



(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

213 378 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 94 03003

(22) A bejelentés napja: 1993. 03. 25.

(30) Elsőbbségi adatok:

870 858 1992. 04. 20. US

(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 93/02843

(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 93/21234

(51) Int. Cl.⁶

C 08 F 2/32

(40) A közzététel napja: 1995. 08. 28.

(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1997. 05. 28.

(72) Feltaláló:

Beshouri, Sharon Marie, Houston, Texas (US)

(73) Szabadalmas:

Shell Oil Co., Houston, Texas (US)

(74) Képviselő:

S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

(54) **Eljárás kis sűrűségű, porózus, térhálós vinil-(ko)polimer előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány porózus, térhálós vinil-(ko)polimer előállítási eljárására vonatkozik, mely abban áll, hogy víz-az-olajban típusú emulziót készítenek (i) legalább egy vinilmonomerből és kétfunkciós telítetlen térhálósító monomerből, (ii) az emulzióra számított, legalább 90 tömeg% vízből, mint belső fázisból, és a polimerizálható monomerekre számított

2–40 tömeg% nedvesítőszerből, valamint egy polimerizációs katalizátorból, és az emulziót polimerizálják és térhálósítják, és nedvesítőszerként egy legalább 6 szénatomos zsírsavrészt tartalmazó szorbitán-monoészterből és egy ettől különböző 6 szénatomos zsírsavrészt tartalmazó másik szorbitánészterből álló keveréket használnak.

A találmány tárgya eljárás kissűrűségű, porózus, térhálós vinil-(ko)polimer anyagok nagy belső fázisú, víz-olajban típusú inverz emulziós polimerizációval történő előállítására.

A polimer habok zártpórusú és nyíltpórusú habok osztályába sorolhatók. A nyíltpórusú habok különböző folyadékok és gázok tárolására szolgáló mátrixként használhatók. Ezek különböző ipari alkalmazási célra, például törlőkendők és pelenkák, hordozóanyagok és ioncserélő gyanták céljára felelnek meg. Egyes ilyen alkalmazások esetében kívánatos, hogy a porózus, térhálós polimer blokkoknak nagyon kicsi legyen a sűrűsége és nagy legyen a folyadékabszorbeáló és tárolóképessége. Az ilyen nagy abszorpcióképességű, kissűrűségű, porózus polimer blokkok egy speciális víz az olajban típusú emulziós polimerizációval állíthatók elő, amely nagy belső fázisú emulgeálás (HIPE) néven ismeretes, amelyben viszonylag kis mennyiségű folytonos olajos fázis és viszonylag nagyobb mennyiségű belső vagy diszperz vizes fázis van jelen. Abszorbensként történő felhasználásra ezenkívül egyéb tulajdonságok is kívánatosak, mint a kis száraz állapotú vastagság (a polimer termék víztávoltítás utáni vastagsága) és a kis kompressziós alakváltozás (vagyis a kompressziós alakváltozással szembeni ellenállás) (DE-A 3 641 700, DE-A 2 926 103).

Ezeket a nagy abszorpcióképességű, kissűrűségű habokat jellegzetes módon úgy állítják elő, hogy egy felületaktív-anyag (nedvesítőszer) jelenlétében egy nagy belső fázisú víz az olajban emulziót (a víz : olaj tömegarány tipikusan 9 : 1-nél nagyobb) állítanak elő és az emulzió olajos fázisában lévő monomereket polimerizációs iniciátor jelenlétében 60 °C körüli hőmérsékleten körülbelül 8 órán át polimerizálják. Azt találtuk azonban, hogy nagyobb, például 30 : 1 víz : olaj tömegarány esetén az emulzió rossz a stabilitása, ami néha az emulzió megtörését idézi elő.

A jelen találmány célja olyan kissűrűségű, porózus, térhálós polimer habok előállítása, melyeknek javított abszorpcióképessége és habtulajdonságai vannak. Ezt úgy érjük el, hogy olyan nagy belső fázisú víz az olajban emulziót használunk, amelynek nagy víz : olaj tömegarány mellett javított stabilitása van.

A találmány eljárás porózus, térhálós vinil-(ko)polimer előállítására inverz emulziós polimerizálással

a) (i) egy, legalább egy vinil-monomert és a keverékre számított 2–50 tömeg% kétfunkciós, telítetlen térhálósító monomert tartalmazó keverékből, (ii) az emulzióra számított, legalább 90 tömeg% vízből, mint belső fázisból, (iii) a polimerizálható monomerekre számított 2–40 tömeg% nedvesítőszerből, valamint (iv) egy polimerizációs katalizátorból álló víz-az-olajban típusú emulzió létrehozásával, és

b) a víz-az-olajban típusú emulzió melegítésével a polimerizálható monomerek polimerizálására és térhálósítására, oly módon, hogy nedvesítőszerként (A) legalább 6 szénatomos zsírsavrést tartalmazó szorbitán-monoésztert és (B) legalább egy, az (A) komponensből különböző, legalább 6 szénatomos zsírsavrést tartalmazó másik szorbitánésztert használunk.

Az eljárás kissűrűségű, nyíltpórusú habokat eredményez, amelyeknek nagy az abszorpcióképessége és jók a habtulajdonságai.

