



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.12.1969 (P. 137 257)

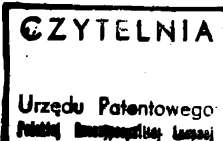
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1975

Kl. 39b⁴,1/42
1/88

MKP C08f 1/42
1/88



Twórcy wynalazku: Akikazu Mori, Hideo Nara, Toshiki Kataoka, Norio Kashiwa, Tadaichi Tokuzumi, Yutaka Hirota, Hiroshi Fujimura

Uprawniony z patentu: Mitsui Petrochemical Industries Ltd., Tokio, (Japonia)

Sposób wytwarzania polimerów lub kopolimerów etylenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania homopolimerów lub kopolimerów etylenu na drodze polimeryzacji w fazie ciekłej w obecności katalizatora typu Zieglera.

Znane są liczne sposoby wydzielania stałych poliolefin z ich roztworów w lotnym rozpuszczalniku lub z roztworu otrzymanego podczas polimeryzacji w roztworze. Polegają one na odparowywaniu rozpuszczalnika przez rozprężanie ogrzanej cieczy, na przykład sposobem podanym w brytyjskim opisie patentowym nr 971 420. Według tych sposobów, przez gwałtowne obniżenie ciśnienia drogą swobodnego rozprężenia roztworu, obniża się temperaturę roztworu polimeru do temperatury krzepnięcia polimeru w roztworze lub do temperatury, w której polimer przestaje płynąć. Wadą tych sposobów jest to, że otrzymane stałe cząstki polimeru nadal zawierają znaczne ilości rozpuszczalnika. Nowszy sposób polega na tym, że otrzymany roztwór polimeru, na przykład w temperaturze 50°C i pod ciśnieniem 6 atmosfer, ogrzewa się do temperatury na przykład 200—260°C w celu upłynięcia polimeru. Następnie ogrzany roztwór rozpręża się i otrzymuje polimer w postaci cieczy, odzyskując rozpuszczalnik ze stanu przegrzanego, przy czym, jak podano we francuskim opisie patentowym nr 1 515 825, rozpuszczalnik można odpędzić z parą wodną przegrzaną podczas rozprężania. Sposób ten ma jednak tę wadę, że z uwagi na prowadzenie polimeryzacji w stosunkowo niskiej tem-

2

peraturze, przeważającą część ciepła polimeryzacji zużywa się do regulacji temperatury polimeryzacji, a więc nie można tego ciepła wykorzystywać jako energii do rozprężania, co stwarza konieczność dostarczenia znacznych ilości ciepła przed rozprężaniem. Ponadto polimer rozkłada się termicznie, a ponieważ polimer wytworzony w układzie polimeryzacyjnym znajduje się w postaci ciała stałego, przeto utrudnia to odpowiednie mieszanie układu lub powodowanie dyfuzji monomeru.

Jeśli w wyniku takiej polimeryzacji chce się uzyskać polimer w postaci jednorodnej, wówczas należy stosować znacznie większą ilość rozpuszczalnika, co powoduje zmniejszenie wydajności i większe obniżenie temperatury roztworu polimeru podczas rozprężania. Uzyskany polimer przeważnie ze stała się, co stwarza konieczność dalszego ogrzewania. Ponadto, jedynie powierzchnia otrzymanej bryły płynnej masy polimeru styka się z rozprężonym rozpuszczalnikiem, przeto w jej wnętrzu pozostaje rozpuszczalnik.

Znany jest też sposób polimeryzacji etylenu w temperaturze 150—300°C pod ciśnieniem 40—200 atmosfer, ale choć uzyskuje się tu polietylen o podwyższonej twardości, to ilość katalizatora niezbędnego w tak wysokiej temperaturze jest znaczna, (opis patentowy Stanów Zjedn. Ameryki nr 2 862 917). Stosuje się też proces prowadzony pod ciśnieniem wynoszącym co najmniej 500 atmosfer i w temperaturze 175—300°C (opis patentowy Stanów

Zjedn. Ameryki nr 2 882 264), ale oczywiście pociąga to za sobą duże koszty urządzeń, znacznie przewyższające korzyści wynikające z większej aktywności katalitycznej.

