



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) ÚTLEGNINGSSKRIFT

Nr. 154397

(51) Int. Cl.⁴ C 08 F 14/06, 2/18

(21) Patentsøknad nr. 783912

(22) Inngitt 20.11.78

(24) Løpedag 20.11.78

(41) Alment tilgjengelig fra 22.05.79

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 02.06.86

(30) Prioritet begjært 21.11.77, USA, nr. 853527.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMANGSMÅTE VED SUSPENSJONSPOLYMERISERING AV
POLYVINYLKLORIDHOMOPOLYMERE OG -COPOLYMERE AV
VINYLKLORID OG ANDRE COMONOMERE.**

(71)(73) Søker/Patenthaver **THE B.F. GOODRICH COMPANY,
500 South Main Street,
Akron, OH 44318,
USA.**

(72) Oppfinner **DALE R. MUELENBROCK, Pasadena, TX,
JOHN R. PRIHODA, Houston, TX,
LEONARD SINGLETON, JR., Baytown, TX,
USA.**

(74) Fullmektig **Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.**

(56) Anførte publikasjoner **BRD (DE) off.skrift nr. 25 21 780 (C08F 6/24),
USA (US) patent nr. 3926927 (528-500).**

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte ved suspensjonspolymerisering av polyvinylkloridhomopolymere og -copolymere av vinylklorid og andre comonomere, ved hvilken det foretas en spesiell etterbehandling av den ved polymerisasjonen erholdte oppslemning av PVC-harpiks eller copolymer for oppnåelse av en mer effektiv fjerning av rester av vinylkloridmonomer.

Homopolymerer og copolymerer av polyvinylklorid har lenge utgjort én av de mest alment anvendte grupper termoplastiske polymerer, og et stort flertall av dem er tradisjonelt blitt fremstilt ved suspensjonspolymerisering. Ved suspensjonspolymerisering blir en intim blanding av minst én polymeriserbar monomer og minst ett oppslemningsmiddel oppslemmet i et vandig medium og underkastet egnede polymeriseringsbetingelser med hensyn til tid, temperatur og trykk. Det finnes en omfattende litteratur og tallrike patentskrifter som beskriver slike prosesser, men US patentskrifter nr. 2.833.754, 3.026.308 og 3.054.786 kan nevnes som tre typiske eksempler.

Ved slike fremgangsmåter tilføres først vannet og oppslemningsmidlet eller -midlene til reaktoren, og derefter vinylkloridmonomeren (og eventuelle comonomere) og katalysatoren(e), og reaksjonen tillates så å forløpe inntil den ønskede polymeriseringsgrad er nådd, hvilket vanligvis gir seg tilkjenne ved et trykkfall i reaktoren. På dette punkt blir det flytende medium overført til en utblåsningstank eller annen egnet forrådsbeholder for råopslemning (i det følgende kaldt "utblåsningstank"), eventuelt gassformig vinylklorid oppsamles, og væskefasen underkastes så en rekke tørketripp, hvor der fjernes vann. Til slutt tørres polymeren.

Den viktigste uønskede egenskap ved polyvinylkloridpolymerer er deres tilbøyelighet til å nedbrytes når de utsettes

for varme og/eller lys. Det er selvfølgelig velkjent at slik nedbrytning, og spesielt nedbrytning forårsaket av varme, er en funksjon ikke bare av temperaturen av og eksponeringstiden i de umiddelbare omgivelser, men også av polymerens "varmehistorikk", dvs. av den kumulative effekt av alle varmeomgivelser som den har vært utsatt for. Når således en gitt masse av polyvinylkloridpolymer selv i kort tid utsettes for moderat høy temperatur (f.eks. høyere enn ca. 93°), vil varmestabiliteten påvirkes ugunstig, selv om det ikke vil kunne spores noe påviselig tegn til nedbrytning. Dersom en slik masse derefter utsettes for ytterligere varmepåvirkninger (f.eks. ved ekstrudering eller andre formningsprosesser), vil kunststoffmassens kumulative varmehistorikk, i tillegg til de umiddelbare varmebehandlingser den da utsettes for, bestemme hvorvidt en utillatelig nedbrytning eller forringelse vil inntre.

