilavuus pienenee.

Keksinnön mukainen laite soveltuu vesiväliaineessa, toisin sanoen vesiemulsiossa tai vesisuspensiossa tapahtuvaan polymerointiin, erikoisesti etyleenisesti tyydyttämättömien monomeerien, varsinkin vinyylidikloridin homo- ja sekapolymerointiin.

Nyt on lisäksi yllättäen todettu, että keksinnön mukaisen laitteen avulla valmistettujen hartsiin keskimmääinen raekoko on huomattavasti pienentynyt.

Kun on kysymys polyvinyylidikloridihartsista, joka on valmistettu suorittamalla polymerointi vesisuspensiossa tunnetun pystyreaktorin avulla, on rakeiden keskikoko suuruusluokkaa 140 μm . Käytettäessä samaa polymerointipanosta, toisin sanoen samoja lisäainemääriä, mutta suorittamalla reaktio keksinnön mukaisessa laitteessa, saadaan rakeiden keskikoko pienenemään jopa 30 μm :ään. Tämän yllättävän tosiasian ansiosta voidaan käytetyn suojaavan dispergoimisaineen määrää huomattavasti pienentää, jolloin vähennys on suuruusluokkaa 50 % tai enemmän, joten saatujen hartsiin puhtaus paranee.

Dispergointiainejäännösten läsnäolo hartsiin huonontaa kuten tunnettua näiden hartsiin puhtautta, jolloin erikoisesti näiden jäännösten läsnäolon takia hartseilla voi olla alkuperäisiä värejä, joita ei voida hyväksyä eräissä käyttötapauksissa, esim. kiinteän hartsin suulakepuristuksessa.

Oheinen kuvio esittää kaaviollisesti keksinnön mukaista reaktoria, jossa on pystyakselinen lieriömainen säiliö 1, jonka alaosassa on sekoitusjärjestelmä 2, ja jonka yläosassa on säiliön akselille sovitettu hormi 3, jonka yläpäässä on räjähdyslevy 4.

Keksinnön erään suoritusmuodon mukaan räjähdyslevy 4 on sovitettu hormin

sivuputkeen, minkä ansiosta hormin yläosaa voidaan käyttää muihin tarkoituksiin, erikoisesti reaktiokomponenttien lisäämiseen.

Hormin halkaisijan ja lieriömäisen säiliön halkaisijan suhteen on oltava noin 0,25-0,30. Hormin halkaisijan alaraja ei ole erikoisen kriittinen edellä selitettyjen etujen saavuttamisen kannalta, vaan se määräytyy käytännöllisistä seikoista reaktorin, kuten puhdistusmahdollisuudesta. Sensijaan hormin halkaisijan yläaraja on keksinnön mukaisen laitteen eräs kriittinen tunnusmerkki.

Hormin halkaisijan ja säiliön sisähalkaisijan suhteen ollessa suurempi kuin noin 0,33 ei enää saavuteta hartsirakeiden kokojen mitään pienenemistä, eikä näin ollen käytettävän dispergoimisaineen määrän vähenemistä, joten ei voida parantaa hartsien puhtautta.

Hormin tilavuuden on oltava yhtä suuri tai suurempi kuin 2,5 % reaktorin tehollisesta tilavuudesta (toisin sanoen todella käyttökelpoisesta tilavuudesta).

Hormin 2,5 % pienempää tilavuutta ei voida käyttää turvallisuussyistä, koska räjähdyslevyn ulkonemat voivat joutua kosketukseen reaktiomassojen kanssa, jolloin tämä levy likaantuessaan ei enää voi täyttää tehtäväänsä. Haluttaessa välttää tämä epäkohta on ainoana keinona pienentää reaktorin täyttöastetta.

Hormin tilavuuden yläaraja ei ole kriittinen. Taloudellisista syistä on hormin tilavuuden kuitenkin edullisesti oltava enintään 5 % reaktorin tehollisesta tilavuudesta.

