



# PATENTSCHRIFT 140 890

## Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 140 890 (44) 02.04.80 Int. Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 08 F 210/02  
C 08 F 218/04  
(21) WP C 08 F / 209 891 (22) 19.12.78

- 
- (71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, DD  
(72) Rätzsch, Manfred, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Nette, Wolfgang,  
Dr. Dipl.-Chem.; Nitzsche, Reinhard, Dr. Dipl.-Chem.; Gebauer,  
Manfred, Dipl.-Chem.; Ebster, Klaus-Dieter, Dipl.-Chem.;  
Täubert, Hiltrud, Dr. Dipl.-Chem.; Schüler, Peter,  
Dipl.-Chem.; Dosse, Klaus, DD  
(73) siehe (72)  
(74) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, FOIP, 422 Leuna 3
- 

(54) Vermeidung der Hydrierung bei der Herstellung nieder-  
molekularer Äthylenkopolymerer

---

(57) Verfahren zum Vermeiden der Hydrierung bei der Herstellung von  
niedermolekularen Äthylen-Vinylester-Kopolymeren nach dem  
Hochdruckmasseverfahren in Rohrreaktoren. Es werden Produkte  
erhalten, die für die Verbesserung des Fließverhaltens von  
Mitteldestillaten eingesetzt werden. Die Kopolymerisation erfolgt  
bei Drücken oberhalb 80 MPa und bei Temperaturen oberhalb 373 K.  
Das Verhältnis von Äthylen zu Vinylester liegt bei 80 zu 20 bis  
50 zu 50. Die bei der Verwendung von Wasserstoff als  
Polymerisationsregler auftretende Hydrierung wird erfindungsgemäß  
dadurch vermieden, daß der Gehalt des Reaktionseinsatzgases an freier  
Säure auf 0,005 bis 0,01 Ma.-% und der Gehalt an Wasser auf 0,02  
bis 0,1 Ma.-% limitiert wird. Als Vinylester wird vorzugsweise  
Vinylacetat eingesetzt.



209 891 -1-

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vermeidung der Hydrierung von Äthylen bei der Herstellung niedermolekularer Äthylenkopolymerer in Gegenwart von Wasserstoff als Polymerisationsregler. Die erhaltenen Produkte werden vorzugsweise zur Verbesserung des Kälteverhaltens von Mitteldestillaten eingesetzt.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, dass man bei der Herstellung von Polyäthylen beziehungsweise Äthylen-Kopolymeren nach dem Hochdruckmasseverfahren durch den Einsatz sogenannter Polymerisationsregler die Molmasse in gewissen Grenzen einstellen kann und dass Wasserstoff einen besonders geeigneten Polymerisationsregler dafür darstellt. Es ist zwar veröffentlicht worden, dass bei der Polymerisation von Äthylen in Gegenwart von Wasserstoff eine Hydrierung des

Aethylens durch den zugegebenen Wasserstoff nicht stattfinden soll. Es ist jedoch bekannt, dass dennoch mit einer Aethanisierung, das heisst einem Anwachsen des Aethangehaltes, gerechnet werden muss. Die damit verbundenen Nachteile, wie staendiges kontinuierliches Entspannen eines Teils des nicht umgesetzten Reaktionsrestgases vor der erneuten Zufuehrung dieses zum Reaktionseinsatzgas, um den Aethangehalt konstant zu halten, oder das Auftreten spontaner Zersetzungsreaktionen in der Polymerisationsanlage und damit verbundene Produktionsausfaelle und Qualitaetseinbrueche, liegen auf der Hand. Nach DD-PS 65663 wurde gefunden, dass die Hydrierung des Aethylens in der Polymerisationsanlage nicht im Polymerisationsreaktor selbst, sondern nach der Entspannung des Reaktionsrestgas-Polymerisat-Gemisches bei den vorliegenden hohen Temperaturen im Abscheider stattfindet und durch eine zwischengeschaltete Kuehlung unterdrueckt werden kann. Die Hydrierung bei der Herstellung wachsartiger, niedermolekularer Aethylenpolymerisate oder Aethylenkopolymerisate mit anderen ungesaettigten Verbindungen in Gegenwart von Wasserstoff und radikalbildenden Initiatoren, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Koreaktanten, wird vermieden, indem man die Temperatur des Reaktionsrestgas-Polymerisat-Gemisches vor oder nach dem Entspannen durch Kuehlung auf eine Temperatur unter  $230^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise unter  $180^{\circ}\text{C}$ , einstellt und das Reaktionsrestgas erst danach einer erneuten Reaktion zufuehrt. Durch diese Massnahme ist es moeglich, die Hydrierreaktion des Aethylens zu Aethan im Abscheidesystem zu vermeiden.