Enkelte viktige prosesstrinn må selvfølgelig utføres til tross for denne potensielt skadelige innvirkning på polymermassens varmehistorikk. Eksempelvis må polymeren tørres og alt fritt vann fjernes. Ennskjønt de siste spor av vann vil måtte fjernes ved hjelp av varme, vil størstedelen av vannet bli fjernet ved hjelp av mekaniske hjelpemidler, vanligvis ved sentrifugering eller annen mekanisk filtrering.

Den økede forståelse for den potensielle fare som knytter seg til monomert vinylklorid (VCM) og erkjennelsen av at betydelige konsentrasjoner av uomsatt VCM fortsatt kan være tilstede i polymerpartiklene, har ført til at nye fremgangsmåter er blitt introdusert for å fremme gjenvinningen av uomsatt VCM og å minske innholdet av uomsatt VCM i de sluttbehandlede polymerpartikler. En mengde forskjellige fremgangsmåter er blitt foreslått for å oppnå dette, og mange av dem utnyttets kommersielt.

Ved én slik fremgangsmåte avdrives rester av vinylkloridmonomer fra oppslemningen av PVC-harpiks i en kolonne under anvendelse av en kombinasjon av vanndamp- og trykk/vakuumregulering. Oppslemningen fra utblåsningstanken føres til toppen av kolonnen og strømmer ned over en rekke brett til bunnen, samtidig som det nær kolonnens bunn tilsettes vanndamp, som strømmer opp gjennom oppslemningen og avdriver dens innhold av VCM.

Strømmen av VCM og vanndamp passerer gjennom kolonnens topp, vannet fraskilles ved kondensering, og den gjenvundne monomer tilbakeføres til prosessen. Den strippede PVC-oppslemning føres fra kolonnens bunn til en kjøleanordning og derefter til tørke- og sluttbehandlingssystemene.

På samme måte som tørking av harpiksen har en slik avdrivning negativ innvirkning på harpiksens varmehistorikk, men prosesstrinnet er klart nødvendig i de nuværende fremstillingsprosesser. For å redusere den negative innvirkning på varmehistorikken til et minimum er oppslemningen fra avdrivningskolonnen, som vanligvis har en temperatur i området fra $93,3^{\circ}$ til $115,6^{\circ}\text{C}$, blitt ført til en kjøleanordning, hvor den er blitt kjølt så raskt som mulig. Et eksempel på en slik kjøleanordning er en konvensjonell beholder forsynt med kjølekappe, hvor det benyttes kjølevann for hurtig å senke oppslemningens temperatur.

Det har nu overraskende vist seg at det ved en fremgangsmåte av den ovennevnte art er mulig å foreta kjølingen av den strippede PVC-oppslemning på en slik måte at det samtidig oppnås en forvarming av råopslemningen fra forrådsbeholderen, nemlig ved innbyrdes varmeveksling mellom disse to strømmer på i og for seg konvensjonell måte i en varmeveksler, til tross for tidligere dårlige erfaringer med den slags varmeveksling i forbindelse med stripping av oppslemninger av PVC-harpiks.

Det tilveiebringes således nu en fremgangsmåte ved suspensjonspolymerisering av polyvinylkloridhomopolymere og -copolymerer av vinylklorid og andre comonomere, hvor minst 75% av de monomere enheter er vinylklorid, ved hvilken en råopslemning av PVC føres fra en forrådsbeholder for råopslemning til en kolonne for avdrivning av monomert vinylklorid, hvor den strømmer ned over et antall brett mens den utsettes for en kombinasjon av dampbehandlings- og trykk/vakuumbetingelser, og ved hvilken man først fører nevnte råopslemning av PVC-harpiks til en varmevekslers kalde innløpsåpning og derefter fører råopslemningen som strømmer ut fra varmeveksleren, til avdrivningskolonnen, samtidig som strippet PVC-oppslemning som taes ut fra avdrivningskolonnen, føres til varmevekslerens varme innløpsåpning, hvorved

matestrømmen av PVC-råoppslemning til avdrivningskolonnen tjener som kjølemedium for strippet PVC-oppslemning fra avdrivningskolonnen, og strippet PVC-oppslemning fra avdrivningskolonnen tjener som forvarmningsmedium for matestrømmen.

