



HU000034340T2

(19) **HU****MAGYARORSZÁG****Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala**(11) Lajstromszám: **E 034 340**(13) **T2**

EURÓPAI SZABADALOM SZÖVEGÉNEK FORDÍTÁSA

(21) Magyar ügyszám: **E 10 782373**(22) A bejelentés napja: **2010. 10. 06.**(51) Int. Cl.: **C08J 9/00** (2006.01)

(96) Az európai bejelentés bejelentési száma:

EP 20100782373

(86) A nemzetközi (PCT) bejelentési szám:

PCT/IB 10/002547

(97) Az európai bejelentés közzétételi adatai:

EP 2486085 A1 **2011. 04. 14.**

(87) A nemzetközi közzétételi szám:

WO 11042800

(97) Az európai szabadalom megadásának meghirdetési adatai:

EP 2486085 B1 **2017. 02. 22.**

(30) Elsőbbségi adatok:

MI20091715 **2009. 10. 07.** **IT**

(73) Jogosult(ak):

**versalis S.p.A., 20097 San Donato Milanese
(MI) (IT)**

(72) Feltaláló(k):

**FELISARI, Riccardo, I-46030 San Giorgio Di Mantova
(MN) (IT)****VALENTINO, Olga, I-46100 Mantova (IT)****CASALINI, Alessandro, I-46100 Mantova (IT)**

(74) Képviselő:

SBGK Szabadalmi Ügyvivői Iroda, Budapest(54) **Expandálható, hőre lágyuló nanokompozit polimer készítmények, javított hőszigetelő kapacitással**

Az európai szabadalom ellen, megadásának az Európai Szabadalmi Közlönyben való meghirdetésétől számított kilenc hónapon belül, felszólalást lehet benyújtani az Európai Szabadalmi Hivatalnál. (Európai Szabadalmi Egyezmény 99. cikk(1))

A fordítást a szabadalmas az 1995. évi XXXIII. törvény 84/H. §-a szerint nyújtotta be. A fordítás tartalmi helyességét a Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala nem vizsgálta.



Expandálható, hőre lágyuló nanokompozit polimer készítmények, javított hőszigetelő kapacitással

A TALÁL MÁNY TERÜLETE

[0001] A találmány tárgyát nano-méretű grafén lemezekkel töltött, expandálható, hőre lágyuló polimereken alapuló nanokompozit készítmények - amelyek alkalmasak javított hőszigetelő kapacitású expandált termékek készítésére - valamint előállítási eljárásuk, és a belőlük kapott expandált tárgyak képezik.

[0002] Pontosabban, a találmány tárgyát expandálható, hőre lágyuló vinilaromás polimereken alapuló granulátumok/gyöngyök képezik, például a sztírol expandálható polimerei, nano-méretű grafén lemezekkel töltve, amelyek a habosítás után csökkent hővezető-képességgel rendelkeznek, még kis, például 20 g/liter-nél kisebb sűrűség esetében is, és az ebből kapott expandált termékek is, például a szóban forgó vinilaromás készítményekből kiindulva kapott extrudált, expandált lemezek. A találmány, amint azt az alábbiakban ismertetjük, alkalmazható expandálható hőre lágyuló vinil polimerekre is, például polietilénre, amint azt szintén bemutatjuk és igényeljük.

A TALÁL MÁNY HÁTTERE

[0003] Az expandálható, hőre lágyuló polimerek és ezek között különösen az expandálható polisztirol (EPS), olyan termékek, amelyek hosszú ideje ismertek és használatosak expandált tárgyak előállítására, amelyek különböző alkalmazási területekre adaptálhatók, amelyek közül az egyik legfontosabb a hőszigetelés.

[0004] Ezeket az expandált termékeket úgy állítják elő, hogy először egy zárt térben duzzasztják a polimer granulátumokat, impregnálják egy expandálható folyadékkal, például egy alifás szénhidrogénnel, úgymint pentánnal vagy hexánnal, majd megformázzák/szinterezik a duzzadt részecskéket, egy öntőmintába töltve, egyszerre alkalmazva nyomást és hőmérsékletet. A részecskék duzzadását, csakúgy, mint a szinterezésüket, általában gőzzel, vagy más gázzal hajtják végre, olyan hőmérsékleten tartva, ami valamivel magasabb a polimer üvegesedési átmeneti hőmérsékleténél (T_g).