Nach DD-PS 124 188 kann bei der Polymerisation von Aethylen in Gegenwart von Wasserstoff jedoch eine Hydrierung im Polymerisationsgefaess auftreten. Die dadurch verursachte Aethanbildung kann dann durch Massnahmen in dem Reaktor nachgeschalteten System nicht mehr beeinflusst werden. Die Ursachen fuer das Auftreten der unerwuenschten Hydrierreaktionen werden darin gesehen, dass der sich im Verlaufe der

Polymerisation herausbildende Wandfilm an der Reaktorwand zerstört und die Herausbildung von die Aethanbildung verursachenden bzw. beschleunigenden Zentren an der metallischen Reaktorinnenwand ermöglicht wird. Besonders wurde dieser Effekt bei Reaktionstemperaturen ueber  $260^{\circ}\text{C}$  beobachtet. Es ergaben sich unkontrollierbare Temperaturschwankungen, die bis zu  $50^{\circ}\text{C}$  betrugten und ein Ansprechen der zur Aufrechterhaltung einer gefahrlosen Polymerisation erforderlichen Sicherheitseinrichtungen zur Folge hatten. Die Folge davon ist eine Unterbrechung des kontinuierlichen Polymerisationsprozesses. Es wurde weiterhin festgestellt, dass die Hydrierung des Aethylens spontane Zersetzungsreaktionen einleiten kann, die zu Stoerungen der Reaktion bzw. Herstellung qualitaetsgeminderter Produkte fuehren. Das Vermeiden der Hydrierung bei der Herstellung wachsartiger, niedermolekularer Aethylenpolymerisate oder Aethylenkopolymerisate mit anderen ungesaettigten Verbindungen in Gegenwart von Wasserstoff und radikalbildenden Initiatoren bzw. Initiatorgemischen, Polymerisation bei Druucken oberhalb von 500 at und Temperaturen bis  $400^{\circ}\text{C}$ , Entspannen des Reaktionsrestgas-Polymerisat-Gemisches, Abtrennen des Polymerisates und Kreislauffuehrung des nicht umgesetzten Reaktionsgases wird nach DD-PS 124 188 in der Weise geloest, dass man die Temperatur des Kuehlmediums unter  $170^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise unter  $160^{\circ}\text{C}$ , absenkt. Es wurde ueberraschend festgestellt, dass die Hydrierung des Aethylens im Polymerisationsreaktor bei Kuehlmediumstemperaturen  $< 160^{\circ}\text{C}$  mit Sicherheit voellig vermieden konnte, obwohl noch bei Reaktorwandtemperaturen oberhalb  $180^{\circ}\text{C}$  im erheblichen Masse eine Hydrierung des Aethylens durch den im System befindlichen Wasserstoff eintreten kann.

Die niedrigen Reaktorwandtemperaturen machten den Einsatz von Initiatoren-Gemischen aus Sauerstoff und mindestens einem organischen Peroxid, welches eine als niedrig anzusehende Halbwertstemperatur von 60 bis  $120^{\circ}\text{C}$  besitzt, notwendig. Dieses Verfahren gestattet zwar die Herstellung von niedermolekularen Aethylenhomo- und Aethylenkopolymeren mit Molmassen, wie sie in der Pflagemittelindustrie zum Einsatz gelangen. Derartige

Produkte haben eine Molmasse von 10 000 bis 15 000. Sie zeigen jedoch noch keine Wirkung als Zusatzkomponenten zur Verbesserung des Fließverhaltens von Mitteldestillaten oder Heizölen und zeigen ein unbefriedigendes Löslichkeitsverhalten in den Mitteldestillaten bzw. den zur Anwendung kommenden Lösungsmitteln. Beim Einsatz von konzentrierten Lösungen fallen diese wachsartigen Kopolymeren teilweise aus, wodurch ihre Handhabung und Wirksamkeit herabgesetzt wird. Ausserdem ist dieses Verfahren eingeschränkt durch den Zwang des Einsatzes von Sauerstoff mit gewissen Peroxiden, die bestimmte Halbwertstemperaturen besitzen, die zu den sogenannten Tieftemperaturperoxiden zählen. Dadurch entsteht eine grosse Lücke zwischen den Anspringtemperaturen für die Tieftemperaturperoxide und der Anspringtemperatur für Sauerstoff, die zu grossen Unstetigkeiten im Polymerisationsverlauf führt.

