

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5855083号
(P5855083)

(45) 発行日 平成28年2月9日(2016.2.9)

(24) 登録日 平成27年12月18日(2015.12.18)

(51) Int.Cl.

C08F 6/10 (2006.01)

F 1

C08F 6/10

請求項の数 7 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2013-500498 (P2013-500498)
 (86) (22) 出願日 平成23年3月23日 (2011.3.23)
 (65) 公表番号 特表2013-522435 (P2013-522435A)
 (43) 公表日 平成25年6月13日 (2013.6.13)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2011/054455
 (87) 國際公開番号 WO2011/117302
 (87) 國際公開日 平成23年9月29日 (2011.9.29)
 審査請求日 平成26年3月7日 (2014.3.7)
 (31) 優先権主張番号 10157623.9
 (32) 優先日 平成22年3月24日 (2010.3.24)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 505422707
 ランクセス・ドイチュラント・ゲーエムベ
 ーハー
 ドイツ・50569・ケルン・ケネディブ
 ラッツ・1
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水および溶媒を含まないポリマーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの非揮発性ポリマーおよび少なくとも 1 つの揮発性化合物を含有する流体 (F) から前記揮発性化合物を除去する方法であって、

a) 少なくともヒーター (2) 、脱ガス容器 (4) および蒸気ライン (4.1) を含む少なくとも 1 つの濃縮機装置で前記流体 (F) を処理する工程であって、前記処理によって前記流体 (F) が加熱され、前記加熱された流体 (G) が脱ガス容器 (4) へ供給され、該脱ガス容器 (4) で揮発性化合物の一部が前記蒸気ライン (4.1) を経由して除去され、それにより濃縮流体 (H) を得る工程と、

b) 前記 a) の工程からの前記濃縮流体 (H) を少なくとも 1 つの再加熱装置 (6) で再加熱して、それにより再加熱された濃縮流体 (L) を得る工程と；

c) 少なくとも、搬送セクション (16) を少なくとも含む押出機脱ガスセクションと、1つ以上の蒸気ライン (15.1) 付きのガス抜き口 (15) と、蓄積セクション (20) と、出口セクション (22) と、を含む少なくとも 1 つの押出機装置へ前記 b) の工程からの前記再加熱された濃縮流体 (L) を供給し、それによって揮発性化合物が前記ガス抜き口 (15) および蒸気ライン (15.1) を通って除去される工程と、

d) 少なくとも、脱ガスセクションと、1つ以上の蒸気ライン付きのガス抜き口と、出口セクションと、を含む少なくとも 1 つの混練機装置へ、前記 a) の工程または前記 b) の工程からの再加熱された前記濃縮流体 (H または L) を供給し、それによって揮発性化合物が前記ガス抜き口および前記蒸気ラインを通って除去され、それにより高粘性流体 (

10

20

NまたはP)を得る工程と、

e)少なくとも、搬送セクションを少なくとも含む押出機脱ガスセクションと、1つ以上の蒸気ライン付きのガス抜き口と、蓄積セクションと、出口セクションと、を含む少なくとも1つの押出機装置へ、前記d)の工程からの前記高粘性流体(N)を供給し、それによって揮発性化合物が前記ガス抜き口および前記蒸気ラインを通って除去される工程と、
、
を含み、

それによって、前記非揮発性ポリマーが、ステレンブタジエンゴム、並びに、リチウム触媒によるブタジエンゴム、ニッケル触媒によるブタジエンゴム、チタン触媒によるブタジエンゴム、コバルト触媒によるブタジエンゴム、及びネオジム触媒によるブタジエンゴムなどの合成ゴム生成物であり、

前記再加熱された濃縮流体(L)が前記押出機脱ガスセクションに入るときに自由流動性であり、前記出口セクションで得られる生成物(P)が揮発性化合物を含まず、それにより高粘性流体を得ており、

前記加熱された流体(G)が、100～200の温度を有し、

前記脱ガス容器(4)内の圧力が、100hPa～4000hPaの範囲にあり、

前記濃縮流体(H)の温度が、前記加熱された流体(G)の温度よりも低く、かつ15～100の範囲にあり、

前記再加熱された濃縮流体(L)の温度が、前記濃縮流体(H)の温度よりも高く、かつ50～200の範囲にある、方法。

【請求項2】

前記再加熱された濃縮流体(L)の粘度が500～50,000,000mPa·sの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

生成物(P)中の揮発性化合物の含有率が前記非揮発性ポリマーの質量を基準として1重量%未満であることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

・ 脱ガス容器(4)と連通したヒーター(2)を含む1つの濃縮装置であって、前記脱ガス容器(4)の底部部分がポンプ(4.2)と連通しており、前記脱ガス容器(4)の上部が少なくとも1つの蒸気ライン(4.1)と連通し、前記ヒーター(2)により加熱された流体(G)が100～200の温度を有し、かつ前記脱ガス容器(4)内の圧力が100hPa～4000hPaの範囲にある、濃縮装置と、

・ 前記濃縮装置の前記ポンプ(4.2)および押出機装置上の供給点(12)と連通した1つの加熱装置(6)と、

・ 少なくとも1つの供給点(12)、1つの押出機脱ガスセクション(16)、1つの蓄積セクション(20)および1つの出口セクション(22)を含む1つの押出機装置であって、前記押出機脱ガスセクション(16)が蒸気ライン(15.1)に接続された少なくとも1つのガス抜き口(15)をさらに含む、押出機装置と、

を少なくとも含み、

前記濃縮装置のポンプ(4.2)からの濃縮流体(H)の温度が、前記加熱された流体(G)の温度よりも低く、かつ15～100の範囲にあり、

前記加熱装置(6)により加熱された、再加熱された濃縮流体(L)の温度が、前記濃縮流体(H)の温度よりも高く、かつ50～200の範囲にある、デバイス。

【請求項5】

前記ポンプ(4.2)が、容積式型ポンプ、ギヤポンプ、ピストンポンプ、膜ポンプ、スクリュー型ポンプ、逆転もしくは共回転单軸もしくは二軸スクリュー押出機のような押出機型ポンプもしくは混練機型ポンプまたはそれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする請求項4に記載のデバイス。

【請求項6】

請求項1～3のうちのいずれか一項に記載の方法での請求項4または5に記載のデバイ

10

20

30

40

50

スまたはその任意の構成要素の使用。

【請求項 7】

請求項 4 または 5 に記載の少なくとも 1 つのデバイスを含むプラント。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水および溶媒を含まないポリマー、特に、非ハロゲン化およびハロゲン化ブチルゴム、変性および非変性ポリブタジエンゴムおよびポリスチレンブタジエンゴム生成物のような水および溶媒を含まない合成ゴム生成物ならびにそれらの製造方法に関する。本発明はさらに、前記方法を成し遂げるために好適なデバイスに関する。

10

【背景技術】

【0002】

合成ゴムは重要な工業的用途を有し、スラリー、乳化または溶液法によって典型的には実施される、モノマーの（共）重合によって典型的には製造される。合成ゴムの例としては、ブチルゴムおよびハロゲン化ブチルゴム、ポリイソブチレン、エチレンプロピレンジエン M - クラスゴム (E P D M) 、ニトリルブタジエンゴム (N B R) およびスチレン - ブタジエンゴム (S B R) およびポリブタジエンゴム (P B R) が挙げられる。

【0003】

（共）重合後に、反応器排出混合物は、ポリマー、溶媒、残存モノマーおよび触媒を少なくとも含有する。ポリマーを回収するために、排出流れは典型的には、スチームおよび熱水で処理される。溶媒および未反応モノマーのほとんどは、それによってフラッシュオフされる。スチームおよび水との接触の一欠点は、合成ゴムが凝固することである。ゴムポリマーはそのとき、水中の湿った小片の形態で存在する。水のほとんどは次に脱水によって分離され、これにたとえば乾燥押出機および最終真空乾燥工程の適用が続く。

20

【0004】

異なる触媒（たとえば N d 、 C o 、 L i 、 N i 、 T i ）でのブタジエンの重合は、反応プロセスにと同様に触媒システムに依存した、異なる物理的特性のポリブタジエンゴムをもたらす。スチレンとブタジエンとの共重合はまた、類似の反応条件を用いることによって成し遂げることができる。以下の本文において溶液法からのポリブタジエンゴムおよびスチレンブタジエンゴム (S S B R) は、ブタジエンゴムポリマーとしてまとめられる。重合はたとえば、高モル質量を得るために約 30 ~ + 150 の温度で工業的には実施される。溶液法は、不活性炭化水素を溶媒として使用する。重合後に、ブタジエンゴムポリマーは炭化水素中の均一な溶液として存在する。未反応モノマーもまた、反応器排出混合物中に存在し得る。ブタジエンゴムポリマーは、溶媒から回収され、単離される必要がある。

30

【0005】

溶液法においては、重合反応器排出流れはフラッシュされる。添加剤が物理的特性の調節のために添加されてもよい。その後ポリマー流れは、フラッシュドラムでスチームおよび熱水で処理される。ブタジエンゴムポリマーは小片へ凝固させられるが、溶媒および未反応モノマーのほとんどはそれによってフラッシュオフされ、水は、凝縮によって蒸気から分離される。ストリッピング段階が、残存モノマー残留物および溶媒残留物を除去するために適用される。

40

【0006】

水およびポリブタジエンゴム小片のスラリーは次に、さらなる乾燥によって最終商業ベル形態へ変換される。乾燥は典型的には、脱水、引き続く乾燥押出機と流動床、または熱風乾燥機もしくは類似の乾燥機たとえば螺旋式コンベヤーでの最終乾燥工程との適用によって達成される。