Stosując sposób według wynalazku można zmniejszyć lub całkowicie usunąć wspomniane wady. Sposób według wynalazku polega na tym, że polimeryzację etylenu, ewentualnie z dodatkiem jednego lub większej liczby dowolnych komonomerów, użytych w ilości do 20% wagowych prowadzi się w fazie ciekłej w temperaturze 160—300°C, korzystnie w temperaturze 200—250°C i pod ciśnieniem 30—200 kG/cm², a zwłaszcza pod ciśnieniem 40—100 kG/cm² w środowisku rozpuszczalnika, takiego jak łańcuchowy lub cykliczny pentan, heksan lub heptan i w obecności katalizatora typu Zieglera. Stosuje się katalizator stanowiący mieszaninę pochodnej chlorowcowej tytanu lub wanadu, osadzonej na nośniku, korzystnie takim jak tlenek, wodorotlenek, uwodniony tlenek, siarczan, węgiel, fosforan lub halogenek magnezu lub dwuwartościowego manganu ze związkiem glinoorganicznym lub dwualkilową pochodną cynku. W strefie polimeryzacji utrzymuje się stężenie polimeru nie wyższe niż 20% wagowych i temperaturę polimeryzacji reguluje przez powodowanie w strefie polimeryzacji obiegu obojętnego gazu. Otrzymany polimer lub kopolimer etylenu oddziela się od ciekłej mieszaniny reakcyjnej przez odparowanie rozpuszczalnika i następnie wyosabia.

Cechą procesu prowadzonego sposobem według wynalazku jest to, że bezpośrednio po reakcji otrzymaną ciekłą mieszaninę prowadzi się przez strefę rozprężania, w której ciśnienie ulega zmniejszeniu tak, że rozpuszczalnik odparowuje, ale odbywa się to w warunkach uniemożliwiających oddzielanie się par rozpuszczalnika od produktu reakcji, natomiast powodujących silne rozdrobnienie produktu w burzliwym strumieniu tych par. Oddzielanie produktu od par rozpuszczalnika odbywa się następnie w strefie odzyskiwania, przy czym polimer lub kopolimer etylenu otrzymuje się w postaci cząstek silnie rozdrobnionych.

Przykład urządzenia do stosowania sposobu według wynalazku przedstawiono schematycznie na rysunku. Składa się ono z reaktora polimeryzacyjnego 2, zasilanego przez przewód 1 i mającego u podstawy przewód odprowadzający 3 połączony z zaworem redukującym 4, prowadzącym do strefy rozdziału polimeru mającej postać spiralnej rury lub węzownicy 5, wyposażonej ewentualnie w urządzenie grzejne, nie uwidocznione na rysunku. Z rurą 5 jest połączony odbiornik 6, składający się z leja zasypowego połączanego z wyłaczarką 7. Z górnej części odbieralnika, przewód 8 prowadzi przez skraplacz 9 do pierwszego rozdzielacza 10, którego dolna część jest połączona za pomocą przewodu 12 z dolną częścią naczynia polimeryzacyjnego 2, zaś górna część rozdzielacza 10 jest za pomocą przewodu 11 połączona również z dolną częścią reaktora 2. Przewód odprowadzający 13 w górnej części reaktora polimeryzacyjnego 2 jest poprzez skraplacz 14 połączony z drugim rozdzielaczem 15, z którego dolna część jest połączona przewodem 16 z górną częścią reaktora 2, a część gór-

na jest połączona za pomocą przewodu 17 ze sprężarką 18, połączoną również z dolną częścią reaktora polimeryzacyjnego 2.

W celu umożliwienia regulowania temperatury korzystnie jest zawracać opary rozpuszczalnika do strefy polimeryzacji 2. Trzecie stadium procesu, to jest usuwanie rozpuszczalnika z fazy ciekłej, korzystnie jest prowadzić w ten sposób, że ciekły produkt reakcji kieruje się przez strefę rozdzielania 5, utrzymywaną pod wspomnianym niższym ciśnieniem, gdyż w ten sposób zapobiega się ulatnianiu oparów rozpuszczalnika, a stopiony polimer ulega ostatecznemu rozdrobnieniu pod wpływem burzliwego strumienia, powstałego dzięki oporom rozpuszczalnika wytworzonym we wspomnianej strefie. W ostatnim etapie procesu powstają fazy ciekłą, zawierającą silnie rozdrobnione cząstki stopionego polimeru, przepuszcza się w sposób ciągły do strefy odzyskiwania, to jest do odbiornika 6, w którym opary rozpuszczalnika usuwa się, a pozostały silnie rozdrobniony, zmiekkzony lub stopiony polimer odprowadza bezpośrednio lub poddaje następnie formowaniu, wytwarzając granulki, folię, płyty, rury i pojemniki rozdmuchiwane.

