

BIBLIOTEKA
2
Urzędu Patentowego
Włocławek 10.11.1969

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57920

84, 3/04

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.VIII.1965 (P 110 543)

Pierwszeństwo: 3.III.1965 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 25.VIII.1969

Kl. 39 ~~25.01~~

MKP C 08 f 3/04

UKD

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

Sposób wytwarzania wosku polietylenowego z polietylenu i mieszanych polimerów etylenowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wosku polietylenowego przez termiczny rozkład wielkocząsteczkowego, częściowo rozgałęzionego polietylenu i mieszanych polimerów etylenowych, przy czym przed lub w czasie rozkładu dodaje się do masy reakcyjnej inicjatora rodnikowego i/albo regulatora ciężaru cząsteczkowego.

Znane jest wytwarzanie małowiskotowych polimerów etylenowych przez bezpośrednią polimerizację etylenu z innymi alkenami w obecności przenośników łańcucha, jak propan, butan itp. albo z dodatkiem wodoru.

W ten sposób otrzymuje się przeważnie rozgałęzione miękkie polimery. Te produkty nie mogą być stosowane jako środki do polerowania i do wytwarzania emulsji samopołyskowej, past podłogowych, farb drukarskich i innych, ponieważ nie wykazują połysku i posiadają niewystarczającą twardość. Wady te nie mogą być usunięte nawet przez dodatek węglowodorów parafinowych.

Przez polimerizację etylenu w temperaturze 150—180°C i pod ciśnieniem 300 do 500 atmosfer w obecności 10 do 15% objętościowych wodoru i nadtlenu dwu-III rzęd. butylu jako katalizatora, a w danym przypadku w obecności benzenu może być wytworzony wosk polietylenowy o temperaturze topnienia 106—109°C, lepkości w temperaturze 120°C, 400 do 2000 cSt zawierający 60—65% części krystalicznych.

Tak otrzymane woski polietylenowe mogą być

2

stosowane jako środki do wytwarzania emulsji samopołyskowej, past podłogowych itp.

Nie udało się jednak w ten sposób otrzymać wosków o małym rozrzucie ciężaru cząsteczkowego, jakie potrzebne są zwłaszcza do wytwarzania specjalnych środków do polerowania, środków przeciwdzewalnych odpornych na temperaturę i wosków stosowanych do powlekania w przemyśle papierniczym.

Znane jest także wytwarzanie wosku polietylenowego przez termiczny rozkład wielkocząsteczkowego polietylenu.

Rozkład prowadzi się w kotłach próżniowych lub ciśnieniowych, przy czym produkt wyjściowy ogrzewa się w temperaturze powyżej 200°C w atmosferze gazu obojętnego.

Znane jest prowadzenie termicznego rozkładu wielkocząsteczkowego polietylenu w reaktorze rurowym w temperaturze od 100 do 300°C i pod ciśnieniem 140—420 atmosfer.

Rozkład termiczny polimeru według tych metod z powodu złego przewodnictwa cieplnego polietylenu i powstającego wosku jest albo niezupełny, albo występują przegrzania. Uniemożliwia to otrzymanie produktów o małym rozrzucie ciężaru cząsteczkowego.

Wad tych można uniknąć prowadząc rozkład termiczny w rozpuszczalniku. Przy stosowaniu niskowrzących rozpuszczalników, jak na przykład heksanu, na ogół należy prowadzić reakcję pod ciśnie-

niem. Prowadzenie reakcji pod ciśnieniem pociąga za sobą jednak podwyższenie nakładów technicznych. Można stosować wysokowrzące rozpuszczalniki, zwłaszcza ciekłe węglowodory parafinowe. Jednak ostateczne usunięcie ich z produktu jest trudne i nie jest możliwe bez większych nakładów.

Celem wynalazku jest uniknięcie tych wad przez opracowanie sposobu wytwarzania wosku polietylenowego przez termiczny rozkład wielkocząsteczkowego częściowo rozgałęzionego polietyleny i mieszaniny polimerów etylenowych w atmosferze gazu obojętnego.

