(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102477110 A
(43)申请公布日 2012.05.30

(21)申请号 201010565548.2

(22)申请日 2010.11.25

(71)申请人 中国科学院过程工程研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村北二条 1 号

(72)发明人 杭晓风 万印华 陈向荣 苏仪

(51)Int.Cl.
C08F 6/16(2006.01)
C08F 6/24(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54)发明名称

一种膜法洗涤聚合物乳胶的方法

(57)摘要

本发明公开了一种膜法洗涤聚合物乳胶的方法，该方法涉及利用微滤或超滤技术对乳液聚合法和悬浮聚合法得到的聚合物乳液或悬浮液进行回收和洗涤的方法。首先将反应完成后的聚合物乳液或悬浮液用微滤膜或超滤膜进行浓缩，浓缩到一定程度后向料液中加入超纯水进行洗涤，聚合物颗粒被膜截留，洗涤液不断透过微滤膜或超滤膜，直至洗出的洗涤液的电导率低于规定值，最后将聚合物浓缩至设定值，洗涤去除小分子杂质的聚合物直接进入后续干燥工艺。本发明大大减少了聚合物料液洗涤过程中的用水量，且料液洗涤充分，减少了由于小分子杂质残留而导致的残次品的产生，工艺操作简单、易于连续生产。

CN 102477110 A

1. 一种膜法洗涤聚合物乳胶的方法，其特征是：将反应后去除大颗粒杂质的聚合物乳液或悬浮液用微滤膜或超滤膜进行浓缩，浓缩到一定程度后向料液中加入超纯水进行洗涤，聚合物颗粒被膜截留，洗涤液不断透过微滤膜或超滤膜，直至洗出的洗涤液的电导率低于规定值，最后将聚合物浓缩至设定值，洗涤去除小分子杂质的聚合物直接进入后续干燥工艺。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的微滤膜组件的孔径为 0.1 ～ 1 微米；所述的超滤膜组件的截留分子量不小于 10000 道尔顿。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的微滤膜的操作压力为 0.1 ～ 0.2Mpa；所述的超滤膜的操作压力为 0.1 ～ 1.0Mpa。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的微滤洗涤操作中所用的微滤膜组件为卷式、管式或平板式的聚丙烯、聚酰胺、聚醚砜或聚偏氟乙烯等有机高分子材料膜组件，或者为管式、平板式或中空纤维的无机材料膜组件。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的超滤洗涤操作中所用的超滤膜组件为卷式、管式或平板式的醋酸纤维素、磺化聚砜、聚酰胺、聚醚砜、磺化聚醚砜、聚哌嗪、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯等有机高分子材料膜组件，或者为管式、平板式或中空纤维的无机材料膜组件。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的洗涤用超纯水的电导率小于 2μs/cm，温度高于 25℃。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的洗出的洗涤液的电导率规定值要小于 5μs/cm。

一种膜法洗涤聚合物乳胶的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及一种聚合物乳胶的洗涤方法，特别是一种对水相聚合得到的聚合物乳液和悬浮液进行洗涤的方法。

背景技术

[0002] 悬浮聚合或者乳液聚合得到的聚合物悬浮液或乳液中残留有一些小分子杂质，会影响聚合物最终的产品质量，需要对反应后得到的悬浮液或乳液进行固液分离，同时实现聚合物的洗涤。在实际生产过程中常用的固液分离和洗涤方法主要有离心法和板框压滤法，离心法是用高速离心机将聚合物颗粒沉淀下来，但有些聚合物颗粒较小，需要较高的离心力才能将其完全沉淀，经常出现离心不完全导致物料损失。离心法在洗涤物料的时候又需要将物料重新悬浮起来，重悬不完全会导致洗涤效果差。因此，离心法有劳动强度大、聚合物回收率低、设备投资大且利用率低等缺点。板框压滤法先将物料用滤布截留，压成块后再进行洗涤，由于物料被压紧成块，在洗涤过程中非常容易形成沟流，导致耗水量大、洗涤效果差，洗涤过程中由于滤布破损还容易导致物料损失，洗涤完成后需要人工卸料，劳动强度大。美国专利 4128517 公开了一种用曝气法洗涤聚合物乳胶的方法，该方法用曝气的方法减小聚合物的表观密度将聚合物悬浮起来，再用纯水采用逆向流的方法对聚合物进行洗涤，该法大大减少了洗涤用水量，由于物料和洗涤水接触充分，洗涤效果较好。但是该法过程控制较复杂，不易放大，且设备投资较大，不利于工业化生产应用。

[0003] 基于此，本发明提出用微滤或超滤技术对聚合物乳胶进行洗涤，由于微滤膜或者超滤膜能够完全截留聚合物颗粒，用微滤膜或超滤膜就可以先将反应完成后的悬浮液或者乳液进行浓缩，去除大部分的小分子杂质。再向浓缩后的物料中加入超纯水，对物料进行洗涤，聚合物颗粒被截留，洗涤液不断透过微滤膜或超滤膜，当透过膜的洗涤液电导率低于某一设定值时，洗涤完成。该方法在洗涤过程中物料始终处于悬浮状态，料液和洗涤水接触充分，洗涤效果好，耗水量小，易于放大。洗涤完成后能够对物料进行浓缩，去除大部分的水，大大减少了后续干燥工艺的处理量。

