



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58177

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.II.1966 (P 113 227)

Pierwszeństwo: 10.VIII.1965
Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 15.IX.1969

396⁴, 3/04
Kl. ~~39 c~~, 25/01

MKP C 08 f 3/04

UKD

Właściciel patentu: VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht”, Leuna (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania szczepionych kopolimerów etylenu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania szczepionych kopolimerów etylenu z polimerów etylenu otrzymanych przy ciśnieniach powyżej 500 atm i przy temperaturach wejściowych reaktora powyżej 50°C wobec inicjatorów rodnikowych przez jednoczesną kopolimeryzację szczepioną z innymi zdolnymi do polimeryzacji alkenami lub dienami.

Znana jest polimeryzacja etylenu do stałych lub półstałych produktów przy ciśnieniach powyżej 500 atm i przy temperaturach od 50 do 400°C w obecności małych ilości tlenu albo innych tworzących rodniki inicjatorów w wysokociśnieniowych reaktorach rurowych lub autoklawach z mieszadłem.

Polimery otrzymywane tym sposobem nie nadają się do specjalnych zastosowań bez dodatkowej obróbki. Nie można drukować ani kleić folii otrzymanych z tych polimerów bez przeprowadzenia zmiany powierzchni przez obróbkę chemiczną.

Znane jest wytwarzanie kopolimerów szczepionych etylenu przez napromienianie promieniami wysokiej energii w nieobecności tlenu. Po czym kontynuuje się napromienianie jeszcze około 5 minut w obecności tlenu i utleniony w ten sposób polietylen poddaje polimeryzacji szczepionej z monomerami zdolnymi do polimeryzacji rodnikowej.

Znane jest też otrzymywanie szczepionych polimerów przez napromienowanie w powietrzu promieniami γ polietylenu albo polistyrenu, po czym

2

powstałe nadtlutki polimeru modyfikuje się zdolnymi do zaszczepiania monomerami pod ciśnieniem do 8000 atm.

Znane jest ponadto otrzymywanie szczepionych kopolimerów etylenu przez ozonowanie drobno sproszkowanego polietylenu i zaszczepianie monomerów do tak przygotowanego polimeru w stanie suchym.

Wreszcie znana jest też następująca metoda szczepienia polietylenu: polietylen walcuje się w atmosferze zawierającej tlen w temperaturze poniżej 170°C i powstałe połączenia nadtlenkowe rozkłada się za pomocą promieniowania ultrafioletowego w obecności składników jakie mają być zaszczepione. Kopolimeryzacja szczepiona zachodzi podczas rozkładu nadtlenków. Do szczepienia stosuje się styren, metakrylan metylu albo akrylonitryl.

Według tej metody zaszczepia się grupy cząstek polietylenu do których dobrze przylegają barwniki i klej przez wiązanie chemiczne albo przez zwiększoną adhezję. Główną wadą tej metody jest to, że polietylen należy poddać dodatkowej obróbce. Także wadą jest obniżona jakość kopolimerów szczepionych występująca z powodu wysokiego obciążenia produktu w drugiej fazie procesu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania kopolimerów szczepionych polietylenu o lepszej przezroczystości oraz nadających się do drukowania i klejenia. Również chodzi o to,

aby sposób szczepienia nie wywoływał zasadniczych zmian właściwości nie modyfikowanych polimerów etylenu i aby nie wprowadzać dodatkowych faz procesu.

Zadanie to zostało rozwiązane następująco. Kopolimery szczepione etylenu otrzymuje się z polimerów etylenu wytwarzanych w reaktorze rurowym pod ciśnieniem powyżej 500 atm i przy temperaturze wejściowej reaktora powyżej 50°C wobec inicjatorów rodnikowych przez szczepienie monomerami bezpośrednio po polimeryzacji etylenu w tym samym reaktorze, przy czym monomery dodawane są po upływie 60 do 160 sekund, najkorzystniej 80 do 150 sekund od chwili dodania inicjatora i przy temperaturze mieszaniny reakcyjnej w granicy od 10 do 200°C, najkorzystniej 50 do 100°C powyżej temperatury wejścia etylenu do reaktora.

Można również dodawać różne monomery w postaci mieszaniny lub oddzielnie w miejscach leżących bezpośrednio jedno za drugim.

Łącznie z monomerami można dodawać rozpuszczalniki i/albo regulatory ciężaru cząsteczkowego.