Keksinnön mukaisessa reaktorissa voidaan käyttää erilaisia laitteita ja säätövälineitä, kuten reaktiokomponenttien syöttöputkia ja -venttiilejä, tyhjennys-venttiilejä, lämpötilan ja paineen valvontalaitteita, jne., jolloin nämä laitteet ovat samanlaisia kuin ennestään tunnetuissa vesiväliaineen käyttöä varten tarkoitetuissa polymerointilaitteistoissa käytetyt laitteet, jotka ammattimies hyvin tuntee.

Keksinnön mukaiset parannukset voidaan kohdistaa kaikenkokoisiin reaktoreihin, erikoisesti suurikokoisiin autoklaaveihin, joiden tilavuus voi olla joka 140 m³.

Esimerkit 1-3

Näiden esimerkkien tarkoituksena on kuvata keksinnön mukaisen reaktorin tuottavuuden lisääntymistä samoin kuin keksinnön mukaisessa reaktorissa valmistettujen hartsien puhtauden paranemista.

Oheisen kuvion kaaviollisesti esittämässä keksinnön mukaisessa reaktorissa on pystyakselinen säiliö 1, jonka halkaisija on 14 cm ja tehollinen tilavuus on 3,45 l. Säiliön yläosassa on reaktorin kanssa sama-akselinen hormi 3, jonka halkaisija on 3,5 cm ja tilavuus on 172 cm³, mikä vastaa 17,8 cm:n korkeutta. Säiliön alaosassa on pystysiipinen sekoitin.

Edellä selitettyssä reaktorissa polymeroidaan vinyylikloridia soveltamalla

ennestään tunnettua menetelmää polymeroinnin suorittamiseksi vesisuspensiossa. Käyttöolosuhteet samoin kuin lisättyjen reaktiokomponenttien määrät on esitetty seuraavassa taulukossa 1.

Vertailuesimerkki R1 koskee vinyylidikloridin polymerointia vesisuspensiossa, jolloin käytetään samoja käyttöolosuhteita kuin esimerkeissä 2 ja 3, lukuunottamatta polymerointireaktoria, joka on ennestään tunnettu pystyreaktori, toisin sanoen oheisen kuvion kaaviollisesti näyttämää tyyppiä oleva reaktori, jossa ei ole hormia 3, vaan jossa paisuntalevy 4 on sijoitettu autoklaavin kanteen.

On seulomalla määritetty valmistettujen hartsien rakeisuus ja rakeiden keskikoko. Reaktorin täyttöasteena on käytetty arvoa, joka ei aiheuta paisuntalevyn karstaantumista. Taulukossa on myös esitetty valmistettu polyvinyylidikloridimäärä samoin kuin reaktorin seinämien ja räjähdyskiekon karstaantumistila polymeroinnin jälkeen.

Taulukko 1

Esimerkki	R ₁	2	3
<u>Polymerointiolosuhteet</u>			
Lämpötila, °C		60	
sekoitusnopeus, r/min		500	
lauryyliperoksidia, g		2	
vettä, g		1850	
polyvinyylialkoholia, g	2	2	0,8
vinyylidikloridia, g	1060	1176	1176
saatu polyvinyylidikloridia, g	1007	1117	1117
<u>Ominaisuudet</u>			
Reaktorin täyttöaste 60°C:ssa, %	90	100	100
Raekoon mukainen koostumus, µm			
> 180 µm	54	2	149
180/128 µm	600	4	419
128/88 µm	294	8	344
88/63 µm	44	24	72
63/42 µm	8	138	16
< 42 µm	-	824	-
Rakeiden keskikoko, µm	137	30	132
karstaantuminen, %	2	0	0

Edellä esitetyt tulokset osoittavat, että keksinnön mukaisen reaktorin ansiosta voidaan suurentaa reaktorin täyttöastetta 10 % (esimerkit 2 ja 3 ja vaatimus 1) ja täten käyttää hyödyksi reaktorin tehollista maksimikapasiteettia,

joten voidaan lisätä enemmän monomeeriä ja täten suurentaa laitteiston ominaisuuttavuutta.

