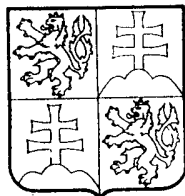


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00776-91.K

(13) A3

5(51) C 08 J 9/35,
C 08 J 9:14

(22) 22.03.91

(32) 23.03.90

(31) 90/500050

(33) US

(40) 12.11.91

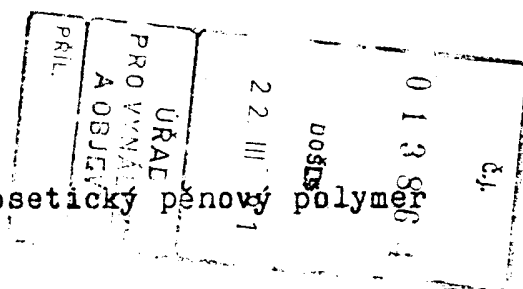
(71) E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, Wilmington, , US

(72) Bartlett Philip Lee, Wilmington, Delaware, US
Creazzo Joseph Anthony, Wilmington, Delaware, US
Hammel Howard Sims, Bear, Delaware, US

(54) Zlepšený termoplastický nebo termosetický pěnový polymer a způsob jeho výroby

(57) Zlepšený pěnový polymer s uzavřenými dutinkami a pěnotvorné činidlo spočívající v použití nadouvadla na bázi halogenovaných uhlovodíků, například HCFC-22, HCFC-123, HCFC-123a, a HCFC-141b, v kombinaci s účinným množstvím pryskyřice nepropouštějící plyn, například kopolymeru ethylenu a vinylacetátu, kopolymeru ethylenu a esteru kyseliny akrylové nebo polymeru esteru kyseliny akrylové, rovnoměrně dispergovaných ve spojitě polymerní fázi. Bylo prokázáno, že přítomnost pryskyřice nepropouštějící plyn výrazně snižuje únik nadouvadla z pěny nebo/za přístup vzduchu do této pěny, což vede k dlouhodobě nízké tepelné vodivosti a ke zlepšení tepelně izolačních vlastností pěnového polymeru.

- 1 -



Zlepšený termoplastický nebo termosetický pěnový polymer
a způsob jeho výroby

Oblast techniky

Vynález se týká pěnových polymerů obsahujících pryskyřici nepropouštějící plyn. Zejména se vynález týká pěnových polymerů s uzavřenými dutinkami, které obsahují pryskyřici nepropouštějící plyn rovnoměrně dispergovanou ve spojitě polymerní fázi, která snižuje prostup vzduchu do pěny a/nebo zabraňuje úniku halogenovaných uhlovodíků z dutinek a tím se udržuje nízká tepelná vodivost a zlepšují tepelné izolační vlastnosti pěny.

Dosavadní stav techniky

Je obecně známo, že se k polymerním materiálům při jejich zpracování přidává nadouvadlo, např. při výrobě lehčených (zejména pěnových) materiálů. Nadouvadlem může být reaktivní pevná látka nebo kapalina vyvíjející plyn, kapalina která zplyní nebo stlačený plyn, který se při výrobě rozepne za vzniku žádané polymerní pěny. Takové pěny je možné rozdělit na pěny s uzavřenými dutinkami (t.j. neporézní, spojitá polymerní fáze s nespojitou plynnou fází dispergovanou v ní) nebo na pěny s otevřenými dutinkami (porézní), které jsou zejména využívány při různých finálních aplikacích a vykazují různé výhody spojené s určitým typem získané pěny. Při popisu pojmu pěny s uzavřenými dutinkami které zahrnují nespojitou plynnou fází je třeba připomenout, že toto označení je voleno z důvodů zjednodušení. Ve skutečnosti plynná fáze je rozpuštěna v polymerní fázi a v polymeru bude přítomno určité minimální množství plynu (nadouvadla). Obecně je možné konstatovat, že složení plynu v dutince pěny nemusí v okamžiku výroby odpovídat rovnovážnému složení plynu po zestárnutí nebo použití.

Stárnutí pěny tedy často vyvolává změny ve složení plynu v uzavřené dutince pěny což vede k takovému známému jevu jako je zvýšení tepelné vodivosti nebo ztráta izolační schopnosti.

Pěny s uzavřenými dutinkami jsou často používány pro svoji sníženou tepelnou vodivost nebo zlepšené tepelné izolační vlastnosti. V minulosti byly izolační pěnové polyurethany a polyisokyanuráty vyráběny za použití trichlorfluormethanu, CCl_3F (CFC-11), jako nadouvadla. Podobně izolační fenolické pěny byly vyráběny z fenolformaldehydových pryskyřic (zejména přes intermediární resolovou směs zahrnující kondenzát fenolu s oligomerem formaldehydu) za použití směsí 1,1,2-trichlortrifluorethanu, $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ (CFC-113), a CFC-11 jako nadouvadla. Také izolační termoplastická pěna jako je pěnový polystyren je všeobecně připravována za použití dichlordifluormethanu, CCl_2F_2 (CFC-12), jako nadouvadla.

Používání chlorfluorovaných uhlovodíků jako výhodných komerčních expansních činidel či nadouvadel při výrobě izolačních pěn je zčásti založeno na výsledném k-faktoru vyrobené pěny (t.j. na rychlosti přenosu tepelné energie vedením homogenním materiálem o tloušťce 2,54 cm a ploše $0,093 \text{ m}^2$ za 1 hodinu při teplotním rozdílu jednoho $^\circ\text{F}$, a to ve směru kolmém na dva povrchy materiálu). Je obecně známo, že plynná fáze na bázi chlorfluorovaného uhlovodíku v uzavřené dutince tvoří oproti jiným levným plynům, jako jsou vzduch nebo oxid uhličitý, vynikající tepelnou bariéru. Naopak přirozené vnikání vzduchu do pěny během doby a v menší míře únik chlorfluorovaného uhlovodíku z dutinky mají škodlivý vliv na budoucí nízkou tepelnou vodivost a dobré izolační vlastnosti pěn. Nyní bylo rovněž zjištěno, že únik určitých chlorfluorovaných uhlovodíků potenciálně přispívá k úbytku ozonové vrstvy ve stratosféře, jakož i ke globálnímu ohřevu atmosféry. Pokud jde o vliv současně používaných nadouvadel na bázi chlorfluorovaných uhlovodíků na životní prostředí má se nyní obecně za to, že by bylo daleko výhodnější

používání hydrochlorfluorovaných uhlovodíků nebo hydrofluorovaných uhlovodíků než chlorfluorovaných uhlovodíků. Z výše uvedeného vyplývá, že existuje potřeba mít k dispozici metodu nebo cestu jak inhibovat průnik vzduchu a nadouvadla polymerní fází pěnových polymerů, přičemž ideální by byl stav, kdyby všechna řešení tohoto problému byla účinná co do inhibice průniku jak komerčně používaných nadouvadla na bázi halogenovaných uhlovodíků tak i navrhovaných alternativních halogenovaných uhlovodíků.

