



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C08f 1/02
3/04

Zgłoszono: 28.11.1969 (P. 137171)

Pierwszeństwo: 02.12.1968 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Int. Cl.² C08F 10/02

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.02.1976

CZYTELNICIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

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

Sposób rodnikowego inicjowania polimeryzacji lub kopolimeryzacji etylenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób rodnikowego inicjowania polimeryzacji lub kopolimeryzacji etylenu z innymi związkami, drogą rozkładania monomerów, bez stosowania związków inicjujących, w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem.

Wiadomo, że polimeryzacja i kopolimeryzacja etylenu pod wysokim ciśnieniem może być inicjowana za pomocą związków chemicznych tworzących rodniki i których prędkość rozpadu w temperaturze mieszaniny reakcyjnej jest tak duża, że w środowisku reakcji znajdują się rodniki w ilości dostatecznej do powodowania reakcji polimeryzacji. Ponieważ w zależności od rodzaju reakcji i żądanej jakości produktu proces prowadzi się w różnych temperaturach, przeto w procesach polimeryzacji lub kopolimeryzacji etylenu pod wysokim ciśnieniem stosuje się różne inicjatory tworzące rodniki. Przykładami tych inicjatorów są: nitryl kwasu azoizomasłowego i różne inne związki azowe, nadtlénki, takie jak nadtlének dwulauroilu, nadtlének dwubenzoilu, nadbenzoesan III-rzęd. butylu, nadtlének dwu-III-rzęd. butylu, nadtlének tlenku mezytylu, wodoronadtlének butylu i inne wodoronadtlénki, oksymy i hydrazyny.

Znane inicjatory mają jednak tę wadę, że trzeba ich roztwór w rozpuszczalniku dodawać do mieszaniny reakcyjnej bezpośrednio przed wprowadzeniem mieszaniny do reaktora lub wprost do reaktora. Ponieważ zaś reakcję prowadzi się przeważ-

2

nie pod ciśnieniem wyższym niż 1000 atm. przeto trzeba stosować specjalne, bardzo czule urządzenia dozujące. Dalszą wadą tych inicjatorów jest to, że część rozpuszczalnika i produktów rozpadu inicjatora lub inicjatorów pozostaje w produkcie polimeryzacji, co znacznie obniża jego jakość.

Wiadomo również, że jako inicjator do polimeryzacji lub kopolimeryzacji etylenu stosuje się tlen. Ponieważ tlen dodaje się przeważnie już w części niskociśnieniowej urządzenia, przeto stawiane są tutaj szczególnie wysokie wymagania odnośnie niezmienniej wydajności tłoczenia sprężarki etylenu. Wahaniami w wydajności tłoczenia powodują bowiem wahaniami w temperaturze reakcji i jakości polimerów, zaś regulacja prędkości polimeryzacji może odbywać się z opóźnieniem. Główna wada związana ze stosowaniem tych sposobów polega jednak na tym, że do polimerów wprowadza się związki zawierające tlen, które znacznie obniżają termiczną trwałość produktu i jego odporność na światło ultrafioletowe.

Wreszcie wiadomo, że reakcję polimeryzacji można wywołać za pomocą promieniowania γ , promieniowania rentgenowskiego, promieniowania elektromagnetycznego wysokiej częstotliwości lub promieniowania neutronowego. W tych przypadkach prędkość polimeryzacji można regulować przez zmianę natężenia promieniowania bez opóźnienia. Wadą tej metody zapoczątkowania jest jednak wysoki koszt urządzeń do ochrony przed promienio-

waniem i straty promieniowania, które występują w grubych ścianach aparatów wysokociśnieniowych.

Celem wynalazku jest umożliwienie takiego inicjowania rodnikowego polimeryzacji lub kopolimeryzacji etylenu, aby bez dużych wydatków na aparaturę nie następowało żadne pogarszanie jakości produktu, a polimeryzacja mogła być regulowana bez zwłoki w czasie. Aby to osiągnąć, należy umożliwić otrzymywanie rodników inicjujących proces polimeryzacji przez rozkład składników reakcji.

