



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.11.1968 (P. 130290)

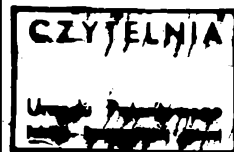
Pierwszeństwo: 28.11.1967 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.02.1976

MKP C08f 47/08

Int. Cl.²
C08J 9/30



Twórca wynalazku: Otto Fuchs

Uprawniony z patentu: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania spienionych tworzyw z polichlorku winylu lub z kopolimerów chlorku winylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spienionych tworzyw z polichlorku winylu i kopolimerów chlorku winylu, zawierających zmiekczacze.

Znanym od dawna sposobem wytwarzania tworzyw piankowych z polichlorku winylu jest sposób w którym pasta zawierająca zmiekczacze i polichlorek winylu poddawana jest działaniu ciekłego gazu porotwórczego pod ciśnieniem, a powstająca po rozprężeniu piana jest koagulowana-żelowana. Sposób ten był wielokrotnie modyfikowany odnośnie stosowanego gazu oraz stosowanych ciśnień przy nasyceniu pasty PCV.

I tak np. w niektórych sposobach stosuje się czyste dwutlenek węgla. W metodzie według opisu patentowego USA nr 2 763 475 stosuje się, przy wprowadzaniu tego gazu do plastizolu, ciśnienia od około 0,7 do 7 atn. i temperaturę około 20°C. Przy ciśnieniach nieco wyższych niż 7 atn. gazowy dwutlenek węgla jest wchłaniany przez pastę (w sposób według opisu patentowego USA nr 2 666 036). W sposobie według opisu patentowego USA nr 2 917 473 dyspersję gazowego dwutlenku węgla w plastizolu uintensyfikują dodatkowo przez działanie udarowe zastosowanej aparatury. W tych wszystkich wymienionych metodach nie może jednak być stosowane ciśnienie podwyższone w sposób nieograniczony. Granicę ciśnienia określa ciśnienie pary dwutlenku węgla, odpowiadające każdorazowej temperaturze roboczej. Gdyby ciśnienie

2

dwutlenku węgla zostało podniesione powyżej tej granicy, to wówczas dwutlenek węgla częściowo uległby skropleniu. Warunkiem uzyskania równomiernej struktury porów w tworzywach piankowych jest jednak bezwzględna jednorodność gazu.

Fig. 1 przedstawia bliżej zależności między ciśnieniem i temperaturą przy wytwarzaniu tworzywa piankowego z polichlorku winylu sposobem nasycania gazowym CO₂ oraz mieszaniną gazów zawierających CO₂. Krzywa C—D przedstawia tu krzywą ciśnienia pary dwutlenku węgla. We wspomnianych właśnie wyżej metodach praca przebiega przy ciśnieniach CO₂, których wartości leżą poniżej przebiegu krzywej C—D. Wyższe ciśnienia mogłyby być stosowane do rozpuszczania dwutlenku węgla w plastizolu bez częściowego skraplania się CO₂, gdyby praca odbywała się powyżej temperatury krytycznej (31,1°C). W każdym przypadku należy unikać tego rodzaju wysokich temperatur, gdyż w przeciwnym razie następuje rozrzedzenie się względnie żelatynizowanie polichlorku winylu.

W sposobie ujawnionym w niemieckim opisie patentowym nr 1 112 627 nie używa się dwutlenku węgla, lecz jednorodnej mieszaniny gazów z dwutlenku węgla i azotu lub powietrza, oraz pracuje w temperaturze 20°C przy 130 atn. W niemieckim opisie patentowym nr 1 141 440 opisano urządzenie do wytwarzania tworzyw sztucznych tworzących pianę, przez działanie pod ciśnieniem gazów obojętnych na tworzywa sztuczne zawierające zmiekcza-

cze. W tym przykładzie zastosowano mieszaniny gazów $\text{CO}_2\text{--N}_2$ i CO_2 — powietrze pod ciśnieniem około 150 atn. w temperaturze pokojowej.

