RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **208355** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **384340**

(22) Data zgłoszenia: **28.01.2008**

(51) Int.Cl.
***C08F 8/06 (2006.01)***

(54) **Sposób utleniania polietylenu wysokiej gęstości w fazie stałej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
**03.08.2009 BUP 16/09**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
**29.04.2011 WUP 04/11**

(73) Uprawniony z patentu:
**POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**
**EUROCERAS SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
**JAN ZAWADIAK, Gliwice, PL**
**ZBIGNIEW STEC, Gliwice, PL**
**ADAM MAREK, Ruda Śląska, PL**
**HELMUT KEIM, Stromberg, DE**
**KAZIMIERZ BODORA, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(74) Pełnomocnik:
**rzecz. pat. Urszula Ziółkowska**

PL 208355 B1

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania polietylenu o wysokiej gęstości (powyżej 0,920 g/cm$^3$) w fazie stałej do produktu emulgującego się w wodzie. Znajduje on szerokie zastosowanie do otrzymywania stabilnych emulsji wodnych stosowanych do produkcji m.in. past podłogowych, tuszów drukarskich, a także znajduje zastosowanie w przemyśle włókienniczym. Utleniony polietylen stanowi ponadto dodatek w produkcji polimerów i żywic polimerowych.

Znanych jest obecnie kilka sposobów utleniania polietylenu: utlenianie w fazie ciekłej (po stopieniu), utlenianie w dyspersji wodnej oraz utlenianie w fazie stałej. Dobór odpowiedniej metody wynika głównie z rodzaju użytego surowca.

Najbardziej rozpowszechnioną metodą jest utlenianie w fazie ciekłej, w której jako surowce stosuje się woski polietylenowe oraz polietylen o małej gęstości. Surowce te, ze względu na niską temperaturę topnienia i względnie niską lepkość, mogą być utleniane tlenem lub powietrzem (także ich mieszaninami) w temperaturze 130 - 160°C po ich stopieniu. Po czasie 3-15 godzin (w zależności od dodatków) otrzymuje się produkt najczęściej o liczbie kwasowej 25 - 30 mg KOH/g. Jako dodatki w procesie utleniania stosuje się inicjatory, które zmniejszają okres indukcji (opis patentowy GB 1021701) a także katalizatory typu soli metali takie jak: stearyniany kobaltu, cynku lub manganu (II), które zwiększają szybkość utleniania (opis patentowy GB 1429012, DD 125131). Woski mogą być również utleniane w fazie ciekłej z dodatkiem: kwasów organicznych i nieorganicznych (US 6211303 B1), kopolimerów np. etylen-kwas metakrylowy (US 6060565), ozonu jako inicjatora (GB 1295366) i inne.

Pomimo iż szybkość utleniania wosków polietylenowych jest stosunkowo wysoka, to jakość utlenionego wosku oraz jego barwa od żółtej do brunatnej (w zależności od stopnia utleniania) ogranicza ich stosowanie. Kolejną przeszkodą użycia wosków polietylenowych może być ich wyższa cena, gdyż woski te otrzymuje się na ogół w wyniku termicznej degradacji polietylenu. Ponadto, ze względu na stosowanie wysokiej temperatury oraz często podwyższonego ciśnienia, koszty prowadzenia procesu są wysokie.

Utlenianie wysokocząsteczkowego polietylenu o wysokiej gęstości HDPE (High Density Polyethylene) i polietylenu UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene) nie jest możliwe w fazie ciekłej (po stopieniu). Surowce te posiadają dużą lepkość, która utrudnia dyfuzję tlenu, przez co utlenianie tego surowca nie jest praktycznie możliwe. Preferowane jest zatem utlenianie w dyspersji wodnej lub w fazie stałej.

Utlenianie polietylenu w dyspersji wodnej ujawniono m.in. w opisach patentowych US 3756999 i US 6384148. Proces prowadzi się w temperaturze 130 - 160°C oraz przy ciśnieniu około 15 atmosfer, przy intensywnym mieszaniu. Jako czynniki utleniające stosuje się tlen lub powietrze. Otrzymuje się produkt o podobnej liczbie kwasowej jak w przypadku utleniania wosków, jednak o wyższej masie cząsteczkowej, wyższej temperaturze kroplenia i większej twardości. Choć szybkość utleniania polietylenu w dyspersji jest stosunkowo wysoka (liczba kwasowa 39 mg/g KOH po 16 godzinach - US 3756999) a stosowanie wody zmniejsza problemy związane z lepkością i dyfuzją tlenu w polimerze, to wadą procesu w dyspersji jest droższa aparatura ciśnieniowa a ponadto zmniejszona wydajność produkcyjna z jednostki objętościowej reaktora. Dodatkowo występują koszty związane z podgrzewaniem dużych ilości wody (w mieszaninie dyspersyjnej), a także koszty związane z myciem i suszeniem produktu. Kolejną wadą tego procesu są duże ilości ścieków wodnych.