【0007】

添加剤はまた、その段階で組み込むことができる。

【0008】

50

凝固およびスチームストリッピングのための前述の方法は、非常に高いエネルギー消費に悩まされる。大量のスチームが、溶媒を蒸発させるためのみならず、ストリッピングドラムの全水内容物 (complete water content) を加熱および高温に維持するためにも必要である。追加のスチーム添加がまた、ストリッピングドラム中の溶媒の分圧を下げるこことによって残留量の溶媒をストリップオフするために必要である。

【0009】

前述の方法はまた、凝固後のスラリー中のブタジエンゴムの濃度が一般に5～12重量%であるにすぎないので、大量の水を利用している。このスラリーからの水は、部分的にリサイクルすることができ、部分的に廃水を構成し、廃棄処分されなければならない。

【0010】

ゴム小片は、簡単なシープトレーまたはスクリーンを用いて機械的にバルク水から分離される。ブタジエンゴムは、この第1分離後に約20～50%の水を依然として含有する。さらなる機械的乾燥は次に、生成物を混練し、そして水を絞り出すことによって押出機を用いて行われる。この機械的乾燥プロセスの欠点は、シープによって食い止められなかつた小さいゴム粒子による水の汚染であり、その結果廃水は追加の処理を必要とする。

【0011】

前述の機械的脱水は、含水率を約5～15%に低下させるにすぎないものであり得る。追加の熱乾燥段階が次に必要とされる。ゴムはそれによって単軸スクリューまたは二軸スクリュー押出機で圧力下に130～200に加熱される。ダイ・プレートが圧力を維持するために設置される。ゴムがダイ・プレートに押し通される、ゴム中の水は蒸発し、開放型の多孔質小片を形成する。小片は対流乾燥機に搬送され、そこで残留水分が熱風によって除去される。そのような乾燥後に、ブタジエンゴムは一般に、0.1～0.8%の含水率を有する。ゴム小片を通して冷気を流すことによって成し遂げられる、冷却段階が次に、ブタジエンゴム小片を60の最高ベーリング温度まで冷却するために必要とされる。小片は次に、油圧プレスによってベールに成形され、ベールは、輸送用の箱または枠箱に詰められる。

【0012】

ブタジエンゴムを乾燥させるための前述の方法は複雑であり、広範囲にわたる装備を必要とする。

【0013】

様々なその他の特別な方法が、水および揮発性有機溶媒をポリマーから除去することを目的として開発してきた。共留剤の使用ありまたはなしの真空中の押出機脱ガスは、最も重要な技法として実際の適用において受け入れられてきたが、そのような先行技術プロセスのエネルギー必要量は極めて高い。

【0014】

(特許文献1)は、高圧ポリエチレンを精製するための装置および方法を開示している。しかし、(特許文献1)におけるポリエチレンに代えての合成ゴムセメントの置換は、押出機に入る前に形成される小片をもたらし、それはまったく望ましくない。

【0015】

(特許文献2)は、スチームストリッパー、デカンターおよび押出機を用いるポリマー樹脂、特にポリカーボネート樹脂のための方法および装置を開示している。しかし、スチームの導入は、残留水の望ましくない高含有率または非常に高いエネルギー消費をもたらすであろう。

【0016】

(特許文献3)は、乾燥プロセス中に超音波発振器を用いることによる0.1重量%未満の含水率を有するブチルゴムなどのポリマーの製造方法を開示している。しかし、超音波の使用に関連した非常に高い剪断応力は、ハロブチルゴムなどのポリマーに対しては禁止される。

【0017】

(特許文献4)は、部分的に充填した押出機を用いる、溶液からのポリマー回収のため

10

20

30

40

50

の、特にポリエチレンの回収のための方法を開示している。しかし、(特許文献4)は、残留水の除去に関しては言及していない。

【0018】

(特許文献5)は、ポリマーの一段階回収法、具体的にはゴム溶液の濃縮についての例を開示している。ゴム溶液はそれによって、真空下に脱ガスすることによって一段階で存在する溶媒を除去して白色小片を生成するためにスチームで加熱される。(特許文献5)はそれによって、揮発性成分を低い蒸気圧で除去するために大容量の蒸気流れを必要とし、かつ、小片への追加の水の囲い込みをもたらし、その水はその後除去される必要がある。

【0019】

(特許文献6)は、弾性ポリマー溶液から溶媒を除去するための2段階法を開示している。ポリマー溶液はそれによって、流体の加熱により直接加熱され、真空下に噴霧される。噴霧中に、溶媒は蒸発し、それによって、さらなる脱ガスのために押出機に次に供給される小片を形成する。しかし、その段階での小片形成は望ましくない。

【0020】

(特許文献7)は、少なくとも1つの混練機での生成物の処理方法を開示している。(特許文献7)は、混練機自体の壁を通して一部導入されるエネルギーを使用してエラストマーおよび熱可塑性樹脂を含有する溶液から溶媒を蒸発させている。大きい表面積の混練機がそれ故、高い投資コストと同様に必要とされる。エネルギーの別の部分は、機械的エネルギーとして混練機の回転シャフトによって導入される。機械的エネルギーはより高価であり、それ故、スチーム加熱と比較されるときに環境上不利である。(特許文献7)において用いられる混練機は、多くの保守および清掃を必要とする。混練機による機械的エネルギーの導入はさらに、生成物の粘度に強く依存し、それはプロセスの柔軟性を低下させる。

【0021】

(特許文献8)は、プラスチックスを脱ガスするためのデバイスおよび方法を開示している。(特許文献8)の装置は、真空下に運転される後部ガス抜きおよび幾つかのガス抜きセクション付きの押出機である。真空は、低い残留揮発性物質濃度を達成するために必要とされる。(特許文献8)は、ストリッピング剤が脱ガス効率をさらに向上させるために適用され得ることを開示している。(特許文献8)において使用されているプラスチック、熱可塑性ポリカーボネートは、脱ガスプロセスの終わりに流動性溶融体のままである。しかし、(特許文献8)に従って処理される合成ゴムセメントは、脱ガス段階の終わりに小片に変わるであろうし、さらに加工することができないだろう。

【0022】

(非特許文献1)において、フラッシュタンクおよび押出機を用いるゴム溶液の直接蒸発が開示されている。しかし、この参考文献は、最終生成物中の揮発性化合物の含有率について言及していない。

【0023】

(特許文献9)は、分散した充填剤を含有するゴム溶液の混合物をベースとするゴムマスター パッチを製造するためにガス抜き機構を有する押出機を用いることによる溶媒の除去を記載している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0024】

【特許文献1】米国特許第3,117,953 A1号明細書

【特許文献2】独国特許第195 37 113号明細書

【特許文献3】米国特許第4,055,001号明細書

【特許文献4】欧州特許第0 102 122号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2001/056176 A1号明細書

【特許文献6】米国特許第5,283,021 A1号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献7】欧州特許出願公開第1 127 609 A2号明細書

【特許文献8】欧州特許出願公開第1 165 302 A1号明細書

【特許文献9】特開昭61-120803号公報

【非特許文献】

【0025】

【非特許文献1】「Process Machinery」, Parts I and II, March and April 2000; Author: C.G. Haggberg

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0026】

前述を考慮して、本発明の目的はそれ故、少なくとも1つのポリマー、好ましくは少なくとも1つの合成ゴムを含有する流体から揮発性化合物を除去し、揮発性化合物を実質的に含まないポリマー生成物を製造するための連続的な、エネルギー効率的な、環境に優しいおよび経済的に有利な方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0027】

この目的は、少なくとも1つの非揮発性ポリマーおよび少なくとも1つの揮発性化合物を含有する流体(F)から前記揮発性化合物を除去する方法であって、

a) 少なくとも、ヒーター、脱ガス容器(4)および蒸気ラインを含む少なくとも1つの濃縮機装置で流体(F)を処理する工程であって、その処理によって流体(F)が加熱され、加熱された流体(G)が脱ガス容器へ供給され、その脱ガス容器で揮発性化合物の一部が蒸気ラインを経由して除去され、それにより濃縮流体(H)を得る工程と、

b) 工程a)からの濃縮流体(H)を少なくとも1つの再加熱装置で再加熱して、それにより再加熱された濃縮流体(L)を得る工程と；

c) 少なくとも、搬送セクションを少なくとも含む押出機脱ガスセクションと、1つ以上の蒸気ライン付きのガス抜き口と、蓄積セクションと、出口セクションと、を含む少なくとも1つの押出機装置へ、工程b)からの再加熱された濃縮流体(L)を、供給し、それによって揮発性化合物がガス抜き口および蒸気ラインを通って除去される工程とを少なくとも含み、

30

工程a)～工程c)によって再加熱された濃縮流体(L)が押出機脱ガスセクションに入るときに自由流動性であり、出口セクションで得られる生成物(P)が揮発性化合物を実質的に含まない、方法によって解決される。

【0028】

好ましくは、本方法は、さらなる工程として、下記のように、

d) 少なくとも、脱ガスセクションと、1つ以上の蒸気ライン付きのガス抜き口と、出口セクションと、を含む少なくとも1つの混練機装置へ、工程a)またはb)からの再加熱された濃縮流体(HまたはL)を供給し、それによって揮発性化合物がガス抜き口および蒸気ラインを通って除去され、それにより高粘性流体(NまたはP)を得る工程と、

e) 少なくとも、搬送セクションを少なくとも含む押出機脱ガスセクションと、1つ以上の蒸気ライン付きのガス抜き口と、蓄積セクションと、出口セクションと、を含む少なくとも1つの押出機装置へ、工程d)からの高粘性流体(N)を供給し、それによって揮発性化合物がガス抜き口および蒸気ラインを通って除去される工程と、