Sposobem według wynalazku rozkład polimeru prowadzi się przez termiczną obróbkę wielkocząsteczkowego polietyleny i mieszanych polimerów etylenowych w stopionej masie małowcząsteczkowego polietyleny (wosku polietylenowego) w temperaturze 300 do 600°C, zwłaszcza od 360 do 420°C i w czasie od 30 sekund do 5 godzin.

Reakcję prowadzi się w zbiorniku z mieszadłem. W dolnej części zbiornik połączony jest z ogrzewaną węzownicą, przez którą przepuszcza się rozłożony polimer. Przed lub w czasie reakcji rozkładu dodaje się do masy reakcyjnej inicjatora rodnikowego i/lub regulatora ciężaru cząsteczkowego.

Badania wykazały, że rozkład termiczny zależy od temperatury i czasu prowadzenia reakcji. Przy zachowaniu stałej temperatury szybkość rozkładu polimeru jest stała. Możliwe jest więc prowadzenie rozkładu wielkocząsteczkowych polimerów w gorącej stopionej masie.

W mieszalniku ogrzewanym elektrycznie umieszcza się wosk polietylenowy i ogrzewa do temperatury, w której będzie prowadzony rozkład. Przeznaczone do rozkładu wielkocząsteczkowe polimery zgranulowane lub sproszkowane wprowadza się do intensywnie mieszanego stopionego wosku i natychmiast rozpuszcza. Szybkość rozkładu reguluje się przez regulowanie temperatury i czasu przebywania polimeru w mieszalniku i węzownicy.

Proces może być także przeprowadzany w taki sposób, że w temperaturze otoczenia przygotowuje się mieszaninę wielko- i małowcząsteczkowych polimerów, które stapia się i następnie ogrzewa do temperatury rozkładu.

Można także polimery przeznaczone do rozkładu wprowadzić do stopionych małowcząsteczkowych polimerów doprowadzonych do temperatury poniżej temperatury rozkładu i następnie obydwie składniki ogrzać do temperatury rozkładu.

Można też wielkocząsteczkowe polimery wprowadzić w stanie stopionym do stopionej masy małowcząsteczkowych polimerów ogrzanej do temperatury rozkładu albo po dodaniu wielkocząsteczkowych polimerów ogrzać do tej temperatury.

Rozkład może być prowadzony zarówno w sposób okresowy jak i ciągły. Powstające w czasie rozkładu produkty gazowe mogą być odprowadzane z mieszalnika. Dzięki możliwości dokładnego utrzymania temperatury i regulacji czasu przebywania polimeru w reaktorze otrzymuje się produkty o małym rozrzucie ciężaru cząsteczkowego tak, że nie

jest konieczne oczyszczanie lub oddzielanie produktów o niepożądanym ciężarze cząsteczkowym.

Według opisanego sposobu wosk polietylenowy można otrzymać także z mniej wartościowego polietyleny nie nadającego się do przetwórstwa znanymi metodami.

W poniższych przykładach wskaźnik płynięcia określono według metody ASTM nr D-1238-52 T, a lepkość według metody Höpplera.

Przykład I. W mieszalniku ogrzewanym elektrycznie o pojemności 1 m³ umieszcza się i ogrzewa do temperatury 365°C 500 kg wosku polietylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2200 posiadającego temperaturę topnienia od 95 do 102°C, twardość 310 kG/cm² i lepkość 100 cP w temperaturze 140°C.

Za pomocą ślimaka dozującego podaje się do mieszalnika w sposób ciągły 150 kg/godz. zgranulowanego polietyleny o wskaźniku płynięcia 2,5 g/10 min. (metoda ASTM). Rozkład prowadzi się w atmosferze azotu. W dolnej części zbiornika z mieszadłem znajduje się pięciometrowa węzownica o średnicy 50 mm. Przez węzownicę w sposób ciągły odprowadza się 150 kg wosku polietylenowego. Czas przebywania produktu w węzownicy wynosi 2 minuty. Powstające w czasie rozkładu lotne składniki odysa się ze zbiornika.

Otrzymany w ten sposób wosk polietylenowy jest bezbarwny, bezwonny, posiada temperaturę topnienia od 95 do 103°C, twardość 315 kG/cm², lepkość w temperaturze 140°C = 108 cP i może być stosowany do past podłogowych, farb drukarskich i w przemyśle włókienniczym.

