

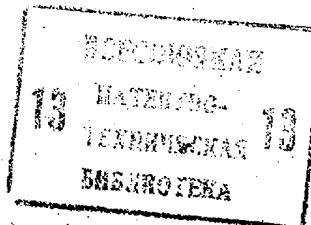


СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1024451 A

3 (5) С 08 F 10/02; С 08 F 2/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ



## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3348414/23-05

(22) 06.10.81

(46) 23.06.83. Бюл. № 23

(72) А.М.Белякова, В.В.Кикоть,  
Н.Н.Абдулхакова, В.Г.Павлий, Ю.Н.Кон-  
дратьев и Ф.И.Дунтов

(53) 678.742.2.02(088.8)

(56) 1. Выложенная заявка ФРГ  
№ 2558266, кл. С 08 F 10/02,  
опублик. 1977.

2. Авторское свидетельство СССР  
№ 585177, кл. С 08 F 110/02, 1977  
(прототип).

(54) (57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ (СО)ПОЛИ-  
МЕРОВ ЭТИЛЕНА полимеризацией его или  
сополимеризацией с винилацетатом по  
методу высокого давления в присутст-

вии радикалобразующего инициатора,  
подаваемого в реактор в растворителе,  
отличающийся тем, что,  
с целью снижения количества экстра-  
гируемых фракций в (со)полимерах, в  
качестве растворителя используют  
смесь, состоящую из полиорганосил-  
оксана с молекулярной массой 50000-  
440000 и циклического органосилокса-  
на с числом атомов кремния в цикле  
3-6 при их массовом соотношении 1:1-  
1:9, или смесь, состоящую из полиор-  
ганосилоксана с молекулярной массой  
5000-440000 и углеводородного раство-  
рителя с температурой кипения 28-  
220°С при их массовом соотношении  
1:1-1:5.

© SU (11) 1024451 A

Изобретение относится к химической промышленности, в частности к способам получения полиэтилена и сополимеров этилена с винилацетатом по методу высокого давления и может быть использовано в химической промышленности.

Известен способ получения полиэтилена или сополимеров этилена с винилацетатом сополимеризацией мономеров по методу высокого давления в трубчатом реакторе в присутствии кислорода, который подают в реактор вместе с этиленом, и перекиси, которую подают в виде раствора в органическом растворителе таком, как гексан, керосин, лигроин [1].

Способу присущи следующие недостатки: перекисный инициатор разбавлен значительным количеством инертного растворителя, что приводит к ненужной загрузке реактора, к повышению количества экстрагируемых фракций и к значительным расходам электроэнергии при дозировке инициатора.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является способ получения (со)полимеров этилена полимеризацией его или сополимеризацией с винилацетатом по методу высокого давления в присутствии радикалобразующего инициатора, подаваемого в реактор в растворителе - нафтеновом масле [2].

Однако использование нафтенового масла приводит, вследствие его высокой температуры кипения и низкой растворимости в этилене, к неполному выделению его из целевого продукта в отделителях, и в результате, к повышенному содержанию в полимере экстрагируемых фракций. Продукты, полученные с использованием такого растворителя для инициатора, требуют относительно низкой температуры переработки с целью снижения задымленности помещений продуктами распада растворителя.

Целью изобретения является снижение количества экстрагируемых фракций в (со)полимерах.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения (со)полимеров этилена полимеризацией его или сополимеризацией с винилацетатом по методу высокого давления в присутствии радикалобразующего инициатора, подаваемого в реактор в растворителе, в качестве

последнего используют смесь, состоящую из полиорганосилоксана с молекулярной массой 50000-440000 и циклического органосилоксана с числом атомов кремния в цикле 3-6 при их массовом соотношении от 1:1 до 1:9, или смесь, состоящую из полиорганосилоксана с молекулярной массой 5000-440000 и углеводородного растворителя с температурой кипения 28-220°C при их массовом соотношении 1:1-1:5.

В качестве полиорганосилоксанов используют, например, полиметилсилоксан ( $A_1$ ), полиэтилсилоксан ( $A_2$ ).

В качестве циклических органосилоксанов используют, например, октаметилциклотетрасилоксан ( $B_1$ ), гексаметилциклогексасилоксан ( $B_2$ ), додекаметилциклогексасилоксан.

В качестве углеводородных растворителей с температурой кипения 28-220°C используют, например, бензин, керосин, уайт-спирит, изопентан, изооктан.

Полимеризацию можно проводить как в автоклавном, так и в трубчатом реакторах при 200-300°C и 120-250 МПа в присутствии перекисного инициатора, например, перекиси, трет-бутила или лаурила, трет-бутилпербензоата при концентрации инициатора в растворителе до 30 мас.%. Вязкость раствора инициатора при 50°C регулируется соотношениями A:B или A:B и находится в пределах от  $6 \cdot 10^{-3}$  до  $18 \cdot 10^{-3}$  МПа·с. Количество экстрагируемых в полученном продукте определяли по ГОСТ 16337-77.

**П р и м е р 1.** В трубчатый реактор с внутренним диаметром  $6 \cdot 10^{-3}$  м и длиной 25 м при давлении 160 МПа с объемной скоростью 50 нм<sup>3</sup>/ч подают этилен. В качестве инициатора используют 3 мас.% -ный раствор трет-бутилпербензоата в смеси, состоящей из  $A_1$  и уайт-спирита при массовом соотношении (м.с.) 1:1 соответственно. Вязкость раствора инициатора при 50°C составляет  $7,1 \times 10^{-3}$  МПа·с. Раствор инициатора подают в количестве 88 г/ч. Полимеризацию проводят при 220°C. Получают 4,8 кг/ч полиэтилена.

