



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

161 028

Int.Cl.³

3(51)

C 08 F210/02

C 08 F218/08

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2158 50

(22) 27.09.79

(44) 22.08.84

(71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", 4220 LEUNA 3;DD;
(72) RAETZSCH, MANFRED, PROF. DR.;ECKHARDT, GUNTHER,DR.;GEBAUER, MANFRED,DIPL.-CHEM.;
NITZSCHE, REINHARD,DR.;DD;
ECKHARDT, ROSE-MARIE,DIPL.-ING.;GUTSCHALK, BERND,DIPL.-ING.;DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ETHYLEN-VINYLCETAT-KOPOLYMERISATEN

(57) Es wird ein Einstufenverfahren zur Herstellung von Ethylen-Vinylacetat-Kopolymerisaten mit 5–20 Mol-% Vinylacetat in röhrenförmigen Reaktoren mit mindestens drei Reaktionszonen und hohen Umsetzungsgraden, enger Molmassenverteilung und großer chemischer Homogenität beschrieben. Die Reaktionsbedingungen in den einzelnen Reaktionszonen sind gekennzeichnet durch die festgelegten Beziehungen zwischen der Reaktormaximaltemperatur, der Ein-Minuten-Halbwertstempertemperatur des am niedrigsten zerfallenden Peroxides, die Reaktormaximaltemperatur und die Initiator dosierung sowie die Vinylacetatkonzentration der einzelnen Zonen. Die Abhängigkeiten werden in Form von Formeln ausgedrückt.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, d. 15.09.79
Dr.Btl/Zö

LP 7972

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Ethylen-Vinylacetat-Kopoly-
merisaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstel-
lung von Kopolymerisaten des Ethylens mit 5 bis 20 Mol-%
Vinylacetat in röhrenförmigen Reaktoren mit mindestens
drei Reaktionszonen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Herstellung von Kopolymerisaten des Ethylens mit
Vinylacetat durch radikalische Hochdruckpolymerisation
kommt es zu einer hohen kettenübertragenden Wirkung des
Komonomeren und damit zu einer Verringerung der mittleren
Molmasse des Polymeren. Diese Verringerung der Molmasse
ist, wenn sie ein bestimmtes Maß überschreitet, unerwünscht.
Deshalb wurden eine Reihe von Verfahren vorgeschlagen, die
die Herstellung von Kopolymerisaten des Ethylens mit 5
bis 20 Mol-% Vinylacetat und hohem Umsetzungsgrad des
Reaktionsgemisches gestatten.

So ist es bekannt, dem Reaktionsgemisch mehrfunktionelle polymerisationsfähige Verbindungen zuzusetzen und damit die mittlere Molmasse des Kopolymeren zu erhöhen (DE-OS 1495 787, DD-PS 117 077).

Bei diesen Verfahren erweist es sich als nachteilig, daß relativ kostspielige Substanzen eingesetzt werden müssen und die chemische Zusammensetzung der entstehenden Multi-polymeren meist in unerwünschter Weise verändert wird. Es ist ferner bekannt, die Polymerisation in Mehrzonenreaktoren bei tiefen Temperaturen durchzuführen, wobei eine komplizierte Aufteilung des Reaktionsgemisches und ein erheblicher technischer Aufwand für die Initiator dosierung notwendig ist (DE-AS 1520 227).

Es ist auch bekannt, die Polymerisation von Ethylen-Vinylacetat-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung in einzelnen, nacheinanderfolgenden Reaktionszonen durchzuführen, wobei sowohl in Strömungsrichtung sinkende als auch ansteigende Vinylacetatkonzentrationen beschrieben wurden. Nachteilig bei diesen Verfahren ist die sich einstellende Vinylacetatkonzentration des nicht umgesetzten Reaktionsgemisches, das ganz oder teilweise einer aufwendigen Konzentrationsverändernden Aufarbeitung unterzogen werden muß.

Ferner ist es bekannt, durch ein Zweistufenverfahren Kopolymerisate des Ethylens mit 5 bis 20 Mol-% Vinylacetat herzustellen, indem man in einer 1. Stufe Kopolymere mit einer niedrigen Molmasse synthetisiert und in einer 2. Stufe durch peroxidische Vernetzung die Molmasse erhöht. Dieses effektive Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß Reste des Peroxides oder seine Zersetzungsprodukte die weitere Verarbeitung auf Spezialgebieten, beispielsweise bei der Schlagzähmachung von PVC, negativ beeinflussen können.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Kopolymerisaten des Ethylens mit 5 bis 20 Mol-% Vinylacetat ohne Vernetzung, die den Einsatz auch auf Spezialgebieten ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, daß die Herstellung von Kopolymerisaten mit 5 bis 20 Mol-% Vinylacetat mit hohen Umsetzungsgraden, enger Molmassen-Verteilung und großer chemischer Homogenität in einem Einstufenverfahren gestattet.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren in röhrenförmigen Reaktoren mit mindestens drei Reaktionszonen bei Drücken oberhalb 50 MPa und Temperaturen oberhalb 350 K in Gegenwart initiiierend wirkender Substanzen gelöst, wobei erfindungsgemäß die Differenz zwischen der Reaktormaximaltemperatur der 1. Zone und der Ein-Minuten-Halbwertstemperatur des am niedrigsten zerfallenden Peroxides, das in der ersten Zone eingesetzt wird, entsprechend Gleichung 1

