

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **210726**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **386595**

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

(22) Data zgłoszenia: **25.11.2008**

(54) **Sposób katalitycznego utleniania polietylenu wysokiej gęstości w dyspersji wodnej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**07.06.2010 BUP 12/10**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**29.02.2012 WUP 02/12**

(73) Uprawniony z patentu:  
**POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:  
**JAN ZAWADIAK, Gliwice, PL**  
**ZBIGNIEW STEC, Gliwice, PL**  
**BEATA ORLIŃSKA, Gliwice, PL**  
**ADAM MAREK, Ruda Śląska, PL**  
**JUSTYNA RADZISZEWSKA, Tychy, PL**  
**HELMUT KEIM, Stromeberg, DE**  
**MARCO PUHL, Laufersweiler, DE**  
**KAZIMIERZ BODORA, Kędzierzyn-Koźle, PL**  
**ARKADIUSZ MACIONGA, Gliwice, PL**

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

**PL 210726 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego utleniania polietylenu o dużej gęstości w dyspersji wodnej do produktu emulgującego się w wodzie. Emulsje, których składnikiem jest utleniony polietylen, znajdują szerokie zastosowanie w produkcji past do pielęgnacji podłóg, butów, jak również w przemyśle włókienniczym, w przemyśle farb i lakierów, w przemyśle papierniczym do polewania arkuszy papieru. Utleniony polietylen jest ponadto stosowany, jako dodatek smarny w produkcji polimerów (PVC) i żywic polimerowych.

Proces utleniania polietylenu znany jest od wielu lat. Obecnie stosowanych jest kilka metod utleniania polietylenu: utlenianie w fazie ciekłej (po stopieniu), utlenianie w fazie stałej oraz utlenianie w dyspersji wodnej. O wyborze odpowiedniej metody decyduje rodzaj surowca, jak również wymagane własności produktu.

Utlenianie w fazie ciekłej jest możliwe, gdy jako surowiec stosuje się woski polietylenowe oraz polietylen o małej gęstości i małej masie cząsteczkowej. Surowce te mają niskie temperatury topnienia i niskie lepkości, dlatego mogą być utleniane tlenem, powietrzem lub ich mieszaninami w temp. 130 - 160°C po ich stopieniu. Po czasie 3 - 15 h, otrzymuje się produkt o liczbie kwasowej około 25 - 30 mg KOH/g. Znaczący wpływ na przebieg procesu mają stosowane dodatki. Zalicza się do nich przede wszystkim inicjatory, które skracają okres indukcji (opis patentowy GB 1021701) a także katalizatory typu soli metali przejściowych takie jak: stearyniany kobaltu lub manganu(II), które zwiększają szybkość utleniania (opisy patentowe GB 1429012, DD 125131). W literaturze patentowej opisano także utlenianie wosków w fazie ciekłej z dodatkiem: kwasów organicznych i nieorganicznych (opis patentowy US 6211303 BI), kopolimerów np. etylen-kwas metakrylowy (opis patentowy US 6060565), ozonu jako inicjatora (opis patentowy GB 1295366).

Stosunkowo wysoka temperatura procesu powoduje, że utleniony produkt zmienia barwę od kremowej do brunatnej (w zależności od stopnia utleniania), co ogranicza jego stosowanie. Ponadto jeżeli woski polietylenowe otrzymuje się w wyniku termicznej degradacji polietylenu to odznaczają się wyższą ceną. Także stosowanie wysokiej temperatury oraz często podwyższonego ciśnienia powoduje, że koszty procesu są wysokie.

Polietylenu o dużej gęstości HDPE (High Density Polyethylene) i polietylenu o „ultra” dużej masie cząsteczkowej UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene) nie można utleniać w fazie ciekłej (po stopieniu), ze względu na zbyt wysoką lepkość, co znacząco utrudnia dyfuzję tlenu, a tym samym proces utleniania w tych warunkach praktycznie nie zachodzi. Tego typu surowce można utleniać w fazie stałej.

