

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58183

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 22.I.1966 (P 112 582)

Pierwszeństwo: 19.VI.1965 Niemiecka
Republika
Demokra-
tyczna

Opublikowano: 31.I.1970

Kl. 39 ~~05/01~~ 65, 3/04

MKP C 08 f 3/04

UKD

Właściciel patentu: VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht”, Leuna (Nie-
miecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania wosku polietylenowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wosku polietylenowego, który może być zastosowany jako surowiec przy wykańczaniu tkanin, przy wytwarzaniu wosków o wysokim polysku, emulsji woskowych, środków do pastowania podłóg, środków do polerowania, farb drukarskich, środków antykorozyjnych oraz w przemyśle kablowym, gumowym itd.

Wiadomo, że małowcząsteczkowe polietyleny o charakterze wosku otrzymuje się pod ciśnieniem 53—700 at w temperaturze 100—300°C i w obecności nadtlenu dwu-III-rzęd. butylu jako środka inicjującego. Polimeryzację prowadzi się w autoklawie z mieszałem w obecności nierozpuszczalnych w wodzie alifatycznych alkoholi o 8—15 atomach węgla w łańcuchu.

Wiadomo również, że stałe i półstałe polimery otrzymuje się przez polimeryzację etylenu lub mieszaniny etylenu z innymi związkami zdolnymi do polimeryzacji prowadzoną w obecności tlenu albo związków wydzielających tlen i w obecności obojętnych rozpuszczalników organicznych, pod ciśnieniem do 300 at.

Znany jest również sposób wytwarzania wosków polietylenowych przez polimeryzację etylenu z koreagentem w rozpuszczalniku stanowiącym nasycony związek organiczny o temperaturze wrzenia nie niższej od 220°C, pod ciśnieniem 100—1000 at, w temperaturze 100—300°C. z do-

2

datkiem katalizatora, polimeryzacji etylenu. Jako dalszy dodatek stosuje się wodór.

Sposób ten wykazuje tę niedogodność, że wymaga kosztownego całkowitego usunięcia rozpuszczalnika, co jest konieczne aby otrzymany produkt mógł być wszechstronnie stosowany.

Znany jest również sposób polimeryzacji etylenu pod ciśnieniem 1000 at w temperaturze powyżej 40°C w wodzie i benzenie, przy zastosowaniu jako środka inicjującego tlenu lub nadtlenu benzoilu, w obecności wodoru w ilości 1,3—61% objętościowych, zwłaszcza 7—26%. Otrzymuje się półmiękkie produkty w postaci pasty wykazującej przy zwiększeniu zawartości wody zmniejszającą się lepkość z jednoczesnym znacznym obniżeniem temperatury mięknięcia.

Woski otrzymane tym sposobem mają jednak zbyt niską temperaturę mięknięcia i zbyt mały stopień krystaliczności i wskutek tego nie nadają się do pewnych celów jak na przykład do wyrobu środków polerujących, do wyrobu farb drukarskich, jako powłoki przeciwkorozyjne i inne. Poza tym również i przy stosowaniu tego sposobu konieczne jest dodatkowe usuwanie rozpuszczalnika.

Znany jest również sposób wytwarzania wosków polietylenowych o temperaturze topnienia 106—109°C, lepkości stopu 400—2000 cSt, w temperaturze 120°C i zawartości części krystalicznych 60—65%, przez polimeryzowanie mieszaniny skła-

dającej się z 90–85% objętościowych wodoru, w temperaturze 150–180°C, pod ciśnieniem 300–500 at przy zastosowaniu jako inicjatora nadtlenu dwu-III-rzęd.-butylu, ewentualnie w obecności benzenu.

