

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234599**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417117**

(22) Data zgłoszenia: **06.05.2016**

(51) Int. Cl.

C08J 9/228 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08K 13/06 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania polietylenowej pianki chemicznie sieciowanej

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

20.11.2017 BUP 24/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.03.2020 WUP 03/20

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA
ŁUKASIEWICZ-INSTYTUT INŻYNIERII
MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH
I BARWNIKÓW, Toruń, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ANDRZEJ STASIEK, Toruń, PL
ANETA RASZKOWSKA-KACZOR, Toruń, PL
JOANNA LENŻA, Knurów, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jan Michalak

PL 234599 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polietylenowej pianki chemicznie sieciowanej.

Pianki chemicznie sieciowane z uwagi na swoje znakomite właściwości termoizolacyjne, niską gęstość, niskie przewodnictwo cieplne, wysoką dźwiękochłonność, odporność chemiczną itp. znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Są one szeroko stosowane w budownictwie, motoryzacji jako izolacja akustyczna. W turystyce i sporcie wykorzystywane są do produkcji materacy gimnastycznych, plecaków, a także osłon na różne części ciała. Innym obszarem zastosowań pianek chemicznie sieciowanych jest przemysł opakowaniowy (opakowania ochronne na zapalniczki, zegarki, pióra, pokrywy ochronne domowych urządzeń elektrycznych), a także produkcja wyrobów unoszących się na wodzie (zabawki, kapoki ratunkowe).

Z opisu patentowego PL 195392 znana jest przedmieszka polioliowa do wytwarzania ekologicznej sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności charakteryzująca się tym, że zawiera 34–79 części wagowych mieszanych polieteroli, 15–30 części wagowych dibromobutendiolu jako antypirenu reaktywnego, 5–35 części wagowych 2-(2-hydroksyetoxy)etylo-2-hydroksypropylo-3,4,5,6-tetrabromoflanu jako antypirenu reaktywnego, 10–20 części wagowych ekologicznego czynnika spieniającego – frakcji pentanowej (n-pentan/izopentan 25 : 75) i wody oraz 5–30 części wagowych addytywnego antypirenu tri(2-chloropropylo)fosforanu, ewentualnie N,N-dimetylocykloheksyloaminę jako katalizator i środek powierzchniowo czynny – kopolimer krzemoorganiczno poliesterowy.

Także znana z opisu patentowego PL 198605 jest ekologiczna sztywna pianka poliuretanowa o zmniejszonej palności, będąca produktem reakcji przedmieszki polioliowej w ilości 24–90 części wagowych, katalizatora przyspieszającego proces spieniania w ilości 1,0–2,5 części wagowych w stosunku do przedmieszki polioliowej, 1,5–4,0 części wagowych środka powierzchniowo czynnego, 10–30 części wagowych czynnika spieniającego, antypirenów zawierających brom i fosfor oraz czynnika izocyjanianowego, znamionna tym, że jako antypireny stosuje się układ dwóch antypirenów zawierających w swojej strukturze elementy niepalniące takie jak brom i fosfor w ilościach od 5 do 40% wagowych elementów niepalniących w stosunku do całej ilości przedmieszki polioliowej, przy czym wzajemne ich użycie wynosi w przedziale brom – od 2,5% do 20% i fosfor od 2,5% do 20% wagowo w stosunku do całej przedmieszki polioliowej, przy czym zawartość elementów odpowiedzialnych za obniżanie palności wynosi co najmniej 40% wagowo w strukturze antypirenu, a czynnik izocyjanianowy stosuje się w ilości odpowiadającej wartości indeksu IC od 2 do 3, a ponadto mieszanina reakcyjna zawiera katalizator trimeryzacji w ilości 3,0–5,0 części wagowych w stosunku do obliczonego nadmiaru czynnika izocyjanianowego.

