



# PATENTSCHRIFT 144 064

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.<sup>8</sup>

(11)	144 064	(44)	24.09.80	3(51)	C 08 F 2/02 C 08 F 2/04
(21)	WP C 08 F / 213 000	(22)	18.05.79		

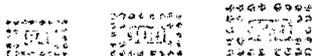
- 
- 1) VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, DD
- 2) Thiele, Reiner, Prof. Dipl.-Chem.; Weickert, Günter, Dr. Dipl.-Ing.; Hänisch, Wilfried, Dipl.-Ing.; Hamann, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.; Rünge, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Fischer, Joachim, Dipl.-Ing.; Halbig, Karl-Heinz, Dipl.-Ing., DD
- (73) siehe (72)
- (74) Dipl.-Chem. Ortrud Hayer, Kombinat VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau
- 

(54) Vorrichtung zur kontinuierlichen und halbkontinuierlichen Herstellung von Polymerisaten

---

(57) Vorrichtung zur kontinuierlichen und halbkontinuierlichen Herstellung von Polymerisaten im Masse-Verfahren. Die Erfindung betrifft die Herstellung hochpolymerer Werkstoffe. Das Ziel besteht darin, durch die erfindungsgemäße Verwendung einer Kombination von Rührer-Schnecke und Hohlwelle als Rückstromkanal in einem kontinuierlich durchströmten Reaktor auch bei hohen Umsätzen und Viskositäten im Massepolymerisationsverfahren nach außerordentlich gleichmäßigen Produktqualitäten erzeugen zu können sowie die Reaktorstabilität im gesamten Umsatzbereich zu verbessern.

\* 12 Seiten





# PATENTSCHRIFT 144 064

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.<sup>8</sup>

(11)	144 064	(44)	24.09.80	3(51)	C 03 F 2/02 C 08 F 2/04
(21)	WP C 08 F / 213 000	(22)	18.05.79		

Zur BS Nr. *144.064*....

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise *bestätigt* aufgehoben gem. § 6 Abs. 1 d. Änd. Ges. z. Pat. Ges.)

(73) siehe (12)

(74) Dipl.-Chem. Ortrud Heyer, Kombinat VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau

(54) Vorrichtung zur kontinuierlichen und halbkontinuierlichen Herstellung von Polymerisaten

(57) Vorrichtung zur kontinuierlichen und halbkontinuierlichen Herstellung von Polymerisaten im Masse-Verfahren. Die Erfindung betrifft die Herstellung hochpolymerer Werkstoffe. Das Ziel besteht darin, durch die erfindungsgemäße Verwendung einer Kombination von Rührer-Schnecke und Hochwelle als Rückströmkanal in einem kontinuierlich durchströmten Reaktor auch bei hohen Umsätzen und Viskositäten im Massepolymerisationsverfahren nach außerordentlich gleichmäßigen Produktqualitäten erzeugen zu können sowie die Reaktorstabilität im gesamten Umsatzbereich zu verbessern.

21 3000 -1-

Titel der Erfindung

Vorrichtung zur kontinuierlichen und halbkontinuierlichen  
Herstellung von Polymerisaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur kontinuierlichen  
und halbkontinuierlichen Herstellung von Polymerisaten aus  
ungesättigten Monomeren oder deren Gemischen, gegebenenfalls  
in Gegenwart von Blästen, in Masse oder in Gegenwart von  
Lösungsmitteln.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Herstellung von Polymerisaten unter Verwendung von wenig Lösungsmittel bzw. ohne Lösungsmittel ist bekannt, daß bei hohen Umsätzen infolge der stark ansteigenden Viskosität der Reaktionsmischung Probleme bezüglich der Durchmischung der Reaktionsmasse und der Wärmeabführung sowie Förderung des Mediums auftreten, die die Beherrschung des Prozesses erschweren.

Polymerisationsvorrichtungen mit herkömmlichen Mischorganen, wie Impeller- oder Propellerrührer, Blattrührer oder Schraubenrührer mit und ohne Leitrohr, in denen Emulsions- und Suspensionspolymerisationen sowie Massepolymerisationen bis zu mittleren Umsätzen durchgeführt werden, versagen, wenn die Zähigkeit des Mediums wesentlich über 1 Pa.s steigt (s. z. B. I. Houben, Th. Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, G. Thieme-Verlag, Stuttgart).