Zgodnie z wynalazkiem zadanie to rozwiązano w ten sposób, że w celu rodnikowego inicjowania polimeryzacji lub kopolimeryzacji etylenu z innymi kopolimeryzującymi związkami, ewentualnie innych współreagentów takich jak etan, propan, metanol, aceton i wodór inicjujące rodniki wytwarza się przez rozkład monomerów podczas procesu polimeryzacji lub kopolimeryzacji, prowadzonego w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem. Cechą sposobu według wynalazku jest to, że w celu otrzymania inicjujących drogą rozkładu monomerów, mieszaninę reakcyjną, ogrzaną do temperatury 60–400°C i utrzymywaną pod ciśnieniem 1000–6000 at, prowadzi się w reaktorze przez jedną lub większą liczbę stref miejscowego przegrzania lub stref wyladowań, ewentualnie w obecności substancji katalizujących, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze niższej o co najmniej 50°C, a korzystnie o 200–600°C od temperatury, w której następuje rozkład etylenu, związków kopolimeryzujących i innych składników reakcji.

Korzystnie stosuje się strefę miejscowego przegrzania utworzoną przez żarzący się drut, przy czym prędkość procesu rozpadu, połączonego z wytworzeniem rodników, można zwiększyć stosując substancje katalizujące. Na przykład, w przypadku polimeryzacji prowadzonej w obecności wodoru, strefę miejscowego przegrzania korzystnie wytwarza się z rozżarzonego drutu platynowego, działając również katalitycznie.

Przy wytwarzaniu kopolimerów etylenu jako związki kopolimeryzujące stosuje się np. propylen, estry winylowe, kwas akrylowy, estry kwasu akrylowego, kwas metakrylowy, estry kwasu metakrylowego, tlenek węgla, fluorek winylu, chlorek winylu lub związki alkilowe.

Proces według wynalazku korzystnie prowadzi się w ten sposób, że energię niezbędną do spowodowania rozkładu monomerów dostarcza się mieszaninie reakcyjnej prowadząc tę mieszaninę przez strefę wyladowań wysokiego napięcia, zwłaszcza wyladowania iskrowego lub łukowego.

Do mieszaniny reakcyjnej można dodawać małe ilości stabilizatorów, takich jak 2,6-dwu-III-rzęd. p-krezol, które wychwytyują utworzone rodniki nie będące inicjatorami polimeryzacji.

Zaletą sposobu według wynalazku polega na tym, że w prosty sposób, np. przez regulację wysokiego napięcia wywołującego wyladowania iskrowe lub łukowe, bądź przez regulację ogrzewania elektrycznego żarzącego się drutu umożliwia się nastawianie żądanej prędkości rozpadu. Można również przez zmianę wydajności urządzenia wysyłającego promieniowanie otrzymywać różne stężenia rodników,

a tym samym różną prędkość polimeryzacji. Regulacja doprowadzania energii umożliwia w ten sposób prostą regulację procesu polimeryzacji. Otrzymane polimery nie zawierają rozpuszczalnika i grup mających tlen, jeśli nie zostały dodane do mieszaniny reakcyjnej związki polimeryzujące lub współreagenty zawierające tlen.

Inicjowanie według wynalazku można prowadzić w mieszalniku lub w reaktorze jednorurkowym. Przy zastosowaniu reaktora jednorurowego, inicjowanie może zachodzić w początkowej jego części i w różnych dalszych miejscach wzdłuż reaktora.

