



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 15 672 T2 2005.12.01**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 078 936 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 15 672.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 306 948.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **14.08.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.02.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **10.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.12.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08F 6/00**

(30) Unionspriorität:

151096 P 27.08.1999 US

(73) Patentinhaber:

Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa., US

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**Chang-Mateu, I-Hway Midey, Ambler,
Pennsylvania 19002, US; McFadden, Dawn Marie,
Yardley, Pennsylvania 19067, US; Lipovsky, James
Michael, Langhorne, Pennsylvania 19047, US; Wu,
Richard Shu-Hua, Ft. Washington, Pennsylvania
19034, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Abstreifen von Polymerdispersionen oder Polymerlösungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung flüchtiger organischer Verbindungen ("VOC") und von Aminen wie z.B. Ammoniak aus Reaktionszusammensetzungen von Polymerdispersionen ("Abstrippen"). Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Abstrippen von Polymerdispersionen, welches das Gel in der Polymerdispersion verringert.

[0002] Polymere können mit verschiedenen Verfahren hergestellt werden, einschließlich Lösungs-, Suspensions- und Emulsionspolymerisation. Mit Dispersion ist hier ein Emulsions- oder Suspensionspolymer gemeint. Obwohl die Polymerisationsverfahren effizient sind, liegt nach dem Abschluss der Polymerisation immer eine geringe Menge an VOC vor. Mit VOC sind hier jegliche flüchtige organische Verbindungen gemeint, wie z.B. restliche Monomere, Verunreinigungen von Monomeren und Lösungsmittel von grenzflächenaktiven Mitteln oder Monomeren. Ein restliches Monomer ist ein Monomer, das während einer Polymerisation nicht reagiert und in der Polymerdispersion verbleibt. VOC neigen zu einem intensiven Geruch. Im Allgemeinen können Personen VOC bei sehr niedrigen Konzentrationen riechen, wie z.B. im ppm-Bereich. Einige VOC sind toxisch. Aufgrund der Toxizität mancher VOC und der Tatsache, dass der Geruch von VOC reizend sein kann, werden Polymerdispersionen im Allgemeinen bezüglich der VOC entweder chemisch "aufgetrieben" oder abgestrippt.

[0003] Das chemische Auftreiben umfasst das Zugabe von Chemikalien, die mit nicht umgesetzten Monomeren reagieren, wie z.B. tert-Butylhydroperoxid, Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat, die beispielsweise mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen der nicht umgesetzten Monomere reagieren können. Obwohl das Auftreiben zu verringerten restlichen Monomeren in dem Polymerlatex führt, kann die Konzentration der restlichen Monomere nach wie vor inakzeptabel hoch sein. Ferner können VOC, die keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweisen, nicht aufgetrieben werden. Daher findet nach dem chemischen Auftreiben zur Entfernung von nicht umgesetzten VOC manchmal ein Abstrippen statt.

[0004] Das Abstrippen ist ein Verfahren, bei dem eine Dispersion erhitzt und ein Gas durch die Dispersion geleitet wird, um die VOC zu entfernen. Bei dem Abstrippen kann auch ein Vakuum eingesetzt werden, um das Abstrippen bei niedrigeren Temperaturen zu ermöglichen. Der Vorteil beim Abstrippen von Polymerdispersionen besteht darin, dass durch Abstrippen niedrigere VOC-Konzentrationen erreicht werden können als durch Auftreiben.

[0005] Ein Problem, das mit dem Abstrippen von Polymerdispersionen verbunden ist, besteht darin, dass sich während des Abstrippverfahrens ein Gel bilden kann. Das Gel ist eine Aggregation von Polymerteilchen oder -molekülen, die zu kleinen Polymerklumpen in der Polymerlösung oder -dispersion führen. Das Gel kann Probleme bei nachfolgenden Anwendungen verursachen, wodurch ein Bedarf für ein Polymerdispersionsabstrippverfahren besteht, das die Gelbildung vermindert.

[0006] Ein zweites Problem, das mit dem Abstrippen von Polymerdispersionen zusammenhängt, besteht darin, dass die Polymerdispersionen häufig grenzflächenaktive Mittel enthalten. Die Polymere können sich aufgrund von Carboxyendgruppen auch als grenzflächenaktive Mittel verhalten. Die grenzflächenaktiven Mittel oder das grenzflächenaktive Verhalten eines Polymers kann während Ufer Abstrippvorgänge ein Schäumen verursachen. Das Schäumen kann durch die Zugabe von Chemikalien wie z.B. Silikon, Mineralölen und pflanzlichen Ölen, ethoxylierten Fettsäuren und Alkoholen kontrolliert werden. Zwei Nachteile chemischer Zusätze zur Kontrolle des Schäumens bestehen darin, dass die Chemikalien teuer sein können und die Polymereigenschaften in nachteiliger Weise beeinflussen können, beispielsweise dass die Chemikalien in Beschichtungen Oberflächenfehler wie z.B. Fischaugen oder Löcher verursachen können.

