



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 21 103 T2 2006.05.18

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 230 019 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 21 103.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP00/09909

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 967 847.5

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 01/034293

(86) PCT-Anmeldetag: 06.10.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 17.05.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 14.08.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 29.06.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 18.05.2006

(51) Int Cl.⁸: B01J 19/18 (2006.01)
C08F 6/14 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

99309005 11.11.1999 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Akzo Nobel Coatings International B.V.,
Arnhem/Arnhem, NL

(72) Erfinder:

ADAMS, David Charles, Darwen, Lancashire BB3
2LG, GB

(74) Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

(54) Bezeichnung: EMULSIONSPOLYMERISATIONSVERFAHREN SOWIE REAKTOR ZUR DURCHFÜHRUNG DES
VERFAHRENS

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Emulsionspolymerisationsverfahren unter Verwendung eines Reaktors mit:

- einer oder mehreren Zirkulationsschleifen mit einem oder mehreren Einlässen für Rohmaterial, einem oder mehreren Einlässen für eine wässrige Trägerflüssigkeit, in der das zu bildende Polymer unlöslich ist, und einem oder mehreren Auslässen für Polymeremulsion;
- einem oder mehreren Antriebseinrichtungen zum kontinuierlichen Zirkulierenlassen der Reaktorbeladung innerhalb der Zirkulationsschleife;

wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- Beladen des Reaktors mit Rohmaterial einschließlich Monomeren und mit der Trägerflüssigkeit einschließlich Stabilisatoren und gegebenenfalls anderen Additiven;
- dann kontinuierliches Beschicken des Schleifenreaktors mit dem Rohmaterial und mit der Trägerflüssigkeit;
- und kontinuierliches Entnehmen eines Teils der Reaktorbeladung aus dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit, die gleich der Geschwindigkeit der Beschickung mit der Gesamtmenge aus Rohmaterial und Trägerflüssigkeit ist.

[0002] Die Erfindung bezieht sich auch auf einen Reaktor für ein solches Verfahren.

[0003] Im Allgemeinen wird die wässrige Trägerflüssigkeit als "Wasserphase" bezeichnet.

[0004] Ein solches Verfahren und ein solcher Schleifenreaktor sind aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A 0 145 325 bekannt. Bei dem Verfahren, wie es in dieser Veröffentlichung offenbart ist, werden Polymereulsionen durch die Additionspolymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von Wasser und Stabilisatoren hergestellt. Der Polymergehalt der gebildeten Polymeremulsion liegt gewöhnlich in der Größenordnung von 50 bis 65 Gew.-%. Nach dem Verlassen des Reaktors wird die Polymeremulsion in einem Reifungsgefäß oder Kühltank reifen gelassen und abgekühlt. Diese Polymeremulsionen sind auch als Dispersionen oder Latices bekannt und werden verbreitet in gewerblichen Anwendungen verwendet, zum Beispiel als Bindemittel für Lacke, Kleber oder Druckfarben.

[0005] Emulsionspolymerisation in geschlossenen Schleifenreaktoren hat den Vorteil, dass ein breites Spektrum von Verfahrensparametern, wie Druck oder Temperatur, verwendet werden kann. Folglich können Schleifenreaktoren verwendet werden, um verschiedene Polymeremulsionen herzustellen. Um eine Kontaminierung zu verhindern, wenn man von einer Sorte zu einer anderen wechselt, und um eine Hautbildung durch Trocknen von Rückständen, die an den Innenseiten des Reaktors und damit verbundener Geräte, wie Kühlanks, haften, zu verhindern, werden der Reaktor und die damit verbundenen Geräte häufig gewaschen, nachdem ein Polymerisationsvorgang beendet ist. Um Anlagerungen, die die Wärmeübertragung reduzieren und die Effizienz des Abkühlens beeinträchtigen würden, zu verhindern, müssen die Kühlanks und die damit verbundenen Geräte möglicherweise gespült werden, auch wenn im nächsten Produktionsdurchlauf dieselbe Polymeremulsion hergestellt wird. Der Schleifenreaktor und die damit verbundenen Geräte werden mit Waschwasser gewaschen. Dabei entstehen große Volumina von verdünntem wässrigem Latex, die auch als Rücklaufwasser bekannt sind. Obwohl im Allgemeinen nur etwa 0,2 Gew.-% der Gesamtcharge aus den Kühlanks ausgewaschen werden muss, kann die Menge der kontaminierten Waschflüssigkeiten als Ergebnis der Verdünnung bis zu 6–10% des Gewichts des hergestellten Latex betragen, insbesondere wenn auch andere Quellen für Waschflüssigkeiten in Betracht gezogen werden. Solche Quellen können Waschflüssigkeiten von Sieben, Vorratstanks, Pumpen und Tankerbeladungsschläuchen sein, die alle einen ökonomischen Verlust sowie die Bildung von kontaminiertem Wasser, das sicher entsorgt werden muss, darstellen. Im Allgemeinen liegt der Gehalt an polymerisierten Teilchen in diesen Waschflüssigkeiten zwischen 0,5 und 3 Gew.-%, doch kann er auch höher oder niedriger sein. Solche Teilchen sind zum Beispiel styrolische Polymere, (Meth)acryl-, Acrylnitril-Polymeren, Vinylpolymere, wie Vinylacetat-Homopolymere und -Copolymere mit (Meth)acrylaten, α -Olefine, Ethylen, höhere Vinylester, Polyvinylchlorid oder Hybride oder Gemische davon. Die Waschflüssigkeiten können auch stabilisierende Kolloide, Tenside und andere Salze und Additive enthalten. Der Verlust dieser Waschflüssigkeiten ist ökonomisch nachteilig und verursacht Umweltprobleme.

