



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: B 01 F

13/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENT SCHRIFT A5

11

622 961

21 Gesuchsnummer: 7874/77

22 Anmeldungsdatum: 27.06.1977

30 Priorität(en): 29.06.1976 AT 4764/76

24 Patent erteilt: 15.05.1981

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.05.1981

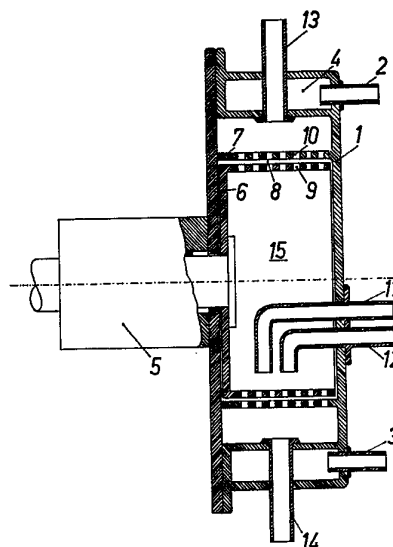
73 Inhaber:
ISOVOLTA Oesterreichische Isolierstoffwerke
Aktiengesellschaft, Wiener Neudorf (AT)

72 Erfinder:
Dr. Otto Szabolcs, Wien (AT)
Hans Schüller, Wien (AT)

74 Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

54 Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polymeren nach der Zweiphasengrenzflächenmethode.

57 Schwer mischbare, hochviskose Reaktanden sollen möglichst schnell und innig durch Vervielfältigung der Grenzflächen zwischen ihnen gemischt werden. Die Reaktanden gelangen flüssig durch die Leitungen (11, 12) in die Vorkammer (15) und auf den Mantel des mit hoher Drehzahl rotierenden Rotors (6), werden dann in den Durchbrüchen (9) des Rotors (6) in Einzelströme aufgeteilt hoch beschleunigt, in der spaltförmigen Mischkammer (8) wiedervereinigt, in den Durchbrüchen (10) des Stators wiederum in Einzelströme aufgeteilt und tangential völlig abgebremst. Die unter dem Einfluss der Zentrifugalkraft aus den Statordurchbrüchen (10) austretenden Einzelströme der Reaktanden fließen wiederum zusammen und verlassen die Einrichtung durch die Anschlussrohre (13, 14) gemischt. Die Reaktion findet mindestens teilweise in der Einrichtung statt. Für Kühl- oder Heizmittel zum Steuern der Reaktion ist eine Gehäuseringkammer (4) vorgesehen.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Polymeren nach der Zweiphasengrenzflächenmethode, bei der zur Durchführung der Polymerisation ein inniges Gemenge zweier miteinander nicht mischbarer, flüssiger Phasen hergestellt wird, von denen jede mindestens einen Reaktanten enthält, dadurch gekennzeichnet, dass

die beiden flüssigen Phasen in einem vorgegebenen Mengenverhältnis zueinander miteinander vermengt werden;

dass das so erhaltene Gemenge durch eine oder mehrere hintereinandergeschaltete Mischstufen geführt wird, wobei in jeder Mischstufe das Gemenge in mehrere Teilströmungen aufgeteilt wird;

dass die Teilströmungen samt ihren Strömungsbegrenzungen (9) quer zu ihren Hauptströmungsrichtungen Bewegungen mit mittleren Geschwindigkeiten von grösser als 5 m/s ausführen und