En fremgangsmåte som omfatter disse trekk, er riktignok beskrevet i DE-off.skrift nr. 2 571 780. Selv om det i dette tyske off.skrift benyttes en varmeveksler, er det imidlertid intet i off.skriftet som tyder på at man der har løst problemene med nedbrytning som følge av varmepåvirkninger som har gjort seg så sterkt gjeldende ellers i faget. Det har derimot nu vist seg at de ovenfor omtalte vanskeligheter p.g.a. PVC-oppslemningers varmeømfintlighet kan avhjelpes ved at varmevekslingen mellom strippet PVC-oppslemning og inngående PVC-råoppslemning foretas i en spiralvarmeveksler. Den nye fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen er således særpreget ved at det som varmeveksler anvendes en spiralvarmeveksler, og at den strippede PVC-oppslemning som taes ut fra avdrivningskolonnen, splittes i en første og en andre delstrøm, at den første delstrøm føres til spiralvarmevekslerens varme innløpsåpning, mens den andre delstrøm føres til tørring og sluttbehandling, og at nevnte første delstrøm av strippet PVC-oppslemning etter å ha passert gjennom spiralvarmeveksleren resirkuleres til bunnen av avdrivningskolonnen.

En av årsakene til at det oppnås meget gode resultater ved den foreliggende fremgangsmåte, kan være at spiralvarmeveksleren, fordi den bare har én kanal for hvert medium, frembyr færre hindere for de strømmende medier enn andre typer varmevekslere, slik at ikke deler av prosessstrømmene får en lengre oppholdstid i varmeveksleren enn andre deler, men hele prosessstrømmen får omtrent samme oppholdstid i varmeveksleren. Dermed oppnåes det tilsiktede resultat, nemlig at polyvinylkloridpolymerene holdes ved forhøyet temperatur i så kort tid som mulig.

Den nye fremgangsmåte medfører betydelige besparelser som gir seg tilkjenne ved mindre tilførsel av varmeenergi (vanndamp) til avdrivningskolonnen og/eller høyere effektivitet ved fjerningen av VCM. I visse tilfeller ville dette kunne tenkes å innebære at polymeren utsettes for høye temperaturer i forlengede tidsrom, og/eller en potensielt langsommere kjølekurve for ut-

løpsstrømmen fra avdrivningskolonnen. Ganske overraskende synes imidlertid dette ikke å være tilfelle, idet det ikke synes å oppstå noen ytterligere skadelig innvirkning på polymerens varme-historikk (i tillegg til den skadevirkning som oppstår ved normal behandling i avdrivningskolonnen). Dessuten arbeider spiral-varmeveksleren overraskende effektivt når opslemning varmeveksles mot opslemning, og uten noen tilstopping av betyding.

Fig. 1, 2 og 3 illustrerer en spiralvarmeveksler som egner seg for anvendelse ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Fig. 1 er et planriss, sett ovenfra, som viser innløps-åpninger 1a og 2a og utløpsåpninger 1b og 2b.

Fig. 2 og 3 illustrer strømmingen av råopslemningen av PVC-harpiks (fra utblåsningstanken) gjennom varmevekslerens kalde side, og av den strippede opslemning av PVC-harpiks gjennom varmevekslerens varme side.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen føres bare en del av den strippede opslemning som strømmer ut fra avdrivningskolonnen, til varmeveksleren, og den avkjølte opslemning som taes ut fra varmeveksleren, resirkuleres til avdrivningskolonnens bunnseksjon, hvor den reduserer temperaturen av opslemningen som taes ut og gjør det mulig å føre størstedelen av denne strøm direkte til oppsamlingsbeholderen uten ytterligere kjøling og med en vesentlig gunstigere varmehistorikk.

