



NORGE

(12) UTLEGNINGSSKRIFT

(19) NO

(11) 172897

(13) B

(51) Int Cl⁵ C 08 J 3/14, B 01 J 2/06, 2/12

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	880659	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	15.02.88	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	15.02.88	(30) Prioritet	16.02.87, AT, 322/87
(41) Alm. tilgj.	17.08.88		
(44) Utlegningsdato	14.06.93		

(71) Patentsøker
(72) Oppfinner
(74) Fullmektig

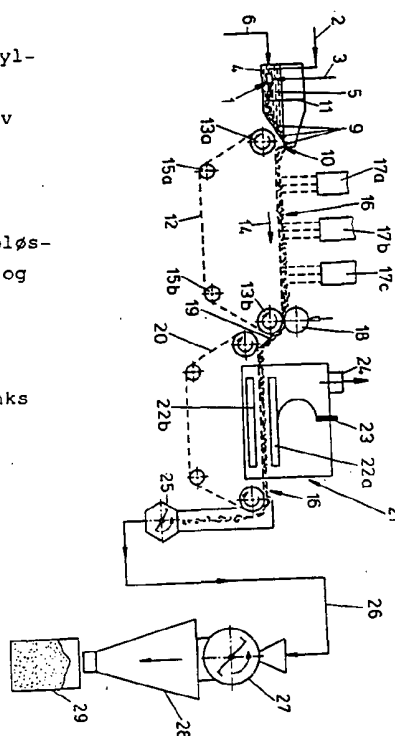
Lenzing Aktiengesellschaft, A-4860 Lenzing, AT
Erich Wanek, Vöcklabruck, AT
Josef Baumgartinger, Ungenach, AT
Manfred Schobesberger, Seewalchen, AT
Rupert Stadlbauer, Lenzing, AT
Klaus Weinrotter, Vöcklabruck, AT
Oslo Patentkontor AS, Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte ved fremstilling av høytemperaturbestandige polymerisater i pulverform, samt anlegg for gjennomføring av fremgangsmåten**

(56) Anførte publikasjoner DE A1 2543384, B2 2746782, EP A2 131085.

(57) Sammendrag Kontinuerlig, automatiserbar fremstilling av pulvere av høytemperaturbestandige polymerisater som egner seg godt til varmpressing, bestående av i det vesentlige sfæriske eller kubiske partikler, hvorved polymerisatstrukturen ikke skades ved prosessen, omfattende kontinuerlig utpressing av en konsentrert oppløsning av polymerisatet, spesielt et polyimid, i et aprotisk, polart oppløsningsmiddel såsom dimetylformamid, dimetylacetamid, dimetylsulfoksid eller N-metylpyrrolidon, i området til en dreiekjegle av varmt, vandig fellingmiddel, slik at det oppstår korte, uregelmessige, slangeformede mønstre (9) som samles til en pelslignende bane (16), vasking med vandige oppløsningsmidler og til slutt med vann, tørking og forminsknning.

Anlegget har et relativt lite plassbehov fordi det ikke omfatter noen behandlingstanks for ekstraksjon og tørking.



Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte ved fremstilling av høytemperaturbestandige polymerisater i pulverform av den art som angitt i krav 1's ingress, samt anlegg for gjennomføring av fremgangsmåten.

5

Slike pulvere er nødvendige ved produksjon av formlegemer av høytemperaturbestandige polymerisater ved varmpressing, idet særlig polyimider kommer i betraktning blant slike polymerisater (jfr. f.eks. H.G. Elias og F. Vohwinkel, "Neue polymere Werkstoffe für die industrielle Anwendung: Struktur, Synthese, Eigenschaften, Verarbeitung"; 2. oppl., 10 side 257 til 288, Carl Hanser Verlag München Wien 1983).

Ifølge en i USA foreslått fremgangsmåte som ansøkeren er 15 blitt kjent med, presses oppløsningen av polymerisatet gjennom en spinndyse og de således dannede endeløse tråder kuttes i stykker ved hjelp av en roterende skraper. Etter utvaskning og tørkning males stykkene til pulver. Herved oppstår den vanskelighet at oppløsningsmiddelet fra de 20 avkuttete trådstykkene bare kan fjernes ved langvarig ekstrahering, noe som umuliggjør en kontinuerlig fremstilling av pulveret. Dessuten ødelegger lange ekstraksjons- og tørketider polymerisatenes kvalitet.

25 I DE-C - 21 43 080 er det beskrevet blandingspolyimider som kan oppnås i pulverform ved utfelling fra sine oppløsninger i polare organiske oppløsningsmidler. De på denne måte diskontinuerlig dannede produkter har i alminnelighet en 30 dårlig varmeledningsevne og høy affinitet til aprotiske polare oppløsningsmidler såsom vann. Derfor er det nødvendig å ekstrahere de utfelte polymerisater diskontinuerlig i flere timer og til slutt tørke disse under vakuum i flere timer ved høye temperaturer ved 200°C. Med hensyn til de beskrevne blandingspolyimider er imidlertid deres hydro- 35 lysefølsomhet karakteristisk, spesielt ved høyere temperaturer, og derfor må skader med hensyn til de ønskede produkttegenskaper tas med på kjøpet.

Videre er det kjent å oppnå fibrider, dvs. forgrenede, fiberaktige partikler fra forskjellige syntetiske polymerisater ved anvendelse av skjærekrefter under avkjøling eller utfelling eller under fordampning av den flytende fase. Slike polymerisatpartikler ligner morfologisk cellulosefibre med hensyn til størrelse og utformning.

I EP-A - 0 131 085 er det beskrevet f.eks. fremstillingen av fibrider fra termoplastiske kunststoffer ved avspenningsfordampning av en polymerisatoppløsning under skjærkraftinduserende betingelser, idet polymerisatets ekte eller tilsynelatende oppløsning avspennes under anvendelse av overopphetet vanndamp i en tostoffdyse.

Fibrider egner seg på grunn av sin struktur på ingen måte til fremstilling av polymerisatpulvere med tilnærmet sfærisk hhv. kubisk form av enkeltpartiklene. Ved sammaling av fibridene oppnås det igjen kun partikler med fiberaktig struktur som ikke kan brukes til pressing. I tillegg kommer at fibridene kan kuttes opp bare med dårlig malevirkningsgrad. Fremstillingen av fibrider av høytemperaturbestandige polymerisater er utover dette ennå ikke blitt kjent.

Oppfinnelsens hensikt er å løse de ovennevnte vanskeligheter og har som oppgave å fremstille kontinuerlig godt pressbare pulvere av høytemperaturbestandige kunststoffer uten å skade polymerisatstrukturen.

