



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

1595 06

Int.Cl.³

3(51) C 08 F210/02

C 08 F218/08

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

21) WP C 08 F/ 2074 52

(22) 24.08.78

(45) 16.03.83

- 71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", LEUNA 3;DD;
 72) NETTE, WOLFGANG,DR. DIPL.-CHEM.;NITZSCHE, REINHARD,DR. DIPL.-CHEM.;
 RAETZSCH, MANFRED,PROF. DR. DIPL.-CHEM.;GEBAUER, MANFRED,DIPL.-CHEM.;DD;
 TAEUBERT, HILTRUD,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
 73) siehe (72)
 74) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", FOIP, 4220 LEUNA 3

54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NIEDERMOLEKULAREN AETHYLEN-VINYLAZETAT-KOPOLYMEREN

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung niedermolekularer chemisch und molekulargewichtsmäßig uneinheitlicher Ethylen-Vinylacetat-Kopolymerisate durch Direktsynthese. Es werden Ethylen-Vinylacetat-Kopolymerisation von Ethylen und Vinylacetat unter genau definierten Bedingungen in einem Zweizonenreaktor hergestellt. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß die Polymerisation in Gegenwart von 1,0 bis 2,5 Masse-% Wasserstoff der 50 bis 60 Masse-% Propan erfolgt. Die so erhaltenen niedermolekularen Ethylen-Vinylacetat-Kopolymerkomounds eignen sich als Zusatzkomponenten zur Verbesserung des Kälteverhaltens von Heiz- und Treibstoffmischungen.

- 1 -

207452

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Merseburg, 01.08.78
DC.Schr/Sch

LP 7784

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Äthylen-Vinylazetat-Kopolymeren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von chemisch unterschiedlich zusammengesetzten und molekulargewichtsmäßig unterschiedlichen Äthylenkopolymerwachsen nach dem Hochdruckverfahren in einem Mehrzonenreaktor.

Die erhaltenen Äthylenkopolymerwachse dienen als Zusätze zur Verbesserung des Kälteverhaltens von Heiz- und Treibstoffmischungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Kopolymere aus Äthylen und Vinylacetat in Rohrreaktoren mit zwei hintereinanderliegenden, etwa gleichlangen Reaktionszonen hergestellt werden können, wobei der Vinylazetatgehalt des Monomerengemisches in der 2. Reaktionszone höher ist als in der 1. Reaktionszone. Der maximale Vinylazetatgehalt beträgt 5,5 Masse-% und das Verhältnis des Vinylazetatgehaltes der 1. zur 2. Reaktionszone 1 : 2 bis 2 : 1 (DE-OS 1 809 045). Durch diese Verfahrensweise läßt sich

der Umsatz innerhalb bestimmter Grenzen erhöhen, jedoch wird diese Verfahrensweise bei hohen Vinylazetatgehalten eingeschränkt.

Nach der DD-PS 118 657 ist bekannt, daß die Herstellung von Äthylen-Vinylazetat-Kopolymeren mit Vinylazetatgehalten von 5 bis 45 Masse-%, bezogen auf das Gesamtpolymere, durch Kopolymerisation von Äthylen und Vinylazetat im Zweizonenreaktor bei Drücken oberhalb 500 bar und Temperatur im Bereich 373 und 673 K unter Zusatz von unter diesen Bedingungen freie Radikale bildenden Initiatoren und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, wie z.B. Reglern, Moderatoren oder Telogenen, durchzuführen, indem

- a) in einer 1. Reaktionszone ein Gemisch, bestehend aus 100 Masse-Teilen Äthylen und 5,3 bis 100 Masse-Teilen Vinylazetat, unter einem Druck von 1 350 bis 4 500 bar und Reaktionsmaximaltemperaturen im Bereich zwischen 413 und 523 K polymerisiert wird und
- b) in einer zweiten Reaktionszone in Anwesenheit des Reaktionsproduktes der 1. Reaktionszone ein Gemisch, bestehend aus 100 Masse-Teilen Äthylen und 4,7 bis 77 Masse-Teilen Vinylazetat, unter einem Druck von 1 300 bis 4 450 bar und Reaktionsmaximaltemperaturen zwischen 443 und 563 K polymerisiert wird, wobei
- c) der Vinylazetatgehalt des in der 1. Reaktionszone polymerisierten Monomergemisches um 0,6 bis 23 Masse-%, bezogen auf das in der jeweiligen Reaktionszone vorhandene Gesamtmonomere, höher ist als der des in der 2. Reaktionszone zur Polymerisation gelangenden Monomergemisches und
- d) die Reaktionsmaximaltemperatur der 2. Reaktionszone um wenigstens 10 K über der der 1. Reaktionszone eingestellt wird.