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. nadtlenu dikumylu (w ilości od 0,1 do 5% wagowych), proces prowadzi się w temperaturze o kilka stopni poniżej temperatury mięknięcia polimeru. Zapobiega to sklejanemu i zbrylaniu się produktu. W opisach polskich zgłoszeń patentowych P-384 340 i P-385600 opisano utlenianie z udziałem, jako katalizatorów związków Co, Mn i Fe.

Zgodnie z opisem patentowym US 3329667, szybkość utleniania stałego polietylenu zależy od wielkości ziaren, polietylen o mniejszym uziarnieniu utlenia się szybciej.

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% surowca, co obniża jego jakość.

Zaletą utleniania polietylenu w fazie stałej jest otrzymanie produktu, który może być wykorzystany bezpośrednio w dalszych procesach przetwarzania. Ponadto, jeżeli polietylen miesza się z dodatkami w sposób mechaniczny, czyli bez rozpuszczalnika (polskie zgłoszenia patentowe P-384 340 i P-385600), ograniczeniu ulegają ilości ścieków i odpadów, obniża to również zużycie energii oraz zmniejsza koszty prowadzenia procesu.

Z drugiej jednak strony, metoda utleniania polietylenu w fazie stałej posiada niekorzystne cechy. Ze względu na stosowanie temperatur 110 - 130°C, czas trwania procesu jest długi. Produkt o liczbie kwasowej 25 - 30 mg KOH/g, otrzymuje się po czasie 30 - 40 h. Stosowanie w procesie utleniania 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 i obniżają jego jakość. Podobnie zastosowanie katalizatorów, choć zwiększa szybkość utleniania, intensyfikuje także sieciowanie polimeru i otrzymany produkt nie

zawsze nadaje się do wykorzystania. Jeżeli do nanoszenia inicjatorów stosuje się rozpuszczalniki organiczne, to wymagana jest dodatkowa aparatura, koszty związane z operacjami mieszania, podgrzewania i odparowywania rozpuszczalnika, a ponadto wpływa to niekorzystnie na środowisko. Zagrożeniem przy utlenianiu polietylenu w fazie stałej jest możliwość tworzenia się mieszanin wybuchowych polietylenu z tlenem lub powietrzem, szczególnie wtedy, gdy w środowisku reakcji są obecne inicjatory. Zjawisko to potęguje się ze względu na dużą zdolność polietylenu do wytwarzania ładunków elektrostatycznych, zwłaszcza w procesach prowadzonych w reaktorze fluidalnym (opisy patentowe US 4459388, US 5401811).

Utlenianie polietylenu w dyspersji wodnej opisano m.in. w opisach patentowych US 3756999, US 6384148 i DE 3 238 652 A1. Jako surowiec stosuje się głównie woski i małowcząsteczkowe kopolimery etylenu. Proces prowadzi się w autoklawie przy intensywnym mieszanym i w zależności od surowca w temp. 100 - 160°C i pod ciśnieniem 0,1 - 20 MPa, co ułatwia dyfuzję tlenu. Wszystkie przykłady opisywane w patentach dotyczyły stosowania temperatur w zakresie 130 - 160°C a także ciśnienia około 1,5 MPa. Wynika z tego, że polietylen w zawiesinie był w stanie stopionym. Jako czynnik utleniający stosowany jest tlen, powietrze lub ich mieszaniny.

Zgodnie z opisem patentowym US 3756999, otrzymany po reakcji utleniony wosk, oddziela się od wody, myje się wodą (wciąż w stanie stopionym) i suszy pod próżnią w 130°C. Podobnie jak w przypadku wcześniej wymienionych metod, również i tutaj mogą być stosowane różnego rodzaju dodatki przyśpieszające reakcję, takie jak inicjatory (tlenowe, azowe), katalizatory zawierające metale przejściowe (głównie stearyniany Co, Mn) oraz ozon. Proponowane jest także utlenianie polietylenu zmieszanego wcześniej z gotowym produktem lub z kopolimerami etylenu np. octanem winylu (opisy patentowe US 3756999 i DE 3 238 652 A1).