Otrzymany w ten sposób produkt zawiera jeszcze około 3% niepożądanych składników małowcząsteczkowych. Główną niedogodnością tego sposobu jest mała wydajność. Jak wykazały przeprowadzone badania, przerób w ciągu 2 minut wynosi tylko 5–6%, co czyni sposób ten nieopłacalnym. Ponadto sposobem tym nie można otrzymać produktów o temperaturze topnienia powyżej 109°C i zawartości części krystalicznych powyżej 65%.

Celem wynalazku jest usunięcie wyżej opisanych niedogodności.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie przez polimeryzację wosków polietylenowych o temperaturze topnienia powyżej 109°C, lepkości do 2000 cP w temperaturze 140°C i zawartości części krystalicznych do 95%.

Sposobem według wynalazku polimeryzuje się etylen w obecności tlenu i (albo) innych inicjatorów tworzących rodniki, w temperaturze 100–300°C, pod ciśnieniem 1200–1300 at w obecności 5–30% objętościowych wodoru i jednego lub kilku czynników powodujących przenoszenie łańcucha w ilości 0,5–12% objętościowych, korzystnie 4–10% objętościowych w stosunku do całkowitej objętości mieszaniny reakcyjnej.

Jako inicjatory tworzące rodniki stosuje się nadtlenuki takie jak nadtlenek dwu-III-rzęd.-butylu, nadtlenek dwubenzoilu, nadbenzoesan dwu-III-rzęd.-butylu, nadtlenek dwulauoilu i nadtlenek izowaleroilu, poza tym związki azowe jak dwunitryl kwasu azoizomasłowego i 2,2'-dwucyjanoazobenzen oraz tlen.

Jako czynniki przenoszące łańcuch mogą być stosowane na przykład olefiny, parafiny, chlorowane węglowodory, alkohole, aldehydy i ketony. Korzystnie stosuje się węglowodory w postaci gazowej, jak etan i propan, co ułatwia ich dozowanie. Poza tym przy stosowaniu węglowodoru w postaci gazu, zbędne jest jego dodatkowe, pracochłonne usuwanie z otrzymanego wosku, na przykład przez destylację z parą wodną.

Polimeryzację etylenu według wynalazku prowadzi się w reaktorach różnego typu, korzystnie w wysokociśnieniowym reaktorze rurowym w sposób ciągły. Można także stosować autoklaw z mieszadłem.

Prowadząc polimeryzację etylenu sposobem według wynalazku pod ciśnieniem 1500 at uzyskuje się w ciągu 2 minut przebywania mieszaniny w reaktorze wydajność co najmniej 12%.

Znacznie większa rozpuszczalność wosków polietylenowych uzyskanych pod ciśnieniem wyższym niż 500 at umożliwia wyeliminowanie w sposobie według wynalazku stosowania rozpuszczalnika takiego jak benzen lub cykloheksan, a mimo to wosk polietylenowy nie osadza się na ścianie reaktora. Wskutek tego nawet przy niższych temperaturach wody chłodzącej w reaktorach rurowych umożliwiona jest dobra wymiana

ciepła między zawartością reaktora i wodą chłodzącą.

Wysokokrystaliczny wosk zawiera tylko 0,5% składników małowcząsteczkowych.

Różne rodzaje produktów od wosków miękkich, niskokrystalicznych do twardych wysokokrystalicznych, uzyskuje się tylko przez zmianę stężenia czynników przenoszących łańcuch i zmianę stężenia tlenu, przy niezmiennych warunkach reakcji takich jak ciśnienie, temperatura, czas trwania i stężenie inicjatorów, co umożliwia łatwe regulowanie procesu.

Przykład I. Do reaktora rurowego z płaszczem, o długości 300 m, średnicy wewnętrznej 30 mm, wprowadza się na godzinę 42 640 części wagowych mieszaniny gazowej składającej się z 81% objętościowych etylenu, 15% objętościowych wodoru i 4% objętościowych etanu, w temperaturze 100°C i pod ciśnieniem 1500 at. Dodaje się jako inicjator 600 części na milion tlenu w stosunku do całkowitej objętości wprowadzonej mieszaniny gazowej. Przez płaszcz reaktora rurowego przepompowuje się 60 m³/godzinę wody o temperaturze 200°C.