40

f) 少なくとも、脱ガスセクション、1つ以上の蒸気ライン付きのガス抜き口、および出口セクションを含む少なくとも1つの混練機装置へ、工程c)からの高粘性流体(M)を供給し、それによって揮発性化合物がガス抜き口および蒸気ラインを通って除去される工程と、

を含むことができ、

それによって再加熱された濃縮流体(L)は押出機脱ガスセクションに入る時に自由流動性であり、出口セクションで得られる生成物(P)は揮発性化合物を実質的に含まず、

50

それにより高粘性流体を得る。

【0029】

本発明の範囲はまた、各特徴について明記される好みの範囲および分野の任意の所望の組み合わせを包含することが指摘される。

【0030】

本発明との関連で、用語「自由流動性の」は、 $500 \sim 50,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $5,000 \sim 30,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、最も好ましくは $10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 300,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲の粘度を意味する。

【0031】

そうではないと述べられない限り流体の粘度値は、Haake Rheostress 10 RS 150 粘度計または非常に粘稠な試料用のコーン・プレート型の回転流動計を用いる所与の温度での測定値から外挿されたゼロ剪断粘度を意味する。

【0032】

本発明との関連で、用語「揮発性化合物を実質的に含まない」は、非揮発性ポリマーの質量を基準として1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満の揮発性化合物の総濃度を意味する。

【0033】

特に、用語「揮発性化合物を実質的に含まない」は、水を実質的に含まないおよび揮発性有機化合物を実質的に含まないことを意味する。

【0034】

非揮発性ポリマーは、残留水濃度がポリマーの質量を基準として0.5重量%未満、好ましくは0.25重量%未満、より好ましくは0.1重量%未満、最も好ましくは0.075重量%未満である場合に、実質的に水を含まないと考えられる。

【0035】

本発明との関連で、用語「揮発性有機化合物」は、標準圧力で250より下の沸点を有する有機化合物を意味する。

【0036】

非揮発性ポリマーは、前記揮発性有機化合物の残留濃度がポリマーの質量を基準として0.75重量%未満、好ましくは0.25重量%未満、最も好ましくは0.1重量%未満である場合に、揮発性有機化合物を実質的に含まないと考えられる。前記揮発性有機化合物は典型的には、重合またはハロゲン化工程のようなその後の処理工程において用いられた溶媒であり、ヘキサンおよびペンタンのような炭化水素が挙げられる。

【0037】

好ましい非揮発性ポリマーは合成ゴム生成物である。

【0038】

本発明との関連で、用語合成ゴム生成物としては、ブチルゴムおよびハロゲン化ブチルゴム、ポリイソブチレン、エチレンプロピレンジエンM-クラスゴム(EPM)、ニトリルブタジエンゴム(NBR)およびスチレン-ブタジエンゴム(SBR)ならびにブタジエンゴムが挙げられる。好ましい合成ゴム生成物は、スチレンブタジエンゴムならびにリチウム触媒によるブタジエンゴム、ニッケル触媒によるブタジエンゴム、チタン触媒によるブタジエンゴム、コバルト触媒によるブタジエンゴムおよびネオジム触媒によるブタジエンゴムのようなブタジエンゴムであり、ネオジム触媒によるブタジエンゴムがさらにより好ましい。

【0039】

スチレンブタジエンゴム分子およびブタジエンゴム分子の質量平均分子量 M_w は典型的には、 $50,000 \sim 1,000,000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $150,000 \sim 400,000 \text{ g/mol}$ である。

【0040】

本発明の主題は、次の略図を用いてより詳細に説明される：

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【0041】

【図1】一段濃縮機装置と、再加熱装置と、1つの押出機脱ガスセクション、1つの蓄積セクションおよび1つの出口セクションを含む押出機装置とを示す。

【図2】一段濃縮機装置と、再加熱装置と、2つの押出機脱ガスセクション、2つの蓄積セクションおよび1つの出口セクションを含む押出機装置とを示す。

【図3】圧力安全弁と、再加熱装置と、圧力安全弁を有し、そして2つの押出機脱ガスセクション、2つの蓄積セクション、側方供給装置および出口セクションをさらに含む押出機装置とを含む一段押出機装置を示す。

【図4】二段濃縮機装置と、再加熱装置と1つの押出機脱ガスセクション、1つの蓄積セクションおよび出口セクションを含む押出機装置とを示す。 10

【図5】一段濃縮機装置と、再加熱装置と、3つの押出機脱ガスセクション、3つの蓄積セクションおよび1つの出口セクションを含む押出機装置とであって、1つの押出機脱ガスセクションが後方脱ガスセクションである装置を示す。

【図6】圧力調整デバイスを含む一段濃縮機装置と、再加熱装置と、圧力調整デバイス、4つの押出機脱ガスセクション、4つの蓄積セクションおよび1つの出口セクションを含む押出機装置とであって、1つの押出機脱ガスセクションが後方脱ガスセクションである装置を示す。

【図7】一段予洗装置と、一段濃縮機装置と、再加熱装置と、1つの押出機脱ガスセクション、1つの蓄積セクションおよび1つの出口セクションを含む押出機装置とを示す。

【図8】基本的な予洗装置を示す。 20

【図9】コアレッサーを含む予洗装置を示す。

【図10】二段予洗装置を示す。

【図11】追加のヒーターを有する二段予洗装置を示す。

【発明を実施するための形態】

【0042】

プロセス工程の基本的かつ例示的な実施形態は図1に示される。工程a)において少なくとも1つの非揮発性ポリマーおよび少なくとも1つの揮発性化合物を含有する流体Fは、ポンプ1によってヒーター2に移され、そこで流体Fは加熱される。

【0043】

セメントとも呼ばれる、流体Fは、たとえば3～50重量%の非揮発性ポリマー、好ましくは合成ゴム、より好ましくはブタジエンゴムおよび60～97重量%の揮発性化合物、特に溶媒または溶媒および水を含有し、それによって前述の成分は合計して流体Fの総質量の90～100、好ましくは95～100重量%になる。 30

【0044】

溶媒は好ましくは、3～10個のC原子、好ましくは3～7個のC原子を有する線状もしくは分岐アルカンからなる群から選択される。より好ましい溶媒は、イソ-ブテン、n-ペンタン、イソ-ペンタン、n-ヘキサン、シクロ-ヘキサン、イソ-ヘキサン、メチル-シクロペンタン、メチル-シクロヘキサンおよびn-ヘプタンならびにそれらのアルカンを含むまたはアルカンからなる混合物である。

【0045】

本発明の好ましい実施形態においては、流体Fは、3～40重量%の非揮発性ポリマー、好ましくは合成ゴム、より好ましくはブタジエンゴム、60～95重量%の揮発性有機化合物、特に溶媒、および0.5～20重量%の水を含有し、それによって前述の成分は合計して流体Fの総質量の95～100重量%になる。 40

【0046】

流体Fは典型的には、重合プロセスまたはその後の処理工程から得られる。水を含有する流体Fは典型的には、重合後のスチームストリッピングプロセスの後に得られる。

【0047】

ヒーターに入る流体Fは典型的にはおよび好ましくは、10～100の、好ましくは30～80の温度を有する。流体Fの粘度は、たとえば100mPa・s～90， 50

0 0 0 m P a · s の範囲に、好ましくは 5 0 0 m P a · s ~ 6 0 , 0 0 0 m P a · s の範囲にある。

【 0 0 4 8 】

ヒーターは、流体 F の温度を上げることができるあらゆるデバイスであってもよい。好ましい実施形態においては、ヒーター 2 は熱交換器である。熱媒体は、スチーム、加熱用油または加圧熱水からなる群から選択される。熱交換器はたとえば、流体 F がチューブの内側にあり、熱媒体がシェル側にある、シェルアンドチューブ型のものである。チューブ中の特殊挿入物が伝熱を高めるために適用されてもよい。流体 F が熱交換器チューブの外側にある、別のタイプの熱交換器がまた用いられてもよい。前述のタイプの熱交換器の利点は、良好な伝熱だけでなく不均等分布の回避および容易な保守である。前記熱交換器はよく知られており、商業的に入手可能である。あまり好ましくない実施形態においてはプレート型熱交換器がまた適用されてもよい。

【 0 0 4 9 】

加熱すると、加熱された流体 G が得られる。加熱された流体 G は、流体 F より高い温度、好ましくは 1 0 0 ~ 2 0 0 、より好ましくは 1 1 0 ~ 1 9 0 、さらにより好ましくは 1 2 0 ~ 1 7 5 の温度を有する。加熱された流体 G は次に、脱ガス容器 4 へさらに搬送される。脱ガス容器で、揮発性化合物は少なくとも部分的に蒸発する。蒸気は、加熱された流体 G から分離され、真空ライン 4 . 1 によって除去される。脱ガス容器 4 の圧力は、たとえば 1 0 0 h P a ~ 4 , 0 0 0 h P a の範囲に、好ましくは 2 0 0 h P a ~ 2 , 0 0 0 h P a の範囲に、より好ましくは 2 3 0 ~ 1 , 1 0 0 h P a の範囲にある。

【 0 0 5 0 】

真空ライン 4 . 1 を経由して除去された蒸気は好ましくは凝縮させられ、流体 F の製造プロセスヘリサイクルされる。脱ガスおよび分離後に濃縮流体 H が得られ、それはポンプ 4 . 2 を用いて脱ガス容器 4 から取り出される。