Szybkość utleniania polietylenu w dyspersji jest stosunkowo wysoka (liczba kwasowa 39 mg/g KOH po 16 h - opis patentowy US 3756999). Otrzymuje się produkt o podobnej liczbie kwasowej jak w przypadku utleniania wosków po stopieniu, jednak o większej masie cząsteczkowej, wyższej temperaturze kropienia i większej twardości. Ponadto zastosowanie wody w środowisku reakcji, zmniejsza trudności związane z lepkością i dyfuzją tlenu w polimerze, a także - co istotne, zwiększa bezpieczeństwo procesu np. poprzez odbiór ciepła reakcji. Istotną zaletą procesu z użyciem wody, jest brak zjawiska sieciowania polimeru. Wprawdzie w procesie wykorzystuje się duże ilości wody, ale można ją zawrócić do procesu.

Omawiany proces posiada jednak kilka niekorzystnych cech - niezbędna jest aparatura ciśnieniowa a zastosowanie wody powoduje zmniejszenie wydajności produkcyjnej z jednostki objętościowej reaktora. Produkt przed dalszym zastosowaniem może wymagać suszenia. Operacji tej można uniknąć, gdy wykorzystuje się go bezpośrednio w produkcji emulsji wodnych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że sproszkowany polietylen o dużej gęstości HDPE lub polietylen o „ultra” dużej masie cząsteczkowej UHMWPE miesza się z wodą w stosunku od 1:1 do 1:5 korzystnie 1:2 do 1:4 i odpowiednimi dodatkami, a następnie utlenia się tlenem pod ciśnieniem 0,35 - 1,40, korzystnie 0,5 - 1,0 MPa i w temperaturze poniżej temperatury mięknięcia polietylenu, to jest 100 - 125°C, korzystnie 115 - 120°C, do uzyskania produktu o liczbie kwasowej 20 - 25 mg KOH/g.

Utlenianie prowadzi się z dodatkiem inicjatora w ilości 0,05 - 5, korzystnie 0,5 - 2 części wagowych polietylenu, a jako inicjatory stosuje się związki nadtlenowe, korzystnie nadtlenek dikumylu, oraz związki azowe, korzystnie  $\alpha, \alpha'$ -azodiizobutyronitryl AIBN i 1,1'-azobis(cykloheksanokarbonitryl) ACHN.

Utlenianie prowadzi się z dodatkiem środka powierzchniowoczynnego w ilości 0,1 - 2 korzystnie 0,4 - 1 części wagowych wody, a jako środki powierzchniowoczywne stosuje się etery polioksyetylenowe alkoholi tłuszczowych.

Utlenianie prowadzi się z dodatkiem związku metalu przejściowego w ilości 0,05 - 5, korzystnie 0,5 - 2 części wagowych polietylenu, a jako związki metali przejściowych stosuje się korzystnie kompleksy: acetyloacetonian żelaza (II), acetyloacetonian żelaza (III), acetyloacetonian manganu (II), acetyloacetonian manganu (III), acetyloacetonian kobaltu (II) lub sole: octan manganu (II), octan kobaltu (II), stearynian manganu (II), stearynian kobaltu (II).

Najlepsze rezultaty uzyskuje się, gdy jako dodatek związku metalu stosuje się sole i kompleksy: kobaltu oraz manganu(II) i (III). W wyniku utleniania otrzymuje się produkt o liczbie kwasowej 20 - 25 mg KOH/g w znacznie krótszym czasie, to jest po upływie 5 - 10 h. Związki żelaza(II) i (III) nie dają tak pozytywnych rezultatów.

Istotne jest, że w procesie utleniania w dyspersji wodnej, nie obserwuje się zjawiska sieciowania polimeru, które było głównym problemem w procesie utleniania sproszkowanego polietylenu

w fazie stałej wobec katalizatorów. Ponadto stwierdzono, iż katalizator prawie w całości pozostaje w fazie wodnej, a tym samym nie stanowi zanieczyszczenia produktu utleniania. Fazę wodną po uprzednim oczyszczeniu i wzbogaceniu o składniki w niedomiarze, można zawrócić i wykorzystać ponownie do reakcji. Ma to szczególne znaczenie ze względu na ograniczenie ilości ścieków jak również oszczędności z mniejszego zużycia mediów na instalacji chemicznej.