$$T_{MAX1} - T_{H,1} = 30 + \frac{P}{(V)} \cdot \lg SI \pm 10 \text{ K}, \quad (Gl.1)$$

die Reaktormaximaltemperatur jeder weiteren Reaktionszone durch Initiator dosierung gemäß Gleichung 2

$$T_{MAXi} = T_{MAX1} + 20 (i-1) \pm 10 \text{ K} \quad (Gl.2)$$

und die Vinylacetatkonzentration in jeder Zone gemäß Gleichung 3

$$(V)_i = (V)_1 \left(1 - \frac{i-1}{15} \right) \pm 1 \text{ Mol-\%} \quad (Gl.3)$$

eingestellt werden, wobei die Ein-Minuten-Halbwertstemperatur des am niedrigsten zerfallenden Peroxides, das in der ersten Zone eingesetzt wird, oberhalb 360 K liegt, die Temperatur des Temperiermediums jeder Zone zwischen der Ein-Minuten-Halbwertstemperatur des am niedrigsten zerfallenden Peroxides jeder Zone und der jeweiligen Reaktormaximaltemperatur eingestellt wird sowie die in den Gleichungen 1 - 3 eingesetzten Formelzeichen folgende Bedeutung haben:

T_{MAX_1}	(K)	Reaktormaximaltemperatur der 1. Zone
T_{MAX_i}	(K)	Reaktormaximaltemperatur der i-ten Zone
T_H	(K)	Ein-Minutenhalbwertstemperatur des am niedrigsten zerfallenden Peroxides
$T_{H,1}$	(K)	Ein-Minutenhalbwertstemperatur des am niedrigsten zerfallenden Peroxides der 1. Zone
P	MPa	Reaktoreingangsdruck
(V)	Mol-%	Vinylacetatkonzentration des Kopolymeren
$(V)_1$	Mol-%	Vinylacetatkonzentration des Reaktionsgemisches der 1. Zone
$(V)_i$	Mol-%	Vinylacetatkonzentration des Reaktionsgemisches der i-ten Zone
SI	g(10min)	Schmelzindex des Kopolymeren, bestimmt bei 463 K und 2,16 kp Belastung
i		Zonenzahl mit $i = 1, 2, 3, \dots, n$

Ausführungsbeispiele:

Es wurden Drei- bzw. Vierzonen-Reaktoren mit etwa gleicher Zonenlänge eingesetzt, die mit Mantelrohren umgeben waren, durch die ein Temperiermedium mit den in den Beispielen angegebenen Temperaturen (T_{HM}) im Gegenstrom gepumpt wurde. Die Einstellung der angegebenen Vinylacetatkonzentrationen in jeder Zone erfolgte durch Dosierung des gesamten durch Kopolymerisation verbrauchten Vinylacetates in das nicht umgesetzte Monomergemisch vor der Saugseite des Reaktionsdruckkompressors des in die erste Zone geleiteten Stranges. Die Einstellung der angegebenen Maximaltemperaturen wurde durch Dosierung von Peroxidgemischen in bekannter Weise erreicht.

Als am niedrigsten zerfallenden Peroxide in der ersten Zone wurden folgende Substanzen eingesetzt:

Peroxid	T_H (K)	Bezeichnung
Diisopropylperoxidkarbonat	368	A
Dilaurylperoxid	393	B
3,3,5-Trimethylhexanoylperoxid	388	C
tert.-Butyl-peroxi-2-Äthylhexanoat	403	D
tert.-Butylperbenzoat	441	E

Beispiele 1 - 5
Dreizonen-Reaktor

Parameter	Dimension	Beisp.1	Beisp.2	Beisp.3	Beisp.4	Beisp.5
P	MPa	230	220	230	230	230
Peroxid, 1. Zone		E	C	C	B	A
(V) ₁	Mol-%	6,0	7,4	9,5	13,1	21,4
(V) ₂	Mol-%	5,2	7,1	8,7	11,9	20,4
(V) ₃	Mol-%	4,6	6,2	7,8	10,7	19,1
TMAX,1	K	502	460	441	435	426
TMAX,2	K	531	490	465	466	441
TMAX,3	K	549	505	481	470	456
TTM,1	K	460	428	425	415	404
TTM,2	K	462	430	427	418	415
TTM,3	K	464	433	430	422	418
(V)	Mol-%	5,0	6,8	8,5	11,5	20,0
SI, 463 K	g/10min	3,0	12,1	4,5	4,1	121,0
Umsetzungs- grad	%	27,4	23,1	18,2	20,7	16,1
$\frac{MW}{Mn} - 1$		4,3	2,4	2,7	2,2	1,7