【 0 0 5 1 】

本発明の好ましい実施形態において脱ガス容器は、加熱された流体 G からの蒸気の分離をさらに支援するためにサイクロンの形状で設計される。本発明の別の好ましい実施形態において脱ガス容器 4 は、容器が完全にまたは実質的に完全に空にされるのを可能にするために、円錐のまたは少なくともトリスピリカル形状の底部を有する。

【 0 0 5 2 】

ポンプ 4 . 2 は好ましくは、脱ガス容器 4 の出口に直接接続される。一般に、ポンプと容器との間の接続部品は好ましくはできる限り短い。

【 0 0 5 3 】

この段階での濃縮流体 H の高粘度のために、ポンプの入口は好ましくは大きい入口で設計され、それによって入口での圧力降下を減少させる。

【 0 0 5 4 】

ポンプ 4 . 2 は、容積式型ポンプ、ギヤポンプ、ピストンポンプ、膜ポンプ、スクリュー型ポンプ、逆転もしくは共回転单軸もしくは二軸スクリュー押出機のような押出機型ポンプまたは混練機型ポンプからなる群から選択されてもよい。容積式型ポンプおよびギヤポンプが好ましく、ギヤポンプがさらにより好ましい。

【 0 0 5 5 】

別の好ましい実施形態においてポンプ 4 . 2 は、押出機または混練機とギヤポンプとの組み合わせを含み、ギヤポンプは押出機または混練機から供給される。

【 0 0 5 6 】

この工程 a) において除去される揮発性化合物の量は、たとえば流体 G の温度および脱ガス容器 4 の圧力に依存する。本発明の好ましい実施形態においては、流体 G の温度および脱ガス容器 4 の圧力は、濃縮流体 H が依然として、上に定義されたような自由流動性であり、そしてたとえば 1 0 ~ 6 0 、好ましくは 2 0 ~ 6 0 重量 % の非揮発性ポリマー、好ましくは合成ゴム、より好ましくはブタジエンゴムおよび約 4 0 ~ 約 9 0 、好ましくは 4 0 ~ 8 0 重量 % の揮発性化合物を含み、それによって前述の成分非揮発性ポリマー、揮発

10

20

30

40

50

性有機化合物および水が合計して流体 H の総質量の 90 ~ 100 重量 % に、好ましくは 95 ~ 100 重量 % になるように選択される。

【 0 0 5 7 】

好ましい実施形態においてはおよび原料流体 F が水を含む場合には、流体 H は、たとえば 10 ~ 60 、好ましくは 20 ~ 60 重量 % の非揮発性ポリマー、好ましくは合成ゴム、より好ましくはブタジエンゴム、約 25 ~ 約 90 、好ましくは 25 ~ 75 重量 % の揮発性有機化合物、特に溶媒、および約 0.5 ~ 約 15 重量 % の水を含み、それによって前述の成分非揮発性ポリマー、揮発性有機化合物および水は流体 H の総質量の 90 ~ 100 重量 % 、好ましくは 95 ~ 100 重量 % になる

【 0 0 5 8 】

濃縮流体 H の温度は、加熱された流体 G のそれより低く、たとえば 15 ~ 100 の範囲に、好ましくは 30 ~ 100 の範囲にある。濃縮流体 H は、依然として上に定義されたような自由流動性である。

【 0 0 5 9 】

工程 b)において、工程 a)において得られた濃縮流体 H は次に、再加熱された濃縮流体 L を得るために再加熱装置 6 を通過させられる。好ましい実施形態再加熱装置は熱交換器を含み、熱媒体および熱交換器タイプについて好みを含む同じ開示が熱交換器 2 について上に記載されたように適用される。

【 0 0 6 0 】

再加熱された濃縮流体 L の温度は、濃縮流体 L のそれより高く、たとえば 50 ~ 200 の範囲に、好ましくは 90 ~ 180 の範囲にある。再加熱された流体 L は依然として上に定義されたような自由流動性である。

【 0 0 6 1 】

工程 c)において、工程 b)において得られた再加熱された濃縮流体 L は、押出機装置に通され、供給点 12 で押出機脱ガスセクションの搬送セクション 16 へ供給される。

【 0 0 6 2 】

好適な押出機タイプとしては、任意の数のバレルと様々なタイプのスクリューエレメントとを含む単軸スクリューおよび多軸スクリュー押出機ならびにその他のシングルまたはマルチシャフト搬送混練機が挙げられる。多軸スクリュー押出機の可能な実施形態は、二軸スクリュー押出機、リング押出機または遊星ローラー押出機であり、二軸スクリュー押出機、マルチシャフト搬送混練機および遊星ローター押出機が好ましい。

【 0 0 6 3 】

単軸スクリュー押出機としては、軸方向振動スクリューを有するものが挙げられる。二軸スクリュー押出機は、たとえば逆転かみ合い、逆転非かみ合い、共回転かみ合いおよび共回転非かみ合い二軸スクリュー押出機であり、共回転かみ合い二軸スクリュー押出機が好ましい。

【 0 0 6 4 】

本発明の一実施形態において押出機は、300 までの温度にバレルによって加熱されるか、冷却されるかのどちらかであることができる。

【 0 0 6 5 】

好ましい実施形態においては、押出機は、別個のゾーンを、これらのゾーンが加熱されるか加熱されないかまたは冷却されるかのいずれかであることができるよう異なる温度で互いに独立して運転するための手段を含む。別の好ましい実施形態において押出機は、異なる温度で独立して運転することができる、少なくとも 1 つの別個のゾーンを各搬送セクションについて含む。

【 0 0 6 6 】

好ましい押出機材料は非腐食性であるべきであり、再加熱された濃縮流体 L および生成物 P が金属または金属イオンで汚染されるのを実質的に防ぐべきである。好ましい押出機材料としては、窒化スチール、二相鋼、ステンレススチール、ニッケルベースの合金、焼結金属のような複合材、熱間等方圧プレス材料、S t e l l i t e のような硬質耐摩耗性

10

20

30

40

50

材料、セラミックス、窒化チタン、窒化クロムおよびダイヤモンド状炭素（DLC）からたとえば製造されたコーティングでの被覆金属が挙げられる。

【0067】

搬送セクション16はガス抜き口15に開放されている。搬送セクション16において溶媒の一部は蒸発し、再加熱された濃縮流体Lから分離される。蒸気は、ガス抜き口15を通して蒸気ライン15.1を経由して除去される。

【0068】

蒸発揮発性化合物は、再加熱された濃縮流体Lまたは生成物Pをガス抜き口の方へ同伴する傾向を有するので、本発明の好ましい実施形態においてガス抜き口15は、物質、特に再加熱された濃縮流体Lまたは生成物Pがガス抜き口から出てくるのを防ぐように設計される。10

【0069】

当該目的を成し遂げるための好適な手段は、ガス抜き口上に取り付けられ、そしてあらゆる物質を押出機へ搬送して戻す、ラム押出機スリュー（srew）、または沈着物質を押出機へ押し戻すためにガス抜き口の内側に適用される、ローラーもしくはベルトである。前述の代わりとしてまたは好ましくはそれに加えて、表面への物質の粘着を減らすかまたは防ぐガス抜き口のコーティングが適用されてもよい。好適なコーティングとしては、DLC、エチレン-テトラフルオロエチレン（ETFE）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）およびニッケル合金が挙げられる。

【0070】

ガス抜き口15での圧力は、たとえば1hPa～2,000hPa、好ましくは5hPa～900hPaである。20

【0071】

蒸気ライン15.1は、凝縮系に接続されていてもよいし、好ましくは接続されている。。

【0072】

一般に、凝縮系の目的は、ガス抜き口によって蒸気ラインを経由して除去される揮発性化合物を集めることであり、典型的には凝縮器および真空ポンプを含む。当該技術分野において公知のあらゆる凝縮系が、揮発性化合物の回収を達成するために用いられてもよい。30

【0073】

一般に、凝縮した揮発性化合物を、任意選択的に揮発性有機化合物を水から分離するための相分離を実施した後に、流体Fの製造のためのプロセスヘリサイクルすることが好ましい。

【0074】

搬送セクション16は蓄積セクション20によって終了する。蓄積の目的は、ガス抜き口15における一定の圧力レベルを確実にすること、および揮発性化合物の蒸発を容易にするために機械的エネルギーを物質に導入することである。蓄積セクション20は、物質の蓄積を可能にするあらゆる手段を含んでもよい。それは、たとえば混練もしくは絞りエレメント、ブリストーディスクまたはダイ・プレートを含むように設計されてもよい。40

【0075】

絞りエレメントの例は、円錐形もしくは円筒形流路またはその他の絞り手段である。

【0076】

蓄積セクション内の混練エレメント、ブリストーディスクまたはダイ・プレートの適用が好ましく、混練エレメントがさらにより好ましい。混練エレメントの例としては、二条または三条ねじ前方、後方または中立搬送混練ブロックとして設計されてもよい、混練ブロック；溝付きの一条または二条ねじスクリュー混合エレメント、一条ねじ荒目混合エレメント、ブリストープレートおよび一条、二条または三条ねじ偏心ディスクが挙げられる。混練エレメントは、押出機の、特に二軸スクリュー逆転または共回転二軸スクリュープロセスのスクリューシャフト上にあらゆる組み合わせで組み立てられてもよい。50

【0077】

典型的な蓄積セクションは、多くの場合逆搬送タイプの混練エレメントによって終了する、2～10個の混練ブロックからなる。ストリッピング剤の混ぜ込みのために、歯型エレメントまたは溝付きのスクリューエレメントが適用されてもよい。

