



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 61497
UTLÄGGNINGSSKRIFT

(45) Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 F 10/02, 4/32

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökninng 752418
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 28.08.75
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag 28.08.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 01.03.76
(44) Nähtävöskäpanon ja kuuljulkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 30.04.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 29.08.74
USA(US) 501701

(71) Union Carbide Corporation, 270 Park Avenue, New York, N.Y. 10017, USA(US)

(72) John Paul Marano, Jr., Charleston, West Virginia, USA(US)

(74) Oy Borenius & Co Ab

(54) Menetelmä kalvolaatua olevan etyleenin polymeraatin valmistamiseksi putkimaisessa reaktorissa vapaan radikaalin käynnistyskatalysaattorin avulla
- Förfarande för framställning av etylenpolymerat av filmkvalitet i en rörformig reaktor med tillhjälp av friradikalinitiatorer

Keksinnön kohteena on menetelmä kalvolaatua olevan etyleenin polymeraatin valmistamiseksi, jolla on parantuneet optiset ominaisuudet ja pieni heksaanilla uutettavissa oleva jae, putkimaisessa reaktorissa ja polymerisoimalla suurpaineisissa olosuhteissa sekä ketjunsiiirtoaineen ja vapaan radikaalin käynnistyskatalysaattorien seoksen ollessa läsnä, johon katalysaattoriseokseen kuuluu happi, ja jossa ainakin kahden katalysaattorin tehollisen polymeroinnin käynnistyslämpötilan välillä on merkittävä ero, jolloin menetelmää sovelletaan reaktorissa, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on ≥ 1000 .

On ennestään tunnettua polymeroida etyleeniä yksistään tai muiden sekamonomeerien kanssa suuressa paineessa ja pitkänomaista putkimaista reaktoria käyttäen etyleenien sellaista polymeraattien valmistamiseksi, joilla on sekä suhteellisen ahdas tiheysalue, joka on noin 0,850...0,940, että suhteellisen ahtaissa rajoissa, noin 0,05...10000, oleva sulaindeksi. Tällaisia ominaisuuksia vaaditaan kalvojen ja muiden tuotteiden valmistukseen käytettäviltä hartseilta. On myös tunnettua, että voidaan käyttää reaktion käynnistämiseksi vapaaradikaalisia katalysaattoreita, esim. happea, atsoyhdisteitä ja orgaani-

nia peroksiedeja monomeeripanoksen polymeroitumisen katalysoimiseksi sellaisissa polymerointiolosuhteissa, että muodostuu tällaisia polymeraatteja. Esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 3.142.666 on esitetty katalyysaattoriseos, joka koostuu yhdestä tai useammasta peroksidikatalyysaattorista sekä hapestä, jolloin ainakin kahden katalyysaattorin tehollisen polymeroinnin käynnistyslämpötilat eroavat merkittävästi toisistaan. Tällä katalyysaattoriseoksella on kuitenkin tarkoitus säätää muita polymeerin ominaisuuksia kuin keksinnön mukaan, eikä esitetty katalyysaattoriseos näin ollen esitä sitä erikoista katalyysaattoriyhdistelmää, mikä on nyt keksinnön kohteena. US-patenttijulkaisussa 3.691.145 on esitetty hapen ja t-butyylihydroperoksidin ja US-patenttijulkaisussa 3.293.233 usean peroksidin käyttöä etyleenin polymerointia varten. Nämä tunnetut katalyysaattoriseokset eivät kuitenkaan täytä tämän keksinnön asettamia katalyysaattorikomponenttien ominaisuuksia, eikä niillä saavuteta keksinnön mukaista kalvolaatua olevaa polymeraattia.

Etyleenipolymeraattien molekyyllipainon ja sulaindeksin säätämisen helpottamiseksi on myös yleisesti tunnettua käyttää suurpaineisessa polymerointireaktiojärjestelmässä ketjunsiiroaineita. Tällaisilla katalyysaattoreilla näissä reaktio-olosuhteissa saavutetut konversioasteet ovat tavallisesti suhteellisen pieniä, eli suuruusluokkaa ainoastaan noin 10...20 %. Prosenttimääräisellä konversioasteella tarkoitetaan tässä yhteydessä suhdetta:

$$\frac{\text{Aikayksikössä muodostunut polymeraattimäärä}}{\text{Aikayksikössä syötetty etyleenimäärä}} \times 100 \%$$

jolloin määrät tarkoittavat painomääriä.