dass die Teilströmungen in einer mit zumindest einem Ausgangskanal (10) versehenen Mischkammer (8) münden, in der die kinetische Energie des Gemenges herabgesetzt wird, wobei das Gemenge in der Mischkammer (8) zumindest nahezu periodisch verändernden Strömungsverhältnissen ausgesetzt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mittleren Geschwindigkeiten der quer zu ihrer Hauptströmungsrichtung erfolgenden Bewegungen der Teilströmungen samt ihren Begrenzungen grösser als 10 m/s sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilströmungen in eine ringförmige Mischkammer (8) münden, wobei sie sich mit ihren Begrenzungen längs einer kreisförmigen Bahn entlang des Mischkammer-Umfanges bewegen.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine spaltförmige Mischkammer (8) verwendet wird, die jeweils in Richtung der betreffenden Teilströmungs-Haupttrichtung eine mittlere Breite von weniger als 10 mm aufweist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass während der Bewegung der Teilströmungen samt ihren Begrenzungen (9), die Teilströmungen samt ihren Begrenzungen an der Mischkammer jeweils in ihrer Projektion parallel zur betreffenden Teilströmungs-Haupttrichtung mit der Einmündungs-Öffnung des Mischkammer-Ausgangskanals (10) periodisch zumindest zum Teil zur Deckung gebracht werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäss Oberbegriff des Anspruchs 1.

Bei einem Verfahren dieses Typs wird im allgemeinen durch eine Vergrösserung der wirksamen Zweiphasen-Grenzfläche die Geschwindigkeit des Polymerisationsprozesses und die Ausbeute der Synthese an hochmolekularen Polymeren erhöht. Zur Erreichung einer möglichst grossen Zweiphasen-Grenzfläche wird vorteilhaft eine feine Dispersion der einen Phase in der anderen Phase erzeugt. Die Herstellung solcher Dispersionen, die meist durch den Zusatz von sogenannten Emulgatoren begünstigt wird, erfolgt üblicherweise diskontinuierlich in Rührkesseln oder auch kontinuierlich in hintereinandergeschalteten Rührkesselskaskaden.

Bei allen bekannten Verfahren dieser Art ist zur Herstellung von Dispersionen aus den beiden miteinander vermengten flüssigen Phasen eine nicht unbeträchtliche Zeit erforderlich, während der die beiden Phasen miteinander in Kontakt stehen und dabei bereits eine Polymerisation stattfindet, obwohl die optimalen Bedingungen hierfür noch nicht erreicht sind.

Bei vielen Arten von Synthesen von hochmolekularen Polymeren sind bestimmte Nebenreaktionen nur schwer gänzlich zu unterdrücken. Eine Voraussetzung für eine brauchbare Synthese ist es dabei allerdings, dass diese Nebenreaktionen wesentlich langsamer verlaufen als die gewünschte Polymerisationsreaktion. Zur Erreichung einer hohen Ausbeute an hochmolekularen Polymeren ist es daher günstig, die Synthese möglichst rasch und unter optimalen Bedingungen ablaufen zu lassen.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens der eingangs genannten Art, das die Nachteile bekannter Ausführungen vermeidet, wobei insbesondere angestrebt wird, dass nach dem Vermengen der beiden flüssigen Phasen im Reaktionsraum der optimale Zustand einer feinen Dispersion einer Phase in der anderen Phase sehr rasch erreicht wird. Diese Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 definierten Massnahmen gelöst.

Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 5 umschrieben.

Das Verfahren lässt sich vorteilhaft kontinuierlich durchführen.

Die Erfindung wird nachstehend rein beispielsweise anhand der Figur und vier Synthesebeispielen näher erläutert.

Die Figur zeigt teilweise im Schnitt in schematischer Darstellung einen zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens geeigneten Reaktor.

Im zylindrischen Gehäuse 1 des Reaktors, der einen mit Flüssigkeitseinlass bzw. -auslass 2,3 versehenen Doppelmantel 4 aufweist, ist in einer Lagerung 5 ein einseitig offener hohlzylindrischer Rotor 6 drehbar gelagert. Ferner ist im Gehäuse 1 ein hohlzylindrischer Stator 7 angeordnet, der den Rotor 6 umfasst und mit diesem einen schmalen ringförmigen Spalt 8 einer Breite von etwa 1 mm einschliesst.

Rotor 6 und Stator 7 weisen an ihrer Mantelfläche in mehreren Reihen längs des Rotor- bzw. Statorumfanges gleichmässig verteilte Durchbrüche 9 bzw. 10 auf, so dass jeder Durchbruch 9 bei bestimmten Stellungen des Rotors mit Durchbrüchen 10 des Stators 7 zur Deckung gebracht werden kann. Bei dem benutzten Versuchsreaktor waren längs des Rotor- bzw. Statorumfanges in einer Reihe hintereinander jeweils 60 Durchbrüche angeordnet.

