

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 897 757 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
15.01.2003 Patentblatt 2003/03

(51) Int Cl.7: **B05C 9/00**

(21) Anmeldenummer: **98112096.7**

(22) Anmeldetag: **01.07.1998**

(54) **Anordnung zur Fluorierung von Behältern aus Kunststoff**

Device for fluorinating plastic containers

Dispositif de fluorisation de réservoirs en matière plastique

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE FR NL

(30) Priorität: **22.08.1997 DE 19736502**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.02.1999 Patentblatt 1999/08

(73) Patentinhaber: **SAUERSTOFFWERK
FRIEDRICH GUTTROFF GMBH
D-97877 Wertheim (DE)**

(72) Erfinder:
• **Tallafus, Ottmar
74722 Buchen (DE)**

• **Rossmann, Erich
97877 Wertheim-Waldenhausen (DE)**

(74) Vertreter: **Dimmerling, Heinz, Dipl.-Ing.
Patentanwalt,
Postfach 21 13 75
76163 Karlsruhe (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 210 344 DE-A- 2 645 219
GB-A- 1 595 928 US-A- 4 701 290**

EP 0 897 757 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Anordnung zur Fluorierung von Behältern aus Kunststoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 mit einer Fluorierungskammer, welche über eine Zuführleitung mit einem Druckgasbehälter verbunden ist.

[0002] Mit einer derartigen Anordnung, welche beispielsweise aus der US-A-4 709 290 bekannt ist, kann bei Kunststoffbehältern die Dichtheit der Wandung verbessert werden. Hierzu werden beispielsweise vorgeformte Hohlkörper aus einfachen Thermoplasten in Gitterwagen gestapelt und in die Fluorierungskammer gefahren. Ein technisch trockenverdichtender Vakuum-pumpstand entfernt Sauerstoff- und Wasserdampfreste aus der Fluorierungskammer so stark, daß bei Einleitung eines Fluor-Gasgemisches, welches sich in dem Druckgasbehälter befindet, in die Fluorierungskammer keinerlei schädliche F_2 -Reaktionen mehr entstehen können wie zum Beispiel Flußsäure (FH). Die Fluorierungskammer wird soweit entleert, bis in ihr lediglich noch ein Druck von etwa 1 Millibar vorhanden ist. Durch den geringen Druck wird verhindert, daß das sehr reaktionsfreudige F_2 -Gas aggressive und gefährliche Verbindungen mit den Restluftbestandteilen eingeht, welche zum Beispiel O_2 und H_2O -Dampf sein könne. Aus der schnellen Reaktion von F_2 -Gas mit diesen Restluftbestandteilen könnte nämlich die gefährliche Flußsäure (FH) entstehen.

[0003] Die Fluorierungskammer soll in ihrem Inneren eine Temperatur von 50 bis 60 Grad Celsius aufweisen, da hierbei die Entstehung von gewünschten Fluoriden am besten stattfinden kann. Die aus den Kunststoffmolekülen und Fluormolekülen gebildeten Fluoride lagern sich in dem Molekülgitter der thermoplastischen Kunststoffe ein und machen die Hohlkörper wie zum Beispiel Benzintanks oder Getränkeflaschen wesentlich dichter.

[0004] Zum Einbringen des Fluor-Gasgemisches in die Fluorierungskammer wird ein am Druckgasbehälter befindliches Absperrventil kurzzeitig geöffnet. Wegen des geringen Druckes in der Fluorierungskammer strömt auch bei einer kurzzeitigen Öffnung des Absperrventils eine große Menge des Fluor-Gasgemisches in die Fluorierungskammer. Eine genau kontrollierte Versorgung der Fluorierungskammer mit dem Fluor-Gasgemisch ist daher nicht zu erreichen.