Proces utleniania polietylenu w fazie stałej opisany został m. in. w opisach patentowych: US 3322711, DE 1570652, US 4889897. Stosując powietrze, tlen lub ich mieszaniny (także z ozonem) i dodatek inicjatorów rodnikowych np. nadtlenek dikumylu (w ilości od 0,1 do 5% wagowych), proces prowadzi się w temperaturze o kilka stopni niższej od temperatury mięknienia, w wyniku czego, ogranicza się reakcje sieciowania polimeru. Utlenianie w fazie stałej ma charakter powierzchniowy, stąd problemy związane z lepkością polietylenu i szybkością dyfuzji tlenu nie odgrywają tak istotnej roli jak w przypadku utleniania polietylenu w fazie ciekłej po stopieniu. Szybkość utleniania stałego polietylenu zależy także od wielkości jego ziaren. Zgodnie z opisem patentowym US 3329667, polietylen o mniejszym uziarnieniu utlenia się szybciej. Podczas utleniania polietylenu w fazie stałej, nie występuje górna granica masy cząsteczkowej polietylenu, stąd jako surowce można stosować polietyleny o ultra wysokiej masie cząsteczkowej UHMWPE, tj. powyżej 3-4 mln.

Ze względu na stosowanie względnie niskiej temperatury (110 - 130°C), czas trwania procesu jest długi. Otrzymanie utlenionego produktu o liczbie kwasowej 25 - 30 mg KOH/g, wymaga prowadzenia procesu utleniania nawet przez około 30-40 godzin. W opisie patentowym US 5401811 opisano proces utleniania polietylenu HDPE w sposób ciągły, w którym produkt o liczbie kwasowej 26 mg KOH/g otrzymuje się już po około 15 godzinach. Zawiera on jednak do 25% nie utlenionego polietylenu, co obniża jego jakość.

Główną zaletą utleniania polietylenu w fazie stałej w stosunku do utleniania w dyspersji, jest wyeliminowanie ze środowiska reakcji wody. Unika się więc operacji podgrzewania wody w trakcie procesu oraz jej odparowania, a także suszenia końcowego produktu, który może być kierowany bezpośrednio do magazynowania lub dalszych procesów przetwarzania. Ogranicza to w znacznym stopniu zużycie energii a tym samym zmniejsza koszty prowadzenia procesu. Ponadto zmniejszeniu ulegają ilości ścieków i odpadów.

Z drugiej jednak strony, metoda utleniania polietylenu w fazie stałej posiada kilka niekorzystnych cech. Stosowanie w procesie utleniania (także w metodzie po stopieniu i dyspersji) inicjatorów np. tlenowych, stwarza dodatkowe niebezpieczeństwo, gdyż są to związki bardzo reaktywne i łatwo ulegają rozpadowi, zwłaszcza w wysokiej temperaturze. Ponadto powstałe z rozpadu inicjatora związki, zanieczyszczają produkt, obniżają jego jakość i dodatkowo nadają mu niekorzystne właściwości, np. acetofenon powstały z rozpadu nadtlenku dikumylu nadaje produktowi nieprzyjemny zapach.

Istotną wadą utleniania polietylenu w fazie stałej jest niebezpieczeństwo tworzenia mieszanin wybuchowych polietylenu z tlenem lub powietrzem, szczególnie wtedy, gdy w środowisku reakcji są obecne inicjatory. Zagrożenie to potęguje się ze względu na dużą elektrostatyczność polietylenu, zwłaszcza w procesach prowadzonych w reaktorze fluidalnym (US 4459388, US 5401811).

