



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.01.1970 (P. 138084)

Pierwszeństwo: 10.01.1969 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 30.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1976

MKP C08g 20/10

Int. Cl.² C08G
69/14

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Heinrich Gilch, Walter Damsky, Klaus Reinking

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania drobnoporowatego poliamidowego tworzywa piankowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania drobnoporowatego poliamidowego tworzywa piankowego.

Znany jest sposób wytwarzania poliamidowego tworzywa piankowego przez polimeryzację laktamów w obecności zasad, np. laktamów metali alkalicznych i aktywatorów, np. acylowanych laktamów oraz w obecności produktów tworzących gaz lub odszczepiających gaz, np. azydków. Proponowano również wprowadzanie gazów np. azotu w czasie polimeryzacji. Przy obu podanych sposobach otrzymuje się na ogół bardzo nierównomierne i makroporowate pianki, a z uwagi na krótki czas polimeryzacji sposoby te są trudno powtarzalne.

Znane jest również wytwarzanie poliamidowego tworzywa piankowego (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3 382 195, brytyjski opis patentowy nr 1 112 515 i belgijski opis patentowy nr 701 945 oraz zgłoszenie niemieckie P 17 207 351) przez ogrzewanie przy ciągłym mieszaniu mieszanin zdolnych do spieniania, składających się z laktamów, związków metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych i izocyjanianów stosowanych jako aktywatory i środki pianotwórcze. Do przeprowadzenia tego sposobu wymagana jest niezbędna aparatura składająca się z topielnika, pompy i komory reakcyjnej zaopatrzonej w mieszało. Stopioną mieszaninę o temperaturze nieco powyżej temperatury topnienia przetłacza się za pomocą pompy do komory reakcyjnej gdzie zachodzi wstępne spienienie. Dwu-

2

izocyjaniany przechodzą z odszczepieniem dwutlenku węgla w polikarbodwumidy, przez cyklizację w izocyjaniany polifunkcyjne. Przy prowadzeniu tej reakcji przy silnym mieszaniu powstaje ciecz podobna do śmietany o lekko zwiększonej lepkości, która rynną przelewową wpływa do formy, gdzie polimeryzuje przy spienieniu.

Według innego znanego sposobu do mieszaniny reakcyjnej w czasie polimeryzacji wprowadzono jako środek pianotwórczy azot pod normalnym ciśnieniem. Jednak i tutaj w czasie polimeryzacji i spieniania niezbędne są agregaty mieszalnicze. Pianka tworzywa poliamidowego wytwarzana znanymi sposobami jest bardzo nierównomierna i makroporowata.

Sposób według wynalazku wytwarzania drobnoporowatego poliamidowego tworzywa piankowego na drodze aktywowanej jonowej polimeryzacji stopionej masy, zawierającej laktam, zasadowy katalizator i aktywator, polega na tym, że w stopionej masie rozpuszcza się obojętny gaz pod ciśnieniem, po czym stopioną masę ogrzewa się do temperatury polimeryzacji i w tej temperaturze rozpręża do ciśnienia atmosferycznego, i następnie w formie polimeryzuje przy spienianiu.

Stwierdzono, że ważny przy wytwarzaniu drobnoporowatych pianek ruch burzliwy można uzyskać przez nasycenie mieszaniny polimeryzacyjnej gazem pod ciśnieniem i rozprężenie w toku wstępnej polimeryzacji, przy czym polimeryzację tę najlepiej

przeprowadza się w rurach o stosunkowo małym przekroju. Eliminuje się przy tym zarówno mieszanie jak i pompowanie. Gaz spełnia trzy funkcje, a mianowicie transportuje reagującą masę, wytwarza ruch burzliwy w czasie wstępnej polimeryzacji w wyniku rozprężania i związanego z tym tworzenia się pęcherzy oraz stanowi doskonały środek spieniający dla pianki. Burzliwość zwiększa jeszcze wzrastająca szybkość przepływu powodowana rozprężaniem. Korzystnie wymiary rury reakcyjnej dobiera się tak, aby szybkość przepływu nie spadała poniżej 0,5 m/sek.

Sposób według wynalazku ma tę przewagę nad znanymi sposobami, że daje bardzo drobnoporowate i jednorodne pianki. Ponadto sposób według wynalazku jest całkowicie powtarzalny i łatwy do stosowania na skalę przemysłową.