[0006] Ein anderes potentielles Problem, das die Emulsionspolymerisation in Schleifenreaktoren betrifft, ist die Fluktuation oder Zyklicität der Bildung neuer Teilchen in den Stadien des Hochfahrens des Polymerisationsvorgangs, was vorkommen kann, wenn der Reaktor mit einer Wasserphase vorgefüllt ist. Bei Emulsionspolymerisationsverfahren einschließlich des Schleifenverfahrens haftet Stabilisator an den gebildeten Poly-

merteilchen, so dass die Konzentration an freiem Stabilisator in der Wasserphase reduziert wird. Die Größe der neuen Teilchen hängt unter anderem von der Stabilisatorkonzentration, dem Molekulargewicht und der chemischen Natur der Stabilisatoren sowie der Polarität und Funktionalität des polymerisierten Monomers oder Monomergemischs ab. In der Praxis hängen die Größe und Anzahl neuer Teilchen auch von physikalischen Faktoren, z.B. Temperatur und Rührbedingungen, ab. Die Zahl und der Durchmesser der neuen Teilchen steuern die gebildete Gesamtoberfläche des Polymers, die variierende Mengen der ursprünglichen Stabilisatoren adsorbieren kann. Wenn die Konzentration an freiem Stabilisator zu gering ist, werden keine neuen Teilchen gebildet. Vorhandene Teilchen werden kontinuierlich eluiert, während neues Rohmaterial hinzugefügt wird. Die Gesamtoberfläche der Teilchen wird trotz des Wachstums einzelner Teilchen reduziert, wenn neue Teilchen fehlen. Indessen ist der Stabilisatorgehalt ungefähr konstant, da die Zugabe des Stabilisators mit derselben Geschwindigkeit erfolgt, wie er aus dem Reaktor herausfließt. Folglich führt die Reduktion der Gesamtoberfläche der Teilchen dazu, dass die verbleibenden Oberflächen mit Stabilisator gesättigt werden, wenn die Konzentration an freiem Stabilisator soweit ansteigt, dass wieder neue Mengen an feinen Teilchen gebildet werden können. Diese Cyclen lassen in einer gut ausgebildeten und stabilen Zubereitung nach und ergeben ein Gleichgewicht von Produktabfluss, der durch die Entstehung von Teilchen in einer Umgebung mit gesättigtem Stabilisator ausgeglichen wird.

[0007] Das Ziel der Erfindung besteht daher darin, den Verlust an Polymer durch Waschflüssigkeiten aus dem Reaktor oder damit verbundenen Geräten, wie Kühlanks, zu minimieren und den ökonomischen Verlust und die Gefahren für die Umwelt, die durch die Entsorgung von Waschflüssigkeiten verursacht werden, zu reduzieren. Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, die Auswirkungen der Zyklizität der Teilchengröße und insbesondere der Oberfläche der Teilchen während des frühen Stadiums des Reaktionsdurchlaufs zu reduzieren, um die Prozess- und Produktstabilität vor der Etablierung eines Gleichgewichts innerhalb des Reaktors zu verbessern.

[0008] Das Ziel der Erfindung wird durch ein Emulsionspolymerisationsverfahren unter Verwendung eines Schleifenreaktors, wie es im einleitenden Absatz beschrieben ist, erreicht, wobei die Trägerflüssigkeit ganz oder teilweise aus Waschflüssigkeiten besteht, die zum Waschen von einem oder mehreren Teilen desselben oder eines anderen Polymerisationsreaktors und/oder damit verbundener Geräte verwendet werden. Solche Waschflüssigkeiten sind mit verträglichem Material in Lösung oder Suspension kontaminiert. Die Waschflüssigkeiten können eine Polymeremulsion derselben allgemeinen Zusammensetzung, wie sie durch den Reaktor hergestellt werden soll, oder ein damit verträgliches Emulsionspolymer einer anderen Zusammensetzung umfassen.

