

77270

18478

737 ∞ 174

63.562/BE

A

K I V O N A T

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

Eljárás expandált poliolefin részecskék előállítására

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN, DE

A bejelentés napja: 1995. 08. 11.

Elsőbbsége: 1994. 08. 23. (P 44 29 844.7), DE

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP95/03190

A nemzetközi közzététel száma: WO 96/06129

A találmány tárgya eljárás habosított poliolefin részecskék előállítására poliolefin részecskék illó hajtóanyagokkal végzett impregnálása útján, melyre jellemző, hogy a poliolefin részecskéket örvényágban fluidizálják és eközben gázalakú hajtóanyaggal impregnálják.

S.B.G. & K.
Nemzetközi
Szabadalmi Iroda
H-1062 Budapest, Andrásy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323

10470

P97 01721

63.562/BE

A

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

Eljárás expandált poliolefin részecskék előállítására

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN, DE

Feltalálók:

SCHWEINZER Jürgen,	FRANKENTHAL,	DE
FISCHER Joachim,	GROßKARLBACH,	DE
DE GRAVE Isidoor,	WACHENHEIM,	DE
KÖGEL Wolfram,	MANNHEIM,	DE

A bejelentés napja: 1995. 08.11.

Elsőbbsége: 1994.08.23., P 44 29 844.7, DE

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP95/03190

A nemzetközi közzététel száma: WO 96/06129

A találmány tárgya eljárás habosított poliolefin részecskék előállítására a poliolefin részecskék illékony hajtóanyagokkal végzett impregnálása útján.

A habosított poliolefin részecskéket a gyakorlatban kétféle eljárással állítják elő.

Az extrúziós eljárás során a poliolefint megolvasztják és az olvadékot egy illékony hajtóanyaggal keverik össze. Az extrúderből történő kisajtolás után a habosított poliolefint granulálják.

Az impregnáló eljárás során (lásd az A-53 333 számú európai szabadalmi leírást) a nem térhálósított poliolefin részecskéket vízben szuszpendálják és nyomás alatt egy, a poliolefin lágyuláspont-tartományába eső hőmérsékleten illékony hajtóanyaggal impregnálják. Ezután a nyomást megszüntetik, aminek következtében a poliolefin részecskék felhabosodnak.

Megkísérelték már az impregnálás gázfázisban történő kivitelezését is (lásd a B-1 285 722 számú német szabadalmi leírást). Itt azonban a poliolefin részecskéket a felületükön térhálósítani kell, hogy azok az alkalmazott hőmérsékleten ne zsugorodjanak össze. Ennek természetesen az a hátránya, hogy a későbbi feldolgozás során meg van nehezítve a habosított részecskék formatestekké történő összehegedése is. Ezenkívül a

felületi térhálósításhoz egy külön eljárási lépésre van szükség.

A találmányi feladat tehát az volt, hogy illékony hajtóanyagokkal végzett impregnálással oly módon állítsunk elő habosított poliolefin részecskéket, hogy elkerülhető legyen az igen energiaigényes extrúziós technika és a polimer részecskék vízben történő szuszpendálása (ami szintén energiaigényes és szennyvíz problémákkal is együtt jár), amivel a szemcsék felületének térhálósítása is kiküszöbölhető.

Azt találtuk, hogy ez a feladat oly módon oldható meg, hogy a poliolefin részecskéket örvényágban impregnáljuk gázalakú hajtóanyaggal.

Az A-33 17 557 számú német szabadalmi leírásban eljárást írnak le habosítható poliolefin részecskék előállítására. Ennél úgy járnak el, hogy az örvényágban tartott (fluidizált állapotú) poliolefin részecskéket egy hajtóanyaggal gázfázisban impregnálják. A fluidizált állapotot forgó edénnyel vagy keverők alkalmazásával érik el. Nem említik az örvényágas fluidizálást. Az előnyös poliolefinek polietilénre ojtott sztírol kopolimerek. Az ilyen, nagyobb mennyiségű polisztirol láncot tartalmazó polimerek abban a helyzetben vannak, hogy hosszabb ideig képesek illékony hajtóanyagokat abszorbeálva tartani. Ez az eset azonban nem áll fenn a szokásos etilén és propilén polimerizátumoknál, úgyhogy ezekkel habosítható poliolefin részecskék nem állíthatók elő.