Dříve byly navrženy různé metody a kompozice s různým stupněm úspěchu k omezení a/nebo regulaci problémů spojených s prostupem plynu do nebo z pěnových polymerů. Např. v patentovém spise USA č. 4 663 361 je popisována problematika smrštění (nedostatek rozměrové stability) spojená s použitím jiného nadouvadla než 1,2-dichlortetrafluorethanu při výrobě pěnového polyethylenu. Ve zmíněném patentu se popisuje použití regulátoru stability u homopolymeru nebo kopolymeru ethylenu, kde se jako nadouvadla používá isobutan nebo isobutan smísený s jiným uhlovodíkem, nebo chlorovaný uhlovodík, fluorovaný uhlovodík nebo chlorfluorovaný uhlovodík. Jako regulátor stability je použit částečný ester mastných kyselin s dlouhým řetězcem s polyoly, vyšší alkylaminy, amidy mastných kyselin, olefinicky nenasycené kopolymery karboxylových kyselin nebo polystyren. Jsou zde také uvedeny odkazy na jiné způsoby řešení.

V patentovém spise USA č. 4 243 717 je přidáván k expandovaným polystyrenovým kuličkám, za účelem získání stabilní dutinkové struktury v pění vosk z Fischer-Tropschovy synthézy, aniž by byly uvedeny odkazy na prostup nadouvadla nebo vzduchu. V kanadském patentovém spise č. 990 900 je popisováno použití ochranného materiálu nebo blokujícího činidla ke snížení problému migrace plynu skrz stěnu dutinky, zejména při zpěňování. Zvláštní problém uvedený v tomto kanadském patentu spočívá ve zničení a úplném zboření stěn dutinek, které se často vyskytuje při výrobě uzavřených dutinek pěnového polyethylenu. Tento problém

je připisován faktu, že stěny dutinek pro takové pěny jsou propustné pro rychle expandující plyn účinkem tepla uvolňujícího se při exotermní krystalizaci polymeru. Konkrétní řešení popisované v uvedeném patentu spočívá v použití směsi polyethylenu a polypropylenu současně s pryskyřicí vytvářející bariéru, jako je elastomer obsahující polystyren nebo akrylovou pryskyřici, které jsou určeny k podporování vysoké tavné pevnosti stěn dutinek při vypěňovací teplotě. Používá se také inertního nukleantu alespoň se dvěma plynnými hnacími látkami s podstatně různým tlakem par.

V patentovém spise USA č. 4 795 763 je popisováno použití alespoň dvou procent uhlíkových sazí jako plniva stejnoměrně dispergované v polymerní pění za účelem snížení k-faktoru pěny pod k-faktor odpovídající pění bez plniva.

Podstata vynálezu

Podstata vynálezu spočívá v zabránění nebo ve zpomalení poměru vnikání nebo prostupu vzduchu do uzavřených dutinek pěnového polymeru a dále zabránění nebo snížení poměru migrace nebo prostupu nadouvadla z dutinek pěnového polymeru. Podle předloženého vynálezu je účinný poměr prostupu vzduchu a/nebo halogenovaného uhlovodíku polymerní fází pěny podstatně snížen přítomností pryskyřice nepropouštějící plyn. Pryskyřice nepropouštějící plyn je schopná podstatně snížit rychlost prostupu plynného nadouvadla, zvláště nadouvadla obsahujícího vodík a tím zajistit zadržení nadouvadla v pění. Přítomnost pryskyřice nepropouštějící plyn také slouží ke snižování vstupu vzduchu do pěnového polymeru. Snižováním vstupu vzduchu do izolační pěny a/nebo snížením prostupu nadouvadla z izolační pěny za použití pryskyřic nepropouštějících plyn podle vynálezu jsou získány pěny, které lépe udržují své izolační vlastnosti než pěny připravené bez těchto činidel.

Vynález se týká uzavřených dutinek termoplastického nebo termosetického pěnového polymeru, charakterizovaného spojitou polymerní fází a nespojitou plynnou fází, přičemž zlepšení spočívá v použití účinného množství pryskyřice nepropouštějící plyn, stejnoměrně dispergované ve spojitě polymerní fází, aby byl snížen prostup vzduchu skrz ní. Přednostně je pryskyřice nepropouštějící plyn přítomna v rozsahu 0,1 - 20 hmot. procent vztaženo na celkovou hmotnost pěny, zejména v rozsahu 0,5 - 10 hmot. procent.

Postup podle vynálezu zahrnuje způsob zpracování izolačního pěnového polymeru, ve kterém je nadouvadlo smícháno s roztaveným termoplastickým nebo kapalným termosetickým pryskyřičným prekurzorem, přičemž vzniká pěnový polymer v průběhu tuhnutí polymerní fáze, přičemž zlepšení zahrnuje dispergování účinného množství pryskyřice nepropouštějící plyn v roztaveném termoplastickém nebo kapalném termosetickém prekurzoru, předcházející expandování, přičemž je pryskyřice nepropouštějící plyn rovnoměrně dispergována ve vznikající polymerní fází pěnového polymeru.

Cílem vynálezu je poskytnout pryskyřici nepropouštějící plyn, která po zavedení do pěnového polymeru sníží nebo zabráni vnikání vzduchu do pěny nebo/a úniku nadouvadla z pěny. Dalším předmětem vynálezu je pryskyřice která nepropouští plyn, která je zejména použitelná s chlorfluorovanými uhlovodíky, s chlorfluorovanými uhlovodíky obsahujícími vodík a s fluorovanými uhlovodíky obsahujícími vodík (t.j. CFCs, HCFCs a HFCs), což významně snižuje jejich rychlost prostupu a úniku z pěnového polymeru s uzavřenými dutinkami. Předmětem vynálezu je dále izolační pěna obsahující pryskyřici nepropouštějící plyn a způsob její výroby, která si zachovává izolační vlastnosti delší dobu v porovnání s případem, kdy blokující činidlo není přítomno.

Popis příkladů provedení

Pěnové polymery zahrnují spojitou nebo alespoň spo-

jité fázi blízkou v dutinkové struktuře. Tato dutinková struktura může být buď pevná nebo ohebná a je jednoznačně buď s otevřenými dutinkami (t.j. jednotlivé dutinky jsou porušeny nebo volně tvoří měkkou pórovitou pěncvou "houbu", která neobsahuje žádné plynné nadouvadlo) nebo s uzavřenými dutinkami (t.j. jednotlivé dutinky obsahují plynné nadouvadlo a jsou obklopeny stěnami s minimálním průtokem plynu mezi dutinkami). Tepelně izolační pěny jsou struktury s uzavřenými dutinkami obsahující plynné nadouvadlo (t.j. plyn je tvořen na místě během zpracování). Výhodně plyn z nadouvadla by měl mít nízkou tepelnou vodivost, aby se omezilo vedení tepla izolační pěnou. Tepelná vodivost při vypařování pro halogenované uhlovodíky, jako je CFC-11, CFC-12 a hydrochlordifluormethan, CHClF_2 (HCFC-22), při 25°C (t.j. 45,1, 55,7 resp. 65,9 $\text{Btu.ft}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{F}^{-1} \cdot 10^4$) se ukazuje být výhodná ve srovnání se vzduchem při 25°C (t.j. 150,5 $\text{Btu.ft}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{F}^{-1} \cdot 10^4$). Z těchto údajů je zřejmé, že přítomnost halogenovaných uhlovodíkových nadouvadla je potřebná k získání optimálních tepelných izolačních vlastností jak pro termoplastické, tak pro termosetické pěny.