Nach dem beschriebenen Verfahren werden vorwiegend plastartige Kopolymere mit unterschiedlichen Vinylazetatgehalten hergestellt, die sich u.a. als Ausgangsmaterial für Schmelzklebstoffe und zur Verbesserung der Schlagzähigkeit von PVC eignen.

Durch den Einsatz von Kettenreglern können auch wachsartige Produkte erhalten werden, die in der Pflegemittelindustrie eingesetzt werden können. Derartige Produkte haben eine hochglänzende, flexible, wachsartige Konsistenz mit einer zahlenmittleren Molmasse von 10 000 bis 15 000. Sie haben jedoch keine Wirkung als Zusatzkomponente zur Verbesserung des Fließverhaltens von Heiz- und Treibstoffmischungen und zeigen ein unbefriedigendes Löslichkeitsverhalten in den Mitteldestilaten bzw. den entsprechenden Lösungsmitteln. Beim Einsatz als konzentrierte Lösungen fallen diese wachsartigen Kopolymeren aus und sind als Additive für Heiz- und Treibstoffmischungen praktisch unwirksam.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von niedermolekularen Äthylen-Vinylazetat-Kopolymeren mit unterschiedlichen Vinylazetatgehalten und unterschiedlichen Molekulargewichten, die sich zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Heiz- und Treibstoffmischungen eignen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, niedermolekulare, chemisch und molekulargewichtsmäßig uneinheitliche Äthylen-Vinylacetat-Kopolymere durch Direktsynthese herzustellen. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Äthylen-Vinylazetat-Kopolymeren mit Vinylazetatgehalten von 5 bis 45 Masse-%, bezogen auf das Polymere, durch Kopolymerisation von Äthylen und Vinylazetat im Zweizonenreaktor bei Drücken oberhalb 500 bar und Temperaturen im Bereich 373 und 673 K unter Zusatz von Radikalinitiatoren und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, wie z.B. Reglern, Moderatoren oder Telo-genen, gelöst, indem

- a) in einer 1. Reaktionszone ein Gemisch, bestehend aus 100 Masse-Teilen Äthylen und 5,3 bis 100 Masse-Teilen Vinylazetat bei Reaktionstemperaturen im Bereich zwischen 413 und 523 K polymerisiert wird und

- b) in einer zweiten Reaktionszone in Anwesenheit des Reaktionsproduktes der 1. Reaktionszone ein Gemisch, bestehend aus 100 Masse-Teilen Äthylen und 4,7 bis 77 Masse-Teilen Vinylacetat bei Reaktionsmaximaltemperaturen zwischen 443 und 563 K polymerisiert wird, wobei
- c) der Vinylacetatgehalt des in der 1. Reaktionszone polymerisierten Monomergemisches im 0,6 bis 23 Masse-%, bezogen auf das in der jeweiligen Reaktionszone vorhandene Gesamtmonomere, höher ist als der des in der 2. Reaktionszone zur Polymerisation gelangenden Monomergemisches und
- d) die Reaktionsmaximaltemperatur der 2. Reaktionszone um wenigstens 10 K über der der 1. Reaktionszone eingestellt wird, wobei erfindungsgemäß in Gegenwart von 1,0 bis 2,5 Masse-% Wasserstoff oder 50 bis 60 Masse-% Propan polymerisiert wird.

Nach diesem Verfahren werden Äthylen-Vinylacetat-Kopolymerwachse erhalten, die einen Anteil von 10 bis 80 Masse-%, vorzugsweise 50 bis 80 Masse-%, eines Äthylenkopolymeren mit einem Komonomergehalt von 30 bis 45 Masse-% und einer zahlenmittleren Molmasse von 1 500 bis 6 500, vorzugsweise 2000 bis 4 500, und einem Anteil von 90 bis 20 Masse-%, vorzugsweise 50 bis 20 Masse-%, eines Äthylenkopolymeren mit einem Komonomergehalt von 15 bis 45 Masse-%, vorzugsweise 25 bis 35 Masse-%, und einer zahlenmittleren Molmasse von 500 bis 4000, vorzugsweise 1000 bis 3 500.