Weiter sind Polymerisationsreaktoren bekannt, bei denen Rührerschnecken mit Leitrohr als Mischorgane verwendet werden (GB-PS 1 238 943, GB-PS 1 404 163) und die Reaktionsmischung zwischen Reaktorinnenmantel und Leit- bzw. Einsteckrohr im Kreislauf gefördert wird.

In diesem Reaktortyp werden hohe Umsätze erreicht, ohne daß die Bildung stagnierender Strömungsprozesse, insbesondere im Rückförderungsraum zwischen Reaktormantel und Leitrohr, völlig vermieden werden kann.

In dem von der Rührerschnecke nicht erfaßten Strömungsraum bilden sich infolge der großen Reibungsflächen Strömungsprofile aus, die durch relative Stagnation des Mediums an diesen Flächen gekennzeichnet sind, ganz besonders dann, wenn diese Flächen als Kühlflächen ausgenutzt und im Reaktor hohe Umsätze, d. h. hohe Zähigkeiten des Mediums, erreicht werden. Die sich im Strömungsraum ausbildenden relativ stagnierenden Zonen behindern die Durchmischung der Reaktionsmassen und den Wärmetransport.

Zusätzlich kommt es, insbesondere bei hohen Umsätzen, in diesen Zonen des Reaktors zur Bildung von Produkten, die sich in ihrer Struktur von dem Produkt, das im übrigen Reaktionsraum gebildet wird, unterscheiden, d. h. die Heterogenität des Endproduktes steigt, wenn in einem solchen Reaktor hohe Umsätze erreicht werden sollen.

Weiter bilden sich durch die unzureichende Durchmischung der Reaktormassen Polymeransätze an den Kühlfächen des Reaktors, wodurch die Wärmeübertragung weiter verschlechtert wird.

Der Zwang zum Erreichen hoher Umsätze liegt nicht nur darin begründet, daß nicht umgesetztes Monomeres in weiteren Aufbereitungsstufen aufwendig aus dem Produkt entfernt werden muß, sondern auch darin, daß die in einem einzelnen stationären Rührreaktor erzeugten Polymeren bei vorgegebener mittlerer Zusammensetzung bzw. vorgegebenem mittlerem Polymerisationsgrad die engsten Molekulargewichts- und gegebenenfalls chemischen Verteilungen, d. h. entsprechend gute Gebrauchswerteigenschaften, aufweisen, während jede zusätzliche Reaktionsstufe, sofern sie nicht speziell über Temperaturprogrammierung, Zwischeneinspeisung von Monomerarten, Initiatoren oder Kettenlängenreglern u. ä. geregelt wird, zur Aufweitung dieser Verteilungen und damit zur Verschlechterung der Produkteigenschaften führt.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die Polymerisationstechnologie für die Polymerisation von ungesättigten Monomeren oder deren Gemischen gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten in Masse oder in Gegenwart von Lösungsmitteln so zu verbessern, daß eine gute Durchmischung und Isothermie der Reaktionsmasse gewährleistet ist, die Bildung von Polymeransätzen an den Kühlflächen verringert bzw. verhindert wird, die Einheitlichkeit der chemischen und physikalischen Struktur des bei hohen Umsätzen in einer einzelnen Reaktionsstufe erzeugten Polymeren erhöht wird und Polymere mit verbesserten Gebrauchswerteigenschaften erhalten werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe:

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zur kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Herstellung von Polymerisaten aus ungesättigten Monomeren oder deren Gemischen, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten, in Masse oder in Gegenwart von Lösungsmitteln, bestehend aus Reaktor und Rührerschnecke, so zu gestalten, daß auch bei Reaktionsmassen mit Zähigkeiten bis 1000 Pa.s und bis zu hohen Umsätzen die im Ziel der Erfindung genannten Verbesserungen erreicht werden.

- Merkmale der Erfindung:

