

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

3966-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **03. 06. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.06.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/484727**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 04. 98**
(Věstník č. 4/98)

(86) PCT číslo: **PCT/US96/10168**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/40823**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 J 9/28
C 08 F 2/32
C 08 F 212/00

(71) Přihlášovatel:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY,
Cincinnati, OH, US;

(72) Původce:

Desmarais Thomas Allen, Cincinnati, OH,
US;
Dyer John Collins, Cincinnati, OH, US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1,
Praha 4, 14000;

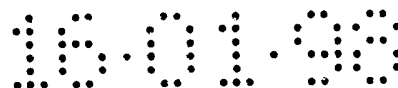
(54) Název přihlášky vynálezu:

**Stlačitelné polymerní pěnové materiály
vhodné pro izolační účely, vyráběné poly-
merací emulzí s vysokým obsahem
vnitřní fáze**

(57) Anotace:

Stlačitelné polymerní pěnové materiály, vyráběné polymerací emulzí vody v oleji s vysokým obsahem vodní fáze, mají specifické povrchy vyšší než $0,01 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ a jejich hustota v expandovaném stavu je nižší než $0,05 \text{ g}/\text{cm}^3$. Je možné je skladovat, transportovat a aplikovat ve stlačeném stavu, kdy jejich tloušťka se rovná jedné třetině tloušťky původní, nebo je nižší. Zhařátím na mírně zvýšenou teplotu, nebo pouhým ponecháním po určitou dobu za teploty místnosti bez působení jakékoliv stlačující síly, expandují tyto materiály na alespoň 90 % své původní tloušťky a nybývají tak svoji původní nízkou specifickou hmotnost a výborné tepelně-izolační vlastnosti.

CZ 3966-97 A3



Stlačitelné polymerní pěnové materiály vhodné pro izolační účely, vyráběné polymerací emulzí s vysokým obsahem vnitřní fáze

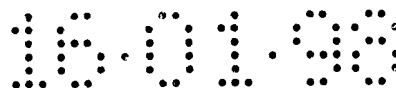
Předmět techniky

Tento vynález se týká polymerních pěn s mikroskopickými otevřenými dutinami, které jsou vhodné pro použití jako izolační materiály. Tento vynález se zvláště týká izolačních pěnových materiálů, které jsou vyráběny z emulzí s vysokým obsahem vnitřní fáze a které mohou být značně stlačeny a následně expandovány na místě použití.

Dosavadní stav techniky

Vývoj účinných a cenově dostupných izolačních materiálů je předmětem značného obchodního zájmu. To platí zvláště pro materiály, které jsou tepelnými izolátory, t.j. snižují rychlost přestupu tepla v jakémkoliv zařízení, konstrukci nebo zásobníku. Často jsou jako izolátory používány pěny. Příklady publikací, ve kterých jsou takové vlastnosti a použití pěn popsány, jsou G. Oertel: "Polyurethane Handbook", Hanser Publishers, Mnichov 1985, část přehledné práce "Low Density Cellular Plastics", editované N. Hilyardem a A. Cunninghamem, Chapman & Hall, London 1994, jejímž autorem je L.R. Glicksman, a kniha L.J. Gibsona a M.F. Ashbyho "Cellular Slids. Strucrure and Properties", Pergamonn Press, Oxford, 1988. Termín "izolátor" znamená jakýkoliv materiál, který snižuje přenos energie z jednoho místa na druhé. Může se jednat o energii tepelnou, akustickou a/nebo mechanickou. Tepelná izolace je zvláště důležitá a přímo souvisí s tepelnou vodivostí izolačního materiálu.

"Dokonalým" tepelným izolátorem je vakuum. Vytváření a udržování evakuované oblasti okolo prostoru, který má být izolován, může však být technicky nevýhodné, zvláště jedná-li se o velké objemy. Problémem může být dosažení takových mechanických vlastností, které by zaručily odolání konstrukce,



na kterou z vnějšku působí atmosférický tlak.

Obvyklými izolačními materiály jsou pěna nebo materiál s buněčnou strukturou, tvořené porézními oblastmi, které jsou obklopeny pevným materiálem, dodávajícím celku mechanickou odolnost. Izolační vlastnosti pěny jsou způsobeny tím, že zachycuje vzduch a snižuje tepelnou vodivost. Pěny jsou obvykle charakterizovány velikostí jejich dutin, jakož i jejich hustotou, která závisí na poměru dutin a kompaktních částí v pění.

Tepelná vodivost jakékoliv pěny závisí na čtyřech faktorech:

1. konvekci uvnitř dutin,
2. vodivosti plynu,
3. vodivosti polymeru a
4. průchodu tepelného záření stěnami dutinek a napříč dutinami.

Konvekce způsobovaná pohybem plynu v dutinách izolačního materiálu je v pěnách s dutinami o menší velikosti než asi 4 mm zanedbatelná a je snížena, je-li velikost dutinek nižší než 10 mm. Většina pěn má dutiny podstatně menší.

Tepelná vodivost plynu obvykle způsobuje až dvě třetiny celkové tepelné vodivosti systému. Z tohoto důvodu je dávana přednost pěnám plněným plyny s nízkou vodivostí, po jisté době však dojde k výměně plynu uvnitř dutinek s atmosférickými plyny. V pěn s nízkou hustotou (např. nižší než $0,08 \text{ g/cm}^3$) je teplo vedené pevnou fází zanedbatelné.

Jedna třetina až jedna čtvrtina přestupu tepla pěnami může být přestup způsobovaný radiací. (viz L.R. Glickman, M. Torpey a A. Marge, A. J. Cell. Plastics sv. 28, str. 571, 1992 a R. de Vos, D. Rosbotham a J. Deschangt, *ibid.*, sv. 30, str. 302, 1994). Přestup tepla radiací je značně závislý na velikosti dutinek v pění a klesá s jejich velikostí (která je s výhodou $\leq 100 \mu\text{m}$). Kodama a spolupracovníci (*ibid.*, sv. 31, str. 24, 1995) zjistili, že *k*-faktor (míra tepelně-izolačních vlastností) se u serie polyurethanových pěn (polyurethane foams "PUFs") s hustotou $0,052 \text{ g/cm}^3$ zvyšoval s postupným poklesem průměrné velikosti jejich dutinek z 350 na $200 \mu\text{m}$. Doerge (P. Doerge, *ibid.*, sv. 28, str. 115, 1992) zjistil, že u pěn s hustotou nižší než $0,037 \text{ g/cm}^3$ dochází ke zvýšení velikostí dutinek, ke

zvýšení tepelné vodivosti, které je částečně způsobeno zvýšením průsvitnosti stěn dutinek a jejich praskáním (umožňujícím rychlou difuzi málo tepelně vodivého plynu, kterým je pěna naplněna). Nejlépe izolujícími tuhými pěnama jsou tyto pěny s nízkou hustotou (polyurethanové pěny s uzavřenými dutinami o velikosti 0,03 až 0,07 g/cm³), které mají dutiny o co nejnižší velikosti, pokud možno plněné plynem s nízkou tepelnou vodivostí (nebo zcela bez plynu). Z toho plyne, že by bylo žádoucí, aby byly vyráběny pěny vyznačující se jak nízkou hustotou, tak velmi malou velikostí dutinek, např. ≤100 μm. Takové pěny zřejmě nemohou být vyráběny dosud známými postupy.

V minulosti byly pěny pro izolační účely (např. pro chladničky nebo zásobníky teplé vody) vyráběny za použití chlorofluorouhlovodíků jako nadouadel, zvláště jednalo-li se o pěny na bázi polyurethanů a polyisokyanátů. Zjištěná souvislost mezi výskytem chlorofluorouhlovodíků a narušováním ozonové vrstvy vedla k prudkému snížení jejich výroby a ke zvýšení potřeby materiálů nebo metod, které by při výrobě pěn tyto látky nahradily. Při použití alternativních nadouadel, jako je oxid uhličitý a pentan, však vznikají méně kvalitní izolační materiály, které jsou ve srovnání s těmito materiály obsahujícími chlorofluorouhlovodíky méně kvalitní. To je způsobeno skutečností, že je obtížné získat stejně jemnou mikrostrukturu a hustoty, jaké je možno docílit při použití chlorofluorouhlovodíků jako nadouadel. Viz například S.E.Moore, J. Cell. Plastics, sv. 30, str. 494, 1994 a patent USA č. 5 034 424 (autoři Wennig a kol.), vydaný 23. července 1991. Viz rovněž Oertel, str. 273 a Gibson a Ashby, kap. 7, str. 201.

Polyurethanové pěny jsou pravděpodobně pro tento typ aplikací užívány nejčastěji. Chemická povaha těchto látek však je zdrojem jejich některých nevýhod, včetně jejich snížené stálosti (viz C. Valentine, T.A. Craig, S.L. Hager, J. Cell. Plastics sv. 29, str. 569, 1993), přítomnosti nežádoucích zbytků chemických látek v pěnách (viz patent USA č. 4 211 847, autor Kehr a kol., vydaný 8. července 1980 a patent USA č. 4 439 553, autor Guthrie a kol., vydaný 27. března 1984, které popisují možné způsoby

odstranění těchto nečistot) a vznik škodlivých plynů při spalování těchto materiálů, způsobený přítomností dusíku v těchto materiálech (viz G.E. Hartzel, J. Cell. Plastics, sv. 28, str. 330, 1992). To může způsobovat problémy, zvláště při nehodách veřejných dopravních prostředků jako jsou lodě, automobily, vlaky nebo letadla, které mohou být postiženy požárem. Zranění včetně smrtelných mohou být způsobena pouhým vdechováním těchto jedovatých plynů, viz Gibson a Ashby, 8. kapitola, str. 212. Totéž platí pro ty případy, kdy se pěna dostane do odpadu, který je likvidován spalováním.