An der Stirnseite des Reaktor-Gehäuses 1 sind zwei Anschlussrohre 11, 12 vorgesehen, deren offene Mündungsstutzen in der Nähe der Innenwandung des Rotors 6 enden.

Schliesslich weist das Reaktorgehäuse an seinem Mantel – vorzugsweise an zueinander diametral gelegenen Stellen – weitere Anschlussrohre 13 bzw. 14 auf.

Zur Durchführung des Verfahrens wird der Rotor 6 z. B. mit Hilfe einer Pressluftturbine mit einer Tourenzahl von z. B. 20 000 U./min angetrieben und die beiden, die Reaktanten enthaltenden flüssigen Phasen über die zwei Anschlussrohre 11 bzw. 12 mit Hilfe von Dosierpumpen in einem vorgegebenen Mengenverhältnis zueinander kontinuierlich der Reaktor-Vorkammer 15, die durch den Innenraum des hohlzylindrischen Rotors 6 gebildet wird, zugeführt. Durch die Scherwirkung der sich bewegenden Rotorinnenwand wird das Zweiphasen-Flüssigkeitsgemenge in der Vorkammer 15 in Rotation versetzt, wobei, verstärkt durch die Rührwirkung der in die Vorkammer 15 hineinragenden Anschlussrohre 11, 12, bereits eine gute Vermengung der beiden Phasen eintritt. Das in der Vorkammer 15 gebildete Gemenge tritt nun – unterstützt durch die Wirkung auftretender Fliehkräfte – durch die Durchbrüche 9 in Form von Teilströmungen in den durch Rotor 6 und Stator 7 begrenzten Spalt 8 ein, wo sie einem Mischprozess unterworfen werden, so dass eine feine Dispersion der einen Phase in der anderen Phase entsteht, die nun durch die Durchbrüche 10 des Stators 7 in den ringförmigen Raum zwischen Stator 7 und Gehäusemantel 4 eintritt. Von

hier wird das Gemenge nun über das Anschlussrohr 14 abgeführt.

Zu seiner Reinigung kann der Reaktor mit einem Lösungsmittel über die Anschlussrohre 13 und 14 durchgespült werden.

Zum Verständnis des bei der Herstellung der Dispersion wirksamen Mechanismus sei folgendes angeführt:

Die bei einigen erfolgreichen Syntheseversuchen sich aus dem Volumen des Spaltes 8 sowie dem Durchsatz des Gemenges durch den Reaktor ergebende mittlere Gemenge-Verweilzeit im Spalt 8 lag im Bereich von 0,5 bis 2 Sekunden.

Das Gemenge wird durch die gemeinsame Wirkung von Rotor und Stator innerhalb einer sehr kurzen Zeit auf eine relativ hohe Geschwindigkeit beschleunigt und danach wieder abgebremst, wobei es innerhalb des schmalen Spaltes 8 zu einer turbulenten Strömung mit erzwungenermaßen sehr kleinen Wirbelbereichen kommt. Zum Beispiel ergibt sich bei einem Rotorumfang von 30 cm und einer Tourenzahl von 20 000 U./min eine Rotorumfangsgeschwindigkeit von 100 m/s, auf die das Gemenge bei seinem Durchtritt durch die Rotordurchbrüche 9 beschleunigt wird, wonach das Gemenge dann während seines Durchganges durch den Spalt 8 verzögert wird und schliesslich nach dem Durchgang durch die Statordurchbrüche 10 zumindest auf eine im Verhältnis zur Rotorumfangsgeschwindigkeit sehr kleine Umfangsgeschwindigkeit zurückgebracht wird. Bei einer mittleren Verweilzeit des Gemenges im Spalt 8 von z. B. einer Sekunde können die dabei auftretenden negativen Beschleunigungen ein Mehrfaches der Erdbeschleunigung betragen.

