



PATENTSCHRIFT 146 298

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 146 298 (44) 04.02.81 Int. Cl.³ 3(51) C 08 F 110/02
(21) WP C 08 F / 215 849 (22) 27.09.79

-
- (71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna, DD
(72) Häußler, Wolfgang; Gutschalk, Bernd; Ebster, Klaus-Dieter;
Stephan, Ludwig, Dr.; Ahnert, Klaus, DD
(73) siehe (72)
(74) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, FOIP, 4220 Leuna 3
-

- (54) Verfahren zur Herstellung von Hochdruckpolyäthylen mit verbesserten Eigenschaften
-

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hochdruckpolyäthylen mit verbesserter Homogenität unter Verwendung herkömmlicher Rohrreaktoren mit Außenmantelkühlung. Das Ziel, Hochdruckpolyäthylen mit sehr gleichmäßiger Molmasseverteilung und geringem hochmolekularen Anteil ohne Beeinträchtigung des Umsatzgrades im Vergleich zu bekannten Verfahren herzustellen, wurde erreicht durch die Anwendung von Kühlmitteltemperaturen zwischen 488 und 508 K, vorzugsweise zwischen 498 und 503 K. Dabei darf die Differenz zwischen der maximalen Reaktionstemperatur und der Kühlmitteltemperatur am Eingang in den Kühlmantel in keiner Zone über 95 oder unter 70° liegen. Vorzugsweise wird die Menge des in den Reaktionsmantel eingespeisten Kühlmittels so eingestellt, daß sich seine Temperatur während des Wärmetausches um weniger als 5° ändert.

-1- 215849

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Merseburg, 17.09.1979
Dr.Btl/Ca

LP 7928

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Hochdruckpolyäthylen mit verbesserten Eigenschaften

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hochdruckpolyäthylen mit verbesserten Eigenschaften in einem Rohrreaktor mit Außenmantelkühlung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß die bei der Polymerisation von Äthylen freiwerdende Reaktionswärme insbesondere bei der Verwendung langgestreckter Reaktoren mit großem Länge/Durchmesser-Verhältnis zum Teil durch indirekten Wärmeaustausch über die Reaktorwand mit einem Kühlmedium abgeführt werden kann. Je größer die auf diese Weise abgeführte Wärmemenge ist, desto höher kann der Umsetzungsgrad des Äthylens zu Polyäthylen durch Erhöhung der Initiatorkonzentration bei sonst gleichbleibenden Bedingungen eingestellt werden.

Es sind mehrere Verfahren bekannt geworden, diese Reaktionswärme in möglichst großem Umfang abzuführen. So wird nach der DE-AS 1 495 107 die Kühlmitteltemperatur immer unter 443 K

gehalten.

Nach einem weiteren bekannten Verfahren (vgl. DE-OS 2 164 017) wird der Kühlmantel des Reaktors in mehrere Zonen aufgeteilt, um ein gezieltes Aufheizen und Abkühlen des Reaktionsgemisches zu gewährleisten. Dabei wird die überschüssige Reaktionswärme in jedem Fall mit einem Kühlmittel von maximal 463 K abgeführt.

Nach diesen genannten Verfahren ist es zwar möglich, vergleichsweise hohe Umsätze zu erzielen, nachteilig wirken sich allerdings die zwangsläufig tiefen Temperaturen der Reaktionsmischung in unmittelbarer Nähe der Reaktorwand aus. Es entsteht ein ungleichmäßiges Produkt mit erhöhtem hochmolekularem Anteil. Unter Umständen bildet sich außerdem ein fester Wandbelag aus, der im Falle seines Ablösens von der Wand zu sichtbaren Produktinhomogenitäten zum Beispiel in Blasfolien und zu Verarbeitungsschwierigkeiten durch Schmelzbrucherscheinungen beim Extrudieren führen kann.

Es ist bekannt, daß die erwähnte unzureichende Gleichmäßigkeit in der Verteilung der Molmassenanteile im Hochdruckpolyäthylen verbessert werden kann durch ein insgesamt tieferes Temperaturniveau in der Reaktionsmischung über den gesamten Reaktor (vgl. DD-PS 58 387). Allerdings ist bei diesem Verfahren eine spürbare Verbesserung der Qualität der Produkte mit einer deutlichen Verminderung des Umsatzes verbunden.