Denne oppgave løses ifølge oppfinnelsen ved at en konsentrert oppløsning av polymerisatet, spesielt av et polyimid, i et aprotisk polart oppløsningsmiddel såsom dimetylformamid, dimetylacetamid, dimetylsulfoksid eller N-metylpyrrolidon, presses ut kontinuerlig i området til en dreiekjegle av varmt, vandig fellingsmiddel, idet det oppstår korte, uregelmessige, slangeformede mønstre som samles til en pelslignende bane, vaskes med vandige oppløsningsmidler og til slutt med vann, tørkes og oppkuttet

Uten anordningen av dreiekjeglen av fellingsmiddel ville ved utpressingen av polymerisatopløsningen i et utfellingsbad oppnås glatte, endeløse tråder eller strenger. Ifølge oppfinnelsen griper dreiekjegelen tråden eller strengen som
5 kommer ut og forskyver denne i rotasjon om sin lengdeakse, hvorved den kuttet umiddelbart ved utløpsåpningen. Som følge av de herskende turbulente strømningsforhold bevirkes allerede ved dette tidspunkt en utmerket ekstraksjon av organiske forurensninger såsom oligomerer og utgangsprodukter fra strengen eller tråden som størkner.
10

Dimensjonene av de slangeformede mønstre kan varieres mellom 1 til 8 cm lengde og 0,5 til 5 mm tverrsnitt.

15 På grunn av sin uregelmessige, bøyde og rillede form kan de avkuttete mønstre lik fibridene forenes til en pelslignende bane, hvorved først deres kontinuerlige etterbehandling som lett kan kontrolleres, nemlig vasking (ekstraksjon), så tørking og oppkutting blir mulig.

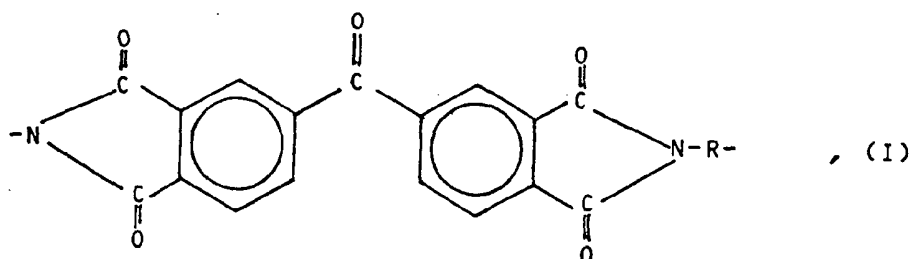
20 Fortrinnsvis presses den konsentrerte oppløsning av polymerisatet gjennom den sentrale boring av en tostoffdyse i et bad av vandig utfellingsmiddel og varmt vandig utfellingsmiddel tilføres under trykk til den perifere kanal i
25 tostoffdysen, idet utfellingsmiddelet ved gjennomstrømningen av den perifere kanal får en dreining hvorefter utfellingsmiddelet strømmer mot aksene av den sentrale boring konvergerende inn i badet.

30 På denne måte dannes på en enkel og driftssikker måte en dreiekjegle av varmt, vandig utfellingsmiddel. Åpningsvinkelen av den frembragte dreiekjegle, trykket, temperaturen og rotasjonshastigheten av utfellingsmiddelet har innflydelse på lengden og utformningen av det fremstilte
35 slangeformede mønstre.

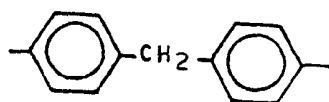
Ved bruk av en tostoffdyse tilføres det vandige utfellingsmiddel til den perifere kanal hensiktsmessig ved en tem-

peratur på 20 til 95°C og under et trykk på 10 til 100 bar.

Fortrinnsvis anvendes oppløsningen av et blandingspolyimid med strukturenheter med den generelle formel



15 hvor R betyr 2,4- og/eller 2,6-toluylen eller en gruppe med formel



20 som høytemperaturbestandig polymerisat.

Et pulver fremstilt ifølge oppfinnelsen av et slikt polymerisat viser en betraktelig høyere inherent viskositet og således en høyere gjennomsnitts-molekylarvekt enn pulver av dette materiale slik det hittil er blitt fremstilt.

Som konsentrert polymerisatoppløsning anvendes fortrinnsvis en oppløsning av dimetylformamid inneholdende 20 til 30 vekt% polymerisat. En slik oppløsning har den egnede viskositet og spesielt fordelaktige størkningsegenskaper.

Som utfellingsmiddel anvendes hensiktsmessig vann eller en blanding av vann og dimetylformamid.

35 Spesielt for polyimider har det vist seg som fordelaktig, når det brukes en dimetylformamid-vann-blanding inneholdende 30 til 80 %, spesielt 60 %, dimetylformamid (DMF) som utfellingsmiddel.

Efter forening av de primært dannede slangeformede polymerisatmønstre til en pelslignende bane, føres denne bane fortrinnsvis på et siktebånd av elastisk materiale gjennom vaskesonen, hvorefter banen presses mellom valser og flyter gjennom en avsugningsstrekning før den egentlige tørkning.

I den første vaskesone kan det som vaske- hhv. ekstraksjonsmiddel anvendes som spesielt hensiktsmessig en DMF-vannblanding med tilnærmet samme sammensetning som utfellingsmiddelet, hvorefter konsentrasjonene av det aprotiske oppløsningsmiddel forminskes tiltagende i de følgende vaskesoner og i den siste vaskesone anvendes rent vann som vaskemiddel.

Først dannelsen av den pelslignende bane muliggjør denne kontinuerlige etterbehandling av polymerisatmønstrene, idet også den efterfølgende tørkning kan innlemmes i den kontinuerlige prosess.

Denne tørkning gjennomføres fortrinnsvis i en høyfrekvens-(HF-)tørkeanordning, idet dette behandlingstrinn gjennomføres spesielt skånsomt. Restvannet som sitter igjen går derved over i dampform, det skjer imidlertid ingen oppvarming av selve polymerisatmønstrene slik at hverken en termisk eller en hydrolytisk beskadigelse av polymerisatene kan finne sted. I tillegg kommer at HF-tørkeanordningen med den pelslignende bane kan mates meget jevnt.

Restfuktigheten som kan oppnås i HF-tørkeanordningen utgjør mindre enn 1 vekt% og den efterfølgende forminskning gjennomføres fordelaktig i to trinn ved hjelp av en knivkvern og en småstøtkvern (Feinprallmühle) for å oppnå en enhetlig målegrad ved høyest mulig energiutnyttelse.

Et hensiktsmessig anlegg for gjennomføring av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er karakterisert ved
- det er anordnet en dyse med tilførselsledninger for en

konsentrert oppløsning av et polymerisat og for et vandig utfellingsmiddel, hvilken dyse munner ut i et fellingskar som er forsynt med i det minste én tilførselsledning,

- 5 - at det under fellingskarets utførselsåpning er anordnet innmatningsenden av et bevegelig siktebånd, idet ovenfor siktebåndet i det vesentlige over dettes totale lengde er anordnet vaskeinnretninger,
- at siktebåndets utmatningsende er anordnet før innløpet av en tørkeanordning og
- 10 - at det i tilslutning til tørkeanordningens utløp er anordnet en ett- eller flertrinns oppkuttingsinnretning.