Beispiele 6 - 10

Vierzonen-Reaktor

Parameter	Dimension	Beisp.6	Beisp.7	Beisp.8	Beisp.9	Beisp.10
P	MPa	230	240	230	240	250
Peroxid, 1. Zone		D	A	D	C	A
(V) ₁	Mol-%	8,1	9,9	10,1	13,1	21,8
(V) ₂	Mol-%	7,4	8,7	9,4	12,4	20,4
(V) ₃	Mol-%	6,7	8,0	8,3	11,1	18,3
(V) ₄	Mol-%	6,1	7,5	7,6	10,4	17,1
T _{MAX,1}	K	458	420	455	444	412
T _{MAX,2}	K	482	441	471	464	430
T _{MAX,3}	K	489	453	486	480	451
T _{MAX,4}	K	508	470	506	498	463
T _{TM,1}	K	445	408	438	428	405
T _{TM,2}	K	446	410	440	432	408
T _{TM,3}	K	448	425	443	448	420
T _{TM,4}	K	450	428	445	449	424
(V)	Mol-%	6,8	8,2	8,4	11,2	18,6
SI, 463 K	g/10min	2,4	2,8	15,0	25,1	50,1
Umsetzungs- grad	%	22,1	18,2	22,3	20,7	17,8
$\frac{M_W}{M_n} - 1$		2,6	3,1	2,0	1,7	1,5



Wie aus den vorhergehenden Beispielen resultiert, können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren relativ geringe Molmasseuneinheitlichkeiten bei einem hohen Umsetzungsgrad des Monomergemisches erreicht werden.

Durch Elutionsfraktionierung wurden die Kopolymerisate gemäß Beispielen 1 bis 10 in 10 bis 15 Fraktionen zerlegt und durch Verseifung der Vinylacetatgehalt der Fraktionen bestimmt. Alle Fraktionen einer Reihe besaßen innerhalb des Fehlerbereiches der Bestimmungsmethode ($\pm 0,3$ Mol-%) den gleichen Vinylacetatgehalt, wodurch die hohe chemische Homogenität der erfindungsgemäß hergestellten Kopolymerisate nachgewiesen wurde.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Ethylen-Vinylacetat-Kopolymerisaten, die 5 bis 20 Mol-% Vinylacetat enthalten, in röhrenförmigen Reaktoren mit mindestens drei Reaktionszonen bei Drücken oberhalb 50 MPa und Temperaturen oberhalb 350 K in Gegenwart initiierend wirkender Substanzen, gekennzeichnet dadurch, daß die Differenz zwischen der Reaktormaximaltemperatur der 1. Zone und der Ein-Minuten-Halbwertstemperatur des am niedrigsten zerfallenden Peroxides, das in der ersten Zone eingesetzt wird, entsprechend Gleichung 1

$$T_{MAX1} - T_{H,1} = 30 + \frac{P}{(V)} \cdot \lg SI \pm 10 \text{ K}, \quad (Gl. 1)$$

die Reaktormaximaltemperatur jeder weiteren Reaktionszone durch Initiator dosierung gemäß Gleichung 2

$$T_{MAXi} = T_{MAX1} + 20 (i - 1) \pm 10 \text{ K} \quad (Gl. 2)$$

und die Vinylacetatkonzentration in jeder Zone gemäß Gleichung 3

$$(V)_i = (V)_1 \left(1 - \frac{i-1}{15}\right) \pm 1 \text{ Mol-\%} \quad (Gl. 3)$$

eingestellt werden, wobei die Ein-Minuten-Halbwertstemperatur des am niedrigsten zerfallenden Peroxides, das in der ersten Zone eingesetzt wird, oberhalb 360 K liegt, die Temperatur des Temperiermediums jeder Zone zwischen der Ein-Minuten-Halbwertstemperatur des am niedrigsten zerfallenden Peroxides jeder Zone und der jeweiligen Reaktormaximaltemperatur eingestellt wird sowie die in den Gleichungen 1 bis 3 eingesetzten Formelzeichen folgende Bedeutung haben:

T_{MAX1}	(K)	Reaktormaximaltemperatur der 1. Zone
T_{MAXi}	(K)	Reaktormaximaltemperatur der i-ten Zone
T_H	(K)	Ein-Minuten-Halbwertstemperatur des am niedrigsten zerfallenden Peroxides
$T_{H,1}$	(K)	Ein-Minuten-Halbwertstemperatur des am niedrigsten zerfallenden Peroxides der 1. Zone
P	MPa	Raktoreingangsdruck
(V)	Mol-%	Vinylacetatkonzentration des Kopolymeren
$(V)_1$	Mol-%	Vinylacetatkonzentration des Reaktionsgemisches der 1. Zone
$(V)_i$	Mol-%	Vinylacetatkonzentration des Reaktionsgemisches der i-ten Zone
SI	(g/10min)	Schmelzindex des Kopolymeren, bestimmt bei 463 K und 2,16 kp bei $SI > 1$
i		Zonenzahl mit $i = 1,2,3,\dots n$