Polimeryzacja etylenu pod wpływem inicjatora dozowanego przy wejściu etylenu do reaktora zachodzi w pierwszej jego części i charakteryzuje się silnie egzotermicznym efektem cieplnym. Monomery dodaje się w takim miejscu reaktora, gdzie nie występuje już więcej dodatni efekt cieplny wywołany polimeryzacją etylenu. W drugiej części reaktora ma miejsce zaszczepienie monomeru albo monomerów na utworzonych już polimerach.

Czas przebywania w pierwszej części reaktora określany jest ilością wprowadzanego gazu i ustalany jest każdorazowo w zależności od ilości i aktywności inicjatora. Temperatura polimeryzacji wynika z temperatury rozkładu inicjatora i wobec tego z szybkości polimeryzacji.

Jako dające zaszczepić się monomery nadają się styren, octan winylu, akrylonitryl, kwas akrylowy, metakrylan metylu, bezwodnik kwasu maleinowego, tlenek węgla i inne. Jako rozpuszczalniki służą znane związki, jak olej parafinowy, benzen, woda, alkohole, heksan i inne aromatyczne i alifatyczne węglowodory.

Zaletą sposobu jest to, że kopolimery szczepione etylenu otrzymuje się w prosty sposób w tej samej aparaturze, w której prowadzi się polimeryzację etylenu. Jest to możliwe z powodu większej zdolności do polimeryzacji innych alkenów albo dienów, niż polietylen, który sam nie polimeryzuje dalej wcale lub w nieznacznym tylko stopniu. Przy tym polietylen nie traci korzystnych właściwości, jak wytrzymałość i giętkość. Otrzymuje się szczepiony kopolimer polietylenu o doskonałej podatności na drukowanie i klejenie oraz o ulepszonej przezroczystości, chociaż nie potrzeba zaszczepiać na polimerze więcej niż 10% wagowych monomerów. Aby otrzymać kopolimer o takich samych właściwościach należy wpolimerizować przynajmniej 15% wagowych komonomeru, co z kolei pogarsza właściwości mechaniczne polietylenu.

W przykładach wskaźniki płynięcia oznaczone są według metody ASTM nr 1238 — 52 T.

Przykład I. Do reaktora rurowego długości 300 m i średnicy wewnętrznej 200 mm z płaszczem grzejnym wprowadza się 900 kg/godzinę etylenu pod ciśnieniem 1500 atm o temperaturze 190°C. Przez płaszcz reaktora przetacza się 25 m³/godzinę wody o temperaturze 215°C. Jako inicjator dozuje się w odniesieniu na godzinę roztwór 0,15 kg nadbenzoesanu III — rzędownego butylu w 3,5 kg oleju parafinowego za pomocą wysokociśnieniowej pompy dozującej. Po przebyciu 160 m długości reaktora mieszanina reakcyjna osiąga temperaturę 250°C i czas przebywania 97 sekund. W tym miejscu wtryskuje się do reaktora 8 kg/godzinę octanu winylu za pomocą wysokociśnieniowej pompy wtryskowej. Zmierzona w tym miejscu temperatura zmienia się w dalszej części reaktora jedynie nieznacznie. Powstały szczepiony kopolimer polietylenu oraz nieprzereagowaną część monomeru rozpręża się obniżając okresowo ciśnienie reakcji do 1200 atm w podłączonym do reaktora rozdzielaczu, w którym panuje ciśnienie 250 atm. Nieprzereagowany etylen zawraca się znowu do reaktora. W polimerze i w gazie zwrotnym znajdują się tylko ślady nieprzereagowanego octanu winylu. W ciągu godziny otrzymuje się 106 kg stałego polimeru szczepionego polietylenu, co odpowiada 11,7% wydajności teoretycznej, zawierającego 6,3% zaszczepionego octanu winylu.

Wskaźnik płynięcia wynosi 2,1 g/10 minut, wytrzymałość na rozciąganie 117 kG/cm² i gęstość 0,925 g/cm³.

Polimer szczepiony polietylenu nadaje się do wytwarzania łatwych do drukowania folii i powłok do papieru.