Zur Vermeidung der Ausbildung eines Belages an der Reaktorinnenwand sind mehrere Verfahren bekannt geworden. Sie beruhen entweder auf periodischen Druckabsenkungen im Reaktor (vgl. US-PS 2 852 501) bzw. auf einer generell erhöhten Strömungsgeschwindigkeit der Reaktionsmischung (z.B. DE-OS 2 513 851), was jeweils nur mit erhöhtem technischen Aufwand realisierbar ist, oder auf der Zugabe spezieller Modifikatoren, die jedoch unerwünschte Veränderungen im Eigenschaftsbild des Polymeren bewirken können.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Äthylenpolymerisate mit einer gleichmäßigen Molmasseverteilung, vermindertem hochmolekularen Anteil und verbesserten Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften in einem Hochdruckrohrreaktor mit Außenmantelkühlung herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Polymerisationsverfahren für einen herkömmlichen Rohrreaktor mit einer oder mehreren Äthyleneinspeisestellen zu entwickeln, nach dem verbesserte Äthylenpolymerisate mit hohem Umsatz herstellbar sind. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß zur Herstellung von Hochdruckpolyäthylen durch radikalische Polymerisation mittels Sauerstoff und/oder peroxidischen Initiatoren, gegebenenfalls in Gegenwart geringer Mengen bekannter Modifikatoren wie Kettenregler und Inhibitoren, in einem Ein- oder Mehrzonenreaktor mit Außenmantelkühlung, die durch einen Kühlwasserkreislauf bei Temperaturen über 473 K betrieben wird, wobei erfindungsgemäß die Temperaturen und die Menge des in den Kühlmantel eingespeisten Wärmeträgers so eingestellt werden, daß die Temperatur des Wärmeträgers im Verlauf seiner Strömung entlang dem Reaktor immer im Bereich von 488 bis 508 K, vorzugsweise zwischen 498 und 503 K, liegt und wobei gleichzeitig die Differenz zwischen der maximalen Temperatur des Reaktionsgemisches in der jeweiligen Reaktionszone und der Temperatur des Wärmeträgers am Eingang in den Kühlmantel dieser Reaktionszone 70 bis 95 Grad beträgt. Vorteilhafterweise wird dabei so verfahren, daß sich die Wärmeträgertemperatur am Eingang und am Ausgang des Kühlmantels um weniger als 5 Grad unterscheidet.

Durch dieses erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, die Ausbildung eines Belages an der Innenwand des Reaktors

zu verhindern, weil auch unter den Bedingungen der laminaren Randströmung hinreichend hohe Temperaturen gegeben sind, um die Bildung sehr hochmolekularer Produktanteile weitgehend zu unterdrücken. Die Vermeidung eines Polymerbelages auf der Reaktorinnenwand bewirkt neben der bereits begründeten Verbesserung der Produkthomogenität weiterhin einen verbesserten Wärmeaustausch zwischen Reaktionsgemisch und Kühlmittel, da die Wirkung des Polymerfilms der einer Isolationsschicht gleichzusetzen ist. Außerdem wird durch die Festlegung der Differenz zwischen der maximalen Reaktionstemperatur und der Kühlmitteltemperatur auf mindestens 70 und höchstens 95 Grad ein ausreichendes Temperaturgefälle sowohl zwischen Reaktionsgemisch und Kühlmittel als auch zwischen der Kernströmung und der Innenwand des Reaktors für eine optimale Wärmeabfuhr gewährleistet. Somit hat die verringerte Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsgemisch und Kühlmittel infolge der erfindungsgemäß erhöhten Kühlmitteltemperaturen bei gleichzeitigem Wegfall des Polymerbelages kaum Einfluß auf den Umfang der ausgetauschten Wärmemengen und bleibt damit auch ohne wesentliche Auswirkung auf den Monomerumsatz bei sonst gleichbleibenden Bedingungen.