[0005] Wird aus den Druckgasbehältern, wie beispielsweise Stahlflaschen- oder Flaschenbündeln zur Zeit gebräuchliches F_2/N_2 -Gasgemisch mit 20% Fluor und 80 % Stickstoff in die auf 50 bis 60 Grad Celsius vorgeheizte und auf ein Millibar evakuierte Fluorierungskammer eingelassen, sinkt die Temperatur sehr stark, da das in die Fluorierungskammer eingelassene Gas expandiert, wodurch der Kammer Wärme entzogen wird. So kann die Temperatur innerhalb von 1 bis 2 Minuten durch die beim Einlassen freiwerdende Expansionskälte um etwa 40 bis 50 Grad Celsius sinken. Um diese starke Temperaturabsenkung wieder auszuglei-

chen, muß die Fluorierungskammer mit einem großen Energie- und Zeitaufwand nachgeheizt werden. Typische Werte sind etwa 30 Minuten bei 5 Kilowatt Heizleistung. Da Druck und Temperatur in der Fluorierungskammer miteinander verknüpft sind, läßt sich die Menge des in die Fluorierungskammer eingebrachten Fluor-Gasgemisches erst bestimmen, wenn die Temperatur in der Fluorierungskammer wieder ihren Ausgangswert angenommen hat.

[0006] Der Betrieb der bekannten Anordnung ist es daher sehr zeitaufwendig. Darüber hinaus gelangt durch die ungenaue Einbringung des Fluor-Gasgemisches in die Fluorierungskammer regelmäßig eine größere Menge von dem Fluor-Gasgemisch in die Fluorierungskammer als erforderlich wäre. Dies wirkt sich zum einen nachteilig auf die Gaskosten aus und zum anderen wird mehr Energie benötigt, um in der Fluorierungskammer wieder die gewünschte Temperatur herzustellen.

[0007] Aus der DE 35 11 743 C2 ist eine Vorrichtung zur Herstellung von fluorierter Oberflächen von Polymeren bekannt, bei welcher in einen Behälter fluorhaltiges Behandlungsgas mittels einer Zuführleitung geleitet wird. In der Zuführleitung ist ein Ventil angeordnet, mittels dem das Behandlungsgas in den Behälter eingelassen wird.

[0008] Des weiteren ist aus der DE 27 55 376 C2 eine Vorrichtung zum Behandeln von Kunststoffgegenständen mit Schwefeltrioxid bekannt, bei welcher aus einem Lufttrockner austretende trockene Druckluft durch ein Druckregelventil strömt, welches dafür sorgt, daß trockene Luft mit einem konstanten Druck vorliegt. Danach strömt die trockene Druckluft durch ein Solenoidventil in eine Heizeinrichtung. Da das Solenoidventil entweder nur vollständig geöffnet oder vollständig geschlossen sein kann, ist es damit nicht möglich, in der Leitung einen bestimmten Strömungswiderstand aufzubauen. Auf der Niederdruckseite des Druckregelventils kann sich somit kein einstellbarer Gegendruck aufbauen. Außerdem ist es damit auch nicht möglich, ein vorherbestimmtes Gasvolumen über einen bestimmten Zeitraum, der von wenigen Minuten bis zu einigen Stunden betragen kann, in gleichbleibender Menge konstant zu halten.

[0009] Darüber hinaus ist aus der EP 0 210 344 A2 ein Verfahren zum Aufblasen und Fluorieren von Kunststofftanks bekannt, durch welches Fluor-Schäden für Personal und Maschinen mit Sicherheit vermieden werden sollen. Hierzu soll zunächst anstelle einer hydraulischen, eine mechanische Verriegelung vorgesehen und das Verfahren dreistufig ausgeführt werden, wobei in der ersten Stufe bis zu einem Druck von circa 2 bis 4 bar ausschließlich Inertgase eingesetzt werden, anschließend in der zweiten Stufe bei circa 3 bar Sicherheitskontrollen durchgeführt werden und erst oberhalb von 3 bis 4 bar in der dritten Stufe ein Fluor-Inertgas-Gemisch in die Blasform eingeleitet wird.