Przykład II. Do reaktora rurowego, opisanego w przykładzie I wprowadza się 1100 kg/godzinę etylenu o ciśnieniu 1750 atm i temperaturze 155°C. Przez płaszcz reaktora przetacza się 25 m³/godzinę wody o temperaturze 210°C. Jako inicjator dozuje się do etylenu przy wlocie do reaktora za pomocą wysokociśnieniowej pompy dozującej w odniesieniu na godzinę roztwór 0,33 kg nadtlenu dwulauroilu w 8 kg oleju parafinowego. Po 180-tym metrze długości reaktora mieszanina reakcyjna osiąga temperaturę 230°C i czas przebywania 110 sekund. W tym miejscu wtryskuje się do reaktora za pomocą wysokociśnieniowej pompy wtryskowej 9,8 kg/godzinę akrylonitrylu o temperaturze 40°C, przy czym dalszy wzrost temperatury nie zachodzi. Utworzony szczepiony kopolimer polietylenu oraz nieprzereagowaną część monomeru rozpręża się obniżając okresowo ciśnienie reakcji do 1400 atm w rozdzielaczu, w którym panuje ciśnienie 250 atm. Nieprzereagowany etylen zawraca się do procesu polimeryzacji. W polimerze i gazie zwrotnym znajdują się jedynie ślady nieprzereagowanego akrylonitrylu. Z wysokociśnieniowego rozdzielacza przesyła się polimer do niskociśnieniowego. Otrzymuje się 146 kg/godzinę stałego szczepionego polimeru polietylenu, co odpowiada 13,1% wydajności teoretycznej, zawierającego 6,5% zaszczepionego akrylonitrylu. Wskaźnik płynięcia wynosi 2,7 g/10 minut,

wytrzymałość na rozciąganie 134 kG/cm² i gęstość 0,926 g/cm³. Produkt ten ze względu na swoją przezroczystość i dobrą podatność na drukowanie i klejenie nadaje się do wytwarzania cienkich folii.

Przykład III. Do opisanego w przykładzie I reaktora rurowego doprowadza się 1250 kg/godzinę etylenu pod ciśnieniem 2000 atm i o temperaturze 170°C. Przez płaszcz reaktora przetłacza się 20 m³/godzinę wody o temperaturze 240°C. Jako inicjator dozuje się do etylenu roztwór 0,2 kg nadtlenu III-rzędowego dwubutylu w 5 kg oleju parafinowego w ciągu godziny za pomocą wysokociśnieniowej pompy dozującej. Po przebyciu 250 m długości reaktora mieszanina reakcyjna osiąga temperaturę 270°C i czas przebywania 100 sekund. W tym miejscu doprowadza się do reaktora za pomocą wysokociśnieniowej pompy dozującej 12,5 kg/godzinę metakrylanu metylu. W dalszej części reaktora temperatura zmienia się tylko nieznacznie. Mieszaninę przeprowadza się obniżając okresowo ciśnienie reakcji do 1700 atm do wysokociśnieniowego rozdzielacza, w którym panuje ciśnienie 250 atm. Nieprzereagowany etylen zawraca się znowu do procesu polimeryzacji.

W polimerze i w gazie zwrotnym znajdują się tylko ślady nieprzereagowanego metakrylanu metylu.

Otrzymuje się 175 kg/godzinę stałego szczepionego polimeru polietylenu, co odpowiada 13,8% wydajności teoretycznej, zawierającego 7,0% za-

szczepionego metakrylanu metylu. Wskaźnik płynięcia wynosi 2,5 kg/minut, wytrzymałość na rozciąganie 145 kG/cm² i gęstość 0,930 g/cm³.

Ten polimer szczepiony nadaje się przede wszystkim do produkcji wysoce wytrzymałych, dających się drukować i kleić folii. Folie posiadają wysoką przezroczystość.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania szczepionych kopolimerów etylenu z polimerów etylenu otrzymanych w reaktorze rurowym przy ciśnieniu powyżej 500 atm i przy temperaturze wejściowej reaktora powyżej 50°C wobec inicjatorów rodnikowych, **znamienny tym**, że szczepienie monomerami prowadzi się bezpośrednio po polimeryzacji etylenu w tym samym reaktorze, przy czym monomery dodaje się po upływie 60 do 160 sekund, najkorzystniej 80 do 150 sekund od chwili dodania inicjatora i przy temperaturze mieszaniny reakcyjnej w granicach od 10 do 200°C, najkorzystniej od 50 do 100°C powyżej temperatury wejścia etylenu do reaktora.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że różne monomery dodaje się w postaci mieszaniny albo oddzielnie w miejscach leżących bezpośrednio jedno za drugim.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że łącznie z monomerami dodaje się rozpuszczalniki i/albo regulatory ciężaru cząsteczkowego.