

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57923

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 39 a², 5/04

Zgłoszono: 10.IX.1966 (P 116 411)

Pierwszeństwo: 13.IX.1965 Wielka
Brytania

MKP B 29 c 5/04

Opublikowano: 20.X.1969

UKD

Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania wydrążonych wyrobów z tworzyw sztucznych, wzmocnionych przez wypełnienie wnętrza korpusu strukturą piankową

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania wydrążonych wyrobów z tworzyw sztucznych, wzmocnionych przez wypełnienie wnętrza korpusu strukturą piankową. W szczególności wynalazek dotyczy wydrążonych wyrobów, wzmocnionych przez wypełnienie wnętrza korpusu strukturą piankową, od której wymaga się wytrzymałości na działanie wysokiego ciśnienia zewnętrznego lub silnego uderzenia.

W tym celu, aby ciała o strukturze komórkowej nie zbijały się poddane działaniu wysokiego ciśnienia, zwykle konieczne jest wykonanie ich ścian o dużej grubości, albo wykonanie ich z silnego materiału, względnie wypełnienie wnętrza tych ciał materiałem wzmacniającym.

Jedna z metod wzmacniania wydrążonych wyrobów polega na utworzeniu piankowego rdzenia wewnątrz wydrążonego ciała. Metoda wytwarzania artykułów o cienkiej warstwie z piankowym rdzeniem obejmuje wypełnienie zamkniętej formy mieszaniną termoplastyczną, zawierającą środek porotwórczy (porofoz) i poddanie jej podgrzaniu. Rozszerzaniu zapobiega się przez zastosowanie wysokich ciśnień do spinania formy. Następnie po wyrównaniu ciśnienia do atmosferycznego i zastosowaniu dalszego podgrzewania, następuje rozszerzanie masy, a przez staranne regulowanie temperatury formy wokół struktury piankowej wytwarza się warstwa zewnętrzna. Tak utworzona jednak

2

warstwa jest na ogół cienka i ma tendencję do zrywania, gdy artykuł podda się działaniu wysokich ciśnień. Prowadzi to do zgniatania cienkich membran nie powiązanych komórek i odlew zostaje łatwo zgnieciony. W przypadku struktur powiązanych, uszkodzenie warstwy zewnętrznej prowadzi do dalszych wad spienionego rdzenia, gdyż taki wyrób przez zanurzenie nasiąka wodą.

Proponowano także wprowadzanie do wydrążonego korpusu mieszaniny zdolnej do spieniania, takiej jak mieszaniny termoplastycznej, zawierającej porofoz, lub spienialną żywicę poliuretanową, przy czym wprowadzanie do wydrążonego korpusu następuje przez otwór w powierzchni tego pustego wewnątrz ciała, a następnie spienia się wprowadzoną, spienialną mieszaninę. Otwór następnie zamyka się przez podgrzewanie lub przez użycie korka i odpowiedniego kleju. Takie rozwiązanie prowadzi jednak do osłabienia powierzchni korpusu w miejscu, gdzie zrobiono otwór i może prowadzić do zgniecenia struktury w tym miejscu, gdy artykuł podda się działaniu wysokiego ciśnienia.

Zgodnie z wynalazkiem przedstawia się proces wytwarzania wydrążonych wyrobów ze strukturą piankową wewnątrz wydrążonego korpusu. W procesie tym wprowadza się mieszaninę termoplastyczną pod postacią pasty lub proszku do formy, którą można obracać dla dobrego rozprowadzenia

twardych, lecz względnie elastycznych ścian. Odpowiednimi polimerami do tego celu są kopolimery etylen/octan winylu lub etylen/akrylan etylowy.