Proces korzystnie jest prowadzić stosując, jako związek metalu przejściowego: acetyloacetoniary, octany oraz stearyniary manganu(II) i manganu(III), zarówno ze względu na otrzymywane wyniki, ale także małą szkodliwość manganu dla środowiska (dopuszczalne jest stosowanie manganu w opakowaniach żywności). Tam gdzie jest to dopuszczalne, zaleca się użycie, jako katalizatora związków kobaltu, takich jak: acetyloacetonian, octan i stearynian kobaltu(II), które wykazują wyższą aktywność na proces utleniania, a tym samym czas procesu jak również koszty jego prowadzenia są relatywnie niższe.

Zaletą wynalazku jest znaczące skrócenie czasu. Ponadto prowadzenie reakcji w środowisku wody, ułatwia dyfuzję tlenu i odbiór ciepła reakcji, a tym samym ogranicza uboczne reakcje sieciowania i zwiększa bezpieczeństwo prowadzenia procesu. użytą w procesie wodę można oczyścić i zawrócić do reakcji. W wyniku utleniania polietylenu o wysokiej gęstości w dyspersji wodnej według opisywanego wynalazku, otrzymuje się biały produkt emulgujący w wodzie, o wysokiej liczbie kwasowej i pożądanych właściwościach. Nie występują tu problemy związane z wydzielaniem i oczyszczaniem produktu, jak to miało miejsce w przypadku zastosowania, jako surowiec w tym procesie wosków. Wymienione wyżej zalety mogą przeważać o wyborze tej metody.

#### Przykład I

Do minireaktora ciśnieniowego firmy „Autoclave Engineers” o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, wykonanego ze stali Hastelloy C-276, wprowadza się 2,5 g polietylenu HDPE (gęstość 0,951 g/cm<sup>3</sup>, temperatura mięknięcia 129°C, masa cząsteczkowa 5,5·10<sup>5</sup> g/mol), 10 cm<sup>3</sup> wody, 0,025 g nadtlenu dikumylu jako inicjatora oraz 0,06 g Rokanolu L-10 jako środka powierzchniowo czynnego. Zawartość reaktora jest mieszana z szybkością 1800 obr./min. Proces prowadzi się w temperaturze 120°C i przy ciśnieniu parcjnym tlenu wynoszącym 0,8 MPa. Po 5, 10 i 15 h reakcji otrzymuje się biały produkt o liczbie kwasowej wynoszącej odpowiednio 7,7, 14,5 i 19,5 mg KOH/g.

Analizę produktu utleniania wykonuje się poprzez oznaczanie liczby kwasowej (PN-86 C-45051/05). Próbkę rozpuszcza się w gorącej mieszaninie ksylenu i n-propanolu, a następnie miareczkuje roztworem KOH w etanolu.

#### Przykład II

W warunkach jak w przykładzie I, prowadzi się utlenianie 2,5 g polietylenu UHMWPE (gęstość 0,93 g/cm<sup>3</sup> temperatura mięknięcia 128°C, masa cząsteczkowa 5,6 mln g/mol), zmieszanego z 10 cm<sup>3</sup> wody, 0,025 g nadtlenu dikumylu jako inicjatora oraz 0,06 g Rokanolu L-10. Proces prowadzi się w temperaturze 120°C i przy ciśnieniu parcjnym tlenu wynoszącym 0,8 MPa. Po 5 h otrzymuje się biały produkt o liczbie kwasowej 8,6 mg KOH/g.

