



Wirtschaftspatent

Teilweise bestaetigt gemaeß § 6 Absatz 1 des
Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 1081 00

Int Cl.³ 3(51) C 08 F 10/02

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 03 F/ 1594 76

(22) 10.12.71

(45) 30.03.83

(44) 05.09.74

- (71) VEB LEUNA WERKE "WALTER ULBRICHT", LEUNA 3;DD;
(72) RAETZSCH, MANFRED,PROF. DR. DIPL.-CHEM.;DD;NITZSCHE, REINHARD,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
GETMANZEW, VIKTOR,DIPL.-ING.;DD;KONDRATJEW, JURI,DIPL.-ING.;SU;
HEUER, TILO,DIPL.-PHYS.;DD;WOEMPNER, RAINER,DIPL.-ING.;DD;
TUMARKIN, NAUM,DR. DIPL.-CHEM.;SU;POLJAKOW, ARKADIJ W.,DIPL.-ING.;SU;
(73) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", LEUNA 3,DD;NPO PLASTPOLYMER, LENINGRAD, SU
(74) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", 4220 LEUNA 3

- (54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PLASTARTIGEN WACHSARTIGEN AETHYLENHOMOPOLYMERISATEN
ODER AETHYLENCOPOLYMERISATEN

Leuna, den 30.7.1981

WP C 08 f / 159 476

LP 7141

Verfahren zur Herstellung von plastartigen Äthylenhomopolymerisaten oder Äthylencopolymerisaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von plastartigen Äthylenhomo- oder -copolymerisaten durch Polymerisation des bzw. der Monomeren in Rohrreaktoren bei erhöhten Temperaturen und Drücken über 500 bar.

Es ist bekannt, die Hochdruckpolymerisation von Äthylen in Rohrreaktoren durchzuführen, wobei eine turbulente Strömung herrscht.

Ferner ist bekannt, Hochdruckpolyäthylen mit einheitlicher Molekulargewichtsverteilung in Rohrreaktoren bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 m/s bis 2 m/s herzustellen (DE-AS 1 100 954).

Es ist auch bekannt, Äthylen in Rohrreaktoren zu polymerisieren, in denen eine Strömungsgeschwindigkeit von mindestens 2,5 m/s herrscht. Dabei wird vorzugsweise ein Bereich von 3 m/s bis 10 m/s angegeben (DE-AS 1 208 074).

LP 7141

Ebenfalls ist bekannt, daß die Polymerisationsreaktion von Äthylen, gegebenenfalls zusammen mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen, bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,4 m/s bis 7 m/s durchgeführt werden kann (GB-PS 915 240).

Ein Nachteil dieser Verfahren ist, daß die Reaktion bei hohen Polymerisationstemperaturen von über 300 °C sehr instabil wird und daß es ohne besondere Vorkehrungen in diesem Temperaturbereich häufig zu explosionsartigen Zersetzungsreaktionen kommt. Aus diesem Grund macht es sich erforderlich, unterhalb dieser Temperatur zu polymerisieren, wodurch andererseits der Umsatz stärker begrenzt wird.

Ferner ist bekannt, in gewissen Zeitabständen die Strömungsgeschwindigkeit kurzzeitig auf mindestens den doppelten Wert der normalen Geschwindigkeit zu erhöhen, wodurch eine stabilere Arbeitsweise des Reaktors erreicht wird und es damit möglich wird, in dem Temperaturbereich unterhalb von 300 °C zu polymerisieren.

Ein Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß, bedingt durch den absinkenden Reaktionsdruck bei den kurzzeitigen Erhöhungen der Strömungsgeschwindigkeit (Reizung), die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls kurzzeitig abfällt, was jedesmal auch einen Temperaturabfall des Reaktionsmediums bewirkt. Dadurch kommt es zu einer Verringerung des Umsatzes.

Nachteilig ist ferner, daß die Minderung der Produktqualität durch Inhomogenitäten (Fischaugen"), besonders für Folien, immer noch auftritt, und zwar in um so stärkeren Maße, je größer die Zeitabstände zwischen zwei Reizungen gewählt werden.