[0007] Zur Verringerung des Schaums während Polymerdispersionsabstrippvorgängen können auch mechanische Schaumbrecher eingesetzt werden, jedoch verringert der Schaumbrecher nicht die Bildung eines Gels in der Polymerdispersion. Daher besteht auch ein Bedarf für ein Polymerdispersionsabstrippverfahren, das die Schaumbildung verhindert oder einen während des Abstrippens erzeugten Schaum zerstört.

[0008] Ein Ansatz zur Kontrolle der Schaumerzeugung während eines Polymerdispersionsabstrippverfahrens ist in der deutschen ungeprüften Patentanmeldung DE 195 17 680 beschrieben. Das in diesem Patent beschriebene Verfahren erfordert während des Abstrippens zur Verringerung der Schaumerzeugung eine pH-Einstellung im Bereich von 5 bis 6,8. Nach dem Abstrippen wird der pH-Wert auf 8 bis 10 eingestellt. Bei dem Verfahren wird kein mechanischer Schaumbrecher eingesetzt und es betrifft nicht das Problem der Gelbildung während des Abstrippens.

[0009] Ein Verfahren zur Schaumzerstörung bei der Herstellung von Polymeren ist in der europäischen Patentanmeldung EP 865811 beschrieben. Bei dem Verfahren werden mechanische Schaumbrecher zur Zerstörung von Schaum während des Verfahrens zur Herstellung eines Polymers verwendet. Das Verfahren betrifft nicht die Gelbildung während eines Polymerlösungs- oder Dispersionsabstrippverfahrens.

[0010] Die US 4,130,527 beschreibt ein Abstrippverfahren, bei dem ein kontinuierlicher Abstrippvorgang eingesetzt wird. Dabei wird Dampf im Gegenstrom einem fallenden Film eines Polymers zugeführt. Die Beschreibung erwähnt nicht die Probleme des Schäumens oder der Gelbildung während des Abstrippens von Polymerdispersionen oder -lösungen.

[0011] Trotz der Offenbarung dieser Dokumente besteht ein fortgesetzter Bedarf für ein Verfahren zum Abstrippen von Polymerdispersionen, bei dem eine Schaumbildung verhindert oder während des Abstrippens gebildeter Schaum zerstört und die Gelbildung minimiert wird.

[0012] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren bereit, umfassend das Bereitstellen einer Reaktionszusammensetzung und Abstrippen der Reaktionszusammensetzung in Gegenwart eines mechanischen Schaumbrechers und eines Rührers, worin die Reaktionszusammensetzung durch a) Einstellen des pH-Wertes von 7 bis 11 vor dem Abstrippen und Beibehalten des eingestellten pH-Wertes während des Abstrippens und b) Aufrechterhalten der Temperatur der Reaktionszusammensetzung bei von 30°C bis 70°C während des Abstrippens behandelt wird.

[0013] Wie es vorstehend beschrieben worden ist, umfasst der erste Schritt in dem erfindungsgemäßen Verfahren das Bereitstellen einer Reaktionszusammensetzung. Die Reaktionszusammensetzung ist vorzugsweise ein Dispersionspolymer, das durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden ist. Die Polymere können Homopolymere oder Copolymere sein.

[0014] Beispiele für die Monomere, die zur Herstellung der Polymerdispersion geeignet sein können, sind ethylenisch ungesättigte Monomere, die unter anderem (Meth)acrylsäureestermonomere, einschließlich Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylacrylat; Acrylamid oder substituierte Acrylamide; Styrol oder substituiertes Styrol; Vinylacetat oder andere Vinylester; Vinylmonomere wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, N-Vinylpyrrolidon; und Acrylnitril oder Methacrylnitril umfassen. Butylacrylat, Methylmethacrylat und Styrol sind bevorzugt.