Monomeerin virratessa reaktioputken läpi on monomeerin konversioasteen parantamiseksi tunnettua käyttää useita vapaaradikaalisia katalyysaattoreita. Vaikka täten voidaan parantaa monomeerin prosenttimääräistä muuttumista polymeraatiksi, on kuitenkin todettu, että useiden katalyysaattoreiden käytön seurauksena, ja koska myös samalla käytetään ketjunsiiroaineita, ei tällaisissa reaktoreissa ole helpposti voitu saavuttaa monomeerin muuttumista suuremmassa määrin kalvon valmistukseen soveltuvaksi polymeraatiksi ilman, että samalla menetetään edellä mainitun sulaindeksin ja tiheyden omaavasta hartsista valmistetun kalvon optisia ominaisuuksia.

Näiden optisten ominaisuuksien, esim. kiillon ja kirkkauden menetyksen lisäksi sisältävät sellaiset polymeraattit, joiden valmistuksessa on käytetty useita katalysaattoreita, usein myös haitallista, heksaanilla uutettavissa olevaa jaetta, siis pienen molekyylipainon omaavaa jaetta.

Nyt on todettu mahdolliseksi polymeroida etyleeniä yksistään tai yhdessä muiden sekamonomeerien kanssa ketjunsiiirtoaineen ollessa läsnä ja konversioasteen ollessa niinkin suuren kuin noin 27 % suurpaineisissa olosuhteissa ja putkireaktoria käyttäen, ja silti saada sellaista hartsia, joka laadultaan soveltuu kalvojen valmistukseen, ja joka sisältää suhteellisen vähän jaetta, jonka molekyylipaino on pieni, ja jolla on parantuneet optiset ominaisuudet. Tämän edellytyksenä on, että monomeeripanos polymeroidaan määrättyissä reaktio-olosuhteissa, jotka seuraavassa määritellään, ja käyttäen vapaaradikaalisena katalysaattorina happea yhdessä kahden tai useamman orgaanisen katalysaattorin kanssa, joilla on määrätty kymmenen tunnin puoliintumisiän lämpötila-alueet.

Keksinnön eräänä tarkoituksena on aikaansaada menetelmä, jonka avulla etyleeniä voidaan polymeroida yksistään tai yhdessä muiden sekamonomeerien kanssa pitkänomaisessa putkimaisessa reaktorissa ja suurpaineisissa olosuhteissa siten, että monomeeri saadaan entistä suuremmassa määrin muuttumaan kalvon valmistukseen soveltuvaa laatua olevaksi polymeraatiksi, jolla on parantuneet optiset ominaisuudet, ja joka sisältää pienen heksaanilla uutettavissa olevan jakeen.

Keksinnön tarkoituksena on myös aikaansaada hartseja, joita parantuneiden sähköisten ominaisuuksiensa ansiosta entistä paremmin voidaan käyttää sähköjohtimien ja kaapelien eristeinä, ja koska tällaisista hartseista valmistetuilla eristeillä on entistä parempi kyky vastustaa säröilyä jännitysten vaikutuksesta.

Keksinnön mukaiselle polymerointimenetelmälle on tunnusomaista, että käytetyn putkimaisen reaktorin pituus metreissä niiden kohtien välillä putkimaisessa reaktorissa, joissa ensimmäisen orgaanisen vapaan radikaalin katalysaattorin käynnistyslämpötila ja toisen vapaan radikaalin katalysaattorin huippulämpötila saavutetaan, on

$$L \geq 0,9739 \left(\frac{W}{D}\right)^{2/3}$$

jossa W on monomeerin pumppausmäärä (kg/h) ja D on reaktoriputken sisähalkaisija (cm), ja mainittuina katalyysaattoreina on läsnä molekyylistä happea, ainakin yhtä ensimmäistä orgaanista vapaan radikaalin katalyysaattoria, jonka kymmenen tunnin puoliintumisiän lämpötila on < 123 °C, ja ainakin yhtä toista orgaanista vapaan radikaalin katalyysaattoria, jonka kymmenen tunnin puoliintumisiän lämpötila on > 133 °C.

"Kymmenen tunnin puoliintumisiän lämpötilalla" tarkoitetaan sitä lämpötilaa, jonka vallitessa puolet alkuaan läsnä olleesta katalyysaattorista on jäljellä 10 tunnin kuluttua laimennetuissa bentseeniliuoksissa.

