



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

241145

(11) (B2)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 F 10/02

/22/ Přihlášeno 23 12 83  
/21/ PV 9878-83  
/32/ /31//33/ Právo přednosti od 24 12 82  
/82/21.735/ Francie

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 12 87

(72) Autor vynálezu

LEVRESSE BERNARD ing., ST-ARNOULD PAR CAUDEBEC EN CAUX;  
HILT EDMOND ing., LIEVIN; BUJADOUX KAREL ing., LENS /Francie/

(73) Majitel patentu

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.A., PAŘÍŽ /Francie/

## (54) Způsob nepřetržité výroby homopolymerů ethylenu nebo kopolymerů ethylenu s alespoň jedním $\alpha$ -olefinem

1

Vynález se týká způsobu nepřetržité výroby homopolymerů nebo kopolymerů ethylenu.

Z francouzského patentového spisu č. 2 202 899 je známo nepřetržitě homopolymerovat ethylen a kopolymerovat ethylen s alespoň jedním alfa-olefinem v přítomnosti katalyzátorové soustavy typu Ziegler za zvýšené teploty a zvýšeného tlaku.

Zařízení, používané při způsobu podle výše zmíněného francouzského patentu, zahrnuje alespoň jeden reaktor obsahující alespoň jednu reakční zónu, alespoň jeden odlučovač, recirkulační okruhy pro nezreagovaný ethylen a popřípadě nezreagované alfa-olefiny /v dalším uváděné jako monomery/ vedené do sekundárního kompresoru, do něhož kromě toho přicházejí čerstvé monomery z primárního kompresoru a z něhož pak jdou monomery do reaktoru pod tlakem zvoleným pro prováděnou polymeraci popřípadě kopolymeraci.

Při tomto typu způsobu mohou být plyny, obíhajícími v recirkulačních okruzích, strhována stopová množství složek katalyzátorové soustavy a vyvolávat polymeraci či kopolymeraci recyklovaných monomerů v recirkulačních okruzích.

Tím se tvoří polymery popřípadě kopolymery zpravidla o velmi nízké molekulové hmotnosti /nižší než 2 000/, mající za normálních teplotních a tlakových podmínek podobu olejů, tuků nebo vosků. V recirkulačních okruzích jsou obvykle zařazeny lapače pro zachycování těchto polymerů popřípadě kopolymerů o velmi nízké molekulové hmotnosti.

Nicméně se tyto polymery popřípadě kopolymery též mohou usazovat na vnitřních stěnách recirkulačních potrubí a jejich molekulové hmotnost se může zvyšovat následkem nepřetržitého proudění recyklovaných plynů, obsahujících stopy složek katalyzátorové soustavy.

Zatímco polymery o velmi nízké molekulové hmotnosti jsou málo na závadu, neboť je lze snadno odstranit, polymery popřípadě kopolymery o vyšší molekulové hmotnosti /převyšující 2 000/ jsou velice na závadu a mohou zavinit tlakovou ztrátu v zařízení a dokonce způsobit ucpávání recirkulačních potrubí.

Účelem vynálezu je, odstranit výše uvedené závady poskytnutím způsobu, který umožňuje dosáhnout přerušení nárůstu polymerů vzniklých v recirkulačních okruzích, přičemž ponechává popřípadě jen polymery o velmi nízké molekulové hmotnosti /například 500 až 2 000/, čímž se zabrání tlakové ztrátě mezi odlučovačem a sekundárním kompresorem a popřípadě ucpávání recirkulačních potrubí.