Należy podkreślić, że proponowany według wynalazku sposób prowadzenia trzeciego etapu procesu różni się całkowicie od typowego rozprężania. Przyczyna lepszego usuwania rozpuszczalnika sposobem według wynalazku nie została całkowicie wyjaśniona, ale można sądzić, że strumień oparów rozpuszczalnika o dużej prędkości dopomaga w trzecim etapie przy odparowaniu i oddzieleniu rozpuszczalnika zawartego w polimerze, a otrzymany aglomerat silnie rozdrobnionych cząstek polimeru lub kopolimeru etylenu nie jest całkowicie pozbawiony zdolności płynięcia.

Po zakończeniu drugiego etapu sposobu według wynalazku otrzymuje się produkt reakcji w fazie ciekłej, nie w postaci zawiesiny, lecz jako roztwór o bardziej dużej lepkości, zawierający część polimeru w postaci stopionej a część w postaci rozpuszczonej w rozpuszczalniku. W niniejszym opisie określenie „produkt reakcji w fazie ciekłej, zawierający stopiony polimer” wyklucza obecność zawiesiny.

Stosując wyżej podane warunki ciśnienia i temperatury wystarczy stosować jedynie niewielką ilość katalizatora, tak więc dalsze jego usuwanie nie jest istotne, choć w razie potrzeby można katalizator usunąć lub pozbawić go aktywności w zwykły sposób. Ponieważ według wynalazku stosuje się temperaturę wyższą od temperatury stosowanej przy znanym rozprężaniu, przeto wytworzone w reakcji polimeryzacji można z korzyścią stosować ciepło do utrzymania produktu reakcji w stanie stopionym w fazie ciekłej. Dzięki temu, w celu utrzymania produktu w stanie stopionym, również po rozprężeniu, zbędne jest dalsze ogrzewanie produktu reakcji wyodrębnionego z układu polimeryzacyjnego przed rozprężeniem.

Zwykle podczas polimeryzacji olefin wytwarza się duża ilość ciepła, na przykład około 800 kcal/kg polimeru przy homopolimeryzacji etylenu. Zazwyczaj ciepło polimeryzacji usuwa się w możliwie największym stopniu przy chłodzeniu, gdyż w więk-

szości przypadków utrzymuje się temperaturę polimeryzacji poniżej 100°C. Jednakże w sposobie według wynalazku większą część ciepła polimeryzacji zużywa się do utrzymania regulowanej temperatury układu polimeryzacyjnego. Dlatego też roztwór zawierający stopiony polimer może być, po wyodrębnieniu z układu polimeryzacyjnego, użyty w kolejnym etapie bez żadnego ogrzewania.

Regulację temperatury polimeryzacji prowadzi się zwykle stosując obieg gazu obojętnego przez reaktor 2 wymuszoną za pomocą sprężarki 18, a ciepło polimeryzacji można usuwać przez chłodzenie rozpuszczalnika odparowanego z gazem obojętnym i zwracanie skroplonego rozpuszczalnika przez przewód 16 do aparatu polimeryzacyjnego. W ten sposób temperaturę reguluje się ciepłem odparowania rozpuszczalnika. Zmieniając ilość gazu obojętnego, znajdującego się w układzie w obiegu wymuszonym, można regulować ilość odparowanego rozpuszczalnika. Taka regulacja zwiększa prędkość polimeryzacji.