Fremgangsmåten er illustrert ved hjelp av strømningsdiagrammet på fig. 4. Råopslemning av PCV-harpiks fra utblåsnings-tanken (lagertank) føres (strøm A) til en spiralvarmeveksler. Fra denne varmeveksler føres den (strøm B) til toppen av en kolonne for avdrivning av VCM. Strippet opslemning taes ut ved bunnen av avdrivningskolonnen (strøm C). Strøm A føres til varmeveksleren ved en temperatur fra $21,1^{\circ}$ til $46,1^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis ved $43,3^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$, men strøm B vil strømme ut fra varmeveksleren med en temperatur fra $65,6^{\circ}$ til $76,7^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis ved $71,1^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$. Strøm C taes ut fra bunnen av avdrivningskolonnen ved en temperatur fra $65,6^{\circ}$ til $82,2^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis ved $76,7^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$. Før den føres inn i varmeveksleren splittes strøm C i to mindre tilførselsstrømmer, nemlig en strøm C', som føres til var-

meveksleren, og en strøm C", som føres direkte til oppsamlings-tanken. Strøm D, den avkjølte strippede strøm, går ut fra varmeveksleren med en temperatur fra $32,3^{\circ}$ til $54,4^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis ved $48,9^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$. Strøm D resirkuleres til bunnen av avdrivningskolonnen. Det vil selvfølgelig være klart at strømningshastigheten av strøm C" må være større enn strømningshastigheten av den tilførte råoppslemning av PVC, strøm A (eller strøm B).

Ved at strøm D resirkuleres fra varmeveksleren til bunnen av avdrivningskolonnen, med en temperatur av ca. $48,9^{\circ}\text{C}$, tjener den til å holde temperaturen av oppslemningen, som oppsamles i kulpen i bunnen av avdrivningskolonnen, på en temperatur av ca. $87,8^{\circ}\text{C}$, hvilken temperatur er godt under de kritiske temperaturer, på ca. $93,3^{\circ}\text{C}$, hvor varnehistorikken blir ugunstig påvirket. Ennskjønt det kan gjøres bruk av omrøring, har det vist seg fordelaktig å plassere innløpet for tilsetning av den resirkulerte strøm D til avdrivningskolonnen på et punkt under utløpet for strøm C (eller iallfall under overflaten av den kulp av PVC-oppslemning som samler seg i bunnen av kolonnen), slik at strøm D tilsettes til oppslemningen som ansamles i kulpen i bunnen av avdrivningskolonnen, og selv sørger for omrøring og dermed bedret blanding og avkjøling.

Eksempel

En vandig råoppslemning av PVC (30 % faststoffinnhold; spesifikk vekt 1,1) av temperatur $43,3^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ble tilført med en midlere hastighet av $17,5 \text{ m}^3/\text{h}$ (strøm A på fig. 5) fra en utblåsingstank til det kalde inntak (innløpsåpning 1a på fig. 1) av en horisontal spiralvarmeveksler (American Heat Reclaiming Corp.; type 1-H; kjøleflate $22,3 \text{ m}^2$, minste kanalhøyde 12,7 mm). Råoppslemningen strømmet ut fra utløpsåpningen 1b med en temperatur av $71,1^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$ og ble ført (strøm B på fig. 5) til toppen av en avdrivningskolonne for VCM.

Strippet oppslemning ble tatt ut i bunnen av avdrivningskolonnen med en midlere hastighet av $29,5 \text{ m}^3/\text{h}$ ved en temperatur av $90,6^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$ og ført til en ventilanordning, hvor den ble splittet i to delstrømmer, nemlig i en strøm C', som ble ført til varmeveksleren, og en strøm C", som ble ført med en midlere strømningshastighet av $19,1 \text{ m}^3/\text{h}$ direkte til en oppsamlings-