Předmětem vynálezu je tedy způsob nepřetržité výroby homopolymerů ethylenu nebo kopolymerů ethylenu s alespoň jedním alfa-olefinem o 3 až 8 atomech uhlíku, při němž se postupně

a/ v prvním stupni polymeruje popřípadě kopolymeruje ethylen při teplotě 180 až 320 °C za tlaku 30 až 250 MPa v přítomnosti katalyzátorové soustavy, zahrnující jednak alespoň jednu halogenovou sloučeninu přechodového kovu ze skupin IVA až VIA periodické soustavy prvků, jednak alespoň jeden iniciátor ze skupiny, sestávající z hydridů a organokovových sloučenin kovů ze skupin I až III periodické soustavy prvků, přičemž hodnota poměru molárního množství iniciátoru k molárnímu množství sloučeniny přechodového kovu je v rozmezí 1 až 10,

b/ ve druhém stupni se za tlaku 10 až 50 MPa oddělí vzniklý polymer-popřípadě kopolymer od nezreagovaného monomeru či monomerů,

c/ ve třetím stupni se nezreagovaný monomer či monomery recyklují a

d/ ve čtvrtém se komprimují až na provozní tlak při polymeraci popřípadě kopolymeraci, vyznačující se tím, že během třetího stupně se do proudu recyklovaného monomeru či monomerů zavede alespoň jedna sloučenina ze skupiny, zahrnující amidy nasycených organických kyselin se 12 až 22 atomy uhlíku, polyalkylenpolyoly s 15 až 500 atomy uhlíku a epoxidované oleje, o molekulové hmotnosti vyšší než asi 200, přičemž se této sloučeniny použije v množství 0,005 až 0,1 molu, vztaženo na 1 tunu recyklovaného monomeru či monomerů.

Alfa-olefin se 3 až 6 atomy uhlíku se volí ze skupiny, zahrnující propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, methyl-1-penten, 1-hepten, 1-okten a jejich vzájemné směsi.

S výhodou se používá propylen, 1-buten, 1-hexen, směsí propylen s 1-butenem a směsí 1-buten s 1-hexenem.

První stupeň, v němž se ethylen polymeruje popřípadě kopolymeruje, se provádí v alespoň jednom reaktoru majícím alespoň jednu reakční zónu. Je možno použít alespoň jednoho autoklátového a/nebo trubkového reaktoru.

Pro přesné regulování indexu toku taveniny vzniklého polymeru popřípadě kopolymeru je možno polymeraci popřípadě kopolymeraci výhodně provádět v přítomnosti až 2 % molárních přenašeče řetězce, například vodíku.

Katalyzátorová soustava, již se používá při způsobu podle vynálezu, zahrnuje jednak alespoň jednu halogenovou sloučeninu přechodového kovu ze skupiny IVA až VIA periodické soustavy prvků, kterou může být

- fialový chlorid titanitý  $\text{TiCl}_3$ ,  $\frac{1}{3} \text{AlCl}_3$ ,

- sloučenina obecného vzorce  $\text{TiCl}_a/\text{MgCl}_2/\text{y}/\text{AlCl}_3/\text{z}/\text{RMgCl}/\text{b}$ ,

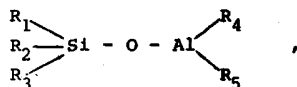
ve kterém  $2 \leq a \leq 3$ ,  $y \geq 2$ ,  $0 \leq z \leq \frac{1}{3}$  a  $0 \leq b \leq 1$ , samotná nebo ve směsi se sloučeninou obecného vzorce  $\text{TiCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{w}/\text{E}/\text{TiCl}_4/\text{x}$ , ve kterém  $0 \leq w \leq \frac{1}{3}$ ,  $0 \leq x \leq 0,03$  a symbol E znamená diisoamylether nebo di-n-butylether,

- produkt získaný uvedením komplexní sloučeniny hořčíku, zahrnující alespoň jednu slou-