Problémem jednoho z alternativních nadouvacích činidel HCFC-22 obsahujících vodík je jejich rychlá migrace nebo únik z termoplastických pěn, např. v případě jednoho typu polystyrenu rychlost prostupnosti při 25°C pro CFC-12 popř. HCFC-22 byla $4,2 \cdot 10^{-9}$ g/hod, respektive $6,5 \cdot 10^{-8}$ g/hod, to znamená HCFC-22 má prostupnost 15,5x větší než CFC-12. Bez určitého zamezení prostupnosti nebo alespoň zpomalení rychlosti prostupu HCFC-22 z pěnového polystyrenu je nadouvací činidlo nepoužitelné pro výrobu dobré izolační pěny s použitím tohoto konkrétního typu polystyrenu.

Je známo, že HCFC-22 prostupuje rychle z některých pěnových polyurethanů nebo polyisokyanurátů. Je žádoucí, aby v případě, kdy je k přípravě těchto izolačních pěn použit halogenovaný uhlovodík, byla migrace nadouvadla zpomalená nebo aby k ní nedocházelo vůbec.

Vedle nežádoucí degradace hodnoty izolační pěny, způsobené ztrátou nadouvadla prostupem, přistupuje další stejně významný efekt způsobený vstupem vzduchu z atmosféry do dutinek pěny. Jakmile vzduch pronikne do dutinek pěny, dojde ke zvýšení tepelné vodivosti plynu v dutinkách a izolační hodnota poklesne.

Pryskyřice nepropouštějící plyn podle vynálezu neočekávaně snižují vstup vzduchu do pěn a/nebo snižují prostup nadouvadla na bázi chlorfluorovaných uhlovodíků a halogenovaných uhlovodíků, např. HCFC-22 z dutinek pěny, což vede k ekonomickému získání izolačních pěn.

Pro účely tohoto vynálezu je termín "pryskyřice nepropouštějící plyn" použit k označení polymeru, který po svém vpravení do izolačních pěn snižuje prostup vzduchu a/nebo plynného nadouvadla, při měření standartními postupy, takovými jako jsou testy prostupnosti a testy izolační hodnoty.

Pryskyřice nepropouštějící plyn podle vynálezu snižují prostup CFC (např. trichlorfluormethan (CCl_3F , CFC-11), dichlordifluormethan (CCl_2F_2 , CFC-12), 1,1,2-trifluorchlorethan ($\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$, CFC-113) a 1,1,2,2-tetrafluordichlorethan ($\text{CClF}_2\text{CClF}_2$, CFC-114)); HCFC (např. HCFC-22, 1,1,1-trifluor-2,2-dichlorethan (CHCl_2CF_3 , HCFC-123), 1,1,2-trifluor-1,2-dichlorethan (CHClFCClF_2 , HCFC-123a), 1,1,1,2-tetrafluor-2-chlorethan (CHClFCF_3 , HCFC-124), 1,1-dichlor-1-fluorethan (CCl_2FCH_3 , HCFC-141b) a 1-chlor-1,1-difluorethan (CClF_2CH_3 , HCFC-142b)); a HFC (např. dihydrodifluormethan (CH_2F_2 , HFC-32), pentafluorethan (CHF_2CF_3 , HFC-125), 1,1,2,2-tetrafluorethan (CHF_2CHF_2 , HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluorethan (CH_2FCF_3 , HFC-134a), 1,1,1-trifluorethan (CF_3CH_3 , HFC-143a), 1,2-difluorethan ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$, HFC-152) a 1,1-difluorethan (CHF_2CH_3 , HFC-152a)) skrz termoplastické nebo termosetické pěnové polymery.

Pro účely tohoto vynálezu a jak bylo uvedeno dříve, pryskyřice nepropouštějící plyn může být jakákoliv slouče-

nine, která po vpravení do izolační pěny snižuje difuzi vzduchu a/nebo plynného nadouvadla, což se projevuje při měření prostupnosti nebo při měření izolační schopnosti. Ačkoliv skutečný proces, při kterém pryskyřice nepropouštějící plyn snižuje nebo minimalizuje schopnosti izolační pěny a/nebo prostup plynu není zcela znám, má se zato, že dispergovaná pryskyřičná bariéra fyzikálně blokuje migraci nebo prostup vzduchu a/nebo nadouvadla, alespoň z části, následkem poměrně špatné rozpustnosti a difuzního součinitele těchto plynů v pryskyřičné bariéře. Některé z příkladů pryskyřic jsou uvedeny v následujícím přehledu.

Pryskyřice nepropouštějící plyn

- /1/ Kopolymery ethylenu a vinylalkoholu, např. "SELAR" OH 3007 (vyrobený Du Pont Co.), obsahující 30 mol. % ethylenu, s bodem tání 185°C.
- /2/ Kopolymery ethylenu a vinylacetátu, např. "ELVAX" 40 (vyrobený Du Pont Co.), obsahující 40 hmot. % vinylacetátu.
- /3/ Kopolymery ethylenu a akrylového esteru, např. "VAMAC" G (vyrobený Du Pont Co.), který je kopolymer ethylenu a methylakrylátu.
- /4/ Polyvinylalkohol, např. "ELVANOL" 90-50 (vyrobený Du Pont Co.), z 99 % hydrolyzovaný.
- /5/ Polyakrylonitril, např. polymerní akrylonitril typ A-7 (vyrobený Du Pont Co.), obsahující 6 hmot. % methylakrylátu.
- /6/ Polyvinylidenfluorid, např. "SOLTF" 1008-1001 (vyrobený Soltex Polymer Corp.).
- /7/ Polyvinylidenchlorid, např. "IVAN" PV 880 (připravený Soltex Polymer Corp.), který obsahuje některý methylakrylát. Polyvinylidenchlorid je také často použitelný jako kopolymer s vinylchloridem ("SARAN" 516, Dow

Chemical Co.).

- /8/ Polymery akrylových esterů, např. "ELVACIT" 2016 (kopolymer methyl a butylmethakrylátu) (vyrobený Du Pont Co.).
- /9/ Polyamid (Nylon), např. "SELAR" PA 3426 (vyrobený Du Pont Co.).
- /10/ Kopolymery ethylenu a vinylalkoholu smíchané se slídou, např. "SELAR" OH 3004 (P3) (vyrobený Du Pont Co.), obsahující směs 77 dílů "SELAR" OH a 33 dílů slídy.

Použití navržených nadouvadel, obsahujících vodík, takových jako HCFC-22 s pryskyřicemi nepropouštějícími vodík v pěnových polymerech nevylučuje současné použití jiných nadouvadel. Pryskyřice nepropouštějící plyn také snižují prostup různých CFC, které mohou být přítomné jako komponenty směsného nadouvadla používaného podle vynálezu, a že popisovaný vynález je použitelný v případě, že složkami plynného nadouvadla jsou oxid uhličitý, uhlovodíky nebo methylformiát.

Vedle snížení vstupu vzduchu do pěnových termoplastů a/nebo snížení migrace nadouvadla z pěnových termoplastů plní pryskyřice nepropouštějící plyn i jiné funkce při výrobě pěn. Např. pryskyřice nepropouštějící plyn, takové jako kopolymery vinylalkoholu a ethylenu a polyamidy mohou zlepšovat pevnost nebo zatížitelnost pěn. Tyto pryskyřice nepropouštějící plyn mohou také dodávat pěnám jiné vlastnosti, např. kluznost nebo plasticitu.