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in einem Reaktor mit einer als Hohlwelle ausgebildeten Rührerschnecke, durch die die Reaktionsmasse zurückfließt, der Spalt zwischen Reaktorinnenwand und Rührerschnecke 10 mm nicht überschreitet, der Rückströmkanal ungekühlte Wandungen besitzt und innerhalb der Rührerschnecke angeordnet ist und in Höhe des ersten Drittels des Förderbereiches der Rührerschnecke, in Förderrichtung betrachtet, Einrichtungen zur Zuspeisung dünnflüssiger Ausgangsstoffe und/oder Zusätze, wie z. B. Monomere, Polymerisationsgradregler und Lösungsmittel, angeordnet sind. Hierdurch wird eine sofortige Durchmischung der ansonsten miteinander schwer mischbaren dünnflüssigen und zähflüssigen Medien besonders bei hohen Umsätzen erreicht. In speziellen Anwendungsfällen können im Reaktor mehrere, gegebenenfalls ineinandergreifende Rührerschnecken mit gleichsinniger Förderrichtung angeordnet sein.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist vorteilhaft anwendbar besonders auch bei Reaktionsmassen mit Zähigkeiten bis 1000 Pa.s und bei hohen Monomerumsätzen.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Reaktors besteht darin, daß die Wärmeübertragung wesentlich verbessert wird, weil die Bildung von Polymeransätzen an den Kühlflächen durch das ständige Abschaben vermieden wird und die Kühlmediumtemperaturen weit unterhalb der bei bekannten Reaktoren angewendeten Kühltemperaturen liegen können.

Hierdurch wird die Reaktorstabilität bedeutend erhöht und die Gefahr des Durchgehens der Reaktion gesenkt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Erzeugnisse besitzen bessere optische und mechanische Eigenschaften.

Weitere Merkmale und Vorteile ergeben sich aus den im Ausführungsbeispiel dargestellten Ausführungsformen.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an drei Ausführungsformen näher erläutert werden.

In den zugehörigen Zeichnungen zeigen:

Fig. 1: Schematische Darstellung eines Schneckenrührers mit Hohlwelle

Fig. 2: Schnittdarstellung eines einzelnen Rührreaktors mit eingesetztem wandgängigen Hohlwellen-Schneckenrührer

Fig. 3: Reaktorschaltung unter Verwendung von zwei Reaktionsstufen

Fig. 1 zeigt einen Hohlwellen-Schneckenrührer 5 mit einfacher Wendel, der von unten angetrieben, oben fliegend gelagert ist und sich in Richtung des Pfeiles 0 dreht, so daß die Reaktionsmasse zwischen den Schneckengängen 4 nach oben gefördert und durch den Eintrittsspalt 3 gedrückt wird, die Hohlwelle 1 abwärts strömt und diese an der Austrittsbohrung 2 wieder verläßt.

Bei dieser Ausführungsform wird erreicht, daß die Reaktionsmasse zwangsgefördert so im Kreislauf zirkuliert, daß im Rückströmkanal keine Temperaturerniedrigung durch Kühlung erfolgt und erhöhte Strömungsgeschwindigkeiten vorliegen, so daß sich die Gefahr der Wandbelagbildung stark verringert, während im gesamten äußeren Reaktionsraum die mechanische Durchmischung durch die Schnecke gegeben ist.

In Fig. 2 ist ein Rührreaktor 8 mit Hohlwellen-Doppelwendelrührer 5 dargestellt, der mit auf den Mantel 6 aufgeschweißten Halbrohren 8a temperierbar ist. Das Spiel zwischen Reaktorwand 6 und Schneckengängen 4 sollte 10 mm nicht überschreiten, da davon die Effektivität der Wärmeübertragung wesentlich beeinflusst wird. Der Rührertyp entspricht, abgesehen von der hier dargestellten Doppelwendel-Ausführung, der Ausführungsform in Fig. 1.

Die Zuspelung des oder der Monomeren erfolgt hier am Stutzen 9, d. h., im ersten Drittel des Förderweges zwischen den Schneckengängen 4, wobei die Druckanzeige am Manometer 13 die Gewähr dafür gibt, daß der Druck im gesamten Reaktionsraum nicht unter eine vorgegebene untere Grenze sinkt, da auf Grund der Fließeigenschaften des Mediums der Druck am Austrittsstutzen 10 immer höher liegt als der am Manometer 13 angezeigte. Die hier dargestellte Ausführungsform mit Antrieb von unten gestattet außerdem die leichte Kontrolle der Dichtigkeit des Reaktors, und am freigehaltenen Reaktordeckel 14 können weitere Einrichtungen, z. B. axial verschiebbare Thermoelemente 11, installiert werden.

Fig. 3 zeigt eine Verfahrensvariante, bei der im Anschluß an einen beliebig gearteten Vorpolymerisationskessel 12, der gegebenenfalls ein herkömmlicher Rührkessel ist, und in dem Monomerumsätze von weniger als 40 % erreicht werden, zur Nachpolymerisation, d. h. im Umsatzbereich von 60 ... 95 %, ein Hohlwellenreaktor 8 des oben beschriebenen Types ver-

wendet wird, wobei die Förderung des Mediums über die gesamte Reaktorlinie mit Pumpe 15 oder erst nach dem Vorpolymerisationskessel 12 mit Pumpe 16 erfolgen kann.