Fordi det ved dette anlegg bl.a. ikke kreves noen store behandlingstanker, er plassbehovet relativt lite.

15

Med det tilførte utfellingsmiddel kan det frembringes en strømning i fellingskaret, idet de primært dannede slangeformede mønstre transporteres til fellingskarets utførselsåpning og skylles ut fra denne.

20

Ifølge en foretrukket utførelsesform er det foran munningen av tostoffdysen anordnet en strømningsbryter som ikke rekker ned til bunnen av fellingskaret.

- 25 Strømningsbryteren kan meget hensiktsmessig anordnes i justerbare avstander foran munningen av tostoffdysen. De slangeformede mønstre kan gjennom en spalt som holdes fritt mellom strømningsbryterens nedre begrensning og fellingskarets bunn tre gjennom mot utmatningsåpningen.
- 30 Avstanden mellom tostoffdysen og strømningsbryteren er en ytterligere parameter til påvirkning av størrelse og utformning av de dannede slangeformede mønstre.

- 35 Tostoffdysen består fortrinnsvis av en hylse med innergjenge og et dyselegeme som kan skrues inn i hylsen ved utsparing av en ringspalt, hvilket dyselegeme har en sentral boring og en avkortet kjegleformet innerdel, idet det på hylsen er anordnet et sideinnløp som munner inn i

ringspalten og på dyselegemet er det anordnet en krans som har slisser som er rettet på skrå mot dyselegemets akse, og hvor dyselegemets ende på munningssiden har en avskråning som konvergerer mot fortsettelsen av akse og korresponderer med en tilsvarende avskråning av hylsen.

Utfellingsmiddelet som står under øket trykk, når gjennom sideinnløpet inn i ringspalten. Ved gjennomføring gjennom de skråstilte slisser av kransen som er anordnet på dyselegemet, påføres utfellingsmiddelstrømningen en rotasjonskomponent slik at det ved utløpet fra ringspalten dannes en dreiekjegle i fellingsbadet.

Som vaskeinnretninger er det fordelaktig anordnet overrislingskopper.

Nedenfor siktebåndet kan det på hensiktsmessig måte anordnes samlebeholdere for vaske- hhv. ekstraksjonsmiddelet som via overløp er forbundet med den respektive foregående beholder. På denne måte innstilles i beholderne en konsentrasjonsgradient av det organiske oppløsningsmiddel i vaskevasken. Hver beholder er tilordnet en overrislingskopp, idet den siste overrislingskopp eller koppene i rekken tilføres rent vann. I praksis har det i mange tilfeller vist seg som særlig fordelaktig å tilføre det vandige oppløsningsmiddel (samtidig utfellingsmiddel) som samler seg i den første samlebeholder i rekken, dvs. den som ligger nærmest siktebåndets innmatningsende, med det høyeste innhold av aprotisk polart oppløsningsmiddel, til såvel den første overrislingskopp i rekken som også til fellingskaret, og også å anvende det til dannelsen av dreiekjeglen. Ifølge den beskrevne utførelsesform tilføres det vandige oppløsningsmiddel således fortrinnsvis ringspalten i tostoffdysen under øket trykk. En ytterligere delstrøm av utfellingsmiddelet med det høyeste innhold av organisk oppløsningsmiddel fra den første beholder, kan tas ut kontinuerlig og tilføres en separasjonsstasjon f.eks. en destillasjons- hhv. rektifikasjonsstasjon - for å tilbakevinne det

organiske oppløsningsmiddel.

Som tørkeanordning er det ifølge en foretrukket utførelsesform anordnet en høyfrekvens-gjennomløpstørkeanordning. En slik tørkeanordning bevirker en jevn tørkning av polymerisatmønstrene som foreligger i den pelslignende bane ifølge dybdevirkningen av HF-energi, i motsetning til fuktighetsfjerning i eksempelvis en tørketrommel hvor energien må tilføres via varme kontaktflater. På grunn av polymerisatens dårlige varmeoverføring og det dannede vakuum oppstod det derfor hittil regelmessig lokale overopphetninger under misfarving av polymerisatpartiklene. Denne konvensjonelle tørkningsprosess krever lang tid (f.eks. 48 timer), idet det på grunn av den i tørkeanordningen foreliggende dødtid kunne forekomme at produktet ikke ble tilstrekkelig frigjort fra vann og oppløsningsmiddelrester.

Ved en ytterligere utforming av anlegget ifølge oppfinnelsen er det i tilslutning til tørkeanordningens utløp anordnet etter hverandre en knivkvern og en småstøtkvern.

Oppfinnelsen skal i det følgende forklares nærmere ved hjelp av tegningen og eksemplene. Fig. 1 viser skjematisk en foretrukket utførelsesform av et anlegg ifølge oppfinnelsen. I fig. 2 er det likeledes skjematisk vist et utsnitt av anlegget ifølge fig. 1, nemlig fellingskaret med siktebåndets innmatningsende. En ifølge oppfinnelsen anvendbar tostoffdyse fremgår av fig. 3 til 5, idet fig. 3 viser et snitt gjennom den sammesatte dyse, fig. 4 viser et sideriss av dyselegemet og fig. 5 viser et planoppriss av dyselegemet. I fig. 6 er det vist dannelsen av en dreiekjegle på munningen av en tostoffdyse ifølge fig. 3 til 5, og fig. 7 viser ifølge oppfinnelsen først dannede korte, uregelmessige, slangeformede mønstre av høytemperaturbestandig polymerisat.

En tostoffdyse er i fig. 1 generelt betegnet med 1. På tostoffdysen 1 er det tilkoblet en sentral ledning 2 for

den konsentrerte oppløsning av et polymerisat samt en side-
ledning 3 for varmt, vandig utfellingsmiddel. Tostoffdysen
1 befinner seg i et fellingskar 4 nedenfor speilet av et
fellingsbad 5. En tilførselsledning for utfellingsmiddelet
5 til fellingskaret 4 er betegnet med 6. Den konsentrerte
polymerisatoppløsning innmates via en ikke vist pumpe under
høyt trykk gjennom ledningen 2. Det varme vandige utfel-
lingsmiddel tilføres - likeledes under høyt trykk - gjennom
ledningen 3. På tostoffdysens 1 munning kommer det til en
10 størkning hhv. utfelling av den utløpende tråd hhv. streng 7
av konsentrert polymerisatoppløsning, og under innvirkning
av dreiekjegelen 8 som er antydnet bare med sine omtrentlige
omriss, oppstår det fra den størknende tråd hhv. streng 7
slangeformede mønstre 9 av polymerisat som transporteres
15 eller skylles med strømmingen av utfellingsmiddelet som
danner seg mellom innmunningen av minst en tilførselsledning
6 og utmatningsåpningen 10 av fellingskaret 4 (fig. 2).

Foran tostoffdysens 1 munning er det justerbart montert en
20 strømningsbryter 11 som ikke rekker helt ned til fellings-
karets 4 bunn, slik at avstanden mellom tostoffdysen 1 og
strømningsbryteren 11 kan forandres.