Jako gaz obojętny stosuje się azot i wodór, zaś etylen, który nie przereagował i inne gazowe poliolefiny, stosowane jako składniki kopolimeru, mogą mieszać się z gazem będącym w obiegu. Korzystnie jest stosować wodór, gdyż wywiera on wpływ na regulację ciężaru cząsteczkowego produktu. Gaz wdmuchiwany do roztworu polimeryzacyjnego od dołu reaktora 2 jest rozpraszany i wznosi się poprzez roztwór, mieszając go. Jednakże, gdy gaz był rozproszony na jednakowe drobne pęcherzyki, roztwór polimeryzacyjny powinien mieć lepkość nie przekraczającą 1000—2000 cP, a więc stężenie polimeru w roztworze nie powinno zazwyczaj przekraczać 20% wagowych. Przy wyższej lepkości mieszanie jest nie wystarczające i gaz przebija się raczej kanałami przez roztwór polimeryzacyjny. W związku z powyższym, reguluje się ilość doprowadzonego etylenu, biorąc pod uwagę ilość stosowanego katalizatora, czas przebywania etylenu w układzie, temperaturę i ciśnienie polimeryzacji itp., tak, aby regulować stężenie polietylenu.

Przykładami nośników, które stosuje się do wytwarzania katalizatora stosowanego w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku, są związki magnezu: tlenek, wodorotlenek, chlorek, tlenochlorek, węglan, węglan zasadowy i fosforan, wodorotlenek, fosforan, chlorek, bromek, jodek i tlenochlorek oraz chlorek manganowy. Można też stosować takie chlorowcowe związki tytanu i wanaadu, które po naniesieniu na nośnik stanowią ciecz lub parę. Przykładami takich związków są: czterochlorek, czterobromek, etoksytrójchlorek, dwu-
etoksydwuchlorek i dwubutoksydwuchlorek tytanu oraz czterochlorek i tlenotrójchlorek wanaadu. Korzystnie stosuje się zwłaszcza czterochlorek tytanu.

W celu połączenia halogenku tytanu lub wanaadu z nośnikiem stosuje się odpowiedni, znany sposób, na przykład zanurzanie nośnika w ciekłym halogenku lub w roztworze halogenku tytanu lub przepuszczanie oparów halogenku tytanu przez warstwę nośnika. Korzystne jest ogrzewanie cząstek stałego nośnika ze związkiem chlorowcowym, który jest ciekły w warunkach nanoszenia, zwykle

w temperaturze od pokojowej do 300°C, a zwłaszcza 30—200°C, zaś najkorzystniej 40—150°C w ciągu 10 minut do 5 godzin. Oczywiście działanie to prowadzi się pod nieobecność tlenu i wody, najlepiej w atmosferze gazu obojętnego. Po zetknięciu ze związkiem chlorowcowym, oddziela się nośnik od związku chlorowcowego przez filtrację lub dekantację i korzystnie przemycza świeżym związkiem chlorowcowym, a potem obojętnym rozpuszczalnikiem, takim jak heksan, heptan, nafta itd., w celu możliwie dokładnego usunięcia świeżego, nienaniesionego związku chlorowcowego. Naniesiony związek chlorowcowy bądź miesza się w obojętnym rozpuszczalniku tworząc zawiesinę, bądź stosuje w postaci stałego proszku, z którego odparowano ciecz w strumieniu suchego gazu obojętnego lub pod zmniejszonym ciśnieniem.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku, stosuje się dowolny związek glimeorganiczny używany zwykle do wytwarzania katalizatora Zieglera; taki jak trójetyloglin, trójbutyloglin, chlorek dwuetyloglinu, chlorek dwuizobutyloglinu i seskwichlorek etyloglinu, lecz nie zaleca się stosowania związków, które rozkładają się w wysokiej temperaturze polimeryzacji. Przykładami odpowiednich związków dwualkilocynkowych są: dwumetylo- i dwuetylocynk.

Jako komonomery etylenu stosuje się propylen, butylen, styren i butadien. Jak wyżej wspomniano, zawartość komonomeru w kopolimerze nie przekracza korzystnie 20% wagowych.

Oczywiście rozpuszczalnik polimeryzacyjny powinien być obojętny wobec stosowanego katalizatora. Do takich rozpuszczalników należą łańcuchowe lub cykliczne nasycone węglowodory mające 5—7 atomów węgla. Korzystnie stosuje się heksan, cykloheksan i/lub heptany, z uwagi na łatwe odzyskiwanie i oszczędność ciepła. Nasycone węglowodory zawierające zbyt dużo atomów węgla wymagają stosowania znacznej ilości ciepła dla odparowania, a więc stosowanie ich jest niekorzystne choć możliwe. Z drugiej strony, nasycone węglowodory zawierające zbyt mało atomów węgla są nie tylko trudne do odzyskania, lecz również ich temperatura może przekroczyć temperaturę krytyczną dla rozpuszczalnika polimeryzacyjnego, a więc są one nieodpowiednie.

