

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-111119

(P2008-111119A)

(43) 公開日 平成20年5月15日(2008.5.15)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO8F 6/16 (2006.01)	CO8F 6/16	4 J 1 0 0
CO8F 20/00 (2006.01)	CO8F 20/00 5 1 0	

審査請求 有 請求項の数 7 O L 外国語出願 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2007-271236 (P2007-271236)
 (22) 出願日 平成19年10月18日(2007.10.18)
 (31) 優先権主張番号 60/855350
 (32) 優先日 平成18年10月30日(2006.10.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590002035
 ローム アンド ハース カンパニー
 ROHM AND HAAS COMPAN Y
 アメリカ合衆国 19106-2399
 ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ
 ンディペンデンス モール ウェスト 1
 00
 (74) 代理人 110000589
 特許業務法人センダ国際特許事務所
 (72) 発明者 ジェームズ・ケント・カーペンター
 アメリカ合衆国ニュージャージー州085
 30, ランバートビル, ジーン・ストリー
 ト・31

最終頁に続く

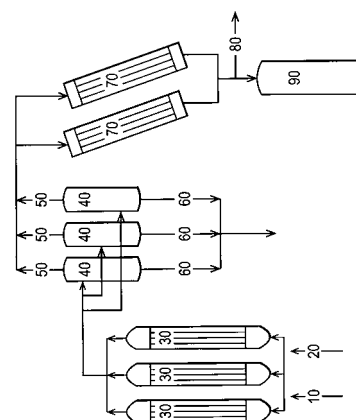
(54) 【発明の名称】 ポリマー分散物のストリップング方法

(57) 【要約】

【課題】ポリマー分散物のストリップング方法を提供する。

【解決手段】最小の内部障害を有するストリッパを備える熱交換器を含むポリマー分散物の連続的ストリップング方法。方法は特に熱と剪断に感受性のある分散物に適應する。方法は単一ジャケット付きチューブ設計よりも効率的に疎水性VOCを抽出することが可能である。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー分散物（当該分散物は水性エマルジョンポリマーと揮発性有機化合物を含む）および蒸気を提供すること；

ポリマー分散物および蒸気をストリッパに供給すること；

揮発性有機化合物の少なくとも一部分を分散物から除去すること；

揮発性有機化合物の部分を蒸気に移送すること；および

セパレータ容器中で蒸気を水性エマルジョンポリマーから分離すること；
を含み、

ストリッパが、

(a) 少なくとも 10 : 1 l/m の表面積対容積の比を有し；および

(b) 1 個以上の並列または直列の熱交換器を含んでなり、熱交換器がシェルアンドチューブまたは螺旋状熱交換器である；

揮発性物質を有するポリマー分散物を連続的にストリッピングする方法。

【請求項 2】

ストリッパが単一通路シェルアンドチューブ熱交換器である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ポリマー分散物および蒸気の流れがストリッパ内で少なくとも 30 m/s である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ストリッパ内のチューブの外部に熱を加えることをさらに含む請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 5】

真空の水蒸気温度よりも高い温度でポリマー分散物が供給される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

真空の圧力が 2700 ~ 27,000 Pa である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

セパレータ容器がジャケット、コイル、または外部熱交換器を含む請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリマー分散物または本明細書に用いられる「分散物」のストリッピング、詳細には熱および剪断感受性のある分散物のストリッピング方法に関する。本明細書に用いられる熱感受性分散物は、50 を超える温度に上昇することによって不安定化することのできる分散物として定義され、かつ剪断感受性分散物は 1000 l/s をこえる剪断で不安定化することのできる分散物として定義される。

【背景技術】

【0002】

ポリマーは水系溶液重合、懸濁重合、およびエマルジョン重合を含む様々な方法によって作られる。本明細書に用いられるポリマー分散物は、エマルジョン重合、ミニエマルジョン重合、または懸濁重合によって作られるポリマーを意味する。重合方法は重合に用いられる材料を攪拌バッチ式反応器などの重合反応器に供給することによって行われる。それらの材料は重合媒体、界面活性剤、モノマーおよび/またはポリマーシード、および任意の所望の添加剤を含む。

【0003】

ポリマー製造上の 1 つの問題は、得られるポリマー分散物が揮発性有機化合物（「VOC」）を含むことである。VOC はモノマー残渣、モノマーからの不純物、反応副生成物、界面活性剤からの溶媒、モノマー、または他の原材料など、250 未満の通常の沸点