Mønstrene 9 når umiddelbart frem til innmatningsenden av et
25 bevegelig siktebånd 12 som befinner seg under utmatnings-
åpningen 10. Det endeløse siktebånd 12 er lagret på
støttevalser 13a, 13b på de respektive inn- og utmat-
ningsender. Etter lengden av siktebåndet 12 som beveger seg
i retning av pilen 14, kan det anordnes ytterligere
30 støtteruller mellom de to som er inntegnet. Til stramning,
til drift samt til føring av siktebåndet 12 kan det anordnes
ytterligere valser av hvilke to er betegnet med 15a og 15b.

På siktebåndet 12 forener polymerisat-mønstrene 9 seg til
35 en relativt jevn pelslignende bane 16, som på grunn av
nettverket av mønstre 9 som holdes sammen ved hjelp av
grove haker, er meget godt vaskbar hhv. ekstraherbar.

Også de mønstre 9 som ligger nederst i banen 16 ekstraheres feilfritt. Den pelslignende bane 16 har allikevel et tilstrekkelig samhold for å sikre en forstyrrelsesfri transport ved hjelp av anlegget ifølge oppfinnelsen slik at
5 den planlagte definerte oppholdstid kan ivaretas.

Ovenfor banen 16 som transporteres på siktebåndet 12 er det anordnet overrislingskopper hvorav kun tre (17a, 17b, 17c) er vist. Disse overrislingskopper fastlegger ved den viste
10 utførelsesform de enkelte vaske- hhv. ekstraksjonssoner, idet den siste overrislingskopp 17c eller ved et større antall av vaskesoner de siste overrislingskopper tilføres rent vann for å fjerne det aprotiske polare oppløsnings-
15 middel praktisk fullstendig fra de slangeformede mønstre 9. Som allerede nevnt tidligere, er det i mange tilfeller hensiktsmessig å ekstrahere i den første eller i de første vaskesoner med en væske av tilnærmet samme sammensetning som det vandige utfellingsmiddel i fellingsbadet 5 og å innstille en konsentrasjonsgradient fra den første til den
20 siste vaskesone i betydning av en motstrømsekstraksjon. For vaskevæskene kan det nedenfor siktebåndet 12 anordnes et ikke vist oppsamlingskar med inndelinger eller et flertall av oppsamlingskar.

På siktebåndets 12 utmatningsende er det anordnet en bevegelig lagret trykkvalse 18 av elastisk materiale som samvirker med støttevalsen 13b. Når den pelslignende bane 16 trer gjennom valespalten, kuttes den overskytende overflatefuktighet og banen 16 overføres ved hjelp av en
30 ledeanordning 19 til transportbåndet 20 av en høyfrekvens-gjennomløpstørkeanordning 21. I området av HF-gjennomløpstørkeanordningens 21 innløpsåpning kan den enda foreliggende overflatefuktighet av mønstrene 9 som bygger opp banen 16, enda engang reduseres ved avsugning langs en
35 bestemt avsugningsstrekning før banen 16 løper inn i rommet mellom høyfrekvenselektroden 22a og 22b. En strømtilførselsledning 23 til høyfrekvenselektroden 22a føres gjennom den øvre husvegg av HF-gjennomløpstørkeanordningen

21.

Restvannets molekyler påvirkes i løpet av den korte oppholdstid ved HF-energien og vannet går over i dampfasen. Vanndampen fjernes via avsugningsstussen 24 fra HF-gjennomløpstørkeanordningen. Banen 16 hhv. selve polymerisatmønstrene 9 får ingen oppvarmning slik at hverken en termisk eller en hydrolytisk skade på polymerisatet kan oppstå. Fra HF-gjennomløpstørkeanordningens 21 utløp går den pelslignende bane 16 inn i en knivkvern 25 som tjener som grovforminsker. Det grovforminskede gods tilføres gjennom en ledning 26 til en småstøtkvern 27 hvor finmalingen finner sted. Det resulterende pulverformede høytemperaturbestandige polymerisat faller gjennom en pulvertrakt 28 inn i en forrådsbeholder 29.

Den i fig. 1 og 2 kun skjematiskerte spesielle tostoffdyse 1 består ifølge fig. 3 til 5 av en hylse 30 med innergjenger samt av et dyselegeme 32 som har en sentral boring 31 og skrues inn i hylsen 30, hvilket dyselegemet ved den viste utførelsesform likeledes er forsynt med en innergjenge for tilkobling av den sentrale ledning 2. For en fullstendig avtetting av skrueforbindelsen av hylsen 30 med dyselegemet 32, er det anordnet en tettningsring 33.

Mellom hylsen 30 og dyselegemet 32 som har en kjegleformet innerdel 34, utspares etter fullstendig innskruing av dyselegemet 32 en ringspalt 35 i hvilken et sideinnløp 36 som er anordnet på hylsen 30 munner i. Sideinnløpet 36 er forsynt med en yttergjenge for tilkobling av ledningen 3. På dyselegemet 32 er det i ringspaltens 35 område dessuten anordnet en krans 37 med et i det vesentlige kretsformet tverrsnitt, hvis ytre diameter bare er litt mindre enn hylsens 30 innerdiameter. Kransen 37 har slisser 38 som er stilt på skrå mot dyselegemets 32 akse (fig. 4 og 5). Dyselegemets 32 ende på munningssiden har en avskråning 39 som konvergerer mot fortsettelsen av dyselegemets 32 akse utenfor tostoffdysen 1. Hylsen 30 er forsynt med en korres-

ponderende avskråning 40 slik at det mellom avskråningene 39 og 40 forblir en trang spalt gjennom hvilken varmt vandig utfellingsmiddel kan komme ut, når tostoffdysen 1 er i sammensatt tilstand.

5

Det utstrømmende utfellingsmiddel danner dreiekjegelen 8 med et omriss slik som antydnet i fig. 6, idet fellingsbadet 5 settes i rotasjon foran tostoffdysens 1 munning. Strømningsbildet som dannes, er vist med grove trekk med de rette pilene.

10

Den konsentrerte polymerisatoppløsning som presses ut fra den sentrale boring 31 i dyselegemet 32 i form av en størkende tråd eller streng 7, gripes av strømmingen i dreiekjegelens område og settes likeledes i omdreining (krummet pil 41), idet tråden hhv. strengen ved dysemunningen kuttes til korte, uregelmessige slangeformede mønstre 9. Mønstrenes 9 form og lengde bestemmes frem for alt av trykkets høyde under hvilket det varme, vandige utfellingsmiddel føres gjennom sideledningen 3 til tostoffdysen 1, samt av strømningsbryterens 11 avstand fra tostoffdysens 1 munning (fig. 1 og 2). Jo høyre trykket er desto sterkere blir dreiningen hhv. rotasjonen og desto kortere blir mønstrene 9. På samme måte virker en tilnærming av strømningsbryteren 11 på dysemunningen som følge av den således frembrakte avkortning av dreiekjegelen. Dermed kan de egnede fremgangsmåteparametre for polymerisatoppløsningen velges med forskjellig viskositet, og forholdet lengde til tverrsnitt til mønstrene kan holdes tilnærmet konstant.