【0078】

偏心ディスクが好ましくは押出機の最後のセクションにおいて適用され、そこでは生成物Pは高粘稠であり、揮発性化合物を実質的に含まない。

【0079】

遊星ローラー押出機については、歯形ローラーのような混練エレメントが、または溝および隙間付きのローラーが好ましい。

10

【0080】

一般に押出機装置は、1つ以上の搬送セクションおよび1つ以上の蓄積セクションを含んでもよく、その数は構造上の制約によって制限されるにすぎない。搬送セクションおよび蓄積セクションの典型的な数は、1～30、好ましくは2～20、より好ましくは3～15である。

【0081】

最後の蓄積セクション20は典型的には、押出機の出口で生成物プラグを形成するように設計され、それによって周囲空気が押出機に入るのを防ぐ。搬送セクション16および蓄積セクション20から出口セクション22へ通る間に、再加熱された濃縮流体Lは、自由流動性の再加熱された濃縮流体Lから、典型的には碎けやすい外観を有する、生成物Pへの遷移を受ける。

20

【0082】

出口セクション22は典型的には、生成物が押出機および任意選択的にしかし好ましくは生成物処理装備を出ることを可能にする手段を含む。好適な生成物処理装備の例としては、ダイ・プレートとカッターとの組み合わせ；ダイ・プレートおよび水中ペレット化手段；荒目および穴付きのスクリューエレメントのような小片形成のための手段；穴付きのシリンダーのように設計され得る搅拌器であって、生成物がシリンダーの外側から内側にプレスされ、そしてシリンダーの内側の回転ナイフが生成物を細かくカットする搅拌器；押出機の末端プレートに置かれた固定ナイフであって、二軸スクリュー共回転、単軸スクリューおよび遊星ローラー押出機を使って作業するときに好ましくは適用される、スクリュー回転がカッティング作用を引き起こす固定ナイフが挙げられる。

30

【0083】

生成物に対する機械的および熱応力を減らすために、本発明の好ましい実施形態において生成物処理装備は、冷却手段と組み合わせられる。

【0084】

冷却手段は、生成物からの除熱を可能にするあらゆる手段を含む。冷却手段の例としては、対流空気冷却付きの空気圧式小片コンベヤー、対流空気冷却付きの振動式小片コンベヤー、冷却接触面付きの振動式小片コンベヤー、対流空気冷却付きのベルトコンベヤー、冷却ベルト付きのベルトコンベヤー、水が冷却剤として働く、押出機の出口での熱い小片上への水噴霧および既述のような水中ペレット化手段が挙げられる。

40

【0085】

生成物Pは次に、最終梱包および輸送のためにさらに処理されてもよい。（ハロ）ブチルゴムはたとえば、60以下の温度に冷却され、たとえば油圧プレスによってベールに成形され、次に輸送用の箱または枠箱に詰められる。

【0086】

一般に、供給点12での再加熱された濃縮流体Lの増加する供給量は、押出機のスクリュー速度の相当する増加を必要とする。さらに、スクリュー速度は、流体Lの滞留時間を決定する。したがって、スクリュー速度、供給量および押出機径は典型的には互いに依存する。典型的には押出機は、無次元押出量V / n × d³（式中、Vは、容積流量を、nは、1分当たりの回転の単位で表されるスクリュー速度を、dは押出機の有効径を表す）が

50

約0.01～約0.2に好ましくは約0.015～約0.1に調節されるような方法で運転される。最大および最小供給量ならびに押出機スクリュー速度は、たとえば押出機のサイズ、流体L中に含有される合成ゴム製品の物理的特性ならびに残留揮発性化合物のターゲット値によって決定される。しかし、これらの特性を考えると、運転パラメータは、幾つかの初期実験により当業者によって決定され得る。

【0087】

本発明の一実施形態において押出機は、5～25,000の、好ましくは5～10,000キログラム毎時の流量で運転される。

【0088】

一般に、押出機での脱ガスは、その他の揮発性化合物と一緒に除去されるストリッピング剤の添加によって支援されてもよい。ストリッピング剤は押出機装置のどこに添加されてもよいけれども、1つ以上の蓄積セクションにおける添加が好ましい。より好ましい実施形態においてストリッピング剤は、最後のものを除く1つ以上の蓄積セクション(20)において添加される。

10

【0089】

好適なストリッピング剤は、再加熱された濃縮流体(L)および/または生成物(P)に不活性であり、そして100で100hPa超の蒸気圧を有する物質である。

【0090】

本発明との関連で、用語「不活性な」は、ストリッピング剤が、再加熱された濃縮流体(L)および/または生成物(P)中に含有されるポリマーと反応しないかまたは実質的に反応しないことを意味する。好適なストリッピング剤は、窒素、二酸化炭素、希ガス、プロパン、ブタン、水または前述の物質の混合物である。ストリッピング剤の量は、出口セクションで得られるポリマー生成物の量を基準として0.0001～10、好ましくは0.001～5、より好ましくは0.1～2重量%であってもよい。

20

【0091】

本発明はさらに、本発明による方法を成し遂げるために好適なデバイスに関する。それ故本発明はまた、

- ・ 脱ガス容器(4)と連通したヒーター(2)を含む1つの濃縮装置であって、脱ガス容器(4)の底部部分がポンプ(4.2)と連通しており、脱ガス容器(4)の上部が少なくとも1つの蒸気ライン(4.1)と連通している濃縮装置

30

- ・ 濃縮装置のポンプ(4.2)および押出機装置上の供給点(12)と連通した1つの加熱装置(6)

- ・ 少なくとも1つの供給点(12)、1つの押出機脱ガスセクション(16)、1つの蓄積セクション(20)および1つの出口セクション(22)を含む1つの押出機装置であって、押出機脱ガスセクション(16)が蒸気ライン(15.1)に接続された少なくとも1つのガス抜き口(15)をさらに含む押出機装置を少なくとも含むデバイスを包含する。

【0092】

本発明との関連で用語「連通した」には、直接または間接接続が含まれ、間接接続は、たとえばチューブまたはパイプによって成し遂げられてもよい。用語「連通した」には、連通した装置または手段間にさらなる装置または手段が配置される選択肢がさらに含まれる。

40

【0093】

本発明の別の実施形態は図2に示される。図2は、ポンプ1、ヒーター2、脱ガス容器4、蒸気ライン4.1およびポンプ4.2を持った濃縮機装置と、ヒーターを含む再加熱装置6と、ガス抜き口15Aおよび15Bならびに蒸気ライン15.1Aおよび15.1Bにそれぞれ接続された2つの搬送セクション16Aおよび16Bを有する2つの押出機脱ガスセクション、搬送セクション16Aおよび16Bを終了させる2つの蓄積セクション18および20ならびに出口セクション22を含む押出機装置とを含む本発明による方法の達成のための別のフローチャートおよび好適なデバイスを示す。それに加えて押出機

50

装置は側方供給装置 24 をさらに含む。

【0094】

一般に、押出機装置は、押出機のどこにでも、好ましくは供給点または出口セクション 22 にごく接近して置かれてもよい、1つ以上の側方供給装置を含んでもよい。側方供給装置は、ポリマーへの添加剤の添加のために好適である。

【0095】

特にブタジエンゴム生成物用の、添加剤の例としては、安定剤、E S B O (エポキシ化大豆油) のような酸捕捉剤、ステアリン酸カルシウムのようなステアリン酸塩、酸化防止剤、增量剤オイルなどが挙げられる。好適な酸化防止剤の例としては、ブチルヒドロキシトルエンのような立体障害のフェノールならびに Irganox 1010、1076 および 1520 のようなその誘導体、アミン、メルカプト - ベンズイミダゾール、ある種のホスファイトなどが挙げられる。

【0096】

その代案としてまたはそれに加えて、添加剤はまた、それらが液体である限りストリッピング剤と一緒に、流体 F に既に添加されていてもよい。

【0097】

本発明の好ましい実施形態において工程 a) は、少なくとも 1 回、好ましくは 1 回または 2 回繰り返される。工程 a) を繰り返す利点は、濃縮流体 H を製造するための総エネルギー消費を、各濃縮装置のためのより容易な運転パラメータ最適化のためにかなり削減できることである。工程 a) の繰り返しは好ましくは、それぞれの数の濃縮装置を直列に接続することによって成し遂げられる。

【0098】

この実施形態の例は図 4 に示される。図 4 は、ポンプ 1 と、ヒーター 2A、蒸気ライン 4 . 1 A およびポンプ 4 . 2 A を備えた脱ガス容器 4 A を含む第 1 濃縮機装置、ヒーター 2B、蒸気ライン 4 . 1 B およびポンプ 4 . 2 B を備えた脱ガス容器 4 B を含む第 2 濃縮機装置を持った二段濃縮機装置と、ヒーターを含む再加熱装置 6 と、ガス抜き口 15 A および 15 B ならびに蒸気ライン 15 . 1 A および 15 . 1 B にそれぞれ接続された 2 つの搬送セクション 16 A および 16 B を有する 2 つの押出機脱ガスセクション、搬送セクション 16 A および 16 B を終了させる 2 つの蓄積セクション 18 および 20 ならびに出口セクション 22 を含む押出機装置とを含む本発明による方法の達成のための別のフローチャートおよび好適なデバイスを示す。加熱された流体 G は第 1 濃縮段階にかけられ、それによってプレ - 濃縮流体 J を得て、それは次に、再加熱されたプレ - 濃縮流体 K を得るためにヒーター 2B によって再加熱され、プレ - 濃縮流体 K は次に第 2 濃縮段階にかけられ、それによって濃縮流体 H が得られる。濃縮流体 H は次に上記の通りさらに処理される。

【0099】

本発明の好ましい実施形態において濃縮装置、再加熱装置または押出機装置は互いに独立して、所定の条件下での装置の非常に稠密な運転を可能にする 1 つ以上の圧力調整デバイスを備えていてもよい。