anordning, fra hvilken den ble ført til tørking og sluttbehandling på konvensjonell måte. Strøm C' ble tilført med en midlere hastighet av $10,4 \text{ m}^3/\text{h}$ til varmevekslerens varme inntak 2a. Den avkjølte, strippede oppslemning strømmet ut av varmeveksleren gjennom utløpsåpning 2b med en midlere strømningshastighet av $10,4 \text{ m}^3/\text{h}$ og en temperatur av $48,9^\circ \pm 3^\circ\text{C}$ og ble resirkulert (strøm D) til bunnen av avdrivningskolonnen, hvor den ble tillatt å blande seg med den i bunnen av kolonnen oppsamlede strippede oppslemning, hvorved sistnevnte ble avkjølt fra en tidligere midlere temperatur av ca. 110°C (idet den forlot det nederste brett i avdrivningskolonnen), til en temperatur av ca. $90,6^\circ\text{C}$, altså under oppsamlingen i kulpen i bunnen av avdrivningskolonnen forut for den uttagning fra kolonnen som strøm C.

Innenfor rammen av det ovenstående eksempel vil strømningshastigheten av strøm A og strøm B kunne variere fra en så lav verdi som $8,2 \text{ m}^3/\text{h}$ til en så høy verdi som $22,7 \text{ m}^3/\text{h}$, mens strømningshastigheten av strøm C kan variere fra 15,9 til $31,8 \text{ m}^3/\text{h}$. Dette representerer de foretrukne områder for strømningshastighetene, men også enda større variasjoner i strømningsmengdene vil kunne benyttes, ennskjønt det da kan bli nødvendig med en spiralvarmeveksler som har mindre (eller større) kjøleflate. Likeledes kan det benyttes spiralvarmevekslere med kanalhøyder så små som 2,54 mm.

Til tross for at det i det ovenstående har vært tale om å tilføre strøm B på "toppen" av avdrivningskolonnen, kan man i mange tilfelle, hvor mengden av gjenværende VCM er liten, tilføre strøm D til avdrivningskolonnen på et punkt bare halvveis opp til toppen, eller enda lavere. Forøvrig, når det i det foregående har vært tale om å ta strøm C ut fra bunnen av kolonnen (og/eller å resirkulere strøm D til bunnen av kolonnen), menes det egentlig kolonnens nedre del, som altså omfatter partier av kolonnen som ligger høyere enn selve bunnen.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved suspensjonspolymerisering av polyvinylkloridhomopolymere og -copolymere av vinylklorid og andre comonomere, hvor minst 75% av de monomere enheter er vinylklorid, ved hvilken en råoppslemning av PVC føres fra en forrådsbeholder for råoppslemning til en kolonne for avdrivning av monomert vinylklorid, hvor den strømmes ned over et antall brett mens den utsettes for en kombinasjon av dampbehandlings- og trykk/vakuumbetingelser, og ved hvilken man først fører nevnte råoppslemning av PVC-harpiks til en varmevekslers kalde innløpsåpning og derefter fører råoppslemningen som strømmes ut fra varmeveksleren, til avdrivningskolonnen, samtidig som strippet PVC-oppslemning som taes ut fra avdrivningskolonnen, føres til varmevekslerens varme innløpsåpning, hvorved matestrømmen av PVC-råoppslemning til avdrivningskolonnen tjener som kjølemedium for strippet PVC-oppslemning fra avdrivningskolonnen, og strippet PVC-oppslemning fra avdrivningskolonnen tjener som forvarmningsmedium for matestrømmen,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det som varmeveksler anvendes en spiralvarmeveksler, og at den strippede PVC-oppslemning som taes ut fra avdrivningskolonnen, splittes i en første og en andre delstrøm, at den første delstrøm føres til spiralvarmevekslerens varme innløpsåpning, mens den andre delstrøm føres til tørring og sluttbehandling, og at nevnte første delstrøm av strippet PVC-oppslemning etter å ha passert gjennom spiralvarmeveksleren resirkuleres til bunnen av avdrivningskolonnen.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den resirkulerte strøm fra spiralvarmeveksleren til bunnen av avdrivningskolonnen føres inn i avdrivningskolonnen på et punkt under væskens overflate.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det benyttes en spiralvarmeveksler med en kanalhøyde på minst 2,54 mm, fortrinnsvis med en midlere kanalhøyde på ca. 12,7 mm.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at råoppslemningen av PVC
tilføres spiralvarmeveksleren ved en temperatur fra $21,1^{\circ}$
til $46,1^{\circ}\text{C}$ og taes ut fra spiralvarmeveksleren med en tempera-
tur fra $65,6^{\circ}$ til $76,7^{\circ}\text{C}$, og ved at den første delstrøm av den
strippede PVC-oppslemning føres til spiralvarmeveksleren med en
temperatur fra $65,6^{\circ}$ til $82,2^{\circ}\text{C}$ og taes ut fra spiralvarmeveks-
leren med en temperatur fra $32,2^{\circ}$ til $54,4^{\circ}\text{C}$.