[0015] Ein Monomer, das eine ethylenisch ungesättigte Säure enthält, oder Salze davon können ebenfalls geeignet sein. Geeignete Monomere, die eine ethylenisch ungesättigte Säure enthalten, umfassen unter anderem Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Phosphoethylmethacrylat, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Monomethylitaconat, Monomethylfumarat, Monobutylfumarat und Maleinsäureanhydrid. Acrylsäure und Methacrylsäure sind bevorzugt. Methacrylsäure ist mehr bevorzugt.

[0016] Es kann auch ein ethylenisch ungesättigtes fluoriertes (Meth)acrylatmonomer geeignet sein, wie z.B. die Zonyl™-Produkte (Marke von DuPont Chemical Company).

[0017] Es kann auch ein Silicium-enthaltendes ethylenisch ungesättigtes Monomer geeignet sein, wie z.B. Vinyltrimethoxysilan und Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

[0018] Monomere, die aus C₆-C₂₀-Alkylstyrol und Alkyl-alpha-methylstyrol, C₆-C₂₀-Alkyldialkylitaconat, C₁₀-C₂₀-Vinylester von Carbonsäuren, C₈-C₂₀-N-Alkylacrylamid und -methacrylamid, C₁₀-C₂₀-Alkyl-alpha-hydroxymethylacrylat, C₈-C₂₀-Dialkyl-2,2'-(oxydimethylen)diacrylat, C₈-C₂₀-Dialkyl-2,2'-(alkyliminodimethylen)diacrylat, C₈-C₂₀-N-Alkylacrylimid und C₁₀-C₂₀-Alkylvinylether ausgewählt sind, können ebenfalls geeignet sein.

[0019] Hydrophobe Monomere wie C₁₂-C₄₀-Alkylester von (Meth)acrylsäure können auch geeignet sein. Geeignete Alkylester von (Meth)acrylsäure umfassen unter anderem Lauryl(meth)acrylat, Cetyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat und Eicosyl(meth)acrylat.

[0020] Emulsionspolymerisationen sind bekannt und in der US 5,346,954 beschrieben, die unter Bezugnahme einbezogen wird. In dem Patent sind geeignete Initiatoren und Verfahrensbedingungen beschrieben.

[0021] In einem Aspekt der vorliegenden Erfindung werden die Polymere in der Gegenwart eines mechani-

schen Schaumbrechers abgestrippt. Mechanische Schaumbrecher werden von M. Zlokarnik in Chem. Ing. Tech. 56 (1984), Seiten 839–844 beschrieben, die bezüglich der Arten von Schaumbrechern, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet sind, unter Bezugnahme einbezogen wird. Geeignete Schaumbrecher umfassen unter anderem Cyclone, Franz-Rotatoren, den EKATO Foamjet von EKATO Company of Ramsey, New Jersey und den FUNDAFOM®-Schaumzerstörer von Chemap AG, Volketswil, Schweiz.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einer Polymerdispersion mit verringertem Gel. Die Gelbildung kann durch Einstellen des pH-Werts der Reaktionszusammensetzung auf 7 bis 11, vorzugsweise auf 8 bis 11, mehr bevorzugt auf 9 bis 11 vor dem Abstreifen verringert werden. Der pH-Wert der Reaktionszusammensetzung wird dann während des Abstreipens beibehalten. Die pH-Einstellung und -Beibehaltung kann durch die Zugabe einer Base erreicht werden, wie z.B. unter anderem Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Ammoniumhydroxid. Wenn die Entfernung von Amingerüchen erwünscht ist, sind Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid bevorzugte Basen.

[0023] Die Gelbildung kann auch durch die Verringerung der Temperatur der Reaktionszusammensetzung während des Abstreipens verringert werden. Das Abstreifen in einem Chargenmodus umfasst das Erhitzen der Lösung oder der Dispersion in einem Reaktor und das Leiten eines Gases durch die Dispersion zur Entfernung von VOC. An den Reaktor kann ein Vakuum angelegt werden, so dass das Abstreifen bei niedrigeren Temperaturen stattfinden kann.

[0024] Das Abstreifen der Reaktionszusammensetzung kann bei einer Temperatur im Bereich von 30°C bis 70°C, vorzugsweise von 40°C bis 70°C und mehr bevorzugt von 45°C bis 59°C durchgeführt werden. Das Vakuum kann im Bereich von 20 mmHg bis 150 mmHg, vorzugsweise von 40 mmHg bis 120 mmHg und mehr bevorzugt von 60 mmHg bis 100 mmHg liegen.