W trzecim etapie procesu według wynalazku, korzystnie jest regulować ciśnienie w strefie 5, aby umożliwić odparowanie rozpuszczalnika polimeryzacyjnego w ciekłym produkcie reakcji, zawierającym stopiony etylen. Strefa ta jest zbudowana tak, aby zapobiec utlenianiu się powstających oparów rozpuszczalnika z produktu reakcji. Strefę taką wytwarza się łatwo, umieszczając w odpowiednim miejscu wzdłuż drogi przenoszenia zawór redukcyjny 4 i pozostawiając odpowiednią odległość pomiędzy zaworem redukcyjnym 4 i strefą odzyskiwania czyli odbieralnikiem 6.

Powstałe opary rozpuszczalnika płyną razem z cieczą reakcyjną ze znaczną prędkością, tworząc strumień burzliwy, podobny do obserwowanego w rurze wylotowej natryskowego pistoletu do malowania. Stopiony polimer zostaje silnie rozdrobniony pod wpływem tego gwałtownego działania, a

odparowanie rozpuszczalnika zawartego w polimerze również zwiększa się. Tak więc, zgodnie ze sposobem według wynalazku, produkt polimeryzacji zawierający cząstki silnie rozdrobnionego, stopionego polimeru i przegrzane opary rozpuszczalnika, tworzy się zanim osiągnie strefę odzyskiwania, w której opary rozpuszczalnika mogą swobodnie ulatniać się. Strefa odzyskiwania 6 powinna mieć dostatecznie dużą objętość, aby umożliwić szybkie ulatnianie się oparów rozpuszczalnika, podobnie jak w typowej komorze rozprężania. Jednakże z uwagi na fakt, iż znaczna ilość rozpuszczalnika oddziela się już od polimeru, a polimer jest silnie rozdrobniony i utrzymuje się głównie w stanie stopionym, produkt reakcji osiąga strefę odzyskiwania głównie w postaci gazowej, a więc nie obserwuje się natychmiastowego, gwałtownego rozprężania. Na skutek tego polimer nie przybiera postaci cząstek o strukturze włóknistej, a więc usuwanie pozostałości rozpuszczalnika nie wymaga stosowania mechanicznego nacisku. Ponadto produkt polimeryzacji utrzymuje całkowicie swą wysoką temperaturę i nie obserwuje się gwałtownego spadku temperatury po dojściu do strefy odzyskiwania, choć następuje niewielkie obniżenie temperatury w etapie rozdzielenia polimeru. Stąd w strefie odzyskiwania 6 obserwuje się zjawisko podobne raczej do naturalnego oddzielania fazy gazowej zawartej uprzednio w fazie ciekłej, choć w pewnym stopniu może wystąpić rozprężenie. Tak więc dodatkowe ogrzewanie nie jest zazwyczaj konieczne, a polimer odzyskuje się łatwo w postaci aglomeratu silnie rozdrobnionych i zmiekkczonych cząstek, nadal mających pewną zdolność płynięcia.

Proces według wynalazku prowadzi się w następujący sposób. Do reaktora polimeryzacyjnego 2 wprowadza się przewodem wlotowym 1 etylen, katalizator polimeryzacji, rozpuszczalnik i w miarę potrzeby propylen lub butylen itd., oraz czynnik regulujący ciężar cząsteczkowy, taki jak wodór. Zawartość reaktora utrzymuje się w temperaturze nie niższej niż 160°C i pod ciśnieniem nie wyższym niż 200 kG/cm², przy którym stosowany rozpuszczalnik można utrzymać w stanie ciekłym. Jeżeli rozpuszczalnikiem jest heptan, to polimeryzację prowadzi się na przykład w temperaturze 240°C i pod ciśnieniem 80 kG/cm². Czas trwania polimeryzacji wynosi 30 minut do 3 godzin. Mieszaninę reakcyjną, zawierającą polietylen odprowadza się przez przewód 3, a jej ciśnienie obniża się na przykład do wartości 2 kG/cm² podczas przejścia przez zawór redukcyjny 4, bez dodatkowego ogrzewania.