Seuraavassa selitetään käytettävät vapaaradikaaliset katalyysaattorit. Kuten edellä jo mainittiin, käytetään keksinnön mukaisessa menetelmässä katalyysaattoreina happea ja vähintään kahta orgaanista yhdistettä. Näistä orgaanisista yhdisteistä mainittakoon peroksidit, hydroperoksidit, atsoyhdisteet, amiinioksidiyhdisteet, hydratsiini tai hydratsiniumyhdisteet, peresteriyhdisteet ja orgaaniset hyponiitrit. Peroksideista mainittakoon dialkyyliperoksidit, peroksihapot, diasyyliperoksidit ja sykliiset peroksidit. Ainakin yhden tällaisen orgaanisen katalyysaattorin kymmenen tunnin puoliintumisiän lämpötilan on oltava alempi kuin 123 °C ja sopivasti alempi kuin 79 °C, ja ainakin yhden muun tällaisen orgaanisen katalyysaattorin kymmenen tunnin puoliintumisiän lämpötilan on oltava yli 133 °C, ja edullisesti yli 160 °C.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä ei käytetä sellaista orgaanista katalyysaattoria, jonka kymmenen tunnin puoliintumisiän lämpötila on alueella $123...133$ °C.

Niitä orgaanisia katalyysaattoreita, joiden kymmenen tunnin puoliintumisiän lämpötila (kun liuottimena käytetään bentseeniä) on alle 123 °C, sanotaan seuraavassa orgaanisiksi katalyysaattoreiksi I, ja niistä, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisessa menetelmässä mainittakoon seuraavat (vastaava kymmenen tunnin puoliintumisiän lämpötila on esitetty suluissa): tertiäärinen butyyli-peroksi-2-etyyliheksanoaatti (72 °C), propionyyliperoksidi (64 °C), atso-bis-isobutyronitriili (64 °C), t-butyyli-perisobutyraatti (79 °C), ja t-butyyli-peroksi-pivalaatti (55 °C). Katalyysaattoreita I voidaan

käyttää erikseen tai yhdistelminä keskenään.

Niitä orgaanisia katalyysaattoreita, joiden kymmenen tunnin puoliintumisiän lämpötila (kun liuottimena käytetään bentseeniä) on yli 133°C , sanotaan seuraavassa katalyysaattoreiksi II, ja niistä, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisessa menetelmässä, mainittakoon seuraavat (vastaava kymmenen tunnin puoliintumisiän lämpötila on esitetty suluissa): tertiäärinen butyylihydroperoksidi (172°C), bis-(t-butyyliperoksi)-dimetyylisilaani (167°C), (t-butyyliperoksi)-tri-metyylisilaani (180°C), ja kumeenihydroperoksidi (158°C). Katalyysaattoreita II voidaan käyttää yksistään tai yhdistelminä keskenään.

Orgaanisia katalyysaattoreita lisätään seuraavassa selitettävällä tavalla reaktiojärjestelmään liuoksina orgaanisissa liuottimissa, jotka ovat inerttejä tai sopeutuvia näihin katalyysaattoreihin, happeen, monomeereihin, ketjunsiiirtoaineisiin ja mahdollisiin muihin keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyihin lisäaineisiin nähden.

Orgaaniset katalyysaattorit ja happi lisätään tavallisesti yhdessä reaktiojärjestelmään. Orgaaniset katalyysaattorit voidaan lisätä liuoksena inertissä orgaanisessa liuottimessa ja sopeutuvassa ketjunsiiirtoaineessa noin 5...100, edullisesti noin 10...20 painoprosenttisin konsentraatioin näissä liuoksissa. Orgaaniset katalyysaattorit voidaan lisätä samana liuoksena tai eri liuoksina. Näistä orgaanisista liuottimista mainittakoon heksaani, isopropanoli, mineraalihiilivedyt (kiviöljyliuottimet, joiden kiehumapiste on alueella noin $130\text{...}250^{\circ}\text{C}$) ja mineraaliöljyt (kiviöljystä saatujen neste-mäisten hiilivetyjen seokset).

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävät ketjunsiiirtoaineet ovat kemikaaleja, jotka ovat inerttejä niihin orgaanisiin katalyysaattoreihin, happeen, monomeereihin sekä mahdollisiin lisäaineisiin nähden, joita käytetään keksinnön mukaisessa menetelmässä.