Pro izolace ve stavebnictví se velmi rozšířilo používání desek z pěnového polystyrenu (vedle minerální vlny a celulózové vaty). Desky z pěnového polystyrenu jsou výhodné tím, že jsou tuhé a mohou být připevňovány hřebíky, jsou hydrofóbní a tím odolné proti působení vody (která jinak znehodnocuje izolační účinnost) a jsou dále poměrně levné. Viz Oertel, str. 277. Tento materiál je dále používán na pohárky na nápoje a na obaly na potraviny. Velikosti dutinek v něm jsou v rozmezí 300 až 500 μm . Polystyreny s menšími dutinami byly vyrobeny postupem nazvaným Termally Induced Phase Separation Process (TIPS), který je popsán v Chemtech 1991, str. 290 a v patentu USA č. 5 128 382 (autoři Elliot a kol.), vydaném 7. července 1992, který je zde uveden jako odkaz.

U některých izolačních aplikací je žádoucí, aby izolační materiál byl dodáván ve formě rolí, čímž je usnadněno jeho použití. Čím je taková role kompaktnější, tím snadněji se používá, transportuje a skladuje. Využití prostoru při balení a snížená hmotnost rovněž snižují náklady výrobce a distributora včetně sníženého nároku na skladovací prostor, potřebného pro jednu roli.

Požadavek na úsporu prostoru používáním tenkých izolačních materiálů je v rozporu s požadavkem na vytvoření tlusté vrstvy zachyceného vzduchu, která je potřebná k dosažení dobré izolace. Jedním ze způsobů, umožňujícím odstranění tohoto dilematu, je příprava materiálu dodávaného ve stlačeném stavu, který po použití postupně znovu expanduje. Příkladem takového materiálu je MiraflexTM, jehož prodej před nedávnem zahájila firma

Owens-Corning Co. a který transportován a aplikován v přibližně poloviční tloušťce, než je jeho konečná tloušťka, do které expanduje (Chem. Mkt. Rep., 3. října, 1994, 15).

Jsou známy pěny, které jsou dodávány ve stlačeném stavu a expandují až při aplikaci. V patentu USA č. 5 387 207 (autoři Dyer a kol.), vydaném 7. února 1995, jsou popsány poměrně tenké materiály z polymerní pěny, které expandují po styku s vodnými tělními tekutinami. Tyto pěny však neexpandují při zahřátí nebo při použití jiného způsobu aktivace, který by byl vhodný pro izolační materiály. V patentu USA č. 4 788 225 (autoři Edwards a kol.), vydaném 29. listopadu 1988 jsou popsány pěny, které po 50% stlačení expandují na 90 % své původní tloušťky v době kratší než 120 sekund. Tyto pěny by však nefungovaly způsobem vhodným pro tento vynález, protože by zpětně expadovaly příliš velkou rychlostí a nezůstaly by ve stlačeném stavu při dlouhé době skladování. Tyto expandovatelné pěny dále nejsou považovány za vhodné pro izolační účely. Na rozdíl od toho by stlačené pěny podle tohoto vynálezu měly zůstat ve stlačeném stavu i při dlouhé době skladování a po použití zpětně expandovat poměrně velkou rychlostí a tak obnovit svoji plnou izolační schopnost. Tato jejich expanze by měla být iniciována například teplem, protože ve většině případů nelze předpokládat přítomnost vody.

Důležitým faktorem při výrobě pěn, které jsou z komerčního hlediska zajímavé jako izolační materiály, jsou výrobní náklady. Tyto náklady závisí na cenách použitých materiálů, jakož i na nákladech potřebných k jejich přeměně na polymerní pěnu. Požadavek na snížení nákladů při výrobě takovýchto izolačních pěn, zvláště co se týká snížení celkového množství použitého monomeru, může způsobit, že dosažení požadovaných izolačních a mechanických vlastností se stane velmi obtížným. Jak již bylo zmíněno dříve, je jiným významným faktorem, který ovlivňuje celkový náklad na izolaci, náklad na dopravu materiálu.

Z toho co bylo uvedeno vyplývá, že je žádoucí, aby byl připraven polymerní materiál s otevřenými dutinami, který: 1) má pružnost a tuhost vhodnou pro jeho použití; 2) může být vyroben s poměrně malým průměrem dutin, aby byl omezen přestup tepla radiací; 3) je připravován bez použití chlorofluoruhlodíků

nebo jiných plynů, které mají nepříznivé účinky na životní prostředí; 4) může být vyráběn a dodáván ve stlačeném stavu, ze kterého expanduje teprve po použití; 5) neobsahuje chemicky vázaný dusík, ze kterého by při spalování mohly vznikat jedovaté plyny; a 6) může být vyráběn za ekonomicky výhodných podmínek, aniž by tím byly nepříjemným způsobem zhoršovány jeho izolační a mechanické vlastnosti.

Podstata vynálezu

Stručný popis vynálezu

Tento vynález se týká stlačitelných polymerních pěnových materiálů, vhodných pro použití jako izolace. Tyto polymerní pěny jsou připravovány polymerací emulzí vody v oleji, které se vyznačují relativně vysokým poměrem vodní fáze k fázi olejové a jsou běžně označovány zkratkou HIPE (high internal phase emulsions). Tyto polymerní pěny jsou obecně tvořeny hydrofóbním, pružným nebo částečně pružným neiontovým polymerním materiálem, obsahujícím dutiny, které jsou navzájem spojeny. Pěny podle tohoto vynálezu se vyznačují těmito vlastnostmi:

- a) jejich specifický povrch je alespoň $0,01 \text{ m}^2/\text{cm}^3$
- b) jejich hustota v expandovaném stavu je nižší než $0,05 \text{ g}/\text{cm}^3$
- c) poměr tloušťky v expandovaném a stlačeném stavu je alespoň 3:1,

přičemž expanze této pěny, stlačené na 33 % její původní tloušťky a ponechané po dobu 21 dní za teploty místnosti ($22 \text{ }^\circ\text{C}$) bez působení tlaku na její povrch, není vyšší než 50 %.

Jsou-li pěny podle tohoto vynálezu zahřáty na jejich T_g nebo na vyšší teploty, zpětně expandují na 90 % jejich původní tloušťky během 1 dne nebo doby kratší než 1 den.

Postupem podle tohoto vynálezu jsou získávány stlačitelné pěny pro izolační účely polymerací emulzí HIPE složených z diskontinuální vodní fáze a kontinuální olejové fáze, přičemž

poměr voda/olej je alespoň 20:1. Vodní fáze obsahuje obecně elektrolyt a vodorozpustný iniciátor. Olejová fáze je obecně složena z monomerů nerozpustných ve vodě, polymerizovatelných radikálovými iniciátory, z emulgátoru a případně z dalších složek, které jsou specifikovány v následujícím textu. Výběr monomerů je prováděn z hlediska jejich ceny a dále tak, aby odpovídaly požadovaným vlastnostem vyráběné polymerní pěny, například vlastnostem zaručujícím mechanickou pevnost pěny dostačující pro její použití. Teplota skelného přechodu (T_g) vyrobené pěny je s výhodou 30 až 90 °C.

Tento vynález se dále týká způsobu výroby těchto stlačitelných pěn s nízkou hustotou polymerací speciálních emulzí vody v oleji nebo emulzí HIPE s relativně nízkým obsahem olejové fáze a relativně vysokým obsahem vodní fáze. Tento způsob výroby sestává z dále uvedených jednotlivých kroků:

A) příprava emulze vody v oleji složené z

1) olejové fáze obsahující:

a) 80 až 98 hmot. % monomerní složky schopné vytvářet polymer s hodnotou T_g 30 až 90 °C, přičemž tato monomerní složka je tvořena:

i) 20 až 40 hmot. % monofunkčního monomeru v podstatě nerozpustného ve vodě, vytvářejícího homopolymer s T_g 35 °C a nižším,

ii) 20 až 50 hmot. % monofunkčního komonomeru v podstatě nerozpustného ve vodě, schopného způsobovat tuhost srovnatelnou s tuhostí poskytovanou styrenem,

iii) 2 až 50 hmot. % prvního v podstatě ve vodě nerozpustného polyfunkčního síťovadla, zvoleného ze skupiny tvořené divinylbenzenem a látkami s podobnou chemickou strukturou, a

iv) 0 až 15 hmot. % druhého v podstatě ve vodě nerozpustného polyfunkčního síťovadla, zvoleného ze skupiny tvořené diakryláty diolů a látkami s podobnou chemickou strukturou, a

b) 2 až 20 hmot. % emulgační složky, rozpustné v olejové fázi a schopné vytvářet stabilní emulze vody v oleji;

- 2) vodní fáze obsahující 0 až 20 hmot. % vodorozpustného elektrolytu, přičemž
 - 3) poměr objemu ke hmotnosti vodní fáze k olejové fázi se pohybuje v rozmezí 20:1 až 250:1
- B) polymerace monomerní složky olejové fáze emulze vody v oleji za vzniku polymerního pěnového materiálu, vyznačujícího se tím, že
- a) jeho specifický povrch je alespoň $0,025 \text{ m}^2/\text{cm}^3$
 - b) jeho hustota v expandovaném stavu je nižší než $0,05 \text{ g}/\text{cm}^3$
 - c) jeho poměr tloušťky v expandovaném a stlačeném stavu je alespoň 3:1,
- přičemž expanze této pěny, stlačené na 33 % její původní tloušťky a ponechané po dobu 21 dní za teploty 22°C bez působení tlaku na její povrch, není vyšší než 50 %.

Je-li tato pěna zahřáta na teplotu T_g nebo vyšší, s výhodou zpětně expanduje na 90 % její původní tloušťky během 1 dne nebo během doby kratší než než 1 den.

Tento polymerní materiál může být poté opakovaně promýván a vysušován, čímž se získá suchá hydrofóbní pěna, kterou je možno libovolně tvarovat. Obvykle je tímto tvarováním krájení na ploché tvary (listy nebo pláty), které mohou být dále stlačovány, například kontinuálně mezi válci, a ve stlačeném stavu navíjeny na role. Tyto listy zůstanou v takto získaném poměrně tenkém stavu až do té doby, kdy jsou odvinuty, použity podle potřeby a poté buď zahřáty na jejich aktivační teplotu (která je zpravidla vyšší než T_g příslušného polymeru) nebo ponechány po relativně dlouhou dobu, například po dobu několika týdnů, měsíců nebo roků v závislosti na okolní teplotě a na případně působících stlačujících silách (podobných jako jsou síly působící v zabaleném stavu).