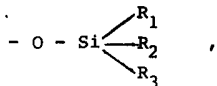
- čeninu ze skupiny obsahující monohalogenidy hořčíku a hydridy halogenmagnesia, ve styk s halogenidem titanu nebo vanadu, v němž kov je nanejvýš trojmocný,
- sloučenina obecného vzorce  $/MX_a/ /MgX_2/b/ /RMgX/c/ /HMgX/d/$ , ve kterém symbol M znamená kov ze skupiny IVA nebo Va periodické soustavy prvků, X znamená halogen, R znamená uhlovodíkový zbytek a  $2 \leq a \leq 3,5$ ,  $1 \leq b \leq 30$ ,  $1 < c \leq 8$  a  $0 \leq d \leq 10$ ,
  - sloučenina obecného vzorce  $/TiCl_3 \cdot \frac{1}{3} AlCl_3/ /MCl_3/x/ /MgX_2/y/$ , ve kterém symbol M znamená přechodový kov ze skupin Va a VIA periodické soustavy prvků, X znamená halogen,  $0,3 \leq x \leq 3$  a  $0 \leq y \leq 20$ ,
  - sloučenina vytvořená ze směsných krystalů, obsahující  $TiCl_3$  /nebo  $TiCl_2/$ ,  $AlCl_3$  a jiné chloridy kovů, jako jsou  $FeCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $MoCl_3$ ,  $MgCl_2$ ,
  - sloučenina obecného vzorce  $/MX_3/ / \phi_n SiL_{4-n}/b/$ , ve kterém symbol M znamená přechodový kov ze skupin IVA až VIA periodické soustavy prvků,  $\phi$  znamená popřípadě substituované aromatické nebo polyaromatické jádro se 6 až 15 atomy uhlíku, L znamená buď atom halogenu nebo hydroxylovou skupinu a  $1 \leq n \leq 3$ ,  $0,2 \leq b \leq 2$ , kterážto sloučenina je popřípadě sdružená s  $AlCl_3$ ,  $MgCl_2$  a/nebo s halogenidem kovu z VIII. skupiny periodické soustavy prvků,
  - sloučenina obecného vzorce  $X_{m-n} M/OR/n$ , ve kterém symbol M znamená alespoň jeden kov ze skupin Ia, IIa, IIb, IIIb a VIIa periodické soustavy prvků, X znamená jednomocný anorganický zbytek, R znamená jednomocný uhlovodíkový zbytek,  $m$  znamená mocnoství kovu M a  $1 \leq n \leq m$ , použitá v přítomnosti halogenového derivátu přechodového kovu ze skupin IVA až VIA,

jednak alespoň jeden iniciátor ze skupiny, zahrnující hydridy a organokovové sloučeniny kovů ze skupin I až III periodické soustavy prvků, kterýmžto iniciátorem může být

- alkylaluminium, jako je triethylaluminium, tributylaluminium, triisobutylaluminium, trioktylaluminium,
- dialkylaluminiumchlorid, jako je diethylaluminiumchlorid
- alkylaluminiumdichlorid, jako je ethylaluminiumdichlorid
- alkylsiloxalan obecného vzorce



ve kterém symboly  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  znamenají uhlovodíkové zbytky s 1 až 10 atomy uhlíku a  $R_5$  znamená buď uhlovodíkový zbytek s 1 až 10 atomy uhlíku nebo zbytek obecného vzorce



ve kterém symboly  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  mají výše uvedený význam,

- nebo sloučenina na bázi alkylaluminiumfluoridu, obecného vzorce  $/AlR_2F/ /AlR_2X/a$  nebo  $/AlR_2F/ /AlR_2H/b/ /AlR_3/c/$ , ve kterých symbol R znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, X znamená halogen jiný než fluor,  $0,1 \leq a \leq 0,4$ ,  $0,1 \leq b \leq 0,4$  a  $0,05 \leq c \leq 0,2$ .

Katalyzátorová soustava může být nanesena na nosiči, inertním vůči reakčním složkám, jímž je například jedna nebo několik z těchto sloučenin:  $MgCl_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $MnCl_2$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ .

Amidy organických nasycených kyselin, jichž se používá při způsobu podle vynálezu, jsou například amid kyseliny laurové, amid kyseliny myristové, amid kyseliny palmitové, amid kyseliny stearové, amid kyseliny arašídové.

Polyalkylenpolyoly použitelnými podle vynálezu jsou například polyethylenglykoly o mole-

kulové hmotnosti 200 až 10 000, polypropylenglykoly o molekulové hmotnosti 250 až 4 000, kotelomery poly/ethylen-propylen/glykoly a jejich směsi.