Az örvényágyas technika a kémiai eljárástechnikában gyakran alkalmazott eljárás ugyan, de az nem volt várható, hogy a poliolefin részecskéknek a lágyuláspont-tartományban történő impregnálása problémamentesen és összeragadások nélkül megoldható. Az eddigi impregnáló eljárásokkal ellentétben elkerülhetők a reaktorba történő alkatrészbeépítések.

A poliolefinek a találmány értelmében olyan kristályos olefin polimerek, melyek Röntgen kristályossága 25°C-on több, mint 25 %. Az eljárás céljára alkalmasak a kissűrűségű (LDPE), közepes sűrűségű (MDPE) és nagysűrűségű (HDPE) polietilének, a polipropilének, valamint az olyan etilén- és propilén kopolimerek, amelyek legalább 50 mól% etilén- és/vagy propilénegységet tartalmaznak. Alkalmas komonomerek például a 12-ig terjedő szénatomszámú α -olefinek, mint a propilén, butén, pentén, hexén, oktén, továbbá vinil-észterek, mint a vinil-acetát, az akrilsav, metakrilsav, maleinsav vagy fumársav 1-8 szénatomos alkoholokkal képezett észterei, valamint az ionomerek. Az olefin polimerek (DIN 53 735 szerint 230°C-on, 2,16 kp nyomáson mért) MFI olvadási indexe 0,1 és 20 között, előnyösen 0,5 és 15 között van, kristályos olvadáspontja 95°C és 170°C között. Különböző olefin polimerek keverékei is használhatók.

Előnyös módon propilén 0,5-15 tömeg% etilénnel vagy 4-8 szénatomos α -olefinnel képezett kopolimerjeit vagy etilén 3-18 tömeg% 4-8 szénatomos α -olefinnel képezett kopolimerjeit használjuk.

Különösen előnyös polimerek az 1-6 tömeg% etilénből és 94-99 tömeg% propilénből álló kopolimerek.

A poliolefin részecskék szemcsemérete tág határok, 0,1 és 6 mm között változhat, előnyös a 0,5-4 mm-es szemcseméret. A részecskék lehetnek granulátum-, dara- vagy poralakúak.

Alkalmas hajtóanyagok alapvetően mindazok a szerves és szervetlen anyagok, amelyek a választott hőmérsékleten gázalakúak, például a szénhidrogének, a fluorozott és klórozott szénhidrogének, valamint a szén-dioxid, a nitrogén és a nemesgázok. Használhatók e gázok keverékei is. Előnyös hajtóanyagok a propán, bután, pentán, hexán és a szén-dioxid. A különösen előnyös módon használt bután esetében a gyakorlatban gyakran kismennyiségű nitrogén is jelen van abban az esetben, ha az impregnálás megkezdése előtt a reaktort inert nitrogéngázzal öblítettük. Egy további előnyös hajtóanyag az ammónia, ami szintén nitrogénnel képezett keveréke alakjában használható.

A rajz az előnyös impregnáló reaktor egy vázlatát ábrázolja. (1)-gyel jelöltük a hőszigetelt, illetve fűthető köpennyel ellátott henger alakú örvényágyas reaktort, (2)-vel a gázeloszlató feneket, amelyre a (6) betöltőnyíláson át egy (3) szórt poliolefin részecske réteget töltünk. A (4) cirkuláltatott gáz kompresszorán át a hajtóanyagot nyílirányban keringetjük. Az (5) hőcserélő segítségével állítjuk be és tartjuk fenn az üzemhőmérsékletet. Az impregnálás befejezése után a nyomást a (7) szelepen át engedjük le, aminek hatására a hajtóanyag tartalmú poliolefin részecskék habosodnak. Az örvény-

ágyas eljárás alapjait például Daizo Kunii és Octave Levenspiel, „Fluidization Energieering” című monográfiája, 2. kiadás, Butterworth kiad., 1991 írja le.

A hőmérsékletet a poliolefin olvadáspontja közelében, előnyösen 50°C-tól 30°C-ig terjedő értéken a poliolefin DSC-módszerrel meghatározott kristályos olvadáspontja felett tartjuk. A kristályos (krisztallit) olvadáspont a DSC-görbe azon maximuma, amelyet differenciál kaloriméterrel határozunk meg oly módon, hogy a poliolefin granulátum 3-6 mg-ját 220°C-ra melegítjük 20°C/perc felfűtési sebességgel. A tapasztalat szerint a szénhidrogének csökkentik a poliolefinek kristályos olvadáspontját, úgyhogy itt egy alacsony impregnálási hőmérséklettartomány választható meg. Butánt, és 3 tömeg% etilént tartalmazó propilén kopolimer esetében az előnyös hőfoktartomány 100-145°C.

