

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 292 654 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 F 2/02
C 08 F 2/04

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 F / 293 038 7	(22)	29.07.86	(44)	08.08.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (73)

(72) Weickert, Günter, Dr. Dipl.-Ing.; Hamann, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.; Lazer, Ingolf, Dr. Dipl.-Ing.; Kaltwasser, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Rick, Ute, Dr. Dipl.-Chem.; Kamenz, Gerhard, Dipl.-Ing.; Rauchstein, Klaus-Dieter, Dr. Dipl.-Ing.; Walther, Wolfgang, Dipl.-Ing., DE

(73) BUNA AG, O - 4212 Schkopau, DE

(54) **Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymerisaten**

(57) Es wird ein Verfahren zum Betreiben von Hochleistungsreaktoren nach der kontinuierlichen Massepolymerisations-Technologie zur Herstellung von Styren-Polymerisaten mit erhöhten Raum-Zeit-Ausbeuten, verbesserten Produktqualitäten und erhöhter Betriebssicherheit beansprucht, bei dem der Reaktor-Druck mit einer Frequenz von 0,01 Hz bis 100 Hz in einem definierten Druckbereich oszilliert und dem Reaktionsgemisch niedermolekulare, nicht vollständig mit der Reaktionsmasse mischbare Substanzen zugesetzt werden.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymerisaten aus ungesättigten Monomeren, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten und/oder Lösungsmitteln durch Masse- oder Lösungspolymerisation in Reaktoren mit kühl- oder heizbaren Flächen zur Wärmeab- oder Wärmezuführung bei dem der Reaktionsmasse niedermolekulare Substanzen zugegeben werden können, die unter Reaktionsbedingungen nicht vollständig mit der Reaktionsmasse mischbar sind, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Druck im Reaktor mit einer Frequenz zwischen 0,01 Hz und 100 Hz so oszilliert, daß das Druckmaximum über dem Verdampfungsdruck und das Druckminimum unter dem Verdampfungsdruck der mindestens eine niedermolekulare Substanz enthaltenden Reaktionsmasse liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Druckoszillatoren im Reaktor durch oszillatorische Veränderung des Volumenstromes am Reaktoreintritt erreicht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als niedermolekulare Substanz Wasser eingesetzt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymerisaten aus ungesättigten Monomeren, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten und/oder Lösungsmitteln durch Masse- oder Lösungspolymerisation.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei Masse- und Lösungspolymerisationen ist es schwierig, die entstehende Reaktionswärme abzuführen, weil hohe Viskositäten der Reaktionswärme erreicht werden. Andererseits ist die Abführung der Reaktionswärme verbunden mit einer guten Durchmischung der Reaktionsmasse aus Gründen der Produktqualität und wegen der stabilen Fahrweise der Reaktoren von entscheidender Bedeutung. In den Patenten GB 1404 163, GB 1238943 und GA 864 047 werden hierzu Reaktoren verwendet, die mit Rührerschnecke und Einsteckrohr arbeiten. Die im inneren Kreislauf zirkulierende Reaktionsmasse wird an zusätzlich installierten Kühlrohren vorbeigeführt.

Nachteilig ist das laminare Fließen der Reaktionsmasse im Rückstromraum wegen der geringen radialen Durchmischung, der Gefahr sich bildender Wandansätze und der Probleme zur Aufrechterhaltung einer stabilen Fahrweise, die nur bei kleinen Temperaturdifferenzen zwischen Reaktionsmasse und Kühlmedium gewährleistet ist.

Der Zusatz von Lösungsmitteln (GB 1404 163) verringert die zähigkeitsbedingten Probleme, führt aber zu einer weiteren Erniedrigung der Reaktorleistung und bringt zusätzlichen Aufwand bei der Produktaufbereitung.

In einigen Verfahren, die auf dem Prinzip der Reihenschaltung von Rührkessel- und Strömungsrohrreaktoren beruhen (US 2496653, DE 1770392, DE 2539605, GB 1175261, GB 1175262, BE 75848, US 3903202) werden bessere Produktqualitäten durch Anwendung der Siedekühlung oder durch die kaskadenartige Unterteilung des Rohrreaktors in Zonen mit verbesserter Durchmischung und Temperaturführung erreicht, ohne die beschriebenen Probleme bezüglich Durchmischung und Wärmeabführung so zu lösen, daß so enge Molmassenverteilungen (Produktqualität) entstehen, wie sie im einzelnen gut durchmischten Rührkesselreaktor im stationären Zustand erreicht werden können. Den gleichen Nachteil zeigen auch Rohrreaktoren mit kühlbaren statischen Mischern (DE 2839563), weil wegen der Erhaltung der Fließfähigkeit der Reaktionsmasse und Senkung des Druckverlustes Temperaturerhöhungen längs der Reaktore von wenigstens 30°C bis 40°C erforderlich sind.

Im Patent DE 1155246 wird ein großes Verhältnis von Kühlfläche/ Reaktorvolumen dadurch erreicht, daß die Polymerisation in einem schmalen Ringspalt zwischen zwei konzentrischen Zylindern erfolgt, wobei der Innenzylinder drehbar angeordnet und mit einem schraubenförmigen Steg versehen ist, der das Monomer-Polymer-Gemisch zwischen den Zylindern fortbewegt.