Mieszanina reakcyjna płynie rurą 5, w której zachodzi burzliwy ruch, powodowany powstawaniem oparów rozpuszczalnika, przy jednoczesnym obniżeniu temperatury. W celu uniknięcia nadmiernego hamowania tworzenia się oparów, wzdłuż rury 5 umieszcza się jedno lub więcej urządzeń grzejnych (nie pokazanych na rysunku), aby wspomagać rozdział polimeru i zapobiegać zestalaniu się. Zabiegi te nie są konieczne, jeśli mieszanina odpływająca z reaktora 2 ma dostatecznie wysoką temperaturę, regulowaną zaworem 4.

Temperaturę w rurze 5 zaleca się utrzymywać około 140—220°C. Korzystnie jest jeżeli kręta i nachylona strefa rurowa 5 jest wyposażona w płaszcz grzejny lub zawiera urządzenia grzejne, na przykład promienniki podczerwieni. W razie potrzeby rurę 5 można zaopatrzyć w szkło kontrolne umożliwiające obserwację stanu burzliwego strumienia.

Prędkość strumienia w rurze 5 zależy od średnicy, długości itd. rury, przy czym prędkość ta wynosi korzystnie co najmniej 30 m/sekundę, a zwłaszcza 40—80 m/sekundę. Aczkolwiek rura 5 na rysunku ma kształt spiralny, to dopuszczalne są również inne kształty, na przykład kształt węzłownicy.

Produkt reakcji przepływa następnie do strefy odzyskiwania 6, w której pary rozpuszczalnika zawarte w polimerze ulatniają się. Korzystnie jest, gdy strefa 6 stanowi lej zasypowy wytłaczarki 7. W razie potrzeby stosuje się wytłaczarkę z odpięciem, aby z cząstek polietylenu usuwać pozostały rozpuszczalnik i nie przereagowany stylen. W tej strefie można dodawać stabilizator. Rozpuszczalnik odgazowany w leju 6 i nieprzereagowany gaz kieruje się do skraplacza 9 przewodem 8, a następnie do pierwszego rozdzielacza gaz-ciecz 10. Z przewodu 11 odzyskuje się w postaci gazowej nieprzereagowany polimer, czynnik regulujący ciężar cząsteczkowy itd., a z przewodu 12 — ciekły rozpuszczalnik. Nie są one pozbawione aktywności, a więc można je bezpośrednio zwracać do naczyń polimeryzacyjnego.

Większą część ciepła polimeryzacji zużywa się na podniesienie temperatury rozpuszczalnika odzyskiwanego ze strefy 6 do temperatury polimeryzacji, ale zwykle część ciepła usuwa się za pomocą innych środków chłodzących. W tym celu gaz, monomer i opary z reaktora polimeryzacyjnego 2 kieruje się do skraplacza 14 przewodem 13 i chłodzi do temperatury około 80°C, aby skroplić opary rozpuszczalnika (n-heptan). Rozpuszczalnik oddziela się od nie skroplonego gazu w rozdzielaczu 15 i zwraca do reaktora 2. Nie skroplony gaz spręża się w sprężarce 18 i przewodem 17 wprowadza do dolnej części reaktora 2, wspomagając w ten sposób odparowanie rozpuszczalnika i chłodząc wewnętrzne naczynie kosztem ciepła odparowania. Ilość ciepła usuniętą z naczyń polimeryzacyjnego reguluje się w sposób dowolny prędkością wprowadzonego gazu.

Stosując sposób według wynalazku, można polimeryzować etylen i wytwarzać polimery o różnym przeciętnym ciężarze cząsteczkowym, wynoszącym od kilku tysięcy do ponad stu tysięcy. Przy stosowaniu znanych metod, aby uzyskać polietylen o niskim ciężarze cząsteczkowym, należy znacznie zwiększyć ilości wodoru i katalizatora, natomiast w procesie według wynalazku, prowadzonym w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem, ilości te można zmniejszyć bez strat produktu. Gęstość otrzymanego polietylenu można także zmieniać w szerokim zakresie, wytwarzając produkty przypominające polietylen wysokociśnieniowy o gęstości 0,92—0,97. Polietylen o niskiej gęstości wytworzony w znany sposób pod niskim ciśnieniem

(normalnym ciśnieniem) trudno oddziela się od rozpuszczalnika przez filtrację, gdyż częściowo oleisty i tłusty polietylen zatyka filtr, natomiast polietylen wytworzony sposobem według wynalazku pozostaje w produkcie oddzielony od rozpuszczalnika bez filtracji.