Die so hergestellten Äthylenkopolymerwachse zeigen eine ausgezeichnete Wirkung bei der Verbesserung des Kälteverhaltens von Heiz- und Treibstoffmischungen, insbesondere Mitteldestillaten des Siedebereiches 453 bis 673 K. Diese Produkte zeigen eine sehr gute Wirkung bei der Additivierung von Heizölen und Treibstoffen in Bezug auf die Verbesserung des Kälteverhaltens.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es wird ein Mehrzonenreaktor verwendet, durch dessen Temperaturmantel Druckwasser gepumpt wird.

Das Temperaturmaximum jeder Reaktionszone wird mit Hilfe einer Sauerstoff/Peroxid-Mischung oder durch verschiedene Peroxid-Gemische eingestellt.

Die Mengenangaben sind Massenanteile und beziehen sich auf eine Stunde.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Die Polymerisation wird in einem Zweizonenreaktor von 700 m Länge und einem Durchmesser/Länge-Verhältnis von 1 : 25000 durchgeführt. In die 1. Zone des Reaktors wird ein Gemisch von 6 761 Teilen Propan, 3 054 Teilen Äthylen und 1 644 Teilen Vinylazetat unter einem Druck von 1 680 bar eingeführt.

Durch Dosierung von 8,7 Teilen eines Gemisches von Diisopropylperoxydicarbonat und tert.-Butylperbenzoat im Molverhältnis von 2 : 1 in Form einer Paraffinöl-Lösung wird das Temperaturmaximum der 1. Zone auf 483 K und das der 2. Zone auf 513 K eingestellt.

Das erhaltene Kopolymere enthält 35 Masse-% Vinylazetat und eine zahlenmittlere Molmasse von 2 750. Das Kopolymere wird mit den nicht umgesetzten Monomeren und dem Regler in die 2. Reaktionszone geleitet und mit weiteren 4 508 Teilen Propan, 2 609 Teilen Äthylen und 523 Teilen Vinylazetat versetzt.

Es wird ein Kopolymers mit 26,8 Masse-% Vinylazetat und einer zahlenmittleren Molmasse von 870 erhalten.

Das Gesamtgemisch wird aus dem Reaktor ausgetragen und auf einen Druck von 170 bar entspannt, auf 473 K gekühlt und in die Hochdruckprodukttrenneinrichtung geleitet.

Die sich abscheidende Schmelze wird in die Niederdruckprodukttrenneinrichtung auf einen Druck von 2,1 bar entspannt und vom restlichen Komonomerengemisch befreit.

Die Schmelze wird entweder in flüssiger Form abgefüllt oder in eine Lösung entsprechend dem späteren Verwendungszweck übergeführt.

Es werden 70,2 Masse-% des Kopolymeren aus der 1. Reaktionszone und 29,8 Masse-% des Kopolymeren aus der 2. Reaktionszone erhal-

ten. Die Reinigung des nicht umgesetzten Komonomergemisches nach der Entspannung auf 170 bar bzw. auf 2,1 bar erfolgt in der üblichen Weise.

Beispiel 2

Es wird analog Beispiel 1 verfahren. In die 1. Zone des Reaktors wird ein Gemisch von 7 820 Teilen Propan, 3 540 Teilen Äthylen und 2 360 Teilen Vinylazetat unter einem Druck von 1 720 bar eingeführt. Durch Dosierung von 12,6 Teilen eines Gemisches von tert.-Butyl-2-äthylhexanoat und tert.-Butylperbenzoat im Molverhältnis 3 : 2 in Form einer Paraffinöl-Lösung wird das Temperaturmaximum der 1. Zone auf 478 K und das der 2. Zone auf 517 K eingestellt.

Das erhaltene Kopolymere enthält 40 Masse-% Vinylazetat und eine zahlenmittlere Molmasse von 3 100. Das Kopolymere wird mit den nichtumgesetzten Monomeren und dem Regler in die 2. Reaktionszone geleitet und mit weiteren 3 352 Teilen Propan, 2 248 Teilen Äthylen und 281 Teilen Vinylazetat versetzt.

Es wird ein Kopolymeres mit 30 Masse-% Vinylazetat und einer zahlenmittleren Molmasse von 1 820 erhalten.