Opis patentowy PL 218718 ujawnia sposób wytwarzania ekologicznej sztywnej pianki poliuretanowej, będącej produktem reakcji czynnika izocyjanianowego oraz przedmieszki polioliowej, charakteryzuje się według wynalazku tym, że stosuje się czynnik izocyjanianowy w postaci polimerycznego 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu lub 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu lub izomerów 2,4- i 2,6-diizocyjanianu toluilenu lub diizocyjanianu heksametylenu w ilości od 5 do 80 części wagowych mieszaniny reakcyjnej. Przedmieszkę polioliową stosuje się w ilości od 20 do 95 części wagowych mieszaniny reakcyjnej, przy czym przedmieszka polioliowa zawiera od 10 do 90 części wagowych polieteroli, od 10 do 90 części wagowych poligliceryn, od 1 do 6 części wagowych środka powierzchniowo czynnego, korzystnie oleju silikonowego, od 1 do 4 części wagowych mieszaniny katalizatorów zawierającej 33% roztwór octanu potasu w glikolu etylenowym, 1,3,5-tris(3-dimetyloaminopropylo)heksahydro-s-triazyn lub z 2-[2-(dimetyloamino)etoksyl]etanol oraz od 1 do 20 części wagowych ekologicznego czynnika spieniającego. Jako środek zmniejszający palność, czyli niepalniacz, stosuje się nanonapełniacz, korzystnie na bazie montmorylonitu, korzystnie w układzie z antypirenem w postaci fosforanu trietylenu lub grafitu ekspandowanego lub poliestru fosforowego w ilości od 1 do 40 części wagowych, zaś czynnik izocyjanianowy stosuje się w ilości odpowiadającej wartości indeksu IC od 1,5 do 2,5. Korzystnie stosuje się niepalniacz zawierający od 1 do 20 części wagowych nanonapełniacza i od 1 do 39 części wagowych antypirenu. Korzystnie jako nanonapełniacz stosuje się montmorylonit naturalny lub modyfikowany czwartorzędową solą amoniową lub czwartorzędową solą amoniową zawierającą hydroksylowe grupy funkcyjne lub jonami sodowymi, lub ich syntetyczne odmiany. Korzystnie stosuje się poligliceryny o liczbie hydroksylowej w przedziale od 100 do 500 mg KOH/g. Korzystnie stosuje się poligliceryny, będące produktem reakcji polimeryzacji przy udziale katalizatorów wodorotlenku sodu lub wodorotlenku potasu, a także glinokrzemianów, o liczbie hydroksylowej 290 mg KOH/g i masie cząsteczkowej od 500 do 700 g/mol oraz gęstości wynoszącej 1,0791 g/cm³ w temperaturze 25°C. Również korzystnie stosuje się poligliceryny, będące produktem reakcji polimeryzacji przy udziale katalizatorów wodorotlenku sodu lub wodorotlenku potasu,

a także glinokrzemianów, o liczbie hydroksylowej 190 mg KOH/g i masie cząsteczkowej od 1000 do 1100 g/mol oraz gęstości wynoszącej 1,0387 g/cm³ w temperaturze 25°C. Korzystnie jako ekologiczny czynnik spieniający stosuje się frakcję pentanową, korzystnie n-pentan z wodą.

Sposób wytwarzania polietylenowej pianki chemicznie sieciowanej według wynalazku polega na tym, że w temperaturze otoczenia miesza się w postaci proszku polietylen (PE) o gęstości 0,922 g/cm³ i wskaźniku szybkości płynięcia (190°C/2,16 kg) 0,31 g/10 min w ilości 80–85% masowych; nadtlenuk dikumylu w ilości 0,5–1% masowych; środek porotwórczy egzotermiczny, korzystnie azodikarbonamid w ilości do 8–12% masowych; przeciwutleniacz, korzystnie ester dialkylowy kwasu tiodipropionowego o gęstości nasypowej 400–450 g/l w ilości 0,1–0,5% masowych; bezhalogenowy środek ograniczający palność oparty na związkach fosforoorganicznych o wielkość cząstek do 15 µm, gęstości nasypowej 400 g/dm³, zawartość azotu 37% i fosforu 14% w ilości 0,8–1,2% masowych oraz glinokrzemian warstwowy modyfikowany organicznie o gęstości 450 kg/m³, wielkości cząsteczek D₅₀ – mediana < 10 µm, zawartości wilgoci < 3% w ilości do 2–6% masowych, po czym tak otrzymaną mieszaninę wprowadza się korzystnie do wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej i uplastycznia się w temperaturze 100–120°C przy szybkości obrotowej ślimaków – 120 obr/min i po homogenizacji mieszaniny przy zastosowaniu głowicy wielootworowej wytłacza się żyłki – pręciki, które następnie chłodzi się nadmuchem powietrza, a w dalszej kolejności granuluje się, po czym tak otrzymany granulát wprowadza się do wytłaczarki jednoślimakowej w temperaturze 100–125°C, przy szybkości obrotowej ślimaka – 75 obr/min i przy użyciu głowicy szczelinowej wytłacza się folię płaską, którą sieciuje się w temperaturze 150–170°C w czasie 3–8 minut, po czym usieciowaną folię poddaje się procesowi porowania w temperaturze 222–234°C w oleju metylosilikonowym o lepkości 10⁻⁴ m²/s i o gęstości 0,975 g/cm³ w czasie 1–3 min, przy czym tak wytworzona tym sposobem polietylenowa pianka chemicznie sieciowana ma gęstości 0,20–0,31 g/cm³.