Zum anderen macht sich durch die stoßweise Belastung des dem Reaktor nachgeschalteten Produktabscheiders und des Rückgasweges eine Überdimensionierung dieser Apparate erforderlich. Auch die direkte Einspeisung von genau zu dosierenden Mengen an Initiatoren oder Zusatzstoffen in den Reaktor wird durch die auftretenden Druckschwankungen bei der Reizung erschwert.

Zweck der vorliegenden Erfindung ist es, ein stabiles Polymerisationsverfahren zu entwickeln, das bei hohen Umsätzen Produkte mit verbesserter Qualität liefert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, optimale Polymerisationsparameter zu erarbeiten und periodische Druckabsenkungen zu vermeiden.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß zur Herstellung von plastartigen Äthylenhomo- oder -copolymerisaten in einem mehrzonigen Rohrreaktor mit Umsätzen von 15 bis 30 % durch Polymerisation des bzw. der Monomeren bei erhöhten Temperaturen und Drücken über 500 bar unter Anwendung freier Radikale erzeugender Initiatoren und gegebenenfalls in Anwesenheit von Modifizierungsmitteln und bei vollständiger Auskreisung des Polymeren am Ende des Reaktors erfindungsgemäß die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsmediums im Rohrreaktor 10 bis 20 m/s, vorzugsweise 10 bis 15 m/s, beträgt.

Unter einem mehrzonigen Rohrreaktor wird ein Polymerisationsaggregat verstanden, das aus mehreren hintereinanderschalteten Rohrstrecken besteht, an deren Verbindungsstellen frisches Reaktionsgas zugespeist wird. Die Rohrrinnendurchmesser werden entsprechend der durchzusetzenden Menge an Reaktionsmedium so gewählt, daß die Strömungsgeschwindigkeit in dem erfindungsgemäßen Bereich liegt. Die Länge der einzelnen Reaktionszonen wird in an sich bekannter Weise so gewählt, daß das zur Reaktion gebrachte Medium unter Berücksichtigung der Produktqualität und im ökonomisch

ausreichenden Maße auspolymerisiert werden kann, bevor es vermischt mit neuem Reaktionsmedium in die folgende Reaktionszone eintritt bzw. nach ausreichender Kühlung zum endgültigen Abbrechen der Polymerisationsreaktion und zur Abtrennung des gebildeten Polymerisates vom nichtumgesetzten Reaktionsmedium auf einen Zwischendruck entspannt wird. Zweckmäßigerweise wird die Reaktorinnenfläche mit einem Belag, der ein Anhaften von Polymerisat verhindert und eine glatte Oberfläche aufweist, beschichtet. Bei gleichbleibender Produktqualität wird dadurch gegenüber den Verfahren ohne Beschichtung die Grenze der oberen Strömungsgeschwindigkeit zu höheren Werten hin verschoben. Dabei erfolgt eine weitere Erhöhung des Umsatzes. Als auskleidendes Material eignet sich Polytetrafluoräthylen.

Es war überraschend zu finden, daß ein relativ eng begrenzter Bereich der Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsmediums existiert, in dem auch ohne Reizung sehr stabile Reaktionsbedingungen herrschen, wobei gleichzeitig Produkte mit verbesserter Qualität, insbesondere hinsichtlich der Homogenität, erhalten werden. Bedingt durch die gute Stabilität der Reaktion ist es hierdurch möglich, bei Polymerisationstemperaturen noch oberhalb 300 °C sicher zu arbeiten. Dadurch können sehr hohe Umsätze erzielt werden. Aber auch bei Temperaturen unter 300 °C werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bei gleichen Reaktionstemperaturen höhere Umsätze erreicht als bei den bekannten Verfahren.