[0025] Das zum Abstreifen verwendete Gas kann Dampf, Stickstoff, Helium, feuchte Luft, feuchter Stickstoff oder feuchtes Helium sein. Mit feucht ist hier gemeint, dass das Gas Wasserdampf enthält.

[0026] Es wurde auch gefunden, dass die Menge des relativen Gasanteils in der Polymerdispersion die Geschwindigkeit beeinflusst, mit der die VOC entfernt werden. Das Rühren beeinflusst den relativen Gasanteil. Die Geschwindigkeit, mit der VOC aus der Polymerdispersion entfernt werden, kann durch die Verwendung von Scheibenkreiselmischern mit konkaven Schaufeln oder einem Radialrührer verbessert werden, wie er von Bakker et al. in Chemical Engineering (Dez. 1994), Seiten 98–194 beschrieben worden ist. Ein weiteres Verfahren, das zur Erhöhung der Geschwindigkeit geeignet ist, mit der die VOC von der Polymerdispersion entfernt werden, besteht darin, die Richtung des Pumpens des Rührers zu ändern, wie z.B. unter anderem mit Turbinen mit geneigten Schaufeln, so dass die Reaktionszusammensetzung in dem Reaktor nach oben gepumpt wird.

[0027] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird die Polymerdispersion vor dem Abstreifen chemisch aufgetrieben. Geeignete chemische Treiber umfassen Redoxsystemkombinationen von Oxidationsmitteln wie unter anderem wasserlösliche Hydroperoxide, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid, Kaliumperoxid, Natriumperborat, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Perschwefelsäure und Salze davon, Perphosphorsäure und Salze davon, Kaliumpermanganat und ein Ammonium- oder Alkalisalz von Peroxydischwefelsäure; Reduktionsmitteln wie unter anderem Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure, organische Verbindungen, die Thiol- oder Disulfidgruppen enthalten, reduzierende anorganische Alkali- und Ammoniumsalze Schwefel-enthaltender Säuren, wie z.B. Natriumsulfat, -disulfid, -thiosulfat, -hydrosulfid, -sulfid, -hydrosulfid oder -dithionit, Formadinsulfinsäure, Hydroxymethansulfonsäure, Acetonbisulfid, Amine wie Ethanolamin, Glycolsäure, Glyoxylsäurehydrat, Milchsäure, Glycerinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, und Oxidationsmittel, die unter Normalbedingungen gasförmig sind, wie z.B. Sauerstoff, Ozon oder Luft, oder gasförmige Reduktionsmittel, wie z.B. Schwefeldioxid; und Redoxreaktionen katalysierende Metallsalze von Eisen, Kupfer, Mangan, Silber, Platin, Vanadium, Nickel, Chrom, Palladium oder Cobalt.

[0028] Die Menge der Redoxsystemkombination, die der Polymerlösung oder -dispersion zugesetzt wird, liegt typischerweise im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 Gew.-% bis 0,4 Gew.-% und mehr bevorzugt von 0,2 Gew.-% bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Polymerisation verwendeten Monomere.

[0029] Grenzflächenaktive Initiatoren, die mindestens eine Hydroperoxid-, Peroxo- oder Azogruppe enthalten (als "Inisurfs" bekannt) können ebenfalls verwendet werden. Eine Übersicht über diese Verbindungen wird von B.A. Guyot und K. Tauer in Adv. Polymer Sci., Band 111, Seiten 54–64 und von K. Tauer in Polymer News,

1995, Band 20, Seiten 342–347 gegeben, die bezüglich geeigneter Inisurfs, die für das chemische Auftreiben geeignet sind, unter Bezugnahme einbezogen werden.

[0030] Inisurfs können sowohl hydrophile als auch hydrophobe Gruppen enthalten. Beispiele für hydrophile Gruppen umfassen Polyethylenoxid-, Carboxylat- oder Sulfonatgruppen. Ein Beispiel für eine hydrophobe Gruppe ist eine Paraffingruppe.

[0031] Inisurfs können durch Verknüpfen von Paraffinresten mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen mit Azoverbindungen hergestellt werden, wie z.B. von Paraffinsulfochloriden oder Paraffindisulfonsäurechlorid mit Azoverbindungen, die eine oder zwei Iminoether- oder Amidingruppen enthalten. Alternative Inisurfs können durch Umsetzen von Hydroperoxiden oder Wasserstoffperoxid mit cyclischen Säureanhydriden von Carbonsäuren oder Sulfonsäuren hergestellt werden, die 12 bis 30 Kohlenstoffatome enthalten.

