



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

209 837

Int.Cl.³

3(51)

C 08 F

2/00

C 08 F

2/22

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 2433 371

(22) 17.09.82

(44) 23.05.84

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA; SCHKOPAU, DD

(72) KAKUSCHKE, ROLF, DIPL.-CHEM.; SCHMUTZLER, KLAUS, DR. DIPL.-PHYS.;
POEGE, WOLFGANG, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR EINSTELLUNG GEZIELTER TEILCHENGRÖSSENVERTEILUNGEN BEI
KONTINUIERLICHER EMULSIONSPOLYMERISATION

(57) Das Verfahren gestattet die Nutzung der Vorteile kontinuierlicher Prozesse, wobei jedoch die Nachteile hinsichtlich der Einstellung gezielter Teilchengrößen beseitigt sind. Der Prozeßablauf ist bei diesem Verfahren so gestaltet, daß dem Reaktionsgefäß oder den in Reihe geschalteten Reaktionsgefäßen, in dem oder in denen kontinuierlich der Hauptpolymerisationsprozeß abläuft, zwei oder mehrere parallelgeschaltete Reaktionsgefäße vorgeschaltet werden, in denen kontinuierlich die Polymerisation gestartet und bis zum Abschluß der Teilchenbildungsphase geführt wird. Die gezielte Einstellung der Teilchengrößenverteilungen für die Finaldispersion erfolgt dabei bereits durch geeignete Rezepturgestaltungen und Reaktionsführungen in den dem Hauptpolymerisationsprozeß vorgeschalteten Reaktionsgefäßen. Das Verfahren kann besonders vorteilhaft in den Fällen angewendet werden, wo Polymerdispersionen mit spezifischen Gebrauchswerten, die aus den gezielt eingestellten Teilchengrößenverteilungen resultieren, kontinuierlich hergestellt werden sollen.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Einstellung gezielter Teilchengrößenverteilungen bei kontinuierlicher Emulsionspolymerisation

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Einstellung gezielter Teilchengrößenverteilungen bei kontinuierlicher Emulsionspolymerisation, welches besonders vorteilhaft bei der kontinuierlichen Herstellung von Polymerdispersionen mit spezifischen Gebrauchswerten, die aus den gezielt eingestellten Teilchengrößenverteilungen resultieren, angewendet werden kann.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekanntlich erfolgt die Herstellung von Polymerdispersionen bei Emulsionspolymerisationsprozessen in der Technik sowohl über diskontinuierliche als auch über kontinuierliche Verfahren, wobei der Zulauf von Dispersionsmittel, Monomeren, Emulgator und Initiator (teilweise Regler und weitere Zusätze) sowie der Austrag der Finaldispersionen diskontinuierlich bzw. kontinuierlich vorgenommen wird.

Neben diesen Verfahren sind auch sogenannte Zulaufverfahren bekannt, bei denen das Dispersionsmittel, der Emulgator und der Initiator vorgelegt und das Monomere entweder vollständig oder teilweise erst während der Polymerisation zugesetzt wird.

Allgemein zeichnen sich die diskontinuierlichen Verfahren sowie die Zulaufverfahren dadurch aus, daß angestrebte Teilchengrößen, besonders kleinere Teilchen mit nicht zu breiten Teilchengrößenverteilungen, hier sicherer und weniger aufwendig hergestellt werden können als bei kontinuierlichen Verfahren, bei denen häufig unerwünschte kleinste Teilchen sowie zu große Teilchen den Gebrauchswert der Finaldispersion negativ beeinflussen (DE-OS 2 160 381).

Aus der Sicht der Herstellung von Polymerdispersionen mit gezielt eingestellten Teilchengrößenverteilungen ist deswegen den diskontinuierlichen Verfahren oder den Zulaufverfahren der Vorzug zu geben.