Według wynalazku postępuje się w ten sposób, że nasycy się gazem pod ciśnieniem mieszaninę zdolną do jonowej polimeryzacji i trwałą w temperaturze topnienia laktamu, składającą się z laktamu, zasadowego katalizatora i aktywatora, w temperaturze trochę wyższej od temperatury topnienia laktamu. Następnie przez zawór denny ciecz wytłacza się ciśnieniem gazu do ogrzanej rury, w której następuje wstępna polimeryzacja. W wyniku szybkiego spadku ciśnienia powstają drobne pęcherzyki, które powodują wysoką burzliwość w czasie tej polimeryzacji, po czym mieszaninę reakcyjną wprowadza się do ogrzanej lub izolowanej formy, w której masa polimeryzuje do końca przy jednoczesnym spienianiu. Temperatura mieszaniny reakcyjnej może wynosić 70–110°C, korzystnie proces prowadzi się w temperaturze leżącej nieco powyżej temperatury topnienia laktamu.

W sposobie według wynalazku można stosować zasadniczo wszystkie polimeryzujące jonowo mieszaniny, składające się z laktamu, aktywatora i katalizatora, trwałe przez pewien czas w temperaturze topnienia i szybko polimeryzujące przy ogrzewaniu do wyższej temperatury.

Jako laktam przykładowo stosuje się epsilon-kaprolaktam i lauro-laktam, a zwłaszcza epsilon-kaprolaktam.

Jako aktywatory można stosować N-acylowane laktamy, np. acetylolaktam i produkty addycji izocyjanianów z laktamami. Przy spienianiu można stosować znane katalizatory zasadowe np. laktamy metali alkalicznych lub substancje, z których tworzą się wymienne sole alkaliczne a zwłaszcza słabsze zasady, np. sole metali alkalicznych i ziem alkalicznych kwasów karboksylowych, które dają trwalsze mieszaniny.

Szczególnie korzystne są mieszaniny polimeryzacyjne z izocyjanianem wprowadzonym w takiej ilości, że działa on zarówno jako aktywator jak i ośrodek spieniający, to jest korzystnie w ilości co najmniej 1% molowego w stosunku do laktamu, przy czym stosunek molowy izocyjanianu do zasadowego związku metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych korzystnie wynosi powyżej 5:1.

Przy stosowaniu poliizocyjanianów, np. dwuizocyjanianu sześciometylenu, 4,4'-dwiizocyjanianu dwufenylo-metanu i dwuizocyjanianu toluilenu po-

wstają przy odszczepieniu dwutlenku węgla polikarbodwuimidy, zawierające jako odgałęzienia elementy izocyjanianów. Reakcja ta przebiega w opisanej już rurze reakcyjnej, w której przy jednoczesnym rozprężaniu następuje tworzenie się pęcherzyków, wzmocnione wydzielaniem się dwutlenku węgla na drodze chemicznej. W ten sposób powstaje burzliwość zwiększona jeszcze przez dużą szybkość przepływu.

Wskutek zwiększenia się lepkości spowodowanej tworzeniem polikarbodwuimidu powstaje względnie trwała masa podobna do śmietany, która po wyjściu z rury reakcyjnej polimeryzuje do końca przy spienianiu w uprzednio ogrzanej lub izolowanej formie.

Jako katalizatory stosuje się zwłaszcza sole metali alkalicznych kwasów karboksylowych, np. kwasu mrówkowego, ponieważ mieszaniny zawierające takie katalizatory są trwałe również w temperaturze topnienia laktamu.

W sposobie według wynalazku można stosować każdy gaz rozpuszczający się w laktamie i obojętny w stosunku do mieszaniny. W przypadku stosowania soli metali alkalicznych kwasów karboksylowych jako katalizatorów korzystnym gazem jest zwłaszcza dwutlenek węgla. Z mocniejszymi zasadami, np. laktamem metalu alkalicznego lub borowodorkiem sodu dwutlenek węgla reaguje. W tym przypadku wprowadza się obojętny gaz, np. azot, lub nasycy się stop laktam-aktywator dwutlenkiem węgla i dopiero w rurze reakcyjnej miesza się z katalizatorem. Katalizator można wtłoczyć do rury reakcyjnej za pomocą gazu obojętnego.