[0005] Az expandált polisztirolnak például egy adott alkalmazási területe az építőiparban a hőszigetelés, ahol általában lapos lemezek formájában használják. Normális körülmények között az expandált polisztirol körülbelül 30 g/l sűrűségű lapos lemezeit alkalmazzák, mivel a polimer hővezető-képessége ezeknél az értékeknél minimális. Nem előnyös, ha ez alá a határ alá mennek, még ha ez technikailag lehetséges is, mivel a lemez hővezető-képességének drasztikus növekedését okozza, amit a vastagságának a növelésével kell ellensúlyozni. Ennek a hátránynak az elkerülése érdekében olyan javaslatokat tettek, hogy a polimert atermán anyagokkal, például grafittal, korommal

vagy alumíniummal töltsek meg. Tény, hogy az atermán anyagok képesek kölcsönhatásba lépni a radioaktív sugarakkal (infravörös sugárzás), csökkentik ennek áteresztését, ezzel növelik az ezeket tartalmazó expandált anyagok hőszigetelését.

[0006] A hőszigetelés legjobb teljesítményei lehetővé teszik az expandált tárgy sűrűségének vagy vastagságának szignifikáns csökkentését, anélkül hogy csökkenne a teljes hőellenállás értéke.

[0007] Például a 620,246 számú európai szabadalmi leírásban ismertetnek egy eljárást egy atermán anyagot, például kormot tartalmazó expandálható polisztirol granulátumainak előállítására, ahol az atermán anyag vagy a felületen van elosztatva, vagy magába a részecskébe van beépítve.

[0008] A korom töltőanyagként vagy pigmentként, vagy gócképzőként való használata már régóta ismert (lásd például: Chem. Abstr., 1987, „Carbon Black Containing Polystyrene Beads”).

[0009] A különböző típusú kormok közül a legfontosabb az olaj égetésével kapott korom („petróleum korom”), a gáz égetésével kapott korom, az acetilénből kapott korom, a lámpakorom, a csatorna korom, a termális korom és az elektromosan vezető korom. A WO 1997/45477 számú nemzetközi szabadalmi leírásban ismertetnek expandálható polisztirol alapú készítményeket, amelyek sztírol polimert, 0,05-25% lámpakorom típusú kormot, és 0,6-5% brómozott adalékanyagot tartalmaznak, ami a terméket tűzállóvá teszi.

[0010] A gyártási eljárástól függően, ezeknek a koromszemcséknek az átmérője körülbelül 10 nm és 1000 nm között változik, és nagyon különböző a fajlagos felületük (10 és 2000 m²/g között). Ezek a különbségek különböző infravörös-sugár blokkolási kapacitáshoz vezetnek. A WO 2006/61571 számú nemzetközi szabadalmi leírásban ismertetnek sztírol polimerből álló expandálható polisztirol alapú készítményeket, amelyeknek az átlagos molekulásúlya 150.000 és 450.000 között van, az expandáló szer mennyisége 2-20 tömegszázalék között van, és 0,05% - kevesebb, mint 1% kormot tartalmaznak, a fajlagos felület 550-1600 m²/g között változik.

[0011] Ismert, hogy a grafit is hatékonyan használható fekete testként (amint azt például a JP 63-183941 számú japán szabadalmi leírásban, és a WO 04/022636, WO 96/34039 számú nemzetközi szabadalmi leírásokban ismertetik). Ennek az alkalmazása az infravörös sugárzást gyengítő szerként a polimer habokban azonban új dolog. A JP 63-183941 számú japán szabadalmi bejelentésben az elsők között javasolják néhány adalékanyag használatát, amelyek aktívan blokkolják a 6-14 mikron közötti hullámhosszúságú infravörös sugarakat, és ezzel hőszigetelő hőre lágyuló gyantákat lehet előállítani, amelyek képesek folyamatosan fenntartani egy alacsony hővezető-képességet. Az összes adalékanyag közül a grafitot részesítik előnyben.