10

20

30

40

50

を有する任意の有機化合物であり得る。問題は、VOCが強い臭気を有する傾向があり、人間はppm範囲の非常に低レベルのVOCを匂うことができることである。さらに、ある種のVOCは有害である。

【0004】

ポリマー分散物からのVOCのストリッピングはVOCに伴う問題を解消するが、ストリッピング方法自体に困難性が伴う。分散物のストリッピングは通常の溶液のストリッピングよりも2つの点でより複雑である。第1に、分散物中の界面活性剤化学種は材料を発泡させる。第2に、ストリッピングは分散物を不安定化させ、ポリマーが装置を汚染し、分散物中にゲルと呼ばれるポリマー凝塊を生成する。分散物のストリッピングは、装置の汚染とゲル生成を最小にするため、通常真空中および低温で行われる。真空は発泡を悪化させる。

10

【0005】

当技術分野では分散物に付随するこれらの問題を認識し、ジャケットチューブまたはパイプ中で分散物を蒸気と並流接触させることによって、水系ポリマー発泡分散物からVOCを連続的に蒸気ストリッピングする解決を試みた。並流接触は、2つの接触流れがストリッパ内を同じ方向に流れる。例えば、米国特許第2,467,769号において、ストリッピング方法中に分散物と蒸気を加熱するために用いられる単一ジャケットチューブが開示されている。金属表面の加熱速度は表面と接触面の温度差に比例するので、この設計は温度感受性材料用の大規模プラントには制限がある。単一チューブを用いるとき、容積に対する表面積の比は幾何形状的に規模拡大するとき低下し、プラント規模で比例的に高い加熱速度を維持するためには、加熱表面のより大きな温度差が必要である。より大きな温度差はより高いストリッパジャケット温度を生成し、分散物内のゲルと共に装置の内部表面に分散物の汚染と堆積を招く。これは特に50未満の低いガラス転移温度(T_gs)を有する生成物において顕著である。代わりに、チューブが幾何形状的に拡大されず、表面積を増加するために延長されるならば、設計が極めて大きくなる。

20

分散物ストリッピングに伴う問題を解決する他の試みは、米国特許第3,469,617号に見出される。第3,467,617号は連続蒸気ストリッピング装置として使用するためのプレートアンドフレーム熱交換器の使用について開示する。

【特許文献1】米国特許第2,467,769号明細書

【特許文献2】米国特許第3,469,617号明細書

30

【特許文献3】米国特許第3,467,617号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

プレートアンドフレームの設計は、ジャケット付きチューブよりも容積に対して表面積が大きく、分散物の加熱の間、温度差を小さく保つことができる。時間の経過とともに、全ての設計にポリマーが堆積し、ポリマーを除去する必要がある。この設計は清浄化がより困難である。清浄化のためにはプレートを取り外し、清浄化を行い、フレーム中に再び積み重ねられる。アクリルポリマー分散物の場合、熱苛性を熱交換器を経由してポンプ移送してエステルを酸性にし、ポリマーをより水溶性にし、材料を洗い流すことができる。非アクリルポリマーについては苛性方法は同じように作用しない。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

現在、分散物の連続蒸気ストリッピングに伴う凝塊と汚染のこれらの問題は、ストリッピング方法において、単一通路シェルアンドチューブ熱交換器など、内部障害物を最小にした熱交換器を用いることによって解決することができることを見いだされた。容積に対する大きな表面積の利点はプレートアンドフレーム熱交換器デザインと同様に維持することができ、シェルと処理側との間の温度差を望ましくは約5近くに小さく保つことができる。温度差が小さいことは、ストリッパの壁に沿って材料のT_gに対して低い温度を維持するので、重要である。これはプラント中のジャケットを横切る、実験室で達成されるの

50

と同じ好ましい温度差を維持しながら、実験室規模よりもはるかに多くの流量でプラント中の分散物のストリッピングを可能にし、それによって、装置の汚染およびゲル形成を最小にする。

【0008】

本発明において、揮発性物質を有するポリマー分散物の連続ストリッピング方法が提供され、当該方法は

ポリマー分散物と蒸気を提供し、分散物が水性エマルジョンポリマーと揮発性有機化合物を含むこと；

ポリマー分散物と蒸気をストリッパに供給すること；

揮発性有機化合物の少なくとも一部分を分散物から除去すること；

揮発性有機化合物の部分を蒸気に移送すること；および

セパレータ容器中で蒸気を水性エマルジョンポリマーから分離すること；を含み、ストリッパは、

(a) 少なくとも10:1 1/mの表面積対容積比を有し；および

(b) 並列または直列に1個以上の熱交換器を含んでなり、熱交換器がシェルアンドチューブまたは螺旋状熱交換器である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