20
25
30

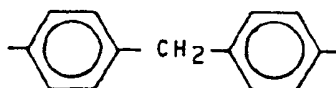
Det vandige utfellingsmiddels ekstraksjonsvirkning er bedre når mønstrenes 9 tverrsnitt er mindre. Fastheten (samholdsevnen) av den pelslignende bane 16 er avhengig av mønstrenes 9 lengde og krumningsgrad (se fig. 7).

35

En for høy konsentrasjon av det aprotiske polare oppløsningsmiddel i fellingsbadet 5 samt i det varme vandige utfellingsmiddel som frembringer dreiekjegelen, er ikke

gunstig, da størkningen av den utpressede polymerisatopp-
løsning ville skje for langsomt. På den andre side har
også rent vann vist seg som særlig egnet for dette formål,
da horndannelsen på overflaten av tråden hhv. strengen 7
5 som dannes, skjer for raskt, idet den fullstendige ekstraks-
jon av det aprotiske polare oppløsningsmiddel fra mønstrenes
9 indre hemmes.

I de følgende eksempler 1 til 4 anvendes det en oppløsning
10 av et høytemperaturbestandig blandingspolyamid med gjenta-
gende strukturenheter med formel (I) hvori R i ca. 80 mol%
står for 2,4- og/eller 2,6-toluylen og i ca. 20 mol% er en
gruppe med formel



Fremstillingen av pulveret skjer i et anlegg ifølge fig. 1
til 5.

Eksempel 1:

Det ble fremstilt en oppløsning med 25 vekt% blandingspoly-
imid og en viskositet på 138 kulefallsekunder (kulefall:
25 kulediameter 2,1 mm, måletemperatur 70°C, 3 t førtempere-
ringstid, rørdiameter 30 mm, kulemateriale lagerstål,
målelengde 100 mm) i dimetylformamid (DMF) som ble presset
ut i et fellingsbad 5 ved en temperatur på 45°C under et
trykk på ca. 40 bar gjennom den sentrale boring 31 av en
30 tostoffdyse 1. Det vandige utfellingsmiddel ble tilført
tostoffdysen 1 ved en temperatur på 80°C under et trykk på
27 bar. Det vandige utfellingsmiddel hadde - lik fel-
lingsbadet 5 - en konsentrasjon på 48 % DMF.

35 Den frembragte pelslignende bane 16 ble tilført gjennom syv
etterhverandre følgende vaske- hhv. ekstraksjonssoner, idet
i den første sone anvendes en vandig vaskevæske med 48 %
DMF, i den andre sone en med 20,5 % DMF, i den tredje en

vaskevæske med 11,5 % DMF, i den fjerde sone en vaskevæske med 0,2 % DMF og i den femte til syvende sone rent vann. Temperaturen i vaskevæsken og vannet var på 80°C.

- 5 Banen 16 ble kuttet under anvendelse av et trykk på 4 bar.

HF-gjennomløpstørkeanordningens ydelse utgjorde 8,3 kW, elektrodenspenningen 100 kV.

- 10 De slangeformede mønstre 9 hadde en lengde på 3 til 8 cm og en middeltverrsnitt på 3 til 4 mm.

Som grovkuttingskvern ble det brukt en knivkvern med en hullplateinnsats (åpningenes diameter: 3 mm).

15

Det grovforminskede materiale ble ved hjelp av en småstøtkvern ytterligere forminsket.

Egenskapene i det oppnådde polymerisat-pulver:

- 20 Finhet: mindre enn 0,075 mm

DMF-innhold: 0,07 %

H₂O-innhold: 1,34 %

Inherent viskositet (η_{inh} NMP), målt ved en konsentrasjon på 0,5 g/dl i N-metylpyrrolidon: 0,63 dl/g.

25

Den inherente viskositet er proporsjonal med kjedelengden for det oppløste lineære polymerisat og således også proporsjonal med molekylvekten.

- 30 På konvensjonelt fremstilte blandingspolyimidpulvere av denne art ble det målt η_{inh} NMP-verdier på kun 0,40 til 0,47 dl/g, noe som kan skyldes skader på polymerisatstrukturen ved de kjente produkter.

- 35 Eksempel 2:

Det ble brukt fremgangsmåten som i eksempel 1, mens følgende parametre ble forandret:

Oppløsning: 30 mengde% blandingspolyimid, viskositet: 93
kulefallsekunder, temperatur: 25 °C

Vandig utfellingsmiddel; trykk 19 bar, 25 % DMF

5 Vaskesoner:

Sone 1: 25 % DMF

Sone 2: 24 % DMF

Sone 3: 0,2 % DMF

Soner 4 til 7: H₂O

10

Dimensjonene for mønster 9: Lengde: 3 til 5 cm,

Tverrsnitt: 2 til 3 mm

HF-gjennomløpstørkeanordning: Ydelse: 5,2 kW

Elektrodespenning: 70 kV

15

Egenskapene av det erholdte polymerisat-pulver:

Finhet: 0,15 til 0,425 mm

DMF-innhold: 1,5 % etainh NMP: 0,60 dl/g

20

Eksempel 3: Det ble brukt den samme konsentrerte polymerisat-oppløsning som i eksempel 2, dessuten ble det arbeidet analogt med eksempel 1, men med den forskjell at det såvel til fremstillingen som også til ekstraksjonen av mønstrene 9 i vaskesonene ble anvendt rent vann med en temperatur på 70°C som ble tilført tostoffdysen 1 under et trykk på 30 bar.

25

Lengden av de erholdte slangeformede mønstre 9 varierte mellom 3 og 8 cm, diameteren var på 3 til 5 mm. I HF-

30

gjennomløpstørkeanordningen ble det ved en elektrodespenning på 55 kV opptatt en ydelse på 5,2 kW.