Stručný popis obrázku

Na obrázku 1 je znázorněna mikrofotografie (se 100-násobným zvětšením) řezu typické polymerní pěny podle tohoto vynálezu v jejím expandovaném stavu. Tato pěna byla vyrobena z HIPE



připraveného při 35 °C s poměrem voda/olej 34:1, monomerní složkou byla směs styrenu, technického divinylbenzenu (55 % divinylbenzenu, 45 % ethylstyrenu) a ethylakrylátu v poměru 28:22:50 a jako emulgátor bylo použito 12 hmot. % (vztaženo ke hmotnosti olejové fáze) přípravku Span 20TM (monolaurát sorbitolu).

Podrobný popis vynálezu

I. Stlačitelné polymerní pěny pro použití jako izolační materiál

A. Obecná charakteristika

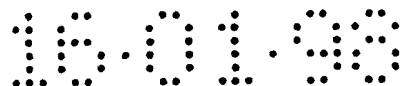
Polymerní pěny podle tohoto vynálezu jsou pěny s převážně otevřenými dutinami. To znamená, že jednotlivé dutiny v pěně jsou zcela a nerušeně spojeny s dutinami sousedními. Mezi dutinami v této struktuře s otevřenými dutinami jsou průchody nebo "okénka", kterými jsou tyto dutiny navzájem spojeny.

Struktura těchto materiálů se spojenými dutinami má síťovitý charakter, ve kterém dutiny jsou navzájem spojeny a vytvářejí rozvětvenou síť. Jednotlivé hlavní větve, obsažené v této síti, mohou být nazvány "vzpěrami". Příklad mikrofotografie takové struktury pěny s otevřenými dutinami je uveden na obr. 1. Pro účely tohoto dokumentu se za "pěnu s otevřenými dutinami" považuje materiál, ve kterém alespoň 80 % dutinek o velikosti 1 μm a větší je spojeno s alespoň jednou sousední dutinou.

Kromě toho, že tyto pěny mají otevřené dutiny, jsou dále obecně hydrofóbní, což zabraňuje průchodu vodných tekutin pěnou. Hydrofóbní vlastnosti vnitřních povrchů pěny jsou vyvolány odstraněním nebo neutralizací hydrofilních povrchově aktivních látek a solí, které zůstávají po ukončení polymerace uvnitř pěny. Pěny podle tohoto vynálezu mohou být snadno optimalizovány za účelem dosažení vlastností, které jsou žádoucí pro každou z jejich aplikací. Domníváme se, že taková snadnost řízení řady vlastností nemůže být dosažena v dosud známých postupech přípravy pěnových izolačních materiálů. Tak mohou například tyto materiály obsahovat dutiny od velikosti mikrodutin (průměr

< 10 μm) až po střední velikost (asi 80 μm), jejich hustota se může pohybovat od nízké (0,05 g/cm^3) až po velmi nízkou (0,005 g/cm^3), mohou být tuhé nebo pružné (což odpovídá buď vysoké hodnotě T_g , nebo hodnotě T_g nižší než je teplota místnosti), pevné nebo málo pevné. Tyto pěny mohou být vyráběny ve formě pásů, tuhých tlustých desek, částec o různé velikosti, případně mohou mít podle potřeby speciální tvary a podobně. Tyto pěny s optimalizovanými vlastnostmi však nemají některé nedostatky, zmíněné v předchozím textu. Tak například neobsahují dusík, takže při jejich spalování nevznikají škodlivé plyny, není pro jejich přípravu třeba těkavých organických látek (volatile organic compounds - VOC) typu CFC, lze je snadno vyrábět s relativně nízkými náklady ve velkých množstvích ve formě desek, rolí, částec a podobně. Dále je jejich inherentní vlastností stabilita na světle. Výraznou předností pěn podle tohoto vynálezu je jejich schopnost být vyráběny, baleny a transportovány ve stlačeném stavu o vysoké hustotě a po aktivaci znovu "vyskočit", j.j. zpětně expandovat, a tak snížit svoji hustotu na její původní hodnotu. To je zvláště vhodné při izolaci budov, kdy je možno zasílat role izolačního materiálu na velké vzdálenosti tím způsobem, že je využit celý objem vozidla, aniž by celková hmotnost nákladu dosahovala nosnosti vozidla.

Skladování pěn podle tohoto vynálezu ve stavu reverzibilního stlačení je možno dosáhnout několika způsoby. Bylo zjištěno, že tyto pěny mohou být vyráběny tím způsobem, že výsledkem odstranění vody v posledních stádiích výrobního procesu (popsaných podrobněji dále) je pěna stlačená přirozeným způsobem, která může být snadno stáčena do rolí, s výhodou poté co byla převrstvena na pás podložky, kterou může být například silný papír. Po uvolnění z tohoto stavu, ve kterém je pěna skladována, dochází buď k její pomalé expanzi na původní tloušťku (a izolační schopnost), nebo rychle expandována zahřátím na mírně zvýšenou teplotu. Této schopnosti expandovat je dosaženo pouze tehdy, jsou-li ve správném vzájemném vztahu na jedné straně pevnost, hustota, T_g a hustota zesíťování, a na druhé straně mikrostruktura pěny. Jedinou vlastností těchto pěn je

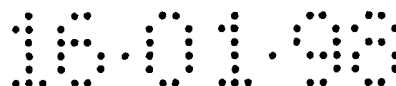


jejich schopnost setrvávat ve stlačeném stavu během transportu a skladování, (přičemž je jejich tendence k částečné zpětné expanzi eliminována pevným stažením při balení rolí), a posléze se vracet do stavu, ve kterém je obnovena nejen jejich původní hustota, ale rovněž pevnost a pružnost. Toho je možno dosáhnout pouze u pěn vyrobených z termosetů nebo zesíťovaných polymerů, které při skladování nepodléhají nevratnému toku. Viz patent USA č. 3 903 232 (autoři Wood a kol.), vydaný 2. září 1975, který je zde uveden jako odkaz.

B. Teplota skelného přechodu

Základním parametrem stlačitelných pěn podle tohoto vynálezu je jejich teplota skelného přechodu (T_g). T_g je teplota odpovídající středu přechodu mezi skelným a kaučukovitým stavem polymerů. Pěny, které mají T_g vyšší než teploty, při kterých jsou používány, mohou být velmi pevné, zároveň však rovněž křehké a náchylné k lomu. Takové pěny budou rovněž obvykle potřebovat dlouhý čas k tomu, aby se vrátily do expandovaného stavu, poté co byly po delší dobu skladovány ve stavu stlačeném. Odborníkům v příslušné oblasti je zřejmé, že dosažení žádoucí kombinace mechanických vlastností, zvláště pevnosti a pružnosti, bude vyžadovat výběr ze řady různých monomerů a jejich koncentrací.

Stlačený stav je udržován tak, že polymerní pěna je ponechána při teplotách nižších, než je T_g příslušného polymeru. V tomto stavu je vzájemné přemísťování - tečení - polymerních řetězců poměrně pomalé. Skutečnost, že v případě těchto pěn se jedná o termosety (způsobená jejich poměrně vysokým stupněm zesíťování) však způsobuje tvarovou paměť pěn vzhledem k předchozímu expandovanému stavu. Z tohoto důvodu nabývají pěny, které byly zahřáty, nebo byly ponechány stát bez zatížení, jejich původní tvar a rozměry (což nastává rychle v případě zahřátí na teplotu výrazně vyšší než T_g). Tyto rozměry odpovídají nízké hustotě, která je potřebná k tomu, aby byl získán kvalitní izolační materiál. Tato schopnost je zvláště výhodná v případě, že pěna má být transportována, skladována nebo pokládána na velké



plochy, například na střechu podkroví, odvíjením z rolí. V těchto případech zabírá podstatně menší objem, než je například objem minerální vlny. Během použití nebo po něm se buď působením tepla nebo po uplynutí určité doby vrací objem pěny a její izolační schopnost na původní hodnoty. Je zřejmé, že T_g polymerní pěny je hodnotou výrazně ovlivňující stálost pěny ve stlačeném stavu, jejíž výše musí být navíc taková, aby umožňovala návrat pěny do expandovaného stavu za přiměřenou dobu nebo za použití lehce dosažitelných teplot. Přestože je konečné použití pěny důležitým faktorem, ovlivňujícím její T_g , jsou s výhodou používány pěny, jejichž T_g je v rozmezí 30 až 70 °C. Výhodnější jsou pěny s T_g v rozmezí 30 až 50 °C.

C. Hustota pěny

Jinou důležitou vlastností izolačních pěn podle tohoto vynálezu je jejich hustota. V tomto dokumentu uváděná "hustota pěny" (t.j. hmotnost jednoho krychlového centimetru pěny v gramech, zjišťovaná vážením ve vzduchu) je hodnota, týkající se suché pěny. Pro stanovení hmotnosti pevné pěny na jednotku jejího objemu je možno použít jakoukoliv vhodnou gravimetrickou metodu. Tak například je jednou ze vhodných metod stanovení hustoty gravimetrická metoda ASTM, která je podrobně popsána v oddílu "Test Methods" patentu USA č. 5 387 207 (autoři Dyer a kol.), vydaném 7. února 1995 (a zde uvedeném jako odkaz). Ve stlačeném stavu mají polymerní pěny podle tohoto vynálezu, které je možno použít jako izolační materiály, hustoty v rozmezí 0,05 až 0,3 g/cm³, s výhodou v rozmezí 0,10 až 0,15 g/cm³, nejvýhodněji 0,10 g/cm³. V expandovaném stavu mají polymerní pěny podle tohoto vynálezu, vhodné k použití jako izolační materiály, hustotu v suchém stavu 0,05 až 0,006 g/cm³, s výhodou 0,04 až 0,008 g/cm³ a nejvýhodněji 0,03 až 0,015 g/cm³.