Przykład II. W zbiorniku z mieszadłem opisanym w przykładzie I w atmosferze azotu stapia się i ogrzewa do temperatury 300°C 500 kg wosku w postaci polimeru etyleny i octanu winylu o ciężarze cząsteczkowym 3000, o temperaturze mięknięcia 110°C i lepkości 160 cP w temperaturze 140°C. Następnie do stopionego wosku dodaje się co godzinę podczas mieszania 175 kg mieszanego polimeru etyleny i octanu winylu o wskaźniku płynięcia 3 g/10 min. (metoda ASTM) i o zawartości 28% octanu winylu. Przez węzownicę odprowadza się w sposób ciągły 175 kg wosku w postaci polimeru etyleny i octanu winylu i po ostudzeniu granuluje. Czas przebywania produktu w węzownicy wynosi 115 sekund. Produkt wyróżnia się dużą przeźroczystością i wysoką elastycznością nawet w temperaturze -30°C, nieprzepuszczalnością pary wodnej i może być stosowany do nasycania kartonów i papierów.

Przykład III. W zbiorniku z mieszadłem opisanym w przykładzie I stapia się i ogrzewa do temperatury 350°C 500 kg wosku polietylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2500, temperaturze topnienia od 190°C do 117°C, twardości 465 kG/cm² i lepkości 145 cP w temperaturze 140°C.

Podczas mieszania dodaje się w sposób ciągły 100 kg/godz polietyleny o wskaźniku płynięcia 8,3 g/10 min. (metoda ASTM), do którego w temperaturze 150°C wprowadza się 0,5% nadtlenu dwukumu jako inicjatora. Przez węzownicę odprowadza się w sposób ciągły 100 kg/godz wosku polietylenowego i po ostudzeniu granuluje.

Otrzymuje się bezbarwny, bezwonny wosk poli-

etylenowy o twardym przełomie i o zawartości 97% części krystalicznych posiadający temperaturę topnienia od 113° do 117°C, lepkość 140 cP w temperaturze 140°C, twardość 455 kG/cm².

Produkt jest stosowany do wytwarzania emulsji samopołyskowej.

Przykład IV. W zbiorniku z mieszadłem opisanym w przykładzie I w atmosferze azotu stapia się i ogrzewa do temperatury 410°C 500 kg wosku polietylenowego o temperaturze topnienia od 65° do 73°C, lepkości 84 cP w temperaturze 140°C. Do tego stopu dodaje się w sposób ciągły 150 kg zgranulowanego polietyleno- 10 w o wskaźniku płynięcia 3 g/10 min. (metoda ASTM). Po upływie 2 minut przez węzownicę odprowadza się taką samą ilość wosku polietylenowego, a po ostudzeniu rozlewa do beczek.

Otrzymuje się w ten sposób produkt bezbarwny albo jasnożółty, nieco lepki o prawie takich samych właściwościach jak użyty wosk; może być stosowany jako dodatek do wosków odpornych na światło oraz jako środek antyadhezyjny w przemyśle gumowym i przy wytwarzaniu folii.

Przykład V. W zbiorniku z mieszadłem opisanym w przykładzie I, w atmosferze azotu stapia się i ogrzewa do temperatury 380°C 500 kg wosku stanowiącego mieszany polimer etylenu i tlenku węgla (zawierający 5% tlenku węgla) o ciężarze cząsteczkowym 2100, temperaturze topnienia od 95 do 105°C, twardości 290 kG/cm² i lepkości 100 cP w temperaturze 140°C. Następnie podczas mieszania dodaje się 80 kg/godz. polimeru etylenu i tlenku węgla o średnim ciężarze cząsteczkowym 20.000, zawierającego jako stabilizator 0,7% dwu-III-rzęd.- 25 butylo-p-krezolu. Przez węzownicę odprowadza się w sposób ciągły 80 kg/godz. bezbarwnego wosku z mieszanych polimerów o zawartości 94,5% części krystalicznych twardości 215 kG/cm², lepkości 115 cP w temperaturze 140°C i o temperaturze topnienia od 96 do 107°C.