【0100】

圧力調整デバイスは、能動的であっても受動的であってもよく、能動圧力調整デバイスが好ましい。能動圧力調整デバイスの例としては、圧力安全弁のような制御弁が挙げられ、受動圧力調整デバイスの例としては、ノズルおよびダイまたはオリフィス板が挙げられる。好適なバルブは、ボール、ピストン、ゲートまたはニードルバルブから選択されてもよい。

【0101】

受動圧力制御デバイスの場合には、ある一定の圧力降下をもたらすためにオリフィスを計算することが好ましい。この計算は、当該ポイントでの流体の粘度および押出量に基づく。当業者なら誰でもこの計算を行うことができる。

【0102】

能動圧力制御デバイスは典型的には、デバイスの上流での圧力測定によって制御される

10

20

30

40

50

。圧力はたとえば測定され、設定点と比較される。圧力制御デバイスは次に、認められているオフセットに従って調節される。

【0103】

あるいは、デバイスにわたっての圧力降下が、圧力制御デバイスの上流での絶対圧力の代わりに測定される。バルブ位置は、手動で、電気的に、空気圧でまたは油圧で調節される。バルブ位置の制御、すなわち設定点圧力への調節は、たとえば手動でまたは任意の自動化プロセス制御システムで行うことができる。

【0104】

追加の圧力制御デバイスを有する本発明のさらなる実施形態は、図2に非常に似た圧力制御デバイスとは別である図3に示される。加熱された流体Gの圧力は、圧力制御デバイス3によって制御され、押出機に入る再加熱された濃縮流体Lの圧力は、圧力制御デバイス7によって制御される。10

【0105】

本発明の好ましい実施形態において再加熱された濃縮流体(L)は、押出機装置の第1押出機脱ガスセクションへ注入され、第1押出機脱ガスセクションは、それぞれ蒸気ラインに接続された上流方向の1つ以上の後部ガス抜き口を含む。

【0106】

後部ガス抜き口の利点は、再加熱された濃縮流体L中に存在する揮発性化合物が急なおよび迅速な蒸発を受け、それによって合成ゴム生成物と揮発性化合物との少なくとも部分的な分離を達成し、蒸気が上流方向で後部ガス抜きを通じて出ることである。一般に、流体L中に存在する揮発性化合物の約50～約99重量%が上流ガス抜きを通して除去される。20

【0107】

この実施形態の例は図5に示される。図5は、ポンプ1と、ヒーター2、蒸気ライン4.1およびポンプ4.2を備えた脱ガス容器4を含む濃縮機装置とを持った一段濃縮機装置と、ヒーターを備えた再加熱装置6と、供給点12が第1押出機脱ガスセクションに設置されている、3つの押出機脱ガスセクションを含み、搬送セクション16A、上流方向で蒸気ライン13.1に接続された後部ガス抜き口13を含む押出機装置とを含み、押出機装置が、ガス抜き口15Aおよび15Bが蒸気ライン15.1Aおよび15.1Bにそれぞれ接続されている、そして搬送セクション16A、16Bおよび16Cのそれぞれが蓄積セクション18A、18Bおよび20によって終了する、搬送セクション16Bおよび16C、ガス抜き口15Aおよび15Bをそれぞれ含む2つの下流押出機脱ガスセクションをさらに含み、押出機装置が出口セクション22をさらに含む本発明による方法の達成のための別のフローチャートおよび好適なデバイスを示す。一般に、流れは、相違が再加熱された流体L中に存在する大量の流体化合物がガス抜き口13およびそれに接続された蒸気ライン13.1を経由して既に除去されていることである状態で上記の通り処理される。30

【0108】

この実施形態の別の例は図6に示される。図6は、ポンプ1と、圧力制御デバイス3、ヒーター2、蒸気ライン4.1およびポンプ4.2を備えた脱ガス容器4を含む濃縮機装置とを持った一段濃縮機装置と、ヒーターを含む再加熱装置6と、供給点12が第1押出機脱ガスセクションに設置されている、第1押出機脱ガスセクションが搬送セクション16A、上流方向で蒸気ライン13.1に接続された後部ガス抜き口13を含み、押出機の供給点12の上流に圧力制御デバイス7、4つの押出機脱ガスセクションを含む押出機装置とを含み、押出機装置が、ガス抜き口15A、15Bおよび15Cが蒸気ライン15.1A、15.1Bおよび15.1Cにそれぞれ接続されている、そして搬送セクション16A、16B、16Cおよび16Dのそれぞれが蓄積セクション18A、18B、18Cおよび20によって終了する、搬送セクション16B、16Cおよび16D、ガス抜き口15A、15Bおよび15Cをそれぞれ含む3つの下流押出機脱ガスセクションをさらに含み、押出機装置が出口セクション22をさらに含む本発明による方法の達成のための別のフ4050

ローチャートおよび好適なデバイスを示す。一般に、流れは上記の通り処理される。

【0109】

典型的にはヒーター2へ供給される、そして上に既に開示されたような、流体Fは、たとえば3～50重量%の非揮発性ポリマー、好ましくは合成ゴム、より好ましくはブタジエンゴムおよび60～97重量%の揮発性化合物、特に溶媒または溶媒および水を含有し、それによって前述の成分は合計して流体Fの総質量の90～100、好ましくは95～100重量%になり、好ましい実施形態においては3～40重量%の非揮発性ポリマー、好ましくは合成ゴム、より好ましくは(ハロ)ブチルゴム、60～95重量%の揮発性有機化合物、特に溶媒、および0.5～20重量%の水を含有し、それによって前述の成分は合計して流体Fの総質量の95～100重量%になる。

10

【0110】

流体Fのソース次第でそれは、所望の製品規格を満たすためにある程度除去される必要がある親水性化合物をさらに含有する可能性がある。

【0111】

さらに、流体Fが水を含有する場合には、本方法をそのエネルギー消費に関して改善するために含水率を下げることが望ましい。

【0112】

残存親水性化合物もしくは水または両方の著しい減少は、

プレa) 分離装置26を少なくとも含む少なくとも1つの予洗装置で粗流体(A)を処理し、それによって流体(A)が主として非揮発性ポリマーおよび揮発性有機化合物を含む有機相(28)と主として水および親水性化合物を含む水相(27)とを得るために水と混合され、そしてそれによって有機相(28)が分離装置(26)で水相(27)から分離され、流体Fとしてさらに使用され、そしてそれによって水相(27)の少なくとも一部(流体C)が分離装置から除去される工程

20

を少なくとも含む、少なくとも1つの非揮発性ポリマー、少なくとも1つの揮発性有機化合物、1つ以上の親水性化合物および任意選択的に水を含有する粗流体Aから親水性化合物および任意選択的に水を除去する方法で流体Fを製造することによって有利な方法で達成できることが分かった。

【0113】

本発明との関連で用語「親水性化合物」は、少なくとも部分的に水溶性の揮発性および非揮発性化合物を表す。例としては、無機塩、特に、たとえばアルミニウム塩、鉄もしくはその他の遷移金属塩のような重合反応のために用いられた触媒の残渣またはハロゲン化反応および中和に由来するハロゲン化物が挙げられる。

30

【0114】

工程プレ-a)の例示的な実施形態は、図8、9、10および11を用いて例示される。

【0115】

予洗工程の非常に基本的なおよび例示的な実施形態は図8に示される。工程プレ-a)において、少なくとも1つの非揮発性ポリマー、少なくとも1つの揮発性化合物および少なくとも1つの親水性化合物を含有する流体Aは、分離装置26に移され、そこでそれは水と混合される。水と混合すると有機相28および水相27が得られる。有機相28は分離装置26から取り出され、さらに流体Fとして使用され、水相27は、廃棄処分される流体Cとして分離装置26から少なくとも部分的に除去される。

40

【0116】

予洗工程の改善された実施形態は図9に示される。工程プレ-a)において、少なくとも1つの非揮発性ポリマー、少なくとも1つの揮発性化合物および少なくとも1つの親水性化合物を含有する粗流体Aは、ミキサー32を備えている、分離装置26の混合セクション30に供給され、分離壁34を通過して沈降セクションに入り、そこで混合物は、水相27および有機相28へ分離し、分離はコアレッサー39によって支援される。水相27の一部は、残りが真水Eに富み、そして再循環ポンプ36の作用によって再循環ライン

50

3 8 を経由して混合セクション 3 0 ヘリサイクルして戻される状態で、典型的には廃棄処分される流体 C として分離装置 2 6 から除去される。有機相 2 8 は取り出され、流体 F として工程 a) ~ c) によるその後のプロセスにかけられる。

【 0 1 1 7 】

一般に、予洗工程におけるコアレッサーは有益であるが、強制的なものではない。それは小滴を集めて合体させるのに役立ち、それらを相界面に導き、それは典型的にはより短い滞留時間をもたらす。コアレッサーの好適な例としては、構造化または非構造化パッキングが挙げられる。構造化パッキングは、たとえば平板、平羽根、屋根状羽根および垂直方向に穴付きの羽根である。羽根または板は、主流れ方向に垂直にまたは平行にまたは斜めに置かれててもよい。非構造化パッキングは、たとえば金網、リング、球体、シリンダー、不規則形状のジオメトリでできたパッキング、および穴またはスリットを有する分配器板のような堰、主流路の一部をカバーする垂直板である。パッキングは、あらゆる技術的に可能な材料、たとえば金属、ガラス、セラミック、被覆金属、内張金属ならびにたとえば P T F E 、 E T F E 、ポリエチレン(P E)、ポリエーテルエーテルケトン(P E E K)、ポリプロピレン(P P)、ポリアミド(P A)およびポリフッ化ビニリデン(P V D F)のようなポリマー材料製であることができる。