Wskutek zapoczątkowanej polimeryzacji temperatura wzrasta do 260°C na długości reaktora 200 m. Ciśnienie w reaktorze utrzymuje się na stałym poziomie za pomocą zaworu regulującego umieszczonego u wylotu reaktora. Mieszanina gazowa w sposób ciągły pod stałym ciśnieniem przechodzi do oddzielacza utrzymywanego pod ciśnieniem 250 at, a tworzący się wosk polietylenowy oddziela się od mieszaniny gazowej. Po ochłodzeniu do mieszaniny gazowej doprowadza się świeży etylen w ilości odpowiadającej ilości etylenu już przereagowanego na wosk. Dodawanie świeżego etylenu reguluje się przez utrzymywanie ciśnienia mieszaniny gazowej, przy którym następuje oddzielanie wosku to jest 250 at. Tlen dozuje się w sposób ciągły, zaś wodór i etan pozostają w obiegu w podanej procentowej ilości i uzupełnienie ich jest zbędne.

Otrzymany wosk polietylenowy przechodzi do oddzielacza niskociśnieniowego, skąd przez urządzenie wyciągowe do granulowania.

Otrzymuje się 3920 części wagowych twardego wosku odpowiadających wydajności teoretycznej 9,8%, którego twardość wynosi 325 kG/cm², gęstość 0,931 g/cm³, temperatura topnienia 113–115°C, zaś lepkość według Höpplera 125 cP w temperaturze 140°. Stopień krystaliczności wynosi 89%.

Otrzymany w ten sposób wosk, ze względu na jego twardość i krystaliczność stosuje się jako dodatek do pasty do podłóg i do farb drukarskich.

Przykład II. Do reaktora opisanego w przykładzie I, w temperaturze 80°C i pod ciśnieniem 2000 at wprowadza się na godzinę 43140 części wagowych mieszaniny gazowej składającej się z 72% objętościowych etylenu, 22% objętościowych wodoru, 2,5% objętościowych etanu i 3,5% objętościowych propanu. Za pomocą wysokociśnieniowej pompy dozującej doprowadza się do reaktora na godzinę mieszaninę inicjatora składającą się z roztworu 13 części wagowych nadtlenu

dwulauroilu (I) i 8 części wagowych nadtlenu dwu-III-rzęd.-butylu (II) w 525 częściach wagowych oleju parafinowego. Przez płaszcz reaktora przepompowuje się 75 m³/godzinę wody w temperaturze 185°C.

Wskutek zapoczątkowanej polimeryzacji temperatura wzrasta do 210°C na długości reaktora 160 m. Przy dalszym przebiegu polimeryzacji zapoczątkowanej przez inicjator (II) temperatura w całym reaktorze wzrasta do 270°C. Odprowadzanie mieszaniny reakcyjnej i oddzielanie wosku następuje tak jak opisano w przykładzie I. Następnie dodaje się świeży etylen i inicjator, a wodor, etan i propan pozostają w obiegu w podanej ilości procentowej. Utrzymuje się biały, kruchy, twardy wosk w ilości 5300 części wagowych na godzinę, co odpowiada 14% wydajności teoretycznej. Twardość wosku wynosi 420 kG/cm², gęstość 0,936 g/cm³, temperatura topnienia 119–123°C i lepkość według Höpplera 167 cP w temperaturze 147°C. Stopień krystaliczności wynosi 96%.

Otrzymany w ten sposób wosk ze względu na swą twardość, wysoką krystaliczność i wysoką temperaturę topnienia stosuje się szczególnie do wytwarzania odpornych na tarcie emulsji o wysokim połysku, jak również do wytwarzania odpornych na temperaturę środków przeciwkorozyjnych.