Postępując według patentu RFN 1.112.627 i według patentu RFN 1.141.440 ma się do dyspozycji te mieszaniny gazów w fazie jednorodnej. W wynalazkach tych wykorzystano następujące dawne rozeznania. W.J.Physique 9 (1880) 192 i w C.R.Acad. 90 (1880) 210 podano, że jeżeli spręża się mieszaninę dwutlenku węgla i powietrza w temperaturze poniżej 21°C , to dwutlenek węgla najpierw skrapla się nieco. Jeżeli jednak zwiększy się dalej ciśnienie wydatnie, np. do 150 lub 200 atn. wówczas zniknie menisk dzielący obie fazy i pozostaje tylko jedna faza gazowa. Tę jednorodność mieszaniny gazów należy wytłumaczyć jako roztwór cieczy w sprężonym gazie. Późniejsze badania mieszanin dwutlenku węgla z azotem wykazały, że przy 0°C i powyżej 181 atn. przy 10°C i powyżej 150 atn. oraz przy 25°C i powyżej 121 atn. istnieje w każdym z tych przypadków tylko jedna jednorodna faza gazowa. Jeżeli jednak podane ciśnienia zostaną obniżone, to wystąpi każdorazowo częściowe skroplenie dwutlenku węgla. Badania te zostały opublikowane w czasopismach: Z.Chem.Ind. (ros.) 16, 2, 37 — 40, C. (1939) II, 2401, Z.physik.chem. (ZSRR) 13 (1939), 986 — 988, C. (1942) I, 319 oraz C.A. 34 (1940), 46514.

Na fig. 1 krzywa A — B przedstawia linię graniczną między jedno- i dwufazowym stanem mieszaniny gazów. W sposobach według opisów patentowych RFN nr 1 112 627 i nr 1 141 440 zastosowano ciśnienie leżące na wymienionej krzywej A—B lub powyżej niej.

Obecnie stwierdzono nieoczekiwanie, że przy pracy urządzeń według opisu patentowego RFN 1 141 440 przy użyciu mieszaniny gazów $\text{CO}_2\text{--N}_2$ i CO_2 — powietrze dla ciśnień poniżej krzywej A—B, jednak powyżej krzywej ciśnienia pary CO_2 (C—D), występuje tylko jedna faza i nie następuje w ogóle rozdzielenie mieszaniny, jeżeli te mieszaniny gazów przy działaniu na plastizol znajdują się w obiegu zamkniętym. W ten sposób przy zastosowaniu ciśnień objętych powierzchnią zawartą pomiędzy krzywymi AB i CD uzyskano tworzywa piankowe o bardzo równomiernej strukturze i o drobnych porach.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spienionych tworzyw z polichlorku winylu lub z kopolimerów chlorku winylu przez działanie mieszaniną dwutlenku węgla z powietrzem lub dwutlenku węgla z azotem na plastizol i nasycenia go pod ciśnieniem, następnie spienienie przy rozprężeniu do ciśnienia normalnego i następującą po tym koagulację. Sposób ten charakteryzuje się tym, że plastizol nasycy się mieszaniną gazową powietrza z dwutlenkiem węgla, względnie azotu z dwutlenkiem węgla, będącą w obiegu zamkniętym w temperaturze -10°C — $+28^\circ\text{C}$, korzystnie 0°C — $+20^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem wyższym od wartości ciśnienia pary nasyconej CO_2 lecz niższym od ciśnienia krytycznego dwutlenku węgla, przy którym mieszanina gazowa jest homogeniczna, przy czym zużyte lub porwane przez plastizol ilości poszczególnych komponentów mieszaniny gazowej, w celu

utrzymania stałej proporcji powietrza względnie azotu do dwutlenku węgla doprowadza się do obiegu z zewnątrz w sposób kontrolowany, każdy niezależnie od pozostałego. Stężenie CO_2 w mieszaninie gazów może tu wynosić do około 80% wagowych na całość mieszaniny gazów. Przy uruchamianiu urządzenia do wytwarzania tworzyw piankowych postępuje się nieco inaczej. Najpierw stosuje się ciśnienie wyższe od tych, przy których występują jednorodne mieszaniny dwutlenku węgla z powietrzem względnie dwutlenku węgla z azotem (krzywa AB), a następnie obniża ciśnienia do wartości niższych od ciśnień, przy których istnieją jednorodne mieszaniny dwutlenku węgla z azotem, jednak pod tym warunkiem, że ciśnienia te muszą leżeć powyżej krzywej ciśnień dla par dwutlenku węgla (krzywa CD).