#### Ziel der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Äthylenkopolymeren in Hochdruckrohrreaktoren zu schaffen, bei dem die Hydrierung durch den zur Einstellung der Molekularmasse eingesetzten Wasserstoff vermieden wird und Produkte erhalten werden, die sich besonders zur Verbesserung des Kälteverhaltens von Mitteldestillaten eignen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Vermeiden der Hydrierung von Äthylen bei der Herstellung niedermolekularer Äthylenkopolymerer nach einem Hochdruckmasseverfahren in Rohrreaktoren unter Einwirkung einer freien Radikale bildenden Verbindung und in Gegenwart von Wasserstoff als Polymerisationsregler.

Um einen Anstieg des Äthangehaltes während der Kreislaufweise in dem nicht umgesetzten, zurückgeführten Gas-

misch zu vermeiden, muss staendig ein erheblicher Teil des sogenannten Reaktionsrueckgases entspannt und damit dem Kreislauf entzogen werden, beziehungsweise durch Begrenzungen in der Reaktionsfuehrung eingeschraenkt werden. Bei steigendem Verhaeltnis von Aethylen zu Vinylester treten dabei in zunehmendem Masse Entmischungsvorgaenge beziehungsweise eine Verringerung der Raum-Zeit-Ausbeute auf. Zweck der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Kopolymerisation von Aethylen mit Vinylester, mit hohem Vinylestergehalt und in Gegenwart von Wasserstoff als Kettenregler zur erstellung von niedermolekulaniedermolekularen Aethylen-Vinylester Kopolymeren zu schaffen, das eine hohe Betriebssicherheit und eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute gestattet, wobei die Hydrierreaktion stark unterbunden wird.

Diese Aufgabe wird dadurch geloest, dass bei der Kopolymerisation von Aethylen mit Vinylester nach dem Hochdruckmasseverfahren in Rohrreaktoren in Gegenwart von Wasserstoff als Polymerisationsregler bei Druecken oberhalb 80 MPa und Temperaturen oberhalb 373 K mit Hilfe freier Radikale bildender Verbindungen erfindungsgemaess bei einem Masseverhaeltnis von Aethylen zu Vinylester von 80 zu 20 bis 50 zu 50 in dem Reaktions-einsatzgas der Gehalt an freier Saeure 0,005 bis 0,01 Ma -% und der Gehalt an Wasser 0,02 bis 0,1 Ma -% betraegt. Als Vinylester wird bevorzugt Vinylazetat eingesetzt. Zur Initiierung der Reaktion werden freie Radikale bildende Verbindungen wie Peroxiverbindungen, beispielsweise Peroxidkarbonate, Diacylperoxide oder Perester eingesetzt. Es war ueberraschend, dass durch die Limitierung des Gehaltes an freier Saeure, ausgedrueckt als Essigsaeure, und den Gehalt an freiem Wasser, welches die Bildung von Essigsaeure beguenstigt, in dem Reaktionseinsatzgas die Hydrierreaktion so stark zurueckgedraengt wurde, dass selbst bei Reaktor-maximaltemperaturen oberhalb 533 K und bei Kuehlmanteltemperaturen  $>443$  K eine stabile Fahrweise bei hoher Raum-Zeit-Ausbeute moeglich war. Da der Aethengehalt nach mehreren Reaktionszyklen nur innerhalb eines Grenzwertes schwankte, kann auch die Hydrier-

reaktion in dem dem Reaktor nachgeschalteten System abgeschlossen werden.

#### Durchfuehrungsbeispiele

Das erfindungsgemaesse Verfahren wird anhand der folgenden Ausfuehrungsbeispiele naeher erlaeutert. Als Reaktor wird ein Zweizonenreaktor mit einem Durchmesser/Laengen-Verhaeltnis von 1:18000 verwendet, durch dessen Temperiermantel Druckwasser gepumpt wird.