Aus ökonomischer Sicht bieten dagegen besonders bei größeren Produktionseinheiten die kontinuierlichen Verfahren bedeutende Vorteile, da nur bei diesen Verfahren die beträchtlichen Totzeiten für Reinigen, Füllen, Aufheizen, Abkühlen, Abdrücken usw. entscheidend reduziert werden können (DE-OS 1900 112, DE-OS 25 55 142). Außerdem lassen sich bei diesen Verfahren neben der besseren Nutzung der Reaktionswärmen automatisierte Qualitätskontrollen sowie Prozeßsteuerungen wesentlich effektiver einsetzen. Allerdings weisen diese Verfahren den Nachteil auf, daß eine gezielte Variation der Teilchengrößenverteilung nicht möglich ist.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, durch eine einfache und ökonomische Verfahrensweise gezielte Teilchengrößenverteilungen bei kontinuierlichen Emulsionspolymerisationsprozessen herzustellen, wobei die Vorteile kontinuierlicher Prozesse voll genutzt, die Nachteile jedoch hinsichtlich der Einstellung gezielter Teilchengrößenverteilungen beseitigt sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Einstellung gezielter Teilchengrößenverteilung bei kontinuierlicher Emulsionspolymerisation mit Hilfe von geeigneten Verfahrensschritten so zu entwickeln, daß die Finaldispersionen hinsichtlich der Verteilungsbreiten der Teilchen, ihrer Modalitäten sowie der Lage der Verteilungsmaxima vorgegebenen Werten entsprechen.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Polymerisation in zwei oder mehreren parallelgeschalteten Reaktionsgefäßen, die dem/den Polymerisationsgefäß/-gefäßen vorgeschaltet wird/werden, kontinuierlich gestartet und bis zum Abschluß der Teilchenbildungsphase geführt wird.

Durch die Anwendung dieses Verfahrens gelingt es überraschend, in einfacher Weise gut reproduzierbar die Teilchengrößenverteilungen der Finaldispersionen gezielt in weiten Grenzen zu steuern, wobei die Steuerung zur gezielten Einstellung der Teilchengrößenverteilungen bereits durch geeignete Verfahrensgestaltungen und Reaktionsführungen in den dem Hauptpolymerisationsprozeß vorgeschalteten Reaktionsgefäßen erfolgt.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens resultieren aus der räumlichen Trennung von Teilchenbildungs- und Teilchenwachstumsprozessen. Es zeigt sich nämlich, daß in dem Reaktionsgefäß oder in den Reaktionsgefäßen, in dem oder in denen der Hauptpolymerisationsprozeß abläuft, die Teilchenzahlen während der Hauptpolymerisation konstant bleiben, wenn Teilchenaggregationen durch zureichende Teilchenstabilitäten verhindert und weitere Teilchenneubildungen durch eventuelle nachträgliche Zusätze von Tensiden

oder Schutzkolloiden nicht angeregt werden.

Da sich diese Bedingungen ohne Schwierigkeiten erfüllen lassen, kann der Hauptpolymerisationsprozeß stets so geführt werden, daß hier nur noch Teilchenwachstumsprozesse stattfinden. Für einen konkreten Hauptpolymerisationsprozeß mit vorgegebenem Umsatz ist deswegen die Teilchengrößenverteilung der Finaldispersion nur noch eine Funktion der Teilchengrößenverteilung, mit der der Hauptpolymerisationsprozeß gespeist wird.

Die Teilchengrößenverteilung, mit der der Hauptpolymerisationsprozeß gespeist wird, ergibt sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren aus der Superposition aller Teilchen, die in den parallelgeschalteten und dem Hauptpolymerisationsprozeß vorgeschalteten Reaktionsgefäßen gebildet werden. Da sich die Bildung dieser Teilchen, das heißt ihre Größe und ihre spezifische Anzahl, in den einzelnen vorgeschalteten Reaktionsgefäßen durch die Rezepturgestaltung (z. B. Art und Konzentration von Emulgator und Initiator sowie Monomerkonzentration) und durch die Prozeßführung (z. B. Temperatur und Rührgeschwindigkeit) gut reproduzierbar und in weiten Grenzen gezielt steuern läßt, kann praktisch der Hauptpolymerisationsprozeß mit solchen Teilchengrößenverteilungen gespeist werden, daß die Teilchengrößenverteilungen der Finaldispersion hinsichtlich der Verteilungsbreiten, ihrer Modalitäten sowie Lage der Verteilungsmaxima vorgegebenen Werten entsprechen. Die gezielte Einstellung der Teilchengrößenverteilung ist von wesentlicher Bedeutung für die Applikationseigenschaften der hergestellten Dispersionen, z. B. für Anstrichstoffe und Klebstoffe, insbesondere bezüglich rheologischem Verhalten, Filmbildung und Haftung auf saugfähigen Substraten.

Als Reaktionsgefäße, die parallel geschaltet dem Hauptpolymerisationsgefäß vorgeschaltet werden, eignen sich besonders Rohr- oder Zellarreaktoren sowie Rührkessel mit geringen Verweilzeiten.

Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber bekannten Lösungen, die bei kontinuierlicher Emulsionspolymerisation Möglichkeiten zur Einstellung der Teilchengröße und ihrer Verteilung beschreiben (DE-OS 2 160 381, DE-OS 1 802 089) liegt in folgenden Punkten:

- Das beschriebene Verfahren bietet die Möglichkeit, nicht nur die Verteilungsbreite und die Lage des Maximums der Teilchengröße einzustellen, sondern auch die Modalität der Verteilung gezielt vorzugeben, die für bestimmte anwendungstechnische Eigenschaften (Fließverhalten, Untergrundhaftung) von wesentlicher Bedeutung ist.
- Das Verfahren ist beliebig anwendbar zur Herstellung sowohl von tensid- als auch schutzkolloidstabilisierten Dispersionen im Rahmen eines kontinuierlichen Polymerisationsprozesses mit minimalem Anfall an Übergangsprodukten minderer Qualität bei Typenumstellung.

Ausführungsbeispiel

Hergestellt werden soll über einen kontinuierlichen Emulsionspolymerisationsprozeß eine Polyvinylazetatdispersion mit einem Polymeranteil von 50 % und einer bimodalen Teilchengrößenverteilung, wobei bei gleicher Teilchenhäufigkeit die Maxima der Teilchengrößenverteilung bei 200 nm und 350 nm liegen sollen.

Dem Hauptpolymerisationsprozeß, der in zwei hintereinander geschalteten Reaktionsgefäßen abläuft, werden hierbei zwei parallelgeschaltete Reaktionsgefäße (Reaktionsgefäß I und Reaktionsgefäß II) vorgeschaltet.

Mit den Bedingungen:

Reaktionsgefäß I

Polymerisationstemperatur	$T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$
mittleres Schergefälle	$= 90 \text{ s}^{-1}$
Initiatorkonzentration ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	$c_i = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Emulgatorkonzentration $c_s = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$
 (Sulfobernsteinsäurehalbester)

polymerisierter Feststoffanteil $c = 2 \%$

Reaktionsgefäß II

Polymerisationstemperatur $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$
 mittleres Schergefälle $= 90 \text{ s}^{-1}$
 Initiatorkonzentration $c_i = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$
 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

Emulgatorkonzentration $c_s = 0 \text{ mol/l}$
 polymerisierter Feststoff-
 anteil $c = 2 \%$

ergeben sich am Ausgang des Reaktionsgefäßes I spezifische Teilchenzahlen von $n_I = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und mittlere Teilchengrößen von $d_I = 70 \text{ nm}$ und am Ausgang des Reaktionsgefäßes II spezifische Teilchenzahlen von $n_{II} = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und mittlere Teilchengrößen von $d_{II} = 120 \text{ nm}$.

Wird nun die Austragsgeschwindigkeit des Reaktionsgefäßes II gegenüber der des Reaktionsgefäßes I um den Faktor fünf größer gewählt und werden die Teilchen aus den beiden vorgeschalteten Reaktionsgefäßen vermischt, so liegen am Eingang des Hauptpolymerisationsprozesses insgesamt $n = 3,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ Teilchen mit gleichen Teilchenhäufigkeiten für die $d_I = 70 \text{ nm}$ und die $d_{II} = 120 \text{ nm}$ Teilchen vor.

Im anschließenden Hauptpolymerisationsprozeß, in dem der Polymeranteil auf 50 % gesteigert wird, wachsen diese Teilchen auf die angestrebten mittleren Werte von $d_I = 200 \text{ nm}$ bzw. $d_{II} = 350 \text{ nm}$.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Einstellung gezielter Teilchengrößenverteilungen bei kontinuierlicher Emulsionspolymerisation in einem oder mehreren hintereinandergeschalteten Polymerisationsgefäßen, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation in zwei oder mehreren parallelgeschalteten Reaktionsgefäßen, die dem/den Polymerisationsgefäß/-gefäßen vorgeschaltet wird/werden, kontinuierlich gestartet und bis zum Abschluß der Teilchenbildungsphase geführt wird.