Fig. 2 przedstawia przykład schematu urządzenia do wytwarzania tworzywa piankowego z polimerów lub kopolimerów chlorku winylu według wynalazku. Powietrze lub azot są tłoczone przez sprężarkę 1 do zbiornika gazu 2 i poprzez przewód 3 doprowadzone jest do dyszy mieszającej 4. Tutaj powietrze (lub azot) miesza się z płynnym dwutlenkiem węgla, który za pomocą pompy dozującej 5 zostaje wpompowany do dyszy mieszającej 4 i który zostaje przy tym odparowany. Powstała mieszanina gazów zostaje doprowadzona do zbiornika gazu 6. Każdy ze zbiorników gazu posiada jeden zawór odwadniający (7 i 8) oraz jeden manometr. Mieszanina gazów zostaje doprowadzona — przewodem 9 za pomocą pompy obiegowej gazu 10 od dołu do urządzenia 11, w którym następuje nasycenie plastizolu gazem. Urządzenie to odpowiada całkowicie urządzeniu według patentu RFN 1.141.440. Plastizol zostaje doprowadzany ze zbiornika 12 za pomocą pompy 13 do rury rozdzielczej 14, posiadającej otwory od dołu. Plastizol wydostaje się przez wąziutkie otwory w dół i tutaj — w odpowiadających wynalazkowi warunkach odnośnie temperatury i ciśnienia — wchodzi w ścisły kontakt z mieszaniną gazów uchodzącą do góry przez płytkę sitową 15. Główna część gazu rozpuszcza się w plastizolu, który tak naładowany, podnosi się do góry wraz z nadmiarem mieszaniny gazów, będąc dalej nasycany gazem, występuje ponad krawędź rury przelewowej 16 i zostaje odprowadzony przewodem 17 przez urządzenie odbiorcze 18 na zewnątrz celem spienienia. Nadmiar mieszaniny gazów zostaje w obiegu kołowym przepompowany z powrotem przez przewód zwrotny 19 do zbiornika gazu 6. Ten zamknięty obieg mieszaniny gazów jest istotną cechą tego wynalazku, przy czym nasycania dokonuje się w sposób ciągły gazem będącym w obiegu zamkniętym przy pomocy gazowej pompy obiegowej 10 na fig. 2. Jedynie takie utrzymanie w ruchu obiegowym fazy gazowej gwarantuje, że rzeczywiście z mieszaniny plastizolu pewna część zmiekcza lub innego składnika przejdzie do fazy gazowej i pozostanie tam stale, tak, że w zakresie pracy zastrzeżonym według wynalazku (ciśnienie i temperatura), rzeczywiście powstanie układu wielofazowego nie może mieć miejsca, ponieważ, jak należy przypuszczać ten nieoczekiwany efekt powstaje dzięki temu, że niewielka

ilość zmiękczacza (ewentualnie także niewielkie ilości wody) w czasie ruchu urządzenia odparowują i działają jako rozpuszczalnik wspólny dla dwutlenku węgla i powietrza ewentualnie azotu. Następuje to mianowicie dopiero wtedy, gdy mieszanina gazowa przeniknie przez plastizol.

Przy rozruchu nowej, względnie po czyszczeniu instalacji, gdy jest ona wolna od zmiękczacza i wilgoci mieszaninę gazową należy utrzymywać w zbiorniku naparowym w warunkach temperatury i ciśnienia, znanych ze stanu techniki (t.j. 20°C i 130 atn.).

Po krótkim okresie ruchu instalacji jej przestrzeń ulega nasyceniu parami zmiękczacza i wody na tyle że można zredukować ciśnienie nie powodując wykrapłania dwutlenku węgla.

Zastosowanie regulacji składu gazowej mieszaniny wysycającej przez doprowadzenie z zewnątrz do obiegu zamkniętego jej składników ma w sposobie według wynalazku istotne i ważne znaczenie, choć pozornie niewiele różni się od sposobów według znanego stanu techniki np. opisu nr 1.141.440 FRN, gdzie źródło dwutlenku węgla wchodzi w skład układu.

Z powodu różnych rozpuszczalności z jednej strony CO₂, a z drugiej powietrza ewentualnie azotu w plastizolu zmienia się skład mieszaniny gazowej w układzie zamkniętym. Gaz w zamkniętym obiegu, dzięki wyższej rozpuszczalności CO₂ w plastizolu wzbogaca się w powietrze względnie w azot, co ma poważny wpływ na strukturę spienionego tworzywa; Jeżeli bowiem na początku otrzymuje się tworzywo o dużych porach to z ubytkiem zawartości CO₂ wielkość ich coraz bardziej maleje, przez co otrzymuje się tworzywo drobnoporowate o większej gęstości.