#### Przykład III.

W warunkach jak w przykładzie I, prowadzi się utlenianie 12,5 g polietylenu HDPE. zmieszanego z 50 cm<sup>3</sup> wody, 0,125 g nadtlenu dikumylu jako inicjatora oraz 0,3 g Rokanolu L-10. Proces prowadzi się w temperaturze 120°C i przy ciśnieniu parcjnym tlenu wynoszącym 0,8 MPa. Po 25 h otrzymuje się biały produkt o liczbie kwasowej 26,8 mg KOH/g.

#### Przykład IV.

W warunkach jak w przykładzie I, prowadzi się utlenianie 2,5 g polietylenu HDPE zmieszanego z 10 cm<sup>3</sup> wody, 0,025 g nadtlenu dikumylu oraz 0,06 g Rokanolu L-10, przy ciśnieniu parcjnym tlenu wynoszącym 0,8 MPa, w temperaturze 110°C. Po 10 h otrzymuje się biały produkt o liczbie kwasowej 4,9 mg KOH/g.

#### Przykład V.

W warunkach jak w przykładzie I, prowadzi się utlenianie 2,5 g polietylenu HDPE, zmieszanego z 10 cm<sup>3</sup> wody oraz 0,06 g Rokanolu L-10. ale bez dodatku inicjatora, w temperaturze 120°C i przy ciśnieniu parcjnym tlenu wynoszącym 0,8 MPa. Po 10 h otrzymuje się biały produkt o liczbie kwasowej 4,8 mgKOH/g.

#### Przykład VI.

W warunkach jak w przykładzie I. prowadzi się utlenianie 2,5 g polietylenu HDPE, zmieszanego z 10 cm<sup>3</sup> wody oraz 0,025 g inicjatora azowego ACHN oraz 0,06g Rokanolu L-10, w temperaturze

120°C i przy ciśnieniu parcjnym tlenu wynoszącym 0,8 MPa. Po 10 h otrzymuje się biały produkt o liczbie kwasowej 8,5 mgKOH/g.

**Przykłady VII - X**

W warunkach jak w przykładzie I, prowadzi się utlenianie 2,5 g polietylenu HDPE, zmieszanego z 10 cm<sup>3</sup> wody, 0,025 g nadtlenu dikumylu oraz 0,06 g Rokanolu L-10, w temperaturze 120°C i przy różnych ciśnieniach parcjnych tlenu. Po 10 h otrzymuje się biały produkt o liczbie kwasowej podanej w tabeli I.

Tabela I. Przykłady VII - X

Przykłady	Ciśnienie robocze w 120°C [bar]	Liczba kwasowa [mgKOH/g]	Temperatura topnienia [°C]
VII.	3,5	9,6	130,0-133,0
VIII.	6,0	15,3	129,5-132,5
IX.	8,0	14,3	130,0-133,0
X.	14,0	14,5	131,0-133,0

**Przykłady XI - XIII.**

W warunkach jak w przykładzie I, prowadzi się utlenianie 2,5 g polietylenu HDPE, zmieszanego z 10 cm<sup>3</sup> wody, 0,025 g nadtlenu dikumylu bez dodatku oraz z dodatkiem 0,06 g różnych środków powierzchniowo czynnych, w temperaturze 120°C i przy ciśnieniu parcjnym tlenu wynoszącym 0,8 MPa. Po 5 h otrzymuje się biały produkt o liczbie kwasowej podanej w tabeli III.

Tabela III. Przykłady XI - XIII.

Przykłady	Środek powierzchniowo czynny	Liczba kwasowa [mgKOH/g]	Temperatura topnienia [°C]
XI.	bez dodatku	5,6	130,0-133,0
XII.	Rokanol L-10	7,7	129,5-132,5
XIII.	Rokanol NL 6	6,9	130,0-132,0

**Przykłady XIV - XXIX.**

W warunkach jak w przykładzie I, prowadzi się utlenianie 2,5 g polietylenu HDPE, zmieszanego z 10 cm<sup>3</sup> wody, 0,025 g nadtlenu dikumylu, 0,06 g Rokanolu L-10, oraz różnymi związkami Mn(II i III), Co(II) lub Fe(II i III) jako katalizatorów. Proces prowadzi się w temperaturze 120°C i przy ciśnieniu parcjnym tlenu wynoszącym 0,8 MPa. Po 10 h otrzymuje się biały produkt o liczbie kwasowej podanej w tabeli II.