Istota wynalazku polega na tym, że do sproszkowanego polietylenu HDPE lub UHMWPE, dodaje się jedynie 0,01 - 0,30, korzystnie 0,05 - 0,15 części wagowych związku metalu przejściowego (brak konieczności stosowania inicjatorów), a następnie całość utlenia się tlenem, powietrzem lub ich mieszaniną w temperaturze o kilka stopni poniżej temperatury mięknięcia polietylenu, to jest 115 - 130°C, korzystnie 120 -124°C. Temperatura procesu może być początkowo wyższa i wynosić 126°C a następnie jest ona obniżana w trakcie procesu o 2 - 4 stopnie co 2 godziny. Zapobiega to stapianiu polietylenu w trakcie utleniania. Przy stosowaniu mniejszych ilości katalizatora (poniżej 0,15%) nie obserwuje się zadowalającej szybkości reakcji. Z drugiej strony, przy użyciu katalizatora w ilości powyżej 0,15%, część produktu ulega stopieniu. Jako dodatek związku metalu korzystnie stosuje się sole i kompleksy: żelaza (II i III), kobaltu lub manganu(III).

Choć nanoszenie i mieszanie sproszkowanego polietylenu z dodatkami takimi jak inicjatory lub katalizatory odbywa się z udziałem rozpuszczalnika (aceton), to dowiedziono iż dodatki te mogą być także mieszane mechanicznie (bez udziału rozpuszczalnika). Nie ma to wpływu na przebieg i wyniki procesu, a pozwala całkowicie wyeliminować udział rozpuszczalników organicznych oraz uprościć schemat instalacji przemysłowej.

W wyniku utleniania otrzymuje się produkt o liczbie kwasowej 25 - 40 mg KOH/g w znacznie krótszym czasie, to jest po upływie 5-8 godzin.

Proces korzystnie jest prowadzić stosując jako związek metalu przejściowego acetyloacetonian żelaza (III), zarówno ze względu na otrzymywane wyniki w połączeniu z jego niską ceną, ale także małą szkodliwością żelaza na środowisko.

Zaletą wynalazku jest znaczące skrócenie czasu oraz wyeliminowanie niektórych z wyżej wymienionych niedogodności, takich jak stosowanie inicjatorów (także ozonu), zmniejszenie ilości ścieków i odpadów, obniżenie kosztów prowadzenia procesu i innych. W wyniku utleniania polietylenu w układzie gaz - ciało stałe według opisywanego wynalazku, otrzymuje się produkt emulgujący w wodzie, o tych samych wartościach liczby kwasowej jak również właściwościach. Choć barwa utlenionego polietylenu może być delikatnie kremowa (w zależności od dodanej ilości katalizatora), to nie powinna być ona przeszkodą do większości zastosowań. Ponadto poprzez zastosowanie reaktora z wolno obrotowym mieszadłem, unika się możliwości tworzenia obłoku pyłu polietylenu w reaktorze, co mogłoby prowadzić do tworzenia mieszanin wybuchowych.

P r z y k ł a d I

Do szklanej kolby okrągłodennej z długą szyjką o pojemności 500 $cm^3$, wprowadza się 100 g polietylenu UHMWPE o gęstości 0,925 $g/cm^3$, temperaturze mięknienia 128°C i średniej masie

cząsteczkowej 4,5 mln g/mol. zmieszanego wcześniej z 1 g nadtlenku dikumylu jako inicjatora. Inicjator nanosi się na polietylen w postaci acetonowego roztworu, z którego odparowuje się rozpuszczalnik na wyparce. Kolbę z przygotowanym surowcem montuje się do elementu napędowego wyparki obrotowej pod kątem około 30°, co umożliwia mieszanie zawartego w niej PE na wskutek przesypywania się. Kolbę zanurza się w łaźni glicerynowej (lub olejowej). Nad powierzchnie polietylenu doprowadza się powietrze z szybkością 7,5 $dm^3$/h i prowadzi proces utleniania w temperaturze 123°C. Po 25 godzinach otrzymuje się biały produkt o liczbie kwasowej 29 mg KOH/g.

Przebieg utleniania kontroluje się poprzez okresowe oznaczanie liczby kwasowej. Pobrane próbki rozpuszcza się w gorącej mieszaninie ksylenu i propanolu, a następnie miareczkuje roztworem KOH w etanolu.

P r z y k ł a d II.

W warunkach jak w przykładzie I prowadzi się utlenianie 100 g polietylenu UHMWPE (gęstość 0,93 g/$cm^3$, temperatura mięknienia 128°C, masa cząsteczkowa 5,6 mln g/mol) zmieszanego wcześniej z 0,15 g acetyloacetonianu kobaltu (II). Doprowadzając powietrze z szybkością 7,5 $dm^3$/h prowadzi się utlenianie w temperaturze 123°C. Po 5 godzinach otrzymuje się lekko pomarańczowy produkt o liczbie kwasowej 32 mg KOH/g.

P r z y k ł a d III.

W warunkach jak w przykładzie I prowadzi się utlenianie 100 g polietylenu UHMWPE, zmieszanego wcześniej z 0,15 g acetyloacetonianu żelaza (III). Doprowadzając powietrze z szybkością 7,5 $dm^3$/h prowadzi się proces utleniania w temperaturze 123°C. Po 8 godzinach otrzymuje się lekko kremowy produkt o liczbie kwasowej 30 mg KOH/g.

P r z y k ł a d IV.

W warunkach jak w przykładzie I prowadzi się utlenianie 100 g polietylenu UHMWPE, zmieszanego wcześniej z 0,15 g acetyloacetonianu żelaza (III). Doprowadzając czysty tlen z szybkością 5 $dm^3$/h prowadzi się proces utleniania w temperaturze 123°C. Po 6 godzinach otrzymuje się lekko pomarańczowy produkt o liczbie kwasowej 30 mg KOH/g.

P r z y k ł a d V.

W warunkach jak w przykładzie I prowadzi się utlenianie 100 g polietylenu UHMWPE, zmieszanego wcześniej z 0,15 g acetyloacetonianu żelaza (III). Doprowadzając powietrze z szybkością 7,5 $dm^3$/h prowadzi się proces utleniania w temperaturze 126°C przez pierwsze 2 godziny. Następnie temperaturę procesu obniża się o 2 stopnie co każde 2 godziny. Po 8 godzinach otrzymuje się lekko kremowy produkt o liczbie kwasowej 28,5 mg KOH/g.

P r z y k ł a d VI.

W warunkach jak w przykładzie III prowadzi się utlenianie 100 g polietylenu UHMWPE, zmieszanego wcześniej z 0,15 g acetyloacetonianu żelaza (III) w młynku mechanicznym bez acetonu. Doprowadzając powietrze z szybkością 7,5 $dm^3$/h prowadzi się proces utleniania w temperaturze 123°C. Po 8 godzinach otrzymuje się lekko pomarańczowy produkt o liczbie kwasowej 30 mg KOH/g.

P r z y k ł a d VII.

W metalowym reaktorze rurowym o pojemności 2 $dm^3$, zaopatrzonym w wolno obracające się mieszadło prowadzi się utlenianie 150 g polietylenu UHMWPE (gęstość 0,95 g/$cm^3$, temperatura mięknienia 129°C, masa cząsteczkowa 5,5 mln g/mol) zmieszanego wcześniej z 1,5 g nadtlenku dikumylu w postaci roztworu acetonowego. Doprowadzając powietrze z szybkością 7,5 $dm^3$/h prowadzi się utlenianie w temperaturze 120 - 123°C. Po 25 godzinach otrzymuje biały sypki produkt o liczbie kwasowej 23 mg KOH/g.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polietylenu emulgującego się w wodzie, poprzez utlenianie go tlenem, powietrzem lub ich mieszaniną w układzie gaz - ciało stałe i w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że do sproszkowanego polietylenu, dodaje się 0,01 - 0,30, korzystnie 0,05 - 0,15 części wagowych związku metalu przejściowego, a następnie utlenia się całość w temperaturze o kilka stopni niższej od temperatury mięknięcia polietylenu, to jest 115 - 130°C, korzystnie 120 - 124°C, do uzyskania produktu o liczbie kwasowej 25 - 40 mg KOH/g po upływie 6 - 8 godzin.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako surowiec stosuje się polietyleny o dużej gęstości HDPE oraz polietyleny o ultra wysokiej masie cząsteczkowej UHMWPE.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek metalu przejściowego stosuje się acetyloacetonian żelaza (III).

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako temperaturę wyjściową procesu stosuje się 126°C, a następnie obniża się ją w trakcie procesu o 2 - 4 stopni co 2 godziny.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nanoszenie i mieszanie sproszkowanego polietylenu z dodatkami takimi jak inicjatory lub katalizatory odbywa się z udziałem rozpuszczalnika (w roztworze acetonowym) lub przy pomocy mieszania mechanicznego (bez rozpuszczalnika).

Departament Wydawnictw UP RP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)