Przykład III. Do reaktora surowego opisanego w przykładzie I doprowadza się na godzinę 43700 części wagowych mieszaniny gazowej składającej się z 90% objętościowych etylenu, 5% objętościowych wodoru i 5% wagowych propanu, w temperaturze 120°C i pod ciśnieniem 1200 at za pomocą wysokociśnieniowej pompy dozującej doprowadza się do reaktora mieszaninę inicjatora, składającą się z roztworu 12 części wagowych nadbenzoesanu III-rzęd.-butylu (III) i 10 części wagowych nadtlenu dwu-III-rzęd.-butylu (II) w 550 częściach wagowych oleju parafinowego. Przez płaszcz reaktora przepompowuje się wodę o temperaturze 200°C w ilości 80 m³/godzinę. Polimeryzacja przebiega w dwóch fazach i temperatura w całym reaktorze wzrasta do 280°C. Odprowadzanie i oddzielanie mieszaniny reakcyjnej oraz dodawanie świeżego etylenu przeprowadza się jak w przykładzie I. Wosk odprowadza się przez urządzenie odbierające do zbiornika.

Otrzymuje się 5900 części wagowych na godzinę, co odpowiada 14% wydajności teoretycznej białego, pastowatego wosku o gęstości 0,922 g/cm³, temperaturze topnienia 62–65°C i lepkości według Höpplera 70 cP w temperaturze 140°C. Stopień krystaliczności wynosi 46%. Otrzymany w

ten sposób wosk, ze względu na białe zabarwienie, giętkość i niską lepkość, nadaje się jako rozcieńczalnik do parafin stosowanych zwłaszcza do środków konserwujących, do wyrobu świec i jako masa izolacyjna.

Przykład IV. Do reaktora rurowego opisanego w przykładzie I doprowadza się na godzinę 36750 części wagowych mieszaniny gazowej składającej się z 78% objętościowych etylenu, 12% objętościowych wodoru i 10% objętościowych etanu, w temperaturze 100°C i pod ciśnieniem 1750 at. Za pomocą wysokociśnieniowej pompy dozującej doprowadza się do reaktora mieszaninę inicjatora, składającą się z roztworu 13 części wagowych nadtlenu dwulauroilu (II) w 525 częściach oleju parafinowego. Przez płaszcz reaktora przepompowuje się na godzinę 75 m³ wody o temperaturze 185°C. W pierwszej fazie polimeryzacji temperatura wzrasta do 235°C na długości reaktora 170 m. Przez boczny przewód gazowy doprowadza się w temperaturze 80°C 9190 części wagowych tej samej mieszaniny gazowej z dodatkiem 220 części na milion wodoru. W drugiej fazie polimeryzacji temperatura wzrasta do 275°C. Odprowadzanie i oddzielanie mieszaniny reakcyjnej i dodawanie świeżego etylenu następuje według przykładu I. Po zgranulowaniu otrzymuje się 6750 części wagowych na godzinę co odpowiada 16,8% wydajności teoretycznej, białego wosku o twardości 260 kG/cm², gęstości 0,926 g/cm³, temperaturze topnienia 98–101°C i lepkości według Höpplera 110 cP w temperaturze 140°C. Stopień krystaliczności wynosi 83%.

Otrzymany w ten sposób wosk może być zastosowany w przemyśle włókienniczym jako środek do uszlachetniania tkanin oraz w przemyśle papierniczym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wosku polietylenowego przez polimeryzację etylenu w obecności tlenu i (albo) innych inicjatorów tworzących rodniki, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności 5–30% objętościowych wodoru i jednego lub kilku czynników przenoszących łańcuch użytych w ilości 0,5–12% objętościowych, korzystnie 4–10% objętościowych w stosunku do całkowitej objętości mieszaniny reakcyjnej, pod ciśnieniem powyżej 500 at, korzystnie 1200–3000 at w temperaturze 100–300°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik przenoszący łańcuch stosuje się węglowodory gazowe, takie jak etan lub propan.