[0004] 该方法适用于需要用水洗涤去除小分子杂质的一切水相聚合得到的聚合物乳液或悬浮液，如乳液法制备聚偏氟乙烯得到的乳液，在破乳后的乳液中含有乳化剂等一些小分子杂质，需要对物料进行洗涤。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足，本发明的目的是提供一种膜法洗涤聚合物胶乳的方法，用微滤膜或超滤膜将聚合物截留，经过预浓缩、洗涤、后浓缩的方式对聚合物进行洗涤，经过后浓缩的物料直接进入后续干燥工艺。

[0006] 为达到上述目的，本发明的实施方案是：首先将反应完成后的聚合物乳液或悬浮液用微滤膜或超滤膜进行浓缩，浓缩到一定程度后向料液中加入超纯水进行洗涤，聚合物颗粒被截留，洗涤液不断透过微滤或超滤膜，直至洗出的洗涤液的电导率低于规定值，最后

将聚合物浓缩至设定值，洗涤去除小分子杂质的聚合物直接进入后续干燥工艺。

[0007] 所述的微滤膜组件的孔径为 0.1 ～ 1 微米；

[0008] 所述的超滤膜组件的截留分子量不小于 10000 道尔顿。

[0009] 所述的微滤膜的操作压力为 0.1 ～ 0.2Mpa；所述的超滤膜的操作压力为 0.1 ～ 1.0Mpa。

[0010] 所述的微滤洗涤操作中所用的微滤膜组件为卷式、管式或平板式的聚丙烯、聚酰胺、聚醚砜或聚偏氟乙烯等有机高分子材料膜组件，或者为管式、平板式或中空纤维的无机材料膜组件。

[0011] 所述的超滤洗涤操作中所用的超滤膜组件为卷式、管式或平板式的醋酸纤维素、磺化聚砜、聚酰胺、聚醚砜、磺化聚醚砜、聚哌嗪、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯等有机高分子材料膜组件，或者为管式、平板式或中空纤维的无机材料膜组件。

[0012] 所述的洗涤用超纯水的电导率小于 2μs/cm，温度高于 25℃。

[0013] 所述的洗出的洗涤液的电导率规定值要低于 5μs/cm。

[0014] 所述的加入超纯水洗涤的方式包括间歇恒容渗滤、连续恒容渗滤、连续变容渗滤。

[0015] 所述的间歇恒容渗滤是指在洗涤过程中加入洗涤水至某一体积，再用微滤膜或超滤膜浓缩至原体积，再加入洗涤水，如此反复洗涤；所述的连续恒容渗滤是指在洗涤过程中，控制加入的洗涤水量和渗透过膜的通量一样，保持料液的体积恒定进行洗涤；所述的连续变容渗滤是指在洗涤的过程中，控制加入的洗涤水量小于过膜通量，在洗涤完成时料液的体积达到设定值。

[0016] 本发明提供了一种膜法洗涤聚合物乳胶的方法，由于在洗涤过程中物料始终处于悬浮状态，与水接触充分，洗涤效果好，大大减少了洗涤用水的消耗量。洗涤过程中和洗涤后不需要重悬或碾碎物料，减少了劳动强度。该法可以实现线性放大，易于大规模应用于工业化生产，适用于大多数需要用水洗涤聚合物料液以去除小分子杂质的过程。

附图说明

[0017] 图 1. 工艺流程示意图

[0018] 附图标记

[0019] 1. 原料液进料阀 2. 纯水阀 3. 带搅拌桨的原料液储罐 4. 放料阀

[0020] 5. 进料阀 6. 泵 7. 膜组件 8. 电导率仪

[0021] 9. 回流阀

具体实施方式

[0022] 下面用乳液法聚合得到的聚偏氟乙烯乳液的洗涤来对本发明作进一步说明。本发明所涉及的主题保护范围并非仅限于这些实施例。

[0023] 实施例 1

[0024] 请参见图 1。一种膜法洗涤聚合物乳胶方法的装置包括 1. 原料液进料阀 2. 纯水阀 3. 带搅拌桨的原料液储罐 4. 放料阀 5. 进料阀 6. 泵 7. 微滤膜 8. 电导率仪 9. 回流阀。洗涤过程采用预浓缩、间歇恒容渗滤、后浓缩工艺。