Während bei den bekannten Verfahren mit Strömungsgeschwindigkeiten bis etwa 7 m/s und Reizung die Produktqualität immer noch durch das Auftreten von "Fischaugen" gemindert wird, treten bei Strömungsgeschwindigkeiten oberhalb 20 m/s Beeinträchtigungen der Produktqualität durch eine stark ansteigende Verbreiterung der Molekularmasseverteilung auf. Diese Verbreiterung der Molekularmasse-Verteilungskurve bei

hohen Geschwindigkeiten hat ihre Ursache in dem anliegenden Druckverlust.

Ein weiterer, sich aus den stabilen Polymerisationsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ergebender Vorteil ist der Wegfall der Reizung. Dadurch können außer dem Fortfall der hierfür erforderlichen aufwendigen Regelung Einsparungen an den Abmessungen der nachgeschalteten Apparate sowie Einsparungen durch Vereinfachung an eventuell vorhandenen Dosiereinrichtungen für den Reaktor gemacht werden.

Als Initiatoren und gegebenenfalls andere Zusatzstoffe, wie Kettenregler, Moderatoren, Stabilisatoren, Gleitmittel, Antistatikmittel usw., können alle dafür bekannten Stoffe und Verbindungen eingesetzt werden.

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen erläutert werden:

Beispiel 1:

In einem ummantelten Rohrreaktor werden 2000 Masse-Teile/h Einsatzgas mit einer Temperatur von 150 °C kontinuierlich eingeleitet.

Mit dem am Reaktorende angebrachten Regelventil wird ein Reaktionsdruck, gemessen am Anfang des Reaktors, von 1800 bar eingestellt und konstant gehalten.

Das Einsatzgas besteht aus Äthylen mit 1,1 Vol.-% Propan und 30 Vol.-ppm Sauerstoff.

Die Temperatur des Heißwassers, das den Reaktormantel durchströmt, beträgt 220 °C.

Nach einer Verweilzeit des Reaktionsmediums im Reaktor von etwa 30 sec. stellt sich eine Maximaltemperatur des Reaktionsmediums von 273 °C ein. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsmediums beträgt 14 m/s.

Nach Entspannen des Reaktionsgemisches in einen Abscheider werden aus diesem 300 Masse-Teile/h Polyäthylen aus-

getragen. Das entspricht einem Umsatz von 15 %, bezogen auf die Einsatzgasmasse.

Das erhaltene Produkt weist folgende Eigenschaften auf:

Dichte ¹ :	0,921 g/cm ³
Schmelzindex ¹ :	2,2 g/10 min
Folientrübung ¹ :	0,17
Stippenzahl ⁵ :	0,5
Zugfestigkeit ⁶ :	158 kp/cm ²
Festigkeit an der Streckgrenze ² :	130 kp/cm ²
Reißfestigkeit ² :	131 kp/cm ²
Reißdehnung ² :	688 %

Das Produkt ist auf Grund seiner hervorragenden Transparenz und günstigen Molekularmasseverteilung besonders zur Herstellung hochtransparenter Folien geeignet.

Vergleichsbeispiel:

Der vorangegangene Versuch wird mit einem Durchsatz von nur 700 Masse-Teilen/h Einsatzgas wiederholt. Das Einsatzgas enthält neben Äthylen 1,1 Vol.-% Propan und 25 Vol-ppm Sauerstoff. Die Eintritts- und Heißwassertemperatur sowie der Reaktionsdruck sind gleich denen im vorherigen Beispiel. Die jetzt vorhandene Strömungsgeschwindigkeit von 4,9 m/s macht eine periodische Druckabsenkung um 300 bar am Reaktoreingang alle 70 s erforderlich, da ohne diese Druckabsenkungen (Reizungen) ein stabiler Betrieb des Reaktors über längere Zeit nicht möglich ist. Das Reaktionsmedium erreicht in den Reizpausen eine Maximaltemperatur von 275 °C. Es werden kontinuierlich 87,5 Masse-Teile/h Polyäthylen mit

den genannten Eigenschaften ausgetragen, was einem Umsatz von 12,5 % entspricht.