Sposób według wynalazku umożliwia utrzymanie stałego składu gazu obiegowego, ponieważ zarówno powietrze przez pompę 1 jak i CO₂ przez pompę 5 mogą być doprowadzane do obiegu z zewnątrz.

Dzięki temu możliwa jest regulacja składu fazy gazowej zapewniająca stały stosunek powietrza względnie azotu do CO₂, co pozwala utrzymać stałą pożądaną strukturę porowatą spienionego tworzywa.

Następujące przykłady ilustrują bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. 500 cz. wagowych polichloru winylu typu „stivin” o wartości K=78 do sporządzania plastizoli miesza się w mieszalniku planetarnym z 450 cz. wagowymi mieszaniny zmiękczacza, składającej się z 250 cz. wagowych technicznej mieszaniny estrów kwasów alkilofenylosulfonowych, w których grupa alkilowa zawiera 10—18 atomów węgla, 150 cz. wagowych ftalanu dwunonylowego i 50 cz. wagowych fosforanu trójoktylowego przy jednoczesnym dodatku stabilizatora w postaci pasty 3-zasadowego siarczanu ołowiu we ftalanie dwuoktylowym (w stosunku wagowym 1:1).

Po utworzeniu plastizolu o odpowiedniej kosystencji przepuszcza się go przez sito metalowe w temperaturze 20—25°C i poprzez pokazany na schemacie fig. 2 zbiornik przygotowawczy 12, wysokociśnieniową pompę 13 przetłacza się do perfo-

rowanej od dołu rury rozdzielczej 14 w celu wysycenia gazem. Następuje to na płycie sitowej 15 w sposób ciągły mieszaniną gazową, będącą w obiegu zamkniętym przy pomocy sprężarki 16. Mieszanina gazowa składa się z 72—73% objętościowych CO₂ i 27—28% objętościowych powietrza i skład ten jest w sposób ciągły kontrolowany przez aparat do kontroli zawartości CO₂ i przy pomocy pompy 5 regulowane. Mieszaninę gazową sporządza się w sposób wyżej opisany tak, że powietrze sprężone przez sprężarkę 1 poprzez butlę przejściową 2, a ciekły dwutlenek węgla dozowany przez pompę 5 ulegają zmieszaniu i są gromadzone w zbiorniku 6.

W aparaturze do nasycania gazem panuje ciśnienie 160 atn. Ilość pompowanego przez pompę 13 plastizolu wynosi 60 l/godz., a ilość dozowanego przez pompę 5 ciekłego CO₂ w celu utrzymania wyżej podanej zawartości 72% obj. wynosi 3,7 kg/godz., zaś przewodem 3 przez zawór mieszający do zbiornika 6 doprowadza się powietrze w sposób ciągły w takiej ilości aby ogólnie ciśnienie w aparaturze, regulowane zaworem magnetycznym, utrzymać na założonym poziomie 160 atn.

Nasycony gazem w wewnętrznej części 16 reaktora plastizol wypływa w sposób ciągły do części pierścieniowej reaktora, skąd przewodem 17, przez urządzenie odbierające, w którego dyszy ulega rozprężeniu, zostaje wylany na zbrojoną włóknem szklanym teflonową taśmę transportową, ukształtowaną na bokach w postaci litery U.

Po przejściu taśmy przez pole wysokiej częstotliwości 27,12 MHz, tunelu grzewczego o temperaturze 170°C i ochłodzeniu do 60°C, powstaje blok spienionego tworzywa o wysokości 18 cm o równych gładkich powierzchniach. Tworzywo posiada równomierną strukturę komórkową, drobne pory i gęstość 0,09 g/cm³.

W dalszej części doświadczenia, przy zamkniętym układzie gazowym i dalszym podawaniu plastizolu w ilości 60 l/godz. w celu przejścia aparatury na warunki według wynalazku ciśnienie aparatury w ciągu 2 godzin zmniejszono do 100 atn. i utrzymywano drogą automatycznej regulacji w granicach 96—102 atn., utrzymując zawartość CO₂ w mieszaninie w granicach 73—74%. W tych warunkach utrzymano instalację w ruchu przez 4 dni, w czasie których powtarzano pobierania przez zawór 8 i z przewodu 9 i analizowanie próbek gazu. Ani razu nie nastąpiło wytrącenie ani wykroplenie ciekłego CO₂, a jego zawartość mierzona w sposób ciągły układała się w ramach 73—74%.

