

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY 69073

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

Zgłoszono: 21.X.1968 (P. 129 639)

Pierwszeństwo: 20.X.1967 Niemiecka  
Republika  
Federalna

Opublikowano: 5.III.1974

Kl. 39b<sup>5</sup>,20/10

MKP C08g 20/10

CZYTELNIA

Urząd Patentowy  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Walter Damsky, Heinrich Gilch, Hermann Schnell

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen  
(Niemiecka Republika Federalna)

## Sposób ciągłego wytwarzania jednorodnego poliamidu piankowego i urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób i urządzenie do wytwarzania jednorodnego drobnoporowatego poliamidu piankowego przez spienienie laktamów w czasie polimeryzacji.

Znany jest sposób otrzymywania polamidów piankowych polegający na wdmuchiowaniu gazu obojętnego w czasie aktywowanej jonowej polimeryzacji laktamów lub dodaniu do mieszaniny reakcyjnej substancji wydzielających gazy, np. azydów lub substancji odparowujących w temperaturze reakcji. Wadą tego sposobu jest jego zła powtarzalność oraz gruboporowatość i niejednorodność otrzymywanych pianek.

Wiadomo również, że nadmiar izocyjanianu ponad ilość stosowaną przy wytwarzaniu dużych kształtek działa jednocześnie jako środek porotwórczy i jako aktywator w obecności określonych katalizatorów, np. mrówczanu sodu lub borowodoru sodu. Przy stosowaniu borowodorów metali alkalicznych z uwagi na dużą szybkość reakcji stosuje się zwłaszcza sposób „dwuaparatowy”. Wadą tego sposobu są duże koszty aparatury. Przy stosowaniu katalizatorów jak mrówczan sodu i izocyjanianu lub związku dającego izocyjanian jako aktywatorów i środków porotwórczych składniki miesza się razem i spienia przez ogrzanie. Otrzymuje się jednorodny i drobnoporowaty tworzywa piankowy tylko przy stosowaniu mieszania. Mieszadło wyciąga się ze stopu na krótko przed jego zestaleniem.

2

Wadą tego sposobu jest przede wszystkim trudność spieniania skomplikowanych kształtek. Ponadto sposób ten jest mało przydatny do ciągłego wytwarzania pianek.

5 Stwierdzono że można wytworzyć drobnoporowate polimidy piankowe z polimeryzujących jonowo laktamów przez ogrzanie mieszaniny składającej się z laktamu, zasadowego katalizatora, aktywatora stosowanego do jonowej polimeryzacji laktamów oraz środka porotwórczego do temperatury topnienia laktamu, następnie polimeryzację stopu do rzadkiego podpolimeru o względnej lepkości 1,15—2,5 i zakończenie polimeryzacji przy formowaniu i spienianiu.

15 W sposobie według wynalazku można stosować laktamy o więcej niż trójcłonowych pierścieniach, szczególnie przydatny jest kaprolaktam i laurylaktam. Jako aktywatory stosuje się korzystnie izocyjaniany lub związki dające izocyjaniany i produkty addycji izocyjanianów, np. z laktamami. Oprócz tego można stosować i inne znane aktywatory jonowej polimeryzacji, np. N-acyloltaktamy. Jako zasadowe katalizatory stosuje się sole metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych kwasów 25 karboksylowych o wartości  $pK > 3$ , zwłaszcza mrówczany. Oprócz tego można stosować i inne znane katalizatory jonowej polimeryzacji. Jako środki porotwórcze stosuje się substancje odparowujące w temperaturze reakcji lub odszczepiające 30 gazy w wyniku reakcji chemicznych. Korzystnie

stosuje się izocyjaniany lub substancje odszczepiające izocyjaniany, które przez wydzielanie dwutlenku węgla przechodzą w karbodwuimidy będące tak samo jak izocyjaniany aktywatorami. Przy stosowaniu mieszaniny składającej się z kaprolaktamu, mrówczanu sodu jako katalizatora i dwuizocyjanianu, jak dwuizocyjanian sześciometylenu, jako aktywatora i środka porotwórczego oraz środka regulującego pory, mieszaninę stapia się w temperaturze 75–90°C, po czym przeprowadza się ewentualnie przez wymiennik ciepła utrzymany w temperaturze 120–160°C do reakcyjnej komory, której ścianka jest ogrzana do temperatury 150–260°C, korzystnie 180–230°C, gdzie zawartość szybko się miesza. Czas przebywania mieszaniny w komorze reakcyjnej ustala się tak, aby mieszanina spolimeryzowała do względnej lepkości > 1,15, korzystnie > 1,30, zmierzonej w roztworze 1 g stopu w 100 ml m-krezolu. Lepkość względna winna być utrzymana poniżej 3,0 korzystnie poniżej 1,9. Podpolimer z komory reakcyjnej podaje się bezpośrednio do formy w której doprowadza się polimeryzację do końca z jednoczesnym spienieniem. Temperatura formy zawiera się w granicach 150–250°C, korzystnie 180–220°C. Przy małej pojemności cieplnej i dobrej izolacji można zrezygnować z ogrzewania. W przypadku gdy lepkość podpolimeru jest niższa pozostają niejednorodne pianki. Przy zbyt wysokiej lepkości forma nie jest równomiernie wypełniona.