【 0 1 1 8 】

本発明の好ましい実施形態において工程プレ - a) は、少なくとも 1 回、好ましくは 1 回繰り返される。

【 0 1 1 9 】

予洗工程のさらに改善されたおよび好ましい実施形態は図 1 0 に示される。この二段予洗工程の工程プレ - A) において少なくとも 1 つの非揮発性ポリマー、少なくとも 1 つの揮発性化合物および少なくとも 1 つの親水性化合物を含有する流体 A は、ミキサー 3 2 A を備えている、第 1 分離装置 2 6 A の混合セクション 3 0 A に供給され、分離壁 3 4 A を通過して沈降セクションに入り、そこで混合物は、水相 2 7 A および有機相 2 8 A へ分離し、分離はコアレッサー 3 9 A によって支援される。水相 2 7 A の一部は、残りが再循環ポンプ 3 6 A の作用によって再循環ライン 3 8 A を経由して混合セクション 3 0 A ヘリサイクルして戻される状態で、典型的には廃棄処分される流体 C として分離装置 2 6 A から除去される。有機相 2 8 A は取り出され、ミキサー 3 2 B を同様に備えている、第 2 分離装置 2 6 B の混合セクション 3 0 B に流体 B として供給され、分離壁 3 4 B を通過して沈降セクションに入り、そこで混合物は、水相 2 7 B および有機相 2 8 B へ分離し、分離はコアレッサー 3 9 B によって支援される。水相 2 7 B の一部は、残りが真水 E に富み、そして再循環ポンプ 3 6 B の作用によって再循環ライン 3 8 B を経由して第 2 分離装置 2 6 B の混合セクション 3 0 B ヘリサイクルして戻される状態で、再循環ポンプ 4 0 および再循環ライン 4 2 の作用によって流体 D として第 1 分離装置 2 6 A の混合セクション 3 0 A にリサイクルされる。第 2 分離装置 2 6 B を出る有機相 2 8 は、流体 F として工程 a) ~ c) によるその後のプロセスにかけられる。この二段予洗工程の利点は、流体 F が親水性化合物を実質的に含まず、そして廃水の量が、流体 C 中の親水性化合物のより高い濃度をもたらすリサイクリングのために減らされることである。

【 0 1 2 0 】

本発明の好ましい実施形態において分離は、 4 0 超の温度で行われる。上限は、ポリマーの構成および分離装置の構造に依存する。典型的には上限は 1 2 5 である。

【 0 1 2 1 】

本発明のより好ましい実施形態において分離は、 4 0 ~ 1 1 0 の温度で、好ましくは 8 0 ~ 1 1 0 の温度で行われる。

【 0 1 2 2 】

流体 A の組成およびその成分の沸点に依存して、分離装置は圧力下に運転されるように設計されてもよい。

【 0 1 2 3 】

一般に、予洗工程の効率は、温度の上昇とともに向上する。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 4 】

本発明の別の実施形態において分離装置を出る有機相 28 は、流体 F の自由流動を容易にするために予熱されてもよい。この目的はまた、ヒーターによって成し遂げることができ、上にヒーター 2 について開示されたような熱交換器が好ましい。

【 0 1 2 5 】

図 10 と同一のヒーターとは別である、流体 A および流体 F のための追加のヒーターを有する、さらに改善されたおよび好ましい実施形態は図 11 に示される。流体 A は、ヒーター 25 によって分離装置に入る前に加熱され、第 2 分離装置 26B を出る有機相 28 は、ヒーター 44 によって加熱される。

【 0 1 2 6 】

工程プレ - a) の実施は、その後の工程 a) ~ c) についてのかなりより低いエネルギー消費に貢献する、流体 A と比較して流体 F の含水率をかなり低下させることが可能であるがさらに分かった。

【 0 1 2 7 】

本発明のさらなる一実施形態は図 7 に示される。図 7 は、工程プレ - a) および a) ~ c) を含む方法の達成のための基本的なフローチャートおよび好適なデバイスを示す。

【 0 1 2 8 】

工程プレ - a) において、少なくとも 1 つの非揮発性ポリマー、少なくとも 1 つの揮発性化合物および少なくとも 1 つの親水性化合物を含有する流体 A は、ミキサー 32 を備えている、分離装置 26 の混合セクション 30 に供給され、分離壁 34 を通過して沈降セクションに入り、そこで混合物は、水相 27 および有機相 28 へ分離し、分離はコアレッサー 39 によって支援される。水相 27 の一部は、残りが真水 E に富み、そして再循環ポンプ 36 の作用によって再循環ライン 38 を経由して混合セクション 30 ヘリサイクルして戻される状態で、典型的には廃棄処分される流体 C として分離装置 26 から除去される。有機相 28 は流体 F として取り出される。工程 a) において流体 F は、ポンプ 1 によってヒーター 2 に移され、それによって加熱された流体 G が得られる。加熱された流体 G は、脱ガス容器 4 へ供給される。加熱された流体 G から出てくる蒸気は分離され、真空ライン 4 . 1 によって除去される。脱ガスおよび分離後に、濃縮流体 H が得られ、それはポンプ 4 . 2 を用いて脱ガス容器 4 から取り出される。

【 0 1 2 9 】

工程 b) において、工程 a) において得られた濃縮流体 H は次に、再加熱された濃縮流体 L を得るために再加熱装置 6 を通過させられる。工程 c) において、工程 b) において得られた再加熱された濃縮流体 L は、押出機装置へ通され、供給点 12 で押出機の搬送セクション 16 へ供給される。搬送セクション 16 はガス抜き口 15 に開放されている。搬送セクション 16 において溶媒の一部は蒸発し、再加熱された濃縮流体 L から分離される。蒸気は、ガス抜き口 15 を通して蒸気ライン 15 . 1 を経由して除去される。搬送セクション 16 は蓄積セクション 20 によって終了する。搬送セクション 16 および蓄積セクション 20 から出口セクション 22 まで通る間に再加熱された濃縮流体 L は、自由流動性の再加熱された濃縮流体 L から生成物 P への遷移を受ける。

【 0 1 3 0 】

本発明は、エネルギーおよび真水消費を考慮すると特に有利である。得られる生成物は揮発性化合物を含まない。

【 0 1 3 1 】

本明細書で上に用いられた参照数字を以下にまとめる。

1 . . . ポンプ

2、2A、2B . . . ヒーター

3 . . . 圧力調整デバイス

4、4A、4B . . . 脱ガス容器

4 . 1、4 . 1A、4 . 1B . . . 蒸気ライン

4 . 2、4 . 2A、4 . 2B . . . ポンプ

10

20

30

40

50

6 . . . 再加熱装置	
7 . . . 圧力調整デバイス	
1 2 . . . 供給点	
1 3 . . . 後部ガス抜き口(上流)	
1 3 . 1 . . 蒸気ライン	
1 5 、 1 5 A 、 1 5 B 、 1 5 B 、 1 5 C . . . ガス抜き口(下流)	
1 5 . 1 、 1 5 . 1 A 、 1 5 . 1 B 、 1 5 . 1 C . . . 蒸気ライン	
1 6 、 1 6 A 、 1 6 B 、 1 6 B 、 1 6 C . . . 搬送セクション(下流)	
1 8 、 1 8 A 、 1 8 B 、 1 8 B 、 1 8 C . . . 蓄積セクション	
2 0 . . . 最後の蓄積セクション	10
2 2 . . . 出口セクション	
2 5 . . . ヒーター	
2 6 、 2 6 A 、 2 6 B . . . 分離容器	
2 7 、 2 7 A 、 2 7 B . . . 水相	
2 8 、 2 8 A 、 2 8 B . . . 有機相	
3 0 、 3 0 A 、 3 0 B . . . 混合セクション	
3 2 、 3 2 A 、 3 2 B . . . ミキサー	
3 4 、 3 4 A 、 3 4 B . . . 分離壁	
3 6 、 3 6 A 、 3 6 B . . . 再循環ポンプ	
3 8 、 3 8 A 、 3 8 B . . . 再循環ライン	20
3 9 、 3 9 A 、 3 9 B . . . コアレッサー	
4 0 . . . 再循環ポンプ	
4 2 . . . 再循環ライン	
4 4 . . . ヒーター	
A . . . 粗流体	
C . . . 廃水	
D . . . リサイクル用の水相	
E . . . 真水	
F . . . 流体	
G . . . 加熱された流体	30
H . . . 濃縮流体	
J . . . プレ - 濃縮流体	
K . . . 再加熱されたプレ - 濃縮流体	
L . . . 再加熱された濃縮流体	
P . . . 生成物	