Dichte ¹ :	0,921 g/cm ³
Schmelzindex ¹ :	2,2 g/10 min
Folientrübung ¹ :	1,45
Stippenzahl ⁵ :	6
Zugfestigkeit ⁶ :	140 kp/cm ²
Festigkeit an der Streckgrenze ² :	129 kp/cm ²
Reißfestigkeit ² :	153 kp/cm ²
Reißdehnung ² :	647 %

Wie die Eigenschaften zeigen, ist das im Vergleichsversuch bei nur 4,9 m/s Strömungsgeschwindigkeit hergestellte Produkt dem bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 14 m/s hergestellten deutlich unterlegen, was besonders bei Verwendung für Klarsichtfolien wesentlich wird.

Beispiel 2:

Der nachfolgend beschriebene Versuch wird in einem Zweizonenreaktor durchgeführt, der über unterschiedliche Nennweiten sowie über zwei getrennte Heißwasser-Kreisläufe verfügt. Die Heißwassertemperatur in der 1. Reaktionszone beträgt 220 °C, die in der 2. Zone 180 °C.

In die erste Reaktionszone werden 1300 Masse-Teile/h Einsatzgas mit einer Temperatur von 150 °C kontinuierlich eingeleitet. Der Reaktionsdruck beträgt 3400 bar. Bei einer Zusammensetzung des Einsatzgases aus Äthylen mit 5 Vol.-% Propan und 11 Vol-ppm Sauerstoff stellt sich in der 1. Zone eine Maximaltemperatur des Reaktionsmediums von

310 °C ein. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit liegt in dieser Zone bei 14,5 m/s. Nach einer Verweilzeit von ca. 50 s ist die Reaktion in der 1. Zone im wesentlichen beendet und das Reaktionsmedium, das jetzt eine Temperatur von 260 °C besitzt, wird mit 1300 Masse-Teilen/h neuen Einsatzgases mit einer Temperatur von 100 °C gemischt und gelangt in die 2. Reaktionszone, in der sich das Reaktionsmedium bis auf maximal 308 °C aufheizt. Das zuge-speiste neue Einsatzgas besteht aus Äthylen mit 5 Vol.-% Propan und 22 Vol-ppm Sauerstoff. Die mittlere Strömungs-geschwindigkeit liegt bei 15 m/s in dieser Zone. Nach Aus-reagieren und Entspannen des Reaktionsgemisches in einen Abscheider werden aus diesem 730 Masse-Teile Polyäthylen stündlich ausgetragen. Dies entspricht einem Umsatz von ca. 28 %, bezogen auf die gesamte Einsatzgasmasse. Das er-haltene Produkt ist, wie die in folgenden genannten Eigen-schaften zeigen, besonders gut zur Herstellung hochtranspa-renter Feinfolien geeignet.

Dichte ¹ :	0,928 g/cm ³
Schmelzindex ¹ :	3,2 g/10 min
Folientrübung ¹ :	0,2
Stippenzahl ⁵ :	0,5
Zugfestigkeit ⁶ :	137 kp/cm ²

Beispiel 3:

In den im Beispiel 1 beschriebenen Reaktor werden 2000 Mas-se-Teile/h Einsatzgas mit einer Temperatur von 130 °C und bei einem Druck von 1950 bar kontinuierlich eingeleitet. Unmittelbar dahinter befindet sich eine Einspritzstelle für Initiatoren, durch die kontinuierlich 3 Masse-Teile/h Initiatorlösung der folgenden Zusammensetzung zudosiert

werden:

0,4 Masse-% Dilauroylperoxid
0,4 Masse-% tert.-Butylperbenzoat
99,2 Masse-% Paraffinöl (paraffinum perliquidum)

Das Einsatzgas besteht aus Äthylen mit 10,5 Masse-% Vinylazetat.