Mit der Anwendungsform gemäß Fig. 3 wird erreicht, daß der speziell für hohe Zähigkeiten des Reaktionsmediums konstruierte Hohlwellen-Schneckenreaktor in einem Zähigkeitsbereich zum Einsatz kommt, in dem andere Rühraggregate bezüglich der Durchmischung und/oder der Wärmeübertragung gegenüber diesem Reaktortyp die vorn beschriebenen Nachteile aufweisen. Wenn ohnehin Lösungsmiteleinsetz vorgesehen ist, so ist es vorteilhaft, die Zuspeisung des Lösungsmittels nach dem Vorpolymerisationsreaktor vorzunehmen.

Erfindungsanspruch

1. Vorrichtung zur kontinuierlichen und halbkontinuierlichen Herstellung von Polymerisaten aus ungesättigten Monomeren oder deren Gemischen, gegebenenfalls in Gegenwart von Elasten, in Masse oder in Gegenwart von Lösungsmitteln bestehend aus Reaktor und Rührerschnecke, gekennzeichnet dadurch, daß sich in dem Reaktor eine als Hohlwelle ausgebildete Rührerschnecke befindet, wobei der Spalt zwischen Reaktorinnenwand und Rührerschnecke 10 mm nicht überschreitet und in der Rührerschnecke ein Rückströmkanal mit ungekühlten Wandungen angeordnet ist.
2. Vorrichtung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß gegebenenfalls mehrere, auch ineinandergreifende Rührerschnecken mit gleichsinniger Förderrichtung im Reaktor angeordnet sind.
3. Vorrichtung nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß in Höhe des ersten Drittels des Förderbereiches der Rührerschnecke im Reaktor Einrichtungen zur Zuspeisung der Ausgangsstoffe bzw. Zusätze angeordnet sind.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