Nachteilig ist die geringe Produktivität durch das kleine Reaktionsvolumen und eine geringe Produktqualität infolge der undefinierten Rückvermischung beim einmaligen Durchlauf der Reaktionsmasse zwischen den Zylindern.

In den Patenten DD 144064 und US 4007016 werden Reaktoren mit Wendelrührern, die die Kühlflächen abschaben und die Reaktionsmassen im inneren Kreislauf bewegen, verwendet. Eine gute Durchmischung der Reaktionsmasse ist hierdurch verbunden mit einer hohen Wärmeabfuhrkapazität, was sich positiv auf die Produktqualität und die Reaktorleistung auswirkt. Nachteilig ist die hohe Rührerleistung, die zum Durchmischen der Reaktionsmasse insbesondere bei großen Reaktoren und hohen Monomerumsätzen in die Reaktionsmasse eingetragen werden muß.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die Durchführung der Polymerisation von ungesättigten Monomeren, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten und/oder Lösungsmitteln so zu verbessern, daß bei hohen Umsätzen einheitliche Reaktionsprodukte erhalten werden und eine stabile Reaktorfahrweise erreicht wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymerisaten aus ungesättigten Monomeren, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten und/oder Lösungsmitteln in einem Rührkesselreaktor mit Schneckenrührer so zu gestalten, daß eine gute Durchmischung und Isothermie der Reaktionsmasse gewährleistet werden.

- Merkmale der Erfindung

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Druck im Reaktor mit einer Frequenz zwischen 0,01 Hz und 100 Hz so oszilliert, daß das Druckmaximum über dem Verdampfungsdruck und das Druckminimum unter dem Verdampfungsdruck der mindestens eine niedermolekulare Substanz enthaltenden Reaktionsmasse liegt. Als niedermolekulare Substanz, die unter Reaktionsbedingungen nicht vollständig mit der Reaktionsmasse mischbar ist, kann Wasser eingesetzt werden.

Damit kann eine wesentliche Verbesserung der Wärmeübertragung erreicht werden, wahrscheinlich, weil sich die niedermolekulare Substanz an den Kühlflächen anreichert und der oszillierende Druck zum häufigen Zerreißen der Phasengrenze infolge Siedebblasenbildung führt, so daß der Wärmeübergang von der Reaktionsmasse zur Kühlfläche (bzw. beim Heizen in inverser Richtung) wesentlich verbessert wird. Außerdem wird hierdurch die Gefahr der Bildung von Wandbelägen, die zur Verringerung der Wärmeübertragungskapazität und zur Bildung qualitätsschädigender Inhomogenitäten führen, vermindert. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß sich das Fließverhalten der Reaktionsmasse verbessert und damit eine bessere Durchmischung der Reaktionsmasse erreicht wird. Die Verbesserung des Wärmedurchganges und der Durchmischung führt zur Verbesserung der Isothermie und chemischen Homogenität im Reaktor und somit zu besseren Produkteigenschaften, zur Erreichung einer stabilen Betriebsweise und zur Erhöhung der Reaktorleistung. Es ist unerheblich, ob die Druckschwankungen durch Maßnahmen am Reaktoreingang, im Reaktor oder am Reaktorausgang hervorgerufen werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an zwei Beispielen näher erläutert werden.

Fig. 1 zeigt einen geflutet betriebenen Rührkesselreaktor 1 mit Hohlwellen-Wendel-Rührer 2 mit außenliegender Wendel 3 und stetiger Zuführung der Monomeren über den Stutzen 4 direkt in den Rückströmkanal 5.

Die Reaktionsmasse zirkuliert im Reaktor entsprechend der eingezeichneten Pfeilrichtung gefördert durch den Rührer 2 entlang der gekühlten Fläche 8, die von den Wendeln 3 abgeschabt wird, durch den Rückströmkanal 5 im Kreislauf. Die Reaktionsmasse verläßt den Reaktor durch den Stutzen 6. Mit Hilfe des Stellventils 7 wird der Strömungsquerschnitt am Reaktorausgang oszillierend verändert, so daß im Reaktor bei gleichmäßiger Zudosierung der Komponenten eine dementsprechende Oszillation des Druckes einsetzt. Der Druck im Reaktor 1 kann dabei als Steuergröße für die Öffnung des Stellventils 7 verwendet werden.

Fig. 2 zeigt einen Reaktor, wie in Fig. 1, jedoch mit nicht oszillierend betriebenen Stellventil 7. Die Druckschwankungen im Reaktor werden hier durch eine schubweise Dosierung einer oder mehrerer Reaktionskomponenten über die Kolbenpumpe 9 erzeugt. Dabei ist die Öffnung des Ventiles 7 mit dem Dosiervolumen eines Kolbenhubes der Pumpe 9 und deren Dosierfrequenz so abgestimmt, daß während des Saugtaktes der Pumpe zur Siedebblasenbildung und im Drucktakt der Pumpe zum Verschwinden der Siedebblasen infolge Kondensation kommt.