**П р и м е р ы 2 и 3.** Опыты проводят в условиях примера 1, но используют другие углеводородные растворители, варварируют молекулярную массу

полиоргансилоксана и массовое соотношение полиоргансилоксана к растворителю.

Пример 4. Опыт проводят в условиях примера 1, но используют другие полиоргансилоксаны, углеводородный растворитель, а также массовое соотношение полиоргансилоксана к растворителю.

Пример 5. Опыт проводят в условиях примера 1, но используют винилацетат в качестве сомономера и другое массовое соотношение полиоргансилоксана к углеводородному растворителю.

Пример 6. Опыт проводят в условиях примера 1, но в качестве растворителя инициатора используют смесь, состоящую из  $A_1$ , с молекулярной массой 50000 и додекаметилциклогексасилоксана ( $B_3$ ) в массовом соотношении 1:1. Вязкость раствора инициатора при 50°C составляет 9,2х $10^3$  МПа·с. Подача раствора инициатора 87 г/ч.

Пример 7. Опыт проводят в условиях примера 6, но используют циклический силоксан  $B_4$ , полиоргансилоксан с молекулярной массой 150000 и другое массовое соотношение  $A_1$  к  $B_4$ .

Пример 8. Опыт проводят в условиях примера 7, но используют циклический силоксан  $B_2$ , полиоргансилоксан, с молекулярной массой 440000 и другое массовое соотношение полиоргансилоксана к циклическому силоксану.

Пример 9. Опыт проводят в условиях примера 7, но используют другой полиоргансилоксан с молекулярной массой 200000 и изменяют массовое соотношение полиоргансилоксана к циклическому силоксану.

Пример 10. Опыт проводят в условиях примера 9, но используют винилацетат в качестве сомономера.

Пример 11 (контрольный). Опыт проводят в условиях примера 1, но инициатор подают в растворителе - нафтеновом масле.

Пример 12 (контрольный). Опыт проводят в условиях примера 11 но используют винилацетат в качестве сомономера.

Пример 13. Опыт проводят в условиях примера 1. В качестве инициатора используют 30 мас.%-ный раствор перекиси лаурила. Раствор инициатора подают в количестве 65 г/ч. Полимеризацию проводят при 200°C. Получают 3,8 кг/ч полиэтилена.

Пример 14. Опыт проводят в условиях примера 1. В качестве инициатора используют 6 мас.%-ный раствор третичнобутилперекиси в смеси, состоящей из  $A_1$  с молекулярной массой 50000 и додекаметилциклогексасилоксана ( $B_3$ ) в массовом соотношении 1:1. Раствор инициатора подают в количестве 80 г/ч. Полимеризацию проводят при 240°C.

В таблице приведен состав растворителей для инициатора и свойства полученных продуктов.

Пример, №	Растворитель	Молекулярная масса А	Содержание винил-ацетата, мас.%	Выход продукта, кг/ч	Количество экстрагируемых, мас.%	Показатель текучести расплава, г/10мин	Относительное удлинение, %
1	2	3	4	5	6	7	8

1	Смесь $A_1$ с уайт-спиритом ( $T_{кип}$ 152-220°C), м.с. 1:1	50000	-	4,8	0,50	1,8	582
2	Смесь $A_1$ с экстракционным бензином ( $T_{кип}$ 73-118°C), м.с. 1:2	150000	-	4,9	0,45	7,0	57

1	2	3	4	5	6	7	8
3	Смесь А <sub>1</sub> с изопентаном (Т <sub>кип</sub> 28°C), м.с.1:5	440000	-	4,5	0,42	6,7	601
4	Смесь А <sub>2</sub> с изооктаном (Т <sub>кип</sub> 99,3°C), м.с.1:3	200000	-	5,2	0,48	7,8	596
5	Смесь А <sub>1</sub> с уайтспиритом (Т <sub>кип</sub> 152-220°C), м.с. 1:4	150000	10,2	4,4	0,66	18	604
6	Смесь А <sub>4</sub> с Б <sub>3</sub> , м.с. 1:1	50000	-	3,9	0,44	6,9	580
7	Смесь А <sub>4</sub> с Б <sub>1</sub> , м.с. 1:2	150000	-	4,8	0,42	1,4	592
8	Смесь А <sub>1</sub> с Б <sub>2</sub> , м.с. 1:9	440000	-	5,0	0,40	2,1	586
9	Смесь А <sub>2</sub> с Б <sub>1</sub> , м.с. 1:4	200000	-	5,2	0,38	2,2	590
10	Смесь А <sub>2</sub> с Б <sub>1</sub> , м.с. 1:4	200000	22	4,7	0,70	21	602
11	Нафтеновое масло	-	1	4,9	0,82	2,0	576
12	То же	-	19,8	4,6	1,28	20,6	579
13	Смесь А <sub>1</sub> с уайтспиритом (Т <sub>кип.</sub> 152-220°C), м.с.1:1	50000	-	3,8	0,43	1,2	591
14	Смесь А <sub>1</sub> с Б <sub>3</sub> , м.с. 1:1	50000	-	5,6	0,45	7,1	570.

Как видно из примеров, предлагаемый способ позволяет значительно улучшить качество целевого продукта за счет снижения количества экстрагируемых фрак-

ций, улучшить также условия переработки целевого продукта и повысить производительность оборудования за счет повышения температуры переработки.

Составитель А. Горячев

Редактор О.Юрковецкая Техред Л.Пекарь Корректор О.Билак

Заказ 4330/22 Тираж 494 Подписьное  
ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4