方法図は図1に示される。図1は蒸気ストリッピング方法の1つの設計を示すが、この図は制限を意図するものではない。当業者であれば、この設計は機能的に類似の装置の使用およびストリッパの種類を変更することなく複数配置によって変更できることを理解するであろう。さらに、処理装置の数量の制限を意図するものではない。例えば、単一のストリッパ(30)または複数のストリッパ(30)が存在することができ、または単一の凝縮器(70)または複数の凝縮器(70)が存在することができる。セパレータ(40)についても同様である。図1に示したように、ポリマー分散物と揮発性有機化合物を含む溶液は1個以上のストリッパ(30)に供給(10)される。揮発分は分散物のポリマー相に主として見出される疎水性、または分散物の水性相に主として見出される親水性のいずれかであり得る。また、蒸気は1個以上のストリッパ(30)に供給(20)される。ポリマー分散物(10)と蒸気(20)はストリッパの前またはストリッパ中で接触することができる。それらは1個以上のストリッパと一緒にまたは別々に供給することができる。得られるポリマー分散物と蒸気の混合物はストリッパ(30)を經由して1個以上のセパレータ(40)中を通る。ここで、ポリマー分散物は蒸気から分離する。蒸気は第1セパレータ出口(50)からセパレータ(40)を出て1個以上の凝縮器(70)に入り、そこで揮発性有機化合物が凝縮して受容器(90)中に収集される。ポリマー分散物は第2セパレータ出口(60)を經由してセパレータを出て、ストリッピングされた分散物は収集される。

【0010】

一実施形態において、蒸気とポリマー分散物はストリッパの底部に共供給される。本明細書で用いられる共供給は、蒸気とポリマー分散物がストリッパに2相の液体-気体の1つの流れ、または気体と液体の2つの分離した流れとしてストリッパに入ることを意味する。本明細書に用いられるストリッパは熱交換器を意味する。本発明の適切な熱交換器は単一通路のシェルアンドチューブ熱交換器、複数通路のシェルアンドチューブ熱交換器、および螺旋状熱交換器を含むが制限されない。本発明の一実施形態において、ストリッパは単一通路のシェルアンドチューブ熱交換器である。単一通路の設計はそれが直線状チューブを用い、水噴霧によって容易に洗浄されるので有利である。この装置の使用は、コスト高で労力のかかる分解段階を潜在的に回避し、かつ苛性塩基の使用とそれに伴うコストと安全性の障害を潜在的に回避する。

【0011】

ストリッパのシェル中には単一のチューブまたは複数のチューブが存在することができる。ストリッパ中のチューブの直径と数は、チューブ内の分散物と蒸気の混合物の速度が

30 m / s またはそれ以上に維持されるように設定される。この速度の割合は分散物の剪断による発泡を抑制し、かつ V O C 除去を加速する。

【 0 0 1 2 】

表面積対容積は本発明における重要な特徴である。適切な表面積対容積比は 1 0 1 / m 以上である。全ての比が両端を含み、組み合わせ可能である。シェルアンドチューブの設計において、より高い表面積対容積比は、分散物のポリマーエマルジョンの固体を濃縮させるのに十分な熱移送を提供する。さらに、この設計は、単一ジャケット付きチューブを用いる従来技術の方法に比べて、望ましくない除去で、かつ困難な疎水性 V O C の除去を増加させる。

【 0 0 1 3 】

ストリッパによって提供される追加の表面積では、固体レベルを維持しまたは増加するために適度の加熱が望ましい。適度とは 1 ~ 5 を意味する。高温で汚染またはゲル形成しやすい熱感受性のある材料にとって、適度な加熱が望ましい。

【 0 0 1 4 】

ストリッパを通過した後、ポリマー分散物と蒸気はセパレータ容器に入る。V O C はポリマー分散物と蒸気間に分配される。ジブチルエーテルおよびブチルプロピオナートなどの疎水性 V O C はブタノールやメタノールなどの親水性 V O C よりもゆっくり分離する傾向がある。表面積の増加およびストリッパ中のポリマー分散物のより強い剪断は疎水性 V O C の質量移動速度を高める。疎水性 V O C を含むポリマー分散物は分離され、重力でセパレータの底部に滴下し、蒸気は他に存在する凝集化不可能な気体と一緒にセパレータの頂部へ運ばれる。ポリマー分散物はセパレータ容器からポンプ排出される。セパレータ容器は、分散物と水蒸気の分離中に分散物の発泡を低減するために、冷却用のジャケットとコイル、または外部熱交換器を含む。