Przykładowo pływak do sieci rybackich różnego kształtu, zgodnie z wynalazkiem, wytwarza się w formach aluminiowych, dwuczęściowych, w sposób następujący:

Formę wypełnia się sproszkowanym polietylenem tak rozdrobnionym, aby 95% jego cząstek przechodziło przez sito 52 mesh (300 mikronów). Tak załadowaną formę obraca się w ciągu kilku minut w dwóch osiach, w piecu, w którym utrzymuje się temperaturę około 350°C. Następnie obracanie wstrzymuje się i ze stale jeszcze gorącej formy zdejmuje się korek o przekroju 25,4 mm razem z warstwą stopniowego polietyleny, przylegającego do wewnętrznej powierzchni korka. Pusty wewnątrz odlew napełnia się następnie drugim wsadem sproszkowanego polietyleny lub polipropylenu, który uprzednio został zmieszany z poroforem. Po zamknięciu formy korkiem kontynuuje się ogrzewanie z ruchem obrotowym, dwuosiowym, w temperaturze 345–370°C, w ciągu dal-

szych kilku minut. W tym czasie warstwa stopniowego polietyleny przy wewnętrznej powierzchni korka zostaje ponownie jednorodnie zespolona ze ściankami odlewu i tworzy ciągłą zewnętrzną warstwę odlewu. Równocześnie drugi ładunek sproszkowanego polietyleny, zawierającego porofor, spienia się, tworząc rdzeń komórkowy.

Formę chłodzi się przez natryskiwanie wodą i dmuchanie powietrzem, a następnie otwiera w celu usunięcia odlewu. Odlew taki po przecięciu zewnętrznej warstwy wykazuje całkowite wypełnienie rdzeniem. W niektórych przypadkach pustą przestrzeń z pierwszego odlewu wypełnia się polimerem komórkowym, silnie zespalającym się z zewnętrzną warstwą odlewu, w innych natomiast tworzy się wewnętrzną warstwę komórkową o grubości 6,3–12,6 mm, w celu wzmocnienia jednolitej warstwy zewnętrznej. Ilość drugiego ładunku sproszkowanego polimeru z poroforem, stopień rozprężenia masy i kształt odlewany wyrobu warunkują o cechach gotowego wyrobu.

Typowe przykłady pływaków wytworzonych sposobem według wynalazku przedstawia tabela.

Tabela

	Przykład I Pływak kulisty o średnicy 146 mm	Przykład II Pływak pierścieniowy o średnicy 190 mm	Przykład III Pływak pierścieniowy o średnicy 190 mm	Przykład IV Pływak pierścieniowy, złożony z 6 kul o średnicy 63 mm
I. Warstwa zewnętrzna Polimer	polietylen wskaźnik płynięcia 8, gęstość 0,926	polietylen wskaźnik płynięcia 8, gęstość 0,926	polietylen wskaźnik płynięcia 8, gęstość 0,926	polietylen wskaźnik płynięcia 8, gęstość 0,926
Grubość w mm około	3	4	3	3
Cieężar ładunku w g	200	250	200	200
Temperatura pieca w °C około	345	345	345	345
Czas ogrzewania, min.	11	12	11	11
II. Rdzeń komórkowy Polimer	wysokiej gęstości polietylen wskaźnik płynięcia 3, gęstość 0,926	kopolimer etylen/propylen	polipropylen	wysokiej gęstości polietylen wskaźnik płynięcia 3 gęstość 0,926
Przybliżona gęstość spienionego rdzenia g/cm ³	0,30	0,35	0,30	0,30
Cieężar ładunku w g	300	225	200	200
Poroфор i jego stężenie	p,p'-oksy-bis-benzenosulfonylohydrazyd 1%	azodwukarbamid 2%	azodwukarbamid 2%	p,p'-oksy-bis-benzenosulfonylohydrazyd 2%
Temperatura pieca °C około	345	370	370	345
Czas ogrzewania, min.	16	18	15	12
Zgniecenie przy ciśnieniu w atm.	39,4	62,6	58,4	53

mieszaniny termoplastycznej po ściankach i formę ogrzewa się dla utworzenia zwartej warstwy z mieszaniny termoplastycznej, po czym na gorąco usuwa się część powierzchni formy wraz z przyległą do tej części formy częścią zwartej warstwy, i przez utworzony otwór w warstwie mieszaniny termoplastycznej wprowadza się materiał termoplastyczny zawierający porofor i usuniętą uprzednio część formy wraz z przyległą warstwą nakłada się z powrotem na dawne miejsce. Formę podgrzewa się w celu rozłożenia poroforu i spowodowania w ten sposób spienienia materiału termoplastycznego i równocześnie uzyskania zespolenia odłączonej części uprzednio warstwy, z całością zewnętrzną warstwy zwartej.