A nyomásnak az impregnálás során a hajtóanyag üzemhőmérsékleten mért telítettségi nyomása legalább 25 %-ának, különösen legalább 40 %-ának kell lennie. A bután esetében az optimális nyomás 10-30 bar.

A hajtóanyag cirkuláltatási gázsebességét az

$$U-UMF = 0,05 - 1,5 \text{ m.sec}^{-1}$$

összefüggés adja meg, ahol

U az örvényágyas reaktor szórt polimerágy feletti, szabad keresztmetszetre számított gázsebesség üres csőben. UMF a részecskék minimális fluidizálási sebessége a mindenkori üzemi körülmények között. A minimális fluidizálási sebesség kísérle-

ti meghatározására szolgáló mérési előíratot, valamint kiszámítási egyenletét a nevezett „Fluidization Engineering” című monográfia 3. fejezete adja meg. Bután, és 1 mm-es részecske-nagyság esetében az előnyös üres csőbeli sebesség 0,15 és 0,8 m.sec⁻¹ között van.

Az impregnálási művelet időtartama tág határok között, 10 perc és 2 óra, előnyösen 20 perc és 90 perc között változik. Ez azzal rövidíthető le, hogy a reaktort és/vagy a poliolefin részecskéket az örvényágyba történő betöltés előtt előmelegítjük.

A találmány szerinti eljárással 10-250 g/l, előnyösen 15-150 g/l szórt sűrűségű habosított poliolefin részecskéket kapunk. Az impregnálási hőmérséklet, az impregnálási nyomás, az impregnálási idő és az ellennyomás változtatásával a szórási sűrűség a lefúvatásnál (a nyomás lecsökkentésénél) célirányosan beállítható.

A poliolefin részecskék ismert módszerekkel dolgozhatók fel olyan habosított formatestekké, amelyeket a gépjármű gyártásnál a csomagolástechnikában és a sport- valamint szabadidő-cikkek előállításánál használnak fel.

A példában említett rész- és százalékadatok tömegrészt és tömeg%-ot jelentenek.

Példa

Beépített alkatrészeket nem tartalmazó, körülbelül 6 literes reaktortérfogatú örvényágyban egy 2,8 % etilént tartalma-

zó, és 1 mm részecskeátmérőjű statisztikus propilén kopolimert inert gázatmoszférában, a cirkuláltatott gázárammal végzett egyidejű fluidizálás mellett 80°C-ra melegítettünk. Erről a hőmérsékletről kiindulva 15 percen belül folyamatosan 12 rész technikai butánt adagoltunk a recirkuláltatott gázba. Az adagolás végén a gázhőmérséklet 110°C volt és a nyomás a berendezésben 15,5 bar (abszolút nyomás). Az U gázsebesség a reakció folyamán 0,7-ről 0,4 m.sec⁻¹-re csökkent; az UMF értéke a nevezett körülmények között 0,11 m.sec⁻¹ volt. Ezután a cirkuláltatott gázt 10 percen belül 128,5°C-ra melegítettük és a reaktor tartalmát egy ürítőszelepen keresztül hirtelen egy ürítőtartályba ürítettük. A képződött habosított részecskék szórósűrűsége 60 g/l volt.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás habosított poliolefin részecskék előállítására poliolefin részecskék illó hajtóanyagokkal végzett impregnálása útján, azzal j e l l e m e z v e, hogy a poliolefin részecskéket örvényágban fluidizáljuk és eközben gázalakú hajtóanyaggal impregnáljuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy 0,1-6 mm részecskeméretű poliolefin részecskéket használunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az impregnálást olyan hőmérsékleten végezzük, amely legfeljebb 50°C-kal alacsonyabbb és legfeljebb 30°C-kal magasabb, mint a poliolefin krisztallit olvadáspontja.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az impregnálást olyan nyomáson végezzük, amely a hajtóanyag üzemhőmérsékleten mért telítettségi gőznyomásának legalább 25 %-a.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy olyan poliolefint használunk, amely a propilén 0,5-15 tömeg% etilénnel és/vagy 4-8 szénatomos α -olefinnel képezett kopolimerje vagy etilénnek 3-18 tömeg% 3-10 szénatomos α -