A találmány szerint egy kissűrűségű, porózus, térhálósított polimer anyag (a továbbiakban „hab”), amelynek nagy az abszorpcióképessége és jó a kompressziós alakváltozással szembeni ellenállása úgy állítható elő, hogy monomereket víz-az-olajban típusú, nagy belső fázisú emulzióban, bizonyos szorbitánészter-keverék nedvesítőszer felhasználásával polimerizáljuk. Ezeknek a haboknak a száraz állapotú sűrűsége általában kisebb, mint 0,1 g/cm³.

A porózus polimer anyag előállításához különböző vinil- és difunkcionális telítetlen monomerek használhatók, feltéve, hogy ezek a víz-az-olajban, nagy belső fázisú emulzió olajos fázisában diszpergálhatók vagy ilyen fázist tudnak képezni. Alkalmasságuk vinilmonomerek közé tartoznak például a monoalkenil-arén monomerek, mint a sztirol, a-metilsztirol, klór-metil-sztirol, vinil-etil-benzol és vinil-toluol; akrilát- vagy metakrilát-észterek, mint a 2-etil-hexil-akrilát, n-butil-akrilát, izobutil-akrilát, terc-butil-akrilát, hexil-akrilát, n-butil-metakrilát; lauril-metakrilát és izodecil-metakrilát; és ezek keverékei.

Alkalmasságuk difunkcionális, telítetlen térhálósító monomer lehet bármilyen monomer, amely a vinilmonomerekkel reagálni képes. Difunkcionális telítetlen térhálósító monomerek közé tartoznak például a divinil-benzol, dietilén-glikol-dimetakrilát, 3-butilén-dimetakrilát és alil-metakrilát. A térhálósító monomerek tipikusan összmonomer elegyre számított 2–50 tömeg% előnyösen 5–40 tömeg% mennyiségben vannak jelen.

Az alkalmas polimerizációs katalizátorok lehetnek vízzoldhatók vagy olajban oldhatók. Vízzoldható katalizátorok közé tartoznak például a kálium- és nátrium-perszulfát és különböző redox rendszerek, mint az ammónium-perszulfát, nátrium-metabiszulfáttal együtt. Olajban oldható (monomerben oldható) katalizátorok közé tartozik például az azo-di-bisz-izobutironitril (AIBN), benzil-peroxid és a di-2-etil-hexil-peroxid-dikarbonát. A katalizátormennyiség tipikusan a monomerekre számított 0,005–15 tömeg%. A polimerizációs katalizátor lehet a vizes fázisban, amikor is a polimerizáció azután történik, miután a katalizátor az olajfázisba kerül át vagy egy aktivált monomer/katalizátor reakciótermék adható az olajos fázishoz. Alternatív esetben a polimerizáló katalizátort közvetlenül az olajfázishoz kell hozzáadni. A katalizátort előnyösen a vizes fázishoz adjuk és annak az olajos fázisba történő átvitele után a könnyű kezelhetőség érdekében polimerizáljuk.

A nagy belső fázisú emulzió képzéséhez használt és olajos fázisok relatív mennyisége egy olyan tényező, amely szerepet játszik a kapott polimer habok szerkezeti, mechanikai és hatásossági tulajdonságainak meghatározásában. A víz és olaj viszonya az emulzióban befolyásolhatja a habtermékek sűrűségét, sejt méretét és fajlagos felületét. Alkalmasságuk sűrűségű és nagy abszorpcióképességű polimer hab kialakításához a víz-az-olajban nagy belső fázisú emulzió az emulzióra számított legalább

90 tömeg% vizet kell tartalmaznia, ami legalább 9 : 1 tömegaránynak, előnyösebben legalább 95 tömeg% víznek felel meg.

A belső vizes fázis előnyösen egy vízzoldható elektrolitot is tartalmaz a HIPE stabilizálására és annak érdekében, hogy a habot vízzel jobban nedvesíthetővé tegyék. Alkalmas elektrolitok közé tartoznak a szervetlen (egyértékű, kétértékű, háromértékű) sók (vagy ezek keveréke), például alkálifémsók és nehézfémsók, mint halidok, szulfátok, karbonátok, foszfátok és ezek keverékei. Ilyen elektrolitok közé tartoznak például a nátrium-klorid, nátrium-szulfát, kálium-klorid, kálium-szulfát, lítium-klorid, magnézium-klorid, kalcium-klorid, magnézium-szulfát, alumínium-klorid és ezek közül kettőnek vagy többnek a keveréke. Az egyértékű anionokat tartalmazó egy- vagy kétértékű fémsók, mint a halidok az előnyösek.