[0009] Diese Wiederverwendung von Waschflüssigkeiten oder Rücklaufwasser hat nicht nur den ökonomischen und ökologischen Vorteil, dass kein Polymergehalt durch Waschen verloren geht, sondern die in den Kreislauf zurückgeführten Polymerteilchen verkürzen oder beseitigen auch die Zyklizität der Teilchenbildung während der frühen Stadien des Verfahrens, was zu einem gleichmäßigeren Produkt führt und die Gefahr einer plötzlichen massiven Koagulation beseitigt. Aufgrund der Polymerteilchen in den wiederverwendeten Waschflüssigkeiten ist die anfängliche mittlere Teilchengröße größer, und das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist geringer, was eine größere Stabilisatorkonzentration auf Teilchenoberflächen ergibt. Nicht nur ist die Stabilität sowohl während des Hochfahrens der Herstellung als auch der anschließenden Produktion verbessert, was zu weniger Polymerisationsgrieß und Ablagerungen auf der Reaktorwand führt, sondern die endgültige mittlere Teilchengröße kann in manchen Fällen, wenn ansonsten aufgrund fehlender Stabilisierung eine Koaleszenz von Teilchen erfolgen würde, auch tatsächlich feiner sein. Es können niedrigere Stabilisatorkonzentrationen verwendet werden, was zu billigeren Produkten mit besserer Wasserbeständigkeit führt.

[0010] Die Stabilisatoren, wie Tenside, werden im Allgemeinen als Teil der Wasserphase vorzugsweise durch die Antriebseinrichtungen, normalerweise eine Umwälzpumpe, oder vor denselben in den Kreislauf gepumpt. Dies ergibt eine zusätzliche mechanische Stabilität der Polymerteilchen dort, wo es am meisten erforderlich ist, d.h. in dem Teil des Kreislaufs, wo sie am meisten einer Scherung ausgesetzt sind. Zusätzlich hat dies den Vorteil, dass eintreffende Stabilisatoren effizient im gesamten zirkulierenden Reaktionsprodukt verteilt werden. Die Monomere treten vorzugsweise unmittelbar vor der Pumpe in den Strom ein, wo die Konzentration an freiem Tensid am höchsten ist, so dass die Bildung neuer Teilchen begünstigt wird. Der Auslass für die gebildete Polymeremulsion befindet sich vorzugsweise unmittelbar vor dem Stabilisatoreinlass, wo der Umsatz am größten ist.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung werden die wiederzuwendenden Waschflüssigkeiten an einem Punkt zwischen dem Polymeremulsionsauslass und der Antriebseinrichtung kontinuierlich oder schubweise, gegebenenfalls mit frischer Wasserphase vorgemischt, dem Re-

aktor zugeführt. Auf diese Weise werden die Waschflüssigkeiten durch die Antriebseinrichtung gründlich mit den Stabilisatoren und gegebenenfalls der frischen Wasserphase gemischt.

[0012] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Waschflüssigkeiten einem Trägerflüssigkeit-Aufbereitungstank, insbesondere einem Wasserphasen-Aufbereitungstank, zugeführt und werden Teil der Trägerflüssigkeit, die dem Reaktor während des kontinuierlichen Polymerisationsverfahrens kontinuierlich zugeführt wird.

[0013] Die Konzentration von Polymerteilchen in den Waschflüssigkeiten liegt im Bereich von 0,01 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 15 Gew.-%.

[0014] Die meisten Additionspolymerisationsverfahren werden vorzugsweise mit einer Temperatur der Reaktorcharge im Bereich von 35°C bis etwa 120°C, vorzugsweise etwa 55°C bis etwa 80°C, durchgeführt. Für die Herstellung besonderer Latices können jedoch auch andere Temperaturbereiche bevorzugt sein.

[0015] Der Druck im Reaktor, ein weiterer einflussreicher Prozessparameter, kann mittels eines Druckhalteventils gesteuert werden. Um Turbulenz innerhalb des Reaktors zu verhindern oder zu reduzieren, ist es üblich, unter einem Druck von 0,3 bis 0,5 MPa zu arbeiten, wodurch Hohlraumbildung vermieden wird. Es ist jedoch leicht, den Arbeitsdruck gegebenenfalls auf 3,5 bis 7 MPa oder höher zu erhöhen, um z.B. die Löslichkeit von gasförmigen Monomeren, wie Ethylen, zu begünstigen.

[0016] Neben Temperatur und Druck ist die mittlere Verweilzeit (MRT) von Materialien innerhalb des Reaktors ein weiterer wichtiger Parameter des Verfahrens, der die Eigenschaften der zu bildenden Polymeremulsion beeinflusst. Die MRT wird berechnet, indem man das Reaktorvolumen durch das Gesamtvolumen der in einer Minute eintretenden Rohstoffe dividiert. Ein weiterer Prozessparameter, das Verhältnis von Rückführung zu Zuführung, liegt vorzugsweise zwischen 20:1 und 150:1.