Tabela II. Przykłady XIV - XXIX

Przykłady	Katalizator	Ilość kat. [%]	Czas reakcji [h]	Liczba kwasowa [mgKOH/g]	Temperatura topnienia [°C]
1	2	3	4	5	6
XIV	Fe(acac) <sub>3</sub>	0,15	5	7,4	131,0-133,5
XV	Fe(acac) <sub>3</sub>	0,15	10	15,1	130,0-133,0
XVI	Fe(acac) <sub>2</sub>	0,15	5	5,7	130,5-132,0
XVII	Co(acac) <sub>2</sub>	0,05	5	11,8	130,0-133,5
XVIII (12,5g)	Co(acac) <sub>2</sub>	0,50	5	22,7	128,0-131,0
XIX	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,05	5	8,4	130,0-132,5
XX	Co(stearyn) <sub>2</sub>	0,05	5	4,1	131,5-133,0
XXI	Mn(acac) <sub>2</sub>	0,05	5	7,3	130,5-133,0

cd. tabeli II

1	2	3	4	5	6
XXII	Mn(acac) <sub>2</sub>	0,05	10	12,7	129,5-132,0
XXIII	Mn(acac) <sub>2</sub>	0,50	5	12,1	129,5-132,5
XXIV	Mn(acac) <sub>2</sub>	0,50	10	25,8	127,5-132,0
XXV	Mn(acac) <sub>2</sub>	1,00	5	26,8	129,0-131,0
XXVI	Mn(acac) <sub>3</sub>	0,50	5	24,6	129,0-131,5
XXVII	Mn(stearyn) <sub>2</sub>	0,50	5	11,1	129,0-133,0
XXVIII	Co(OAc) <sub>2</sub>	0,50	5	21,0	130,0-132,5
XXIX	Mn(OAc) <sub>2</sub>	0,50	5	16,3	

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polietylenu emulgującego się w wodzie, poprzez utlenianie go w dyspersji wodnej pod ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze w obecności inicjatora i środka powierzchniowo czynnego, **znamienny tym**, że sproszkowany polietylen o dużej gęstości HDPE lub polietylen o „ultra” dużej masie cząsteczkowej UHMWPE miesza się z wodą w stosunku od 1:1 do 1:5, korzystnie 1:2 do 1:4, a następnie utlenia się tlenem pod ciśnieniem 0,35 - 1,40, korzystnie 0,5 - 1,0 MPa i w temperaturze poniżej temperatury mięknienia polietylenu, to jest 100 - 125°C, korzystnie 115 - 120°C, do uzyskania produktu o liczbie kwasowej 20 - 25 mg KOH/g.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się z dodatkiem inicjatora w ilości 0,05 - 5, korzystnie 0,5 - 2 części wagowych polietylenu.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako inicjatory stosuje się związki nadtlenowe, korzystnie nadtlenek dikumylu, oraz związki azowe, korzystnie α,α'-azodiizobutyronitryl AIBN i 1,1'-azobis(cykloheksanokarbonitryl) ACHN.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego w ilości 0,1 - 2, korzystnie 0,4 - 1 części wagowych wody.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako środki powierzchniowoczynne stosuje się etery polioksyetylenowe alkoholi tłuszczowych.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się z dodatkiem związku metalu przejściowego w ilości 0,05 - 5, korzystnie 0,5 - 2 części wagowych polietylenu.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako związki metalu przejściowego stosuje się korzystnie kompleksy: acetyloacetonian żelaza(II), acetyloacetonian żelaza(III), acetyloacetonian manganu(II), acetyloacetonian manganu(III), acetyloacetonian kobaltu(II).

8. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako związki metalu przejściowego stosuje się korzystnie sole: octan manganu(II), octan kobaltu(II), stearynian manganu(II), stearynian kobaltu(II).