#### Beispiel 1

In einen Reaktor wird je Stunde ein Gemisch von 10668 Teilen Aethylen, 7980 Teilen Vinylazetat und 352 Teilen Wasserstoff mit einer Temperatur von 418 K unter einem Druck von 150 MPa eingeleitet. Das Reaktionseinsatzgas enthaelt 0,006 Ma-% Essigsaeure, 0,04 Ma-% Wasser und 0,3 Ma-% Aethan. Durch Dosierung von 22,6 Teilen eines Gemisches von 3,5,5 Trimethylhexanoylperoxid und tert-Butylperbenzoat im Molverhaeltnis 1:2 in Form einer Paraffinloesung wird ein Temperaturmaximum von 554 K eingestellt. Durch die Umantelung des Roehrereaktors wird Druckwasser gepumpt, so dass eine Temperatur von 456 K erhalten wird. Das entstehende Kopolymerisat-Komonomeren-Gemisch wird nach Durchlaufen einer Reinigungseinheit dem Prozess wieder zugefuehrt. Die Kopolymerenschmelze wird in dem Niederdruckabscheider auf einen Druck von 0,16 MPa entspannt. Das dabei abgetrennte Monomergemisch wird nach Durchlaufen einer Reinigungseinheit dem Prozess wieder zugefuehrt. Die erhaltene Kopolymerenschmelze wird aus dem Niederdruckproduktabscheider ausgetragen. Es werden stuenndlich 3762 Teile Kopolymeres mit 42 Ma-% Vinylazetat und einer Schmelzviskositaaet von  $380 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{S}$  bei 413 K erhalten. Der Aethangehalt des Reaktionseinsatzgases bleibt innerhalb von 24 h bei 0,3 Ma-% konstant.

Beispiel 2

In einen Rohrreaktor wird je Stunde ein Gemisch von 11951 Teilen Aethylen, 6650 Teilen Vinylazetat und 399 Teilen Wasserstoff mit einer Temperatur von 422 K unter einem Druck von 155 MPa eingeleitet. Das Reaktionseinsatzgas enthaelt 0,007 Ma-% Essigsaeure, 0,03 Ma-% Wasser und 0,25 Ma-% Aethan. Durch Dosierung von 21,2 Teilen eines Gemisches von 3,5,5-Trimethylhexanoylperoxid und tert.-Butylperbenzoat im Molverhaeltnis 2:1 in Form einer Paraffinloesung wird ein Temperaturmaximum von 451 K erhalten. Durch die Ummantelung des Rohrreaktors wird Druckwasser gepumpt, so dass eine Temperatur von 438 K eingestellt wird. Das entstehende Kopolymerisat-Komonomeren-Gemisch wird in den Hochdruckabscheider auf einen Druck von 19,8 MPa entspannt. Das abgetrennte, nicht umgesetzte Monomergemisch wird nach Durchlaufen einer Reinigungseinheit dem Prozess wieder zugefuehrt. Die Kopolymerenschmelze wird in den Niederdruckabscheider auf einen Druck von 0,12 MPa entspannt. Das dabei abgetrennte Monomergemisch wird nach Durchlaufen einer Reinigungseinheit dem Prozess wieder zugefuehrt. Die erhaltene Kopolymerenschmelze wird aus dem Niederdruckproduktabscheider ausgetragen. Es werden stueendlich 4237 Teile Kopolymeres mit 35 Ma-% Vinylazetat und einer Schmelzviskositaaet von  $761 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s bei 413 K erhalten. Der Aethan-gehalt des Reaktonsgases schwankt innerhalb von 72 h zwischen 0,25 und 0,27 Ma-%.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zum Vermeiden der Hydrierung bei der Herstellung von niedermolekularen Aethylen-Vinylester-Kopolymeren, die fuer die Verbesserung des Fliessverhaltens von Mitteldestillaten verwendet werden, nach dem Hochdruckmassenverfahren in Rohrreaktoren in Gegenwart von Wasserstoff als Polymerisationsregler durch Kopolymerisation bei Druecken oberhalb 80 MPa und Temperaturen oberhalb 373 K mit Hilfe freie Radikale bildender Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem Masseverhaeltnis von Aethylen zu Vinylester von 80 zu 20 bis 50 zu 50 in dem Reaktionseinsatzgas der Gehalt an freier Saeure 0,005 bis 0,01 Ma-% und der Gehalt an Wasser 0,02 bis 0,1 Ma-% betraegt.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vinylester Vinylazetat eingesetzt wird.