Przedmiot wynalazku objaśniają bliżej poniższe przykłady, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład 1

Wytwarzanie polietylenowej pianki chemicznie sieciowanej przeprowadzono w następujący sposób: do mieszalnika wprowadzono w postaci proszku polietylen o niskiej gęstości (LDPE) o gęstości 0,922 g/cm³ i wskaźniku szybkości płynięcia (190°C/2,16 kg) 0,31 g/10 min w ilości 84,9% masowych; nadtlenuk dikumylu w ilości do 0,9% masowych; środek porotwórczy egzotermiczny – azodikarbonamid w ilości 10% masowych; przeciwutleniacz – ester dialkylowy kwasu tiodipropionowego o gęstości nasypowej 400–450 g/l w ilości 0,2% masowych; bezhalogenowy środek ograniczający palność oparty na związku fosforoorganicznym o wielkość cząstek ~12 µm, gęstości nasypowej 400 g/dm³, zawartość azotu 37% i fosforu 14% w ilości do 1,0% masowych i glinokrzemian warstwowy modyfikowany organicznie o gęstości 450 kg/m³, wielkości cząsteczek D₅₀ – mediana ~8 µm, zawartości wilgoci 2% w ilości 3% masowych, które to komponenty mieszano z prędkością obrotową 75 obr/min w czasie 5 minut. Tak otrzymaną mieszaninę wprowadzono do wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej o średnicy ślimaków 20 mm i długości ślimaków 40D zaopatrzonych w jedną strefę wstępnego uplastyczniania o dwóch segmentach oraz w trzy strefy mieszające, z których każda kolejno posiada trzy, dwa i dwa segmenty mieszające, w której to wytłaczarce w temperaturze 100–120°C poszczególnych stref i głowicy przy szybkości obrotowej ślimaków – 120 obr/min zapewniając żądane uplastycznienie mieszaniny, z której przy zastosowaniu głowicy czteroottworowej wytłoczono żyłki – pręciki, które na stanowisku chłodzącym schłodzono nadmuchem powietrza, po czym wprowadzono je do granulatora uzyskując granulát. Tak otrzymany granulát wprowadzono do wytłaczarki jednoślimakowej o długości ślimaka 25D przy szybkości obrotowej ślimaka – 75 obr/min w temperaturze 100–125°C, i po homogenizacji granulátu przy użyciu głowicy szczelinowej wytłoczono folię płaską, którą wylano na górny walec chłodzonego wodą trójwalcowego układu gładzącego o średnicy walców 110 mm. Proces sieciowania folii płaskiej prowadzono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 165°C przez okres 4 minut. Usieciowaną folię płaską przemieszczono do bezciśnieniowego urządzenia grzewczego i poddano procesowi porowania w gorącym oleju metylosilikonowym w temperaturze 228(±6)°C o lepkości 10⁻⁴ m²/s (100 cS) i o gęstości 0,975 g/cm³ w czasie 1,5 min.

Tak wytworzona polietylenowa pianka chemicznie sieciowana ma gęstość pozorną całkowitą 0,20 g/cm³.

Przykład 2

Wytwarzanie polietylenowej pianki chemicznie sieciowanej przeprowadzono w następujący sposób: do mieszalnika wprowadzono w postaci proszku polietylen o niskiej gęstości (LDPE) o gęstości 0,922 g/cm³ i wskaźniku szybkości płynięcia (190°C/2,16 kg) 0,31 g/10 min w ilości 82,9% masowych;