Pryskyřice nepropouštějící plyn podle vynálezu jsou vhodné pro použití s termoplasty, jako je polystyren, polyethylen, polypropylen, polyvinylchlorid apod. k zabránění ztráty nadouvadla na bázi halogenovaných uhlovodíků; nicméně, mohou být použity s termosetickými pěnovými polymery, jako s polyurethany, polyisokyanuráty a pěnovými fenolickými pryskyřicemi. Tyto pryskyřice nepropouštějící plyn bu-

dou plnit sovji funkci i v přítomnosti běžně používaných aditiv pro pěnové polymery, např. stabilizátory, barviva, plniva apod.

Koncentrace použitého nadouvadla při přípravě nejběžnějších termoplastických nebo termosetických pěnových polymerů se obecně pohybuje v rozmezí 5 - 30 hmot. %, vztaženo na celkovou hmotnost pěny. Ke snížení migrace nadouvadla na bázi halogenovaných uhlovodíků je výhodné použít pryskyřice nepropouštějící plyn v koncentraci alespoň 0,1 hmot. %, přednostně v koncentraci 1,0 - 20 hmot. %, vztaženo na celkovou hmotnost, nejlépe v koncentraci 0,5 - 10 hmot. %.

Praktický způsob, kterým je pryskyřice nepropouštějící plyn podle vynálezu uplatněna v pěnách s uzavřenými dutinkami se může měnit podle specifického použití a složení, které se konkrétně používá. V širším slova smyslu, pryskyřice nepropouštějící plyn může být zpracována jako kterékoliv jiné aditivum pro pěny, které je známé ve stavu techniky. Jak bylo uvedeno dříve, pryskyřice nepropouštějící plyn dodává polymerní fázi další výhodné vlastnosti (vedle snížení prostupností) a v takových případech může být pryskyřice nepropouštějící plyn přidána k polymeru. Avšak bylo pozorováno, že v některých případech je výhodné přidávat ji k nadouvadlu nebo předběžně smísit s polymerem, např. polystyrenem před protlačováním nebo jiným zpracováním. V případě pěnových termosetů (např. pěnové polyurethany nebo polyisokyanuráty) může být pryskyřice nepropouštějící plyn přidána k pěně v isokyanátu (složka A) nebo polyolu (složka B) nebo je přidána spolu s nadouvadlem do mísící hlavy, kde jsou tyto složky spojeny. Jestliže použitá pryskyřice nepropouštějící plyn obsahuje volné hydroxylové skupiny musí to být vzato v úvahu při počítání hydroxylového ekvivalentu pro složku B. V případě, že pryskyřice nepropouštějící plyn je velmi dobře rozpustná v jedné ze složek pěny, je přednostně přidána k této složce. Např. v případě dvousložkového systému polyurethanu a polyisokyanurátu je vhodné

přidávat pryskyřici nepropouštějící plyn ke složce polyolu. Avšak je možné ji přidávat k více než jedné složce nebo ke kterékoliv složce. V případě některých fenolických pěn může být pryskyřice nepropouštějící plyn přidána k pěně před mísením s resolem nebo může být přidána odděleně do mísící hlavy před vytvářením pěny. Nejvýhodnější způsob pro přidávání pryskyřice nepropouštějící plyn v případě fenolických pěn spočívá v jejím smíchání s resolem.

Následující příklady podrobně uvádějí rozhodující vlastnosti různých konkrétních provedení, včetně tlaku výparů, bodu varu, hodnoty prostupu a také podobné vlastnosti pro bližší objasnění předmětu vynálezu.

Příklad 1

Tepelná vodivost nebo k-faktor ($\text{Btu palec/hod.ft}^2.\text{°F}$) byla stanovena pro řadu pěnových polyurethanů s nebo bez různých pryskyřic nepropouštějících plyn. Měření tepelné vodivosti (k-faktor) bylo prováděno podle metody ASTM C518-85, přístrojem Rapid K vyrobeným firmou Holometrix Company. Výsledné hodnoty k-faktoru pro pěnové polyisokyanuráty (index 250) nadouvané CFC-11, obsahující různé pryskyřice nepropouštějící plyn a ponechané při okolní teplotě stárnout jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

Hodnoty tepelné vodivosti (K-faktor)

Pěnový polymer: Polyisokyanurát Index 250*

Pryskyřice nepropouštějící plyn	Hmot. % v pěnovém polymeru**	Počet dnů při okolní teplotě	K-faktor Btu.palec/ $\text{hod.ft}^2.\text{°F}$
žádná	-	20	0,145
		90	0,172
		200	0,181
		240	0,182

Pryskyřice nepropouštějící plyn	Hmot. % v pěnovém polymeru**	Počet dnů při okolní teplotě	K-faktor Btu. palec/ hod.ft ² .°F
"ELVACIT"			
2016	5,0	40	0,121
		90	0,137
		200	0,151
		240	0,151
"SOLEF"			
1008-1001	10,0	47	0,122
		90	0,137
		200	0,150
"ELVANOL"			
90-50	10,0	110	0,150
		200	0,164
"SELAR"			
OH 3007	10,0	110	0,152
		200	0,170

*Jako polyol byl užit "STEPHANOL" PS-2852, ekvivalentní hmotnosti 197 (vyroben Stephan Co.); jako polyisokyanát byl užit PAPI 580, hmot. ekvivalentu 136,5 (vyroben Dow Chemical Co.).

**Pěna byla nadouvána 10-11 hmot. % CFC-11.

Příklad 2

Prostup dusíku a HCFC-22 polystyrenovou folií byl měřen pro polymerní folie s nebo bez pryskyřice nepropouštějící plyn.

Hodnoty prostupu byly získány pro polystyrenovou folii o tloušťce 0,0381 - 0,0508 mm, která byla připravena následovně:

- (a) Pryskyřice nepropouštějící plyn a polystyren byly vedeny třikrát přes dvojitý šroubový vytlačovací lis při teplotě 204 °C k zabezpečení dobrého promísení komponent. K mísení byl použit 28 mm dvojitý šroubový lis fy Werner a Pfleider, model 20S-K-28.
- (b) Po tabletování vytlačeného polymeru, byly folie o rozměru 15,24 x 15,24 cm o tloušťce 0,0381 - 0,0508 mm lisovány přetlakem 2460 kg/cm² Barber-Colemanovým lisem.
- (c) Folie o rozměru 15,24 x 15,24 cm a tloušťce 0,0381 - 0,0508 mm byla rozřezána na kotouče o průměru 47 mm vylisováním.