Otrzymane spienione tworzywo było takie samo w warunkach ze znanego stanu techniki, a jego gęstość wahała się pomiędzy 0,08—0,09 g/cm³.

Przykład II. 500 cz. wagowych, nadającego się do sporządzania plastizoli kopolimeru polichloru winylu typu „Stiv-in” (o wartości K=70), z 5% octanu winylu miesza się w mieszalniku planetarnym z 400 cz. wagowymi mieszaniny zmiękczacza, składającej się z 225 cz. wagowych technicznej mieszaniny estrów kwasów alkilofenylosulfonowych, w których grupa alkilowa zawiera 10—18 atomów węgla i 175 cz. wagowych ftalanu 2-etyloheksyloвого, przy jednoczesnym dodatku 5 cz. wagowych

stabilizatora jak w przykładzie I w postaci pasty, po czym plastizol przepuszczono przez sito i zastosowano jako surowiec do sporządzenia spienionego tworzywa. Nasycenie gazem i wytworzenie spienionego tworzywa przebiegało jak w przykładzie I. Całkowite ciśnienie w aparaturze obniżono do 90 atn. i w czasie trwania próby utrzymywano w granicach 90—95 atn. Mieszanina powietrza i azotu zawierała 74—76% obj. CO₂, dozowanie plastizolu wynosiło 58 l/godz., a zużycie CO₂ 4,0 kg/godz. Powtarzane badania próbek, pobranych z zaworu 8 i przewodu 9 nie wykazały wykroplenia ciekłego CO₂. Zawartość dwutlenku węgla w mieszaninie gazowej względnie par odpowiadała każdorazowo tej, jaka była wykazywana przez pracujący w sposób ciągły aparat do pomiaru zawartości CO₂ (74—76% obj.). Otrzymane spienione tworzywo posiadało regularną strukturę, drobne pory i miało gęstość 0,09—0,10 g/cm³.

Przykład III. 500 cz. wagowych żywicy PCW typu „Stiv-In” (wartość K=68) do sporządzania plastizoli zmieszano z 300 cz. wagowych mieszaniny zawierającej 160 cz. wagowych technicznej mieszaniny estrów kwasów alkilofenylosulfonowych, w których grupa alkilowa zawiera 10—18 atomów węgla i 140 cz. wagowych ftalanu dwu-n-oktylowego z dodatkiem 5 cz. wagowych stabilizatora jak w przykładzie I w postaci pasty i po przepuszczeniu przez sito, zastosowano do wyrobu tworzywa spienionego.

Nasycenie gazem prowadzono pod ciśnieniem 85-90 atn. mieszaniną azotu i dwutlenku węgla, której zawartość CO₂ wynosiła 76—77% objętościowych.

Również w tym przykładzie pobrane z zaworu 8 i przewodu 9 próbki nie wykazały wykroplenia CO₂ ani zwiększonych jego stężeń w stosunku do mieszaniny wyjściowej. W czasie trwania próby

wielkości te, jak również homogeniczność mieszaniny gazowej względnie par były takie jak wskazania przyrządu pomiarowego do mierzenia zawartości CO₂, pracującego w sposób ciągły. Dozowano plastizol w ilości 56 kg/godz. przy zużyciu 5,8 kg/godz. CO₂. Uzyskane tworzywo posiadało drobnotworową, równomierną strukturę i gęstość 0,09—0,11 g/cm³.

Sposób według wynalazku jest szczególnie w tym postępowy, że w procesie ciągłym nie stosuje się już więcej tak wysokich ciśnień, a mimo to do plastizolu przenika ilość mieszaniny gazów wystarczająca do tego, aby wytwarzać korzystne tworzywo piankowe. Stosowanie niższych ciśnień oznacza oszczędność energii.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania spienionych tworzyw z polichlorku winylu lub kopolimerów chlorku winylu przez nasycenie plastizolu mieszaniną powietrza i dwutlenku węgla, względnie azotu i dwutlenku węgla, pod ciśnieniem, spienienie przez redukcję ciśnienia do ciśnienia atmosferycznego i zżelowanie, **znamienny tym**, że plastizol nasycy się mieszaniną gazową powietrza z dwutlenkiem węgla, względnie azotu z dwutlenkiem węgla, będącą w obiegu zamkniętym, w temperaturze -10°C—+28°C, korzystnie 0°C—+20°C, pod ciśnieniem wyższym od wartości ciśnienia pary nasyconej CO₂ lecz niższym od ciśnienia krytycznego dwutlenku węgla, przy którym mieszanina gazowa jest homogeniczna, przy czym zużyte lub porwane przez plastizol ilości poszczególnych komponentów mieszaniny gazowej, w celu utrzymania stałej proporcji powietrza względnie azotu do dwutlenku węgla, doprowadza się do obiegu z zewnątrz w sposób kontrolowany, każdy niezależnie od pozostałego.