A víz-az-olajban típusú, nagy belső fázisú emulziók képződése egy sor tényezőtől függ, ilyenek a használt monomerek, a víznek az olajhoz viszonyított aránya, a keverés körülményei, a használt nedvesítőszer típusa és mennyisége, a vízzoldható elektrolit mennyisége. Hacsak e tényezők mindegyike nem olyan, hogy víz-az-olajban típusú emulzió keletkezése kedvezményezett, akkor az emulzió inkább olaj-a-vízben típusú lesz, semmint nagy belső fázisú, víz-az-olajban típusú emulzió. Egy víz-az-olajban típusú emulzió kialakítását a 4 522 953 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás írja le. Általában a víz-az-olajban típusú emulzió előállításánál egészen körülbelül 13 : 1 víz : olaj tömegarányig, előnyösen körülbelül 10 : 1 tömegarányig a víz bármilyen módon keverhető. Olaj-a-vízben típusú emulzió akkor válik előnyössé, ha körülbelül 13 : 1 víz : olaj tömegarányon túl az egész vizet egyszerre adjuk a rendszerhez. A vizet tipikus módon, mérsékelt nyíróerőhatás mellett fokozatosan kell hozzáadni. A víz-az-olajban típusú emulzió keverésére kis teljesítményű keverőberendezés, mint egy legalább 5 sec⁻¹, előnyösen legalább 10 sec⁻¹ nyírósebességű festékeverő gép használható. Egy legalább 50 sec⁻¹, előnyösen legalább 100 sec⁻¹ nyírósebességű, tű-réses („pin gap”) keverő használata előnyös. Ha a nyírósebesség túl kicsi, akkor a víz-az-olajban típusú emulzió olaj-a-vízben típusú emulzióvá fog átalakulni. Nagy abszorpcióképességű habokhoz legalább 9 : 1, előnyösen legalább 19 : 1, még előnyösebben legalább 29 : 1 víz : olaj tömegarányra van szükség. A nagy belső fázisú emulzió (HIPE) stabilitása fontos, hogy az emulzió ne degradálódjon a polimerizációs és térhálósítási folyamat alatt. Azt találtuk, hogy 30 : 1-nél nagyobb víz : olaj tömegarányok használata mellett nehéz kielégítő HIPE-kat és/vagy habokat kialakítani, ha egyetlen nedvesítőszert, mint szorbitán-monolaurátot, szorbitán-monopalmitátot vagy szorbitán-monosztearátot használunk.

A találmány szerinti eljárásban szorbitánészter keverékeket használunk. A szorbitán anhidroszorbitolok, főként 1,4-szorbitán és izoszorbitolok keveréke. A szorbitán-észterek kereskedelmi szorbitolok zsírsavakkal, 225–250 °C hőmérsékleten, savas vagy bázisos katalizá-

tor jelenlétében végzett direkt észterezésével állíthatók elő.

Annak érdekében, hogy nagyobb víz : olaj tömegarányoknál jó, stabil emulziót és kielégítő habokat hozzunk létre, a szorbitánészter nedvesítőszer kombinációját kell alkalmaznunk. Az alkalmazott nedvesítőszer mennyiségének olyannak kell lennie, hogy nagy belső fázisú, víz-az-olajban típusú emulzió képződjön. A jelenlévő nedvesítőszer mennyisége a monomerekre számított 2–4 tömeg%, előnyösen 5–25 tömeg%.

Jó, stabil találmány szerinti emulzió előállítása céljából különböző zsírsavésztereket tartalmazó szorbitán-észterek keverékét kell használni. A zsírsavésztereket RCOO⁻-val definiáljuk, ahol R jelentése szénhidrogén. Olyan nedvesítőszernek kell jelen lennie, amely (A) komponensként legalább 6 szénatomos, előnyösen körülbelül 6–30 szénatomos zsírsavésztert tartalmazó szorbitán-monoészterből, és (B) komponensként legalább egy másik, az (A) komponens zsírsav részétől különböző (előnyösebben attól különböző lánchosszúságú) legalább egy zsírsavrészt tartalmazó szorbitánészterből áll. Előnyösebben olyan szorbitánészter-keveréknek kell jelen lennie, amely (A) komponensként a nedvesítőszer 5–95 tömeg%-át képező, 12, 16 vagy 18 szénatomos zsírsavcsoport-részt tartalmazó szorbitán-monoészterből és (B) komponensként legalább egy, legalább 6 szénatomos, előnyösebben 6–30 szénatomos zsírsavésztert tartalmazó, másik szorbitán-monoészterből áll. A nedvesítőszer három vagy több szorbitánészter keveréke lehet, vagyis a (B) komponens két vagy több észterből állhat, ha 5–95 tömeg% 12, 16 vagy 18 szénatomos zsírsav-monoészter van jelen. Az (A) komponens szorbitán-monoésztere előnyösebben, jó emulzió elérése érdekében a nedvesítőszerre számított 10–90 tömeg%-ban legelőnyösebben 25–75 tömeg%-ban van jelen.

Az (A) komponens előnyös szorbitán-monoészterei a szorbitán-monolaurát, szorbitán-monopalmitát, szorbitán-monosztearát és szorbitán-monooleát. Az (A) komponens kereskedelemben beszerezhető szorbitán-monoésztere közé tartoznak többek között a SPAN 20, 40, 60 és 80 emulgeáló szerek, valamint az ALKAMULS SML és SMO szorbitán-észterek. (A „SPAN” és „ALKAMULS” védjegyzett termékek).

A (B) komponens szorbitán-észterei bármilyen szorbitán-észterek lehetnek, amennyiben azok legalább egyik zsírsavésztere különbözik az (A) komponens zsírsavészterétől. A (B) komponens szorbitán-észtere lehet egy mono-, di- vagy triszorbitánészter. A (B) komponens előnyös szorbitán-észterei közé tartoznak például a mono-, di- vagy triszorbitán-kaproát, szorbitán-kaprilát, szorbitán-kaprilát, szorbitán-laurát, szorbitán-mirisztát, szorbitán-palmitát, szorbitán-sztearát, szorbitán-oleát, szorbitán-linoát és szorbitán-linolenát. A (B) komponens kereskedelemben beszerezhető szorbitán-észterei közé tartoznak többek között a SPAN 20, 40, 60, 65, 80 és 85 (a Fluka Chemical Corp. termékei) és az ALKALMUS SML, SMO, SMAS és STO szorbitán-észterek (az Alkaryl Chemicals Ltd. termékei).