[0017] Die Monomere sind additionspolymerisierbare, olefinisch ungesättigte Verbindungen eines oder mehrerer Typen und werden vorzugsweise mit einem Initiator gemischt. Monomere, die in einem Polymerisationsverfahren gemäß der Erfindung verwendet werden können, sind zum Beispiel Vinyl- und allylische und verwandte Monomere; dazu gehören Vinylchlorid, Vinylester, wie Veova® 10 (erhältlich von Shell), (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylate, wie Butyl(meth)acrylat, Styrol und Alkylene, wie Butadien, Ethylen oder höhere α-Olefine, und eine Reihe von speziellen Monomeren einschließlich Säuren, Amiden, Nitrilen, Sulfonaten, polymerisierbaren oberflächenaktiven Substanzen und polymerisierbaren Haftvermittlern.

[0018] Die Trägerflüssigkeit kann zusammen mit Wasser Stabilisatoren, Kolloide, Puffer zur pH-Regulierung und/oder einen Initiator umfassen. Die Stabilisatoren oder Tenside können kationisch oder amphotisch sein, sind jedoch vorzugsweise anionisch, nichtionisch oder Gemische davon. Kolloide können unter anderem Polyvinylalkohole mit einem breiten Bereich von Zusammensetzungen, Hydroxyethylcellulosen und modifizierte Produkte in einem Bereich von Molekulargewichten, ethoxylierte Stärken, Polyvinylpyrrolidon, Poly(meth)acrylsäuren und ihre Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze oder Gemische von beliebigen der obigen Materialien umfassen. Initiatoren können Redoxinitiatoren sein, die von Paaren von Oxidations- und Reduktionsmitteln gebildet werden. Geeignete Oxidationsmittel sind zum Beispiel Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Peroxy-schwefelsäure, z.B. Natriumperoxysulfat, Wasserstoffperoxid, organische Hydroperoxide, z.B. t-Butylhydroperoxid, und Alkalimetallsalze von (Per)manganaten und (Per)chloraten. Geeignete Reduktionsmittel sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Hydrogensulfiten, Metabisulfiten, Thiosulfaten und Phosphinsäure oder in manchen Fällen die freien Säuren selbst, Schwefeldioxid, gasförmiger Wasserstoff in Gegenwart von feinteiligem Platin oder Palladium oder anderen Edelmetallen oder einem Gemisch davon, organische Verbindungen und Salze, wie Erythorbin- und Ascorbinsäure und ihre Alkalimetallsalze, bestimmte Ketone sowie Hydrazin und seine Derivate.

[0019] Um die Produktion der Anfangsmenge an Radikalen zu erleichtern, sollte vorzugsweise auch ein Übergangsmetallsalz, z.B. ein Eisen(II)- oder Eisen(III)-Salz, in kleinen Mengen, z.B. 1,5 bis 15 ppm, vorhanden sein.

[0020] Keines der obigen Materialien sollte als Einschränkung der vorliegenden Erfindung angesehen werden. Die Zugabe von Waschflüssigkeiten aus Tanks oder anderen Geräten beinhaltet kein allgemeines Erfordernis, die Zusammensetzung der Rohmaterialien in irgendeiner Weise neu zu formulieren.

[0021] Das Verfahren gemäß der Erfindung wird effizient in einem Emulsionspolymerisationsreaktor durchge-

führt, der Folgendes aufweist:

- eine oder mehrere Zirkulationsschleifen mit einem oder mehreren Einlässen für Monomere, Stabilisatoren und eine Trägerflüssigkeit sowie einem oder mehreren Auslässen für Polymeremulsion;
- Antriebseinrichtungen zum kontinuierlichen Zirkulierenlassen der Reaktorbeladung innerhalb der Zirkulationsschleife;

und dadurch gekennzeichnet ist, dass der Einlass für die Trägerflüssigkeit, im Allgemeinen Wasserphase, entweder direkt oder indirekt mit einer Quelle für Waschflüssigkeiten verbunden ist, die vorher zum Waschen des selben oder eines ähnlichen Polymerisationsreaktors und/oder damit verbundener Geräte verwendet wurden. Zum Beispiel kann der Reaktor Kühlanks umfassen, die gegebenenfalls mit Rührwerken ausgestattet sind, wobei die Tanks einen Hauptauslass für die Polymeremulsion und einen Auslass für die Waschflüssigkeiten aufweisen, der mit einem Vorratstank verbunden ist, in dem Waschflüssigkeiten aus einer oder mehreren Quellen gesammelt werden und aus dem sie in kontrollierter Weise zu einem Einlass im Schleifenreaktor gepumpt werden, gegebenenfalls über einen oder mehrere weitere Tanks, in denen die Wasserphase hergestellt wird.

[0022] Anstelle von Kühlanks kann der Reaktor auch andere Kühleinrichtungen, wie ummantelte Rohre, die geradewegs z.B. zu Trommeln oder Vorratstanks verlaufen, aufweisen.