[0010] Weiterhin ist aus der DE 26 45 219 A1 ein Ver-

fahren und eine Vorrichtung zur Herstellung eines Gasgemisches aus zwei oder mehr Komponenten bekannt, bei dem beziehungsweise bei der die Mischung durch aufeinanderfolgendes Einleiten der einzelnen Komponenten in einen Speicherbehälter von bestimmtem Volumen erfolgt, wobei zumindest eine Komponente in dem Speicherbehälter mit überkritischem Druckverhältnis über eine isentropische Öffnung zufließt. Bei der Vorrichtung ist an einer Zuführleitung hinter einem Druckminderer eine Reduzierblende angeordnet

[0011] Des weiteren ist aus der GB A 1 595 928 ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Behandlung von Gegenständen mit unterschiedlichen Gasen bekannt, bei welchen die Gegenstände zur Behandlung auf Plattformen angeordnet sind. Mittels eines drehbaren Verteilers wird Gas auf die Gegenstände geleitet, wobei das Vermischen von Gasen, welche miteinander reagieren, vermieden werden soll.

[0012] Es ist Aufgabe der Erfindung eine eingangs genannte Anordnung derart auszubilden, daß sie wesentlich wirtschaftlicher betrieben werden kann.

[0013] Die Lösung dieser Aufgabe ergibt sich aus den Merkmalen des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 1. Vorteilhafte Weiterbildungen der-Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0014] Gemäß der Erfindung sind in der Zuführleitung ein Druckminderer und eine Reduzierblende angeordnet. Hierdurch läßt sich auf einfache Weise eine genau kontrollierte Zuführung des Fluor-Gasgemisches in die Fluorierungskammer vornehmen.

[0015] Durch die Kombination des Druckminderers und der Reduzierblende wird erreicht, daß auch bei dem in der Fluorierungskammer fehlenden Gegendruck eine genau kontrollierte Menge des Fluor-Gasgemisches in die Fluorierungskammer eingeleitet werden kann. Mittels der Reduzierblende wird in der Zuführleitung ein Strömungswiderstand ausgebildet, der auf den Druckminderer einen Gegendruck bewirkt, wodurch der Druckminderer ordnungsgemäß arbeiten kann. Ohne Reduzierblende würde am Druckminderer kein Gegendruck anstehen, wodurch er seine Funktion nicht ausführen könnte.

[0016] Durch die genau kontrollierte Zuführung von Fluor-Gasgemisch in die Fluorierungskammer wird in vorteilhafter Weise erreicht, daß das Gasgemisch sehr langsam in die Fluorierungskammer einströmt, wodurch die Absenkung der Temperatur in der Fluorierungskammer stark reduziert wird. Hierdurch wird erreicht, daß in der Fluorierungskammer nach relativ kurzer Zeit wieder die vorherige Temperatur vorhanden ist, wodurch zum einen nur wenig Heizenergie benötigt wird und sich zum anderen die in die Fluorierungskammer eingeleitete Menge des Fluor-Gasgemisches schnell bestimmen läßt. Des weiteren wird durch die genau kontrollierte Einleitung des Fluor-Gasgemisches in die Fluorierungskammer in vorteilhafter Weise erreicht, daß der Fluorierungskammer nur so viel Fluor-Gasgemisch zugeführt wird, wie zur Behandlung der sich in der Kammer be-

findlichen Kunststoffbehälter erforderlich ist.

[0017] Dies wirkt sich sehr günstig auf die Gaskosten aus. So kann der Verbrauch an wertvollem und relativ teurem Fluorgas um bis zu 75 % gesenkt werden.

[0018] Als besonders günstig hat sich eine Anordnung herausgestellt, bei der wenigstens eine Wand der Fluorierungskammer beheizt ist und in einem Abstand parallel zur Wand ein Wärmetausch-Leitblech angeordnet ist. Hierdurch kann das Fluor-Gasgemisch in den Bereich zwischen der Wand und dem Wärmetausch-Leitblech eingesprüht werden, wodurch es sich an der beheizten Wand erwärmen kann. Hierdurch wird auf einfache Weise in der Fluorierungskammer sehr schnell die Ausgangstemperatur wieder hergestellt. Besonders günstig ist es auch, wenn in der Fluorierungskammer ein wenigstens eine Düse aufweisendes Sprühelement angeordnet ist, mittels welchem das in die Fluorierungskammer eingeleitete Fluor-Gasgemisch auf die Kammerwand gesprüht wird. Besonders günstig ist es, wenn das Sprühelement zwischen der Wand und dem Wärmetausch-Leitblech angeordnet ist. Das aus dem Sprühelement austretende Gasgemisch trifft zunächst auf die beheizte Wand der Fluorierungskammer auf und kann sich dort in Sekundenschnelle auf die gewünschte Temperatur von etwa 50 bis 60 Grad Celsius erwärmen, bevor es durch das Wärmetausch-Leitblech bedingt langsam in den Innenraum der Fluorierungskammer ohne Temperaturabsenkung einströmen kann.

[0019] Als besonders günstig, da besonders preiswert, hat sich eine Ausführungsform der Erfindung herausgestellt, bei der die Reduzierblende als Absperrventil ausgebildet ist. Hierdurch kann bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Anordnung auf Standardbauelement zurückgegriffen werden.

[0020] Als sehr zweckmäßig hat sich eine Ausführungsform der Erfindung erwiesen, bei der die Reduzierblende zwischen dem Druckminderer und der Fluorierungskammer angeordnet ist. Bei einer derartigen Anordnung ist eine zuverlässige Funktion gewährleistet.

[0021] Weitere Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung eines besonderen Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Zeichnung.

[0022] Es zeigt die einzige Figur eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Anordnung.

[0023] Eine Fluorierungskammer 1 ist über eine Zuführleitung 3 mit einem Druckgasbehälter 2 verbunden. Die Fluorierungskammer 1 hat ein Volumen von etwa 20 Kubikmetern und ist beheizbar. Insbesondere weist die Fluorierungskammer 1 eine beheizte Innenwand 9 auf. Der Druckgasbehälter 2 ist eine Stahlflasche, welche ein F_2/N_2 -Gasgemisch mit 20 % Fluor und 80 % Stickstoff enthält. Statt der Stahlflasche kann der Druckgasbehälter 2 auch ein Flaschenbündel sein. Der Druckgasbehälter 2 kann aber auch als zentrale Fluor-Versorgungsanlage mit Umschaltautomatik und F_2 -Absorberschutzeinrichtung ausgebildet sein, bei welchem die Umschaltung von einem entleerten Bündel auf ein

volles Bündel automatisch ohne F₂-Gasstromunterbrechung geschieht. Der Druckgasbehälter 2 weist ein Absperrventil 2a auf.

[0024] In die Zuführleitung 3 sind ein Druckminderer 4 und eine Reduzierblende 5 angeordnet. Die Reduzierblende 5 ist ein herkömmliches Absperrventil und ist zwischen dem Druckminderer 4 und der Fluorierungskammer 1 geschaltet.

[0025] Die Zuführleitung 3 weist einerseits einen Anschluß 9 auf, an welchem der Druckgasbehälter 2 über eine flexible Anschlußleitung 10 angeschlossen ist. Andererseits ist die Zuführleitung 3 mit einem Düsenrohr 8 verbunden, welches in der Fluorierungskammer 1 angeordnet ist. Die Düsen des Düsenrohrs 8 sind auf die beheizte Wand 6 der Fluorierungskammer 1 gerichtet und in einem sehr geringen Abstand zur beheizten Wand 6 angeordnet. Parallel zur beheizten Wand 6 der Fluorierungskammer 1 ist ein Wärmetauscher-Leitblech 7 angeordnet. Das Wärmetauscher-Leitblech 7 ist so angeordnet beziehungsweise ausgebildet, daß das aus den Düsen des Düsenrohrs 8 austretende und auf die beheizte Wand 6 der Fluorierungskammer 1 auftreffende Fluor-Gasgemisch langsam in den Innenraum der Fluorierungskammer 1 einströmt.