Az (A) és (B) komponensek előnyösebb keverékei közé tartoznak a fentiekben ismertetett, különböző lán-

hosszúságú zsírsavésztert tartalmazó szorbitánészterek bármely keveréke, például szorbitán-monolaurát és szorbitán-monopalmitát; szorbitán-monolaurát és szorbitán-monooleát; szorbitán-monolaurát és szorbitán-monosztearát; szorbitán-monolaurát és szorbitán-trioleát; szorbitán-monopalmitát és szorbitán-monooleát; szorbitán-monopalmitát és szorbitán-monosztearát; szorbitán-monooleát, szorbitán-trioleát és szorbitán-monolaurát; és szorbitán-monosztearát, szorbitán-trisztearát és szorbitán-monopalmitát keverék.

Különösen előnyös az olyan nedvesítőszer-keverék, amely legalább két különböző következő szorbitánésztert tartalmaz: szorbitán-monolaurát, szorbitán-monopalmitát, szorbitán-monosztearát és szorbitán-monooleát. A nevesítőszer-kombináció kisebb víz : olaj tömegarányánál is stabilabb emulziót és jobb habtulajdonságokat eredményez, mint egyetlen nedvesítőszer használata. Nagy abszorpcióképességű és jó habtulajdonságokkal, mint kompressziós alakváltozással szembeni ellenállással rendelkező habok előállítására legelőnyösebb a szorbitán-monolaurátot és szorbitán-monopalmitátot vagy szorbitán-monolaurátot és szorbitán-monosztearátot tartalmazó nedvesítőszer-keverék. Azt találtuk, hogy a szorbitán-monolaurátot és szorbitán-monopalmitátot tartalmazó keverék képezi a legnagyobb abszorpcióképességű habokat.

A jó, nagy belső fázisú víz-az-olajban típusú emulzió az, amelyben a kívánt nagy víz : olaj arányt az emulzió lényeges mértékű bomlása nélkül érjük el. A hab bomlása vagy elválása abból látható, hogy az emulzió előállítása után szabad, nem abszorbeált víz (vagy víztócsa) áll az emulzió felületén. Így, ha egy jó emulziót térhálosítunk, akkor általában nem látható szabad, nem abszorbeált víz térhálosítás után vagy csak kevés ilyen víz van. Az emulzió akkor tekinthető lényegében bomlottnak, ha az emulzió az előállítására használt összes vízmennyiségre számított több, mint 5 tömeg% szabad, nem abszorbeált vizet mutat. Az emulzióknak előnyös módon a térhálosítás alatt az előállítására használt összes vízmennyiség kevesebb, mint 10 tömeg%-át, előnyösen kevesebb, mint 5 tömeg%-át szabad nem abszorbeált formában tartalmaznia.

A jó emulzió nem képez olyan nagy, látható lyukakat vagy hibákat tartalmazó habot, amelyek megjelenése a svájci sajthoz hasonlít. Az ilyen hibák jelenléte instabilis emulzióra utal, amelyben a nedvesítőszer megengedett, hogy az emulzió vízcseppjei egyesüljenek. Az emulzióstabilitás azon is látható, hogy a térhálosított habokban a lyukak egyenletes méretűek, ami annak a következménye, hogy a vízcseppek egyenletesen vannak az emulzióban diszpergálva. A jó emulzióknak krémszerű, opaleszcens megjelenése a felkevert joghurthoz hasonló konzisztenciájú. A rossz emulzió híg, mint a víz és megjelenésében a leveshez hasonlít.

A HIPE-ben lévő monomerek általában szobahőmérséklet feletti, körülbelül 25–90 °C hőmérsékleten térhálosíthatók. A HIPE monomereit előnyösen úgy térhálosítjuk, hogy azokat 30–70 °C-on melegítjük annyi ideig, hogy jó tulajdonságokat érjünk el az emulzió számottevő romlása nélkül. Ahhoz, hogy jó tulajdonságokat

érjünk el, általában a monomerek legalább 85%-ának, előnyösen legalább 90%-ának, legelőnyösebben legalább 95%-ának le kell reagálnia a térhálosításnál. Ahhoz, hogy a kívánt mértékű reakciót elérjük, a monomereket legalább egy órán át 60 °C-on kell térhálosítani.

A találmány szerinti eljárással előállított habok moshatók és száríthatók annak érdekében, hogy olyan abszorbens blokkhoz jussunk, amely folyadékok abszorbeálására különösen alkalmas. Ezeket a habokat jellegzetes módon valamely oldószerrel mossuk, hogy csökkentjük elektrolit-tartalmukat. Alkalmas oldószerek közé tartoznak például az alkoholok, a kis (a vizes fázisnál kisebb) koncentrációjú elektrolitoldatok, mint az 1 tömeg%-os kalcium-klorid oldat vagy ionmentes víz. A mosott habok általában úgy száríthatók, hogy a vizet és/vagy oldószert a habokból kicsavarjuk és/vagy azokat levegővel, hőkezeléssel vagy vákuumban szárítjuk. A találmány szerinti eljárással előállított habok száraz vastagságértéke kicsi, abszorpcióképessége nagy, és azok különösen alkalmasak folyadékabszorbeáló cikkekben, mint például törölközőkben, pelenkákban és szennyeződési termékekben történő használatra.

Az alábbi példák a találmány szerinti eljárás szemléltetését célozzák.

Mosási és szárítási módszer

Valamennyi alábbiak szerint előállított habot a következő módon mostunk és szárítottunk: A habtömbök térhálosítása után azokat 0,89 cm vastag szeletekre vágjuk. Ezután mindegyik ilyen szeletet egy 0,1 cm lyukméretű szitára helyeztük és azt egy 22,9×17,1 cm méretű rozsdamentes acéllemezzel 1,14 cm vastagságúra nyomtuk össze. A kisajtolt szeleteket egy, az Arbor cég által gyártott ANVIL présbe helyeztünk és a kalcium-klorid oldatot kisajtoltuk. A szeleteket azután kétszer 7,6 liter 1 tömeg%-os kalcium-klorid oldatban áztatva mostuk, kétszer kinyomtuk és az ANVIL présbe helyeztük. A szeletek kisajtolása után azok mindkét oldalára papírtörülközőt helyeztünk és ismét kisajtoltuk őket a fölsőleges víz eltávolítása céljából. Ezután a szeleteket szárítószekrénybe helyeztük 60 °C-on 4 órára szárítás céljából. A mosott és szárított habszeletek fizikai tulajdonságait az alábbiak szerint vizsgáltuk.

Vizsgálati módszerek

Szabad duzzadás/száraz állapotú vastagság/duzzadt állapotú vastagság/habsűrűség/nyúlás %-ban/kompressziós alakváltozással szembeni ellenállás/duzzadási arány.

Egy habszeletből 5×5 cm-es mintát vágunk ki. A habminta vastagságát száraz állapotban úgy mérjük meg, hogy egy, az Ono Sokki cég által gyártott EG-225 típusú digitális lineáris műszert, ami egy 4,1 cm átmérőjű, 100 g tömegű tárcsával 50 g-nál kisebb erőt fejt ki – használunk erre a célra. A vastagságot itt „kaliber”-nek nevezzük. A habmintát 31 °C hőmérsékletű, a Jayco cég által gyártott Syn-Urine oldatban áztatjuk 17 percig. Az 5×5 cm-es mintából egy 2,868 cm átmérőjű tárcsát vágunk ki. Ezt a tárcsát 5 percre ismét Syn-Urine oldatban

áztatjuk (újra kiegyensúlyozás céljából). A nedves tárcsát azután lemérjük („kezdeti tömeg” nedvesen).

A nedves minta vastagságát ugyanazzal a műszerrel lemérjük („kezdeti kaliber nedvesen”). Ezután a tárcsát 5,1 kPa terhelés alá helyezzük, ahol terhelés alatt a műszerre gyakorolt összes terhelést értjük elosztva a keresztmetszeti területtel. A tárcsa kaliberét azután mérjük le, miután 15 percig ezalatt a terhelés alatt állt („kaliber nedvesen”). 15 perc múlva a mintatárcsát lemérjük a benne lévő visszatartott folyadékmennyiség meghatározása céljából.

A vizeletfölsőleget kinyomjuk a tárcsából és a négyzet alakú mintának abból a részéből, ami a tárcsa kivágása után visszamaradt. A habot 15 percre forró vízbe helyezzük, azután kivesszük, szárazra töröljük és 60–70 °C-on vákuumszekrényben addig szárítjuk, míg a hab teljesen felfűvödött. A száraz minta súlyát azután megmérjük („végső száraz tömeg”).

A fenti mérésekből a következő értékeket számítjuk ki: szabad duzzadás = kezdeti tömeg nedvesen/végső száraz tömeg, kompressziós alakváltozással szembeni ellenállás (RTCD) = 15 perces terhelés utáni tömeg nedvesen/végső száraz tömeg, duzzadási arány = RTCD/szabad duzzadás × 100,

$$\text{nyúlás (\%)} = 1 \times \frac{\text{kezdeti kaliber nedvesen} - \text{nedves kaliber}}{\text{kezdeti kaliber nedvesen}}$$

$$\text{habtérfogat} = (\text{átmérő}/2)^2 \times 3,142 \times \text{kezdeti kaliber nedvesen}$$

A térfogatot a 2,868 cm átmérőjű kör alakú mintára számítjuk ki.

$$\text{A habsűrűség (mg/cm}^3\text{)} = \text{végső száraz tömeg} \times 1000 / \text{térfogat}$$

Függőleges felszívási sebesség:

0,91 cm vastagra vágott habszeletből egy 1–2 cm széles, 5 cm-nél hosszabb csíkot vágunk ki. A csíkot egy fémvonalzóhoz csíptetjük vagy ragasztjuk (szalaggal) oly módon, hogy a habcsík alja a vonalzó 0-pontjánál legyen. A vonalzót és habcsíkot egy, körülbelül 100 ml Jayco gyártmányú Syn-Urin folyadékot tartalmazó edénybe helyezzzük egy 37 °C hőmérsékletű inkubátorban úgy, hogy a csík alja éppen csak érintse (1 mm-nél kevésbé merüljön) a Syn-Urin folyadékot. A Syn-Urint megszínezzük élelmiszer-színezékekkel, hogy könnyebben figyelhessük meg abszorpcióját és felszívódását a habban. Stopperórával megmérjük azt az időt, ami ahhoz szükséges, hogy a folyadékszint a habmintában 5 cm-es függőleges magasságot érjen el.

1. példa

Ez a példa egy, a találmány szerinti kissűrűségű, térhálós polimer anyag előállítását demonstrálja. Az I. táblázat tartalmazza az eljárásnál alkalmazott nedvesítőszert.

Szokásos vizes fázis (1000 ml)

100 g kalcium-klorid
1,5 g kálium-perszulfát
ionmentes víz 1000 ml oldat készítéséhez

Szokásos olajos fázis (10 ml)

2 ml sztirol
2 ml divinil-benzol
5 6 ml 2-etil-hexil-akrilát
1,2 ml I. táblázatban feltüntetett nedvesítőszert összesen.

A fázisok előállítása

10 A vizes fázist úgy készítettük, hogy a vizes fázis reagensait 1000 ml-es Erlenmeyer lombikba mágneses keverőrúddal összekevertük, és az elegyet addig kevertük, míg a só feloldódott. A vizes fázist egy polietilén flakonba töltöttük és 62 °C-on tartottuk. Az olajos fázist úgy állítottuk elő, hogy a sztirolt, divinil-benzolt és akrilátot egy polietilén csészébe töltöttük, azután hozzáadtuk az I. táblázatban felsorolt nedvesítőszereket (szorbitán-monolaurátot, szorbitán-monopalmitátot, szorbitán-monosztearátot, szorbitán-trisztearátot, szorbitán-monooleátot és szorbitán-trioleátot SPAR 20, 40, 60, 65, 80 és 85 emulgeálószer alakjában (a SPAN-ek a Fluka Chemical Corp. termékei). Az olajos keveréket körülbelül 5 percig 65 °C hőmérsékleten melegítettük, hogy a nedvesítőszereket feloldjuk a monomerekben.

Emulzió

30 A fenti módon előállított olajos fázist olyan polietilén edénybe töltöttük, amely 250 ml-es adagoló tölcserrel és egy poli(tetrafluor-etilénnel) (PTFE) bevont festékeverővel (a SHUR-LINE[®] Inc. cég 06200 PM-70 típusú keverője) volt felszerelve. Az adagolótölcserbe 100 ml meleg vizes fázist töltöttünk. A festékeverőt úgy állítottuk be, hogy a PTFE-vel bevont propeller az edény alján foglalt helyet, ezután a tölcserben lévő vizes fázis 10 ml-et az olajos fázishoz adtuk, és azt a 200 ford./perc sebességre beállított, levegővel meghajtott keverőmotor segítségével kevertük emulzió-előállítás céljából. A maradék 90 ml vizes fázist körülbelül 2 csepp/másodperc sebességgel adtuk az olajos fázishoz. Az emulzió keverése közben egy második 100 ml vizes fázist adtunk az emulzióhoz állandó áramban az adagoló tölcserből. Végül egy utolsó 100 ml vizes fázist adtunk az adagolótölcserből hozzá gyorsan. Amikor a vizes fázis (összesen 300 ml) hozzáadását befejeztük, az edényt kivettük a keverőből. A kapott emulzió joghurt konzisztenciájú volt, általában fehér színű, némileg átetsző megjelenésű. Az emulziót egy kb. 500 ml térfogatú polietilén csészébe öntöttük és arra fedőt helyeztünk. Az emulzióban lévő monomereket 60–62 °C hőmérsékleten 18 órán át térhálósítottuk.

Ezeknek a polimer termékeknek a tulajdonságait az alábbi I. táblázatban tüntetjük fel.

55 A) összehasonlító példa

Ebben a példában a HIPE-eket az 1. példában leírtakhoz hasonló módon készítettük el azzal a különbséggel, hogy csak egy nedvesítőszert használtunk. Ezeknek a polimer termékeknek a tulajdonságait az alábbi I. táblázat tartalmazza.

60

B) összehasonlító példa

Ebben a példában nedvesítőszerként olyan szorbitán-észterek keverékét használtuk, amelyek ugyanabból a

zsírsav-részből álló láncot tartalmazták. Az előállítás az 1. példában leírtak szerint történt. A polimer termékek tulajdonságait az I. táblázatban tüntetjük fel.

I. TÁBLÁZAT

Példa száma	Nedvesítő szer(ek)	Tömegarány	Nyúlás %	RTCD (g/g)	Szabad duzzadás (g/g)	Hab-sűrűség (mg/cm ³)	Vastagság szárazon (mm)	Vastagság duzzadt állapotban (mm)	Duzzadási arány	Függőleges felszívási sebesség (mp)
1.	L+P	2 : 1	33,8	22,2	28,8	35,0	2,72	10,16	77,0	>600
2.	L+S	2 : 1	33,1	23,1	26,5	36,7	2,62	10,51	82,7	465
3.	L+tS	2 : 1	29,5	20,4	26,0	39,4	3,68	10,67	78,3	427
4.	L+O	2 : 1	59,5	15,3	30,1	32,3	3,76	15,24	50,9	213
5.	L+tO	1 : 2	30,6	18,0	27,3	31,6	9,24	9,37	66,1	45
6.	L+O+tO	1 : 1 : 1	18,4	19,1	22,0	41,3	4,83	9,78	86,7	104
7.	L+S+tS	4 : 1 : 1	40,5	19,8	28,34	33,5	3,68	12,32	70,1	420
8.	L+P+tO	2 : 1 : 1	64,6	11,8	28,7	33,2	4,62	13,99	41,0	385
9.	L+P+O	1 : 1 : 1	29,5	13,0	19,2	34,0	12,45	9,25	67,5	>600
10.	L+P+O	2 : 1 : 1	68,5	13,9	29,5	35,2	3,02	9,67	47,0	360
11.	L+P+tS	2 : 1 : 1	38,1	16,2	24,5	31,0	8,00	7,92	65,9	>600
12.	L+P+S	2 : 1 : 1	50,1	22,3	31,0	29,2	6,68	8,71	72,0	461
13.	P+tO	1 : 1	56,0	16,4	32,8	28,3	8,69	8,89	50,1	>600
14.	P+O	1 : 2	62,7	13,9	36,2	27,6	9,50	9,47	38,5	>600
A1	L		49,1	16,9	28,4	36,0	3,45	8,74	59,7	87
			38,9	15,6	23,7	34,9	9,70	9,98	65,7	324
A2	P		37,1	18,7	22,1	29,6	10,97	9,93	84,6	>600 (NaCl)
B	O+tO*	3 : 1	70,0	24,3	36,0	26,7	1,04	6,53	67,5	336

* 20 t% össz-nedvesítőszer koncentrációt használtunk.

L = szorbitán-monolaurát

P = szorbitán-monopalmitát

S = szorbitán-monosztearát

tS = szorbitán-trisztearát

tO = szorbitán-trioleát.

Mint az I. táblázatból látható, a habtulajdonságok a használt nedvesítőszerektől függően előnyösen módosíthatók. Így például merevebb, jobb száraz vastagság értékkel (vékony), RTCD-értékkel és duzzadási aránnyal rendelkező hab kapható szorbitán-monolaurát és szorbitán-monopalmitát eleggyel, mint az a hab, amely csak szorbitán-monolaurát vagy csak szorbitán-monopalmitát nedvesítőszerrel készül.

2. példa

Ez a kísérlet sorozat a találmány szerinti eljárással, a nagy belső fázisú emulziók víz : olaj arányának maximalizálásával előállított emulzió javított stabilitását demonstrálja.

Az emulziókat az 1. példában leírtakkal hasonló módon 10 ml monomer és 12 tömeg% össz-nedvesítőszer (szorbitán-monolaurát, szorbitán-monopalmitát, szorbitán-monosztearát, szorbitán-trisztearát, szorbitán-monoleát és szorbitán-trioleát) felhasználásával állítottuk elő SPAN^R 20, 40, 60, 65, 80 és 85, Fluka Chemical Corp. gyártmányú emulgeálószer alakjában a monomerekre számított, alább zárójelben megadott arányokban, azzal a különbséggel, hogy addig adagoltunk vizet, míg az emulzió többet már nem tudott befogadni. Amikor az emulzió több vizet már nem képes magában tartani, akkor a fölös víz az emulzió felületén marad meg. Amikor az emulziót a polietilén csészébe töltjük térhálósítás céljából, akkor ez a víz az emulzió felületén áll és a

csésze sarkaiban (nem abszorbeált, szabad víz alakjában) töcsát képez.

35 Térhálósítás után a fölös (szabad) vizet a csészében kapott polimer habról dekantáltuk. Ezt a vizet a szabad vízmennyiség meghatározása céljából megmértük. A szabad víz és az emulzió készítésére felhasznált maximális összes vízmennyiség különbsége a beépült víz (vagyis az a vízmennyiség, amit a polimert tart magában).

40 Mindegyik ilyen hab esetében meghatároztuk a víz : olaj arányt. A találmány szerinti eljárás szolgáltatta előnyök az alább G sorozatból tűnnek ki. Így például annak a találmány szerinti emulzióknak, amelyet SPAN^R 20 és SAP^R 40 emulgeálószer 2 : 1 tömegarányú keverékével készítettünk 76 : 1 volt a víz : olaj tömegaránya, ami a térhálósítás után nem abszorbeálódott vízmennyiség levonása után 71 : 1 víz : olaj tömegarányra változott. Ezzel szemben a 12 t% SPAN^R 20 emulgeátor, mint nedvesítőszer felhasználásával 70 : 1 tömegarányú víz-az-olajban emulzió olyan habot eredményezett, melyben a víz : olaj tömegarány 62 : 1 volt.

A-sorozat

SPAN^R 60+65 [1 : 1]

55 összes víz = 633 ml

szabad víz = 65 ml

beépült víz = 568 ml

a habtermék külalakja: lyukas felület

60 SPAN^R 60+65+20 [1 : 1 : 1]

összes víz = 650 ml
szabad víz = 38 ml
beépült víz = 612 ml
a habtermék külalakja: sima

SPAN^R 60+65+40 [1 : 1 : 1]
összes víz = 700 ml
szabad víz = 52 ml
beépült víz = 648 ml
a habtermék külalakja: sima

SPAN^R 60+65+80 [1 : 1 : 1]
összes víz = 700 ml
szabad víz = 52 ml
beépült víz = 648 ml
a habtermék külalakja: kis lyukas felület

B-sorozat
SPAN^R 80+85 [1 : 1]
összes víz = 600 ml
szabad víz = 60 ml
beépült víz = 540 ml
a habtermék külalakja: sima

SPAN^R 80+85+20 [1 : 1 : 1]
összes víz = 700 ml
szabad víz = 45 ml
beépült víz = 655 ml
a habtermék külalakja: sima

SPAN^R 80+85+40 [1 : 1 : 1]
összes víz = 700 ml
szabad víz = 38 ml
beépült víz = 662 ml
a habtermék külalakja: sima

SPAN^R 80+85+60 [1 : 1 : 1]
összes víz = 700 ml
szabad víz = 45 ml
beépült víz = 655 ml
a habtermék külalakja: sima

C-sorozat
SPAN^R 60
összes víz = 550 ml
szabad víz = 32 ml
beépült víz = 518 ml
a habtermék külalakja: lyukas felület

SPAN^R 60+20 [1 : 1]
összes víz = 700 ml
szabad víz = 45 ml
beépült víz = 655 ml
a habtermék külalakja: sima

SPAN^R 60+40+65 [1 : 1]
összes víz = 700 ml
szabad víz = 47 ml
beépült víz = 653 ml
a habtermék külalakja: sima

SPAN^R 60+80 [1 : 1]
összes víz = 700 ml
szabad víz = 44 ml
5 beépült víz = 656 ml
a habtermék külalakja: sima

D-sorozat
SPAN^R 80
10 összes víz = 600 ml
szabad víz = 47 ml
beépült víz = 553 ml
a habtermék külalakja: sima

15 SPAN^R 80+20 [1 : 1]
összes víz = 700 ml
szabad víz = 48 ml
beépült víz = 652 ml
a habtermék külalakja: sima

20 SPAN^R 80+40 [1 : 1]
összes víz = 700 ml
szabad víz = 39 ml
beépült víz = 661 ml
25 a habtermék külalakja: sima

E-sorozat
SPAN^R 85 nincs emulzió
SPAN 85+40 [1 : 1]
30 összes víz = 400 ml
szabad víz = 17 ml
beépült víz = 383 ml
a habtermék külalakja: sima

35 SPAN^R 85+40 [1 : 1]
összes víz = 500 ml
szabad víz = 34 ml
beépült víz = 466 ml
a habtermék külalakja: sima

40 *F-sorozat*
SPAN 65 nincs emulzió
SPAN 65+20 [1 : 1]
összes víz = 400 ml
45 szabad víz = 5 ml
beépült víz = 395 ml
a habtermék külalakja: sima

SPAN 65+40 [1 : 1]
50 összes víz = 400 ml
szabad víz = 5 ml
beépült víz = 395 ml
a habtermék külalakja: sima

55 SPAN 65+80 [1 : 1]
összes víz = 500 ml
szabad víz = 23 ml
beépült víz = 477 ml
a habtermék külalakja: sima
60 SPAN 65+85 [1 :] nincs emulzió.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás porózus, térhálós vinil-(ko)polimer előállítására inverz emulziós polimerizálással

a) (i) egy, legalább egy vinil-monomert és a keverékre számított 2–50 tömeg% kétfunkciós, telítetlen térhálósító monomert tartalmazó keverékből, (ii) az emulzióra számított, legalább 90 tömeg% vízből, mint belső fázisból, (iii) a polimerizálható monomerekre számított 2–40 tömeg% nedvesítőszerből, valamint (iv) egy polimerizációs katalizátorból álló víz-az-olajban típusú emulzió létrehozásával, és

b) a víz-az-olajban típusú emulzió melegítésével a polimerizálható monomerek polimerizálására és térhálósítására,

azzal jellemezve, hogy nedvesítőszerként (A) legalább 6 szénatomos zsírsavrészt tartalmazó szorbitán-monoésztert és (B) legalább egy, az (A) komponensektől különböző, legalább 6 szénatomos zsírsavrészt tartalmazó másik szorbitánésztert használunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az (iii) nedvesítőszer (A) komponenseként 6–30 szénatomos zsírsavrészt tartalmazó szorbitán-monoésztert használunk.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az (iii) nedvesítőszer (A) komponenseként 12, 16 vagy 18 szénatomos zsírsavrészt tartalmazó szorbitán-észtert és az (iii) nedvesítőszer (B) komponenseként legalább egy, az (A) komponensektől eltérő, és legalább 6 szénatomos zsírsavrészt tartalmazó szorbitán-észtert használunk.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az (iii) nedvesítőszer (A) komponenseként szorbitán-monolaurátot, szorbitán-monopalmitátot, szorbitán-monosztearátot vagy szorbitán-monooleátot használunk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az (iii) nedvesítőszer (A) komponenseként szorbitán-monolaurátot és (B) komponenseként szorbitán-monopalmitátot használunk.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy olyan (iii) komponenst

használunk, amely legalább még egy szorbitánésztert tartalmaz.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nedvesítőszerre számítva 5–95 tömeg% (iii) nedvesítőszer (A) komponenst használunk.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nedvesítőszerre számítva 10–90 tömeg% (iii) nedvesítőszer (A) komponenst használunk.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az emulziót addig térhálósítjuk, amíg a monomerek legalább 85%-a reagált.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az emulziót addig térhálósítjuk, amíg a monomerek legalább 90%-a reagált.

11. Az 1–10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy olyan vinil-monomert használunk, amely legalább egy monoalkenil-arént vagy akrilátot vagy metakrilát-észtert tartalmaz.

12. Az 1–12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy difunkcionális telítetlen térhálósító monomerként divinil-benzolt, dietilén-glikol-dimetakrilátot, 4-butilén-dimetakrilátot vagy allil-metakrilátot vagy ezek közül többet használunk.

13. Az 1–12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy olyan víz-az-olajban típusú emulziót használunk, amely az emulzióra számítva legalább 95 tömeg% vizet tartalmaz.

14. Az 1–13. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy olyan víz-az-olajban típusú emulziót használunk, amely egy elektrolitot is tartalmaz.

15. Az 1–14. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a polimerizálandó monomerekre számított 0,005–15 tömeg% polimerizációs katalizátort használunk.

16. A 15. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a víz-az-olajban típusú emulziót 25–90 °C hőmérsékleten melegítjük.

17. A 16. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a víz-az-olajban típusú emulziót 30–70 °C hőmérsékleten legalább egy óra hosszat melegítjük.