[0023] Der Reaktor kann eine Schleife oder mehrere Schleifen parallel oder in Reihe aufweisen. Die Schleife bzw. Schleifen können die Form einer Zylinderrohrschlange haben oder einer mäandrierenden Form oder irgendeiner anderen geeigneten Form folgen.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform des Reaktors sind eine oder mehrere Quellen für Waschflüssigkeiten über den Einlass für die Wasserphase mit der Zirkulationsschleife verbunden, so dass die Wasserphase und die Waschflüssigkeiten vorgemischt werden, bevor sie in die Zirkulationsschleife eintreten.

[0025] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform befindet sich der Einlass für die Waschflüssigkeiten in der Nähe des Einlasses für die Wasserphase, der gegebenenfalls derselbe Einlass wie der Einlass für die Waschflüssigkeiten sein kann. Die Waschflüssigkeiten können einen Teil oder das gesamte Wasser bereitstellen, das bei der Herstellung der Wasserphase verwendet wird, und dieses kann einen getrennten Strom dieses Materials in den Reaktor teilweise oder ganz ersetzen.

[0026] Die Länge des röhrenförmigen Teils des Schleifenreaktors kann bis zu etwa 2000mal so lang wie der Durchmesser des röhrenförmigen Teils oder länger sein. Dies ergibt ein ausgezeichnetes Verhältnis zwischen der Kühlfläche einerseits und dem Arbeitsvolumen andererseits.

[0027] Additionspolymerisationsreaktionen haben eine Aktivierungsenergie und sind im Allgemeinen exotherm. Da diese Reaktionen bei bestimmten Temperaturen eine optimierte Reaktionsgeschwindigkeit ergeben, ist der Schleifenreaktor vorzugsweise mit Temperatursteuereinrichtungen ausgestattet. Solche Einrichtungen können zum Beispiel Ummantelungen umfassen, die Teile der Zirkulationsschleife umgeben. Wasser oder ein anderes Wärmeaustauschmedium oder ein Kühlmedium wird dann durch die Ummantelungen geleitet, um die Reaktorbeladung zu kühlen oder zu erhitzen. Die Regulation des Wasserstroms liefert ein empfindliches Verfahren zur Temperatursteuerung. Alternativ dazu kann für die Kühlung gesorgt werden, indem man Wasserwannen oder Wasserbäder verwendet oder mit Wasser besprüht. Wasser oder andere Kühlflüssigkeiten können in einem einzigen Durchlauf oder in Rückführungssystemen verwendet werden. Die Geschwindigkeit der Wärmeabführung kann reguliert werden, indem man eine der beiden Variablen Temperatur und Fließgeschwindigkeit des Kühlmediums oder alle beide steuert. Kühlärmel können einfach sein, oder sie können Strombrecher oder andere Mittel zur Erzeugung von Turbulenz enthalten, um die Effizienz der Wärmeabführung zu verbessern. Kühlärmel können durchgehend oder abschnittsweise angeordnet sein, oder im Falle einer Besprühung zur Kühlung kann auch ganz auf sie verzichtet werden. Es können sogar Druckluftströme als Wärmeabführungsmedium verwendet werden, die in ähnlicher Weise wie flüssige Kühlmedien in Bezug auf Temperatur und Strömung gesteuert werden. Im Falle einer Luftkühlung werden häufig Rippenrohre eingesetzt.

[0028] Die Erfindung wird weiterhin anhand der Begleitzzeichnung beschrieben, die schematisch ein Schleifenreaktorsystem zur Durchführung eines Polymerisationsverfahrens gemäß der Erfindung zeigt. Das gezeigte System umfasst einen Schleifenreaktor **1** mit einer schematisch gezeichneten Zirkulationsschleife **2** mit einem Einlass **3** für Monomere, einem Wasserphaseneinlass **4** und einem Auslass **5** für Polymeremulsion. Antriebseinrichtungen, die aus einer Umwälzpumpe **6** bestehen, lassen die Reaktorbeladung kontinuierlich innerhalb der Zirkulationsschleife **2** in Richtung der Pfeile, die in der Schleife **2** gezeichnet sind, zirkulieren. Der Auslass **5** befindet sich unmittelbar vor der Umwälzpumpe **6** und vor dem Wasserphaseneinlass **4**, wo der Umsatz am

größten ist. Der Auslass **5** für Polymeremulsion ist mit einem Reaktorkühltank **7** verbunden, in dem die gebildete Polymeremulsion reift und abkühlt.

[0029] Wenn das Polymerisationsverfahren gestartet wird, wird der Reaktor zuerst über den Einlass **4** mit einer Wasserphase beladen, die Stabilisatoren, das Reduktionsmittel eines Redoxpaars und gegebenenfalls weitere Additive enthält. Rohmaterial einschließlich Monomeren und des Oxidationsmittels des verwendeten Initiator-Redoxpaars wird über den Einlass **3** in den Reaktor **1** eingeleitet. Nachdem der Reaktor **1** beladen wurde, wird mit der kontinuierlichen Beschickung des Schleifenreaktors **1** mit dem Rohmaterial und der Wasserphase begonnen. Inzwischen wird ein Teil der Reaktorbefüllung über den Auslass **5** mit einer Geschwindigkeit, die gleich der Geschwindigkeit der Beschickung mit der Gesamtmenge aus Rohmaterial und Trägerflüssigkeit ist, aus dem Reaktor **1** entnommen.