Während der Abbremsung des Flüssigkeitsgemisches im Spalt 8 ist die Strömung des Gemenges einer rasch wechselnden Änderung der Strömungsverhältnisse ausgesetzt. Wenn man nämlich z. B. bei einer Rotorumfangsgeschwindigkeit von 100 m/s als mittlere Umfangsgeschwindigkeit des Gemenges im Spalt 50 m/s annimmt, erleidet ein sich mit dieser Geschwindigkeit bewegendes Gemengegebiet durch die sich relativ zu ihm bewegenden Durchbrüche 9 oder 10 im Rotor 6 bzw. Stator 7 bei der angenommenen Rotortourenzahl von 20 000 U./min eine periodische Änderung der Strömungsverhältnisse mit einer Frequenz von 10 kHz.

In dem in den Zustand einer feinen Dispersion der einen Phase in der anderen Phase gebrachten Gemenge vollzieht sich nun die Polymerisationsreaktion, die in vielen Fällen bereits innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen ist. Die vom Zeitpunkt der Herstellung der Dispersion bis zum Reaktionsende gemessene Hauptreaktionszeit kann in den Fällen, in denen das Reaktionsende durch einen Farbumschlag des Reaktionsgemenges zu erkennen ist, besonders einfach bestimmt werden.

Um das Reaktionsgemenge im Reaktor auf einer vorgegebenen Temperatur zu halten, wird über den Flüssigkeitseinlass bzw. -auslass 2, 3 durch den Doppelmantel des Reaktorgefäßes eine Kühl- bzw. Heizflüssigkeit geleitet.

Aus dem auf die beschriebene Weise erhaltenen Polymere-Lösungsmittelgemenge wird nun das Polymere wie üblich, z. B. mittels einer Zentrifuge, abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Das verbleibende Lösungsmittelgemisch wird einer Rückgewinnungsanlage zugeführt.

Jedem Synthesebeispiel folgt ein nicht erfindungsgemässes Vergleichsbeispiel (Kennbuchstabe b), bei dem jeweils dasselbe Polymere nach einem üblichen Verfahren hergestellt wurde. An den erhaltenen Polymeren wurde stets der erzielte Polymerisationsgrad ermittelt. Mit dem erfindungsgemässen Verfahren konnten stets wesentlich höhere Polymerisationsgrade erzielt werden als mit üblichen Verfahren.

Der Polymerisationsgrad der gewonnenen Polymeren wurde durch die «Inherent Viscosity» (IV) bestimmt.

Diese ist gegeben durch die Beziehung

$$IV = \frac{1 \ln \eta_{\text{rel}}}{C},$$

- 5 wobei η_{rel} die relative Viskosität und C die Polymerkonzentration im Lösungsmittel bei der Viskositätsmessung bedeuten.

Bei den bei 30° C durchgeführten Viskositätsmessungen wurde m-Kresol als Lösungsmittel verwendet und eine Polymerkonzentration von 0,5 g/100 ml Lösungsmittel eingehalten.

10

Beispiel 1a

Komponente A:

318 g (1 Mol) Phenolphthalein, 80 g (2 Mole) NaOH, 5,5 l Wasser.

- 15 Komponente B:

203 g (1 Mol) iso-Phthaloyldichlorid, 0,5 l 1,2-Dichloräthan.

- 20 Diese Komponenten A und B wurden mittels zugehöriger Dosierpumpen im Mengenverhältnis 11 : 1 über die Anschlussrohre 11 und 12 kontinuierlich dem anhand der Figur beschriebenen Reaktor zugeführt, wobei der Reaktorrotor 6 mit einer Tourenzahl von 20 000 U./min angetrieben wurde. Das Gemenge, das wegen seiner alkalischen Phenolkomponente A eine rötliche Färbung hat, wird bei Beendigung des Polymerisationsprozesses farblos. Die Förderleistung der Dosierpumpen wird nun so gesteuert, dass das aus dem Anschlussrohr 14 austretende Reaktionsgemisch farblos ist. Dabei wurde das Gemischvolumen (Volumen der Komponenten A und B), das etwa 6 l betrug, in 5 Minuten durch den Reaktor geführt.
- 25 Dabei ergibt sich bei den vorliegenden Reaktorvolumen von etwa 100 ml eine Verweilzeit des Gemenges im Reaktor von ca. 5 Sekunden.