Das Gesamtgemisch wird aus dem Reaktor ausgetragen und auf einen Druck von 150 bar entspannt, auf 453 K gekühlt und in die Hochdruckprodukttrenneinrichtung geleitet. Die sich abscheidende Schmelze wird in die Niederdruckprodukttrenneinrichtung auf einen Druck von 1,8 bar entspannt und vom restlichen Komonomerengemisch befreit. Die Schmelze wird in flüssiger Form abgefüllt und zum Versand gegeben.

Es werden 74,4 Masse-% des Kopolymeren aus der 1. Reaktionszone und 25,6 Masse-% des Kopolymeren aus der 2. Reaktionszone erhalten. Die Reinigung des nichtumgesetzten Komonomerengemisches nach der Entspannung auf 150 bar bzw. auf 1,8 bar erfolgt in der üblichen Weise.

Beispiel 3

Es wird analog Beispiel 1 verfahren. In die 1. Zone des Reaktors wird ein Gemisch von 5 851 Teilen Propan, 2 791 Teilen Äthylen

und 2 193 Teilen Vinylazetat unter einem Druck von 2 100 bar eingeführt. Durch Dosierung von 11,3 Teilen Tert.-Butylperbenzoat in Form einer Paraffinöl-Lösung wird das Temperaturmaximum der 1. Zone auf 476 K und das der 2. Zone auf 508 K eingestellt.

Das erhaltene Kopolymere enthält 44 Masse-% Vinylazetat und eine zahlenmittlere Molmasse von 4 200. Das Kopolymere wird mit den nicht umgesetzten Monomeren und dem Regler in die 2. Reaktionszone geleitet und mit weiteren 4 787 Teilen Propan, 3 038 Teilen Äthylen und 1 040 Teilen Vinylazetat versetzt. Es wird ein Kopolymeres mit 35 Masse-% Vinylazetat und einer zahlenmittleren Molmasse von 2 760 erhalten. Das Gesamtgemisch wird aus dem Reaktor ausgetragen und auf einen Druck von 160 bar entspannt, auf 458 K gekühlt und in die Hochdruckprodukttrenneinrichtung geleitet. Die sich abscheidende Schmelze wird in die Niederdruckprodukttrenneinrichtung auf einen Druck von 1,6 bar entspannt und vom restlichen Komonomerengemisch befreit. Die Schmelze wird in eine Abfüllstation geleitet und dort in einem aromatenreichen Lösungsmittel gelöst. Es werden 50,5 Masse-% des Kopolymeren aus der 1. Reaktionszone und 39,5 Masse-% des Kopolymeren aus der 2. Reaktionszone erhalten.

Die Reinigung des nichtumgesetzten Komonomerengemisches nach der Entspannung auf 160 bar bzw. auf 1,6 bar erfolgt in der üblichen Weise.

Beispiel 4

Es wird analog Beispiel 1 verfahren. In die 1. Zone des Reaktors wird ein Gemisch von 141 Teilen Wasserstoff, 6 204 Teilen Äthylen und 4 492 Teilen Vinylazetat unter einem Druck von 1 470 bar eingeführt.

Durch Dosierung von 14,4 Teilen eines Gemisches von 3,5,5-Trime-thylhexanoylperoxid und tert.-Butylperbenzoat im Molverhältnis 3 : 1 in Form einer Paraffinöl-Lösung wird das Temperaturmaximum der 1. Zone auf 473 K und das der 2. Zone auf 503 K eingestellt.

Das erhaltene Kopolymere enthält 42 Masse-% Vinylazetat und eine zahlenmittlere Molmasse von 3 680. Das Kopolymere wird mit den nichtumgesetzten Monomeren und dem Regler in die 2. Reaktionszone geleitet und mit weiteren 105 Teilen Wasserstoff, 6 151 Teilen Äthylen und 2 609 Teilen Vinylazetat versetzt.

Es wird ein Kopolymeres mit 36 Masse-% Vinylazetat und einer zahlenmittleren Molmasse von 2 420 erhalten.

Das Gesamtgemisch wird aus dem Reaktor ausgetragen und auf einen Druck von 170 bar entspannt, auf 462 K gekühlt und in die Hochdruckprodukttrenneinrichtung geleitet. Die sich abscheidende Schmelze wird in die Niederdruckprodukttrenneinrichtung auf einen Druck von 1,7 bar entspannt und vom restlichen Komonomerengemisch befreit. Die Schmelze wird in eine Abfüllstation geleitet und dort in einem Lösungsmittel gelöst.

Es werden 59,9 Masse-% des Kopolymeren aus der 1. Reaktionszone und 40,1 Masse-% des Kopolymeren aus der 2. Reaktionszone erhalten.