[0030] Um Ablagerungen und eine Kontaminierung, wenn man von einer Sorte zu einer anderen wechselt, zu verhindern, werden der Reaktor **1** und die damit verbundenen Geräte, wie der Kühlungskörper **7** oder Wannen, Siebe, Schläuche, Rohre usw., regelmäßig mit Wasser gespült und gewaschen. Nachdem sie durch den Reaktor **1** und/oder andere gewaschene Teile geflossen sind, werden die Waschflüssigkeiten in einen Vorratstank oder Sammelbehälter ablaufen gelassen. Waschflüssigkeiten aus anderen Quellen, wie anderen Schleifenreaktoren oder Chargenreaktoren, können ebenfalls im Sammelbehälter **8** gesammelt werden, wie in der Zeichnung durch den Pfeil **9** angezeigt wird. Der Pegel der Waschflüssigkeiten im Sammelbehälter **8** wird mittels eines Pegelschalters **10** gesteuert, der für die Zufuhr von Bioziden aus einem Biozidreservoir **12** mit einer Pumpe **11** verbunden ist. Anschließend werden die Waschflüssigkeiten in einen weiteren Tank **13** weitergeleitet, der mit Rührern **14** ausgestattet ist, die von einem Motor **15** angetrieben werden. Der Weitertransport in einen Wasserphasen-Aufbereitungstank **16** wird durch Steuereinrichtungen **17** gesteuert. In dem Wasserphasen-Aufbereitungstank **16** wird aus den Waschflüssigkeiten und gegebenenfalls aus frischem Wasser, Stabilisatoren oder anderen Additiven eine Wasserphase hergestellt, die im Polymerisationsverfahren verwendet werden soll. Wenn der Reaktor **1** betrieben wird, wird die Wasserphase aus dem Wasserphasen-Aufbereitungstank **16** zum Einlass **4** abgesaugt.

[0031] Die Erfindung wird weiterhin anhand der folgenden Beispiele erläutert, die zeigen, dass die Eigenschaften der durch ein Verfahren gemäß der Erfindung erhaltenen Polymeremulsionen einerseits nicht schlechter sind als die Eigenschaften der gemäß herkömmlichen Verfahren hergestellten Polymeremulsionen, während andererseits erhebliche ökonomische und ökologische Vorteile erhalten werden.

[0032] In diesen Beispielen stehen die unten aufgeführten Zusammensetzungen so zur Verfügung, wie es angegeben ist.

Bevaloid® 691

Schaumverhütungsmittel, erhältlich von Rhone-Poulenc in Beverly, Großbritannien;

Veova® 10

strukturelles Gemisch von Vinylresten, das hauptsächlich tertiäre verzweigte aliphatische C₁₀-Fettsäuren umfasst, wobei die Sauerstoffbrücke zwischen der Vinylgruppe und der Alkylgruppe in jedem Fall an das tertiäre Kohlenstoffatom gebunden ist. Veova® 10 ist von Shell Chemicals kommerziell erhältlich; Konservierungsstoff, kommerziell erhältlich von Union Carbide.

Piror®

[0033] In den Beispielen wurden die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung unter Verwendung eines Coulter®-LS-230-Instruments unter Verwendung von Laserlichtstreuung bestimmt.

[0034] Die Lagerstabilität wurde als "ausgezeichnet" angesehen, wenn eine Emulsion sich über sechs Monate hinweg nicht sichtbar änderte, und als "gut" angesehen, wenn eine Spur Synärese (Oberflächenflüssigkeit) auftrat, die durch leichtes Mischen vollständig wiedereingearbeitet werden konnte.

[0035] Die Viskosität wurde bei Raumtemperatur mit einem Cone-and-Plate®-Viskosimeter sowie mit einem Rotothinner® gemessen, wobei beide Apparaturen von Sheen Instruments erhältlich sind.

[0036] Der Glanz wurde unter Winkeln von 60° und 85° mittels eines Trimicrogloss® Meter von Sheen Instruments gemessen.

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel A

[0037] Unter Verwendung eines Schleifenreaktors mit einer Schleife einer Länge von ungefähr 65 Metern und einem Innendurchmesser von ungefähr 43 mm wurden zwei Emulsionen hergestellt, wobei man die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Zubereitungen verwendete.