【図1】

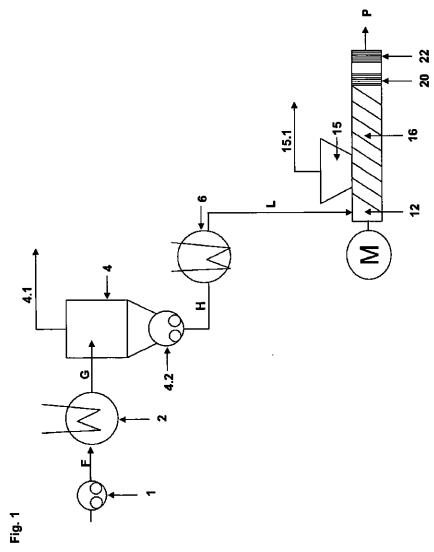


Fig. 1

【図2】

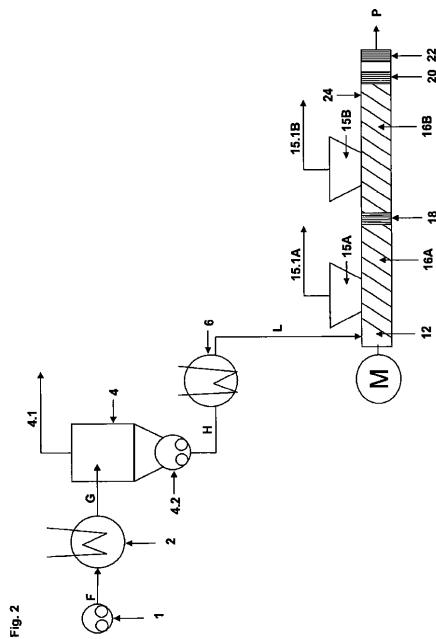


Fig. 2

【図3】

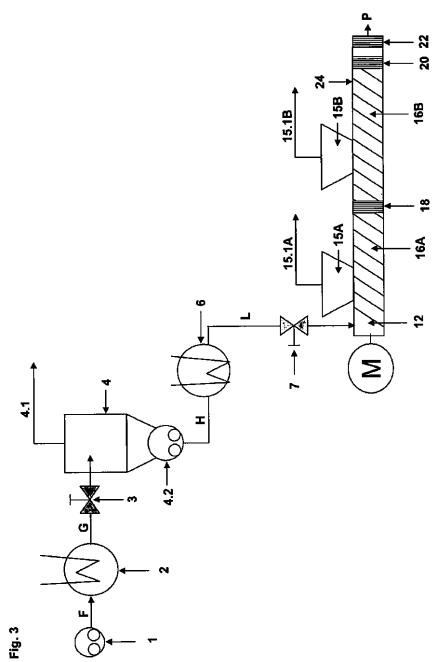


Fig. 3

【図4】

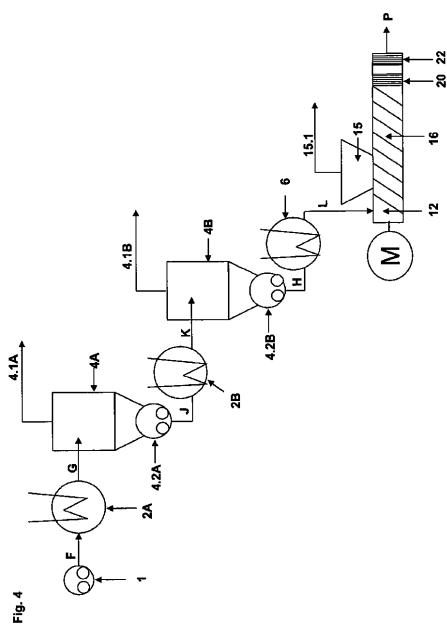
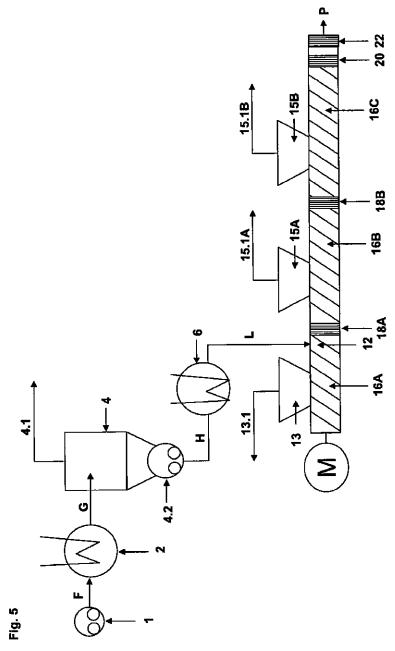
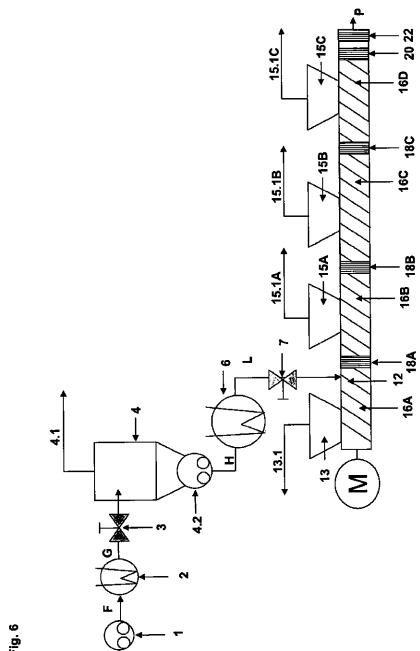


Fig. 4

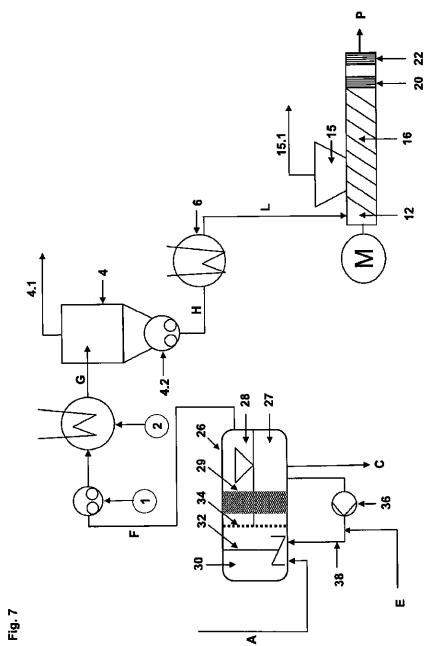
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

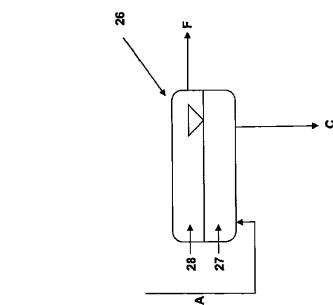


Fig. 8

【図9】

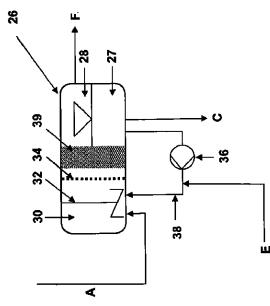


Fig. 9

【図10】

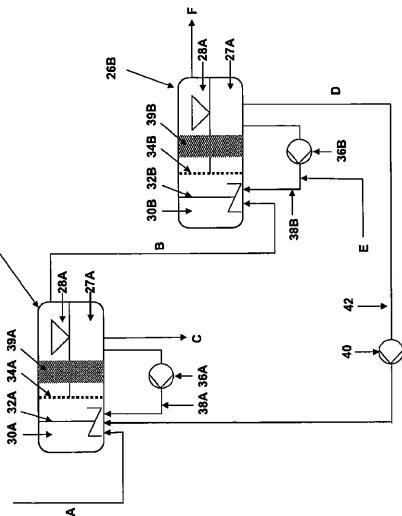


Fig. 10

【図11】

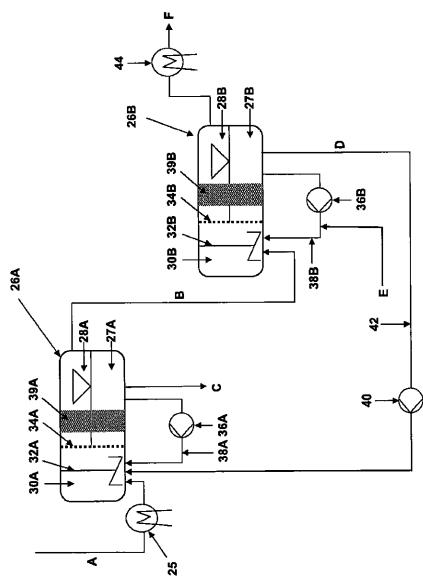


Fig. 11

フロントページの続き

(72)発明者 ポール・ヴァグナー
　　ドイツ・4 0 5 9 7 ・デュッセルドルフ・フリートホフシュトラーセ・1 2
(72)発明者 ハンス - インゴルフ・ポール
　　ドイツ・5 1 3 7 5 ・レバークーゼン・スールダーシュトラーセ・2 0 ・アー
(72)発明者 ロルフ・フェルラー
　　ドイツ・4 0 8 2 2 ・メットマン・クルーテンショイアー・4 ・ツェー
(72)発明者 ヴォルフガング・クルンペ
　　ドイツ・4 2 7 9 9 ・ライヒリンゲン・ブレーマースハイデ・4 9 ・アー
(72)発明者 アリシア・レ - サットラー
　　ドイツ・4 4 7 9 3 ・ボーフム・イン・デア・ゼンゲ・2 5
(72)発明者 ハイケ・クロッペンブルク
　　ドイツ・4 0 6 2 5 ・デュッセルドルフ・フレベルシュトラーセ・2 4
(72)発明者 マルティン・シェバーガー¹
　　ドイツ・5 1 3 7 5 ・レバークーゼン・リヒャルト・ワーグナー・シュトラーセ・1 6
(72)発明者 ジョン・ラヴグローヴ
　　カナダ・オンタリオ・N 7 S ・2 L 4 ・サニア・レイクショア・ロード・1 2 6 4

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開2 0 0 1 - 1 4 6 5 0 3 (J P , A)
　　米国特許第0 3 9 6 3 5 5 8 (U S , A)
　　特開平0 9 - 1 2 4 7 2 7 (J P , A)
　　特開昭5 2 - 1 1 7 3 8 9 (J P , A)
　　特開平0 4 - 1 7 0 4 0 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.CI. , DB名)

C 0 8 F 6 / 0 0 - 6 / 2 8