Gęstość pianki można zmieniać przez zmianę ciśnienia nasycenia i dobór gazów o mniejszej lub większej rozpuszczalności w laktamach. Sposobem według wynalazku można wytwarzać pianki o gęstości 0,05–0,95 g/cm³, korzystnie 0,1–0,7 g/cm³. W przeciwieństwie do znanych sposobów można wytworzyć przy tej samej ilości środka spieniającego (np. izocyjanianów) pianki poliamidowe o mniejszej gęstości lub można wyeliminować dodatkowe ilości środków spieniających.

Pianki poliamidowe otrzymane sposobem według wynalazku można stosować we wszystkich przypadkach, gdzie obok dobrego działania izolacyjnego wymagane są dobre właściwości termiczne i mechaniczne.

Przykład I. Mieszaninę składającą się z 20 kg kaprolaktamu, 140 g mrówczanu sodu i 20 g żelu krzemionkowego według Stahla ogrzano do temperatury 200°C do rozpuszczenia się mrówczanu sodu i przy silnym mieszanu ochłodzono do temperatury 70–80°C, przy czym mrówczan sodu wytrącił się w postaci drobnoziarnistej. Dodano 800 g dwuizocyjanianu sześciometylenu i 20 g polimeru blokowego polieteru polisilikonowego jako regulatora porów, następnie stop złuskowano na walcu chłodniczym, 60 g wytworzonej mieszaniny stopiono przy mieszanu w kotle ogrzewanym parą wodną. Pod ciśnieniem 2 atm w temperaturze 50–100°C stop nasycano dwutlenkiem węgla, następnie otwarto zawór denny i stop wpływał do rury stalowej o średnicy 1,5 mm i długości 1,50 m. Przy stosowaniu oporowych grzejników elektrycz-

nych 1,10 m rury utrzymano w temperaturze około 200°C i pozostałą część wynoszącą 0,40 m w temperaturze 240°C. Przy przepływie wynoszącym 10 kg/godz. temperatura wypływu wynosiła 220°C. Stop wypływał do formy ogrzanej do temperatury 210°C, w której polimeryzował przy spienieniu. Gęstość pianki wyniosła 0,23 g/cm³.

Przykład II. Postępowano według przykładu I z tą różnicą, że stop nasycono dwutlenkiem węgla o ciśnieniu 5 atn zamiast 2 atn. Grubość pianki wyniosła 0,12 g/cm³.

Przykład III. Postępowano według przykładu I z tą różnicą, że nasycono azotem o ciśnieniu 3 atn zamiast dwutlenkiem węgla. Gęstość pianki wyniosła 0,28 g/cm³.

Przykład IV. Postępowano według przykładu I z tą różnicą, że przy wytwarzaniu mieszaniny spienianej wprowadzono 70 g mrówczanu sodu i 150 g dwuizocyjanianu sześciometylenu. Mieszaninę nasycono azotem o ciśnieniu 1 atn i spieniano według przykładu I. Gęstość pianki wyniosła 0,8 g/cm³.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania drobnoporowatego poli-amidowego tworzywa piankowego na drodze aktywowanej jonowej polimeryzacji stopionej masy zawierającej laktam, zasadowy katalizator i aktywator, **znamienny tym**, że w stopionej masie rozpuszcza się obojętny gaz pod ciśnieniem, po czym stopioną masę ogrzewa się do temperatury polimeryzacji i przy tej temperaturze rozpręża do ciśnienia

atmosferycznego, i następnie w formie polimeryzuje przy spienianiu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gaz rozpuszcza się w stopionej masie ogrzanej do temperatury leżącej nieco powyżej temperatury topnienia laktamu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ogrzewanie do temperatury polimeryzacji i rozprężanie stopionej masy reakcyjnej prowadzi się w rurze przy szybkości przepływu wynoszącej powyżej 0,5 m/sek.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aktywatory i środki pianotwórcze stosuje się dwuizocyjaniany.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zasadowy katalizator stosuje się sól metalu alkalicznego kwasu karboksylowego.

6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako dwuizocyjanian stosuje się dwuizocyjanian sześciometylenu.

7. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako dwuizocyjanian stosuje się 4,4'-dwiizocyjanian dwufenylometanu.

8. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako dwuizocyjanian stosuje się dwuizocyjanian tolilenu.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz stosuje się dwutlenek węgla.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz stosuje się azot.

11. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że izocyjanian organiczny wprowadza się w ilości co najmniej 1% molowego w stosunku do laktamu.