

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

112 011

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 31.05.77 (P. 198556)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.78

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1982

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.<sup>2</sup> C08F 10/06  
C08F 8/50  
C10G 9/00  
//C08J 11/00

Twórcy wynalazku: Andrzej Bukowski, Tomasz Szczurek, Helena Ma-  
siarczyk, Włodzimierz Montewski

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

## Sposób przetwarzania polipropylenu ataktycznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób przetwa-  
rzania polipropylenu ataktycznego powstającego w  
przemysłowym procesie produkcji polipropylenu  
izotaktycznego jako produkt uboczny. Polipropy-  
len ataktyczny poddaje się obróbce termicznej w  
wyniku której otrzymuje się mieszaninę węglow-  
odorów służących do wytwarzania dodatku lep-  
kościowego do olejów, środków ochrony antyko-  
rozyjnej, past, olejów węglowodorowych, szczegól-  
nie bezbarwnych i innych.

W praktyce przemysłowej polipropylen ataktycz-  
ny najczęściej wykorzystywany jest do opalania  
pieców jako paliwo płynne, lub też stosowany jako  
komponent do wyrobu mas bitumicznych oraz kle-  
jów i impregnacji papieru.

Prowadzono także badania i próby wykorzysta-  
nia polipropylenu ataktycznego do wytwarzania  
dodatku lepkościowego do olejów smarowych.  
Z polipropylenu ataktycznego ekstrahowano roz-  
puszczalnikami takimi jak n-heksan lub n-heptan  
polipropylen łatwo rozpuszczalny w produktach  
naftowych, który stosowano jako dodatek lepko-  
ściowy do olejów smarowych w ilości do 10 pro-  
cent wagowych. Sposób ten jest trudny do zreali-  
zowania w skali przemysłowej, ze względu na złą  
filtrowalność mieszaniny rozpuszczalnika i polipro-  
pylenu oraz kłopotliwy proces regeneracji dużych  
ilości rozpuszczalnika. Ponadto w procesie można  
wykorzystać tylko część polipropylenu ataktyczne-  
go, a reszta stanowi odpad.

Z opisu patentowego RFN nr 1 122 257 znany jest

2

także sposób przeróbki wysokocząsteczkowych  $\alpha$ -  
olefin na produkty o mniejszej masie cząsteczko-  
wej. Proces ten prowadzi się w temperaturze  
150—200°C w obecności tlenu i trójfluorku boru.  
W opisie patentowym RFN nr 1 113 821 przedsta-  
wiony jest sposób otrzymywania produktów wos-  
kowych przez obróbkę polipropylenu o ciężarze  
cząsteczkowym 1000—8000 i liczbie kwasowej prak-  
tycznie równej zero, w temperaturze 100—200°C w  
obecności katalizatora nadtlennego. Oba powyż-  
sze sposoby dotyczą głównie przetwarzania poli-  
propylenu izotaktycznego i wymagają stosowania  
ostrej obróbki chemicznej z zastosowaniem trój-  
fluorku boru lub nadtlenników organicznych.

Znany z opisu patentowego nr 88821 sposób o-  
trzymywania syntetycznych olejów smarowych jest  
złożony i polega na krakowaniu katalitycznym wo-  
bec tlenków lub siarczków metali w temperaturze  
250—300°C.

Sposobem według wynalazku polipropylen atak-  
tyczny poddaje się obróbce termicznej w tempe-  
raturze 330° do 440°C z równoczesną lub następ-  
czą destylacją wytworzonych produktów, które  
następnie ewentualnie poddaje się rafinacji przy  
użyciu kwasu siarkowego i/lub ziemi aktywnej  
i/lub węgla aktywnego. W wyniku działania tem-  
peratury następuje rozpad długich cząsteczek po-  
lipropylenu na mniejsze węglowodory nasycone  
i nienasycone w postaci gazowej, ciekłej i pół-  
stałej plastycznej. Im wyższa temperatura proce-  
su i dłuższy czas trwania tym większa ilość pro-

duktów gazowych i ciekłych o mniejszej cząsteczce. W trakcie procesu obróbki termicznej wydzielające się gorące opary ochładza się do temperatury korzystnie poniżej 80°C i uzyskuje gaz do spalania oraz węglowodory płynne. Węglowodory płynne można poddawać dodatkowo rektyfikacji bezpośrednio z oparów lub po kondensacji i wydzielić najlepiej frakcję benzyny wrzącej do temperatury 140°C, nafty od 140°C do 220°C oraz frakcje lekkich olejów o temperaturze wrzenia do 400°C. Otrzymana jako pozostałość po destylacji substancja ma konsystencję plastyczną i może być użyta bezpośrednio jako dodatek lepkościowy do olejów smarowych w ilości do 10% wagowych, jako środek zagęszczający preparaty antykorozyjne, pasty do podłóg lub dodatek uplastyczniający do asfaltów.