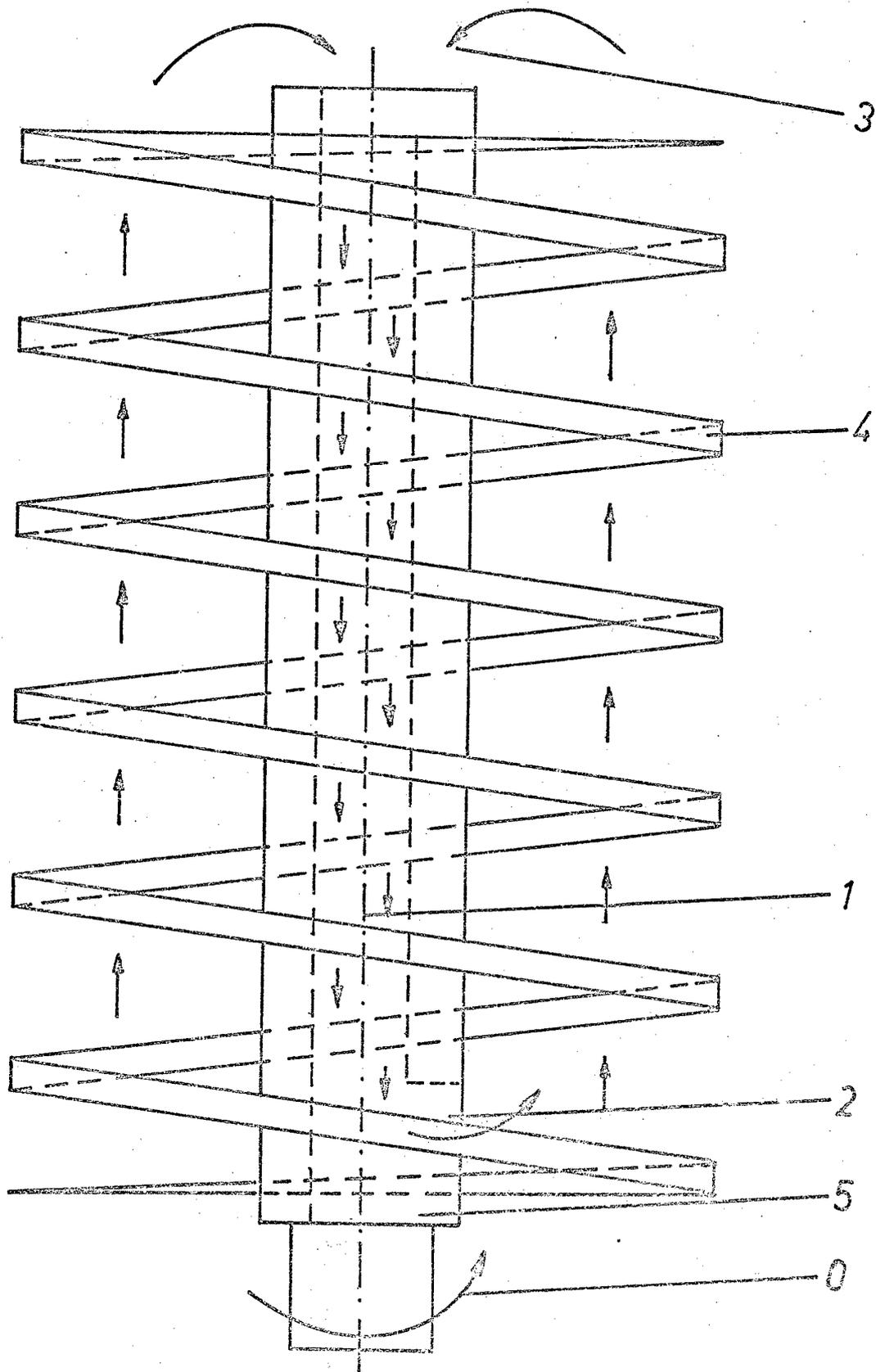


Fig. 1

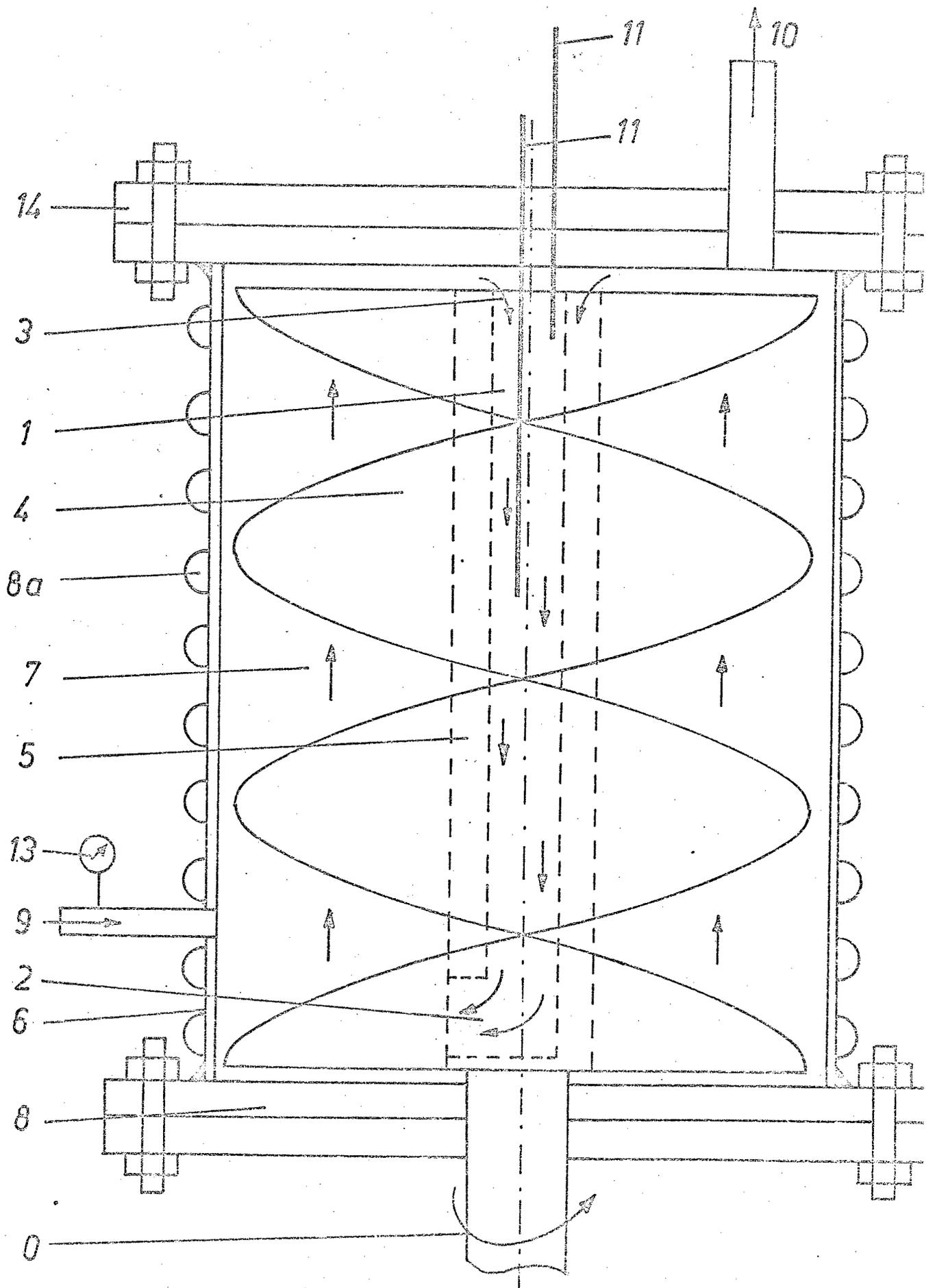


