



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **302896**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 08 J 9/00, 9/08, 9/10

Patentstyret

(21) Søknadsnr	921920	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	15.05.92	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	15.05.92	(30) Prioritet	17.05.91, IT, MI91A001357
(41) Alm. tilgj.	18.11.92		
(45) Meddelt dato	04.05.98		
(73) Patenthaver	Polimex SpA, Via Frigimelica 2, Padova, IT		
(72) Oppfinner	Lauri Leone, Belluno, IT		
(74) Fullmektig	Jan E. Helgerud, Bryns Patentkontor AS, 0106 Oslo		

- (54) **Benevnelse** **Fremgangsmåte for fremstilling av en skummet polymer med høy motstandsevne mot oppløsningsmiddel og høy temperaturmotstandsevne**
- (56) **Anførte publikasjoner** GB 1007880, GB 921068, US 3200089, US 4469819, NL 135779
- (57) **Sammendrag** En fremgangsmåte for fremstilling av en skummet polymer omfatter følgende trinn:
- i en oppløsningsbeholder å blande en blanding bestående av minst et isocyanat og et første umettet anhydrid, chargert til oppløsningsbeholderen i flytende tilstand og ved relativt høy temperatur;
 - progressivt å avkjøle blandingen under kontinuerlig omrøring inntil det er nådd en temperatur ikke over 22°C;
 - til blandingen under kontinuerlig omrøring å sette et andre aromatisk anhydrid, minst et skummingsmiddel, en vinylidenforbindelse, polyvinylklorid og en varmestabilisator;
 - å holde blandingen under kontinuerlig omrøring ved denne temperatur inn til det er oppnådd en pasta-lignende konsistens eller en pasta som, etter en forutgående filtrering helles i en form eller en beholder;
 - å herde pastaen ved å bringe beholderen i en ovn under atmosfærisk trykk og ved en temperatur ikke over 80°C;
 - å bringe pastaen til fullstendig herding under trykk ved å øke temperaturen opp til 180°C og derefter å avkjøle den inntil det oppnås partielt skummede germer; og
 - å fullføre skummingsprosessen ved oppvarming i vann eller i ovner i nærvær av damp.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av en skummet polymer med høy motstandsevne mot oppløsningsmiddel og høy temperaturmotstandsevne.

5 Den foretrukne, velkjente fremstillingsprosess for fremstilling av et cellulært skummet legeme basert på en vinylkloridpolymer eller -kopolymer, benytter en blanding av et eller flere isocyanater som toluendiisocyanat, poly-
10 metylenpolyfenylisocyanat, poly(vinylklorid), maleinsyreanhydrid, ftaliskanhydrid, en eller flere vinylidenforbindelser som styren og akrylnitril, et skummingsmiddel som azodiisobutyronitril, en eller flere stabilisatorer som tribasisk blyulfat, dibasisk blyfosfitt, dibasisk blyftalat eller barium-cadmium-sink, bly-barium-komplekser.

15 Blandingen viser, etter sammenblanding, en pastalignende konsistenes, helles i en form og derefter økes temperaturen i formen under trykk inntil man når en verdi på 180°C for derved å bringe polyvinylklorid til geldannelse. Den
20 halvskummede artikkel som oppnås på denne måte, også kalt "germ", bringes til å fullføre sin skumming ved oppvarming i nærvær av vann eller damp.

Denne type produksjonsprosess er ikke meget egnet for
25 kommersiell fremstilling i stor skala idet det ikke kan fremstilles lotter som overskrider en viss vekt, for eksempel 300 til 400 kg, uten at antallet produserte germer som et resultat blir redusert; oppløsningen inneholdende maleinsyreanhydrid, vinylidenforbindelse, isocyanat, er tungvint og
30 ikke meget pålitelig og, da den fremstilles ved en temperatur i området 30 til 35°C vil den, når den kommer i kontakt med andre komponenter, forårsake at blandingen som fremstilles densifiserer og eventuelt blir ubrukbar.

35 Det generelle formål ved foreliggende oppfinnelse er å løse de ovenfor angitte problemer ved å tilveiebringe en produk-

sjonsprosess som kan benyttes på det kommersielle nivå på pålitelig og sikker måte.

Foreliggende oppfinnelse angår i henhold til dette en fremgangsmåte for fremstilling av en skummet polymer av den innledningsvis nevnte art og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at den omfatter følgende sekvens av trinn:

- i en oppløsningsbeholder å blande en blanding bestående av minst et isocyanat og et første, umettet anhydrid, som chargerer til oppløseren i flytende tilstand og ved en temperatur rundt 70°C;
- progressivt å avkjøle blandingen, under kontinuerlig omrøring, inntil det er nådd en temperatur ikke over 22°C;
- tilsetning til blandingen, under kontinuerlig omrøring, av et andre, aromatisk anhydrid, minst et skummingsmiddel, polyvinylklorid, en varmestabilisator og eventuelt en vinylidenforbindelse;
- å holde blandingen under kontinuerlig omrøring ved nevnte temperatur inn til det er oppnådd en blanding med en pastalignende konsistens (en "pasta") som, efter en preliminær filtrering, helles i en form eller en beholder;
- å herde pastaen ved å bringe beholderen i en ovn under atmosfærisk trykk og en temperatur ikke over 80°C;
- å bringe pastaen til å undergå fullstendig herding under trykk ved å øke temperaturen opp til 180°C med efterfølgende avkjøling inn til det oppnås partielt skummede kimer; og
- å fullføre kimsummingsprosessen ved oppvarming i vann eller i ovner i nærvær av damp.

Et eller flere isocyanater som 2,4-2,6-toluendiisocyanat, 4,4'-difenylmetan diisocyanat, og et første umettet anhydrid som maleinsyreanhydrid, chargerer til en oppløsningsbeholder. Maleinsyreanhydrid chargerer i flytende tilstand ved en temperatur av 70°C mens reaksjonsblandingen holdes konstant omrørt med impelleren i oppløsningsbeholderen i rotasjon med en periferihastighet i området 6 til 9 m/sek. og fortrinnsvis

ca. 8 m/sek. mens blandingen progressivt avkjøles inn til det er nådd en temperatur som ligger innen området 14 til 18°C. Etter å ha nådd denne temperatur som så holdes konstant, blir et andre anhydrid som ftalsyreanhydrid, et eller flere skumningsmidler som azodiisobutyronitril og azodikarbonamid, en vinylidenforbindelse som styren, polyvinylklorid og en varmestabilisator, satt til oppløsningsbeholderen. Blandingens fortsettes, fremdeles under avkjøling, mens periferihastigheten for impelleren settes ved en verdi som ligger i området 16 til 23 m/sek. og fortrinnsvis ca. 20 m/sek.

På denne måte oppnås en perfekt homogen, pastalignende forbindelse ("pasta") som, etter filtrering helles i egnede beholdere for den efterfølgende "herdings"-prosess, eller direkte i formene. Under denne operasjon blir temperaturen i forbindelsen holdt innen området 18 til 22°C. Filtrering av pastaen er vesentlig for å eliminere nærværet av urenheter som stammer fra råstoffene som benyttes for å fremstille forbindelsen, for å forhindre at, under skummingen, det utvikles kaviteter eller hulrom i den cellulære struktur i den skummede plastgjenstand, noe som ville gjøre den ferdige gjenstand ubrukbar.

"Podings"-reaksjonen for maleinsyreanhydrid-styren-polyvinylkloridet initieres ved å bringe pastaen i egnede beholdere inn i ovner der luften holdes i sirkulasjon i en hastighet på 0,5 til 2 m/sek., der den relative fuktighet er 15 til 20 % og der temperaturen holdes innen området fra en minimumverdi på 35°C opp til en maksimalverdi på 80°C i en reaksjonstid på 1 til 6 timer. På denne måte oppnås det legemer hvis hårdhet er slik at de mekanisk kan behandles for charging til hulrommet i formene.

Reaksjonen bringes så til fullførelse under trykk og progressivt økende temperatur slik at skumningsmidlene undergår dekomponering og der azodiisobutyronitril også virker som "polymeriseringsinitiator" og der geldannelsen av

polyvinylklorid skjer når det er nådd temperaturer på 170 til 180°C. Under avkjølingstrinnet oppnås det partielt skummede germer som vil avslutte sin skummingsprosess ved oppvarming i ovner i nærvær av damp.

5

Proessen med pasta-"herding" gjør det mulig at tiden for "trykk-oppvarming/avkjøling"-cyklusen kan reduseres fra minst 30 % og opp til maksimalt 40 % med samme hulromsdybde i formen, sammenlignet med fremstillingsprosesser av kjent type. Inne i ovner med atmosfærisk trykk vil, under en slik dynamisk atmosfære med mettet damp slik at hvert punkt i ovnen har en maksimal forskjell på $\pm 2^{\circ}\text{C}$ mellom lokal temperatur og ovnens innstillingstemperatur, og med isocyanater og anhydrider reaksjon med vann, de halvskummede germer avslutte sin skummingsprosess og nå den ønskede densitet i løpet av et tidsrom fra 4 til 35 timer.

15

For å oppnå en cellulær skummet gjenstand med høy temperaturmotstandsevne og god motstandsevne mot kjemisk angrep og ved å følge de samme driftsmodaliteter kan man benytte en pasta som består av en blanding av et eller flere isocyanater som 2,4-2,6-toluendiisocyanat og/eller 4,4'-difenylmetandiisocyanat, to anhydrider som maleinsyreanhydrid og ftalsyreanhydrid, poly(vinylklorid), et eller flere skummingsmidler som azodiisobutyronitril og azodikarbonamid, en eller flere varmestabilisatorer og, hvis ønskelig, pigmenter med høy farvekraft.

20

25

Eksempler på fremstilling av cellulære skummede gjenstander basert på polyvinylklorid, gjennomført i industriell målestokk og ifølge oppfinnelsen, er gitt i de følgende eksempler.

30

Eksempel 1

35

Man tildanner en pasta bestående av en blanding av
fra 1 % til 20 % 4,4'-difenylmetan diisocyanat
fra 10 % til 30 % 2,4-2,6-toluen diisocyanat

fra 5 % til 10 % maleinsyreanhydrid
 fra 40 % til 60 % poly(vinylklorid)
 fra 3 % til 10 % ftalsyreanhydrid
 fra 0,5 % til 7 % azodiisobutyronitril
 5 fra 0,1 % til 5 % azodikarbonamid
 fra 1 % til 5 % styren
 fra 0,5 % til 2 % dibasisk blyftalat,

der prosentandelene for de enkelte bestanddeler er på
 vektbasis og er beregnet på den totale vekt av blandingen,
 10 blir sammenblandet i oppløsningsbeholderen, filtreres og
 helles direkte i formene og etter "herde"-prosessen og
 etterfølgende overføring av de herdede legemer til formen og
 etter gjennomføring av "trykk-oppvarming/avkjøling"-cyklusen
 blir de halvskummede germer avsluttet i sin ekspansjon i
 15 ovnene under en dynamisk atmosfære av mettet damp.

De cellulære skummede artikler underkastes så en termisk
 behandling i luftovner ved en temperatur mellom en minimum-
 verdi på 80°C til en maksimumverdi på 125°C i et tidsrom fra
 20 24 til 120 timer hvorved det oppnås cellulære skummede
 gjenstander som har en densitet på 55 kg/m³, en bøyevarme-
 vridningstemperatur mellom 130 og 140°C, en kompresjonsstyrke
 ved 80°C på 4,1 kg cm², en meget høy kjemisk motstandsevne
 slik at for eksempel adsorpsjonen av styren etter 2 timers
 25 nedsenking av en prøve på en skummet gjenstand, er 2 vekt-%,
 beregnet på vekten av det prøvede produkt, egnet for å motstå
 industrielle bearbeidingscykler involvert temperaturer på
 120°C og trykk på 1 kg/cm² i tidsrom på 90 minutter.

30 Eksempel 2

En pasta bestående av:

fra 2 % til 20 % 4,4'-difenylmetan diisocyanat
 fra 10 % til 29 % 2,4-2,6-toluen diisocyanat
 fra 5 % til 12 % maleinsyreanhydrid
 35 fra 49 % til 60 % poly(vinylklorid)
 fra 4 % til 13 % ftalsyre anhydrid
 fra 0,5 % til 7 % azodiisobutyronitril

fra 0,1 % til 2 % azodikarbonamid
fra 0,5 % til 1 % dibasisk blyfosfitt,
der prosentandelene er beregnet på den totale vekt av
forbindelsen, fremdeles innenfor den herværene fremstillings-
5 prosess, gir en cellulær skummet gjenstand med en gjenstand
på 80 kg/m³, en varmevridningstemperatur på 100°C, en
styrenabsorbsjon efter 2 timers nedsenking av hele prøven på
1,7 vekt-%, beregnet på vekten av den prøvede gjenstand, samt
en god elastisitet ved en konstant brukstemperatur på 80°C.

10

Eksempel 3

En pasta bestående av en blanding av:

fra 5 % til 15 % 4,4'-difenylmetan diisocyanat

fra 15 % til 25 % 2,4-2,6-toluen diisocyanat

15 fra 3 % til 10 % maleinsyreanhydrid

fra 45 % til 55 % poly(vinylklorid)

fra 8 % til 14 % ftalsyre anhydrid

fra 2 % til 10 % azodiisobutyronitril

fra 0,02 % til 2 % azodikarbonamid

20 fra 0,2 % til 2 % polybasisk blyfosfittsulfat,

der prosentandelene er beregnet på den totale vekt av
forbindelsen, fremdeles med den herværende fremstillings-
prosess, gir en cellulær skummet gjenstand med en densitet på
30 kg/m³, en varmevridningstemperatur på 100°C, en kompre-
25 sjonsstyrke på 2,7 kg/m² ved romtemperatur, en styrenabsorb-
sjon i henhold til de tidligere eksempler på 6 % med en
regulær og fin cellestruktur.

Formålet ved oppfinnelsen oppnås derved.

30

35

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for fremstilling av en skummet polymer,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter følgende
sekvens av trinn:

- i en oppløsningsbeholder å blande en blanding bestående av
minst et isocyanat og et første, umettet anhydrid, som
10 chargerer til oppløseren i flytende tilstand og ved en
temperatur rundt 70°C;
- progressivt å avkjøle blandingen, under kontinuerlig
omrøring, inntil det er nådd en temperatur ikke over 22°C;
- tilsetning til blandingen, under kontinuerlig omrøring, av
et andre, aromatisk anhydrid, minst et skummingsmiddel,
15 polyvinylklorid, en varmestabilisator og eventuelt en
vinylidenforbindelse;
- å holde blandingen under kontinuerlig omrøring ved nevnte
temperatur inn til det er oppnådd en blanding med en
pastalignende konsistens (en "pasta") som, etter en
20 preliminær filtrering, helles i en form eller en beholder;
- å herde pastaen ved å bringe beholderen i en ovn under
atmosfærisk trykk og en temperatur ikke over 80°C;
- å bringe pastaen til å undergå fullstendig herding under
trykk ved å øke temperaturen opp til 180°C med efter-
25 følgende avkjøling inn til det oppnås partielt skummede
kimer; og
- å fullføre kimsummingsprosessen ved oppvarming i vann
eller i ovn i nærvær av damp.

30 2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at

- blandingen i første trinn består av 2,4-2,6-toluendiiso-
cyanat og/eller 4,4'-difenylmetandiisocyanat og malein-
35 syreanhydrid;
- det andre aromatiske anhydrid består av ftalsyreanhydrid;

- skummingsmidlene er azobisisobutyronitril og/eller azodi-karbonamid; og den eventuelle vinylidenforbindelse;
- vinylidenforbindelsen er styren.

5 3.

Fremgangsmåte ifølge kravene 1 og 2, k a r a k t e r i -
s e r t v e d a t

- det første, flytende, umettede anhydrid befinner seg ved en temperatur rundt 70°C;
- 10 - blandingen holdes under konstant omrøring der impelleren av oppløseren har en periferihastighet i området 6 til 9 m/sek.;
- blandingen progressivt avkjøles inntil det er nådd en temperatur innen området 14 til 18°C;
- 15 - etter å ha nådd og holdt nevnte temperatur, til blandingen i oppløseren å sette nevnte andre aromatiske anhydrid, nevnte minst ene skummingsmiddel, eventuelt en vinylidenforbindelse, polyvinylklorid og en varmestabilisator;
- under fortsatt avkjøling, å fortsette blandingen idet periferihastigheten for impelleren settes ved en verdi i 20 området 16 til 23 m/sek.;
- å helle den resulterende, perfekt homogene pasta etter filtrering i egnede beholdere for den etterfølgende "herde"-prosess eller direkte i en form, ved en temperatur 25 som holdes i området 18 til 22°C;
- å chargere pastaen i den egnede beholder til ovner i hvilke, under luftsirkulasjon med luftsirkulasjonshastigheter på 0,5 til 2 m/sek. og en relativ fuktighet i kammeret på 15 til 20 %, temperaturen holdes i området 35 30 og opp til 80°C i et tidsrom mellom 1 og 6 timer hvorved "podings"-reaksjonen av maleinsyreanhydrid-styren-polyvinylklorid initieres;
- å fullføre reaksjonen under trykk og progressiv økning av arbeidstemperaturen med dekomponering av skummingsmidlene 35 idet azodiisobutyronitril også virker som "polymeriseringsinitiator", og der geldannelse av polyvinylklorid skjer når temperaturer på 170 til 180°C er nådd;

- idet det ved avkjøling oppnås partielt skummede kimer som fullfører sin skummingsprosess når de underkastes oppvarming i vann eller i ovner i nærvær av damp.

5 4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at pastaen består av en blanding av:

- fra 1 % til 20 % 4,4'-difenylmetan diisocyanat
- fra 10 % til 30 % 2,4-2,6-toluen diisocyanat
- 10 - fra 5 % til 10 % maleinsyreanhydrid
- fra 40 % til 60 % poly(vinylklorid)
- fra 3 % til 10 % ftalsyreanhydrid
- fra 0,5 % til 7 % azodiisobutyronitril
- fra 0,1 % til 5 % azodikarbonamid
- 15 - fra 1 % til 5 % styren; og
- fra 0,5 % til 2 % dibasisk blyftalat.

5.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at pastaen består av en blanding av

- fra 2 % til 20 % 4,4'-difenylmetan diisocyanat
- fra 10 % til 29 % 2,4-2,6-toluen diisocyanat
- fra 5 % til 12 % maleinsyreanhydrid
- fra 49 % til 60 % poly(vinylklorid)
- 25 - fra 4 % til 13 % ftalsyreanhydrid
- fra 0,5 % til 7 % azodiisobutyronitril
- fra 0,1 % til 2 % azodikarbonamid
- fra 0,5 % til 1,5 % dibasisk blyfosfitt.

30 6.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at pastaen består av en blanding av

- fra 3 % til 15 % 4,4'-difenylmetan diisocyanat
- fra 15 % til 25 % 2,4-2,6-toluen diisocyanat
- 35 - fra 3 % til 10 % maleinsyreanhydrid
- fra 45 % til 55 % poly(vinylklorid)
- fra 8 % til 14 % ftalsyreanhydrid

- fra 2 % til 10 % azodiisobutyronitril
- fra 0,02 % til 2 % azodikarbonamid
- fra 0,2 % til 2 % polybasisk blyfosfittsulfat.

5 7.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den skummede, cellulære gjenstand for å øke
egenskapene ved høytemperatur-resistens underkastes en
termisk behandling i luftovner der temperaturen holdes innen
10 området 80 til 140°C i et tidsrom fra 24 timer til 360 timer.

15

20

25

30

35