Ausführungsbeispiele

Die Beispiele 1 bis 3 zur Herstellung von zwei unterschiedlichen Polyäthylensorten dienen zur Veranschaulichung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Beispiele 4 und 5 sind zum Vergleich angeführt.

Alle Experimente wurden in einem Zweizonenrohrreaktor mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von etwa 8000 mit konstantem Äthylendurchsatz ausgeführt. Als Initiator wurde bei allen Beispielen neben Sauerstoff eine gleichbleibende Menge Bis-(3,5,5-trimethyl)-hexanoylperoxid direkt am Eingang jeder Reaktionszone zugesetzt. Die Einstellung des

gewünschten Schmelzindex erfolgte durch die Zugabe entsprechender Mengen Propan. Weitere Angaben zur Beschreibung des Polymerisationsregimes sind in Tabelle 1 enthalten. In Tabelle 2 sind die wesentlichen Produktkennwerte angeführt.

An den Prüffolien der einzelnen Produkte wurde neben der Trübung auch der Gehalt an Stippen bestimmt. Bei den Produkten der Beispiele 1 bis 3 wurden auf je 10g Folie zwischen 1 und 4 Stippen, bei denen der Beispiele 4 und 5 dagegen zwischen 5 und 8 Stippen je 10g Folienmaterial gefunden.

Die Produkte 1, 3 und 4 wurden für die Isolierung von Telefonader eingesetzt. Dabei zeigten die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte auch bei höheren Verarbeitungsgeschwindigkeiten gute Fließeigenschaften und ergaben eine glatte Oberfläche der Isolierschicht, wogegen das Produkt gemäß Beispiel 4 mit zunehmender Verarbeitungsgeschwindigkeit immer größere Oberflächenrauigkeiten aufwies und somit nur bei geringen Abzugsgeschwindigkeiten für die Aderisolierung einsetzbar ist.

Tabelle 1

Beispiel	Druck	Kühlmittel temperatur	maximale Reaktions- temperatur	Sauerstoff- konzentration am Reaktions- zoneneingang	Umsatz
	MPa	K	K	Mol-%	%
1	230	500	575	$4,17 \cdot 10^{-6}$	23
2	230	498	570	$3,95 \cdot 10^{-6}$	22
3	230	490	585	$4,79 \cdot 10^{-6}$	24
4	230	440 ⁺	575	$4,37 \cdot 10^{-6}$	24
5	230	440 ⁺	525	$3,33 \cdot 10^{-6}$	16

⁺Messung am Eingang in den Kühlmantel

Anmerkung: Außer der Konzentration des Kettenreglers sind alle weiteren für den Polymerisationsprozeß wichtigen Einflußgrößen bei den angeführten Beispielen gleich.

Tabelle 2

Beispiel NR	Schmelz- index	Dichte	Anteil des Produktes mit Molekulargewicht über 10^6	Folien- trübung
	g/10Min	g/cm ³	Gew.-%	
1	0,2	0,921	3,4	0,96
2	2,5	0,9215	3,5	0,8
3	0,2	0,9205	3,45	1,0
4	0,2	0,921	5,1	1,13
5	2,5	0,923	5,6	0,75

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Hochdruckpolyäthylen mit verbesserten Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften durch radikalische Polymerisation mittels Sauerstoff und/oder peroxidischen Initiatoren, gegebenenfalls in Gegenwart geringer Mengen bekannter Modifikatoren wie Kettenregler und Inhibitoren, in einem Ein- oder Mehrzonenrohrreaktor mit Außenmatelkühlung, die durch einen Kühlwasserkreislauf bei Temperaturen über 473 K betrieben wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur und die Menge des in den Kühlmantel eingespeisten Wärmeträgers so eingestellt werden, daß die Temperatur des Wärmeträgers im Verlauf seiner Strömung entlang dem Reaktor immer im Bereich von 488 bis 508 K, vorzugsweise zwischen 498 und 503 K, liegt und wobei gleichzeitig die Differenz zwischen der maximalen Temperatur des Reaktionsgemisches in der jeweiligen Reaktionszone und der Temperatur des Wärmeträgers am Eingang in den Kühlmantel dieser Reaktionszone 70 bis 95 Grad beträgt.