Egenskapene av det erholdte polymerisat-pulver:

Finhet: mindre 0,075 mm

35

DMF-innhold: 0,02 % H₂O-innhold: 1,2 %
etainh NMP: 0,55 dl/g

Eksempel 4:

Som konsentrert oppløsning av polymerisatet ble det igjen
 anvendt den i eksempel 2 spesifiserte oppløsning med en
 5 temperatur på 25°C. Avvikende fra den i eksempel 1 beskrevne
 fremgangsmåte, ble det valgt følgende betingelser:

Vandig utfellingsmiddel: trykk 34 bar, 56 % DMF

Vaskesoner:

10 Sone 1: 56 % DMF

Sone 2: 13 % DMF

Sone 3: 1,6 % DMF

Sone 4: 0,8 % DMF

Sone 5 til 7: H₂O

15 Mønstrenes 9 dimensjoner: Lengde: 3 til 7 cm

Diameter: 2 til 4 mm

HF-gjennomløpstørkeanordning: Ydelse: 9,8 kW

Elektrodespenning: 60 kV

20 Egenskapene av det erholdte polymerisat-pulver:

Finhet: 0,15 til 0,425 mm

DMF-innhold: ikke tilstede

H₂O-innhold; 2,1 %

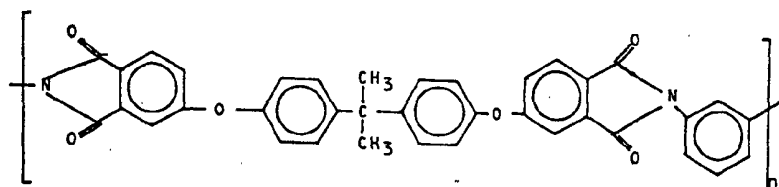
eta_{inh} NMP: 0,70 dl/g

25

Eksempel 5:

Det ble fremstilt en oppløsning med en konsentrasjon på
 35,9 mengde% av et polyeterimid med følgende konstitusjon:

30



35

i DMF, hvilken oppløsning hadde en viskositet på 48,9 kulefallsekunder. Denne oppløsning ble presset ut i et fellingsbad 5 ved en temperatur på 25°C gjennom den sentrale boring 31 av en tostoffdyse 1 under et trykk på ca. 40 bar.

- 5 Det vandige utfellingsmiddel (31 % DMF i vann) ble tilført tostoffdysen 1 ved en temperatur på 80°C under et trykk på 18 bar.

Vaske-(ekstraksjons-)soner:

- 10 Sone 1: 31 % DMF i H₂O
Sone 2: 16 % DMF i H₂O
Sone 3: 7 % DMF i H₂O
Sone 4: 2 % DMF i H₂O
Sone 5 til 7: H₂O

15

Vaskevæskens og vannets temperatur var på 80°C.

Valsens 13b, 18 avkuttingstrykk ved siktebandets 12 utmatningsende: 4 bar

20

De slangeformede mønstres 9 dimensjoner:

Lengde: 20 til 25 mm

Middeltverrsnitt: 3 til 5 mm

- 25 HF-tørkning: Ydelse: 9 kW

Elektrodespenning: 8 kV

Maling: Totrinns i grovkuttingskvernen og småstøtkvernen.

Egenskapene av det erholdte polymerisat-pulver:

- 30 Finhet: 0,15 til 0,425 mm

DMF-inhold: 0,4 % Vanninnhold: 2,1 %

eta_{inh} NMP: 53,52 dl/g (målt analogt med eksempel 1)

- 35 De ifølge oppfinnelsen fremstilte høytemperaturbestandige polymerisater i pulverform har til forskjell med de kjente produkter et enhetlig, misfarvningsfritt utseende og er praktisk talt frie for oppløsningsmiddel.

Bulk-densiteten i pulveret som oppås ifølge oppfinnelsen fra tilnærmet sfæriske partikler ligger mellom 0,5 og 0,6 g/cm³, mens det fra fibrider fremstilte polyimidpulver med fiberaktig struktur har en bulk-densitet på kun 0,3 til 0,35 g/cm³.

Fremstilling og egenskaper av presslegemer fra polymerisatpulvere som oppnås ifølge oppfinnelsen:

A) Strekkfasthet, bruddforlengelse:

Fremstilling av testlegemene:

I et strekkprøvestav-verktøy som er forvarmet til 250°C, fylles 6 g fortørket polyimidpulver med den i eksempel 1 til 4 definerte sammensetning, verktøyet lukkes og påføres et lett trykk. Temperaturen økes til i underkant av 350°C, trykket oppheves kort for utluftning, og derpå påføres et trykk på 350 000 N/mm². Dette trykk opprettholdes ved en temperatur på 350°C. Derefter avkjøles under trykk til ca. 250°C og avformes. Testnorm: ASTM D638-72.

Teststav	Tetthet (g/cm ³)	Strekk- fasthet (N/mm ²)	Forlengelse %
1	1,34	128	4,7
2	1,34	124	4,6
3	1,34	120	4,5

B) Trykkfasthet, Bruddstykkdannelse: Fremstilling av testlegemer: Prøver utarbeides av fullmateriale. Testnorm: ASTM D695-69.

Testlegeme Trykkfasthet (N/mm²) Bruddstykkdannelse %

5	1	446	31,4
	2	389	29,0
	3	410	30,6

E-Modul (gjennomsnittsverdi): 4140 N/mm²

10

C) Formfasthet i varme:

Fremstilling av testlegemene:

Teststavene (120 x 15 x 3,5 mm) ble fremstilt i en tilsvarende form analogt med trykksinterfremgangsmåten som beskrevet under A).

15

Testnorm: ISO/R 75, testfremgangsmåte A (1,85 N/mm²)

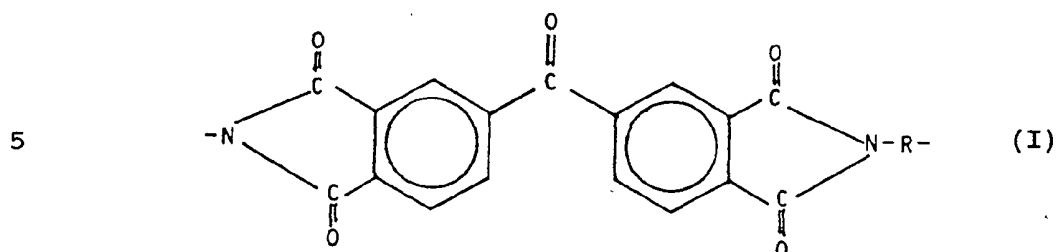
20 Testlegeme Formbestandighet i varme (°C)

1	288
2	281

25

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av høytemperaturbestandige polymerisater i pulverform, idet polymerisatet,
5 spesielt et polyimid, fra en konsentrert oppløsning i et aprotisk, polart oppløsningsmiddel, såsom dimetylformamid, dimetylacetamid, dimetylsulfoksyd eller N-metylpyrrolidon, felles ut med et varmt, vandig utfellingsmiddel, hvor den konsentrerte oppløsning presses ut kontinuerlig i området
10 for en kjegle av varmt, vandig fellingsmiddel, idet det oppstår mønstre som samles til en florlignende bane (16), vaskes med vandige oppløsningsmidler og til slutt med vann, tørkes og oppkuttet, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
15 det anvendes en dreiekjegle, idet det oppstår korte, uregelmessige, slangeformede mønstre (9).
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t den konsentrerte oppløsning av polymerisatet presses gjennom en sentral
20 boring (31) av en tostoffdyse (1) i et bad av vandig utfellingsmiddel, og varmt vandig utfellingsmiddel tilføres under trykk til en perifer kanal i tostoffdysen (1), idet utfellingsmiddelet ved gjennomstrømningen av den perifere kanal får en dreining, hvorefter utfellingsmiddelet strømmer
25 mot aksene av den sentrale boring (31) konvergerende inn i badet.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t det vandige
30 utfellingsmiddel tilføres den perifere kanal ved en temperatur på 20 til 95°C og under et trykk på 10 til 100 bar.
4. Fremgangsmåte som angitt i minst ett av kravene 1 til
35 3, k a r a k t e r i s e r t v e d a t det anvendes en oppløsning av et blandingspolyimid med strukturenheter med den generelle formel (I)



10 hvor R betyr 2,4- og/eller 2,6-toluylen eller en gruppe med formel



5. Fremgangsmåte som angitt i minst ett av kravene 1 til 4, karakterisert ved at det anvendes en
20 oppløsning med 20 til 30 vekt% polymerisat i dimetylformamid.