Ketjunsiiirtoaineet lisätään tavallisesti reaktiojärjestelmään sellaisinaan. Eräissä tapauksissa ne myös voidaan lisätä liuoksina. Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävät ketjunsiiirtoaineet ovat niitä tunnettuja ketjunsiiirtoaineita, joita käytetään ketjunsiiirtoon etyleenin polymeeraatteja vapaaradikaalisten katalyysaatto-

rien avulla valmistettaessa, ja joista mainittakoon vety, propyleeni, tyydytetyt 1...20 hiiliatomia sisältävät alifaattiset hiilivedyt ja halogeeneilla substituoidut hiilivedyt, kuten metaani, etaani, propaani, butaani, isobutaani, n-heksaani, n-heptaani, sykloparafiinit, kloroformi ja hiilitetrakloridi, 1...20 hiiliatomia tai enemmän sisältävät tyydytetyt alifaattiset alkoholit, kuten metanoli, etanoli, propanoli, 1...20 hiiliatomia tai enemmän sisältävät alifaattiset karbonyyliyhdisteet, kuten hiilidioksidi, asetoni ja metyylietyyliketoni, 2...20 hiiliatomia tai enemmän sisältävät tyydytetyt alifaattiset eetterit ja esterit, metyylietteri ja etyylietteri, sekä tyydytetyt alifaattiset aldehydit, kuten formaldehydi, sekä aromaattiset yhdisteet, kuten tolueeni, dietylibentseeni ja ksyleeni. Etyleenin polymeroinnissa yleisesti käytetyt ketjunsiiirtoyhdisteet on selitetty julkaisussa Mortimer, J. Poly.Sci. A1, 4, 881 (1966).

Etyleenin kanssa käytetyt sekamonomeerit toimivat myös jossain määrin ketjunsiiirtoaineina.

Ketjunsiiirtoaineita voidaan käyttää erikseen tai yhdistelminä keskenään.

Polymeroitavaan etyleenivirtaan lisättävinä muina lisäaineina maimittakoon hapetuksen estoaineet ja sellaiset estoaineet, joita käytetään polymeraatin kasvun ja polymeraatin verkkoutumisen säätämiseksi.

Keksinnön mukaisen menetelmän avulla valmistetut polymeraattit ovat etyleenin homopolymeraatteja tai etyleenin ja yhden tai useamman muun etyleenin kanssa vapaaradikaalisten katalysaattoreiden avulla 1050 kp/cm² paineessa sekapolymeroitavissa olevan monomeerin sekapolymeraatteja. Jopa noin 50, edullisesti 0,5...50 paino-% monomeereja sekapolymeroidaan etyleenin kanssa.

Sekamonomeerit ovat niitä, jotka sisältävät yhden tai useamman polymeroituvissa olevan hiili-hiili-kaksoissidoksen. Sopivista sekamonomeereista mainittakoon propyleeni, vinyyliasettaatti, akryylihapo ja etyyliakrylaatti.

Keksinnön mukaan valmistettujen polymeraattien ominaisuudet ovat seuraavat:

Tiheys 0,8...1,0 g/cm³, edullisesti 0,85...0,95 g/cm³ (mitattuna normin ASTM D-1505-57T mukaan). Sulaindeksi (MI) 0,05...10000 desigrammaa minuutissa (mitattuna normin ASTM 1238 mukaan, paineessa 3,1 kp/cm² ja 190 °C:ssa, kun MI < 100). Siinä tapauksessa, että sulaindeksi on \geq 100, käytetään 325 g painoa.

Heksaanilla uutettavissa olevat jakeet < 5,3 paino-%, edullisesti 2...5 paino-% (mitattuna uuttamalla 0,038 mm paksua polymeraattikalvoa kiehuvalle heksaanilla 50 \pm 1 °C:ssa ja ilmastollisessa paineessa 2 tuntia. Sameus 2...23% (mitattuna normin ASTM D-1003-52 mukaan). Kirkkaus 65...160 % (käyttämällä 60 ° kiiltoa "Gardner 60 ° Specular Glossmeter" ja "Automatic Photometric Unit"-nimistä katselu- ja valaisusäteitä normin ASTM Method D-523-53 T mukaan).

Kirkkausprosenttia ja sameutta vastaavat fysikaaliset ominaisuudet mitataan käyttämällä arvosteltavan polymeraatin kalvonäytteitä. Kalvoa käytetään 0,038 paksuna arkkina, joka muodostetaan polymeraattia ruiskuttamalla.