Beispiel 5

Es wird analog Beispiel 1 verfahren. In die 1. Zone des Reaktors wird ein Gemisch von 5 851 Teilen Propan, 2 841 Teilen Äthylen und 2 143 Teilen Vinylazetat unter einem Druck von 1 520 bar eingeführt. Durch Dosierung von 13,1 Teilen eines Gemisches von Diisopropylperoxydicarbonat, tert.-Butyl-2-äthylhexanoat und tert.-Butylbenzoat in Form einer Paraffinöllösung im Molverhältnis 1 : 3 : 1 wird das Temperaturmaximum der 1. Zone auf 505 K und das der 2. Zone auf 547 K eingestellt.

Es wird ein Kopolymeres mit 43 Masse-% Vinylazetat erhalten.

Das Kopolymere wird mit den nicht umgesetzten Monomeren und dem Regler in die 2. Reaktionszone geleitet und mit weiteren 4 787 Teilen Propan, 2 546 Teilen Äthylen und mit 1783 Teilen Vinylazetat versetzt.

Es wird ein Kopolymeres mit 42 Masse-% Vinylazetat erhalten.

Das Gesamtgemisch wird aus dem Reaktor ausgetragen und auf einen Druck von 150 bar entspannt, auf 458 K gekühlt und in die Hoch-

druckprodukttrenneinrichtung geleitet. Die sich abscheidende Schmelze wird in die Niederdruckprodukttrenneinrichtung auf einen Druck von 1,5 bar entspannt und vom restlichen Komonomerengemisch befreit. Es fallen 1 670 Teile Kopolymeres mit 42,8 Masse-% Vinylazetat, einer zahlenmittleren Molmasse von 1 460 und einer molekularen Uneinheitlichkeit von 12 an. Die Schmelze wird in eine Abfüllvorrichtung geleitet und in einem Lösungsmittel gelöst. Die Reinigung des nicht umgesetzten Monomerengemisches nach der Entspannung auf 150 bar bzw. 1,5 bar erfolgt in der üblichen Weise.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Ethylencopolymerwachscompounds mit Vinylacetatgehalten von 5 bis 45 Masse-%, bezogen auf das Polymere, durch Copolymerisation von Ethylen und Vinylacetat im Zweizonenreaktor bei Drücken oberhalb 500 bar und Temperaturen im Bereich von 373 und 673 K unter Zusatz von unter diesen Bedingungen freie Radikale bildenden Initiatoren und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, wie z.B. Reglern, Moderatoren oder Telogen, indem in einer 1. Reaktionszone ein Gemisch, bestehend aus 100 Masse-Teilen Äthylen und 5,3 bis 100 Masse-Teilen Vinylacetat bei Reaktionsmaximaltemperaturen im Bereich zwischen 413 und 523 K polymerisiert wird und in einer zweiten Reaktionszone in Anwesenheit des Reaktionsproduktes der 1. Reaktionszone ein Gemisch, bestehend aus 100 Masse-Teilen Äthylen und 4,7 bis 77 Masse-Teilen Vinylacetat bei Reaktionsmaximaltemperaturen zwischen 443 und 563 K polymerisiert wird, wobei der Vinylacetatgehalt des in der 1. Reaktionszone polymerisierten Monomergemisches um 0,5 bis 23 Masse-%, bezogen auf das in der jeweiligen Reaktionszone vorhandene Gesamtmonomere, höher ist als der des in der 2. Reaktionszone zur Polymerisation gelangenden Monomergemisches und die Reaktionsmximaltemperatur der 2. Reaktionszone um wenigstens 10 K über der der 1. Reaktionszone eingestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Zusatz von 1,0 bis 2,5 Ma.-% Wasserstoff bzw. 50 - 60 Ma.-% Propan ein Verhältnis von Ethylen zu Vinylacetat in der 1. Reaktionszone von 55 bis 65 Ma.-% zu 45 bis 35 Ma.-% und in der 2. Reaktionszone von 58 bis 75 Ma.-% zu 42 bis 25 Ma.-%, ein Verhältnis von Vinylacetat zwischen der 1. Reaktionszone und der 2. Reaktionszone von 1,02 bis 1,33 zu 1 und ein Verhältnis der Molmassen des entstehenden Copolymeren zwischen den Produkten der 1. und 2. Reaktionszone von 1,5 bis 3,5 zu 1, eingestellt wird.