D. Expanzní faktor

Po zahřátí nebo po uplynutí určité doby nabývají stlačené pěny podle tohoto vynálezu znovu jejich původní rozměry a tvar.

To je způsobeno skutečností, že polymerní materiál pěny má charakter termosetu. Obecně jsou pěny stlačeny v jednom směru, nazývaném "směr z", kterým je nejmenší rozměr plochého tvaru (listu nebo plátu) pěny. Po zpětné expanzi pěny může být změřen tzv. "expanzní faktor", což je poměr uvedeného nejmenšího rozměru v expadovaném stavu k rozměru ve stavu stlačeném. Stlačené pěny podle tohoto vynálezu mají expanzní faktor alespoň 3X, t.j. tloušťka pěny v jejím expandovaném stavu je alespoň trojnásobkem její tloušťky ve stavu stlačeném. Stlačené pěny podle tohoto vynálezu mají obvykle expanzní faktor v rozmezí 3X až 10X. Pro srovnání uvádíme, že dosud známé stlačené skelné vaty mají obvykle expanzní faktor pouze 2X.

Způsob měření expanzního faktoru je popsán dále v oddíle "Zkušební metody".

Je-li pěna podle tohoto vynálezu stlačena na tloušťku, která je 30 % její původní tloušťky a poté je ponechána bez působení stlačující síly na její povrch, dojde za teploty místnosti (22 °C) během 21 dní k samovolné zpětné expanzi, která je nižší než 50 %. Je-li taková pěna zahřáta na teplotu vyšší, než je její T_g , dojde s výhodou v průběhu 1 dne nebo doby kratší než 1 den, k její zpětné expanzi na 90 % její původní tloušťky.

E. Odpor proti stlačení

Mechanickou vlastností, která je vyhodnocována u polymerních pěn používaných pro izolaci, je jejich odpor proti stlačení (resistance to compression deflection - RTCD). RTCD pěn podle tohoto vynálezu je funkcí modulu polymerního materiálu těchto pěn, jakož i hustoty a struktury těchto materiálů. Modul polymerního materiálu je dále určen a) složením polymeru, b) podmínkami, za kterých je pěna připravována polymerací, a c) stupněm plastifikace polymeru zbytky jiných látek v něm obsažených, kterými jsou například emulgátory, zbývající v pění po ukončení jejího zpracování. Hodnoty RTDC pěn podle tohoto vynálezu jsou různé v závislosti na požadovaných vlastnostech těchto materiálů. Obvykle se hodnoty RTDC pohybují v rozmezí 2 až 90 %, s výhodou v rozmezí 10 až 50 %.

F. Průměr dutin

Dutiny v pěně a zvláště dutiny, které jsou vytvářeny polymerací monomerů v olejové fázi, obklopující prakticky monomeru prosté kapičky vody, jsou přibližně kulovitěho tvaru. Velikost nebo "průměr" těchto sférických dutin je parametrem, obvykle používaným k obecné charakterizaci pěn. Protože dutiny ve vzorku polymerní pěny nemusí být vždy přibližně stejné velikosti, je často stanovována průměrná velikost dutiny, t.j. průměrný průměr dutiny.

Pro stanovení průměrné velikosti dutin je používána řada metod. Nejvhodnější metodou pro stanovení velikosti dutin je však jednoduché měření velikosti jejich zobrazení na mikrofotografii získané pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Obr. 1 například znázorňuje obvyklou strukturu pěny v expandovaném stavu, získané polymerací HIPE postupem podle tohoto vynálezu. Na mikrofotografii je zároveň znázorněna úsečka odpovídající vzdálenosti 300 μm . Porovnáním s velikostí této úsečky je možno pomocí metod analýzy obrazu stanovit průměrnou velikost dutiny.

Zde uvedená měření velikosti dutin jsou měření velikosti dutin v pěnách v expandovaném stavu, podobném jako je znázorněn na obr. 1. Průměrná velikost dutin v pěnách, které jsou vhodné k použití jako izolační materiály, je nižší než 100 μm , s výhodou je jejich velikost 5 až 80 μm , výhodněji 10 až 50 μm . Nejvýhodnější průměr dutin, který zaručuje nejlepší izolační vlastnosti je 15 až 35 μm . Pěny s nižším průměrem dutin mají tendenci po použití pomaleji přecházet na své původní rozměry v důsledku zbytků vody, zadržovaných kapilárními silami, které působí proti expanzi.

G. Tloušťka listů pěny

Z pěny podle tohoto vynálezu mohou být řezány listy o různých tloušťkách podle potřeby. S výhodou je tloušťka takto zhotovovaných listů nebo plátů 0,2 až 8,9 cm, výhodněji 1 až 5 cm. U tlustších plochých materiálů vznikají obtíže s rychlostí

jejich odvodnění. I po odvodnění kladou pláty s velkou tloušťkou odpor při svinování rolí, které je potřebné pro jejich snadný transport, uskladnění a použití. V podstatě je však možné vyrábět ploché tvary o libovolné tloušťce. Je vhodné, aby výrobky s větší tloušťkou procházely mezi několika dvojicemi válců s postupně se zmenšujícími mezerami mezi nimi, aby tak bylo zabráněno mechanickému poškození výrobku o velké tloušťce příliš rychlým jednorázovým odvodněním.

H. Tepelná izolace

Tepelně-izolační vlastnosti těchto materiálů se měří standardními měřicími postupy, které jsou známy odborníkům v příslušné oblasti, například se jedná o postup popsany v normě ASTM C177-85, který byl rovněž použit pro měření, jejichž výsledky jsou uvedeny v tomto dokumentu.

I. Specifický povrch

Jiným základním parametrem pěn je jejich specifický povrch, který je určován velikostí dutin pěny a hustotou polymeru, a jehož stanovení umožňuje zjistit, jak veliký je povrch pevné fáze v pění.

Specifický povrch se stanovuje tak, že se měří množství kapaliny s nízkým povrchovým napětím (například ethanolu), která je nasávána vzorkem pěny o známé hmotnosti a rozměrech. Podrobný popis tohoto stanovení specifického povrchu na základě nasávání kapaliny způsobovaného kapilárními silami je uveden v části "Test Methods" patentu USA č. 5 387 207 (autoři Dyer a kol.), vydaného 7. února 1995, který je zde uveden jako odkaz. Pro stanovení specifického povrchu pěn podle tohoto vynálezu mohou být použity jiné podobné metody.

II. Příprava polymerních pěn z HIPE s vysokým poměrem voda/olej

A. Úvod

Polymerní pěny podle tohoto vynálezu jsou připravovány polymerní emulzí typu HIPE. Relativní množství vodní a olejové fáze používané pro přípravu těchto emulzí jsou m.j. důležitá proto, že určují strukturní, mechanické a užité vlastnosti výsledných polymerních pěn. Zvláště poměr vody k oleji v emulzi má vliv na hustotu, velikost dutin a specifický povrch pěny a na rozměry vzpěr v pění. Emulze vhodné k přípravě HIPE-pěn podle tohoto vynálezu mají poměr objemu k hmotnosti vodné fáze k olejové fázi v rozmezí 20:1 až 250:1, s výhodou 25:1 až 75:1 a nejvýhodněji 30:1 až 65:1.

1. Složky olejové fáze

Kontinuální olejová fáze HIPE obsahuje monomery, jejichž polymerací vzniká pevná pěna. Složení této monomerní komponenty je voleno tak, aby vznikl kopolymer s T_g v rozmezí 40 až 90 °C, většinou v rozmezí 50 až 70 °C. (Způsob stanovení T_g pomocí dynamické mechanické analýzy (Dynamic Mechanical Analysis - DMA) je popsán v části "Test Methods" patentu USA č. 5 387 207, který je zde uveden jako odkaz.) Tato monomerní komponenta obsahuje a) alespoň jeden monofunkční monomer jehož ataktický amorfní polymer má T_g 35 °C nebo nižší (viz J. Brandup, E.H. Immergut: Polymer Handbook, 2. vyd., Wiley Intersciency, New York, NY, 1975, III-139); b) alespoň jeden monofunkční komonomer zvyšující tuhost a strukturní pevnost pěny; c) prvé polyfunkční síťovadlo; a d) druhé polyfunkční síťovadlo, jehož přítomnost však není podmínkou. Volba jednotlivých monomerů, komonomerů a síťovadel a jejich množství je důležitá z hlediska dosažení vhodné kombinace struktury a mechanických vlastností HIPE-pěn, které je činí vhodnými pro použití k účelům podle tohoto vynálezu.

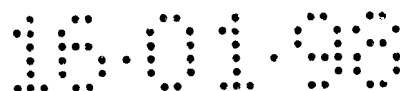
Monomerní komponenta obsahuje jeden nebo více monomerů, které dodávají vznikající polymerní pění kaučukovité vlastnosti. Tyto monomery mohou polymerovat za vzniku vysokomolekulárních

ataktických homopolymerů (s molekulovou hmotností vyšší než 10 000) s T_g 35 °C nebo nižším. Monomery tohoto typu jsou například alkylakryláty C_4 - C_{14} , jako je butylakrylát, hexylakrylát, oktylakrylát, 2-ethylhexylakrylát, nonylakrylát, decylakrylát, dodecyl(lauryl)akrylát, isodecylakrylát a tetradecylakrylát; aryl a aralkylakryláty jako je benzylakrylát a nonylfenylakrylát; C_6 - C_{16} alkylmethakryláty jako je hexylmethakrylát, oktylmethakrylát, nonylmethakrylát, decylmethakrylát, isodecylmethakrylát, dodecyl(lauryl)methakrylát, a tetradecylmethakrylát; akrylamidy jako je N-oktadecylakrylamid; C_4 - C_{12} alkylstyreny, jako je *p*-*n*-oktylstyren a kombinace uvedených monomerů. Z těchto monomerů jsou nejvíce preferovány isodecylakrylát, dodecylakrylát a 2-ethylhexylakrylát. Monofunkční monomery tvoří 20 až 45 hmot. %, s výhodou 25 až 40 hmot. % monomerní komponenty.