6. Fremgangsmåte som angitt i minst ett av kravene 1 til 5, karakterisert ved at det som utfel-
25 lingsmiddel anvendes vann eller en blanding av vann og dimetylformamid.

7. Fremgangsmåte som angitt i minst ett av kravene 1 til 6, karakterisert ved at den florlignende
30 bane (16) føres på et sikteband (12) av elastisk materiale gjennom vaskesonen, hvorefter banen presses mellom valser (13b, 18) og flyter gjennom en avsugningsstrekning før den egentlige tørkning.

8. Fremgangsmåte som angitt i minst ett av kravene 1 til 7, karakterisert ved at tørkningen
gjennomføres i en høyfrekvens(HF)-tørkeanordning (21).

9. Fremgangsmåte som angitt i minst ett av kravene 1 til 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at forminskningen gjennomføres i to trinn ved hjelp av en knivkvern (25) og en slagmølle (27).

5

10. Anlegg for gjennomføring av fremgangsmåten som angitt i minst ett av kravene 1 til 9, hvor

- det er anordnet en dyse (1) med tilførselsledninger (2, 3) for en konsentrert oppløsning av et polymerisat og for et vandig utfellingsmiddel, hvilken dyse (1) munner ut i et fellingskar (4) som er forsynt med i det minste én tilførselsledning (6),
- det under fellingskarets (4) utførselsåpning (10) er anordnet innmatningsenden av et bevegelig siktebånd (12), idet ovenfor siktebåndet (12) i det vesentlige over dettes totale lengde er anordnet vaskeinnretninger,
- siktebåndets (12) utmatningsende er anordnet før innløpet av en tørkeanordning og
- det i tilslutning til tørkeanordningens utløp er anordnet en ett- eller flertrinns oppkuttingsinnretning (25, 27),

10

15

20

k a r a k t e r i s e r t v e d at dysen (1) er en tostoffdyse som i fellingskaret (4) danner en dreiekjegle (8).

25

11. Anlegg som angitt i krav 10,

k a r a k t e r i s e r t v e d at tostoffdysen (1) består av en hylse (30) med innergjenger og et dyselegeme (32) som kan skrues inn i hylsen (30) ved utsparing av en ringspalte (35), hvilket dyselegeme har en sentral boring (31) og en avkortet kjegleformet innerdel (34), idet det på hylsen (30) er anordnet et sideinnløp (36) som munner inn i ringspalten (35) og på dyselegemet (32) er det anordnet en krans (37) som har slisser (38) som er rettet på skrå mot dyselegemets (32) akse, og hvor dyselegemets (32) ende på munningssiden har en avskråning som konvergerer mot fortsettelsen av akse og korresponderer med en tilsvarende avskråning (39) av hylsen (30).

30

35

12. Anlegg som angitt i krav 10 og 11,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det foran munningen av
tostoffdysen (1) er anordnet en strømningsbryter (11) som
5 ikke rekker ned til bunnen av fellingskaret (4).

13. Anlegg som angitt i minst ett av kravene 10 til 12,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som vaskeinnret-
ninger er anordnet overrislingskoppper (17a, 17b, 17c).

10

14. Anlegg som angitt i minst ett av kravene 10 til 13,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som tørkeanord-
ning er anordnet en høyfrekvens-gjennomløpstørkeanordning
(21).

15

15. Anlegg som angitt i minst ett av kravene 10 til 14,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det i tilslutning
til tørkeanordningens utløp er anordnet etter hverandre en
knivkvern (25) og en slagmølle (27).