Zkoušky prostupu byly prováděny na pěnových polystyrenech, obsahujících různé pryskyřice nepropouštějící plyn, přičemž byl stanovován prostup vzduchu a nadouvadla do pěnového polystyrenu. Taková folie blízce napodobuje stěny dutinek pěnového polystyrenu a hodnoty prostupu určují zadržovací schopnost nadouvadla a citlivost na pronikání vzduchu. Studie byly prováděny s HCFC-22 a dusíkem (napodobující vzduch) následovně:

Příprava polystyrenové folie

(A) Míchání směsi polystyrenu a přísad vytlačováním

Vzorky polystyrenu (2500 g) a pryskyřice nepropouštějící plyn byly míchány a vedeny třikrát přes šroubový vytlačovací lis při teplotě okolo 204 °C. K dosažení stejnoměrného promísení komponent byly použity tři kanálky. Protože před tabletováním byla polymerní směs vytlačována do nádoby s vodou za účelem ochlazení, byly peletizované vzorky mezi kanálky a po třetím vytlačování sušeny po dobu 16 hodin ve vakuové peci při teplotě 80 - 93 °C. Pro mísení byl použit 28 mm dvojitý šroubový lis fy Werner a Pfleider, model 20S-K-28.

(B) Lisování polystyrenové folie s různými přísadami

Vzorky polystyrenu a směsí přísad ve formě pelet, váhy 30 g byly s použitím Barber-Colemanova lisu lisovány

na folie rozměru 15,24 x 15,24 cm a tloušťky 0,0381 - 0,0508 mm. Lisování bylo prováděno při teplotě 204 °C a tlaku okolo 2460 kg/cm² po dobu pěti minut.

(C) Kruhové výřezy pro testy

Kruhové výřezy tloušťky 0,0381 - 0,0508 mm byly vyříznuty z folie o rozměru 15,24 x 15,24 cm. Z každé des-
tičky bylo vyříznuto 5 kruhových výřezů o průměru 47 mm. Kruhové výřezy byly vyříznuty nebo vylisovány při teplotě okolí za použití zařízení zhotoveného z kalené oceli typu A-2.

Provedení zkoušky prostupnosti

Zkoušky prostupnosti polystyrenové folie obsahující pryskyřice nepropouštějící plyn byly prováděny podle modifikace ASTM D1434-82, "Standard Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting". Tento postup je popsán v publikaci Master of Chemical Engineering Thesis, P. S. Mukherjee, Widener University, Chester, PA, únor 1988, pod názvem "A Study of the Diffusion and Permeation Characteristics of Fluorocarbons Through Polymer Films".

Podmínky zkoušky

(1) Všechny zkoušky byly prováděny při tlakovém rozdílu 1,4 kg/cm² na stěnách dutinky.

(2) Zkoušky prostupnosti byly prováděny při teplotě 60 - 120 °C pro každou kombinaci pryskyřice nepropouštějící plyn, polystyren, plyn při dvou a více teplotách. Hodnoty pro ostatní teploty byly vypočítány z rovnice:

$$\ln P = \frac{A}{T} + B$$

kde P znamená koeficient prostupnosti, T znamená °K (°C + 273,2) a A a B znamenají konstanty určené pro koeficienty prostupnosti a počítané z následující rovnice:

$$P = \frac{(\text{Rychlost prostupnosti})(\text{Tloušťka folie})}{(\text{Plocha folie})(\text{Pokles tlaku napříč folií})}$$

(3) Rychlosti prostupnosti jsou vztaženy na 1 cm^2 folie, tloušťky 1 cm s poklesem tlaku napříč folií $0,07 \text{ kg/cm}^2$.

Rychlosti prostupnosti a koeficient prostupnosti pro dusík v polystyrenu obsahujícím pryskyřice nepropouštějící plyn jsou shrnuty v Tabulce II. Hodnoty pro HCFC-22 v polystyrenu obsahujícím pryskyřice nepropouštějící plyn jsou uvedeny v Tabulce III. Jednotky pro rychlost prostupnosti jsou udány v g/hod a pro koeficient prostupnosti v $\text{cm}^3(\text{STP}).\text{cm/sec.cm}^2.\text{cm Hg}$.

Tabulka II

Hodnoty prostupnosti

Polymer: Polystyren* Teplota: 25°C

Plyn	Pryskyřice nepropouštějící plyn	Hmot. % v poly- styrenu	Koeficient prostup- nosti cm^3 plynu při STP cm/sec. cm^2 (cm Hg)	Rychlost prostupnosti g/hod	% změny v rychlosti prostupnosti
Dusík	žádný	-	$8,00 \cdot 10^{-11}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$	---
Dusík	"ELVAX" 40	5,0	$4,06 \cdot 10^{-11}$	$9,44 \cdot 10^{-10}$	-49,2
Dusík	"SELAR" PA 3246	5,0	$3,32 \cdot 10^{-11}$	$7,73 \cdot 10^{-10}$	-58,4
Dusík	"ELVACIT" 2016	5,0	$4,84 \cdot 10^{-11}$	$1,13 \cdot 10^{-9}$	-39,2
Dusík	"SELAR"OH 3007	5,0	$3,13 \cdot 10^{-11}$	$7,27 \cdot 10^{-10}$	-60,8
Dusík	Polyakrylonitril A-7	5,0	$3,87 \cdot 10^{-11}$	$9,01 \cdot 10^{-10}$	-51,6
Dusík	"SARAN" 516	1,0	$4,33 \cdot 10^{-11}$	$1,01 \cdot 10^{-9}$	-45,8
Dusík	"ELVANOL" 90-50	5,0	$3,14 \cdot 10^{-11}$	$7,30 \cdot 10^{-10}$	-60,7
Dusík	"SOLEF" 1008-1001	5,0	$4,18 \cdot 10^{-11}$	$9,70 \cdot 10^{-10}$	-47,8

* polystyren "DYLEN" 8 (tavný index 6-7), Arco Chemical Co.

Tabulka III

Polymer: Polystyren * Teplota: 25°C

Plyn	Pryskyřice nepropouštějící plyn	Hmot. % v poly- styrenu	Koeficient prostupu- nosti cm^3 plynu při STP cm/sec.cm^2 (cm Hg)	Rychlost prostupu g/hod	% změny v rychlosti prostupu
HCFC-22	žádná	-	$5,41 \cdot 10^{-12}$	$3,89 \cdot 10^{-10}$	---
HCFC-22	"ELVAX" 40	5,0	$1,30 \cdot 10^{-12}$	$9,34 \cdot 10^{-11}$	-76,0
HCFC-22	Polyakrylonitril A-7	5,0	$1,13 \cdot 10^{-12}$	$8,08 \cdot 10^{-11}$	-79,2

* polystyren "DYLEN" 8 (tavný index 6-7), Arco Chemical Co.

Příklad 3

Zkoušky prostupnosti byly prováděny na polyisokyanurátové folii obsahující 5,0 hmot. % "ELVACITU" 2016 ke stanovení difuze vzduchu do pěnového polyurethanu. Tyto folie blízce napodobují stěny dutinek pěnového polyurethanu a polyisokyanurátu a hodnoty difuze určují citlivost pěny k vnikání vzduchu. Studie byly prováděny s dusíkem (napodobující vzduch) následovně:

Příprava polyisokyanurátové folie

(A) Odlévací forma pro výrobu folie

Otevřená odlévací forma pro odlévání folie byla vyrobena z hliníkových desek o síle 12,7 mm. Tato forma sestává z desky dna o rozměrech 35,6 x 35,6 cm a horního rámu desky s boky rozměru 25,4 mm, čímž se získá odlévací dutina s rozměrem 30,5 x 30,5 cm. Mezi horní a spodní desku byla vložena tabule tloušťky 0,762 mm z polyethyleny vysoké hustoty (přibližně 38,1 x 38,1 cm). Tabule byla upevněna ke spodní desce s oboustrannou páskou 3 M (kladena těsně vedle sebe, aby se pokrylo celé dno), aby se zamezilo zvednutí tabule když se rozpouštědlo odpařuje z folií vyrobených z polyisokyanurátových nebo fenolických pryskyřic (a při vytvrzování folie). Aby nedošlo k ulpění folie k hliníkové formě, byla použita vložka z polyethyleny vysoké hustoty.