Keksinnön mukainen polymerointi suoritetaan pitkänomaisessa putkimaisessa reaktorissa, jonka halkaisija on noin 3,2...104 mm, edullisesti noin 22...63 mm, ja pituuden suhde halkaisijaan > 1000, edullisesti noin 1000...3000. Reaktio suoritetaan paineessa, joka on yli noin 1050 kp/cm², edullisesti noin 2100...3500 kp/cm². Paine aikaansaadaan syöttämällä paineenalaista monomeeria.

Paineenalainen monomeeri voidaan syöttää putkimaisen reaktorin toiseen päähän eli sisäänsyöttöpäähän, tai voidaan myös syöttää tästä päästä myötävirrassa suunnassa olevaan kohtaan esim. yhtenä tai useampana sivuvirtana, ja polymeroidaan reaktorissa. Polymeraatti puhalletaan pois tai sen annetaan poistua reaktorin toisesta eli lähtöpäästä reagoimattoman monomeerivirran mukana, josta se erotetaan, minkä jälkeen reagoimaton monomeeri otetaan talteen, puristetaan haluttuun paineeseen ja kierrätetään takaisin reaktorin sisäänmenopäähän tai sivulla sijaitseviin sisäänvirtausaukkoihin. Monomeerin annetaan virrata reaktorin läpi noin 2,4...30 m/sek. nopeudella, edullisesti 6...12 m/sek. nopeudella, jolloin monomeerin määrä on noin 36...180000 kg tunnissa, edullisesti 9000...90000 kg monomeeria tunnissa. Yhden tai useamman käytetyn monomeerin kosketusaika reaktorissa on noin 0,1...300 sekuntia, edullisesti noin 35...60 sekuntia. Katalysaattorit ja/tai ketjunsirtoaineet voidaan sekoittaa

monomeeriin ennen kuin tämä syötetään reaktoriin, tai katalysaattorit ja/tai ketjunsiiirtoaineet voidaan yksistään syöttää reaktoriin, myötävirrnan puolella siitä kohdasta tai niistä kohdista, joissa monomeeri syötetään reaktoriin.

Käytettyjen katalysaattorien ja ketjunsiiirtoaineen konsentraatiot ovat seuraavat:

<u>Lisäaine</u>	<u>Lisäaineen konsentraatio</u>
katalysaattoria I	0,1...10 moolia miljoonassa osassa
happea	0,1...100 moolia " "
katalysaattoria II	0,1...10 moolia " "
ketjunsiiirtoainetta	0...5,0 mooli-% " "
katalysaattoria ja/tai hapetuksen estoainetta	0...2000 miljoonasosaa painosta

Paineenalaiseksi saatettu monomeeri esilämmitetään 100...200 °C:een, ennen sen syöttämistä reaktoriin tai sekoitettuna katalysaattorien ja ketjunsiiirtoaineiden kanssa. Monomeeri ja reaktiojärjestelmän kaikki muut komponentit voidaan myös esilämmittää noin 100...200 °C:een reaktorin esilämmitysvyöhykkeessä, joka sijaitsee reaktoriputken sisäänmenopäässä ja on riittävän pitkä monomeerin lämmittämiseksi haluttuun reaktion käynnistymislämpötilaan. Tämän esilämmittämisen tarkoituksena on nostaa reaktiojärjestelmän lämpötila orgaanisen katalysaattorien I käynnistämislämpötilaan.

Kuten edellä mainittiin, voidaan katalysaattoreita monomeeriin lisääessä kaikki lisätä yhdessä, toisin sanoen samalla kertaa, tai happi voidaan lisätä erikseen, joko juuri ennen kuin orgaanisten katalysaattoreiden liuos lisätään tai välittömästi tämän liuoksen lisäämisen jälkeen. Happi lisätään tavallisesti paineilmana, jonka paine on noin 70...350 kp/cm².

Kolmentyyppiset katalysaattorit (I, O₂ ja II) voidaan lisätä joko reaktorin sisäänmenopäähän tai myötävirrnan puolelle tästä yhteen tai useampaan sivuaukkoon. Katalysaattoreita käytetään vuoron perään käynnistämään monomeerin jonkin osan polymeroitumista niissä eri lämpötiloissa, jotka vallitsevat reaktorissa mahdollisesti käytetyn esilämmitysvyöhykkeen myötävirrnan puolella. Jokaisella erityyppisellä