Z epoxidovaných olejů, jichž lze použít při způsobu podle vynálezu, je to zejména epoxidovaný sojový olej. Rovněž je možno použít epoxidovaných derivátů esterů organických poly-nenasycených kyselin nebo epoxidovaných derivátů sloučenin s několika aromatickými jádry, jako je diglycidylether bisfenolu A.

Jak již bylo výše uvedeno, je množství sloučeniny použité podle vynálezu s výhodou 0,005 až 0,1 molu na 1 tunu recyklovaných monomerů. Toto množství se může přidat rozděleně na několika místech recirkulačního okruhu.

U zařízení znázorněného schematicky na jediném připojeném výkresu, jež zahrnuje polymerační reaktor 1, redukční ventil 2 reaktoru, středotlaký odlučovač 3, nízkotlaký odlučovač 11, běžný cyklon 4 upravený nad dekantační nádobou 5, chladič 6, druhou dekantační nádobu 7, sekundární kompresor 8, primární kompresor 9 a přívodní potrubí 10 čerstvého monomeru popřípadě čerstvých monomerů, mohou být sloučenina nebo sloučeniny použité podle vynálezu zaváděny do výrobního okruhu v místech označených /A/ a/nebo /B/.

Tato sloučenina může být do výrobního okruhu zaváděna buď v čistém stavu nebo zředěná, v roztoku nebo v suspenzi v inertním rozpouštědle, například v nenasyceném uhlovodíku. Zavádí se například nepřetržitě pomocí jakéhokoli vhodného zařízení, jako je například vysokotlaké čerpadlo.

Způsob podle vynálezu umožňuje jednak přerušit narůstání a/nebo zvýšit tekutost vyráběných polymerů ve stupni recirkulace monomerů, jednak snížit stupeň isomerace but-1-enu /komonomer zaváděný do reaktoru a/nebo vytvořený dimerací ethyleny/ v but-2-en /nežádoucí sloučenina, která nekopolymeruje a hromadí se tudíž v potrubí pro recirkulaci plynů/. Způsob podle vynálezu je tedy velmi významný z hlediska technického i ekonomického.

Dále uvedené příklady provedení vynález blíže objasňují, aniž by omezovaly jeho rozsah.

#### P ř í k l a d y 1 a ž 4

Zařízení, použité při způsobu podle vynálezu, je schematicky znázorněno na připojeném výkresu, jak byl již v předchozím popsán. Zahrnuje reaktor 1 typu autoklávu se 3 zónami, jejichž provozní teploty jsou 210, 260 a 280 °C.

V tomto reaktoru se za tlaku 80 MPa kopolymeruje směs ethyleny v hmotnostním množství 60 % s but-1-enem v hmotnostním množství 40 % v přítomnosti katalyzátorové soustavy  $\text{TiCl}_3$ ,  $\frac{1}{3} \text{AlCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$  //  $3/\text{C}_2\text{H}_5/3\text{Al}$ , zaváděné do prvních dvou reakčních zón, a v přítomnosti vodíku v molárním množství 0,1 %, čímž se získá kopolymer o indexu toku taveniny /měřeném podle normy ASTM D 1238-73/ v rozmezí 0,1 až 0,15 g/min. Střední doba setrvání katalyzátorové soustavy v reaktoru je 40 sekund. Odlučovač obvykle pracuje za tlaku 25 MPa.

V každém z míst /A/ a /B/ se zavádí /s výjimkou ve srovnávacím příkladu 1/ na 1 tunu směsi recyklovaných monomerů 0,027 molu sloučeniny uvedené v tabulce I, tedy celkem 0,054 molu sloučeniny na 1 tunu recyklovaných monomerů.

Amid kyseliny stearové /příklad 2/ se zavádí v suspenzi o koncentraci 50 g/litr v parafinovém oleji.

Epoxidovaný sojový olej /příklad 3/ je komerční produkt STAVINOR HS 39, zaváděný v čistém stavu.