(B) Polyisokyanurátové folie

Isokyanát "ELVACIT" 2016 a ethylacetát (viz tabulku IV) byly smíchány a byl přidán katalyzátor na bázi polyolu. Po důkladném míchání komponent po dobu 30 vteřin byl čirý homogenní roztok nalit do formy (opatrně, aby se odstranilo vlivem váření bublinek zachycovaným vzduchem). Přes formu byl položen kryt z "LUCITU", aby nedošlo k přímému proudění vzduchu, které by narušovalo odlévání folie. Po 24 hodinách při teplotě okolí, během kterých se většina ethylacetátu odpařila byla folie uvolněna špachtlí a odstraněna z formy. Ostré okraje folie (přibližně 12,5 mm) byly odříznu-

ty, takže folie mohla ležet v rovině. Polosuchá folie byla umístěna mezi tabule z "MYLARU" (nahoru byla položena deska z překližky, pro udržování rovnosti folií) a celek byl ponechán na místě při teplotě okolí po dobu 120 hodin pro vysušení a vytvrzení. V této fázi proběhlo konečné vytvrzení při teplotě 100°C po dobu 24 hodin v peci (při udržování v rovině pomocí desky z překližky). Pokud folie není sušena na vzduchu po dobu 120 hodin před vytvrzováním při 100°C, zvlní se nebo se vyduje, místo toho, aby byla rovná a hladká.

Nakonec byla polymerní folie rozřezána do kotoučů o průměru 47 mm pro účely zkoumání difuze a prostupnosti, zvláště upraveným lisovadlem (folie byla zahřívána po dobu 5 minut na teplotu 70°C před lisováním, aby se odstranil vznik trhlin).

(C) Postup zkoušky prostupnosti

Zkoušky prostupnosti byly prováděny na polyisokyanuratové folii stejným způsobem jako u dříve popsané polystyrenové folie. Hodnoty zkoušek prostupnosti jsou uvedeny v tabulce V. Rychlosti prostupnosti jsou vztaženy na 1 cm² folie tloušťky 1 cm s poklesem tlaku napříč folií 0,07 kg/cm².

Tabulka IV

Polyisokyanátová pryskyřice, index 250

Poznámka	Ekvivalentní hmotnost, g	Použitá hmotnost, g
Isokyanát ^a	136,5	25,0
"ELVACIT" 2016	---	2,0
Polyester polyol ^b	197,0	14,4
Katalyzátor a saponát ^c	---	0,2
Ethylacetát	---	60,0

a PAPI-580 (Dow Chemical Co.) methylen-diisokyanát

b "STEPANOL" PS-2852 (Stepan Co.) aromatický polyester-polyol

c Katalyzátor a saponát

92,9 % DC-193, silikon (Dow Corning Corp.)

8,2 % "HEX-CEM" 977, oktanoát draselný (Mooney Chemicals, Inc.)

0,9 % TMR-30, tris(dimethylaminomethyl) fenol (Air Products and Chemicals, Inc.)

Tabulka V

Hodnoty prostupnosti

Polymer: Polyisokyanurát, index 250 Teplota: 25°C

Plyn	Přiskyřice nepropouštějící plyn	Hmot. % v poly- isokyanurátu	Koeficient prostup- nosti cm^3 plynu při STP cm/sec.cm^2 (cm Hg)	Rychlost prostupnosti g/hod	% změny v rychlosti prostupnosti
Dusík	žádná	---	$1,59 \cdot 10^{-11}$	$3,69 \cdot 10^{-10}$	---
Dusík	"ELVACIT" 2016	5,0	$3,08 \cdot 10^{-12}$	$7,17 \cdot 10^{-11}$	-80,6

Příklad 4

Rozpustnost některých pryskyřic nepropouštějících plyn byla stanovena v HCFC-22, HCFC-123 a HCFC-141b. Hodnoty jsou shrnuty v tabulce VI.

Tabulka VI

Hodnoty rozpustnosti

Ochranná pryskyřice	Rozpustnost, hmot. %		
	HCFC-22	HCFC-123*	HCFC-141b
"ELVACIT" 2016	> 10	> 10	> 10
"ELVAX" 40	> 10	> 10	> 10
"VAMAC" G	> 10	> 10	> 10

*Obchodní jakost; přednostně obsahuje do 10 % HCFC-123a.

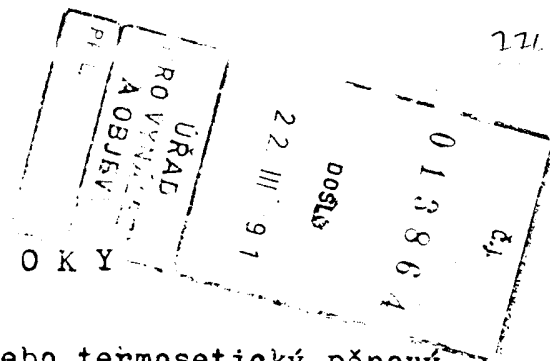
Chemické látky používané v přechozích příkladech jsou z hlediska své struktury a z hlediska výrobce charakterizovány takto:

Označení	Struktura	Výrobce
"SELAR" OH 3007	Kopolymer ethy- lenu a vinyl- alkoholu	Du Pont Co.
"ELVAX" 40	Kopolymer ethyle- nu a vinylacetátu	Du Pont Co.
"VAMAC" G	Kopolymer ethyle- nu a methylakrylátu	Du Pont Co.
Polymerní akrylonitril A-7	Kopolymer akrylo- nitrilu a methyl- akrylátu	Du Pont Co.

Označení	Struktura	Výrobce
"SOLEF" 1008-1001	Polyvinylidenfluorid	Soltex Polymer Corp.
"ELVANOL" 90-50	Polyvinylalkohol	Du Pont Co.
"SARAN" 516	Kopolymer vinylidenchloridu a vinylchloridu	Dow Chem.
"ELVACIT" 2016	Kopolymer methylmethakrylátu a butylmethakrylátu	Du Pont Co.
"SELAR" PA 3246	Polyamid (nylon)	Du Pont Co.
CFC-11	Trichlorfluormethan	Du Pont Co.
HCFC-22	Chlordifluormethan	Du Pont Co.
HCFC-123	1,1,1-trifluor-2,2-dichlorethan	Du Pont Co.
HCFC-123a	1,1,2-trifluor-1,2-dichlorethan	Du Pont Co.
HCFC-141b	1-fluor-1,1-dichlorethan	Du Pont Co.

Tyto příklady uvádějí jen některé z možností konkrétní aplikace řešení podle vynálezu, přičemž další obměny je možné provádět v rozsahu patentových nároků.

P A T E N T O V É N Á R O K Y



1. Zlepšený termoplastický nebo termosetický pěnový polymer s uzavřenými dutinkami, sestávající ze spojitě polymerní fáze a nespojitě plynné fáze, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje účinné množství pryskyřice nepropouštějící plyn, v podstatě rovnoměrně dispergované ve spojitě polymerní fázi ke snížení prostupu plynu touto fází.