Monomerní komponenta používaná v olejové fázi emulzí typu HIPE rovněž obsahuje jeden nebo více komonomerů udělujících pěně přibližně stejnou tuhost, jako je tuhost polystyrenové polymerní pěny. Tuhé a houževnaté pěny jsou schopny se značně deformovat, aniž by došlo k jejich lomu. Těmito monofunkčními komonomery mohou být mimo jiné styren a jeho deriváty (například ethylstyren), nebo monomery jiného typu, jako methylmethakrylát, jehož homopolymer je znám jako příklad houževnatého polymeru. Preferovaným monofunkčním komonomerem tohoto typu je komonomer styrenového typu, a nejvíce preferovány jsou samotný styren a ethylstyren. Obsah monofunkčního komonomeru, zvyšujícího houževnatost je 10 až 70 hmot. %, s výhodou 20 až 50 hmot. %, nejvýhodněji 30 až 40 hmot. %, vztaženo na celkovou hmotnost monomerní komponenty.

V některých případech může monomer dodávající tuhost rovněž zdrojem kaučukovitých vlastností konečného polymeru. Alkylstyreny C_4 - C_{12} a zvláště *p*-*n*-oktylstyren jsou příklady takových komonomerů. V těchto případech je použita koncentrace takového komonomeru součtem koncentrací obvyklých monomerů a komonomerů.

Monomerní komponenta rovněž obsahuje prvé (a případně i druhé) polyfunkční síťovadlo. Jako v případě monofunkčních



lenglykol, sorbitol a podobně. (akrylamidová a methakrylamidová síťovadla mohou být odvozena od příslušných diaminů, triaminů a tetraminů). Preferované dioly obsahují alespoň 2, s výhodou 4 a nejvýhodněji 6 uhlíkových atomů. Toto druhé síťovadlo může být obecně součástí olejové fáze HIPE a jeho koncentrace v ní může být 0 až 15 hmot. %, vztaženo na celkovou hmotnost monomerní komponenty.

Hlavní část olejové fáze emulzí typu HIPE obsahuje shora uvedené monomery, komonomery a síťovadla. Důležité je, aby tyto monomery, komonomery a síťovadla byly v podstatě nerozpustné ve vodě, takže jsou rozpustné v olejové fázi a nerozpustné ve vodní fázi. Použití těchto v podstatě ve vodě nerozpustných monomerů zajišťuje, že budou použity emulze typu HIPE s odpovídajícími vlastnostmi a stabilitou. Je přirozeně kladen velký důraz na to, aby použité monomery, komonomery a síťovadla byly voleny tak, aby vzniklá polymerní pěna byla netoxická a aby se vyznačovala přiměřenou chemickou stálostí. Tyto monomery, komonomery a síťovadla přítomné ve velmi nízkých zbytkových koncentracích, vyskytujících se při zpracování pěny po polymeraci, by měly být buď velmi málo toxické, nebo zcela netoxické.

Jinou základní složkou olejové fáze HIPE je emulgační složka, která obsahuje přinejmenším primární emulgátor. Odborníkům v dané oblasti jsou známy vhodné primární emulgátory. Zvláště preferovanými emulgátory jsou Span 20TM, Span 40TM, Span 60TM a Span 80TM. Jedná se o estery sorbitolu a kyseliny laurové, myristové, stearové a olejové. Jinými preferovanými emulgátory jsou diestery glycerolu s kyselinami olejovou, myristovou, palmitovou a isostearovou. Preferovaným koemulgátorem je dialkyldimethylamoniummethylsulfát s alkyly odvozenými z mastných kyselin hovězího loje. Zvláště vhodné jsou rovněž směsi těchto emulgátorů, jakož i tyto látky v přečištěném stavu, zvláště estery sorbitolu, obsahující minimální množství isosorbidu a polyolových nečistot.

Vedle těchto primárních emulgátorů může emulgační složka obsahovat i sekundární emulgátory. Tyto sekundární emulgátory je možno zakoupit nebo je možno je připravit popsányi metodami. Preferovanými sekundárními emulgátory jsou dialkyldimethylamo-

niummethylsulfát s alkyly odvozenými z mastných kyselin hovězího loje a dialkyldimethylamoniummethylchlorid s alkyly odvozenými z mastných kyselin hovězího loje. Jsou-li tyto sekundární emulgátory přítomny v emulgační složce, je obvyklý hmotnostní poměr mezi primárním a sekundárním emulgátorem 50:1 až 1:4, s výhodou 30:1 až 2:1.

Jak již bylo uvedeno, je odborníkům v dané oblasti známo, že pro přípravu pěn podle tohoto vynálezu je možno použít jakýkoliv vhodný emulgátor (emulgátory). Viz například patent USA č. 5 387 207 a patentovou přihlášku USA č. 08/370695, podanou 10. ledna 1995, v současné době v řízení, autoři Stone a kol.

Olejová fáze emulzí typu HIPE obsahuje 80 až 98 hmot. % monomerní komponenty a 2 až 20 hmot. % emulgační složky. S výhodou obsahuje olejová fáze 90 až 97 hmot. % monomerní komponenty a 3 až 10 hmot. % emulgační složky. Olejová fáze může dále obsahovat další složky. Jednou z těchto složek, které mohou být v olejové fázi přítomny, je iniciátor polymerace běžného typu, který je znám odborníkům v dané oblasti, jak je například popsáno v patentu USA č. 5 290 820, autoři Bass a kol., vydaném 1. března 1994, který je zde uveden jako odkaz.

Preferovanou složkou, která případně může být přítomna v olejové fázi, je antioxidant, jako jsou stabilizátory typu Hindered Amine Light Stabilizer (HALS), například bis-(1,2,2,5,5-pentamethylpiperidiny)sebakát (Tinuvin-765^R) nebo stabilizátory typu Hindered Phenolic Stabilizer (HPS), například Irganox-1076^R a t-butyhydrochinon. Jinou preferovanou složkou, která případně může být přítomna v olejové fázi, je plnivo, které může zvyšovat tuhost polymeru a/nebo zlepšovat tepelně-izolační vlastnosti. Příkladem takových plniv jsou hliník, oxid titaničitý, saze, grafit, uhličitán vápenatý a podobně. Obecně jsou preferovány částičky, které zabraňují průchodu infračerveného záření materiálem, jako jsou saze a grafit. Jinými složkami, které případně mohou být přítomny v olejové fázi, jsou barviva, fluorescenční látky, látky snižující průhlednost, přenašeče řetězce a podobně.

2. Složky vodní fáze

Diskontinuální vodní vnitřní fáze emulzí typu HIPE je obecně tvořena vodnými roztoky, obsahujícími jednu nebo více rozpuštěných látek. Jednou z důležitých látek, rozpuštěných ve vodní fázi, je vodorozpustný elektrolyt. Tento rozpuštěný elektrolyt minimalizuje tendenci monomerů, komonomerů nebo síťovadel, které jsou v především rozpustné v olejové fázi, aby se rovněž rozpouštěly ve fázi vodní. Předpokládá se dále, že přítomnost elektrolytu minimalizuje tendenci polymerního materiálu zaplňovat "okna" mezi jednotlivými dutinami, která se během polymerace tvoří na mezifázi olej voda u kapiček vodní fáze. Předpokládá se rovněž, že přítomnost elektrolytu a s ní spojená jistá hodnota iontové síly vodní fáze určují, zda a do jaké míry budou dutiny výsledné polymerní pěny navzájem spojeny.

Může být použit kterýkoliv elektrolyt, schopný dodat vodní fázi jistou hodnotu iontové síly. Preferovanými elektrolyty jsou anorganické soli s kationty s jedním dvěma nebo třemi kladnými náboji, jako jsou vodorozpustné halogenidy, například chloridy, dusičnany a sulfáty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Příkladem takových látek jsou chlorid sodný, chlorid vápenatý, síran sodný a síran hořečnatý. Nejvýhodnější je pro použití při postupech podle tohoto vynálezu chlorid vápenatý. Běžně se používají koncentrace elektrolytu ve vodní fázi emulzí typu HIPE v rozmezí 0,2 až 20 hmot. %, vztaženo na hmotnost vodní fáze. Výhodněji jsou tyto koncentrace 1 až 10 hmot. %, vztaženo na hmotnost vodní fáze.

Emulze typu HIPE rovněž obvykle obsahují účinné množství polymeračního iniciátoru. Tento iniciátor se obvykle přidává do vodní fáze těchto emulzí a může jím být běžný vodorozpustný radikálový iniciátor. Takovými iniciátory jsou peroxysloučeniny jako peroxysulfáty sodný, draselný a amonný, peroxid vodíku, peroxyoctan sodný, peroxyuhličitan sodný a podobně. Mohou být rovněž použity běžné redoxiniciátory. Tyto systémy jsou vytvářeny kombinací shora uvedených peroxysloučenin s redukujícími činidly, jako je hydrogensířičitan sodný, kyselina L-askorbová a železnaté soli.



Koncentrace iniciátoru může být až 20 mol.%, vztaženo na celkový počet molů polymerizovatelných monomerů přítomných v olejové fázi. Výhodněji je koncentrace iniciátoru 0,001 až 10 mol.%, vztaženo na celkový počet molů polymerizovatelných monomerů přítomných v olejové fázi.

3. Hydrofilizující povrchově aktivní látky a hydratovatelné soli

Polymery, které tvoří pěny připravované z emulzí typu HIPE, s výhodou neobsahují polární funkční skupiny. To znamená, že polymerní pěna má v podstatě hydrofóbní charakter. Jsou-li takové pěny používány jako izolační materiál, je odolnost proti vodě obecně žádanou vlastností. Po ukončení polymerace je obvykle třeba odstranit zbytky emulgátorů a solí, což se provádí způsobem, který je popsán dále.

B. Způsob přípravy pěn z emulzí typu HIPE

Příprava pěn je obvykle prováděna v těchto po sobě následujících krocích: 1) Příprava stabilní emulze s vysokým obsahem vnitřní fáze typu HIPE; 2) polymerace/vytvrzování této stabilní emulze za podmínek vhodných pro vytváření pevné polymerní pěny; 3) případné vymývání pevné polymerní pěny, kterým se odstraňují zbytky vodní fáze, emulgátoru a solí z polymerní pěny, a 4) odvodňování této polymerní pěny.