【 0 0 1 5 】

次いで、蒸気及び V O C は熱交換器または凝縮器で凝縮され、凝縮物は受容タンクに収集される。本発明の適切な熱交換器または凝縮器は当業者であれば既知である。

【 0 0 1 6 】

さらに、方法は真空下で行われる。真空環境を保つことは分散物の汚染を防止するのに重要である。真空は凝縮器の後、受容器の前、または受容器に配置することができる。真空の圧力は 4 0 , 0 0 0 ~ 2 7 , 0 0 0 P a の上限から 1 0 0 ~ 2 7 0 0 P a の下限の範囲である。これらの圧力範囲は両端を含みおよび組み合わせ可能である。

【 0 0 1 7 】

処理温度は系の真空圧力によって設定される。最大温度範囲は 1 0 0 の上限から 2 0 の下限である。ポリマー分散物がアクリル系分散物である場合、好ましい温度範囲は 6 0 の上限から 3 0 の下限である。ストリッパシェルの温度は熱損失を補償するためにストリッパの温度よりも高く設定されて、このことがプロセスを出入りする蒸気の流れが同じであることを保証し、それによって分散物中の固体レベルを維持する。熱感受性材料では、熱はストリッパジャケット温度がストリッパチューブ温度よりも 1 ~ 5 高いようにストリッパ内のチューブの外部に加えるべきである。本明細書に用いられるストリッパジャケット温度とは、ストリッパの内部と内部ストリッパチューブまたは複数のチューブの外側の間の空間で測定される温度を意味する。

【 実施例 】

【 0 0 1 8 】

(試験方法)

固体測定 : 2 . 5 g のポリマー分散物を標準的な研究室秤を用いてアルミニウムトレイ上に計量する。サンプルをオープン内に置いて水を蒸発させる。固体レベルはその前後の重量を用いて計算する。オープン温度は 1 5 0 に設定し、サンプルを 2 0 分間加熱する。

V O C 測定 : V O C は H P 5 8 9 0 ガスクロマトグラフで測定する。

運転条件は、

10

20

30

40

50

- 【 0 0 1 9 】
 温度プログラム
 【 0 0 2 0 】
 【 表 1 】

初期温度 (°C)	時間 (分)	割合 (°C/分)	最終温度 (°C)	保持 (分)
40	5	12	200	15

10

- 【 0 0 2 1 】
 サンプルの調製：
 【 0 0 2 2 】
 【 表 2 】

内部標準	エチレングリコール ジエチルエーテル (EGDEE) 5,000 ppm
希釈倍率	1 : 1
注入容積	2 ml

20

30

- 【 0 0 2 3 】
 EGDEEはSigma・Aldrich Chemicalから容易に入手可能である。
 【 0 0 2 4 】
 較正情報：
 【 0 0 2 5 】
 【 表 3 】

較正の種類	内部標準溶液 (ISTD)
較正レベル	8
較正範囲	5 - 10,000 ppm
較正曲線	重みつけ線形回帰

40

- 【 0 0 2 6 】

50

実施例 1

(3つの方法形態の比較)

3つの方法の形態は、

(a)長さ54インチ (137 . 16 cm)、直径1インチ (2 . 54 cm)チューブによるストリッピング。

(b)長さ36インチ (91 . 44 cm)の単一通路と10本の3/8インチ (0 . 9525 cm)チューブの、シェルアンドチューブ熱交換器、熱交換器シェルの中心に10本のチューブを備える。

(c)長さ36インチ (91 . 44 cm)の単一通路と10本の3/8インチ (0 . 9525 cm)チューブの、シェルアンドチューブ熱交換器、熱交換器シェルの中心に5本のチューブを備え、中心を外れて5本のチューブを備える。

10

【 0027 】

各方法形態において、分散物の流速 = 740 g / 分、蒸気流速 = 150 g / 分、ストリッパ温度 = 47 . 9、ストリッパジャケット温度 = 48 . 3、蒸気滞留時間 = 1 . 8秒すなわち0 . 03分間。形態 (a) のストリッパ内の分散物と蒸気の色度は82 m / sである。形態 (b) および (c) の分散物と蒸気の色度は59 m / sである。固体の結果を表1に示す。

【 0028 】

【 表 4 】

表 1. 固体の結果

20

	初期固体 (%)	最終固体 (%)	固体増加 (%)
a.	49.4%	49.7%	+0.3%
b.	49.0%	51.1%	+2.1%
c.	49.6%	51.2%	+1.5%

【 0029 】

30

表1に示すように、同じストリッパとジャケット温度で、シェルとチューブの熱交換器 ((b) および (c) 形態) の追加の表面積は単一チューブ (a) よりを固体レベルを増加させる。

【 0030 】

実施例 2

(2つの方法形態の比較)

2つの方法形態は、

(a)長さ54インチ (137 . 16 cm)、直径2インチ (5 . 08 cm)チューブによるストリッピング。

(b)長さ36インチ (91 . 44 cm)の単一通路と40本の3/8インチ (0 . 9525 cm)チューブの、シェルアンドチューブ熱交換器、熱交換器ジャケットの中心に40本のチューブを備える。

40

【 0031 】

各方法において、分散物の流速 = 1190 g / 分、蒸気流速 = 150 g / 分、ストリッパ温度 = 42 . 5、蒸気滞留時間 = 0 . 025分間。形態 (a) の分散物と蒸気の色度は160 m / sであり、形態 (b) は120 m / sである。VOCの結果を表2に示す。

【 0032 】

【表 5】

表 2. VOCの結果

	ジブチルエーテル 初期 (ppm)	ジブチルエーテル 最終 (ppm)	ジブチルエーテル 残り (%)	形態間の差 b/n
a.	274	225	83.2%	
b.	270	170	63.0%	20.2%

10

	ブチル プロピオナート (ppm)	ブチル プロピオナート 最終 (ppm)	ブチルプロピオナート 残り (%)	形態間の差 b/n
a.	116	84	72.4%	
b.	102	61	59.8%	12.6%

20

	ブタノール (ppm)	ブタノール最終 (ppm)	ブタノール残り (%)	形態間の差 b/n
a.	254	86	34.9%	
b.	177	67	37.8%	<0%

	メタノール (ppm)	メタノール最終 (ppm)	メタノール残り (%)	形態間の差 b/n
a.	176	68	38.4%	
b.	149	57	38.2%	0.2%

30

*b/n - 間

【 0 0 3 3 】

実施例 2 は実施例 1 よりも大スケールで運転される。除去するのがより困難な疎水性 VOC (ジブチルエーテルおよびブチルプロピオナート) が、熱交換器/ストリッパ中により小さな VOC パーセンテージで抽出された。親水性 VOC (ブタノールおよびメタノール) は両方の形態において同じ除去パーセンテージで抽出される。より小さな直径のチューブの熱交換器はより大きな表面積とより大きな剪断を形成し、除去するのがより困難な疎水性 VOC の分離を促進する。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 4 】

【 図 1 】 本発明による蒸気ストリッピング方法を示す方法図である。

【 符号の説明 】

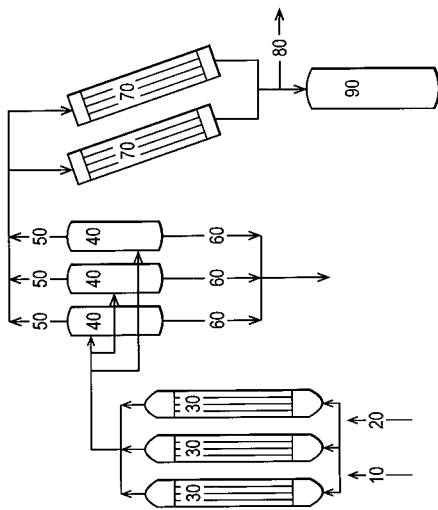
【 0 0 3 5 】

- 1 0 分散物供給
- 2 0 蒸気供給

50

- 30 ストリッパ
- 40 セパレータ
- 50 第1セパレータ出口
- 60 第2セパレータ出口
- 70 凝縮器
- 80 真空
- 90 受容器

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 アダム・ロヤック

アメリカ合衆国ペンシルバニア州19053, フィースタービル, ブリッジタウン・パイク・17
29

Fターム(参考) 4J100 AL00P EA07 GC35 GC37 GD02 GD19

【外国語明細書】

2008111119000001.pdf

2008111119000002.pdf

2008111119000003.pdf

2008111119000004.pdf