Sposób według wynalazku wyjaśniono dokładnie w przykładach. Części i procenty podane w przykładach, o ile nie zaznaczono inaczej, oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. Do rurowego reaktora o średnicy 10 mm, wyposażonego w płaszcz, wprowadza się w sposób ciągły 900 części etylenu o temperaturze 40°C, pod ciśnieniem 1300 at. Ciśnienie reakcji nastawia się za pomocą zaworu regulującego na końcu reaktora. Przez płaszcz reaktora pompuje się wodę o temperaturze 220°C. Czas pobytu etylenu w reaktorze wynosi 90 sekund. Po upływie 20 sekund przez znajdującą się w reaktorze rurowym spiralę grzejącą ze stopu chromowo-niklowego WM 100 przepuszcza się prąd o natężeniu 20 A. Po upływie 20 sekund temperatura etylenu wynosi 110°C, a po upływie 50 sekund wzrasta do temperatury maksymalnej 240°C. Po rozprężeniu mieszaniny reakcyjnej w oddzielaczu otrzymuje się 36 części polietylenu, co odpowiada 4% wydajności teoretycznej. Produkt ma wskaźnik topnienia 4 g/10 minutę, mierzony według metody ASTM (test nr 1238-52 T), a ciężar właściwy produktu wynosi 0,916 g/ml.

Przykład II. Do wlotu reaktora opisanego w przykładzie I wprowadza się w sposób ciągły 500 części etylenu zawierającego 5 części wodoru i mającego temperaturę 60°C i ciśnienie 1700 at. Przez płaszcz reaktora pompuje się wodę o temperaturze 180°C. Czas pobytu mieszaniny reakcyjnej w reaktorze wynosi 150 sekund. W reaktorze znajduje się 6 spiral grzejących z drutu platynowego, przy czym spirale te rozmieszczone wzdłuż reaktora tak, że mieszanina reakcyjna dopływa do nich po upływie następującego czasu:

- 1 — spirala grzejąca po 10 sekundach
- 2 — spirala grzejąca po 30 sekundach
- 3 — spirala grzejąca po 50 sekundach
- 4 — spirala grzejąca po 70 sekundach
- 5 — spirala grzejąca po 90 sekundach
- 6 — spirala grzejąca po 110 sekundach

Przez spirale grzejne przepływa każdorazowo prąd o natężeniu 30 A. Po upływie 120 sekund ustala się maksymalna temperatura mieszaniny reakcyjnej 230°C. Po rozprężeniu mieszaniny reakcyjnej, w oddzielaczu utrzymuje się 80 części polimeru, co odpowiada 16% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na wprowadzoną ilość etylenu. Jako polimer otrzymuje się niskocząsteczkowy wosk o temperaturze topnienia 100–115°C i o ciężarze właściwym 0,938 g/ml. Otrzymany bardzo czysty wosk jest szczególnie trwały na światło ultrafio-

letowe, toteż nadaje się bardzo dobrze jako ochronny wosk przeciwkorozyjny.

Przykład III. Do opisanego w przykładzie I reaktora doprowadza się w sposób ciągły mieszaninę gazów, składającą się z 650 części etylenu i 130 części octanu winylu, mającą temperaturę 50°C i ciśnienie 2500 at. Przez płaszczyznę reaktora pompuje się wodę o temperaturze 200°C. Czas pobytu mieszaniny reakcyjnej w reaktorze wynosi 120 sekund. W reaktorze umieszczono szeregowo 5 spirali grzejnych ze stopu chromoniklowego WM 100, w miejscach odpowiadających następującym okresom czasu pobytu mieszaniny reakcyjnej w reaktorze:

- 1 — spirala grzejna po 8 sekundach
- 2 — spirala grzejna po 25 sekundach
- 3 — spirala grzejna po 40 sekundach
- 4 — spirala grzejna po 56 sekundach
- 5 — spirala grzejna po 72 sekundach

Przez spirale grzejne płynie każdorazowo prąd o natężeniu 18 A. Po 90 sekundach pobytu mieszaniny reakcyjnej ustala się maksymalna temperatura 260°C. Po rozprężeniu mieszaniny reakcyjnej w oddzielaczu otrzymuje się 135 części polimeru, co odpowiada 17% wydajności teoretycznej w odniesieniu do wprowadzonej ilości monomeru. Produkt stanowi tworzywo plastyczne o zawartości octanu winylu 20%. Ciężar właściwy produktu wynosi 0,945 g/ml, a wskaźnik topnienia 6 g/10 minutę. Produkt ten nadaje się szczególnie do produkcji giętkich węży, giętkich zabawek dla dzieci i jako materiał zastępczy miękkiego polichlorku winylu.