[0032] Andere geeignete Verbindungen umfassen Hydroperoxid- oder Peroxogruppen-enhaltende Verbindungen, bei denen es sich um die Produkte der Oxidation oder Autoxidation von autoxidierbaren olefinisch ungesättigten Fettsäuren, Fettsäureverbindungen oder Fettalkoholen oder Kohlenwasserstoffen handelt. Die autoxidierbaren Verbindungen umfassen Holzöl, Tallöl, Tungöl, Safloröl, Lallementiaöl, Leinsamenöl, Oiticikaöl, Perillaöl, Mohnsamenöl, Sesamöl, Walnussöl, Hanföl oder Ricinusöl.

[0033] Ölsäure, Linolensäure, Linolsäure, Ricinolsäure, Elaidinsäure, Sojabohnenölfettsäure, "Frucic"-Säure, Erucasäure, Arachidonsäure, Palmitoleinsäure, Petroselinensäure, Oleylalkohol sowie trocknende Fettsäuren und Fettalkohole, die durch Konjugieren oder Isomerisieren der natürlichen Fettsäuren erhalten werden, sind ebenfalls geeignete autoxidierbare Fettsäuren, Fettalkohole und Kohlenwasserstoffe. Die Verbindungen können auch mit Polyethylenoxid modifiziert werden.

[0034] Die Menge des Inisurf, welcher der Polymerlösung oder -dispersion zugegeben wird, liegt typischerweise im Bereich von 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, die bei der Polymerisation verwendet werden.

[0035] Nucleophile können auch als chemische Treiber geeignet sein. Geeignete Nucleophile umfassen unter anderem Thiole, Thioharnstoffdioxid, Sulfide, Schwefelwasserstoff, Salze von Sulfinsäure, Sulfensäure, Disulfide wie Natriumsulfid, Natriumhydrogensulfid, Natriumthiosulfat, Natriumsulfat, Natriumhydrogensulfid, Natriumdioxid, Phosphane, Alkylphosphane, Triphenylphosphan, Aminophosphane, phosphorige Säure und Salze davon, Phosphinsäure und Salze davon, Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, Oxime, Hydroxylamine, Hydroxamsäuren, Hydrazin und substituierte Hydrazine.

[0036] Das Molverhältnis des zugesetzten Nucleophils zu dem restlichen Monomer liegt typischerweise im Bereich von 0,5 mol bis 5 mol pro Mol des Monomers, vorzugsweise bei 0,9 mol bis 3 mol, mehr bevorzugt bei 0,9 mol bis 2 mol des Nucleophils pro Mol des restlichen Monomers.

[0037] Organische Carbonsäuren, die keine polymerisierbaren olefinisch ungesättigten C-C-Doppelbindungen und ein Molekulargewicht von nicht mehr als 300 aufweisen, können in wässrigen Polymerdispersionen, bei denen gleichzeitig ein Redoxinitiatorsystem verwendet wird, ebenfalls als chemische Treiber geeignet sein. In dieser Ausführungsform der Erfindung wird der Redoxinitiator getrennt von dem Initiatorsystem zugesetzt, das zum Starten der Polymerisation verwendet wird. Das Redoxinitiatorsystem umfasst typischerweise ein Peroxid oder einen Peroxiderzeuger in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Monomere, 30 Mol-% bis 300 Mol-% einer vorstehend beschriebenen Carbonsäure, bezogen auf das Peroxid oder den Peroxiderzeuger, 0 bis 1000, vorzugsweise 10 bis 100 ppm eines mehrwertigen Metallions, dessen Wertigkeit variabel ist, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendet werden, und 0 bis 10 Gew.-% einer Mineralsäure, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendet werden.

[0038] Die organischen Carbonsäuren können aliphatische Carbonsäuren mit 1 bis 20 und vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen mit einer Wasserlöslichkeit von mehr als 20 g pro Liter Wasser sein. Geeignete organische Carbonsäuren umfassen unter anderem Ameisensäure, Benzoesäure, Monochloressigsäure, Trifluoressigsäure, Naphthalincarbonsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Derivate davon und Salze davon.

[0039] Das mehrwertige Metallion kann aus Eisen, Kupfer, Mangan, Vanadium, Nickel, Cer, Chrom, Platin und

Palladium ausgewählt werden. Eisen und Mangan sind bevorzugt.

[0040] Die Menge des Redoxinitiatorsystems kann im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% liegen, bezogen auf die verwendeten Monomere.