2. Zlepšený termoplastický nebo termosetický pěnový polymer s uzavřenými dutinkami podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená pryskyřice nepropouštějící plyn je vybrána ze skupiny skládající se z

kopolymerů ethylenu a vinylalkoholu,

kopolymerů ethylenu a vinylacetátu,

kopolymerů ethylenu a esterů kyseliny akrylové,

polyvinylalkoholu,

polyakrylonitrilu a jeho kopolymerů,

polyvinylidenfluoridu,

polyvinylidenchloridu a jeho kopolymerů,

polymerů esterů kyseliny akrylové,

polyamidů,

směsí kopolymerů ethylenu a vinylalkoholu se slídou, a jejich směsí.

3. Zlepšený termoplastický nebo termosetický pěnový polymer s uzavřenými dutinkami podle nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená pryskyřice nepropouštějící plyn je přítomna v rozsahu alespoň 0,1 hmot. procent uvedeného pěnového polymeru.

4. Zlepšený termoplastický nebo termosetický pěnový polymer s uzavřenými dutinkami podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená pryskyřice nepropouštějící plyn je přítomna v rozsahu zhruba 1,0 - 20,0 hmot. procent uvedeného pěnového polymeru.

5. Zlepšený termoplastický nebo termosetický pěnový polymer s uzavřenými dutinkami podle nároku 1 nebo 2, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že uvedená pryskyřice nepropouští plyn je přítomna v rozsahu zhruba 0,5 - 10 hmot. procent uvedeného pěnového polymeru.

6. Zlepšený termoplastický nebo termosetický pěnový polymer s uzavřenými dutinkami podle nároku 1 nebo 2, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že uvedená plynná fáze obsahuje plynné nadouvací vybrané ze skupiny skládající se z CFCl_3 , CF_2Cl_2 , $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$, $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$, CHClF_2 , CF_3CHCl_2 , $\text{CClF}_2\text{CHClF}$, CF_3CHClF , CCl_2FCH_3 , CClF_2CH_3 , CH_2F_2 , CF_3CHF_2 , CHF_2CHF_2 , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$, CF_3CH_3 , CHF_2CH_3 , CO_2 , uhlovodíků $\text{C}_3 - \text{C}_6$, methylformiátu a jejich směsí.

7. Zlepšený termoplastický nebo termosetický pěnový polymer s uzavřenými dutinkami podle nároku 1 nebo 2, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že uvedená spojitá polymerní fáze je vybrána ze skupiny skládající se z polyurethanů, polyisokyanurátů, fenolických pryskyřic, polystyrenu, polyethylenu, polypropylenu a polyvinylchloridu.

8. Zlepšený termoplastický nebo termosetický pěnový polymer s uzavřenými dutinkami podle nároku 3, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že uvedená spojitá polymerní fáze je vybrána ze skupiny skládající se z polyurethanů, polyisokyanurátů, fenolických pryskyřic, polystyrenu, polyethylenu, polypropylenu a polyvinylchloridu.

9. Zlepšený termoplastický nebo termosetický pěnový polymer podle nároku 4, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že spojitá polymerní fáze je vybrána ze skupiny skládající se z polyurethanů, polyisokyanurátů, fenolických pryskyřic, polystyrenu, polyethylenu, polypropylenu a polyvinylchloridu.

10. Zlepšený termoplastický nebo termosetický pěnový polymer s uzavřenými dutinkami podle nároku 5, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že uvedená spojitá polymerní
fáze je vybrána ze skupiny skládající se z polyurethanů,
polyisokyanurátů, fenolických pryskyřic, polystyrenu, poly-
ethylenu, polypropylenu a polyvinylchloridu.

11. Zlepšený způsob výroby isolačního pěnového poly-
meru při němž se nadouvadlo mísí s roztaveným termoplastic-
kým nebo kapalným termosetickým pryskyřičným prekursorem
a nechá se expandovat za vzniku polymerní pěny vznikající
při tuhnutí polymerní fáze v y z n a č u j í c í s e
t í m , že se před expanzí ve shora uvedeném roztaveném
termoplastickém nebo kapalném termosetickém pryskyřičném
prekurzoru disperguje účinné množství pryskyřice nepro-
pouštějící plyn, až je uvedená pryskyřice nepropouštějící
plyn v podstatě rovnoměrně dispergována ve výsledné poly-
merní fázi pěnového polymeru.

12. Zlepšený způsob podle nároku 11 v y z n a č u -
j í c í s e t í m , že uvedená pryskyřice nepropouště-
jící plyn je vybrána ze skupiny skládající se z

kopolymerů ethylenu a vinylalkoholu,
kopolymerů ethylenu a vinylacetátu,
kopolymerů ethylenu a esterů kyseliny akrylové,
polyvinylalkoholu,
polyakrylonitrilu a jeho kopolymerů,
polyvinylidenfluoridu,
polyvinylidenchloridu a jeho kopolymerů,
polymerů esterů kyseliny akrylové,
polyamidů,
směsí kopolymerů ethylenu a vinylalkoholu se slídou, a
jejich směsí.

13. Zlepšený způsob podle nároku 11 nebo 12, v y -
z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená pryskyřice

nepropouštějící plyn je přítomna v rozsahu alespoň 0,1 hmot. procent uvedeného pěnového polymeru.

14. Zlepšený způsob podle nároku 11 nebo 12, v y - z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená pryskyřice nepropouštějící plyn je přítomna v rozsahu zhruba 0,1 - 20,0 hmot. procent uvedeného pěnového polymeru.

15. Zlepšený způsob podle nároku 11 nebo 12, v y - z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená pryskyřice nepropouštějící plyn je přítomna v rozsahu zhruba 0,5 - 10,0 hmot. procent uvedeného pěnového polymeru.

16. Zlepšený způsob podle nároku 11 nebo 12, v y - z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená plynná fáze zahrnuje plynné nadouvadlo vybrané ze skupiny skládající se z CFCl_3 , CF_2Cl_2 , $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$, $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$, CHClF_2 , CF_3CHCl_2 , $\text{CClF}_2\text{CHClF}$, CF_3CHClF , CCl_2FCH_3 , CClF_2CH_3 , CH_2F_2 , CF_3CHF_2 , CHF_2CHF_2 , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$, CF_3CH_3 , CHF_2CH_3 , CO_2 , uhlovo-
díků $\text{C}_3 - \text{C}_6$, methylformiátu a jejich směsí.

17. Zlepšený způsob podle nároku 11 nebo 12, v y - z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená spojitá polymerní fáze je vybrána ze skupiny skládající se z polyurethanů, polyisokyanurátů, fenolických pryskyřic, polystyrenu, polyethylenu, polypropylenu a polyvinylchloridu.

18. Zlepšený způsob podle nároku 13, v y z n a - č u j í c í s e t í m , že uvedená spojitá polymerní fáze je vybrána ze skupiny skládající se z polyurethanů, polyisokyanurátů, fenolických pryskyřic, polystyrenu, polyethylenu, polypropylenu a polyvinylchloridu.