Przykład IV. Do reaktora opisanego w przykładzie I wprowadza się w sposób ciągły mieszaninę gazów, składającą się z 800 części etylenu i 24 części propanu, mającą temperaturę 40°C i ciśnienie 3000 at. Przez płaszczyznę reaktora pompuje się wodę o temperaturze 200°C. Czas pobytu mieszaniny reakcyjnej wynosi 120 sekund. W reaktorze umieszczono 5 iskierników, uszeregowanych w miejscach odpowiadających następującym okresom czasu mieszaniny:

- 1 — iskiernik po 8 sekundach
- 2 — iskiernik po 25 sekundach
- 3 — iskiernik po 40 sekundach
- 4 — iskiernik po 56 sekundach
- 5 — iskiernik po 72 sekundach

Iskierniki były zasilane napięciem 15 000 V i częstotliwością 4 Hz. Po czasie pobytu 90 sekund ustala się maksymalna temperatura 280°C. Po rozprężeniu mieszaniny reakcyjnej w oddzielaczu otrzymuje się 148 części polietylenu, co odpowiada 18% wydajności teoretycznej w odniesieniu do wprowadzonego monomeru. Polietylen posiada wskaźnik topnienia 2,5 g/10 minutę i ciężar właściwy 0,931 g/ml. Ze względu na dobrą jednorodność i na brak

zawartości grup zawierających tlen, produkt ten nadaje się szczególnie do produkcji przeźroczystych folii, bardzo odpornych na warunki atmosferyczne.

Przykład V. Do reaktora w postaci mieszalnika o średnicy 80 mm wprowadza się w sposób ciągły 600 części etylenu i 24 części etanu w temperaturze 40°C i pod ciśnieniem 1500 at. Mieszadło reaktora obraca się z prędkością 10 obrotów/minutę. Na płaszczyźnie reaktora umieszcza się symetrycznie 3 spirale grzejne w górnej trzeciej części reaktora i prowadzi przez nie prąd o natężeniu 20 A. Temperatura mieszaniny reakcyjnej w reaktorze wynosi 240°C, a czas pobytu mieszaniny reakcyjnej 120 sekund. Po rozprężeniu mieszaniny reakcyjnej w oddzielaczu otrzymuje się 96 części polietylenu, co odpowiada 16% wydajności teoretycznej. Otrzymany polietylen ma wskaźnik topnienia 8 g/10 minutę i ciężar właściwy 0,918 g/ml. Ze względu na brak związków zawierających tlen, produkt ten jest również szczególnie odporny na działanie czynników atmosferycznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rodnikowego inicjowania polimeryzacji lub kopolimeryzacji etylenu z innymi związkami zdolnymi do kopolimeryzowania, ewentualnie w obecności innych składników reakcji, takich jak etan, propan, metanol, aceton i wodór, drogą rozkładania monomerów w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, **znamiennym tym**, że mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 60—400°C i utrzymaną pod ciśnieniem 1000—6000 at, prowadzi się w reaktorze przez jedną lub większą liczbę stref miejscowego przegrzania lub stref wyładowań wysokiego napięcia ewentualnie w obecności substancji katalizujących, przy czym stosuje się temperaturę mieszaniny reakcyjnej niższą o co najmniej 50°C, a korzystnie o 200—600°C od temperatury, w której następuje rozkład etylenu, związków kopolimeryzujących i innych składników reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się strefę miejscowego przegrzania utworzoną przez żarzący się drut.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę reakcyjną złożoną z etylenu i wodoru, i strefę miejscowego przegrzania utworzoną przez żarzący się drut platynowy, działający również katalitycznie.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako strefę wyładowań stosuje się strefę iskrowego wyładowania wysokiego napięcia.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako strefę wyładowań stosuje się strefę łukowego wyładowania wysokiego napięcia.