



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

1563 28

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51)

C 08 F210/02

C 08 F218/03

## AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

21) WP C 08 F/ 2094 79

(22) 04.12.78

(45) 18.08.82

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

## 34) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NIEDERMOLEKULAREN AETHYLEN-VINYLAZETAT-KOPOLYMEREN

57) Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Aethylen-Vinylazetat-Kopolymeren als Fließverbesserer fuer Mitteldestillate und Heizoele nach einem Hochdruckmasseverfahren in Rohrreaktoren bei Druucken oberhalb 80 MPa und maximaltemperaturen 533 K bei einem Masseverhaeltnis von Aethylen zu Vinylazetat von 75 : 25 bis 50 : 50 und 1 Gegenwart von freie Radikale bildenden Verbindungen. Als Polymerisationsregler werden 0,5 bis 2,5 Ma-% Wasserstoff und 0,05 bis 0,5 Ma-% Acetaldehyd eingesetzt. In Abhaengigkeit von dem Verhaeltnis der beiden Regler ueinander entstehen Produkte mit unterschiedlicher Wirksamkeit in bezug auf die Verbesserung des Kaelteverhaltens on Mitteldestillaten.

209479 -1-

VEB Leuna-Werke  
"Walter Ulbricht"

Merseburg, 9. 3. 1979  
Dr. Btl/Sch

LP 7883

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Äthylen-Vinylazetat-Kopolymeren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Äthylen-Vinylazetat-Kopolymeren nach dem Hochdruckmasseverfahren in Rohrreaktoren. Die erhaltenen Produkte werden vorzugsweise zur Verbesserung des Kälteverhaltens von Mitteldestillaten und von Heizölen eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Polymerisation und Kopolymerisation von Äthylen nach dem Hochdruckmasseverfahren ist allgemein bekannt. Zur Einstellung der Molekularmasse werden kettenübertragende Stoffe, sogenannte Regler, zugesetzt (P. Ehrlich und G. A. Mortimer, Adv. Polymer Sci. Vol 7, pp. 386-448 (1970)). Aus der DE-OS 2102469 ist ein Verfahren zur Herstellung von Äthylen-Kopolymeren mit einem Molekulargewicht von 500 bis 4500 und einem Gehalt an Komonomeren von 30 bis 75 Ma-% nach einem Hochdruckmasseverfahren in Gegenwart von Polymerisa-

tionsreglern mit Übertragungskonstanten  $C_s$  größer  $10^{-2}$ , bestimmt für Äthylen bei  $130^\circ\text{C}$  und 1300 bar, und in Abwesenheit von Lösungsmitteln bekannt. Die nach dem Verfahren hergestellten Äthylen-Kopolymeren werden in Mengen von 0,005 bis 0,5 Gew-% als Zusatz zu Erdöl und Erdölfractionen verwendet.

Bei der Herstellung von niedermolekularen Äthylen-Vinylacetat-Kopolymeren mit Molekulargewichten  $< 5000$  ergeben sich durch den Einsatz von sehr hoch reaktiven Polymerisationsreglern Qualitätsminderungen und es werden erhöhte Anforderungen bei der Durchführung der Polymerisationreaktion notwendig. So kommt es entlang dem Polymerisationsreaktor auf Grund der hohen Reaktivität des Polymerisationsreglers zu einer Verringerung desselben und es entstehen, besonders am Reaktorende, hochmolekulare Wandansätze.

Derartige Ablagerungen führen zu einer Änderung des Wärmeüberganges, so daß die Durchführung konstanter Polymerisationsabschnitte nicht gewährleistet ist. Ferner erhöhen mitgerissene, hochmolekulare Anteile im Produkt die Probleme bei der Austragung, beispielsweise durch Filterverstopfungen oder das Zuwachsen produktführender Leitungen. Die mitgerissenen hochmolekularen Anteile, die mit dem Produkt austragen werden, verringern die Effektivität des Produktes beim Einsatz zur Verbesserung des Kälteverhaltens von Erdölmitteldestillaten und anderen Brennstoffmischungen durch Ausfällung dieser Anteile bereits bei geringer Abkühlung des Mitteldestillates, so daß Filterversetzungen und Verstopfungen auftreten und die Qualität des additivierten Mitteldestillats herabgesetzt wird.

Aus der DD-PS 59934 ist ein Verfahren bekannt, nach dem man bei Drücken oberhalb 500 at, vorzugsweise zwischen 1500 und 3000 at, und Temperaturen zwischen  $50$  und  $400^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $150$  und  $300^\circ\text{C}$ , in Anwesenheit radikalbildender Initiatoren polymerisiert, indem man Äthylen mit Kohlenmonoxid, Vinylestern, Acrylsäureestern und bzw. oder Acrylsäure in Gegenwart von 2 bis 30 Mol-%, vorzugsweise 5 bis

20 Mol-%, Wasserstoff kopolymerisiert.

Die nach dem Verfahren erhaltenen Produkte stellen niedermolekulare, flexible, harte, stark glänzende und gut haftende Wachse mit enger Molekulargewichtsverteilung und geringem Verzweigungsgrad dar, die sich besonders gut für selbstglänzende Polituren auf Holz, Leder, Fußbodenbelag, für Beschichtungen von Metallen, Papier, Textilien, für Isolierungen und andere verwenden lassen. Die nach dem Verfahren hergestellten Produkte zeigen jedoch keine positive Wirkung als Fließverbesserer für Mitteldestillate.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, niedermolekulare Äthylen-Vinylazetat-Kopolymere herzustellen, die sich besonders als Zusatzstoffe zu Mitteldestillaten und Heizölen eignen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von solchen niedermolekularen Äthylen-Vinylazetat-Kopolymeren nach dem Hochdruckmasseverfahren in Rohrreaktoren zu schaffen, die sich besonders gut zur Verbesserung des Kälteverhaltens von Mitteldestillaten und Heizölen eignen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Äthylen-Vinylazetat-Kopolymeren gelöst, wobei man die Polymerisation in einem Rohrreaktor, vorzugsweise in einem Zweizonenreaktor, bei Drücken oberhalb von 80 MPa und Maximaltemperaturen von 533 K bei einem Masseverhältnis von Äthylen zu Vinylazetat von 75 : 25 bis 50 : 50 und in Gegenwart von freie Radikale bildenden Verbindungen durchführt und dabei erfindungsgemäß in Gegenwart von 0,5 bis 2,5 Ma-% Wasserstoff und 0,05 bis 0,5 Ma-% Acetaldehyd als Polymerisationsregler polymerisiert und dabei Viskositäten des Kopolymeren von  $100 \cdot 10^{-6}$  bis  $1000 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  bei 413 K einstellt.

Bei einer Anwendung der beiden Regler außerhalb der erfindungsgemäßen Bereiche entstehen Produkte, die in ihrer Wirksamkeit in bezug auf die Verbesserung des Kälteverhaltens von Mitteldestillaten und Heizölen stark zurückgehen.

Als freie Radikale bildende Verbindungen, die die Polymerisationsreaktion initiieren, werden bekannte Peroxiverbindungen, beispielsweise Peroxidkarbonate, Diacylperoxide oder Perester eingesetzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Kopolymerisation unter konstanten Bedingungen möglich. Die Wandansätze werden stark zurückgedrängt.

#### Durchführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert. Als Reaktor wurde ein Zweizonenreaktor mit einem Durchmesser/Längen-Verhältnis von 1 : 18 000 verwendet, durch dessen Temperiermantel Druckwasser gepumpt wurde.

#### Beispiel 1 bis 5

Die Polymerisation wurde in allen Beispielen bei 152 MPa, einem Verhältnis der Monomeren Äthylen : Vinylacetat von 60 : 40 Gewichtsteilen und 0,08 Ma-%, bezogen auf die Gesamtmischung, eines Peroxidgemisches aus Di-3,5,5-Trimethylhexanoylperoxid und tert.-Butylperbenzoat im Molverhältnis 2 : 1 in Form einer Paraffinalösung durchgeführt. Dabei stellte sich eine Maximaltemperatur von 503 K ein. Die Temperatur schwankte bei den einzelnen Versuchen um  $\pm 2$  K. Variiert wurde die Kettenreglerzusammensetzung. Dabei wurden die in der folgenden Tabelle dargestellten Ergebnisse erhalten.

Vergleichsbeispiele 6 - 7

Die Einstellung erfolgte analog den Beispielen 1 - 5.  
Das Regelverhältnis lag außerhalb des erfindungsgemäßen Bereiches.

Versuchs- Nr.	Kettenregler Wasser- stoff Ma-%	Acetal- dehyd Ma-%	Viskosität des erhalt. Kopoly- meren <sub>2</sub> bei 413 K m <sup>2</sup> /S	Wirkung von 0,03 Ma-% der Kopolymeren auf ein Mittel- destillat mit ei- nem Siedebereich von 453-598 K-Aus- gangs CFPP 266 K Differenz -CFPP
1	0,76	0,31	364 · 10 <sup>-6</sup>	16
2	1,96	0,08	361 · 10 <sup>-6</sup>	18
3	0,93	0,2	358 · 10 <sup>-6</sup>	15
4	1,41	0,17	351 · 10 <sup>-6</sup>	17
5	1,82	0,09	342 · 10 <sup>-6</sup>	19
6	2,75	0,02	336 · 10 <sup>-6</sup>	8
7	1,93	0,8	331 · 10 <sup>-6</sup>	6

## Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit Viskositäten von  $100 \cdot 10^{-6}$  bis  $1000 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s als Fließverbesserer für Mitteldestillate und Heizöle nach einem Hochdruckmasseverfahren in Rohrreaktoren, bei Drücken oberhalb 80 MPa und Maximaltemperaturen  $< 533$  K bei einem Masseverhältnis von Ethylen zu Vinylacetat von 75 zu 25 bis 50 zu 50 und in Gegenwart von freie Radikale bildenden Verbindungen, sowie 1,1 bis 2,1 Ma-% eines Kettenreglergemisches aus Wasserstoff und Acetaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß als Reglergemisch Wasserstoff und Acetaldehyd im Verhältnis 1 zu 0,01 bis 1 zu 0,45 eingesetzt werden.