

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **211186**

(21) Numer zgłoszenia: **385600**

(13) **B3**

(22) Data zgłoszenia: **07.07.2008**

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

(61) Patent dodatkowy do patentu:
208355

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

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
18.01.2010 BUP 02/10

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.04.2012 WUP 04/12

(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 211186 B3

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania polietylenu o wysokiej gęstości w fazie stałej, stanowiący uzupełnienie sposobu będącego przedmiotem patentu głównego nr PL208355B1 (PL384340A1).

Sposób będący przedmiotem patentu głównego nr PL208355B1 (t PL384340A1) polega na tym, że do sproszkowanego polietylenu HDPE lub UHMWPE, dodaje się 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. Wadą użycia acetyloacetonianu żelaza (III) jest ciemna barwa produktu, która może ograniczać jego stosowanie.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że jako związek metalu przejściowego korzystnie jest także zastosować acetyloacetoniany kobaltu (II) i manganu (II i III), które wykazują znaczenie wyższą aktywność przy utlenianiu polietylenu. Co więcej, opisane związki manganu są dopuszczalne w kontakcie z żywnością, a barwa otrzymanych produktów jest biała.

Zaletą wynalazku jest znaczące skrócenie czasu oraz wyeliminowanie stosowania inicjatorów (także ozonu), zmniejszenie ilości ścieków i odpadów, obniżenie kosztów prowadzenia procesu i inne. 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.

Przykład I

Do szklanej kolby okrągłodennej z długą szyjką o pojemności 500 cm³, wprowadza się 100 g polietylenu UHMWPE o gęstości 0,925g/cm³, temperaturze mięknięcia 128°C i średniej masie cząsteczkowej 4,5 mln g/mol, zmieszanego wcześniej z 1 g nadtlenu 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 umożliwi mieszanie zawartego w niej PE wskutek przesypywania się. Kolbę zanurza się w łaźni glicerynowej (lub olejowej). Nad powierzchnie polietylenu doprowadza się powietrze z szybkością 7,5 dm³/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.

Przykład II.

W warunkach jak w przykładzie I prowadzi się utlenianie 50 g polietylenu UHMWPE (gęstość 0,93 g/cm³ temperatura mięknięcia 128°C, masa cząsteczkowa 5,6 mln g/mol) zmieszanego wcześniej z 0,075 g acetyloacetonianu kobaltu (II). Doprowadzając powietrze z szybkością 7,5 dm³/h, prowadzi się

utlenianie w temperaturze 110°C. Po 6 godzinach otrzymuje się lekko kremowy produkt o liczbie kwasowej 26 mg KOH/g.

P r z y k ł a d III

W warunkach jak w przykładzie I prowadzi się utlenianie 50 g polietylenu UHMWPE, zmieszanego wcześniej z 0,025 g acetyloacetonianu manganu (II). Doprowadzając powietrze z szybkością 7,5 dm³/h, prowadzi się proces utleniania w temperaturze 121°C. Po 7,5 godzinach otrzymuje się biały produkt o liczbie kwasowej 36 mg KOH/g.

P r z y k ł a d IV.

W warunkach jak w przykładzie I prowadzi się utlenianie 50 g polietylenu UHMWPE, zmieszanego wcześniej z 0,075 g acetyloacetonianu manganu (II). Doprowadzając powietrze z szybkością 7,5 dm³/h, prowadzi się proces utleniania w temperaturze 110°C. Po 7,5 godzinach otrzymuje się biały produkt o liczbie kwasowej 25 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 manganu (III). Doprowadzając powietrze z szybkością 7,5 dm³/h, prowadzi się proces utleniania w temperaturze 121°C. Po 5 godzinach otrzymuje się biały produkt o liczbie kwasowej 21 mg KOH/g.

P r z y k ł a d VI.

W warunkach jak w przykładzie IV prowadzi się utlenianie 50 g polietylenu UHMWPE, zmieszanego wcześniej z 0,075 g acetyloacetonianu manganu (II) w młynku mechanicznym bez acetonu. Doprowadzając powietrze z szybkością 7,5 dm³/h, prowadzi się proces utleniania w temperaturze 110°C. Po 7,5 godzinach otrzymuje się biały produkt o liczbie kwasowej 22 mg KOH/g.

P r z y k ł a d VII.

W warunkach jak w przykładzie II prowadzi się utlenianie 50 g polietylenu UHMWPE, zmieszanego wcześniej z 0,05 g acetyloacetonianu kobaltu (II). Doprowadzając tlen z szybkością 5 dm³/h, prowadzi się proces utleniania w temperaturze 110°C. Po 2 godzinach otrzymuje się biały produkt o liczbie kwasowej 20 mg KOH/g.

P r z y k ł a d VIII.

W warunkach jak w przykładzie IV prowadzi się utlenianie 50 g polietylenu UHMWPE, zmieszanego wcześniej z 0,075 g acetyloacetonianu manganu (II). Doprowadzając tlen z szybkością 5 dm³/h, prowadzi się proces utleniania w temperaturze 110°C. Po 7,5 godzinach otrzymuje się biały produkt o liczbie kwasowej 31 mg KOH/g.

P r z y k ł a d IX.

W metalowym reaktorze rurowym o pojemności 2 dm³, zaopatrzonym w wolno obracające się mieszadło prowadzi się utlenianie 170 g polietylenu UHMWPE (gęstość 0,95 g/cm³ temperatura mięknięcia 129°C, masa cząsteczkowa 5,5 x 10⁵ g/mol) zmieszanego wcześniej z 0,05 g acetyloacetonianu manganu (II) w postaci roztworu acetonowego. Doprowadzając powietrze z szybkością 7,5 dm³/h, prowadzi się utlenianie w temperaturze 115 - 116°C. Po 18 godzinach otrzymuje się biały sypki produkt o liczbie kwasowej 39 mg KOH/g.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób utleniania polietylenu wysokiej gęstości w fazie stałej, poprzez utlenianie go tlenem, powietrzem lub ich mieszaniną w układzie gaz - ciało stałe i w podwyższonej temperaturze, polegający na 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 według patentu nr PL208355B1, **znamienny tym**, że jako związek metalu przejściowego stosuje się acetyloacetonian kobaltu (II), acetyloacetonian manganu (II), acetyloacetonian manganu (III).