19. Zlepšený způsob podle nároku 14, v y z n a - č u j í c í s e t í m , že uvedená polymerní fáze je vybrána ze skupiny skládající se z polyurethanů, polyisokyanurátů, fenolických pryskyřic, polystyrenu, polypropyle-

nu a polyvinylchloridu.

20. Zlepšený způsob podle nároku 15, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že uvedená vznikající polymerní
fáze je vybrána ze skupiny skládající se z polyurethanů,
polyisokyanurátů, fenolických pryskyřic, polystyrenu, poly-
ethylenu, polypropylenu a polyvinylchloridu.

21. Zlepšený termoplastický nebo termosetický pěnový
polymer s uzavřenými dutinkami charakterizovaný přítomností
spojité polymerní fáze a nespojité plynné fáze, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že obsahuje:

- (a) plynnou fázi obsahující alespoň jedno nadouvadlo,
- (b) spojitou polymerní fázi vybranou ze skupiny skládající
se z polyurethanů, polyisokyanurátů, fenolických prysky-
řic, polystyrenu, polyethylenu, polypropylenu a poly-
vinylchloridu a
- (c) účinné množství pryskyřice nepropouštějící plyn, rovno-
měrně dispergované ve spojitou polymerní fázi, přičemž
uvedená pryskyřice nepropouštějící plyn je vybrána ze
skupiny skládající se z

kopolymerů ethylenu a vinylalkoholu,
kopolymerů ethylenu a vinylacetátu,
kopolymerů ethylenu a esterů kyseliny akrylové,
polyvinylalkoholu,
polyakrylonitrilu a jeho kopolymerů,
polyvinylidenfluoridu,
polyvinylidenchloridu a jeho kopolymerů,
polymerů esterů kyseliny akrylové,
polyamidů,
směsí kopolymerů ethylenu a vinylalkoholu se slídou, a
jejich směsí.

22. Zlepšený termoplastický nebo termosetický pěnový
polymer podle nároku 21, v y z n a č u j í c í s e
t í m , že uvedená plynná fáze obsahuje plynné nadouvadlo
vybrané ze skupiny skládající se z CFCl_3 , CF_2Cl_2 , $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$,

$\text{CClF}_2\text{CClF}_2$, CHClF_2 , CF_3CHCl_2 , $\text{CClF}_2\text{CHClF}$, CF_3CHClF , CCl_2FCH_3 ,
 CClF_2CH_3 , CH_2F_2 , CF_3CHF_2 , CHF_2CHF_2 , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$,
 CF_3CH_3 , CHF_2CH_3 , CO_2 , uhlovodíků $\text{C}_3 - \text{C}_6$, methylformiátu
a jejich směsí.

23. Zlepšená termoplastická nebo termosetická polymerní kompozice, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
že obsahuje

(a) polymer a

(b) účinné množství pryskyřice nepropouštějící plyn, rovnoměrně dispergované v uvedené polymerní pryskyřici, ke snížení pronikání plynu pěnou, připravenou za použití uvedené zlepšené termoplastické nebo termosetické kompozice.

24. Zlepšená termoplastická nebo termosetická polymerní kompozice podle nároku 23, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená pryskyřice nepropouštějící plyn je vybrána ze skupiny skládající se z

kopolymerů ethylenu a vinylalkoholu,
kopolymerů ethylenu a vinylacetátu,
kopolymerů ethylenu a esterů kyseliny akrylové,
polyvinylalkoholu,
polyakrylonitrilu a jeho kopolymerů,
polyvinylidenfluoridu,
polyvinylidenchloridu a jeho kopolymerů,
polymerů esterů kyseliny akrylové,
polyamidů,
směsí kopolymerů ethylenu a vinylalkoholu se slídou, a
jejich směsí.

25. Zlepšená termoplastická nebo termosetická polymerní kompozice podle nároku 24, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený spojitý polymer je vybrán ze skupiny skládající se z polyurethanů, polyisokyanurátů, fenolických pryskyřic, polystyrenu, polyethylenu, polypropyle-

nu a polyvinylchloridu.

26. Zlepšený meziprodukt pro pěnovou polymerní kompozici, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje

- (a) polyol, isokyanát nebo rezol, a
- (b) účinné množství pryskyřice nepropouštějící plyn rovnoměrně dispergované v uvedeném polyolu, isokyanátu nebo rezolu, ke snížení pronikání plynu pěnou, připravenou za použití uvedeného meziproduktu.

27. Zlepšený meziprodukt pro kompozici pěnového polymeru podle nároku 26, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená pryskyřice nepropouštějící plyn je vybrána ze skupiny skládající se z

kopolymerů ethylenu a vinylalkoholu,
kopolymerů ethylenu a vinylacetátu,
kopolymerů ethylenu a esterů kyseliny akrylové,
polyvinylalkoholu,
polyakrylonitrilu a jeho kopolymerů,
polyvinylidenfluoridu,
polyvinylidenchloridu a jeho kopolymerů,
polymerů esterů kyseliny akrylové,
polyamidů,
směsí kopolymerů ethylenu a vinylalkoholu se slídou, a
jejich směsí.

28. Zlepšená pěnotvorná kompozice v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje

- (a) alespoň jedno nadouvadlo, a
- (b) účinné množství pryskyřice nepropouštějící plyn, smíchané s uvedeným nadouvadlem, ke snížení pronikání plynu pěnou připravenou za použití uvedené zlepšené pěnotvorné kompozice.

29. Zlepšená pěnotvorná kompozice podle nároku 28, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená pryskyřice

nepropouštějící plyn je vybrána ze skupiny skládající se z
kopolymerů ethylenu a vinylalkoholu,
kopolymerů ethylenu a vinylacetátu,
kopolymerů ethylenu a esterů kyseliny akrylové,
polyvinylalkoholu,
polyakrylonitrilu a jeho kopolymerů,
polyvinylidenfluoridu,
polyvinylidenchloridu a jeho kopolymerů,
polymerů esterů kyseliny akrylové,
polyamidů,
směsí kopolymerů ethylenu a vinylalkoholu se slídou, a
jejich směsí.

30. Zlepšená pěnotvorná kompozice podle nároku 29,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená plynná
fáze obsahuje plynné nadouvedlo vybrané ze skupiny skláda-
jící se z CFCl_3 , CF_2Cl_2 , $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$, $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$, CHClF_2 ,
 CF_3CHCl_2 , $\text{CClF}_2\text{CHClF}$, CF_3CHClF , CCl_2FCH_3 , CClF_2CH_3 , CH_2F_2 ,
 CF_3CHF_2 , CHF_2CHF_2 , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$, CF_3CH_3 , CHF_2CH_3 , CO_2 ,
uhlovodíků $\text{C}_3 - \text{C}_6$, methylformiátu a jejich směsí.

31. Zlepšená pěnotvorná kompozice podle nároku 28,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená plynná
fáze obsahuje plynné nadouvadlo vybrané ze skupiny skláda-
jící se z CHClF_2 , CHClFCClF_2 , CF_3CHCl_2 a CCl_2FCH_3 , a kde
uvedená pryskyřice nepropouštějící plyn je vybrána ze sku-
piny skládající se z kopolymerů ethylenu a vinylacetátu,
kopolymerů ethylenu a esterů kyseliny akrylové, a polymerů
esterů kyseliny akrylové.