[0026] Durch die Kombination des Druckminderers mit der Reduzierblende wird erreicht, daß bei einem nutzbaren Gasflaschendruck von etwa 100 bis 10 bar eine etwa gleichbleibende Menge des Fluor-Gasgemisches in die Fluorierungskammer 1 einströmt. Für die im Ausführungsbeispiel gewählte Fluorierungskammer mit etwa 20 Kubikmeter Volumen kann beispielsweise eine F₂-Gasmenge zwischen 0,36 bis 0,48 Kubikmeter pro Minute eingestellt werden. Die F₂-Gastemperatur, welche in dem Druckgasbehälter 2 mit etwa 18 bis 20 Grad Celsius bevorratet wird, wird sich im gewählten Beispiel um etwa 3 bis 7 Grad Celsius abkühlen. Ein Vergleich mit der bei einer herkömmlichen Anordnung vorhandenen Abkühlung von etwa 50 Grad Celsius und mehr zeigt, welche Vorteile die erfindungsgemäße Anordnung bringt. Da durch die geringere Abkühlung die Verweilzeiten der Kunststoffbehälter in der Fluorierungskammer 1 um etwa 30 % verkürzt werden, ergibt sich bei einem Dreischicht-Betrieb die Einsparung einer ganzen Tagesschicht.

Patentansprüche

1. Anordnung zur Fluorierung von Behältern aus Kunststoff mit einer Fluorierungskammer (1), welche über eine Zuführleitung (3) mit einem Druckgasbehälter (2) verbunden ist, wobei wenigstens eine Wand (6) der Fluorierungskammer (1) beheizt ist **dadurch gekennzeichnet**, **daß** in der Zuführleitung (3) ein Druckminderer (4) und eine Reduzierblende (5) angeordnet sind, wobei die Reduzierblende (5) in Strömungsrichtung hinter dem Druckminderer (4) angeordnet ist, sowie

daß in einem Abstand parallel zur Wand (6) ein Wärmetauscher-Leitblech (7) angeordnet ist.

2. Anordnung nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, **daß** in der Fluorierungskammer (1) ein wenigstens eine Düse aufweisendes Sprühelement (8) angeordnet ist, mittels welchem das Druckgas auf die Kammerwand gesprüht wird.
3. Anspruch nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** das Sprühelement (8) zwischen der Wand (6) und dem Wärmetauscher-Leitblech (7) angeordnet ist
4. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** die Reduzierblende (5) zwischen dem Druckminderer (4) und der Fluorierungskammer (1) angeordnet ist.

Claims

1. Arrangement for the fluorination of containers made of plastic, with a fluorination chamber (1) which is connected via a supply conduit (3) to a gas cylinder (2), wherein at least one wall (6) of the fluorination chamber (1) is heated, **characterised in that** arranged in the supply conduit (3) are a pressure reducer (4) and a reducing screen (5), wherein the reducing screen (5) is arranged behind the pressure reducer (4) in the direction of flow, and that a heat exchanger guide plate (7) is arranged at a distance parallel to the wall (6).
2. Arrangement in accordance with claim 1, **characterised in that** arranged in the fluorination chamber (1) is a spray element (8) that has at least one jet, by means of which the compressed gas is sprayed onto the chamber wall.
3. Arrangement in accordance with claim 2, **characterised in that** the spray element (8) is arranged between the wall (6) and the heat exchanger guide plate (7).
4. Arrangement in accordance with one of the claims 1 to 3, **characterised in that** the reducing screen (5) is arranged between the pressure reducer (4) and the fluorination chamber (1).

Revendications

1. Dispositif de fluorisation de conteneurs en matière

synthétique, présentant une chambre de fluorisation (1) qui est reliée à un réservoir à gaz comprimé (2) par le biais d'une conduite d'amenée (3), où au moins une paroi (6) de la chambre de fluorisation (1) est chauffée,

5

caractérisé en ce que sont disposés dans la conduite d'amenée (3) un manodétendeur (4) et un écran de réduction (5), l'écran de réduction (5) étant disposé derrière le manodétendeur, dans la direction d'écoulement, et **en ce qu'**est disposée une tôle de guidage échangeuse de chaleur (7) parallèlement à la paroi (6) et en formant un écart avec celle-ci.

10

2. Dispositif selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**est disposé, dans la chambre de fluorisation (1), un élément de pulvérisation (8) présentant au moins une buse, au moyen duquel le gaz sous pression est pulvérisé sur la paroi de chambre.

15

20

3. Dispositif selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'élément de pulvérisation (8) est disposé entre la paroi (6) et la tôle de guidage échangeuse de chaleur (7).

25

4. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'écran de réduction (5) est disposé entre le manodétendeur (4) et la chambre de fluorisation (1).

30

35

40

45

50

55