Tak otrzymany wosk stosuje się przy wytwarzaniu past podłogowych oraz jako środek pomocniczy w przemyśle skórzanym.

Przykład VI. W zbiorniku z mieszadłem ogrzewanym elektrycznie o pojemności 1 m³ zgodnie z przykładem I stapia się w temperaturze 250°C 400 kg wosku polietylenowego. Reakcję prowadzi się w atmosferze argonu. Do stopionej masy wprowadzono podczas mieszania 350 kg zgranulowanego wysokociśnieniowego polietyleno- 50 w o wskaźniku płynięcia 2,3 g/10 min. (metoda ASTM), przy czym utrzymuje się temperaturę powyżej 230°C. Mieszaninę polimerów ogrzewa się do 380°C i w tej temperaturze utrzymuje się w ciągu 4 godzin. Podczas rozkładu wyraźnie daje się zauważyć spadek lepkości masy reakcyjnej. Na koniec płynny wosk odprowadza się z reaktora, studzi i rozdrabnia.

Otrzymany produkt posiada temperaturę topnienia od 90 do 97°C, twardość 240 kG/cm² i lepkość 95 cP w temperaturze 140°C; może być stosowany

jako syntetyczne parafiny i woski do kabli. Podczas wytwarzania kilku szarż celowe jest każdorazowe odprowadzanie tylko 350 kg wosku, a w pozostałym w zbiorniku wosku rozpuszcza się następną porcją polietyleno- 5 w.

Przykład VII. Do zbiornika opisanego w przykładzie VI wprowadza się w temperaturze pokojowej zgodnie z przykładem I i ogrzewa do temperatury 385°C 400 kg stałego wosku polietylenowego i 350 kg polietyleno- 10 w o wskaźniku płynięcia 8,3 g/10 min. (metoda ASTM).

Rozkład prowadzi się w temperaturze 385°C w atmosferze argonu przez 3,5 godziny.

Otrzymany wosk odprowadza się, studzi i rozdrabnia. Wosk ten ma takie same własności jak końcowy produkt z przykładu VI.

Przykład VIII. Rozkład prowadzi się jak w przykładzie VI. Zamiast zgranulowanego wielkocząsteczkowego polietyleno- 20 w do stopionego wosku o temperaturze 250°C dodaje się za pomocą wytłaczarki już stopiony polietylen o temperaturze 250°C. Czas prowadzenia rozkładu polietyleno- w w związku z wprowadzaniem już stopionego polimeru przeznaczonego do rozkładu może być krótszy, niż podano w przykładzie VI. Produkty końcowe mają takie same własności jak podano w przykładzie VI.

Przykład IX. W ogrzewanym elektrycznie zbiorniku z mieszadłem o pojemności 1 m³ zgodnie z przykładem I umieszcza się 500 kg wosku polietylenowego, stapia i ogrzewa do temperatury 365°C. W dolnej części zbiornika umocowana jest ogrzewana pięć metrów rura o średnicy 50 mm służąca do odprowadzania wosku. Stosownie do przykładu I do stopionej masy dodaje się 150 kg/godz. zgranulowanego polietyleno- 35 w o wskaźniku topnienia 8,3 g/100 min. (metoda ASTM). Przez rurę ogrzewaną do 365°C odprowadza się 150 kg/godz wosku polietylenowego. Czas przebywania polimeru w rurze wynosi 2 minuty.

Otrzymany wosk ma takie same właściwości jak końcowy produkt z przykładu I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wosków polietylenowych przez termiczny rozkład wielkocząsteczkowego, częściowo rozgałęzionego polietyleno- 45 w i mieszanych polimerów etylenowych w atmosferze gazu obojętnego, **znamienny tym**, że rozkład prowadzi się przez ogrzewanie polimeru rozproszonego w stopionej masie małowcząsteczkowego polietyleno- 50 w albo mieszanych polimerów etylenowych w temperaturze od 300 do 600°C, zwłaszcza w temperaturze od 360 do 420°C, przy czym prowadzenie reakcji wynosi od 30 sekund do 5 godzin.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed lub w czasie rozkładu dodaje się do masy reakcyjnej inicjatora rodnikowego i/albo regulatora ciężaru cząsteczkowego. 60