katalysaattorilla on käynnistämislämpötilansa (IT) ja korkeampi huippulämpötilansa (PT). Käynnistämislämpötila on se lämpötila, jossa katalysaattori alkaa käynnistää monomeerin polymeroitumista. Koska reaktio on eksoterminen, tulee järjestelmän lämpötila nousemaan huippulämpötilaan, joka on se korkein lämpötila, joka on saatavuttavissa vallitsevissa reaktio-olosuhteissa ko. katalysaattoria käyttäen. Katalysaattoreilla I on alempi käynnistämislämpötila ja alempi huippulämpötila kuin hapella, ja hapella on puolestaan alempi käynnistämislämpötila ja huippulämpötila kuin katalysaattoreilla II. Katalysaattorin I huippulämpötila on likimain sama kuin hapen käynnistämislämpötila, ja hapen huippulämpötila on puolestaan likimain sama kuin katalysaattoreiden II käynnistämislämpötila. Peroksidin I avulla synnytettyä eksotermistä reaktiota käytetään täten reaktorin sisällön lämmittämiseen, johon sisältöön kuuluvat kuluttamaton ketjunsiiirtoaine, katalysaattori II, happi, katalysaattorin I vaikutuksesta muodostunut polymeraatti ja jäljellä oleva monomeeri, hapen käynnistämislämpötilaan käyttämättä tähän tarkoitukseen ulkopuolista lämpöä. Samoin hapen avulla käynnistettyä eksotermistä reaktiota käytetään reaktorin sisällön lämmittämiseen, johon sisältöön kuuluvat katalysaattori II, katalysaattorin I ja hapen vaikutuksesta muodostunut polymeraatti ja jäljellä oleva ketjunsiiirtoaine ja monomeeri, katalysaattorin II käynnistämislämpötilaan, käyttämättä tähän tarkoitukseen ulkopuolista lämpöä.

Näillä kolmella katalysaattorityypillä on täten kullakin omat käynnistamis- ja huippulämpötila-alueensa, jotka riippuvat muista valmistusolosuhteista, kuten paineesta, sekamonomeerista, reaktorin pituudesta, reaktorin vaipassa olevan väliaineen lämpötilasta ja oloajasta reaktorissa seuraavasti:

	käynnistämislämpötila	huippulämpötila
I orgaaninen katalysaattori	100...150 °C	150...300 °C
O ₂	170...200 "	200...400 "
orgaaninen katalysaattori II	180...300 "	300...400 "

Vaikka jokaisella käytetyllä kolmella katalysaattorityypillä on oma erillinen huippulämpötilansa, merkitään yleensä vain korkein tällainen huippulämpötila, eli orgaanisen katalysaattorin II huippulämpötila käytetyn kolmen katalysaattorityypin erikoisen yhdistelmän huippulämpötilaksi.

Sen jälkeen, kun orgaanisen katalysaattorin II huippulämpötila on saavutettu, jäädytetään reaktiojärjestelmä noin 230...260 °C:een, ennen kuin polymeraatti ja reagoimaton monomeeri päästetään virtaamaan reaktioputken lähtöpäästä, tai 150...230 °C:een, ennen kuin reaktoriputkeen ruiskutetaan katalysaattoreiden toinen tai jokin muu lisäpanos, tai jäädytetään kylmällä etyleenillä 100...150 °C:een ennen kuin lisätään lisäpanos katalysaattoria. Reaktorin jäähdytysvyöhykkeiden pituus on tavallisesti noin 60...2400 m. On havaittu, että keksinnön mukaisten katalysaattoreiden yhdistelmän optimaalisten etujen ja keksinnön tavoitteiden saavuttamiseksi on reaktoriputken pituuden sen kohdan, jossa orgaanisen katalysaattorin I käynnistämislämpötila saavutetaan, ja sen kohdan välillä, jossa orgaanisen katalysaattorin II käynnistämislämpötila saavutetaan, oltava sellainen, että reaktoriputken kokonaispituus metreinä saadaan yhtälöstä

$$L \geq 0,9739 \frac{(W^2)}{D} \quad 1/3$$

jossa W on monomeerin pumppuamisnopeus (kg/h) ja D on reaktoriputken sisähalkaisija (cm).

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä.

Esimerkit 1...4, joista esimerkit 1 ja 3 ovat vertailuesimerkkejä.