154397

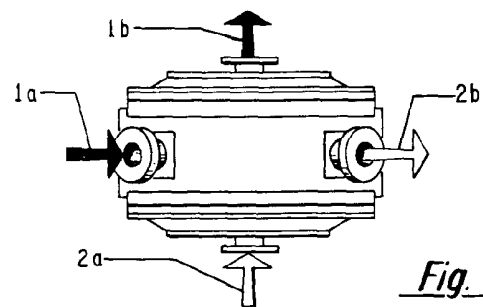


Fig. 1

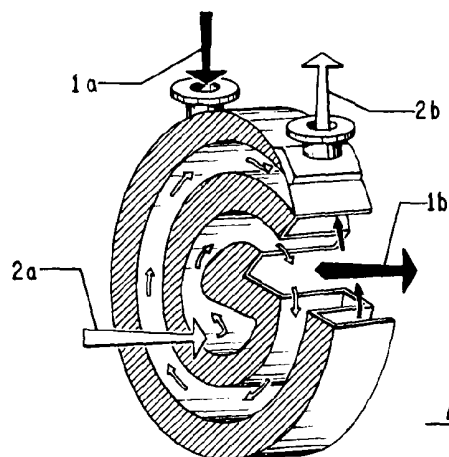


Fig. 2

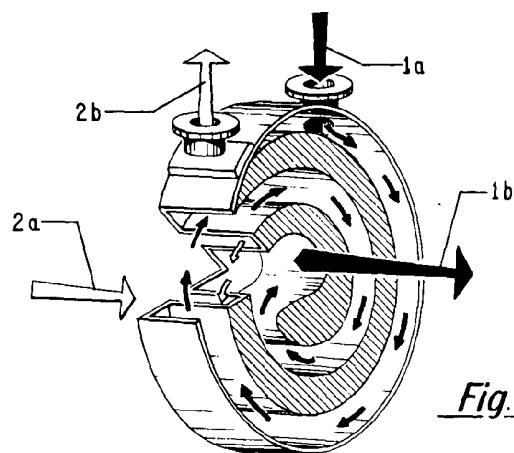


Fig. 3

154397

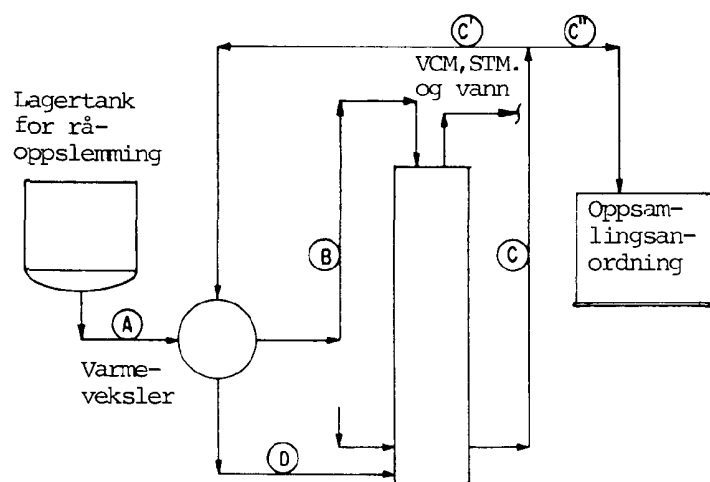


Fig. 4