[0041] In dieser Beschreibung und den Patentansprüchen beziehen sich Prozentangaben auf Gewichtsprozent und alle Temperaturen sind in °C angegeben, falls nichts anderes angegeben ist.

[0042] Es sollte auch beachtet werden, dass für die Zwecke dieser Beschreibung und der Patentansprüche die hier angegebenen Bereichs- und Verhältnisgrenzen kombinierbar sind. Wenn beispielsweise für einen bestimmten Parameter Bereiche von 1 bis 20 und 5 bis 15 angegeben sind, sollte beachtet werden, dass auch die Bereiche von 1 bis 15 oder 5 bis 20 vorgesehen sind.

[0043] Die nachstehenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren veranschaulichen und sind nicht beschränkend aufzufassen.

Beispiel 1 – Chargendampfabstrippen

[0044] Es wurde eine Chargendampfabstrippvorrichtung aufgebaut, die einen mit einem Heizmantel, einem Rührer, einem EKATO Foamjet, einer Vakuumquelle, die mit einem Nadelventil gesteuert wurde, einer elektronischen Steuereinrichtung für das Vakuum, einem Kopfproduktkühler und einer Dampfeinleitungseinrichtung ausgestatteten 20 Liter-Behälter umfasste. Der Druck wurde so gesteuert, dass er sich bei einer gegebenen Temperatur nahe am Wasserdampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht befand. Dem Behälter wurden 11000 g einer Polymerdispersion zugesetzt, die mit einem der vorstehend beschriebenen Verfahren chemisch aufgetrieben wurde. Der pH-Wert des Polymers wurde entweder nicht eingestellt oder mit Natriumhydroxid oder Ammoniumhydroxid eingestellt. Durch die Dampfeinleitungseinrichtung wurde Dampf mit einer Geschwindigkeit von 10 g pro Minute geleitet. Der EKATO Foamjet wurde mit einer Drehzahl von 3350 U/min betrieben. Das Abstrippverfahren wurde etwa 4 Stunden durchgeführt. Zwei käufliche Butylacrylat/Methylmethacrylat-Polymere wurden bei verschiedenen Temperaturen in °C, Drücken in mmHg und pH-Werten mit Dampf abgestrippt, wie es in der Tabelle 1 angegeben ist.

[0045] Die Polymere wurden mit dem folgenden Verfahren auf der Basis einer Chargengesamtgröße von 13500 g chemisch aufgetrieben: Nach der Umwandlung von 90 bis 99,99% des ethylenisch ungesättigten Monomers in ein Polymer wurde das Polymer auf 60°C gekühlt. Dem gekühlten Polymer wurden 80 ml einer Chargenbeschleunigungslösung (0,15% $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Wasser) zugesetzt. Das Polymer wurde etwa 15 min gerührt. Dem Polymer wurde dann eine Chargenkatalysatorlösung zugesetzt, die 8 g tert-Butylhydroperoxid in 56 ml Wasser enthielt. Das Polymer wurde etwa 15 min gerührt. Dem Polymer wurde dann eine Chargenaktivatorlösung zugesetzt, die 8 g Isoascorbinsäure in 160 ml Wasser enthielt. Das Polymer wurde etwa 15 min gerührt. Nach dem chemischen Auftreiben wurden die Polymerdispersionen mit Dampf abgestrippt.

[0046] Proben jeder Polymerdispersion wurden vor und nach dem Dampfstrippen bezüglich des Gelgehalts getestet. Der Test wurde durch Durchlaufenlassen von 750 ml der Polymerdispersion durch ein 325 mesh-Sieb durchgeführt. Jegliches Gel auf dem Sieb wurde getrocknet und dann wurde das Trockengewicht des Gels pro 750 ml der Dispersion berechnet. Wenn das Sieb derart mit Gel überfüllt war, dass nicht die gesamte Probe durch das Sieb durchlaufen gelassen werden konnte (verstopft), wurde die Probe als fehlerhaft bewertet und das Gel wurde nicht gemessen. Die Ergebnisse der Geltests sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Polymer	pH		Temperatur	Gel	
	vorher	nachher		vorher	nachher
A	9,5	10,0	53	0,02	0,01
A	9,8	8,6	54	0,02	0,05
A	9,0	7,4	54	nicht durchge- führt	nicht durchge- führt*
B	4,7	4,7	58	0,02	verstopft
B	4,5	4,5	50	0,02	0,16
B	4,4	4,2	47	0,03	0,06
B	9,1	8,5	49	0,02	0,02
B	9,1	8,7	55	0,02	0,08

* = Aufgrund einer großen Menge von Gelen, die nach dem Versuch in dem Behälter verblieb, wurden die Gele bei dieser Probe nicht gemessen.