[0025] 首先打开阀门 1 将反应完成、破乳后的聚合物料液（固形物含量约为 6%，电导率

100μs/cm）放入储罐3中，开启搅拌浆，打开阀门5，用泵6将料液泵入微滤膜7中，调节阀门9的开度，保持透过液以150L.m^{-2}.h^{-1}的通量透过膜孔为0.2μm的微滤膜7，直到料液槽3中料液的体积为起始体积的1/3，打开纯水阀2，加入电导率为0.5μs/cm、温度为70℃的纯水至原体积，重复上述浓缩和添加纯水操作，直至电导率仪8显示的透过液的电导低于5μs/cm，最后将料液罐3中的料液浓缩至起始体积的1/3，停止洗涤，打开放料阀4，将洗涤后的料液放出，洗涤完成，每吨聚偏氟乙烯物料洗涤需要耗费30吨左右的纯水，聚合物得率在99％以上。

[0026] 实施例2

[0027] 请参见图1。一种膜法洗涤聚合物乳胶方法的装置包括1.原料液进料阀、2.纯水阀、3.带搅拌浆的原料液储罐、4.放料阀、5.进料阀、6.泵、7.微滤膜、8.电导率仪、9.回流阀。洗涤过程采用预浓缩、连续恒容渗滤、后浓缩工艺。

[0028] 首先打开阀门1将反应完成、破乳后的聚合物料液（固形物含量约为6％，电导率100μs/cm）放入储罐3中，开启搅拌浆，打开阀门5，用泵6将料液泵入微滤膜7中，调节阀门9的开度，保持透过液以100L.m^{-2}.h^{-1}的通量透过膜孔为0.1μm的微滤膜7，直到料液槽3中料液的体积为起始体积的1/3，打开纯水阀2，加入电导率为0.5μs/cm、温度为50℃的纯水至起始体积的2/3，调节纯水阀门2的开度，保持加入的纯水量与膜的透过通量相同，用纯水对料液进行洗涤，直至电导率仪8显示的透过液的电导低于5μs/cm，最后将料液罐3中的料液浓缩至起始体积的1/3，停止洗涤，打开放料阀4，将洗涤后的料液放出，洗涤完成，每吨聚偏氟乙烯物料液洗涤需要耗费40吨左右的纯水，聚合物得率在99％以上。

[0029] 实施例3

[0030] 请参见图1。一种膜法洗涤聚合物乳胶方法的装置包括1.原料液进料阀、2.纯水阀、3.带搅拌浆的原料液储罐、4.放料阀、5.进料阀、6.泵、7.超滤膜、8.电导率仪、9.回流阀。洗涤过程采用预浓缩、连续变容渗滤工艺。

[0031] 首先打开阀门1将反应完成、破乳后的聚合物料液（固形物含量约为6％，电导率100μs/cm）放入储罐3中，开启搅拌浆，打开阀门5，用泵6将料液泵入超滤膜7中，调节阀门9的开度，保持透过液以80L.m^{-2}.h^{-1}的通量透过截留分子量（MWCO）约为150kDa的超滤膜7，直到料液槽3中料液的体积为起始体积的1/3，打开纯水阀2，加入电导率为0.4μs/cm、温度为60℃的纯水至起始体积，调节纯水阀门2的开度，缓慢加入纯水（纯水加入速度低于超滤膜的透过通量），用纯水对料液进行洗涤，根据电导率仪8显示的透过液的电导不断调节纯水阀门2的开度，当电导率仪8显示的透过液的电导低于5μs/cm，原料液罐中料液体积约为起始体积的1/3，停止洗涤，打开放料阀4，将洗涤后的料液放出，洗涤完成，每吨聚偏氟乙烯物料洗涤需要耗费28吨左右的纯水，聚合物得率在99％以上。

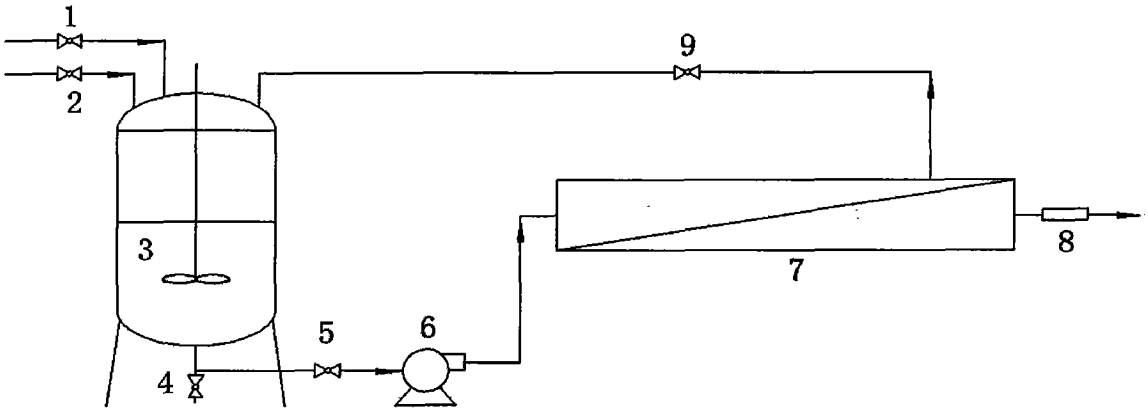


图 1