Toisaalta todetaan, että keksinnön mukaisen reaktorin avulla valmistetun polyvinyylikloridin keskimääräinen raekoko (esimerkki 2) on pienentynyt 30 μm :ään, minkä ansiosta voidaan rakeisuuden pysyessä vakiona vähentää käytetyn dispergointiaineen annosta yli 50 % (esimerkki 3). Koska reaktiomassaan lisätyn dispergoimisaineen määrää voidaan pienentää, saadaan tulokseksi erittäin puhtaita hartseja.

Ei ole huomattu autoklaavin seinämien ja räjähdyslevyn karstaantumisista siinä tapauksessa, että on käytetty keksinnön mukaista laitetta (esimerkit 2 ja 3). Toisaalta on siinä tapauksessa, että kokeessa 1 on haluttu suurentaa reaktorin täyttöastetta, huomattu räjähdyslevyn melkoista karstaantumista.

Esimerkki 4

Tämän esimerkin tarkoituksena on esittää, että käytettäessä hormin halkaisijan ja autoklaavin sisähalkaisijan sellaista suhdetta, joka on suurempi kuin 0,33, ei voida havaita raekoon pienenemistä.

Toistetaan sama koe kuin esimerkissä 2, mutta käytetään hormia, jonka halkaisija on 7 cm ja tilavuus on 172 cm^3 , mikä vastaa 3,4 cm:n korkeutta.

Tämän kokeen tulokset osoittavat, että rakeiden keskikoko ei ole pienentynyt, vaan on suuruusluokkaa 140 μm , ja lisäksi on havaittavissa räjähdyslevyn huomattavaa karstaantumista syystä, että tämä levy on niin lähellä reaktiomassaa.

Esimerkki 5

Tämä esimerkki näyttää, että hormin sellainen tilavuus, joka on pienempi kuin 2,5 % reaktorin tehollisesta tilavuudesta, aiheuttaa räjähdyslevyn karstaantumista. Toistetaan sama koe kuin esimerkissä 2, mutta käytetään hormia, jonka halkaisija on 3,5 cm ja tilavuus on 69 cm^3 , mikä vastaa 7,2 cm:n korkeutta. Polymeroinnin jälkeen on todettavissa paisuntalevyn huomattavan runsas karstaantuminen. Toisaalta on todettu, että ei esiinny räjähdyslevyn karstaantumista siinä tapauksessa, että polymerointi suoritetaan täyttöasteella, joka on pienempi tai yhtä suuri kuin 90 %.

Patenttivaatimukset:

1. Parannettu reaktori etyleenisesti tyydyttämättömien monomeerien polymeroimiseksi vesipitoisessa väliaineessa, varsinkin vinyylidikloridin suspensio- tai emulsiopolymeroimiseksi, t u n n e t t u siitä, että reaktori käsittää lieriömäisen pysty akselisen säiliön, jonka pohja on varustettu sekoitusjärjestelmällä ja yläosassa säiliön kanssa sama-akselisella hormilla, jonka halkaisijan suhde lieriömäisen säiliön sisähalkaisijaan on noin 0,2-0,3, ja jonka tilavuus on yli 2,5 % säiliön tehollisesta tilavuudesta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen reaktori, t u n n e t t u siitä, että hormin tilavuus on 2,5-5 % reaktorin tehollisesta tilavuudesta.

Patentkrav:

1. Förbättrad reaktor för polymerisering av etyleniskt omättade monomerer i ett vattenhaltigt medium, i synnerhet vinylklorid i suspension eller emulsion, k ä n n e t e c k n a d därav, att reaktorn omfattar en cylindrisk behållare, vilken har en vertikal axel och vars botten är försedd med ett blandningssystem och övre del med en med behållaren koaxial gaskanal, varvid förhållandet mellan gaskanalens diameter och den cylindriska behållarens inre diameter är ca 0,2-0,3, och gaskanalens volym är över 2,5 % av reaktorns effektiva volym.

2. Reaktor enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att gaskanalens volym är 2,5-5 % av reaktorns effektiva volym.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

57764