1. Příprava emulze typu HIPE

Emulze typu HIPE se připravuje smísením olejové a vodní fáze v dříve uvedených poměrech. Olejová fáze obvykle obsahuje potřebné monomery, komonomery, síťovadla a emulgátory, případně i další složky jako plastifikátory, plniva, antioxidanty, zhášedla a přenašeče řetězce. Vodní fáze obvykle obsahuje elektrolyty a iniciátory polymerace.

Emulze typu HIPE může být připravena ze směsi olejové a vodní fáze jejím intenzivním mícháním. Intenzita a doba míchání jsou voleny tak, aby se vytvořila stabilní emulze. To je možno

provádět buď šaržovým postupem nebo kontinuálně, obecně za podmínek vhodných k tomu, aby kapičky vodní fáze byly rozptýleny do té míry, že polymerní pěna, která z nich je dále vytvářena, má požadované strukturní vlastnosti. Emulgace směsi olejové a vodní fáze většinou vyžaduje použití speciálního míchacího zařízení, jako je například turbinové kolíkové míchadlo.

Preferovaným způsobem přípravy emulzí typu HIPE je kontinuální způsob mísení a emulgace olejové a vodní fáze. Při tomto způsobu se separátně vytvořené kapalné proudy, z nichž první je olejová fáze a druhý vodní fáze, mísí ve vhodné mísicí komoře v požadovaném poměru.

V mísicí zóně jsou oba proudy podrobeny intenzivnímu míchání, které je prováděno například turbinovým kolíkovým míchadlem odpovídajícího uspořádání a velikosti. Je obvykle nutné na směs olejové a vodní fáze aplikovat přiměřené namáhání ve směru. Jakmile dojde k vytvoření emulze typu HIPE, je možno ji z mísicí komory odvést. Tento preferovaný kontinuální způsob přípravy emulzí typu HIPE je podrobně popsán v patentu USA č. 5 149 720 (autoři DesMarais a kol.), vydaném 22. září 1992, který je zde uveden jako odkaz. Viz rovněž patentovou přihlášku USA č. 08/370 694, autor T. DesMarais, podanou 10. ledna 1995, v současné době v řízení, ve které je popsán zlepšený kontinuální způsob s recirkulační smyčkou pro emulzi HIPE.

2. Polymerace/vytvrzování emulzí typu HIPE

Emulze HIPE se obvykle přivádí do vhodné reakční nádoby případně na místo, kde má být polymerována. V jednom z provedení je reakční nádobou otevřená nádoba z polyethylenu, ze které může být poté co polymerace proběhla do požadovaného stupně, zpolymerovaný pevný materiál ve vhodné chvíli snadno odstraněn a použit k dalšímu zpracování. Výhodné je, aby teplota, při které je emulze HIPE uváděna do reakční nádoby byla stejná jako teplota při které probíhá polymerace resp. vytvrzování.

Podmínky, vhodné pro provádění polymerace, se mění v závislosti na použitém monomeru a dalších složkách, tvořících olejovou a vodní fázi emulze (zvláště na použitém emulgátoru)

a na typu a množství iniciátoru polymerace. Často je však pro dosažení vhodných podmínek polymerace resp. vytvrzování nutné udržovat emulzi HIPE při teplotách 30 °C případně 35 °C po dobu 2 až 64 hodin, výhodněji po dobu 4 až 48 hodin. Emulze HIPE může být rovněž vytvrzována postupně, jak je popsáno v patentu USA č. 5 189 070 (autoři Browncombe a kol.), vydaném 23. února 1993, který je zde uveden jako odkaz.

Pěna HIPE s otevřenými dutinami se obvykle získává polymerací v reakční nádobě, jako je například otevřená nádoba typu kádě. Takto získanou pěnu HIPE je možno řezat na listy nebo pláty. Listy nebo pláty zpolymerované pěny HIPE je poté možno snadněji zpracovávat opakovaným vymýváním a odstraňováním vody, kterým je nakonec získána pěna HIPE ve stavu vhodném pro použití jako izolační materiál. Zpolymerovaná pěna HIPE je obvykle řezána na listy nebo pláty o tloušťce 0,08 až 6 cm.

3. Vymývání pěny HIPE

Zpolymerovaná pěna HIPE je naplněna zbytkem vodní fáze použité při její přípravě. Tuto zbytkovou vodu (obecně vodný roztok elektrolytu a zbytků emulgátoru a iniciátoru polymerace) je třeba před dalším zpracováním pěny nejdříve alespoň zčásti odstranit. To se obvykle provádí stlačením pěny, kterým se vytlačí v ní zbylá kapalina a/nebo vymýváním pěny vodou a vymývacími vodnými roztoky. Obvykle se používá několik vymývacích kroků, například se mohou použít 2 až 4 vymývací cykly. S výhodou se voda používaná pro toto vymývání zahřívá alespoň na teplotu blízkou T_g polymeru, aby při vymývání byl materiál pružný, aby vymývání probíhalo snadno a předešlo se poškození pěny. Vymývací voda může obsahovat asi 1 % hydrogenuhličitanu sodného, kterým se případně přítomná malá množství zbývajícího chloridu vápenatého přeměňují na nehygroskopický uhličitan vápenatý, čímž se dosáhne, že získaná pěna je v výrazně nehygroskopická.

4. Odvodňování pěny

Po vymytí je pěna HIPE obvykle odvodňována. Odvodnění je možno dosáhnout stlačením pěny, kterým je vytlačena v ní obsažená voda, zahkříváním pěny obsahující vodu na 60 až 200 °C, působením mikrovlnného záření, odvodňováním za sníženého tlaku, nebo kombinací uvedených technik. Pěny HIPE jsou obvykle odvodňovány jejich stlačením na přibližně 1/3 jejich původního objemu nebo na objem menší. S výhodou jsou pěny HIPE odvodňovány jejich stlačením na přibližně 20 % jejich původního objemu nebo na objem menší. Stupeň stlačení, přípustný pro určitou pěnu, závisí na hustotě této pěny v expandovaném stavu a na vztahu jejího T_g k teplotě, při které je prováděno odvodňování stlačením. Odvodňování se obecně provádí tak dlouho, dokud vlastnosti pěny HIPE neumožňují její použití a dokud není dosaženo takového odvodnění, jaké příslušný způsob odvodňování umožňuje. Často obsahují pěny odvodněné stlačováním nejmenší množství vody dosažitelné tímto způsobem, které je 1 až 15 hmot. %, s výhodou 5 až 10 hmot. %, vztaženo k hmotnosti suché pěny.

III. Použití polymerních pěn

A. Obecně

Polymerní pěny podle tohoto vynálezu nacházejí široké použití jako izolační materiály. Tyto pěny mohou být použity rovněž jako akustické a mechanické izolátory.

Tyto polymerní pěny mohou být získávány ve formě poměrně tenkých a pružných souvislých listů, které mohou být svinovány do rolí. Pěny podle tohoto vynálezu mohou být rovněž připevňovány nebo vrstveny na podložky, čímž je možno dosáhnout zlepšení tuhosti, pevnosti a tepelně-izolačních vlastností. Tak může být například plát z pěny převrstven z jedné nebo obou stran tenkou reflexní folií, která snižuje přestup tepla radiací přes tento systém.

B. Použití pro izolaci

Polymerní pěny podle tohoto vynálezu jsou velmi vhodné pro řadu použití včetně použití v přístrojích pro domácnost (ledničky, trouby, sporáky, opékače topinek, mrazničky), v dopravních prostředcích (automobily, železniční vagóny, letadla, čluny), ve stavebnictví (izolace stěn a střech) a jinde. Při preferovaném provedení je používán souvislý list zmíněné pěny, stlačený na alespoň jednu třetinu jeho původní tloušťky, který je skladován, dopravován a používán svinutý do rolí a který po použití buď během určité doby, nebo působením zvýšené teploty, expanduje na svoje původní rozměry a získá tím rovněž své původní tepelně-izolační vlastnosti.

Polymerní pěny podle tohoto vynálezu mohou být rovněž používány pro akustické a mechanické izolace. Jedná se o nejrozumnější použití tohoto druhu. Pěny jsou obecně velmi vhodné pro tyto účely. Zvláště příznivě se při těchto aplikacích projevuje možnost přesného nastavení T_g , hustoty, velikosti dutinek a pevnosti pěn podle tohoto vynálezu a skutečnost, že mohou být dodávány ve stlačené formě, schopné expandovat na původní tloušťku. Obecné informace o použití pěn pro tyto účely je možno nalézt v dříve citované příručce "Polyurethane Handbook".

C. Jiná použití

Pěny podle tohoto vynálezu mohou být rovněž použity jako izolátory proti akustickým a mechanickým vlivům. Je-li uvažováno o jejich použití jako izolátorů proti přenosu akustických a/nebo mechanických vibrací, mohou být tyto pěny zvláště vhodné, protože mohou být pro určité použití optimálně nastaveny jak T_g , tak šířka přechodu. Obecně platí, že je vhodné, aby T_g pěny byla volena v souladu s teplotou a se střední hodnotou frekvence akustických nebo mechanických vibrací, které mají být tlumeny. Pěny podle tohoto vynálezu je možno snadno odpovídajícím způsobem "naladit". Je-li například třeba tlumit při 25 °C nepřerušovaný zvuk o frekvenci 1000 Hz, je třeba, aby T_g pěny

měřené při 1000 Hz bylo 25 °C. Pokud vznikají zvuk nebo vibrace kombinací kmitů o různých frekvencích (což je obvyklý případ), nebo pokud je třeba, aby tlumení bylo prováděno v širším teplotním intervalu, je vhodné aby teplotní oblast, ve které dochází u pěny k přechodu ze skelného do kaučukovitého stavu, byla co nejširší. Pěna může být případně dodatečně modifikována jiným polymerním materiálem, takže vznikne makroskopická interpenetrační síť, ve které oba polymery přispívají ke tlumení zvuku nebo vibrací v různých oblastech teplot a frekvencí. Bližší popis obecného použití pěn jako akustických a mechanických izolátorů je možno nalézt v příručce J. Brandup, E.H. Immergut: Polymer Handbook, 2. vydání, Wiley-Interscience, New York, NY, 1975, str. 240 až 242, 210 až 216 a 286 až 325.