Beispiel 2 – Vergleich der Richtung der Polymerbewegung

[0047] Diese Experimente wurden durchgeführt, um die Effekte der Richtung des Rührens während des Abstrippens auf die Geschwindigkeit der Entfernung von VOC von dem Polymer zu zeigen. Der Aufbau war mit dem von Beispiel 1 identisch, jedoch bestand der Rührer im Experiment 1 aus 3 Turbinen mit geneigten Schaufeln mit einem Durchmesser, der 28% des Reaktordurchmessers entsprach. Bei diesem Experiment pumpte der Rührer das Polymer im Reaktor nach unten. Im Experiment 2 bestand der Rührer aus 2 Turbinen mit geneigten Schaufeln mit einem Durchmesser, der 48% des Reaktordurchmessers entsprach. Bei diesem Experiment pumpte der Rührer das Polymer im Reaktor nach oben. Dem Abstrippbehälter wurden etwa 10000 g eines Polymers zugesetzt. Die Polymeremulsion wurde auf 50°C erhitzt. Dampf wurde mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 19,7 g/min in das System eingeführt. Das Experiment 3 war eine Wiederholung des Experiments 2, jedoch wurde die Dampfgeschwindigkeit auf 8,6 g/min vermindert. Die Proben wurden in 30 min-Intervallen entnommen und mittels Gaschromatographie bezüglich restlicher VOC analysiert. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in der Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Beispiel	ursprüngliche VOC (ppm)	Im Zeitverlauf (min) zurückgebliebene VOC in %					
		30	60	90	120	180	240
1 (Vgl.)	1205	NA	77	NA	60	41	33
2	1165	58	29	16	9	5	2
3	1351	61	48	39	31	23	17

Vgl. = Vergleichsbeispiel

[0048] Die vorstehenden Experimente zeigen, dass die VOC von den Polymeren viel schneller entfernt werden, wenn die Richtung des Rührens so geändert wird, dass das Polymer in dem Reaktor nach oben gepumpt wird, und zwar im Gegensatz zu dem Fall, bei dem der Rührer das Polymer im Reaktor nach unten pumpt.

Beispiel 3 – kontinuierliches Dampfstrippen

[0049] Mehrere käufliche Emulsionspolymere wurden unter Verwendung von zwei verschiedenen Abstrippvorrichtungen kontinuierlich abgestrippt. Die erste Vorrichtung war ein Fallfilmabstripper von Buffalo Technologies Corporation. Die Kolonne hatte einen Innendurchmesser von 5,1 cm und eine Länge von 3,7 m. Die Emulsionspolymere wurden in der Kolonne nach unten geführt, während Dampf in der Kolonne nach oben geführt wurde. Das Abstrippen wurde sowohl unter Vakuum als auch bei Atmosphärendruck durchgeführt (Abstrippen mit feuchter Luft). Die Polymere wurden bezüglich VOC vor und nach dem Abstrippen mittels Gaschromato-

graphie gemessen. VOC mit Siedepunkten unter 100°C wurden ebenso wie VOC mit Siedepunkten über 100°C kombiniert und zusammen angegeben. Die Proben wurden auch durch ein 325 mesh-Sieb laufen gelassen, um einen Test bezüglich der Gelbildung durchzuführen. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in der Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

Beispiel	Polymer (kg/Stunde)	Dampf (kg/Stunde)	Kolonnentemp. (°C)		VOC		Gel
			oben	unten	<100°C	>100°C	
1	A/16	6	52	51	160	320	nein
2	A/9	7	52	50	65	215	nein
3	A/29	5	52	51	130	258	nein
4	A/9	5	52	51	257	246	nein
5	A/41	5	50	50	205	281	120
6	A/37	5	50	49	294	296	nein
7	A/46	6	51	49	120	259	103
8	A/30	6	51	49	207	284	nein
9	A/37	6	49	49	97	236	nein
10	B/11	5	49	48	69	260	B
11	B/19	9	49	48	58	308	B
12 (WA)	B/51	19	33	31	580*	919*	B

WA = Abstreifen mit feuchter Luft * = vermutlich experimenteller Fehler

Die Gelmenge ist in ppm angegeben B = verstopft

[0050] Die anfänglichen VOC-Konzentrationen für das Polymer A waren 1342 ppm mit einem Siedepunkt von <100°C und 432 ppm mit einem Siedepunkt von >100°C. Die anfänglichen VOC-Konzentrationen für das Polymer B waren 477 ppm mit einem Siedepunkt von <100°C und 605 ppm mit einem Siedepunkt von >100°C. Die vorstehenden Beispiele zeigen, dass das kontinuierliche Verfahren unter Verwendung der Fallfilmkolonne von Buffalo Technologies Corporation VOC von der Polymerdispersion entfernte und kein Gel bildete.