W celu uzyskania pozostałości po destrukcji o jaśniejszej barwie i większej odporności na starzenie poddaje się ją rafinacji kwasem siarkowym i/lub ziemią bielącą i/lub węglem aktywnym, lub wodorem, lub chlorkiem glinu, przy czym rafinację można prowadzić po rozpuszczeniu w produktach naftowych na przykład w olejach mineralnych.

W celu otrzymania olejów węglowodorowych produkty destrukcji polipropylenu ataktycznego poddaje się destylacji pod obniżonym ciśnieniem i/lub z parą wodną, przy czym destylację można prowadzić w trakcie procesu obróbki cieplnej i/lub po jej zakończeniu. Pozostałość po destylacji destruktu lub składniki destylujące można zawracać ponownie do procesu. Uzyskuje się w ten sposób rozcieńczenie polipropylenu ataktycznego produktami destrukcji i możliwość sterowania otrzymaniem poszczególnych frakcji destruktu. Uzyskana po oddestylowaniu olejów pozostałość ma konsystencję plastyczną, wyższą temperaturę zapłonu i niższą tendencję do odparowania. Pozostałość ta ewentualnie po rafinacji może być stosowana jako dodatek lepkościowy do olejów smarowych w ilości do 10% wagowych, jako zagęszczacz do środków ochrony antykorozyjnej metali, składnik past, składnik wazelin lub parafin specjalnych, dodatek uplastyczniający asfaltu.

Oleje otrzymane z destruktu polipropylenu ataktycznego charakteryzujące się tym, że są bezbarwne lub nieznacznie zabarwione, posiadają wysoki wskaźnik lepkości, bardzo małą zawartość siarki i pozostałości po skoksowaniu, wysoką odporność termooksydacyjną. Własności tych olejów a zwłaszcza barwę i odporność na starzenie można polepszyć przez rafinację kwasem siarkowym, ziemią aktywną, węglem aktywnym, wodorem.

Oleje otrzymane z destrukcji polipropylenu ataktycznego mogą być stosowane jako oleje smarowe lub specjalne ewentualnie po skomponowaniu z olejami mineralnymi i/lub dodatkami uszlachetniającymi.

Uzyskane tak oleje nadają się zwłaszcza do walcowania metali nieżelaznych takich jak miedź, aluminium, gdzie wymagana jest jak najmniejsza zawartość siarki i pozostałości po skoksowaniu, jako oleje smarowe dla włókiennictwa gdzie wymagane są oleje bezbarwne, do konserwacji pre-

czyzynnych przyrządów, jako zamienniki olejów wazelinowych i do innych celów. Wysoka odporność termooksydacyjna tych olejów pozwala na zastosowanie ich jako nośników ciepła o wysokich temperaturach oraz olejów smarowych pracujących w wysokich temperaturach roboczych, gdzie istotna jest mała zawartość pozostałości po skoksowaniu.

Przeróbkę polipropylenu ataktycznego sposobem według wynalazku można prowadzić systemem periodycznym i ciągłym. Obróbkę polipropylenu należy prowadzić w takich warunkach, aby doprowadzić do łagodnej destrukcji polimer nierozpuszczalny, natomiast pozostawić w możliwie niezmienionej postaci składniki rozpuszczalne, oleiste. Dzięki temu uzyskuje się produkt o niskiej liczbie jodowej i dużej stabilności termooksydacyjnej. Zastosowany proces destylacji pozwala na rozdział produktu na frakcje i oddzielenie substancji woskowych pochodzących głównie z rozkładu polipropylenu twardego.

Zaletą przeróbki polipropylenu ataktycznego według wynalazku jest możliwość uzyskania wartościowych produktów zastępujących deficytowe i drogie produkty pochodzenia naftowego lub syntetycznego, oraz możliwość zastosowania znanych procesów w przemyśle rafineryjnym i wykorzystania istniejącej aparatury.

Przykład I. 10,00 kg polipropylenu ataktycznego stopiono a następnie mieszając intensywnie wygrzewano 70 minut w temperaturze 340—345°C. Wydzielające się opary odprowadzano z mieszalnika poprzez chłodnicę, gdzie schładzano je do temperatury około 30°C. W chłodnicy skraplały się produkty ciekłe, które zebrano w odbieralniku, natomiast nie kondensujące się opary spalono w piecu. Destylat poddano rafinacji aktywną ziemią krzemianową uzyskując znacznie jaśniejsze zabarwienie produktu. Uzyskano 7,51 kg pozostałości po ogrzewaniu i 2,13 kg skroplin z oparów.