IV. Zkušební metody

A. Dynamická mechanická analýza (DMA)

DMA je metodou, která je používána pro stanovení T_g polymerů včetně polymerních pěn. Ze vzorku polymeru se nařezou plátky o tloušťce 3 až 5 mm, které se třikrát až čtyřikrát vymyjí destilovanou vodou, přičemž se po každém vymytí voda vypudí průchodem materiálu mezi válci. Vymyté bločky pěny se ponechají sušit na vzduchu a vyříznou se z nich válečky o průměru 25 cm. Tyto válečky se použijí pro měření pomocí přístroje pro dynamickou mechanickou analýzu Rheometrics RSA-II ve stlačeném stavu mezi dvěma destičkami o průměru 25 mm při těchto podmínkách měření:

- * postupné snižování teploty po 2,5 °C v teplotním intervalu 85 °C až -40 °C,
- * vyrovnávací intervaly při změnách teploty 125 až 160 s,
- * dynamické napětí 0,1 až 1,0 % (běžně 0,7 %),
- * frekvence 1,0 r/s,
- * mod dynamického namáhání při počáteční statické zátěži 5 g

Teplota skelného přechodu byla odečtena při maximu závislosti ztrátového úhlu na teplotě.

B. Expanzní faktor

Expanzní faktor může být stanoven na základě měření tloušťky vzorku pěny ve stlačeném a expandovaném stavu. Poměr tloušťky v expandovaném stavu k počáteční tloušťce ve stavu stlačeném je expanzní faktor.

Vzorek pěny ve stlačeném stavu se položí na žulovou destičku a přiloží se na něj destička mikrometru. Mikrometr je nastaven tak, aby vyvíjel na vzorek tlak 0,55 kPa. Je možno použít jakéhokoli mikrometru s kruhovou kontaktní destičkou o ploše alespoň 6,5 cm², umožňující měření s přesností 0,025 mm. Příklady takových mikrometrů jsou mikrometr Ames, typ 482 (Ames Co., Waltham MA) nebo mikrometr Ono-Sokki, typ EG-225 (Ono-Sokki Co., Japan). Změří se počáteční tloušťka (X_0).

Vzorek s mikrometrem se poté vloží do sušárny, ve které je nastavena teplota na hodnotu $T_g + 20$ °C. Po 60 min. se odečte tloušťka v expandovaném stavu.

Expanzní faktor (EF) se vypočte ze vzorce $EF = X_1/X_0$. Je možno rovněž stanovit expanzní faktor u vzorku, který byl ponechán při teplotě $T = T_g + 20$ °C po dobu jednoho dne a tak se přesvědčit, zda bylo dosaženo úplné zpětné expanze. Obvykle se postupuje tak, že měření tloušťky při vyšší teplotě se provádí tak dlouho, dokud se zpětná expanze nezastaví.

C. Stabilita ve stlačeném stavu

Pěny podle tohoto vynálezu zůstávají při nepatrném zatížení jejich povrchu po dostatečnou dobu ve stlačeném stavu. Tato stabilita ve stlačeném stavu je měřena způsobem, který je popsán dále. Vzorek pěny (válcovitý, s kruhovými dotykovými ploškami vhodnými svou velikostí pro měření za pomoci mikrometru popsané dále) ve stlačeném stavu (t.j. o tloušťce, která je 33 % jenom původní tloušťky) se umístí na žulovou podložku a přiloží se na něj destička mikrometru. Mikrometr je nastaven tak, aby vyvíjel na vzorek tlak 0,55 kPa. Je možno použít jakéhokoli mikrometru s kruhovou kontaktní destičkou o ploše alespoň 6,5 cm², umožňujícího měření s přesností 0,025 mm. Příklady takových

mikrometrů jsou mikrometr Ames, typ 482 (Ames Co., Waltham MA) nebo mikrometr Ono-Sokki, typ EG-225 (Ono-Sokki Co., Japan). Změří se počáteční tloušťka (X_0). Vzorek s mikrometrem se poté ponechá při teplotě 22 °C po dobu 21 dní. Změří se konečná tloušťka X_1 . Vypočte se koeficient vzrůstu tloušťky GF (Growth Factor). Tento koeficient nemá být vyšší než 1,5 (50 % samovolná zpětná expanze).

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady ilustrují způsob přípravy stlačených pěn HIPE podle tohoto vynálezu.

Příklad 1

Příprava pěny z emulze typu HIPE

A) Příprava emulze typu HIPE

Bezvodý chlorid vápenatý (36,32 kg) a peroxysíran draselný (189 g) se rozpustí v 378 litrech vody. Takto se připraví vodní fáze používaná pro kontinuální přípravu emulze typu HIPE.

Do směsi monomerů složené ze styrenu (2400 g), technického divinylbenzenu 55 % (1200 g, Aldrich Chemicals), a 2-ethylhexylakrylátu (2400 g) se přidá Span 40TM (480 g, ICI Americas) a Tinuvin 765 (30 g, Ciba Geigy Corp.) [bis-(1,2,2,5,5-pentamethylpiperidiny)sebakát]. Po promíchání se roztok ponechá stát přes noc. Vrchní vrstva se odtáhne a použije se při přípravě emulzí typu HIPE jako emulgátor. (Asi 20 g lepkavého zbytku se dále nepoužije.)

Olejová fáze (25 °C) a vodní fáze (42 až 44 °C) se odděleně přivádějí do dynamické mísicí aparatury. Intenzivní promíchání obou fází v této aparatuře se dosahuje pomocí turbínového kolíkového míchadla. Při tomto objemu vstupních látek se turbínové kolíkové míchadlo skládá z hřídele o délce 21,6 cm

a průměru 1,9 cm. Na této hřídeli jsou připevněny čtyři řady kolíků, 2 řady po 17 kolících, 2 řady po 16 kolících. Tyto kolíky mají průměr 0,5 cm a vyčnívají z povrchu hřídele v délce 1,6 cm. Turbinové míchadlo je umístěno ve válcovitém pouzdru, které s ním tvoří dynamickou mísicí aparaturu. Vzdálenost konců kolíků od stěny válcovitého pouzdra je 0,8 mm.

Za dynamickou mísicí aparaturou je umístěno statické míchadlo, kterým je vytvářen zpětný tlak v dynamické mísicí aparatuře a která slouží k usnadnění konečné tvorby emulze. Toto statické míchadlo je 35,6 cm dlouhé a jeho vnější průměr je 1,3 cm. Jedná se o míchadlo vyráběné firmou TAH Industries, typ 070-821 zkrácené o 6,1 cm.

Kombinovaná mísicí aparatura se naplní olejovou a vodní fází v poměru 3 díly vodní fáze na 1 díl olejové fáze. Aparatura je během plnění odvzdušňována, aby bylo umožněno její úplné naplnění. Plnění aparatury olejovou fází se provádí rychlostí 1,89 g/s, plnění vodní fází rychlostí 5,68 cm³/s.

Po naplnění aparatury se zahájí míchání dynamickou mísicí aparaturou rychlostí 1800 ot/min. Během asi 2 minut se postupně zvyšuje rychlost přítoku vodní fáze až na 45,4 cm³/s a snižuje se rychlost přítoku olejové fáze až na 0,82 g/s. Zpětný tlak vyvíjený dynamickým a statickým míchadlem je v tomto okamžiku 92 kPa. Rychlost turbinového míchadla se potom během 120 s postupně sníží na 1200 ot/min. Zpětný tlak klesne na 37 kPa. V tomto okamžiku se rychlost turbinového míchadla rychle zvýší na 1800 ot./min. Zpětný tlak vzroste na 44 kPa a dále se nemění. Takto připravovaná emulze typu HIPE má poměr voda/olej 55:1.

B) Polymerizace/vytvrzování emulze typu HIPE

Emulze typu HIPE přiváděná ze statického míchadla je uváděna do kruhové polypropylenové otevřené nádoby o průměru 43 cm a výšce 10 cm, ve které je umístěna koncentrická vložka z plastu Celcon. Průměr dna této vložky je 12,7 cm a průměr horní části této vložky je 17,14 cm. Z emulze typu HIPE, obsažené v nádobě, se jejím zahříváním na teplotu 65 °C po dobu 18 hodin získá polymerní pěna HIPE.

C) Promývání a odvodnění pěny

Pěna HIPE se po vytvrzení vyjme z polymeračních nádob. V této pěně je obsažen zbytek vodní fáze (obsahující rozpuštěné emulgátory, elektrolyt, zbytky iniciátoru a iniciátor), jehož hmotnost je padesátinásobkem (50X) až šedesátinásobkem (60X) hmotnosti zpolymerovaných monomerů. Pěna se rozřeže pomocí ostré pily na listy o tloušťce 0,5 cm. Tyto listy se potom stlačují v mezeře mezi dvěma perforovanými válci, které jsou evakuovány a na kterých probíhá odsávání vody do té míry, že obsah zbytkové vodní fáze v pěně poklesne na asi šestinásobek (6X) hmotnosti zpolymerovaných monomerů. Poté jsou listy znovu nasyceny vodou o teplotě 60 °C a procházejí štěrbinami mezi třemi evakuovanými perforovanými válci, čímž se obsah vody v pěně sníží asi na 4X. Obsah chloridu vápenatého v pěně je nižší než 1 %.

Pěna HIPE zůstává po průchodu poslední štěrbinou stlačena na tloušťku přibližně 0,048 cm. Potom se pěna suší na vzduchu po dobu 16 hodin. Tím se sníží obsah vody na 0 až 4 hmot. % polymerního materiálu. Hustota pěny ve stlačeném stavu je přibližně 0,14 g/cm³. Po expandování v ethanolu je hustota pěny v suchém stavu přibližně 0,018 g/cm³ a její T_g je 50 °C.