W prowadzeniu procesu według wynalazku zasadnicze jest to, że gdy usuwa się część formy, jest to w podwyższonej temperaturze wystarczające, aby mieszanina termoplastyczna przylgnęła do powierzchni formy i że zasadniczo tylko ten element mieszaniny termoplastycznej, stykający się z odejmowaną częścią formy, odłącza się razem z wyjmowaną częścią formy.

Na ogół wymagana temperatura leży powyżej temperatury mięknięcia mieszaniny termoplastycznej. Poza tym materiał zawierający porofor, wprowadzany do wnętrza wydrążonego korpusu, stosuje się w ilości nie wystarczającej do całkowitego wypełnienia tego wnętrza, co pozwala uzyskać żądany stopień rozprężenia. Jeśli materiał termoplastyczny składa się ze sproszkowanej masy termoplastycznej, wewnątrz można faktycznie całkowicie wypełnić, gdyż wolne przestrzenie między cząstkami proszku zapewniają zwykle wystarczającą przestrzeń dla rozszerzania się. W tym przypadku ciężar nasypowy sproszkowanego materiału będzie miał istotny wpływ na stopień osiągniętego rozszerzenia.

Przykładami mieszanin termoplastycznych, jakie można stosować dla wytworzenia zewnętrznej warstwy są między innymi polimery i kopolimery związków olefinowych, takich jak etylenu i propylenu. Gdy wymaga się sztywnych wyrobów, zaleca się stosowanie polietylenu, polipropylenu lub kopolimeru etylenopropylenowego. Bardziej elastyczne artykuły otrzymać można przez zastosowanie kopolimerów etylenu lub propylenu z estrami winylu, takimi jak octan winylu, z estrami alkilowymi nienasyconych kwasów jedno- i dwukarboksylowych, takich jak kwas akrylowy, metakrylowy i fumarowy oraz maleinowy, w szczególności ich estrów metylowych i etylowych, akrylonitrylu, metakrylonitrylu i kwasu maleinowego. Stosować można także poliacetale i sztywne kopolimery bazowane na butadienie, akrylonitrylu i styrenie. Zaleca się, aby kopolimery zawierały poniżej 50% wagowych zdolnego do kopolimeryzacji monomeru.

Wewnątrz puste korpusy wytwarza się w formie, korzystnie przez wprowadzenie mieszaniny polimeru zawierającego ewentualnie inne dodatki, takie jak środki smarowe, stabilizatory na działanie ciepła i światła oraz pigmenty w postaci proszku lub pasty, przy czym po wprowadzeniu

przygotowanego materiału, formę podgrzewa się, obracając korzystnie wokół dwóch prostopadłych osi, w celu równomiernego wygrzania. Formę można podgrzewać, stosując jakąkolwiek znaną technikę, na przykład ogrzewanie elektryczne lub przez umieszczenie formy w piecu. Wymagana temperatura formy zależy od własności mieszaniny termoplastycznej, jaką zastosowano do utworzenia zewnętrznej warstwy.

Jako materiał ulegający spienianiu stosuje się zgodnie z wynalazkiem materiał termoplastyczny pod postacią pasty, proszku lub granulek, zawierający porofor. Przez porofor czyli środek porotwórczy, rozumie się związek, który rozkłada się przy podgrzewaniu z wydzieleniem gazu, obojętnego w stosunku do spienianej mieszaniny, na przykład związki azowe, takie jak azodwukarbamid i p,p'-oksydwubenzenosulfonylohydrazdy, które przy podgrzaniu wydzielają azot. Innymi odpowiednimi poroforami są ciecze organiczne, rozpuszczalne w materiale termoplastycznym i mające temperaturę wrzenia przy ciśnieniu atmosferycznym poniżej 60°C, na przykład chlorek metylu, chlorek etylu, chlorek metylenu, chlorek winylu i eter dwumetylowy. Te ciekłe porofory, wprowadzone do materiału termoplastycznego, parują podczas ogrzewania i powodują rozprężanie mieszaniny polimerycznej, dając porowatość produktu.