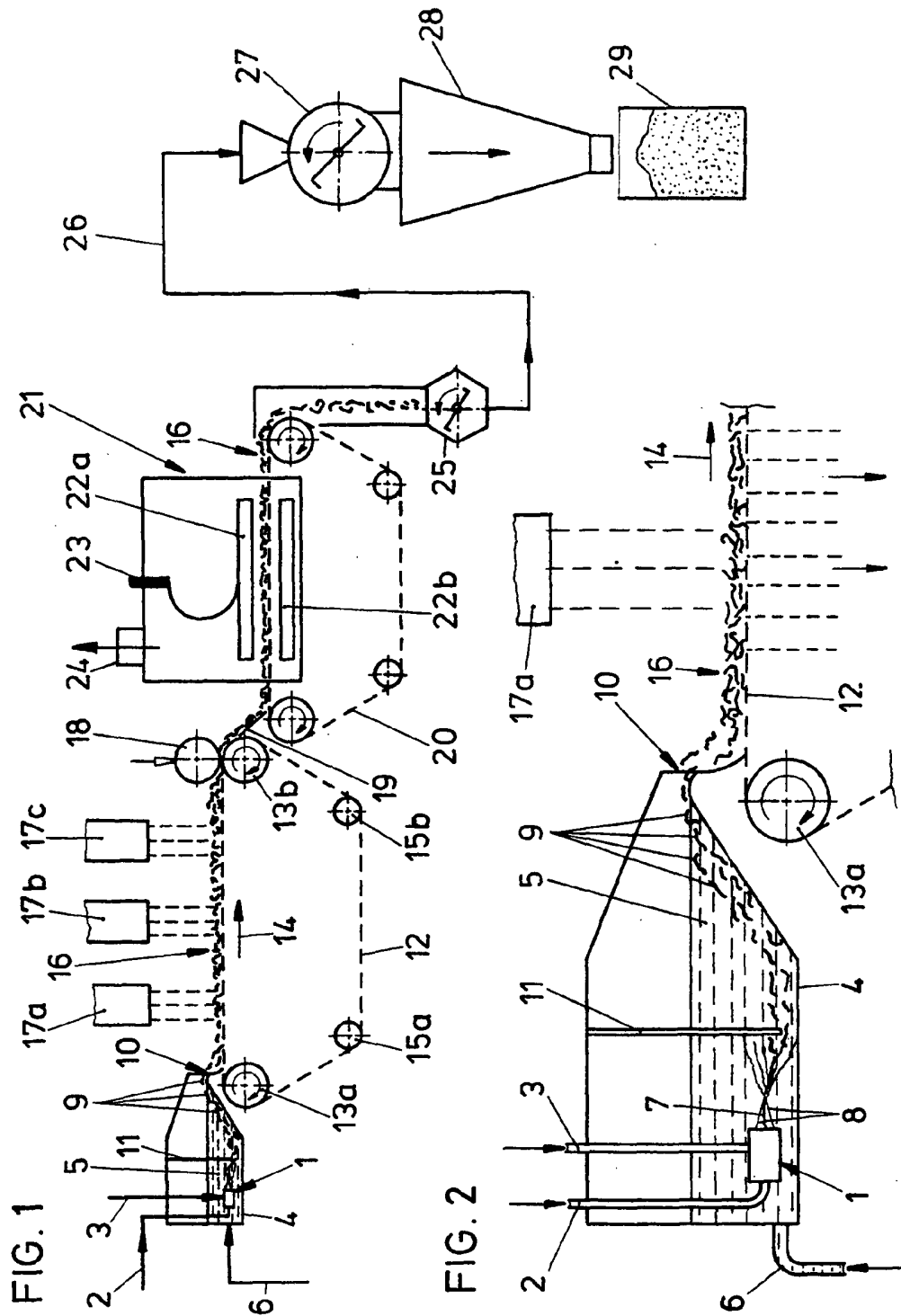


FIG. 3

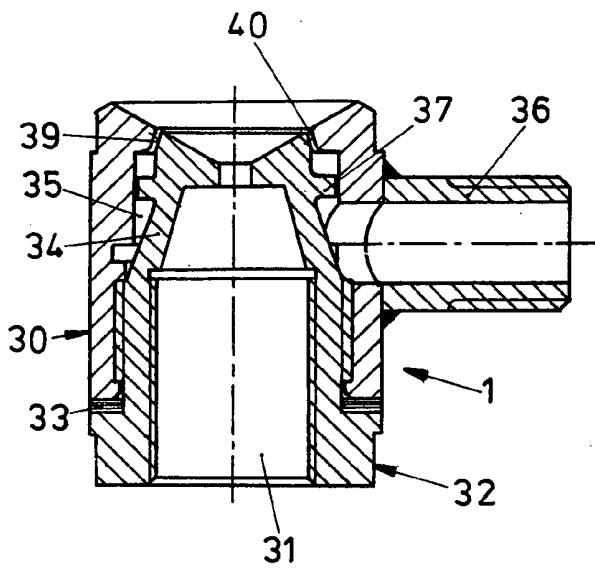


FIG. 4

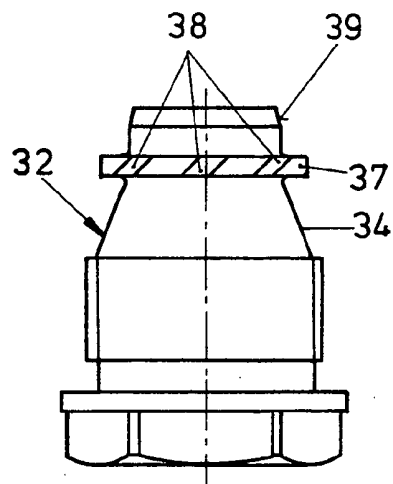


FIG. 5

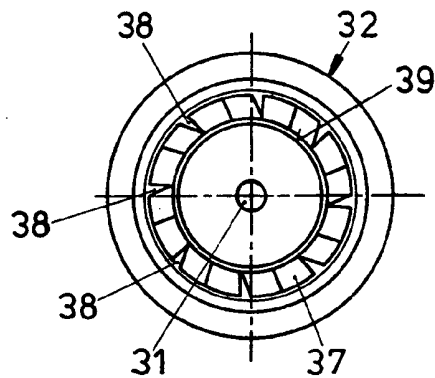
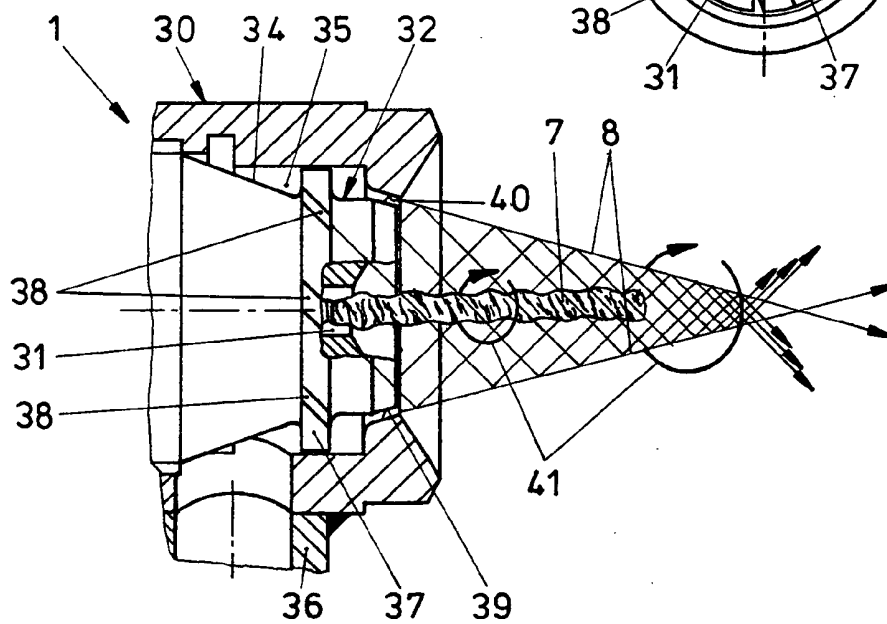


FIG. 6



172897

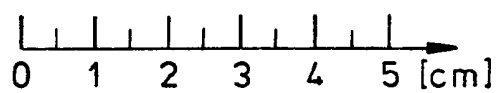
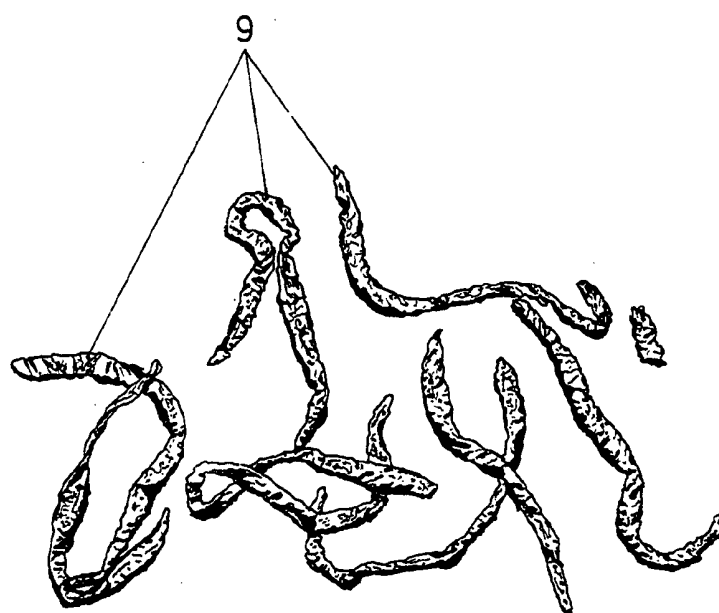


FIG. 7