W celu wytworzenia polietylenu o niskiej gęstości, zaleca się stosowanie jako kopolimeru pewnej ilości propylenu. Zazwyczaj trudno jest uzyskać produkt zawierający więcej niż 3% propylenu, podczas gdy sposobem według wynalazku można kopolimerizować aż 10–15% propylenu, wytwarzając kopolimer etylenowy o gęstości około 0,92, który jest giętki i po przerobieniu na folię staje się półprzezroczysty, co jest charakterystyczne dla polietylenu o wysokiej gęstości. Produkt ten jest przede wszystkim bardzo użyteczny do wytwarzania matowej folii.

Sposobem według wynalazku, polietylen o ciężarze cząsteczkowym 1000–2000 otrzymuje się łatwo zwiększając ciśnienie cząstkowe wodoru i stężenie katalizatora w układzie polimerizacyjnym.

Przykład. Nośnik w postaci handlowego tlenku magnezowego miesza się z czterochlorkiem tytanu, a zawieszinę miesza w temperaturze 125°C w ciągu 1,5 godziny i odsacza na gorąco. Otrzymane ciało stałe przemycia się oczyszczonym heksanem aż do zaniku chloru i suszy, przy czym wszystkie te czynności prowadzi się w atmosferze bezwodnego azotu. Naniesiony katalizator zawiera 12 mg tytanu na 1 gram nośnika.

Do autoklawu wprowadza się w sposób ciągły katalizator na nośniku w ilości 3,3 milimola/godzinę, w przeliczeniu na tytan, trójetyloglin w ilości 20 milimoli/godzinę i heksan w ilości 100 litrów/godzinę. Etylen i wodor wprowadza się w ilości, odpowiednio, 22 kg/godzinę i 0,04 kg/godzinę, polimerizację prowadzi się w temperaturze 210°C, pod ciśnieniem 80 kG/cm², zaś czas przebywania w reaktorze wynosi 1 godzinę. Otrzymaną fazę ciekłą usuwa się poprzez zawór redukcyjny i wprowadza do rury o średnicy 10 mm, zaopatrzonej w 3 płaszcze grzejne, obniżając ciśnienie fazy do 5 kG/cm². Następnie usuwa się polimer do leja, na którego dnie przechowuje się go w stanie stopionym w temperaturze 210°C. Polimer ze spodu leja wytłacza się następnie, przy czym temperatura wytłaczarki wynosi przy wlocie 210°C, w części środkowej 220°C i przy wylocie 230°C. W ciągu 1 godziny otrzymuje się 16 kg granulowanego polietylenu o ciężarze cząsteczkowym 39000, wskaźniku płynięcia 5,4 i gęstości 0,968, zawierającego mniej niż 1 podstawnikową grupę metylową na 1000 atomów węgla.

Całkowite obliczone ciepło polimerizacji wynosi 12800 kcal/godzinę, a ciepło usunięte z układu przez opary rozpuszczalnika będące w obiegu i/lub gaz obojętny obliczono według ilości będącej w obiegu jako równe 16% ciepła usuniętego z układu, gdy