Wybór wymaganych materiałów termoplastycznych dla ulegających spienianiu mieszanin według wynalazku, zależy również od wymaganej sztywności gotowego wyrobu i wchodzi w rachubę polimery oraz kopolimery związków etylenowych. Jak już podano, dla struktur sztywnych zaleca się stosowanie polietylenu, polipropylenu lub kopolimeru etylenopropylenowego, natomiast dla struktur elastycznych korzystnie jest stosować kopolimery etylenu i propylenu z estrami winylowymi, takimi jak octan winylu, estrami alkilowymi nienasyconych kwasów jedno- lub dwukarboksylowych, takich jak kwas akrylowy, metakrylowy, maleinowy i fumarowy, zwłaszcza z estrami metylowymi i etylowymi tych kwasów. Również odpowiednimi do stosowania, jako materiał termoplastyczny z poroforem w procesie według wynalazku, są także polimery i kopolimery chloru winylu z innymi monomerami wyżej wymienionego typu.

Sposób według wynalazku jest szczególnie użyteczny do wyrobu artykułów wytrzymałych na wysokie ciśnienie zewnętrzne, a więc takich wyrobów, jakie można by stosować na dużych głębokościach morskich, jak np. pływak do sieci rybackich.

Proces według wynalazku daje także sposób wytwarzania wyrobów o ściankach komórkowych, mających zwartą powłokę zewnętrzną i wewnętrzną, stosowanych jako pojemniki do napojów na przykład filiżanki i butelki. Proces można stosować także do wytwarzania typowych pojemników z komórkowymi ściankami, o zwartych i nieprzerwanych powłokach zewnętrznych i wewnętrznych.

Przy stosowaniu elastycznych polimerów na ścianki i/lub komórki możliwe jest otrzymanie

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wydrążonych wyrobów z tworzyw sztucznych wzmocnionych przez wypełnienie wnętrza korpusu strukturą piankową, polegający na wprowadzeniu do formy mieszaniny termoplastycznej w postaci pasty lub proszku i rozprowadzeniu podczas ogrzewania płynnej mieszaniny zwartą i równomierną warstwą na ściankach formy, a następnie wprowadzeniu materiału termoplastycznego z porofo-
forem do wnętrza wytworzonej zewnętrznej
zwartej warstwy i spowodowaniu rozkładu poro-
foru przez powtórne ogrzewanie, **znamienny**
tym, że po wytworzeniu w ogrzewanej formie
zewnętrznej zwartej warstwy, usuwa się na go-
rąco część ścianki formy, stanowiącej korzyst-
nie korek o średnicy około 25 mm, razem z
przylegającą częścią zewnętrznej warstwy, po-
czym wprowadza się do formy przez utworzo-
ny otwór materiał termoplastyczny zawierają-
cy porofor, umieszcza z powrotem usuniętą
część ścianki formy razem z przylegającą czę-
ścią zewnętrznej warstwy i powtórnie ogrzewa
do uzyskania ponownie jednolicie zespolonej
zewnętrznej warstwy, wypełnionej wewnątrz
spienionym materiałem termoplastycznym.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że materiał termoplastyczny, zawierający porofor, stosuje się w postaci sproszkowanej.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że materiał termoplastyczny, zawierający porofor, stosuje się w postaci granulowanej.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że materiał termoplastyczny, zawierający porofor, stosuje się w postaci pasty.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako materiał termoplastyczny do wytworzenia zwartej zewnętrznej warstwy oraz spienione-
go materiału termoplastycznego stosuje się po-
limery lub kopolimery związków olefinowych.
6. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako porofor stosuje się związek ulegający
wskutek ogrzewania rozkładowi z wydziele-
niem gazu obojętnego względem użytych poli-
merów.
7. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako porofor stosuje się ciecz organiczną roz-
puszczalną w materiale termoplastycznym, o
temperaturze wrzenia poniżej 60°C przy ciśnie-
niu atmosferycznym.
8. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako materiał termoplastyczny do spieniania
stosuje się polimer lub kopolimer związku ety-
lenowego.
9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako materiał termoplastyczny stosuje się po-
lietylen.
10. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako materiał termoplastyczny do spieniania
stosuje się polipropylen.
11. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako materiał termoplastyczny do spieniania
stosuje się chlorek winylu.