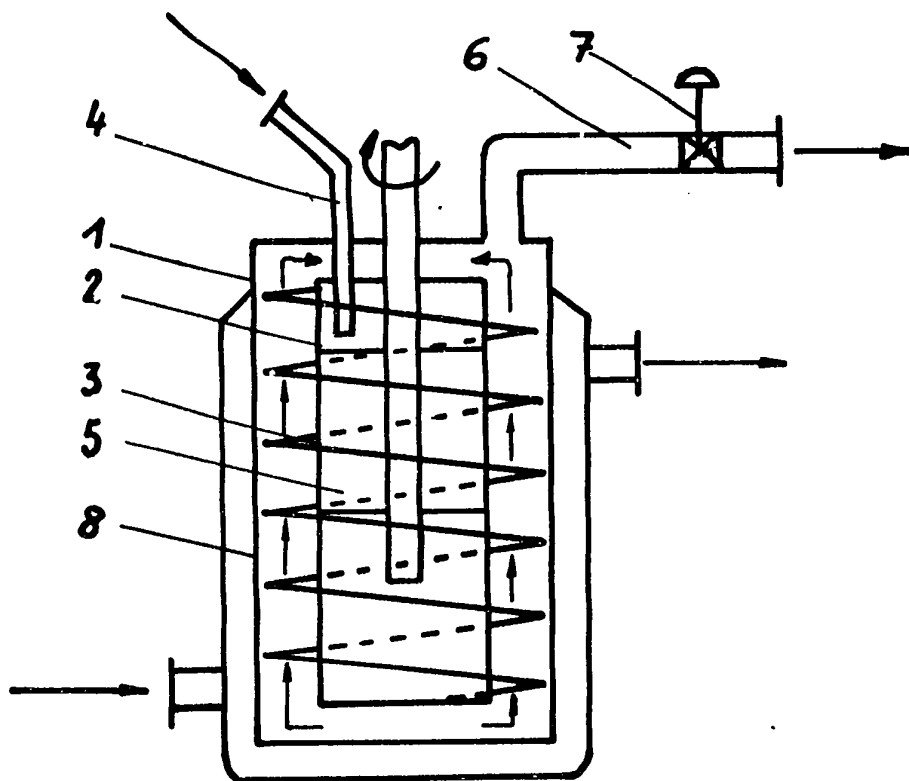


Fig. 1

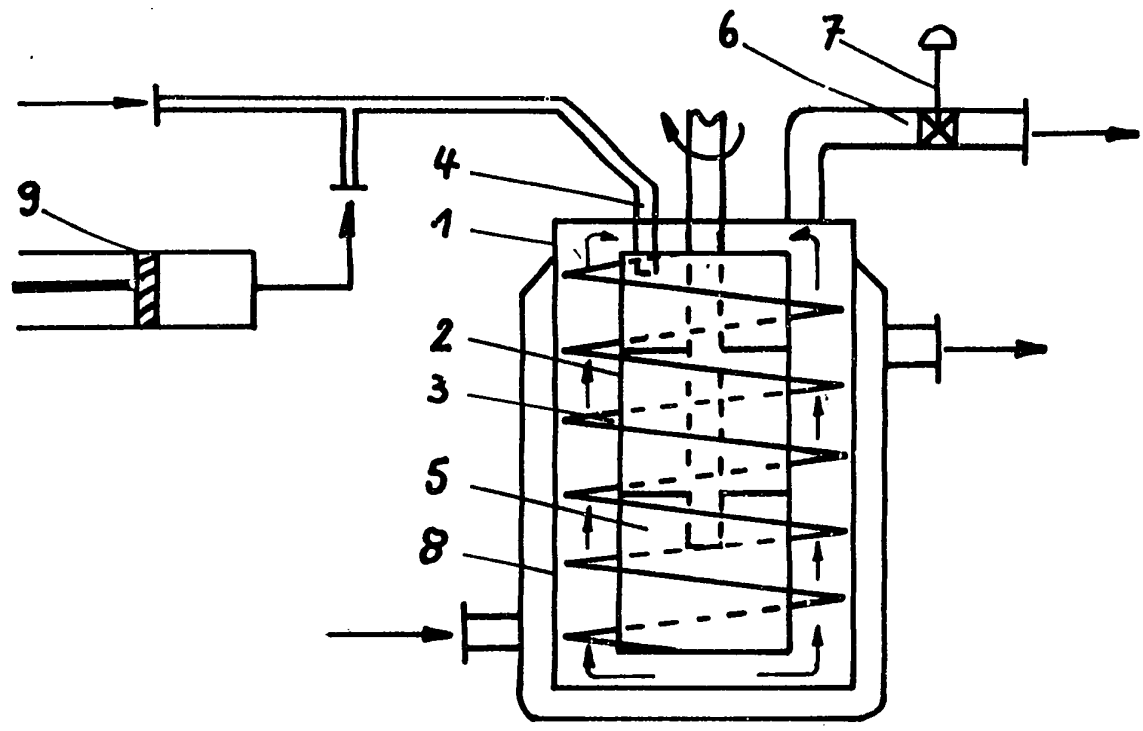


Fig. 2