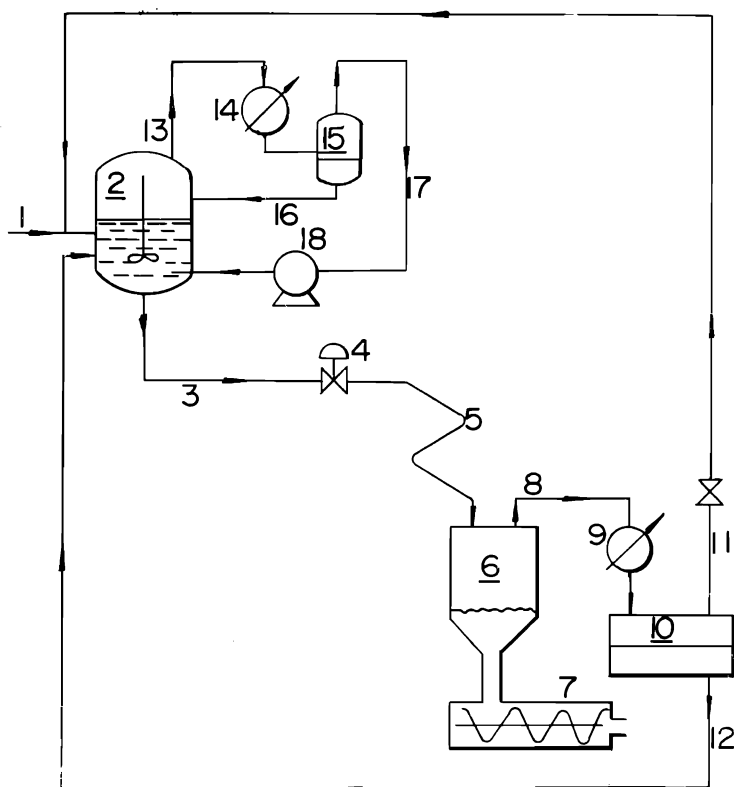
polimerizację prowadzi się w podobny sposób lecz w temperaturze 80°C.

Przykład porównawczy I. Powtarza się czynności opisane w przykładzie poprzednim, stosując zamiast katalizatora na nośniku w ciągu 1 godziny 40 milimoli trójetyloglinu i w przeliczeniu na tytan 10 milimoli halogenku tytanu o niskiej wartościowości, nierozpuszczalnego w węglowodorach, otrzymanego przez redukcję czterochlorku tytanu seskwichlorkiem etyloglinu w nafcie. W wyniku reakcji otrzymuje się polietylen z wydajnością 14 kg/godzinę. Produkt po granulacji ma ciężar cząsteczkowy 480000, wskaźnik płynięcia 3, ciężar właściwy 0,968 i zawiera mniej niż jeden podstawnik metylowy na 1000 atomów węgla. Ponieważ polimer ten otrzymuje się z małą wydajnością na jednostkę masy tytanu, przeto barwa polimeru jest znacznie gorsza i w tej postaci z trudem może on stanowić produkt handlowy.

Przykład porównawczy II. Polimerizację prowadzi się jak opisano w przykładzie I lecz stosuje się temperaturę polimerizacji 150°C, a fazę ciekłą zawierającą polietylen wprowadza się bezpośrednio do leja. Temperatura polimeru w leju obniża się przeto kosztem odparowania rozpuszczalnika, a polimer staje się lepki i zatyka wylot leja uniemożliwiając ciągłą pracę.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania polimerów lub kopolimerów etylenu na drodze polimerizacji etylenu z jednym lub z większą liczbą monomerów użytych w ilości do 20% wagowych, w fazie ciekłej, w lotnym rozpuszczalniku, takim jak łańcuchowy lub cykliczny pentan, heksan lub heptan, w temperaturze 160–300°C, pod ciśnieniem 30–200 kG/cm² i w obecności katalizatora typu Zieglera, będącego mieszaniną chlorowcowego związku tytanu lub wanadu, osadzonego na nośniku, ze związkiem glinoorganicznym lub dwualkilocynkiem, przy czym w strefie polimerizacji utrzymuje się stężenie polimeru nie wyższe niż 20% wagowych i reguluje temperaturę polimerizacji, utrzymując w układzie obieg obojętnego gazu, a następnie otrzymany polimer etylenu oddziela się od ciekłej mieszaniny reakcyjnej przez odparowanie rozpuszczalnika i wydziela, **znamienny tym**, że bezpośrednio po reakcji ciekłą mieszaninę prowadzi się przez strefę rozprężenia, w której ciśnienie ulega zmniejszeniu, przy czym rozpuszczalnik odparowuje w warunkach zapobiegających jego oddzielaniu się od produktu reakcji, lecz powodujących silne rozdrobnienie produktu w burzliwym strumieniu par rozpuszczalnika, a następnie w strefie odzyskiwania oddziela się pary rozpuszczalnika, otrzymując silnie rozdrobnione cząstki polimeru etylenu.



CZYTELNIA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej