

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

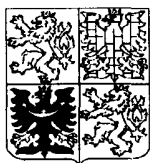
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 529-97

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **11. 08. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **23.08.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/4429844**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 01. 97**  
**(Věstník č. 1/97)**

(86) PCT číslo: **PCT/EP95/03190**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/06129**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

// **C 08 J 9/18**  
**C 08 L 23:02**

(71) Přihlášovatel:

**BASF AKTIENGESELLSCHAFT,**  
Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

**Schweinzer Jürgen, Frankenthal, DE;**  
**Fischer Joachim, Grosskarlbach, DE;**  
**De Grave Isidoor, Wachenheim, DE;**  
**Kögel Wolfram, Mannheim, DE;**

(74) Zástupce:

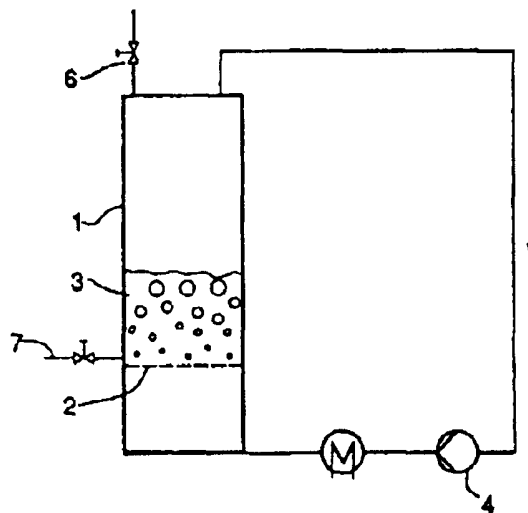
**Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9,**  
**Praha 6, 16000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby expandovaných polyolefi-  
nových částic a jejich použití**

(57) Anotace:

Způsob výroby expandovaných polyolefí-  
nových částic impregnováním polyethylenových  
částic těkavými nadouvadly ve vířivé vrstvě.



CZ 529-97 A3

**JUDr. Ivan KOREČEK**  
Advokátní a patentová kancelář  
160 00 Praha 6, Na baste sv. Jiří 9  
P.O. BOX 275, 160 41 Praha 6  
Česká republika

05.11.97

PV 529-97

- 1 -

~~7835~~

Způsob výroby expandovaných polyolefinových částic a jejich použití

#### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby expandovaných polyolefinových částic impregnací polyolefinových částic těkavými nadouvadly.

#### Dosavadní stav techniky

Expandované polyolefinové částice se v praxi vyrábějí dvěma způsoby:

Při protlačování se polyolefin nataví a tavenina se smísí s těkavým nadouvadlem. Po vytlačení z extruderu se expandovaný polyolefin granuluje.

Při impregnačním způsobu (EP-A 53 333) se suspendují nesmáčené polyolefinové částice ve vodě a pod tlakem se impregnují těkavým nadouvadlem při teplotě v blízkosti teploty měknutí polyolefinu. Nato se tlak uvolní a polyolefinové částice expandují.

Existují pokusy s impregnací v plynné fázi (DE-B 1 285 722). Při tom je však třeba polyolefinové částice na povrchu smáčet, aby se při použitých teplotách nespekly. To má přirozeně ten nedostatek, že při následném zpracování je rovněž ztíženo svaření pěnových částic do tvarových těles. Kromě toho vyžaduje smáčení zvláštní výrobní operaci.

Úkolem vynálezu tedy je vyvinout způsob výroby expandované polyolefinové částice impregnací těkavými nadouvadly, přičemž má být vyřazena protlačovací velmi energeticky náročná technika a suspendování částic ve vodě (což je také energetic-

ky náročné a přináší to problémy s odpadní vodou), přičemž by bylo možné vypustit smáčení povrchu částic.

Zjistilo se, že tento úkol je možno vyřešit tím, že se propylenové nebo ethylenové polymery ve formě částic impregnují nadouvadlem ve vznosu.

#### Podstata vynálezu

Způsob výroby expandovaných polyolefinových částic impregnováním polyolefinových částic těkavým nadouvadlem při teplotě, která je nejvýše 50 °C pod teplotou tání a nejvýše 30 °C nad teplotou tání krystalitů polyolefinu, přičemž teplota tání krystalitů je maximem křivky DSC, která se získá zahříváním 3 až 6 mg polyolefinového granulátu na 220 °C s rychlostí ohřevu 20 °C/min diferenčním kalorimetrem, spočívá podle vynálezu v tom, že se částice propylenového nebo ethylenového polymeru pod tlakem uvádějí do vznosu ve vířivé vrstvě a při tom se impregnují nadouvadlem, které je plynné při dané teplotě, načež se impregné částice uvolněním tlaku nechají expandovat.

V patentovém spise číslo DE-A 33 17 557 je popsán způsob výroby napěnitelných polyolefinových částic. Při tom se polyolefinové částice udržované ve vznosu impregnují nadouvadlem v plynné fázi. Fluidizovaný stav se udržuje otáčným nádobou nebo pomocí míchadel. Fluidizace vířivou vrstvou není zmiňována. Výhodné polyolefiny jsou roubované polymery styrolu na polyethylen. Takové polymery obsahující větší podíly polystyrolových řetězců jsou schopny podržet těkavá nadouvadla v absorbovaném stavu po delší dobu. Tomu tak ovšem není u obyčejných polymerů ethylenu a propylenu, takže tím nelze vyrobit žádné napěňovatelné polyolefinové částice.

Technika vířivé vrstvy je sice v chemické výrobní praxi hojně používaným postupem. Nebylo však možno samozřejmě očeká-

05.11.97

- 2a -

vat, že se dá impregnace polyolefinových částic v blízkosti teploty měknutí provádět bez problémů a bez slepování. Na rozdíl od dosavadních impregnačních pokusů je možno se obejít bez vestaveb do reaktorů.

Polyolefiny podle vynálezu jsou krystalické olefinové polymery, jejichž rentgenová krystalinita při teplotě 25 °C je více než 25 %. Pro způsob podle vynálezu se hodí polyethyleny nízké (PE-LD), střední PE-MD) a vysoké (PE-HD) hustoty, poly-

propylen i ethylenové a propylenové kopolymery, které obsahují molově nejméně 50 % ethylenových a/nebo propylenových jednotek. Vhodnými kopolymery jsou například alfa-olefiny s více než 12 atomy uhlíku, jako propylen, buten, penten, hexen, okten, dále vinylester, jako vinylacetát, estery kyseliny akrylové, methakrylové, maleinové nebo fumarové alkoholů, které obsahují 1 až 8 atomů uhlíku, jakož i ionomery. Olefinové polymery mají obecně index tavení MFI (230; 2,16) (podle DIN 53 735) 0,1 až 20, s výhodou 0,5 až 15 a teplotu tání krystalitů 95 až 170 °C. Použít lze i směsí různých olefinových polymerů.

S výhodou se používá kopolymerů propylenů hmotnostně s 0,5 až 15 % ethylenů nebo alfa-olefinů se 4 až 8 atomy uhlíku a kopolymerů ethylenů se hmotnostně 3 až 18 % alfa-olefinů se 4 až 8 atomy uhlíku (LLDPE).

Obzvláště vhodnými polyolefiny jsou kopolymery sestávající hmotnostně z 1 až 6 % ethylenů a 94 až 99 % propylenů.

Velikost polyolefinových částic může kolísat v širokých mezích mezi 0,1 až 6 mm, výhodné jsou částice o velikosti 0,5 až 4 mm. Částice mohou být ve tvaru granulátu, krupice nebo prášku.

Vhodnými nadouvadly jsou v zásadě všechny organické a anorganické látky, které jsou za zvolených teplot v plynném stavu, například uhlovodíky, fluorované nebo chlorované uhlovodíky, jakož i oxid uhličitý, dusík a vzácné plyny. Použít lze i směsí těchto plynů. Vhodnými nadouvadly jsou propan, butan, pentan, hexan a oxid uhličitý. V případě zvláště výhodného použití butanu jsou obsažena v praxi často nepatrná množství dusíku, když byl reaktor před zahájením impregnace inertizován dusíkem. Dalším vhodným nadouvadlem je amoniak, který lze rovněž použít ve směsi s dusíkem.

Na obr. 1 je náčrt vhodného impregnačního reaktoru. Reaktor 1 s vířivou vrstvou je zpravidla válcovitý, opatřený tepelně izolačním nebo topným pláštěm 2, má dno k rozdělování plynu, na němž spočívá násyp 3 polyolefinových částic, plněný otvorem 6. Oběhovým dmychadlem 4 je nadouvadlo dopravováno okruhem ve směru šipky. Výměníkem tepla 5 se nastavuje a udržuje provozní teplota. Po ukončené impregnaci se ventilem 7 tlak uvolní, načež polyolefinové částice obsahující nadouvadlo expandují. Základní parametry postupu ve vířivé vrstvě jsou popsány například v monografii "Fluidization Engineering" (Daizo Kunii a Octave Levenspiel, 2. vydání, Butterworth 1991).

Teplota se udržuje v oblasti teploty tavení polyolefinu, s výhodou 50 °C až 30 °C nad teplotou tání krystalitů polyolefinu, určenou způsobem DSC. Teplota tání krystalitů je maximum křivky DSC, která se získá zahříváním 3 až 6 mg polyolefinového granulátu na 220 °C s rychlostí ohřevu 20 °C/min diferenčním kalorimetrem. Podle zkušeností snižuje oxid uhličitý teplotou tání krystalitů polyolefinů, takže je možno zvolit nízké rozmezí impregnační teploty. V případě butanu a kopolymeru propylenu s hmotnostně 3 % ethylenu je výhodná teplota 100 až 145 °C.

Tlak má být při impregnaci nejméně 25 %, obzvláště nejméně 40 % tlaku nasycených par nadouvadla při provozní teplotě. Při použití butanu je optimální tlak 1,0 až 3,0 MPa.

Rychlost  $U$  proudění plynu, kterou plyn v okruhu obíhá, vyhovuje podmínce  $U-UMF = 0,02$  až  $1,5$  m/sec, s výhodou  $U-UMF = 0,05$  až  $1,5$  m/sec.

Rychlost  $U$  je při tom rychlostí plynu v prázdném potrubí, vztažená k volnému průřezu reaktoru s vířivou vrstvou nad násypem.  $UMF$  je minimální fluidizační rychlost částic za příslušných provozních podmínek. Předpis pro experimentální zjišťování minimální fluidizační rychlosti částic a příslušnou

výpočetní rovnici obsahuje 3. kapitola citované monografie "Fluidization Engineering". Při použití butanu a při velikosti částic 1 mm je výhodná rychlost plynu v prázdném potrubí 0,15 až 0,8 m/sec.

Trvání impregačního pochodu kolísá v širokých mezích mezi 10 minutami a 2 hodinami, s výhodou je 20 až 90 minut. Zkrátit lze tuto dobu předehřátím reaktoru a/nebo polyolefinových částic před naplněním do vířivé vrstvy.

Způsobem podle vynálezu se získají expandované polyolefinové částice se sypnou hustotou 10 až 250, s výhodou 15 až 150 g/l. Měněním impregnační teploty, impregnačního tlaku, doby impregnace a protitlaku při expansi lze sypnou hustotu cíleně ovlivňovat.

Polyolefinové částice lze zpracovávat známými způsoby na pěnová tvarová tělesa, která nacházejí použití ve stavbě automobilů a v obalové technice a při výrobě nářadí sportovních a pro volný čas.

Vynález objasňuje, nijak však neomezuje následující příklad praktického provedení. Díly a procenta v příkladu jsou míněny hmotnostně.

#### Příklady provedení vynálezu

Ve vířivé vrstvě reaktoru bez vnitřních vestaveb a o obsahem přibližně 6 litrů se zahříváním udržuje 1 díl statistického propylenového kopolymeru s 2,8 % ethylenu o velikosti částic 1 mm v inertním prostředí při současné fluidizaci oběhovým proudem plynu na teplotě 80 °C. Zpočátku se při této teplotě přivádí do plynového okruhu plynule po dobu 15 minut 12 dílů technického butanu. Ke konci dávkování je teplota 110 °C a tlak (absolutní) v jednotce je 1,55 MPa. V průběhu reakce se oběhová rychlost U sníží z 0,7 na 0,4 m/sec; za daných pod-

mínek je UMF 0,11 m/sec. Nato se oběhový plyn zahřeje během 10 minut na teplotu 128,5 °C a pak se obsah reaktoru výstupním ventilem najednou uvolní do záchytné nádoby. Sypná hmotnost vzniklých pěnových částic je 60 g/l.

#### Průmyslová využitelnost

Způsob výroby expandovaných polyolefinových částic ve vířivé vrstvě reaktoru impregnací plynem bez předchozího smáčení. odpadá dosavadní protlačování a částice vznikají pouhou expansí za provozního tlaku v reaktoru.

05.11.97

PV 529-97

- 7 -

~~42355~~

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1.            Způsob výroby expandovaných polyolefinových částic impregnováním polyolefinových částic těkavým nadouvadlem při teplotě, která je nejvýše 50 °C pod teplotou tání a nejvýše 30 °C nad teplotou tání krystalitů polyolefinu, přičemž teplota tání krystalitů je maximem křivky DSC, která se získá zahříváním 2 až 6 mg polyolefinového granulátu na 220 °C s rychlostí ohřevu 20 °C/min diferenčním kalorimetrem v y z n a č u j í c í s e t í m , že se částice propylenového nebo ethylenového polymeru pod tlakem uvádějí do vznosu ve vířivé vrstvě a při tom se impregnují nadouvadlem, které je plynné při dané teplotě, načež impregné částice uvolněním tlaku se nechají expandovat.

2            Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se zpracovávají polyolefinové částice o velikosti 0,1 až 6 mm.

3.            Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že impregnace se provádí při tlaku odpovídajícímu nejméně 25 % tlaku nasycení par nadouvadla při provozní teplotě.

4.            Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako polyolefin zpracovává kopolymer propylenu s hmotnostně 0,5 až 15 % ethylenu a/nebo alfa-olefinu se 4 až 8 atomy uhlíku nebo kopolymer ethylenu s hmotnostně se 3 až 13 % alfa-olefinu se 2 až 10 atomy uhlíku.

5.            Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že nadouvadlem je propan, butan, pentan, hexan nebo oxid uhličitý nebo jejich směs.

6.            Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že nadouvadlem je amoniak nebo směs amoniaku s dusíkem.

7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že rychlost  $U$  proudění plynu, kterou plyn v okruhu obíhá, vyhovuje podmínce  $U - U_{MF} = 0,02$  až  $1,5$  m/sec, přičemž  $U_{MF}$  je minimální fluidizační rychlost polymerních částic při příslušné provozní teplotě.

8. Použití částic expandovaných polyolefinových částic podle nároku 1 k výrobě pěnových tvarových výrobků.