- 30 Das gebildete Polymere wurde nun durch Zentrifugieren abgetrennt, chloridfrei gewaschen und im Vakuum getrocknet.
- 35 Das organische Lösungsmittel wurde durch einfaches Abscheiden zurückgewonnen.

Die Ausbeute der Synthese an Polymeren betrug 98%. Die gemessene IV = 0,71.

40

Beispiel 1b

(nicht erfindungsgemäss)

Die im Beispiel 1a angeführten Komponenten A und B wurden in einem 10-Liter-Kolben mit Propellerrührer bei 1500 U./min zur Reaktion gebracht.

- 45 Die Reaktionszeit betrug 40 Minuten, die Aufarbeitung des Reaktionsgemenges erfolgte wie unter 1a.

Bei 93%iger Ausbeute betrug die IV = 0,25.

Beispiel 2a

- 50 Komponente A:

318 g (1 Mol) Phenolphthalein, 80 g (2 Mole) NaOH, 5,5 l Wasser.

Komponente B:

- 55 203 g (1 Mol) iso-Phthaloyldichlorid, 0,5 l 1,2-Dichloräthan.

Die Reaktion wurde unter gleichen Bedingungen wie beim Beispiel 1a durchgeführt, nur die Rotordrehzahl wurde auf 40 000 U./min erhöht. Die Verweilzeit des Gemenges im Reaktor betrug bei entsprechend erhöhtem Durchsatz 3 Sekunden. Bei 99%iger Ausbeute war die IV = 0,90.

60

Beispiel 2b

(nicht erfindungsgemäss)

Die im Beispiel 2a angeführten Komponenten A und B wurden in einem 10-Liter-Kolben mit Propellerrührer bei 3000 U./min zur Reaktion gebracht, wobei die Reaktionszeit 30 Minuten betrug.

Bei 95%iger Ausbeute wurde die IV = 0,39 gemessen.

Beispiel 3a

Komponente A:

318 g (1 Mol) Phenolphthalein, 80 g (2 Mole) NaOH, 15 g (0,1 Mol) Tetraäthyl-Ammonium-Hydroxyd (Katalysator), 5,5 l Wasser.

Komponente B:

203 g (1 Mol) iso-Phthaloyldichlorid, 0,5 l 1,2-Dichlor-äthan.

Die Reaktion wurde unter gleichen Bedingungen wie beim Beispiel 2a durchgeführt, d.h. mit einer Verweilzeit im Reaktor von 3 Sekunden.

Bei 99%iger Ausbeute betrug die IV = 0,92.

Beispiel 3b

(nicht erfindungsgemäss)

Die im Beispiel 3a angeführten Komponenten A und B wurden in einem 10-Liter-Kolben mit Propellerrührer bei 3000 U./min zur Reaktion gebracht, wobei die Reaktionszeit 20 Minuten betrug.

Bei 97%iger Ausbeute war die IV = 0,48.

Beispiel 4a

Komponente A:

318 g (1 Mol) Phenolphthalein, 80 g (2 Mole) NaOH, 15 g (0,1 Mol) Tetraäthyl-Ammonium-Hydroxyd (Katalysator), 5,5 g (1 g/l) nichtionogener Emulgator, 5,5 l Wasser.

Komponente B:

203 g (1 Mol) iso-Phthaloyldichlorid, 0,5 l 1,2-Dichlor-äthan.

Die Reaktion wurde unter den gleichen Bedingungen wie beim Beispiel 3a durchgeführt, und zwar mit einer Verweilzeit im Reaktor von 3 Sekunden.

Bei 99%iger Ausbeute betrug die IV = 0,91.

Beispiel 4b

(nicht erfindungsgemäss)

Die im Beispiel 4a angeführten Komponenten A und B wurden in einem 10-Liter-Kolben mit Propellerrührer bei 3000 U./min zur Reaktion gebracht, wobei die Reaktionszeit 10 Minuten betrug.

Bei 98%iger Ausbeute war die IV = 0,52.