Keksinnön havainnollistamiseksi suoritettiin neljän kokeen sarja. Jokaisessa kokeessa etyleeniä homopolymeroitiin putkimaisessa reaktorissa, jonka sisähalkaisija oli noin 22...24 mm, ja pituuden ja halkaisijan suhde oli > 1000. Reaktorissa oli jäähdytysvaippa, ja sitä jäähdytettiin vedellä ja "Dowtherm"-nimisellä lämmönvaihtoväliaineella. Monomeeria pumputtiin noin 7200...7500 kg/h. Esimerkeissä käytetyt muut parametrit on esitetty jäljempänä

Jokaisessa kokeessa käytettiin seuraavia katalysaattoreita ja monomeeria taulukossa mainituin määrin:

Taulukko I

Esi- merkki	C ₂ H ₄ syöttö kg/h	Katalysaattorit (mooliosia miljoonassa syötettyä C ₂ H ₄ :ä)			
		TBH	DTBP	TBPO	O ₂
1	7500	2,5	5,6	2,55	-
2	7500	3,02	-	2,4	9,1
3	7200	3,12	2,33	2,8	-
4	7550	2,8	-	2,4	9,6

TBH tarkoittaa tertiääristä butyylihydroperoksidia

DTBP " ditertiääristä butyyliperoksidia

TBPO " tertiääristä butyyliperoksi-2-etyyliheksanoaattia

Katalysaattoreiden lisäksi jokaisessa kokeessa syötetty etyleeni sisälsi seuraavat määrät ketjunsiiroainetta mooliprosentteina:

Taulukko II

Esi- merkki	Propyleeniä	Isopropanolia
1	0,78	1,69
2	0,40	1,88
3	0,6	1,67
4	0,45	1,67

Jokaisessa kokeessa valmistettujen polymeraattien ominaisuudet ja konversioasteet olivat seuraavat:

Taulukko III

Esi- merkki	Sulaindeksi desigrammaa minuutissa	Tiheys		Kiilto %	Heksaanilla uutettavissa olevat jakeet	Konversio- aste %
		g/cm ³	Sameus			
1	6,9	0,9215	6,5	142	4,78	23,8
2	6,3	0,9215	5,4	143	5,16	25,0
3	4,72	0,9213	5,9	131	5,52	25,55
4	4,42	0,9206	6,9	139	5,07	26,0

Esimerkit 1 ja 3 ovat vertausesimerkkejä. Yhdessä esimerkkien 2 ja 4 kanssa, jotka suoritettiin keksinnön mukaista menetelmää soveltaen,

nämä esimerkit 1 ja 3 osoittavat, että keksinnön mukaisten katalyysaattoreiden erikoisten yhdistelmien ansiosta saadaan polymeraatin parempia optisia ominaisuuksia ilman konversioasteen menetyksiä tai samoja ominaisuuksia saataessa voidaan saavuttaa parempia konversioasteita. Niinpä esimerkit 1 ja 2 näyttävät, että hartsin kiillon ja muiden ominaisuuksien ollessa suunnilleen samat, saavutetaan esimerkiksi 2 katalyysaattorijärjestelmän ansiosta noin 1,2 % suurempi konversioaste. Esimerkit 3 ja 4 näyttävät, että hartsien muiden ominaisuuksien ollessa suunnilleen samalla tasolla saavutetaan esimerkiksi 4 katalyysaattorijärjestelmän ansiosta kiillon 8 % suuruinen paraneminen ja noin 1,8 % suurempi konversioaste. Nämä konversioasteen paranemiset ovat huomattavan tärkeitä sovelletun teknologian ja niiden kaupallisen merkityksen ansiosta, vaikkakin ne numeerisesti ovat pieniä.

Esimerkkien 1...4 yhteydessä ovat menetelmän muut parametrit seuraavat:

Esi- merkki	C_2H_4 :n syöttö- paine kp/cm^2	Huippulämpötila $^{\circ}C$	Huippulämpö- tilan sijainti, * % putkesta
1	2620	339	63
2	2610	330	58
3	2600	345	62
4	2605	340	63

* kohta sijaitsee putkimaisen reaktorin paikassa, joka vastaa reaktorin määrättyä prosenttimääräistä kokonaispituutta, reaktorin sisäänmenopäästä mitattuna.

Esimerkeissä 1...4 reaktoriputken sisäänmenopäähän syötetty monomeeri sisälsi kaikki katalyysaattorit ja ketjunsirtoaineet.

Vartailuesimerkeissä 1 ja 3 hapen asemesta käytetyn ditertiäärisen butyyliperoksidin kymmenen tunnin puoliintumisiän lämpötila bentseenissä on $125^{\circ}C$.