Polyethylenglykol /příklad 4/ je komerční produkt EMKAPOL 6 000 /o molekulové hmotnosti 6 000/, zaváděný v podobě emulze v uhlovodíkové frakci zahrnující uhlovodíky se 12 až 14 atomy uhlíku.

V tabulce I jsou kromě jiného uvedeny index toku taveniny tuků získaných v cyklonu 4 a v druhé dekantační nádobě 7, hmotnostní podíl but-2-enu v % v recirkulovaných plynech /podíl stanovený na výstupu z druhé dekantační nádoby 7/ a tlaková ztráta /vyjádřená v MPa/ mezi odlučovačem 4 a sací stranou sekundárního kompresoru 8 po uplynutí 0,50, 100 a 200 hodin nepřetržitého provozu.

T a b u l k a 1

| příklad<br>č. | sloučenina              | index toku taveniny<br>tuků získaných v |                                           | hmotnostní<br>podíl but-<br>2-enu v re-<br>cirkulovaných<br>plynech | tlaková ztráta<br>po uplynutí |      |      |      |
|---------------|-------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------|------|------|
|               |                         | cyklonu 4<br>/g/min/                    | druhé dekan-<br>tační nádoby 7<br>/g/min/ |                                                                     | 0                             | 50   | 100  | 200  |
|               |                         |                                         |                                           |                                                                     | provozních hodin<br>/MPa/     |      |      |      |
| 1             |                         | 0,5                                     | 0,2                                       | 6                                                                   | 3,5                           | 10,0 | 15,0 | 20,0 |
| 2             | amid kyseliny stearové  | 5,0                                     | 2,5                                       | 4                                                                   | 4,0                           | 4,0  | 4,5  | 5,0  |
| 3             | epoxidovaný sojový olej | 1,5                                     | 0,8                                       | 3                                                                   | 3,5                           | 4,0  | 5,0  | 6,0  |
| 4             | polyethylenglykol 6 000 | 2,0                                     | 0,8                                       | 3                                                                   | 3,5                           | 4,0  | 5,0  | 6,0  |

## P Ř E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

1. Způsob nepřetržité výroby homopolymerů ethylenu nebo kopolymerů ethylenu s alespoň jedním alfa-olefinem o 3 až 8 atomech uhlíku, při němž se postupně

v prvním stupni polymeruje popřípadě kopolymeruje ethylen při teplotě 180 až 320 °C za tlaku 30 až 250 MPa v přítomnosti katalyzátorové soustavy, zahrnující jednak alespoň jednu halogenovou sloučeninu přechodového kovu ze skupin IVA až VIA periodické soustavy prvků, jednak alespoň jeden iniciátor ze skupiny sestávající z hydridů a organokovových sloučenin kovů ze skupin I až III periodické soustavy prvků, přičemž hodnota poměru molárního množství iniciátoru k molárnímu množství sloučeniny přechodového kovu je v rozmezí 1 až 10,

ve druhém stupni se za tlaku 10 až 50 MPa oddělí vzniklý polymer popřípadě kopolymer od nezreagovaného monomeru či monomerů,

ve třetím stupni se nezreagovaný monomer či monomery recyklují a

ve čtvrtém stupni se znovu komprimují až na provozní tlak při polymeraci popřípadě kopolymeraci,

vyznačující se tím, že během třetího stupně se do proudu recyklovaného monomeru či monomerů zavede alespoň jedna sloučenina ze skupiny, zahrnující amidy nasycených organických kyselin se 12 až 22 atomy uhlíku, polyalkylenpolyoly s 15 až 500 atomy uhlíku a epoxidované oleje, o molekulové hmotnosti vyšší než 200, přičemž se této sloučeniny použije v množství 0,005 až 0,1 molu, vztaženo na 1 tunu recyklovaného monomeru nebo monomerů.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako uvedené sloučeniny se použije amidu kyseliny stearové.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že jako polyalkylenpolyolu se použije polyethylenglykolu o molekulové hmotnosti 2 000 až 10 000.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako epoxidového oleje se použije epoxidovaného sojového oleje.