Das Reaktionsmedium erreicht eine Maximaltemperatur von 280 °C, die Heißwassertemperatur wird auf 190 °C gehalten. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsmediums liegt bei 13 m/s. Unter diesen Bedingungen fallen stündlich 32 Masse-Teile Copolymerisat - was einem Umsatz von 16 %, bezogen auf die Einsatzgasmasse, entspricht - mit folgenden Eigenschaften an:

Dichte ¹ :	0,934 g/cm ³
Schmelzindex ¹ :	4,1 g/10 min
Vinylazetat-Gehalt:	10,5 Masse-%
Folientrübung ¹ :	0,05
Stippenzahl ⁵ :	2
Zugfestigkeit ⁶ :	200 kp/cm ²
Reißdehnung ² :	650 %

Wegen seiner guten Flexibilität, verbunden mit der hohen Transparenz und geringen Anfälligkeit gegen Spannungsrißkorrosion ist das Produkt besonders für Spezialfolien und Blaskörper hoher Transparenz geeignet.

Beispiel 4:

In einen Rohrreaktor mit prinzipiell gleichem Aufbau wie

im Beispiel 1 beschrieben, werden kontinuierlich 230 Masse-Teile/h Äthylen mit 5,95 Vol.-% Propan und 12,2 Vol-ppm Sauerstoff mit einer Temperatur von 85 °C und bei einem Druck von 3170 bar eingeleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsmediums beträgt im Mittel 14,5 m/s.

Der gesamte Reaktor einschließlich der Linsenstücke ist an seiner Innenfläche mit einem 35 μ m starken, kratzfesten Polytetrafluoräthylenbelag beschichtet.

Die Heißwassertemperatur im Mantelraum des Reaktors wird bei 220 °C gehalten. Nach einer Verweilzeit von ca. 35 s hat sich die Maximaltemperatur des Reaktormediums von 276 °C eingestellt.

Aus dem entspannten Reaktionsgemisch werden 40,5 Masse-Teile Polyäthylen stündlich abgeschieden, das entspricht einem Umsatz von 17,6 %, Das erhaltene Produkt weist folgende Eigenschaften auf:

Dichte ¹ :	0,929 g/cm ³
Schmelzindex ¹ :	14,0 g/10 min
Stippenzahl ⁵ :	0
Uneinheitlichkeit der Molekularmasseverteilung:	5

Vergleichsversuch:

Vor Beschichten des Reaktors wird ein Versuch bei den gleichen Eingangsparametern durchgeführt. Die sich dabei einstellende Maximaltemperatur beträgt 278 °C. Es werden 37,5 Masse-Teile Polyäthylen - das entspricht einem Umsatz von 16,3 % - mit folgenden Eigenschaften ausgetragen:

Dichte ¹ :	0,929 g/cm ³
Schmelzindex ¹ :	14,1 g/10 min
Stippenzahl ⁵ :	2
Uneinheitlichkeit der Molekularmasseverteilung:	15

Wie aus diesem Beispiel zu erkennen ist, bewirkt eine Beschichtung des Reaktors mit einem polymerisatabweisenden Belag neben einer Umsatzerhöhung eine weitere Verringerung der Inhomogenitäten sowie bei gleichen Durchsätzen eine Einengung der Molekularmasseverteilung.

Die in den Beispielen angeführten Produkteigenschaften werden nach folgenden Methoden ermittelt:

- 1 - TGL 20 600, Blatt 2
- 2 - GOST
- 3 - TGL 0 - 51 556
- 4 - TGL 12 622
- 5 - nach TGL 20600, wie Verschmutzungsgrad
- 6 - TGL 14 070

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von plastartigen Äthylenhomopolymerisaten oder Äthylencopolymerisaten in einem mehrzonigen Rohrreaktor mit Umsätzen von 15 bis 30 % durch Polymerisation des bzw. der Monomeren bei erhöhten Temperaturen und Drücken über 500 bar unter Anwendung freier Radikale erzeugender Initiatoren und gegebenenfalls in Anwesenheit von Modifizierungsmitteln und bei vollständiger Auskreisung des Polymeren am Ende des Reaktors, dadurch gekennzeichnet, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsmediums im Rohrreaktor 10 bis 20 m/sec, vorzugsweise 10 bis 15 m/sec, beträgt.