Tabelle 1

Phase	Bestandteile	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel A
Monomerphase	Vinylacetat	32,70 Gew.-%	32,70 Gew.-%
	Veova® 10	17,60 Gew.-%	17,60 Gew.-%
	t-Butylhydroperoxid usw.	0,28 Gew.-%	0,28 Gew.-%
Wasserphase	Wasser	31,43 Gew.-%	47,17 Gew.-%
	Kühltank- Waschflüssigkeiten	15,74 Gew.-%	–
	Stabilisatoren, pH- Regulatoren und Redoxinitiatoren	2,05 Gew.-%	2,05 Gew.-%
Konservierungsstoffe	Piror®	0,20 Gew.-%	0,20 Gew.-%

[0038] Die Stabilisatoren waren ein Gemisch aus einem Alkylphenolethylenoxidethoxylatsulfat-Natriumsalz und Hydroxyethylcellulose. Der pH-Regulator war Natriumacetat, und der Redoxinitiator war Natriummetabisulfit.

[0039] Die Konservierungsstoffe wurden hinzugefügt, nachdem das Produkt auf Umgebungstemperatur abgekühlt war und bevor filtriert und in Trommeln oder Vorratstanks gepumpt wurde.

[0040] Die Kühltank-Waschflüssigkeiten, wie sie in Beispiel 1 verwendet wurden, enthielten etwa 3 bis 4 Gew.-% Feststoffe und bestanden aus gemischten Tank-Waschflüssigkeiten von Produkten, die durch Emulsionspolymerisation derselben Monomere in demselben Schleifenreaktor erhalten wurden.

[0041] Die Verfahrensbedingungen für Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel A waren in beiden Fällen dieselben, wobei der mittlere Druck etwa 4 bar betrug und die mittlere Verweilzeit etwa 7,5 Minuten betrug. Die Produktionsgeschwindigkeit betrug 800 Liter/Stunde, die Temperatur der Reaktorbefüllung betrug 60 bis 69°C. Am Auslass betrug die Menge des nicht umgesetzten Monomers 2 bis 3 Gew.-%. Am Einlass zum Kühltank wurde die Menge des nicht umgesetzten Monomers auf 1,3 Gew.-% reduziert.

[0042] Anschließend wurden der Feststoffgehalt, die Viskosität und der pH-Wert gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 angegeben, in der die Modalverteilung die häufigste Teilchengröße angibt:

Tabelle 2

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel A
Gesamtfeststoffgehalt	51,8 Gew.-%	51,9 Gew.-%
Viskosität (13 s ⁻¹)	8,6 Poise	6,3 Poise
Viskosität (53 s ⁻¹)	3,8 Poise	2,6 Poise
pH	4,8	4,7
Modalverteilung	410 nm	499 nm

[0043] Die Reduktion der Teilchengröße in Beispiel 1 betrug über 8% gegenüber Vergleichsbeispiel A und ging mit einer erheblichen Viskositätserhöhung einher. Andere Eigenschaften wurden nicht negativ beeinflusst.

Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel B

[0044] Eine zweite Reihe von Emulsionen wurde im Schleifenreaktor hergestellt, wobei die in der folgenden Tabelle 3 angegebenen Zubereitungen verwendet wurden:

Tabelle 3

Phase	Bestandteile	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel B
Monomerphase	Vinylacetat	43,37 Gew.-%	43,37 Gew.-%
	Veova® 10	9,57 Gew.-%	9,57 Gew.-%
	t-Butylhydroperoxid	0,22 Gew.-%	0,22 Gew.-%
Wasserphase	Wasser	21,04 Gew.-%	43,80 Gew.-%
	Waschflüssigkeiten	22,76 Gew.-%	–
	Stabilisatoren, pH-Regulatoren und ein Redoxinitiator	2,58 Gew.-%	2,58 Gew.-%
	Bevaloid® 691	0,06 Gew.-%	0,06 Gew.-%
Konservierungsstoffe	Piror®	0,20 Gew.-%	0,20 Gew.-%

[0045] Die Stabilisatoren waren ein Gemisch aus einem Alkylphenolethylenoxidethoxylatsulfat-Natriumsalz und Hydroxyethylcellulose. Der pH-Regulator war Natriumacetat, und der Redoxinitiator war Natriummetabisulfit.

[0046] Wiederum wurden die Konservierungsstoffe hinzugefügt, nachdem das Produkt auf Umgebungstemperatur abgekühlt war und bevor filtriert und in Trommeln oder Vorratstanks gepumpt wurde.

[0047] Die Kühltank-Waschflüssigkeiten bestanden aus einem Gemisch von gebrauchten Waschflüssigkeiten und Wasser in einem Gewichtsverhältnis von 1:4.

[0048] Die Zubereitungen von Beispiel 2 wurden in dem Schleifenreaktor in einer Reihe von sechs Durchläufen polymerisiert. Nach jedem Durchlauf wurden die Kühlanks gewaschen. Die Waschflüssigkeiten wurden dann zu dem Wasser gegeben, das verwendet wurde, um die Wasserphase für den neuen Durchlauf herzustellen. Das Polymerisationsprodukt der verschiedenen Durchläufe zeigte die in Tabelle 4 angegebenen Eigenschaften. Die Lagerstabilitäten wurden nach acht Wochen überprüft.