Własności pozostałości po ogrzewaniu:

|                                      |                           |
|--------------------------------------|---------------------------|
| — wygląd —                           | substancja ma-            |
|                                      | zista, barwa szara        |
| — temperatura krzepnięcia            | — 93°C                    |
| — temperatura zapłonu w ty-          |                           |
| glu otwartym                         | — 191°C                   |
| — liczba jodowa                      | — 4gJ <sub>2</sub> /100 g |
| — rozpuszczalność w oleju            |                           |
| odparafinowanym                      |                           |
| rafinowanym selektywnie              |                           |
| wodorem o lepkości                   |                           |
| 55 mm <sup>2</sup> /s w temperaturze |                           |
| 50°C w proporcji 1:1                 | — dobra                   |
| — liczba kwasowa                     | — 0,103 mg HOH/g          |
| — pozostałość po skoksowa-           |                           |
| waniu                                | — 0,06%                   |

Własności destylatu:

|                           |                            |
|---------------------------|----------------------------|
| — wygląd —                | ciecz barwy                |
|                           | białawej                   |
| — lepkość w temperaturze  |                            |
| 50°C                      | — 0,8 mm <sup>2</sup> /s   |
| — temperatura krzepnięcia | — poniżej -65°C            |
| — liczba jodowa           | — 24gJ <sub>2</sub> /100 g |

Wpływ dodatku pozostałości po ogrzewaniu na

własności nie inhibitowanego oleju bazy dla olejów silnikowych podaje tablica 1.

Tablica 1

|                                                     | Olej bazowy | Olej bazowy +5% wag. pozostałości po ogrzewaniu |
|-----------------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------|
| — lepkość w temperaturze 50°C w mm <sup>2</sup> /s  | 55,6        | 74,4                                            |
| — lepkość w temperaturze 100°C w mm <sup>2</sup> /s | 9,7         | 13,1                                            |
| — wskaźnik lepkości                                 | 78          | 96                                              |
| — temperatura krzepnięcia, w °C                     | —9          | —8                                              |
| — temperatura zapłonu w tyglu zamkniętym w °C       | 252         | 244                                             |

Przykład II. 10,00 kg polipropylenu ataktycznego ogrzewano 60 minut w temperaturze 420—430°C. Wydzielające się opary schładzano do temperatury 50°C i zbierano kondensat w zbiorniku. Gazy nie skroplone spalano. Uzyskano 3,82 kg pozostałości po ogrzewaniu oraz 5,57 kg skroplin z oparów.

Własności pozostałości po ogrzewaniu:

- wygląd — mazista substancja barwy szarej
- temperatura krzepnięcia — 43°C

Pozostałość po ogrzewaniu w ilości 3,80 kg rozdestylowano pod obniżonym ciśnieniem 20 mm słupa rtęci i w temperaturze podgrzania pozostałości nie wyżej 390°C.

Uzyskano wydajność frakcji:

- frakcję w granicach wrzenia 200—350°C 0,19 kg
- frakcję o granicach wrzenia 350—450°C 1,95 kg
- frakcję o granicach wrzenia 450—500°C 0,52 kg
- pozostałość po destylacji 1,10 kg

Własności uzyskanych frakcji podano w tablicy 2.

Tablica 2

|                      | Granice wrzenia frakcji  |                          |                          |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|                      | 200—350°C                | 350—450°C                | 455—500°C                |
| 1                    | 2                        | 3                        | 4                        |
| — wygląd             | ciecz klarowna bezbarwna | ciecz klarowna bezbarwna | ciecz klarowna bezbarwna |
| — temperatura krzep- |                          |                          |                          |

c.d. tabl. 2

| 1                                      | 2           | 3  | 4  |
|----------------------------------------|-------------|----|----|
| nięcia, °C                             | poniżej —65 | 8  | 4  |
| — liczba jodowa gJ <sub>2</sub> /100 g | 46          | 23 | 27 |

Skropliny wydzielone w procesie destrukcji rozdestylowano na dwie frakcje: do temperatury 200°C uzyskano 40% wagowych frakcji i od 200°C do 390°C uzyskano 59% wagowych frakcji.

Własności frakcji z destylatu skroplin podano w tablicy 3.

Tablica 3

|                                                    | frakcja do 200°C | frakcja 200—390°C |
|----------------------------------------------------|------------------|-------------------|
| — barwa                                            | biała            | lekko żółta       |
| — lepkość w temperaturze 50°C w mm <sup>2</sup> /s | 0,38             | 2,6               |
| — temperatura krzepnięcia, °C                      | poniżej —70      | poniżej —70       |
| — liczba jodowa, gJ <sub>2</sub> /100 g            | 53               | 42                |

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przetwarzania polipropylenu ataktycznego przez obróbkę termiczną, **znamienny tym**, że obróbkę termiczną prowadzi się w temperaturze 330—400°C a uzyskaną mieszaninę ciekłych produktów rozkładu poddaje się destylacji a następnie ewentualnie rafinacji z kwasem siarkowym i/lub z ziemią aktywną i/lub z węglem aktywnym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że destylację prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem i/lub z parą wodną.

3. Sposób przetwarzania polipropylenu ataktycznego przez obróbkę termiczną, **znamienny tym**, że obróbkę termiczną prowadzi się w temperaturze 330—400°C równocześnie z destylacją wytworzonych produktów, które następnie ewentualnie poddaje się rafinacji kwasem siarkowym i/lub z ziemią aktywną i/lub z chlorkiem glinu i/lub z węglem aktywnym.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że destylację prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem i/lub z parą wodną.