Fig. 2

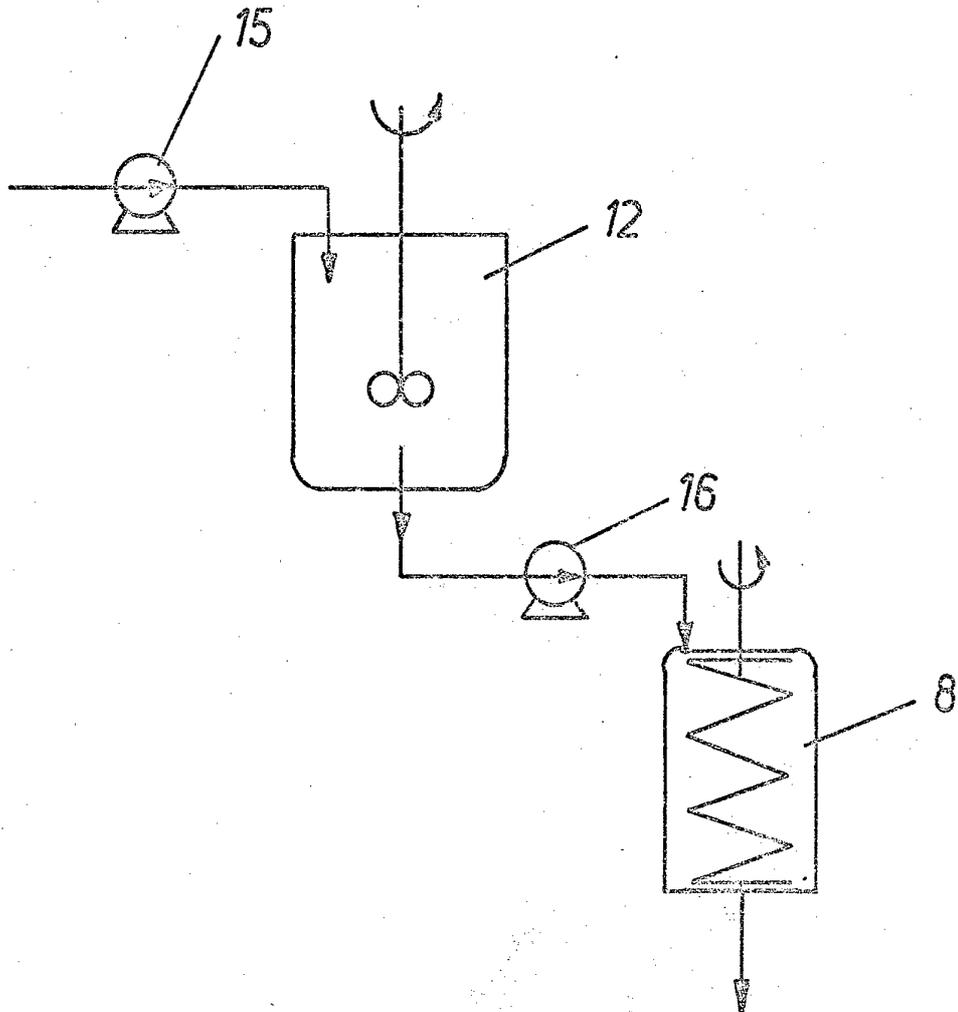


Fig. 3