Tabelle 4 – Beispiel 2

Durchlauf	Mittlere Teilchengröße (nm)	Gipfelteilchen-größe (nm)	Verteilungsende (nm)	Lagerstabilität
1	492	449	2200	ausgezeichnet
2	338	374	900	ausgezeichnet
3	486	410	5000	ausgezeichnet
4	475	449	2500	gut
5	468	410	3000	ausgezeichnet
6	484	410	4000	ausgezeichnet
Mittelwert	457	417	2933	

[0049] Die Zubereitungen von Vergleichsbeispiel B wurden in dem Schleifenreaktor in einer Reihe von fünf Durchläufen polymerisiert. Es wurde keine gebrauchte Waschflüssigkeit aus den Kühl tanks in den Schleifenreaktor zurückgeführt. Das Polymerisationsprodukt der verschiedenen Durchläufe zeigte die in Tabelle 5 angegebenen Eigenschaften:

Tabelle 5 – Vergleichsbeispiel B

Durchlauf	Mittlere Teilchengröße (nm)	Gipfelteilchen-größe (nm)	Verteilungsende (nm)	Lagerstabilität
1	483	449	2500	ausgezeichnet
2	493	449	2500	gut
3	478	449	2500	ausgezeichnet
4	403	410	1000	ausgezeichnet
5	463	410	2500	ausgezeichnet
Mittelwert	464	433	2300	

[0050] In den Beispielen 3 bis 7 wurden aus den in Beispiel 2 erhaltenen Emulsionen Seidenfarben hoher Handelsqualität hergestellt. In Vergleichsbeispiel C wurde eine Seidenfarbe hoher Handelsqualität aus den in Vergleichsbeispiel B erhaltenen Emulsionen hergestellt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 6 angegeben:

Tabelle 6

Beispiel	Viskosität Cone & Plate®	Viskosität Rotothinner®	Glanz 60°	Glanz 85°	Opazität	Fließverhalten
3	1,15	8	44%	85%	gut	ausgezeichnet
4	1,30	12	43%	88%	gut	ausgezeichnet
5	1,20	13	43%	88%	gut	ausgezeichnet
6	1,35	12	43%	89%	gut	ausgezeichnet
7	1,30	13	44%	86%	gut	ausgezeichnet
Vergl.	1,25	12	41%	87%	gut	ausgezeichnet

[0051] Die Malfarben der Beispiele 3 bis 7 ergaben wenigstens 2% zusätzlichen 60°-Glanz und im Mittel 2,4% mehr 60°-Glanz als die Malfarbe von Vergleichsbeispiel C. In anderer Hinsicht waren die Ergebnisse nicht wesentlich beeinflusst.

Patentansprüche

1. Emulsionspolymerisationsverfahren unter Verwendung eines Reaktors mit:

- einer oder mehreren Zirkulationsschleifen mit einem oder mehreren Einlässen für Rohmaterial, einem oder mehreren Einlässen für eine wässrige Trägerflüssigkeit, in der das zu bildende Polymer unlöslich ist, und einem oder mehreren Auslässen für Polymeremulsion;
- einem oder mehreren Antriebseinrichtungen zum kontinuierlichen Zirkulierenlassen der Reaktorbefüllung innerhalb der Zirkulationsschleife;

wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- Beladen des Reaktors mit Rohmaterial einschließlich Monomeren und mit der Trägerflüssigkeit einschließlich Stabilisatoren und gegebenenfalls anderen Additiven;
- dann kontinuierliches Beschicken des Schleifenreaktors mit dem Rohmaterial und mit der Trägerflüssigkeit;
- und kontinuierliches Entnehmen eines Teils der Reaktorbefüllung aus dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit, die gleich der Geschwindigkeit der Beschickung mit der Gesamtmenge aus Rohmaterial und Trägerflüssigkeit ist;

dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerflüssigkeit ganz oder teilweise aus wässrigen Waschflüssigkeiten besteht, die Polymerteilchen umfassen und aus der Reinigung von einem oder mehreren Teilen desselben oder eines anderen Polymerisationsreaktors und/oder damit verbundener Geräte erhalten werden.

2. Emulsionspolymerisationsverfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Waschflüssigkeiten an einem Punkt zwischen dem Polymeremulsionsauslass und der Antriebseinrichtung kontinuierlich oder schubweise dem Reaktor zugeführt werden.

3. Emulsionspolymerisationsverfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Waschflüssigkeiten einem Trägerflüssigkeit-Aufbereitungstank zugeführt werden und Teil der Trägerflüssigkeit werden, die dem Reaktor während des kontinuierlichen Polymerisationsverfahrens kontinuierlich zugeführt wird.

4. Emulsionspolymerisationsverfahren gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration von Polymerteilchen in den Waschflüssigkeiten im Bereich von 0,01 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 15 Gew.-%, liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen