

POPIS VYNÁLEZU 200 305

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B3)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(61) Autorské osvědčení je závislé na AO 173 244

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 09 11 76

(21) PV 7223-76

(51) Int. Cl.³ C 08 C 1/15 ✓

(40) Zveřejněno 30 11 79

(45) Vydáno 01 12 82

(75)
Autor vynálezu TRNĚNÝ JAROMÍR ing., PAVLÍČEK JIŘÍ ing., TUBA IVAN ing. a KADERA JAN ing.,
KRALUPY NAD VLTAVOU

(54) Způsob kontinuální vícestupňové koagulace latexů dvoufázových vícesložkových
pryskyřic

1

Vynález se týká způsobu kontinuální koagulace latexů dvoufázových vícesložkových pryskyřic nebo jejich směsí s jinými latexy roztoky elektrolytů za stálého míchání podle autorského osvědčení č. 173 244.

Typickým představitelem dvoufázové vícesložkové pryskyřice je terpolymer akrylonitril-styren-polybutadienový elastomer. Koagulace dvoufázových latexů se provádí v technickém měřítku šaržovitě nebo kontinuálně. Nedostatek šaržovitých postupů je především ve velkém objemu zařízení a v obtížnosti zabezpečit řádné automatické řízení procesu.

Při přechodu na kontinuální způsoby koagulace se vyskytují nedostatky v kvalitě koagulátu a zvýšené tvorbě sraženin. Závady v kvalitě koagulátu se projevují nižší sypnou hmotností po vysušení, špatnou distribucí velikostí částic, což přináší potíže při transportu koagulátu s matečným sérem.

Je dále znám způsob kontinuální koagulace podle autorského osvědčení č. 173 244, podle kterého se kontinuální koagulace latexů dvoufázových vícesložkových pryskyřic nebo jejich směsí s jinými latexy provádí zředěnými roztoky elektrolytů za stálého míchání koagulační směsí, a to tak, že se koagulace provádí při vstupní teplotě latexu a elektrolytu maximálně o 10 °C nižší, než je teplotní práh koagulace latexu, a při teplotě směsí v reaktoru až o 5 °C vyšší, než je teplotní práh koagulace latexu, střední zdržné době koagulační směsí, větší než 10 minut, přičemž se ohřátý latex a elektrolyt přivádějí do reaktoru každý

200 305
samostatně.

Při provádění kontinuální koagulace tímto způsobem je hlavní nevýhodou, že k dokonalému a rychlému promíchání směsi elektrolytu a latexu je třeba pracovat se značnou intenzitou míchání, avšak intenzivní míchání brání vývinu dozrálých částic koagulátu vhodné velikosti pro další zpracovatelské operace.

Kromě toho musí v jednom reaktoru dojít k narušení ochranné vrstvy emulgátoru, k tak zvané rychlé koagulaci a k dozrání částic. Tyto jednotlivé fáze koagulačního procesu vyžadují rozdílný technologický režim, který nelze zajistit v jednom reaktoru. U koagulace prováděné způsobem podle uvedeného autorského osvědčení provozně, bylo zjištěno, že kvalita koagulátu není významně závislá na vstupní teplotě latexu a že je možné dostatečně dimenzovat vliv vstupní teploty zracím stupněm v koagulačním zařízení.

Při práci s latexy tepelně odolných polymerů, kdy je nutno provádět koagulaci při teplotě nad bodem varu reakční směsi, je vážným technickým problémem odvod horké reakční směsi.

Tyto nedostatky je možno odstranit postupem podle vynálezu, při kterém se celý proces koagulace latexů dvoufázových vícesložkových pryskyřic nebo jejich směsí s jinými latexy provádí roztoky elektrolytů za stálého míchání při teplotě reakční směsi až o 5 °C vyšší, než je teplotní práh koagulace latexů, stupňovitě ve dvou až pěti stupních, s výhodou ve třech stupních, a to tak, že se v 1. stupni provádí směšování latexu a elektrolytu, přičemž teplota směsi je nižší než 90 °C a zdržná doba kratší než 20 minut, načež se ve 2. a/nebo dalších stupních reagující směs ohřívá na úroveň teploty měknutí polymeru podle Vicata, přičemž teplotní rozpětí může být až o 20 °C menší nebo až o 15 °C vyšší, než je teplota měknutí podle Vicata, a v posledním stupni se provádí dozrávání koagulátu při teplotě až o 5 °C vyšší, než je teplotní práh koagulace a po ukončení koagulačního procesu se koagulační směs ochladí pod teplotu měknutí polymeru podle Vicata a celková zdržná doba koagulační směsi ve 2. až 5. koagulačním stupni je minimálně 30 minut.

V prvním směšovací stupni dochází k narušení ochranné vrstvy emulgátoru na latexových částicích. Latex a roztok elektrolytu se do prvního stupně koagulace přivádějí buď odděleně, nebo jsou smíchány těsně před vstupem do 1. koagulačního stupně. Teplota v prvním stupni je obecně nižší než 90 °C a zdržná doba je kratší než 20 minut. Teplota v dalších koagulačních stupních a zdržná doba jsou vyšší než v prvním stupni. V posledních stupních koagulační linky se teplota s výhodou udržuje na úrovni teploty měknutí daného polymeru podle Vicata nebo na nižší teplotní úrovni. Použití teploty vyšší, než je teplota měknutí daného polymeru podle Vicata, není vyloučeno, ale zvyšují se nároky na intenzitu míchání, regulaci zdržné doby koagulátu v daném stupni, poněvadž se zvyšuje nebezpečí tvorby velkých soplek.

Stanovení teploty měknutí podle Vicata se provádí podle ČSN 64-05-21 metody A. V prvním stupni dochází vedle narušení ochranné vrstvy pouze k agregaci částic, která se po určitém čase zastaví. V druhém a eventuálně v dalších stupních koagulace při zvýšené teplotě po skončení indukční periody dochází k dokončení koagulace a vzniká koagulát s vhodnou distribucí velikosti částic s minimálním obsahem prachových podílů, což je výhodné pro další

zpracování produktů.

V posledním stupni se za míchání při zvýšené teplotě, minimálně 90 až 100 °C, při zdržné době vyšší než 30 minut provádí vyzrávání částic koagulátu. Intenzita míchání v 3. stupni je nižší než v 2. stupni, zpravidla se používá rámové nebo lopatkové míchadlo a pracuje se s obvodovými rychlostmi 2 až 3 m/s. V tomto stupni se získává vyzrálý, tvrdý a nelepivý koagulát.

Podle vynálezu je možno použít více stupňů než tři. Teplotní režim potom navazuje na teplotu 2. stupně a pohybuje se v mezích 90 až 120 °C, přičemž celková zdržná doba je v těchto dalších stupních minimálně 30 minut. Na konci koagulační linky může být umístěn reaktor, v němž se disperze koagulátu ochladí na teplotu vhodnou pro další zpracování.

S řízením procesu koagulace souvisí také intenzita míchání, zejména v prvním a druhém koagulačním stupni. Intenzita míchání se řídí podle geometrie reaktorů a míchadel.

Jednotlivé stupně mohou být tvořeny i více reaktory, ve kterých jsou stejné technologické podmínky. Pro druhý stupeň koagulace, v němž se dokončuje koagulace, je výhodný pouze jeden reaktor, poněvadž při dopravě koagulovaného latexu z jednoho reaktoru do druhého může nastat ucpávání potrubí.

Předmět vynálezu lze využít i při dvoustupňové koagulaci, kdy se v druhém stupni dokončuje koagulace a zrání koagulátu.

Způsob vícestupňové kontinuální koagulace podle vynálezu má proti jiným postupům následující výhody:

a) V prvním koagulačním stupni je latex již dokonale zhomogenizován s roztokem elektrolytu. Při nižší teplotě dojde k narušení ochranné emulgátorové vrstvy polymeračních částic latexu.

b) Částečně zkoagulovaný latex s roztokem elektrolytu je dobře tekutý a lze ho bez obtíží dopravit do druhého koagulačního stupně, kde dokončuje koagulace a proti jiným postupům se snižuje podíl nedozrálého koagulátu, který předchází do dalšího zařízení, a snižuje se tak zanášení reaktoru a dalšího potrubí.

c) Není nutno ohřívat dlouhou dobu velká množství latexu na vyšší teplotu, jak je tomu u postupů, kde se nastříkuje latex s teplotou blízkou reakční teplotě v druhém stupni. Tím se sníží tepelné namáhání latexu před koagulačním procesem.

d) Koagulát získaný podle vynálezu se dobře separuje od matečného séra a dosahuje se podstatně vyšších hodinových výkonů na separačním zařízení (například odstředivce). Získaný koagulát má v průměru menší vlhkost než koagulát separovaný na stejném zařízení, ale připravený jiným způsobem.

Příklad 1

Byl realizován postup podle autorského osvědčení č. 173 244. Do míchaného průtočného koagulačního reaktoru s dvěma patry šikmých lopatek s obvodovou rychlostí 3,7 m/s a střední teplotě koagulační směsi v reaktoru 98 °C byl nad hladinou přiváděn odděleně 1% vodný

288 365

roztok CaCl_2 při teplotě 97°C a letex odplyněné pryskyřice ABS při teplotě 89°C . Teplotní práh koagulace (způsob stanovení viz strana 2 podle autorského osvědčení č. 167 671) této pryskyřice byl 94°C . Střední zdržná doba v koagulačním reaktoru byla 40 minut. Po opuštění koagulačního reaktoru byla reakční směs v průtočném míchaném reaktoru s lopatkovým míchadlem s obvodovou rychlostí 1,8 chlazená na 50°C . Získaný koagulát se špatně odstřeďoval. Na filtrační odstředivce bylo dosaženo výkonu 0,25 tun polymeru/h s průměrnou vlhkostí 37 %. Občas docházelo k ucpávání přívodního hrdla latexu a přepadového potrubí do následného reaktoru. Sypná hmotnost usušeného koagulátu byla $0,25\text{ g/cm}^3$.

Příklad 2

Postup jako v příkladu 1, pouze byl zařazen další reakční stupeň, tak zvaný vyzrávací, pracující s následujícím režimem: teplota 98°C , míchadlo rámové s obvodovou rychlostí 2,5 m/s. Zdržná doba v tomto reaktoru byla 120 minut. Obtíže s ucpáváním potrubí byly stejné jako za podmínek příkladu č. 1, ale kvalita koagulátu za druhým stupněm se zlepšila. Sypná hmotnost usušeného koagulátu byla $0,32\text{ g/cm}^3$. Občas se objevovaly potíže s dopravou koagulátu ze zracího stupně k separačnímu zařízení. Výkon filtrační odstředivky, pracující za podmínek stejných jako v příkladu 1, stoupl na 0,34 t polymeru/h.

Příklad 3

Odplyněný ABS latex podle příkladu 1 o teplotě 80°C byl v průtočném nevytápeném reaktoru smíchán s 1,0% roztokem CaCl_2 o téže teplotě. Přívod latexu byl nad hladinou kapaliny. Střední zdržná doba v reaktoru byla 1 minuta. V reaktoru je vrtulové míchadlo, pracující s obvodovou rychlostí 1,5 m/s.

Směs z prvního stupně byla přiváděna do míchaného průtočného reaktoru s lopatkovým míchadlem s třemi širokými lopatkami s obvodovou rychlostí 2,8 m/s. Přitékající směs byla ohřívána pláštěm reaktoru a přímou redukovanou párou na teplotu 100°C . Střední zdržná doba byla 20 minut.

Směs z druhého stupně byla zavedena do třetího průtočného míchaného reaktoru, vybaveného lopatkovým míchadlem s obvodovou rychlostí 3,0 m/s. Středně zdržná doba v reaktoru byla 100 minut. Teplota v reaktoru byla udržována na 98°C . Tímto uspořádáním se odstranily potíže se zánosem potrubí a reaktoru. Byl získáván koagulát, který se dobře odstřeďoval, zbytková vlhkost po odstředění byla v průměru 31 %. Sypná hmotnost usušeného prášku ABS byla $0,38\text{ g/cm}^3$.

Výkon filtrační odstředivky, pracující za podmínek stejných jako v příkladu 1, se zvýšil na 0,55 t polymeru/h.

Příklad 4

Bylo pracováno se zařízením podle příkladu č. 3, avšak byl koagulován odplyněný latex ABS s bodem měknutí, stanoveným podle Vicata, 108°C . Teplotní práh koagulace této pryskyřice byl 97°C . Bylo pracováno s teplotou 87°C v prvním stupni. Teplota v druhém reaktoru byla 110°C a pracovalo se za mírně zvýšeného tlaku 0,14 až 0,2 MPa. Teplota v třetím reakčním stupni byla 98°C .

Byl získán koagulát, který se dobře odděloval, zbytková vlhkost po odstředění byla 33 %. Sypaná hmotnost usušeného prášku byla $0,37 \text{ g/cm}^3$.

Příklad 5

Latex ABS pryskyřice s bodem měknutí, stanoveným podle Vicata, 106°C byl s teplotou 75°C přiváděn do průtočného reaktoru, míchaného vrtulovým míchadlem s obvodovou rychlostí 5 m/s. Současně byl do téhož reaktoru přiváděn 1% vodný roztok chloridu vápenatého. Střední zdržná doba směsi byla 2 minuty při průměrné teplotě v reaktoru 75°C . Z prvního stupně směs kontinuálně přitékala do druhého koagulačního reaktoru, kde probíhala koagulace při 100°C a za tlaku 0,05 MPa. Reaktor byl míchán lopatkovým míchadlem s obvodovou rychlostí 3,5 m/s. Střední zdržná doba v druhém stupni byla 60 minut. Byl získán koagulát, který se dobře odděloval. Výkon filtrační odstředivky, pracující za podmínek stejných jako u příkladu č. 1, byl 0,53 t polymeru/h.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob kontinuální koagulace latexů avoufázových vícesložkových pryskyřic nebo jejich směsí s jinými latexy pomocí roztoků elektrolytů za stálého míchání podle autorského osvědčení č. 173 244, vyznačený tím, že se proces koagulace provádí stupňovitě ve dvou až pěti stupních, s výhodou ve třech stupních, a to tak, že v 1. stupni provádí směšování latexu a elektrolytu, přičemž teplota směsi je nižší než 90°C a zdržná doba kratší než 20 minut, načež se ve 2. a/nebo dalších stupních reagující směs ohřívá na úroveň teploty měknutí polymeru podle Vicata, přičemž teplotní rozpětí může být až o 20°C menší nebo až o 15°C vyšší, než je teplota měknutí podle Vicata, a v posledním stupni se provádí dozrávání koagulátu při teplotě až o 5°C vyšší než je teplotní práh koagulace, a po ukončení koagulačního procesu se koagulační směs ochladí pod teplotu měknutí polymeru podle Vicata a celková zdržná doba koagulační směsi ve 2. až 5. koagulačním stupni je minimálně 30 minut.