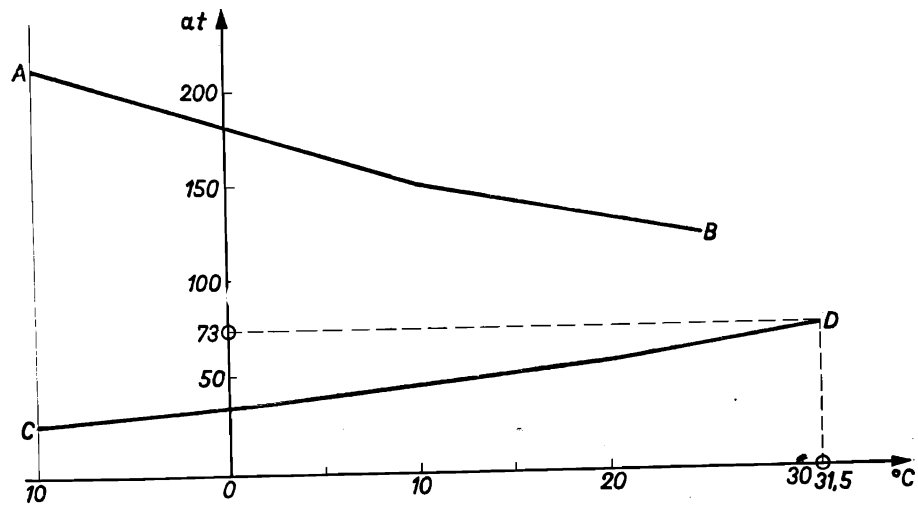


Fig. 1

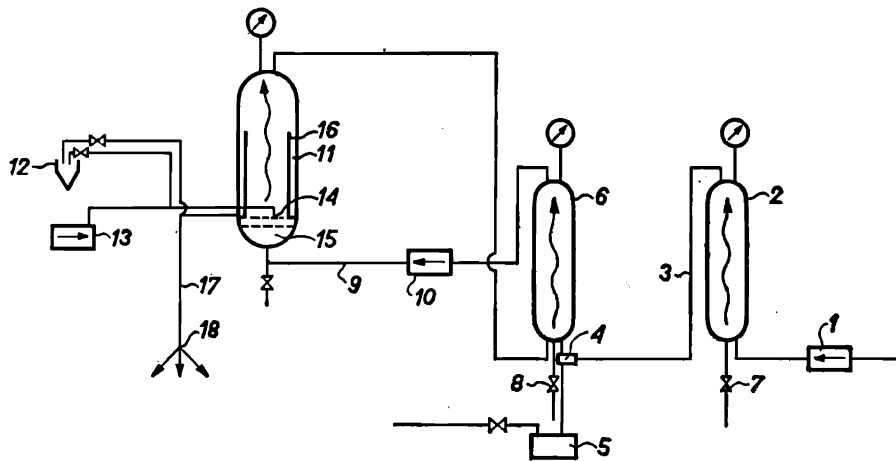


Fig. 2

Łam. 2, 14 wiersz od góry

Jest: przebiegu krzywej C—D. Wyższe ciśnienia mogło-

Powinno być: przebiegu krzywej C—D. Wyższe ciśnienia mogły-

Łam. 4, 14 wiersz od góry

Jest: jednorodne mieszaniny dwutlenku węgla z azotem,

Powinno być: jednorodne mieszaniny dwutlenku węgla z powietrzem względnie dwutlenku węgla z azotem,

Łam. 5, 5 wiersz od dołu

Jest: Po utworzeniu plastizolu o odpowiedniej konsys-

Powinno być: Po utworzeniu plastizolu o odpowiedniej konsys-

Łam 5, 1 wiersz od dołu

Jest: sokociśnieniową pompę 13 przetłacza się do perfo-

Powinno być: sokociśnieniową pompą 13 przetłacza się do perfo-