[0051] Die zweite Vorrichtung war ein Rohr/Scheibe-Fallfilmabstripper von Artisan Industries Corporation. Die Kolonne hatte einen Innendurchmesser von 10,2 cm und eine Länge von 3,7 m. Die Emulsionspolymere wurden in der Kolonne nach unten geführt, während Dampf in der Kolonne nach oben geführt wurde. Das Abstreifen wurde sowohl unter Vakuum als auch durch Abstreifen mit feuchter Luft durchgeführt. Die Polymere wurden so analysiert, wie es vorstehend beschrieben worden ist. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in der Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

Beispiel	Polymer (kg/Stunde)	Dampf (kg/Stunde)	Kolonnentemp. (°C)		VOC		Gel
			oben	unten	<100°C	>100°C	
13	A/18	1	49	52	345	300	nein
14	A/18	1	48	49	531	366	nein
15	A/18	1	46	48	420	355	nein
16	A/18	2	51	52	90	251	nein
17	A/18	2	49	50	86	231	nein
18	A/18	2	47	48	90	269	nein
19	A/18	2,5	51	53	48	204	nein
20	A/18	2,4	49	51	25	158	nein
21	A/18	2,6	48	49	29	173	nein
22	B/18	1,4	59	59	83	358	nein
23	B/18	2,6	59	59	64	310	nein
24	B/18	4,3	59	60	41	277	nein
25 (WA)	B/18	6,5	49	44	274	553	nein

WA = Abstreifen mit feuchter Luft

[0052] Die anfänglichen VOC-Konzentrationen für das Polymer A waren 1541 ppm mit einem Siedepunkt von <100°C und 484 ppm mit einem Siedepunkt von >100°C. Die anfänglichen VOC-Konzentrationen für das Polymer B waren 470 ppm mit einem Siedepunkt von <100°C und 588 ppm mit einem Siedepunkt von >100°C. Die vorstehenden Beispiele zeigen, dass das kontinuierliche Verfahren unter Verwendung des Rohr/Scheibe-Fallfilmabstoppers von Artisan Industries Corporation VOC von der Polymerdispersion entfernte und kein Gel bildete.

Patentansprüche

1. Verfahren, umfassend

das Bereitstellen einer Reaktionszusammensetzung und Abstreifen der Reaktionszusammensetzung in Gegenwart eines mechanischen Schaumbrechers und eines Rührers, worin die Reaktionszusammensetzung durch

- Einstellen des pH-Wertes von 7 bis 11 vor dem Abstreifen und Beibehalten des eingestellten pH-Wertes während des Abstippens und
 - Aufrechterhalten der Temperatur der Reaktionszusammensetzung bei von 30°C bis 70°C während des Abstippens behandelt wird,
- wobei die Reaktionszusammensetzung ein Dispersionspolymer, hergestellt durch Emulsionspolymerisation, ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der pH-Wert der Reaktionszusammensetzung von 8 bis 11 vor dem Abstreifen eingestellt wird und während des Abstippens beibehalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin der pH-Wert der Reaktionslösung auf von 8,5 bis 11 vor dem Abstreifen eingestellt wird und während des Abstippens beibehalten wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Temperatur der Reaktionszusammensetzung bei von 40°C bis 70°C während des Abstippens aufrechterhalten wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Temperatur der Reaktionszusammensetzung bei von 45°C bis 59°C während des Abstippens aufrechterhalten wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, worin der pH-Wert der Reaktionszusammensetzung auf von 9 bis 11 vor dem Abstreifen eingestellt wird und während des Abstippens beibehalten wird, und die Temperatur der Reaktionszusammensetzung bei von 45°C bis 59°C während des Abstippens aufrechterhalten wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Rührer die Reaktionszusammensetzung in den Reaktor einpumpt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Reaktionszusammensetzung mit einem chemischen Treiber, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Redoxsystemkombinationen, grenzflächenaktiven Initiatoren ("initsurfs") und Nucleophilen, vor dem Abstrippen aufgetrieben wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen