

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 123402

Int. Cl. C 08 f 3/30 Kl. 39b⁴-3/30

Patentsøknad nr. 153.821 Inngitt 26.6.1964

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 8.11.1971

Prioritet begjært fra: 30.4.1964 Frankrike,
nr. PV 972927

Produits Chimiques Pechiney-Saint-Gobain,
67, Bld du Château, Neuilly-sur-Seine, Frankrike.

Oppfinner: Jean Claude Thomas, 19 Boulevard
Victor-Hugo, 92 Neuilly/Seine, Frankrike.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte for i to trinn ved massepolymerisering å fremstille
polymere resp. sampolymere på basis av vinylklorid.

Tillegg til patent nr. 119.049

I patent nr. 119.049 er det beskrevet en fremgangsmåte for i masse å fremstille polymere resp. sampolymere på basis av vinylklorid, hvilken fremgangsmåte utmerker seg ved at homopolymerisasjons- resp. sampolymerisasjonsoperasjonene deles opp, derved at man i et første arbeidstrinn, og i en apparatur som er utstyrt med et hurtiggående røreverk, bevirker en polymerisasjon som er begrenset til et punkt hvor det er oppnådd en omdannelsesgrad på 7 - 15 %, fortrinnsvis 8 - 10 %, av den eller de monomere, hvorefter man i et annet arbeidstrinn fullfører resten av polymerisasjonen, i ett eller flere apparater som er utstyrt med røreanordninger som drives langsomt, men dog med tilstrekkelig hastighet til å sikre

en god varmefordeling i reaksjonsblandingen, og dette helt til homo- eller sampolymerisasjonsreaksjonen er fullendt.

Hovedpatentet beskriver en utførelsesform hvor det første polymerisasjonstrinn utføres i en forpolymerisator hvis röreinnetning er av en hurtiggående turbintype, hvorefter polymerisasjonen fullføres i en eller flere faststående horisontale autoklaver, som er utstyrt med rörere av "Ribbon Blender"-typen.

Videre beskriver hovedpatentet en utførelsesform hvor det første polymerisasjonstrinn utføres i en for-polymerisator som er utstyrt med en hurtiggående rörer av turbintype, mens sluttpolymerisasjonen foregår i en eller flere horisontale autoklaver som er utstyrt med röreinnetninger bestående av staver, küler, og lignende.

Hovedpatentet beskriver også en utførelse hvor det første polymerisasjonstrinn foregår under anvendelse av et hurtiggående röreverk, spesielt av turbintypen, hvorefter sluttpolymerisasjonen utføres i en stasjonær autoklav, som er utstyrt med en röreinnetning av "rammetypen", som innbefatter en eller flere komplette rammer, som er festet til en og samme roterende aksel, som strekker seg gjennom autoklaven langs dennes akse.

Endelig beskriver hovedpatentet en utførelsesform hvor man etter for-polymerisasjon i en for-polymerisator med et hurtiggående röreverk, spesielt et av turbintypen, utfører sluttpolymerisasjonen av den monomere blanding i en faststående, horisontal autoklav, som er utstyrt med et röreverk av "oppdelt rammeverk", som består av rammesegmenter som passerer tett ved autoklavens vegger og bunn; disse rammesegmenter er fast forbundet med en og samme roterende aksel, som forløper i autoklavens aksialretning.

Fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse for fremstilling i masse av polymere og sampolymere på basis av vinylklorid, ved homopolymerisering eller sampolymerisering av monomere stoffer hvor homo- eller sampolymeriseringsoperasjonene oppdeles derved at man utfører et første arbeidstrinn i en apparatur som er utstyrt med en hurtiggående omrøringsanordning, i hvilken det foregår en polymerisasjon som er begrenset til omdannelse av den eller de monomere på 7 - 15 %, fortrinnsvis 8 - 10 %, hvorefter man i et neste arbeidstrinn fullfører polymerisasjonen i et eller flere apparater som er utstyrt med langsomtgående röreinnetninger, hvis arbeidshastighet imidlertid er tilstrekkelig

til å skaffe en god varmemfordeling i reaksjonsmiljøet i henhold til patent nr. 119.049, består således i at den avsluttende polymerisasjon foregår i en stort sett vertikal, faststående autoklav, som er utstyrt med et røreverk som består av minst ett skrueformet viklet bånd, hvis ytre kant passerer nær autoklavens vegger og er festet ved hjelp av en bæredel til en roterende aksel som går gjennom autoklaven og følger dennes akse idet röreanordningen er konstruert slik og roterer slik at det fremkalles en oppadstigende bevegelse i reaksjonsmiljøet i nærheten av autoklavens vegger og at reaksjonsmiljøets bestanddeler, vesentlig på grunn av sin tyngde, beveger seg nedover i det midlere parti av autoklaven.

Et spesielt trekk ved oppfinnelsen består i at det anvendes et røreverk med skrueformet viklet bånd som roterer slik at det under polymerisasjonen fremkalles en oppadstigende bevegelse i polymerisasjonsmiljøet, i nærheten av polymerisatorens vegger, og at reaksjonsmiljøets bestanddeler, på grunn av sin tyngde, beveger seg nedover i det midlere parti av polymerisatoren, spesielt like ved den roterende aksel. På denne måte oppnår man en systematisk dobbeltbevegelse som, kombinert med omrøringsaksjonen i reaksjonsmiljøet bevirker at sistnevnte blir meget homogent.

Innenfor oppfinnelsens ramme kan omrøringen av reaksjonsmiljøet i polymerisatoren bevirkes ved hjelp av en röreinnetning som består av båndformede segmentpartier av skrueformede vindinger, hvilke segmenter er fast forbundet med den roterende vertikale aksel ved hjelp av en flerhet av støttearmer.

Omrøringen av reaksjonsmiljøet i polymerisatoren kan skje ved hjelp av en rører som består av en flerhet av bånd som er skrueformig tvunnet og som ved hjelp av bæredeler er fast forbundet med en roterende aksel, hvor det eller de bånd som befinner seg ved omkretsen av polymerisatorrommet bevirker den oppadstigende bevegelse av reaksjonsblandingen, mens det eller de bånd som befinner seg i midtpartiet av polymerisatoren styrker og påskynder reaksjonsblandings nedadgående bevegelse i denne sone.

Enn videre kan flere av, eller alle, de kontinuerlige skrueviklede bånd som sikrer den oppadstigende resp. den nedadgående bevegelse av reaksjonsblandingen erstattes med elementer som utgjör delpartier av skruevindinger, som er fast forbundet med den roterende aksel.

Omrøringshastigheten under sluttpolymerisasjonen, etter for-polymerisasjonen, er meget lavere enn den som er nødvendig ved de for kjente polymerisasjonsmetoder, f.eks. 10 eller endog 20 ganger lavere.

Eksempelvis benyttes det i en 2 m³ vertikal polymerisator ved den for kjente metode en omrøringshastighet av størrelsesordenen 75 omdr./minutt, mens man ifølge nærværende oppfinnelse og i en polymerisator av samme kapasitet, anvender en omrøringshastighet av størrelsesordenen 3 - 10 omdr./min.

Den foreliggende, videre utforming av totrinnsmetoden gjør det mulig i en polymerisator av vertikal type å utføre for-polymerisasjon resp. sluttpolymerisasjon slik at det fåes produkter som har høy sp.vekt og regulerbar granulometri, som resultat av selve valget av hurtig omrøring under for-polymerisasjonen og langsommere omrøring under sluttpolymerisasjonen; herved kan også kraftforbruket minskes betydelig i forhold til de kjente metoder, som utføres i en eneste polymerisator og med stor omrøringshastighet.

Ved bruk av foreliggende variant av prosessen holdes autoklavens innervegger stadig rene da man unngår at polymerpartikler slynges mot disse, mens man allikevel oppnår en stadig forflytning av reaksjonsblandingen langs veggene.

Fremgangsmåten gjør det enn videre mulig å fylle sluttpolymerisatoren i høyere grad, da alle røransatser kan anbringes på lokket, dvs. i gassonen, som har lite volum og til hvilken det praktisk talt ikke slynges noen polymere partikler. Og selv om avgassing av polymerisatoren foretas meget hurtig blir det praktisk talt ikke revet med noe polymer eller sampolymer.

I det følgende beskrives, som eksempel og under henvisning til den vedføyede skisse, en apparatur som kan anvendes for utførelse av oppfinnelsens fremgangsmåte.

For-polymerisatoren 1 består i hovedsaken av en beholder 2, som har et tettsluttende lokk 3. Beholderen 2 omsluttet av en kappe 4, i hvilken det sirkulerer et varmeutvekslende fluidum, som føres inn gjennom ledningen 5, og deretter gjennom ledningen 6 føres til en kjøleslange 7, som er anbragt under for-polymerisatorens lokk; til slutt strømmes varmeutvekslingsfluidumet bort gjennom ledningen 8. For-polymerisatorens beholder 2 har enn videre ved sitt nederste parti en røransats 9, som er forsynt med

en ventil 10 av typen "som knuser kruster", gjennom hvilken det tas ut den blanding av monomer og polymer som er blitt dannet ved for-polymerisasjonen.

For-polymerisatorens lokk 3 er ved sin topp utstyrt med en röransats 11, gjennom hvilken apparatet kan tilføres monomer, samt med en röransats 13 gjennom hvilken det kan tilledes nitrogen.

Enn videre er lokket 3 forsynt med en röransats 13, som kan settes i forbindelse med en vakuumbkilde. Dessuten går det gjennom lokket en aksel 14, som ved sin ende bærer en omrører (15) av turbintypen. Akselen 14 settes i rotasjon av en motor 17, som eventuelt har tilknyttet en, ikke vist, hastighetsvarierende innretning.

Som hurtiggående omrører i for-polymerisatoren 1 anvender man fortrinnsvis en omrører av turbintype, som har en enkel geometrisk fasong, eller en omrører av såkalt "dobbeltkonisk" type. Omrøringshastigheten i for-polymerisatoren velges alt etter arten av den harpiks man ønsker å fremstille, spesielt alt etter kornstørrelsesfordelingen i denne, og etter den benyttede omrørertype. Som regel ligger omrøringshastigheten ved 500 - 1500 omdreininger pr. minutt, dog uten at disse størrelser betegner grenseverdier.

Selvsagt er for-polymerisatoren på i og for seg kjent måte utstyrt med slike - ikke viste - instrumenter som behöves for måling av trykk og temperatur, samt med ventiler og andre sikkerhetsinnretninger.

Med en ved for-polymerisatorbeholderens nedre del anbragt röransats 9 er det forbundet en nedad hellende ledning 18, som omtales nærmere i det følgende.

Den vertikale, faststående, polymerisator 19, som er omgitt av en kappe 20 gjennom hvilken det sirkulerer et varmeutvekslende fluidum som strömmar inn gjennom ledningen 21 og ut gjennom ledningen 22, er ved toppartiet av sitt deksel 23 forsynt med en röransats 23a, gjennom hvilken det kan tilføres blanding av polymer og monomer som kommer fra for-polymerisatoren; denne röransats 23a er utstyrt med en ventil 24, som er anbragt i overføringsledningen 18.

På polymerisatorens 19 lokk 23 er det enn videre anbragt en röransats 25, gjennom hvilken man ved avslutningen av polymerisasjonsoperasjonen kan evakuere monomer som ikke har reagert, samt enn videre en röransats 26 som er utstyrt med sikringsskjöter. For tet-

ning mellom polymerisatorbeholderen 19 og dennes lokk 23 kan det naturligvis anvendes hvilke som helst egnede pakningsinnretninger, som ikke er vist på tegningen.

Polymerisatoren 19 har ved sitt nedre parti et utløp 27 gjennom hvilket polymerisasjonssluttproduktet kan tas ut. Gjennom polymerisatoren strekker seg, i dennes lengderetning, den roterende aksel 28, som er avtettet mot lokket 23 ved hjelp av en trykkpakning 28a. På akselen 28 er det ved hjelp av bæredeler 29a, 29b, 29c osv. festet et bånd 30 som er viklet i skrueform og hvis nederste parti befinner seg nær ved autoklavens bunn.

Eventuelt kan hele eller en del av det skrueviklede bånd utstyres med en skrapeinnretning (31, 31a osv.), som f.eks. består av mykt stål eller av såkalt "Teflon"-materiale, som fortrinnsvis er armert.

Ved begynnelsen av for-polymerisasjonen blir for-polymerisatoren chargert med monomer-(blanding) som har tilsatt katalysator. Ved utlufting drives en liten mengde av den monomere ut, for å drive luften ut av for-polymerisatoren. Rotasjonshastigheten av omrøreren av turbintype, samt temperaturen av varmeutvekslingsfluidumet, reguleres i overensstemmelse med de egenskaper man ønsker at produktet som fremstilles skal få. Når den forut bestemte polymerisasjonsgrad er oppnådd, blir for-polymerisatoren koplet sammen med den ene eller den annen av de etterfølgende polymerisatorer. Overføringen mellom disse apparater skjer fortrinnsvis ved tyngdekraftens hjelp. Skråningen hos mateledningen mellom apparatene kan være så liten som 10 %.

I det første arbeidstrinn arbeider man på vanlig måte, og når polymerisasjonen har nådd den ønskede høyde, spesielt ca. 70 %, foretar man avgassing, anvendelse av vakuum, tilføring av nitrogenatmosfære, og uttaking av dannet polymer.

De følgende eksempler belyser utførelser av oppfinnelsen.

Eksempel 1

Dette eksempel angir et sammenligningseksempel, i hvilket det arbeides på vanlig, kjent måte for polymerisasjon, uten bruk av noen for-polymerisasjon.

I en vertikal, fäststående, polymerisator som har en kapasitet på 2 m³ og som er utstyrt med en skrueformet rører av rustfritt stål, innføres det 800 kg monomert vinylklorid, etter at polymerisatoren på forhånd er blitt spylt med 80 kg vinylklorid.

Dessuten innføres det i polymerisatoren som katalysator 128 g azodiisobutyronitril, dvs. 0,016 % i forhold til den monomere. Omrøringshastigheten reguleres til 75 omdreininger pr. minutt. Polymerisasjonstemperaturen heves hurtig til 62°C, hvilket svarer til et relativt trykk på 9,5 kg/cm² i polymerisatoren. Den totale varighet av polymerisasjonsoperasjonen utgjør 14,5 timer.

Ved avslutningen av polymerisasjonen og etter avgassing får man med 65 %'s utbytte en pulverformet polymer som har en K-Fikentscherindeks på 62. Den polymeres tilsynelatende sp.v. er 0,850. Den følgende tabell I angir kornstørrelsesfordeling angitt i kumulative prosenter.

Tabell I

Sikt (μ)	630	500	400	315	250	200	160	100
% finprodukt	96	94	93	90	79	39	17	6

Det sees at denne polymeres granulometri har en skala som endrer seg naturlig.

Eksempel 2

I en vertikal, 100 liters for-polymerisator av rustfritt stål, som er utstyrt med en rører av turbintypen "typhon", som har 300 mm diameter og roterer med 720 omdr./min., innføres 800 kg vinylklorid og som katalysator 144 g azodiisobutyronitril, dvs. 0,018 % i forhold til den monomere. Før denne chargering er polymerisatoren blitt spylt med 80 kg monomert vinylklorid. Temperaturen heves hurtig til 62°C, hvilket svarer til et relativt trykk på 9,5 kg/cm² i for-polymerisatoren.

Etter 2 timers for-polymerisasjon blir blandingen av monomer og polymer ved tyngdekraftens hjelp overført til en 2 m³ vertikal polymerisator av rustfritt stål, av den i eks. 1 beskrevne art.

Denne polymerisator er naturligvis også blitt spylt på forhånd, med 80 kg monomert vinylklorid. Overføringen av blandingen tar ca. 1 minutt.

Omrøringshastigheten i denne polymerisator reguleres til

10 omdr./minutt. Temperaturen holdes på 62°C, hvilket svarer til et trykk på 9,5 kg/cm².

Polymerisasjonsoperasjonen varer i 13 timer, hvilket gir en samlet reaksjonstid (for-polymerisasjon pluss slutt-polymerisasjon) på 15 timer.

Med 70,8 %'s utbytte fåes en pulverformet polymer som har en Fikentscher-indeks K på 62. Dens tilsynelatende sp.v. er 0,52. Tabell II angir dens granulometri.

Tabell II

Sikt (μ)	630	500	400	315	250	200	160	100
% fint stoff	99	98	98	98	97	93	90	1

Det sees at det erholdte produkt har en særlig "sammen-trengt" granulometri, idet hovedmengden av partiklene har størrelse over 100 mikron resp. under 160 mikron. Det oppnås lignende resultat som det ovennevnte hvis man i sluttpolymerisatoren benytter en omrøringshastighet på 5 omdr./minutt.

Eksempel 3

Dette er et eksempel på en kjent sampolymerisasjon, som utføres i ett trinn.

I en 2 m³ autoklav av den i eks. 1 angitte art innføres 752 kg monomert vinylklorid og 48 kg vinylacetat, samt som katalysator 168 g azodiisobutyronitril, dvs. 0,021 % i forhold til de samlede monomere. På forhånd er beholderen blitt spyllt med 75 kg monomert vinylklorid. Omrøringshastigheten reguleres til 75 omdr./minutt. Temperaturen under sampolymerisasjonen holdes på 60°C, hvilket svarer til et relativt trykk på 9,0 kg/cm². Hele sampolymerisasjonsoperasjonen varer i 12 1/4 time.

Med 69,8 %'s utbytte fåes det en pulverformet sampolymer, hvis tilsynelatende sp.v. er 0,50.

Tabell III angir produktets granulometri.

Tabell III

Sikt (μ)	630	500	400	315	250	200	160	100
% fint stoff	96	90	88	80	70	35	18	12

Det sees at den granulometriske fordeling av partikkelstørrelsen ligger nær ved den man naturlig kunne vente.

Eksempel 4

Dette eksempel beskriver en sampolymerisasjon som utføres i henhold til den foreliggende oppfinnelse.

I en for-polymerisator av den i eks. 2 beskrevne art innføres 752 kg vinylklorid, 48 kg vinylacetat og, som katalysator, 184 g azodiisobutyronitril, dvs. 0,023 % i forhold til de monomere. På forhånd er for-polymerisatoren blitt spylt med 75 kg monomert vinylklorid.

Omrøringshastigheten i for-polymerisatoren reguleres til 730 omdr./minutt. Temperaturen heves hurtig til 60°C, hvilket svarer til et trykk på 9,0 kg/cm². Etter 2,5 timers for-polymerisasjon blir den dannede blanding overført til slutt-polymerisatoren, som på forhånd er blitt spylt med 80 kg vinylklorid. Overføringen krever ca. 1 minutt. Omrøringshastigheten i slutt-polymerisatoren reguleres til 10 omdr./minutt. Temperaturen holdes på 60°C, hvilket svarer til et trykk på 9 kg/cm². Behandlingsvarigheten er 10,5 timer, slik at den samlede behandlingsvarighet (for-sampolymerisasjon + slutt-sampolymerisasjon) blir 13 timer.

Slutt-polymerisatoren spyles og tømmes på i og for seg vanlig måte. Med 71,2 %'s utbytte fåes en pulverformet sampolymer, hvis tilsynelatende sp.v. er 0,65. Dennes granulometri er angitt i tabell IV.

Tabell IV

Sikt (μ)	630	500	400	315	250	200	160	100
% fint stoff	98	97	95	94	92	88	60	1

123402

Det sees at den granulometriske fordeling er "sammen-trengt". Det er fått 60 % av partikler hvis størrelse ligger mellom 100 og 160 mikron, og 88 % av de sampolymerene partikler har størrelse under 200 mikron.

Lignende resultater oppnås hvis man i slutt-polymerisatoren anvender en omrøringshastighet på 5 omdreininger pr. minutt.

P a t e n t k r a v .

Fremgangsmåte for fremstilling i masse av polymere og sampolymerer på basis av vinylklorid, ved homopolymerisering eller sampolymerisering av monomere stoffer hvor homo- eller sampolymeriseringsoperasjonene oppdeles derved at man utfører et første arbeidstrinn i en apparatur som er utstyrt med en hurtiggående omrøringsanordning, i hvilken det foregår en polymerisasjon som er begrenset til omdannelse av den eller de monomere på 7 - 15 %, fortrinnsvis 8 - 10 %, hvorefter man i et neste arbeidstrinn fullfører polymerisasjonen i et eller flere apparater som er utstyrt med langsomtstående røreinnretninger, hvis arbeidshastighet imidlertid er tilstrekkelig til å skaffe en god varmefordeling i reaksjonsmiljøet, i henhold til patent nr. 119.049, k a r a k t e r i s e r t v e d at den avsluttende polymerisasjon foregår i en stort sett vertikal, faststående autoklav, som er utstyrt med et røreverk som består av minst ett skrueformet viklet bånd, hvis ytre kant passerer nær autoklavens vegger og er festet ved hjelp av en bæredel til en roterende aksel som går gjennom autoklaven og følger dennes akse idet røreanordningen er konstruert slik og roterer slik at det fremkalles en oppadstigende bevegelse i reaksjonsmiljøet i nærheten av autoklavens vegger og at reaksjonsmiljøets bestanddeler, vesentlig på grunn av sin tyngde, beveger seg nedover i det midlere parti av autoklaven.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 105.340

Tysk utl. skrift nr. 1.076.373

123402