-olefinnel képezett kopolimerje.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy hajtóanyagként propánt, valamilyen butánt, valamilyen pentánt, valamilyen hexánt vagy szén-dioxidot használunk vagy ezek keverékét.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy hajtóanyagként ammóniát vagy ammónia-nitrogén keveréket használunk.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hajtóanyagot

$$U-UMF = 0,02-1,5 \text{ m.sec}^{-1}$$

U sebességgel vezetjük be a rendszerbe, ahol UMF a polimer részecskék minimális fluidizációsebessége a mindenkori üzemi körülmények között.

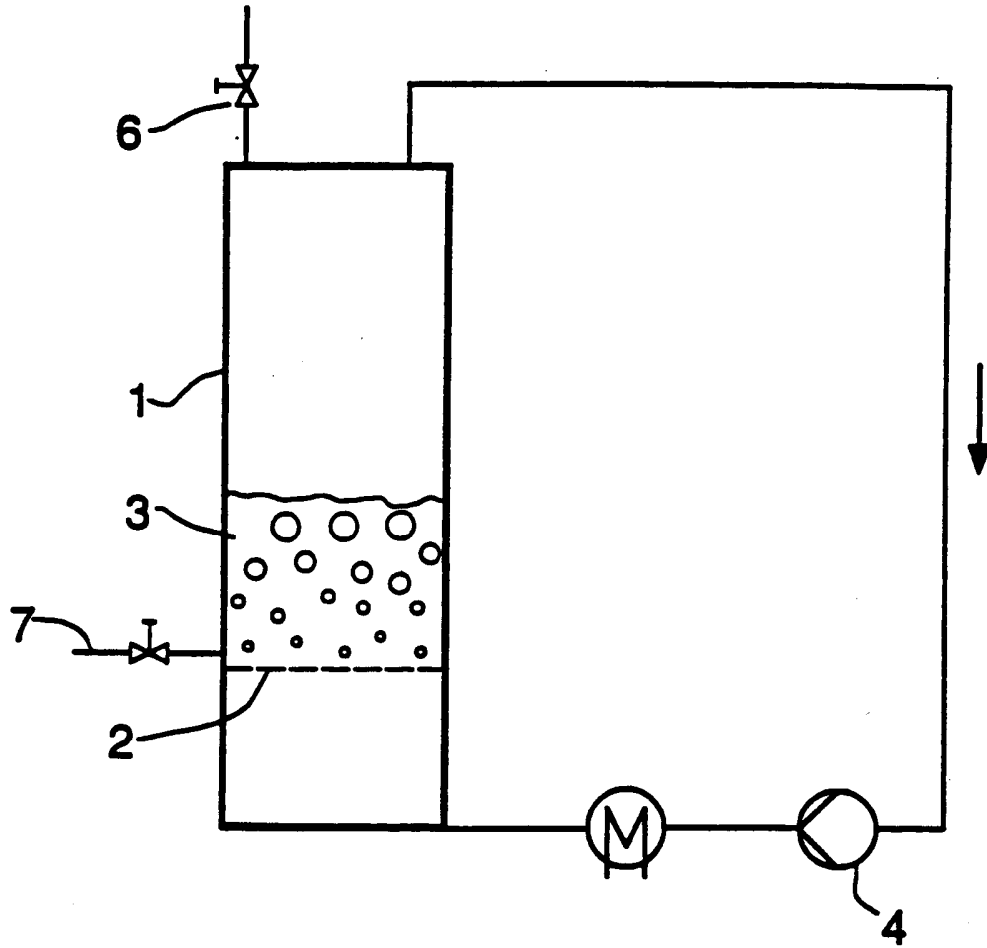
9. Az 1. igénypont szerinti eljárással előállított habosított poliolefin részecskék alkalmazása habosított formatestek előállítására.

A meghatalmazott

Beliczay László
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Nemzetközi
Szabadalmi Iroda
H-1062 Budapest, Alkotmány út 13.
Telefon: 34-2148 Szám: 124-1111

1/1

P 57 00 17 21



1. ábra