Schemat urządzenia do przeprowadzania sposobu przedstawiony jest na rysunku. Do stapielnika 1 zaopatrzonego w mieszadło wprowadza się stałą mieszaninę składającą się z laktamu, katalizatora i aktywatora i przez doprowadzenie ciepła stapia się przy mieszaniu. Mieszaninę doprowadza się poprzez ogrzany zawór spustowy 2 i ogrzany przewód rurowy 3 do ogrzanej pompy dozującej 4, która ciągle pompuje mieszaninę poprzez wymiennik ciepła 5 do ogrzanej komory reakcyjnej 6, w której mieszaninę doprowadza się do temperatury reakcji i wstępnie polimeryzuje. Mieszanina z komory reakcyjnej szybko spływa bezpośrednio lub przez przewód rurowy do ogrzanej formy, którą wypełnia przy spienianiu się. Stopniowe ogrzewanie od stapielnika 1 poprzez wymiennik ciepła 5 do komory reakcyjnej 6 można uprościć eliminując wymiennik ciepła w przypadku, gdy komora reakcyjna ma dostatecznie dużą powierzchnię grzejną. Ogrzewanie urządzenia przeprowadza się znanym sposobem. Wymiennik 5 powinien umożliwić krótki i jednakowy wzdłuż całego wymiennika czas przebywania w nim mieszaniny. Korzystnie wlot mieszaniny umieszcza się z dołu komory reakcyjnej 6, wylot natomiast ukształtowany w postaci otwartej ryny lub rury 7, przez którą spływa produkt do formy 9, umieszcza się w górze komory reakcyjnej. W komorze reakcyjnej unika się mieszania w kierunku podłużnym przez zainstalowanie odpowiedniego mieszadła 8 wzbudzającego ruch burzliwy,

lub wbudowanie stałych elementów albo wykonanie komory w postaci rury przepływowej, w wyniku czego jednocześnie uzyskuje się dobrą wymianę ciepła ze ścianką, równość temperatur w poszczególnych warstwach oraz dobre zdyspergowanie powstających pęcherzyków gazów.

Przykład. 12 kg kaprolaktamu, 90 g mrówczanu sodu i 12 g żelu krzemionkowego H (według Stahla) ogrzewano przy mieszaniu do temperatury 200°C do całkowitego rozpuszczenia mrówczanu sodu. Stop schłodzono przez szybkie mieszanie możliwie szybko do temperatury 80°C, przy czym wydzielił się ze stopu drobnoziarnisty mrówczan sodu. Domieszano 480 g dwuizocyjanianu sześciometylenu i 4,8 g środka regulującego pory (blokowy kopolimer tlenu alkileno-silikonowego), po czym mieszaninę złuskowano na walcu chłodzącym. 5 kg mieszaniny stopiono mieszając w temperaturze 80–100°C. Stop za pomocą pompy tłokowej podawano do komory reakcyjnej przez ogrzane przewody rurowe i wymiennik ciepła (150°C). Komorę reakcyjną stanowił ogrzany do temperatury 220°C cylinder o średnicy 40 mm i długości 200 mm zaopatrzony w mieszadło tarczowe (500 obr/min.). Przez rynnę przepływową niskolepki podpolimer spływał do formy ogrzanej do temperatury 200°C, w której produkt spolimeryzował przy jednoczesnym spienieniu. Przy przepływie 42 g/min. podpolimer ogrzewał się do temperatury 178–180°C i wykazywał względną lepkość wynoszącą 1,29, mierzoną w roztworze 1 g polimeru w 100 ml m-krezolu w temperaturze 20°C. Utwardzona pianka nie rozpuszcza się w m-krezolu.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągłego wytwarzania jednorodnego poliamidu piankowego z jonowo polimeryzujących laktamów, **znamienny tym**, że stapia się mieszaninę składającą się z laktamu, katalizatora, aktywatora i środka porotwórczego, otrzymaną mieszaninę polimeryzuje się do rzadkiego podpolimeru o względnej lepkości 1,15–2,5, mierzonej w roztworze 1 g polimeru w 100 ml m-krezolu w 20°C, po czym doprowadza polimeryzację do końca przy formowaniu i spienianiu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aktywator i środek porotwórczy wprowadza się izocyjaniany.

3. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że jako katalizator wprowadza się mrówczan metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych.

4. Urządzenie do przeprowadzenia sposobu według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że jest zaopatrzone w stapielnik z mieszadłem (1) połączony poprzez zawór spustowy (2), przewód rurowy (3), pompę dozującą (4), wymiennik ciepła (5) z komorą reakcyjną (6) z mieszadłem (8) i wylotem (7), przez który produkt spływa do formy (9).