Patenttivaatimukset

1. Parannettu menetelmä kalvolaatua olevan etyleenin polymeraatin valmistamiseksi, jolla on parantuneet optiset ominaisuudet ja pieni heksaanilla uutettavissa oleva jae, putkimaisessa reaktorissa ja polymerisoimalla suurpaineisissa olosuhteissa sekä ketjunsiiirtoaineen ja vapaan radikaalin käynnistyskatalysaattorien seoksen ollessa läsnä, johon katalysaattoriseokseen kuuluu happi, ja jossa ainakin kahden katalysaattorin tehollisen polymeroinnin käynnistyslämpötilan välillä on merkittävä ero, jolloin menetelmää sovelletaan reaktorissa, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on ≥ 1000 , t u n n e t t u siitä, että putkimaisen reaktorin pituus metreissä niiden kohtien välillä putkimaisessa reaktorissa, joissa ensimmäisen orgaanisen vapaan radikaalin katalysaattorin käynnistyslämpötila ja toisen orgaanisen vapaan radikaalin katalysaattorin huippulämpötila saavutetaan, on

$$L \geq 0,9739 \left(\frac{W^2}{D}\right)^{1/3}$$

jossa W on monomeerin pumppausmäärä (kg/h) ja D on reaktoriputken sisähalkaisija (cm), ja mainittuina katalysaattoreina on läsnä molekyylistä happea, ainakin yhtä ensimmäistä orgaanista vapaan radikaalin katalysaattoria, jonka kymmenen tunnin puoliintumisiän lämpötila on $< 123^{\circ}\text{C}$, ja ainakin yhtä toista orgaanista vapaan radikaalin katalysaattoria, jonka kymmenen tunnin puoliintumisiän lämpötila on $> 133^{\circ}\text{C}$.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sen avulla valmistetaan etyleenin homopolymeraattia.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitun ensimmäisen orgaanisen katalysaattorin kymmenen tunnin puoliintumisiän lämpötila on $< 79^{\circ}\text{C}$ ja mainitun toisen orgaanisen katalysaattorin kymmenen tunnin puoliintumisiän lämpötila on $> 160^{\circ}\text{C}$.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisenä mainittuna orgaanisena katalysaattorina on tertiääriinen butyyliperoksi-2-etyyliheksanoaatti.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittuna toisena orgaanisena katalysaattorina on tertiääriinen butyylihydroperoksidi.

Patentkrav

1. Förbättrat förfarande för framställning av etylenpolymerat av filmkvalitet med förbättrade optiska egenskaper och en liten med hexan extraherbar fraktion i en rörformig reaktor genom polymerisation under förhållanden med högt tryck i närvaro av ett kedjeöverföringsmedel och en blandning av friradikalinitiatorer, vilken blandning omfattar syre, och i vilken minst två katalysatorers effektiva polymerisations initieringstemperaturer uppvisar en märkbar skillnad, varvid man tillämpar förfarandet i en reaktor, där förhållandet mellan längd och diameter är ≥ 1000 , k ä n n e t e c k n a t därav, att den rörformiga reaktorns längd i meter mellan den punkt i den rörformiga reaktorn, vid vilken initieringstemperaturen hos en första organisk friradikalinitiator uppnås, och den punkt i den rörformiga reaktorn, vid vilken topptemperaturen hos en andra organisk friradikalinitiator uppnås, är

$$L \geq 0,9739 \left(\frac{W^2}{D}\right)^{1/3}$$

där W är mängden pumpad monomer (kg/h) och D är reaktorrörets innerdiameter (cm), och i närvaro av som nämnda initiatorer, molekyllärt syre, åtminstone en första organisk friradikalinitiator vars tio timmars halveringslivslängdstemperatur är $< 123^{\circ}\text{C}$, och åtminstone en andra organisk friradikalinitiator, vars tio timmars halveringslivslängdstemperatur är $> 133^{\circ}\text{C}$.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man framställer etylenhomopolymerat.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda första organiska initiator har en tio timmars halveringslivslängdstemperatur om $< 79^{\circ}\text{C}$, och nämnda andra organiska initiator har en tio timmars halveringslivslängdstemperatur om $> 160^{\circ}\text{C}$.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda första organiska initiator är tertiär butylperoxi-2-etylhexanoat.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda andra organiska initiator är tertiär butylhydroperoxid.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) 1 230 222 (C 08 F 4/34), USA(US) 3 092 614 (260-94.9),
3 142 666 (260-94.9), 3 293 233 (260-94.9), 3 691 145 (C 08 f 1/60).