Příklady 2 až 10

V podstatě stejným způsobem, který byl popsán v příkladu 1, pouze za použití jiného poměru monomerů, byly připraveny další pěny. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 1

Tabulka 1

Složení pěn a jejich T_g

příklad č.	monomery (%)			T_g (°C) *
	STY	DVB	EHA	
2	40	22	38	52
3	34	22	44	44
4	32	24	44	50
5	31	22	47	38
6	29	24	47	41
7	25	22	53	32
8	38	22	40	54
9	36	22	42	49
10	28	22	50	30

STY = styren, Aldrich Chemical Co.

DVB = divinylbenzen, použit technický produkt Dow Chemical Corp., obsahující 55 % látky a 45 % ethylbenzenu

EHA = 2-ethylhexylakrylát, Aldrich Chemical Corp.

* stanoveno pomocí dynamické mechanické analýzy při 1,0 r/s

Příklady 11 až 15

V podstatě stejným způsobem, který byl popsán v příkladu 1, byly připraveny další pěny. Jejich izolační vlastnosti byly měřeny metodou popsanou v ASTM C177-85. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 2

Tabulka 2

Izolační vlastnosti pěn

příklad č.	hustota (g.cm ⁻³)	monomery (%)			T _g (°C)*	tepelná vodivost** (mW.m ⁻¹ .K ⁻¹)
		STY	DVB	EHA		
11	0,011	20	40 ^a	40	60	38
12	0,012	20	40	40	60	34
13	0,008	0	40 ^b	60	18	37
14 ^c	0,015	0	33	55	23	34
15 ^c	0,012	0	33	55	23	35

* měřeno pomocí DMA

** vypočteno na základě měření podle ASTM C177-895

a použit DVB o čistotě 55 %

b použit DVB o čistotě 50 %

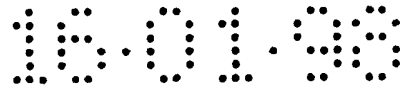
c použito 12 % 1,6-hexandioldiakrylátu

Uvedené výsledky ukazují vynikající tepelně-izolační vlastnosti pěn podle tohoto vynálezu.

Příklad 16

Z pěny HIPE připravené postupem podle příkladu 13 byl vyroben souvislý pás o šířce 30,5 cm a tloušťce 7,6 cm. Tato pěna byla odvodněna postupným průchodem štěrbinami o šířkách 5,1, 2,54, 1,27 a 0,76 cm mezi odvodňovacími válci, vymyta roztokem hydrogenuhličitanu sodného o koncentraci 1 % a znovu odvodněna postupným průchodem štěrbinami o šířkách 5,1, 2,54, 1,27 a 0,76 cm mezi odvodňovacími válci. Na tímto způsobem získaný souvislý tenký pás pěny byla potom převrstvena hliníková folie o tloušťce 0,025 cm, získaná vrstvená struktura byla stlačena průchodem štěrbinou o šířce 0,51 cm a ihned poté svinuta do role o průměru 76 cm. Vzhledem ke svému nízkému expanznímu tlaku zůstala tloušťka této sbalené vrstvené struktury 1,3 cm. Role byla poté zabalena do smršťovací plastikové folie. V tomto stavu zůstala pěna beze změny rozměrů během skladování, transportu, prodeje a použití. Použití této folie spočívá v jejím rozvinutí

a vložení její odříznuté části mezi dvě stropnice v podkroví obytného domu. V tomto okamžiku byla tloušťka produktu ještě stále přibližně 1,3 cm. Během poměrně krátké doby pěna, na kterou nyní nepůsobily žádné stlačující síly zpětně expandovala na její původní tloušťku 7,6 cm a hustotu 0.008 g/cm^3 . Tato pěna je výborným izolačním materiálem, se kterým je možno pohodlně manipulovat od jeho výroby až po jeho konečné použití.



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Stlačitelný polymerní pěnový materiál vhodný pro izolační účely, který má tyto vlastnosti:

- a) jeho specifický povrch je alespoň $0,01 \text{ m}^2/\text{cm}^3$,
- b) jeho hustota v expandovaném stavu je nižší než $0,05 \text{ g}/\text{cm}^3$,
- c) poměr jeho tloušťek v expandovaném a stlačeném stavu je alespoň 3:1,

příčemž zpětná expanze tohoto pěnového materiálu, stlačeného na 33 % jeho původní tloušťky a ponechaného po dobu 21 dní za teploty $22 \text{ }^\circ\text{C}$ bez působení tlaku na jeho povrch, není vyšší než 50 %.

2. Stlačitelný polymerní pěnový materiál vhodný pro izolační účely, který má tyto vlastnosti:

- a) jeho specifický povrch je alespoň $0,01 \text{ m}^2/\text{cm}^3$
- b) jeho hustota v expandovaném stavu je $0,05 \text{ g}/\text{cm}^3$ až $0,006 \text{ g}/\text{cm}^3$,
- c) poměr jeho tloušťek v expandovaném a stlačeném stavu je alespoň 3:1,
- d) má teplotu skelného přechodu (T_g) v rozmezí 30 až $90 \text{ }^\circ\text{C}$,
- e) průměrná velikost jeho dutin je 5 až $80 \text{ }\mu\text{m}$,

příčemž zpětná expanze tohoto pěnového materiálu, stlačeného na 33 % jeho původní tloušťky a ponechaného po dobu 21 dní za teploty $22 \text{ }^\circ\text{C}$ bez působení tlaku na jeho povrch, není vyšší než 50 %.

3. Stlačitelný polymerní pěnový materiál podle nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že při jeho zahřátí na T_g nebo na teplotu vyšší, zpětně expanduje během jednoho dne nebo během doby kratší než jeden den na 90 % své původní tloušťky.

4. Stlačitelný polymerní pěnový materiál podle nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tento materiál má v suchém a expandovaném stavu hustotu 0,03 až $0,015 \text{ g}/\text{cm}^3$.

5. Stlačitelný polymerní pěnový materiál podle nároku 1, vyznačující se tím, že průměrná velikost dutin v tomto materiálu je nižší než 100 μm .

6. Stlačitelný polymerní pěnový materiál podle nároků 1 nebo 2, vyznačující se tím, že průměrná velikost dutin v tomto materiálu je 10 až 50 μm , s výhodou 15 až 35 μm .

7. Stlačitelný polymerní pěnový materiál podle nároku 1, vyznačující se tím, že jeho T_g je v teplotním intervalu 30 až 90 $^{\circ}\text{C}$.

8. Stlačitelný polymerní pěnový materiál podle nároku 1, vyznačující se tím, že je připravován polymerací emulze oleje ve vodě, která má

1) olejovou fázi obsahující:

a) 80 až 98 hmot. % monomerní složky schopné vytvářet polymer s T_g v rozmezí teplotním rozmezí 30 až 90 $^{\circ}\text{C}$, přičemž tato monomerní složka je tvořena:

i) 20 až 45 hmot. % monofunkčního monomeru který je v podstatě nerozpustný ve vodě, a ze kterého vzniká polymer s T_g 35 $^{\circ}\text{C}$ a nižším,

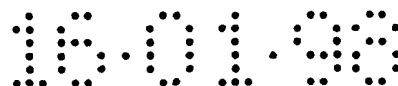
ii) 20 až 50 hmot. % monofunkčního komonomeru v podstatě nerozpustného ve vodě, schopného způsobovat houževnatost srovnatelnou s houževnatostí poskytovanou styrenem,

iii) 2 až 50 hmot. % prvního v podstatě ve vodě nerozpustného polyfunkčního síťovadla, zvoleného ze skupiny tvořené divinylbenzenem a jeho analogy, a

iv) 0 až 15 hmot. % druhého v podstatě ve vodě nerozpustného polyfunkčního síťovadla, zvoleného ze skupiny tvořené diakryláty diolů a jejich analogy, a

b) 2 až 20 hmot. % emulgační složky, rozpustné v olejové fázi a schopné vytvářet stabilní emulzi vody v oleji;

2) vodní fázi obsahující 0 až 20 hmot. % vodorozpustného



elektrolytu, a

- 3) poměr objemu ke hmotnosti vodní fáze k olejové fázi v rozmezí 20:1 až 250:1

9. Způsob výroby stlačitelného polymerního pěnového materiálu použitelného pro izolační účely, sestávající z:

A) přípravy emulze vody v oleji, která má

1) olejovou fázi obsahující:

a) 80 až 98 hmot. % monomerní složky schopné vytvářet polymer s T_g v rozmezí teplot 30 až 90 °C, přičemž tato monomerní složka je tvořena:

i) 20 až 45 hmot. % monofunkčního monomeru který je v podstatě nerozpustný ve vodě, a ze kterého vzniká polymer s T_g 35 °C a nižším,

ii) 20 až 50 hmot. % monofunkčního komonomeru v podstatě nerozpustného ve vodě, schopného způsobovat houževnatost srovnatelnou s houževnatostí poskytovanou styrenem,

iii) 2 až 50 hmot. % prvního v podstatě ve vodě nerozpustného polyfunkčního síťovadla, zvoleného ze skupiny tvořené divinylbenzenem a jeho analogy, a

iv) 0 až 15 hmot. % druhého v podstatě ve vodě nerozpustného polyfunkčního síťovadla, zvoleného ze skupiny tvořené diakryláty diolů a jejich analogy, a

b) 2 až 20 hmot. % emulgační složky, rozpustné v olejové fázi a schopné vytvářet stabilní emulzi vody v oleji;

2) vodní fázi obsahující 0 až 20 hmot. % vodorozpustného elektrolytu, a

3) poměr objemu ke hmotnosti vodní fáze k olejové fázi v rozmezí 20:1 až 250:1

B) polymerace monomerní složky olejové fáze zmíněné emulze vody v oleji za vzniku tohoto polymerního pěnového materiálu.

10. Izolační materiál, kterým je polymerní pěnový materiál podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8, převrstvený na podložku.