nadtlenek dikumylu w ilości do 0,9% masowych; środek porotwórczy egzotermiczny – azodikarbonamid w ilości 10% masowych; przeciwutleniacz – ester dialkylowy kwasu tiodipropionowego o gęstości nasypowej 400–450 g/l w ilości 0,2% masowych; bezhalogenowy środek ograniczający palność oparty na związku fosforoorganicznym o wielkość cząstek $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$, gęstości nasypowej 400 g/dm³, zawartość azotu 37% i fosforu 14% w ilości do 1,0% masowych i glinokrzemian warstwowy modyfikowany organicznie o gęstości 450 kg/m³, wielkości cząsteczek D₅₀ – mediana $\sim 6\text{ }\mu\text{m}$, zawartości wilgoci 2% w ilości 5% masowych, które to komponenty mieszano z prędkością obrotową 75 obr/min w czasie 5 minut. Tak otrzymaną mieszaninę wprowadzono do wylączarki dwuślimakowej współbieżnej o średnicy ślimaków 20 mm i długości ślimaków 40D zaopatrzonych w jedną strefę wstępnego uplastyczniania o dwóch segmentach oraz w trzy strefy mieszające, z których każda kolejno posiada trzy, dwa i dwa segmenty mieszające, w której to wylączarce w temperaturze 100–120°C poszczególnych stref i głowicy przy szybkości obrotowej ślimaków – 120 obr/min zapewniając żądane uplastycznienie mieszaniny, z której przy zastosowaniu głowicy trzyotworowej wytłoczono żyłki – pręciki, które na stanowisku chłodzącym schłodzono nadmuchem powietrza, po czym wprowadzono do granulatora uzyskując granulaty. Tak otrzymany granulaty wprowadzono do wylączarki jednoślimakowej o długości ślimaka 25D przy szybkości obrotowej ślimaka – 75 obr/min w temperaturze 100–125°C i po homogenizacji granulatu przy użyciu głowicy szczelinowej wytłoczono folię płaską, którą wylewa się na górny walec chłodzonego wodą trójwalcowego układu gładzącego o średnicy walców 110 mm. Proces sieciowania folii płaskiej prowadzono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 155°C w czasie 5 minut. Usieciowaną folię płaską przemieszczono do bezciśnieniowego urządzenia grzewczego poddano procesowi porowania w gorącym oleju metylosilikonowym o temperaturze 227(±3)°C o lepkości 10⁻⁴ m²/s (100 cS) i o gęstości 0,975 g/cm³ w czasie 1,5 minut.

Tak wytworzona polietylenowa pianka chemicznie sieciowana ma gęstość pozorną całkowitą 0,31 g/cm³.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania polietylenowej pianki chemicznie sieciowanej, **znamienny tym**, że w temperaturze otoczenia miesza się w postaci proszku polietylen (PE) o gęstości 0,922 g/cm³ i wskaźniku szybkości płynięcia (190°C/2,16 kg) 0,31 g/10 min w ilości 80–85% masowych; nadtlenek dikumylu w ilości 0,5–1% masowych; środek porotwórczy egzotermiczny, korzystnie azodikarbonamid w ilości do 8–12% masowych; przeciwutleniacz, korzystnie ester dialkylowy kwasu tiodipropionowego o gęstości nasypowej 400–450 g/l w ilości 0,1–0,5% masowych; bezhalogenowy środek ograniczający palność oparty na związkach fosforoorganicznych o wielkość cząstek 10 μm , gęstości nasypowej 400 g/dm³, zawartość azotu 37% i fosforu 14% w ilości 0,8–1,2% masowych oraz glinokrzemian warstwowy modyfikowany organicznie o gęstości 450 kg/m³, wielkości cząsteczek D₅₀ – mediana < 10 μm , zawartości wilgoci < 3% w ilości do 2–6% masowych, po czym tak otrzymaną mieszaninę wprowadza się korzystnie do wylączarki dwuślimakowej współbieżnej i uplastycznia się w temperaturze 100–120°C przy szybkości obrotowej ślimaków – 120 obr/min i po homogenizacji mieszaniny przy zastosowaniu głowicy wielootworowej wytłacza się żyłki – pręciki, które następnie chłodzi się nadmuchem powietrza, a w dalszej kolejności granuluje się, po czym tak otrzymany granulaty wprowadza się do wylączarki jednoślimakowej w temperaturze 100–125°C, przy szybkości obrotowej ślimaka – 75 obr/min i przy użyciu głowicy szczelinowej wytłacza się folię płaską, którą sieciuje się w temperaturze 150–170°C w czasie 3–8 minut, po czym usieciowaną folię poddaje się procesowi porowania w temperaturze 222–234°C w oleju metylosilikonowym o lepkości 10⁻⁴ m²/s i o gęstości 0,975 g/cm³ w czasie 1–3 min, przy czym tak wytworzona tym sposobem polietylenowa pianka chemicznie sieciowana ma gęstości 0,20–0,31 g/cm³.