[0012] A DE 9305431U számú német szabadalmi leírásban ismertetnek egy eljárást expandált formázott termékek előállítására, amelyeknek a sűrűsége kisebb, mint 20 kg/m³, és alacsony a

hővezető-képességük. Ezt az eredményt egy átermán anyagnak, azaz például grafitnak, valamint koromnak a merev polisztirol habba történő bevitelével érték el.

[0013] A WO 98/51735 számú nemzetközi szabadalmi bejelentés ismertet expandálható polisztirol részecskéket, amelyek 0,05-25 tömegszázalék szintetikus vagy természetes grafit részecskéket tartalmaznak, homológ módon elosztatva a polisztirol mátrixban. A grafit átlagos átmérője előnyösen 1-50 μm között van, látszólagos sűrűsége 100 és 500 g/l között változik, és fajlagos felülete 5-20 m^2/g .

[0014] Az US 2006/0148916 számú Amerikai Egyesült Államok-béli szabadalmi leírás merev expandált polimer táblákat ismertet, amelyek többrétegű nano-grafit részecskéket tartalmaznak. A Verdejo R; Barroso-Bujans F; Rodriguez-Perez M A; De Saja J A; Lopez-Manchado M A: „Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites”, JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, 18. kötet, 2008. március 19., 2221-2226. oldal, XP002577551 publikációban funkcionizált grafén részecskékkal töltött szilikon hab nanokompozitokat ismertetnek, ahol a grafén nanolemezek és a polimer között egy előnyös kölcsönhatást figyeltek meg.

A TALÁLTMÁNY LEÍRÁSA

[0015] Felismertük, hogy elő lehet állítani egy expandálható vinil vagy vinilaromás polimereken alapuló készítményt, amely fokozott hőszigetelő tulajdonságokkal rendelkezik, nano-méretű grafén lemezeket használva átermán anyagként.

[0016] Úgy találtuk, hogy az említett expandálható készítményekből kapott habok, ugyanolyan sűrűség mellett jobb hőszigetelő tulajdonsággal rendelkeznek, ha a szóban forgó nano-méretű lemezeket nem tartalmazó polimer habokhoz hasonlítják őket. A hőszigetelési kapacitás meglepő módon általában jobb, mint azoké a haboké, amelyeket más átermán anyagok, azaz például kőszén, grafit és alumínium pelyhek használatával kapnak. Ez még meglepőbb, ha figyelembe vesszük, hogy a nano-méretű grafén lemezek a kompakt polimereken magas hővezető-képességet biztosítanak (lásd például Wang és mtsai: "Thermal Expansion of Graphene Composites", Macromolecules), ezért ez egy szakterületen jártas szakembert arra ösztönöznè, hogy alkalmatlannak ítélje meg ezeket például az EPS hőszigetelő tulajdonságainak javítására.

[0017] Azt is felismertük, hogy ezeknél az innovatív nanokompozit haboknál lehetséges égésgátló jellemzőket biztosítani a hagyományos égésgátló adalékanyagok, azaz halogén-származékok csökkent koncentrációja mellett.

[0018] A nano-méretű grafén lemezek újabban nagy érdeklődést keltettek a tudományban, mivel kiderült, hogy hatékonyabb és gazdaságosabb alternatívái a szén nanocsöveknek.

[0019] A szén nanocsövek (CNT) grafit alapú nano-anyagok, amelyeket a nagy oldalarány miatt, valamint a kivételes elektromos, mechanikai és más tulajdonságok miatt széles körben használnak a polimer nanokészítmények területén.

[0020] A WO 2008/091308 számú nemzetközi szabadalmi leírás például ismertet vezetőképes, hőre lágyuló polimer habokat MWNT (többsfalú nanocső) alapon, amit 0,05-1 tömegszázalék koncentrációban alkalmaznak.

[0021] A WO 2006/114495 számú nemzetközi szabadalmi leírás polimer habokat ismertet (hőre lágyuló és hőre keményedő), ahol a cellák mérete $< 150 \mu\text{m}$, 60 tömegszázaléknál kisebb koncentrációjú nanocsövekre alapozva. Ezeket a habokat az élelmiszer-csomagolásban, hőszigetelésben, membránokban, stb. alkalmazzák.

[0022] A WO 03/085681 számú nemzetközi szabadalmi leírás tárgyát polimer habok képezik, szén nanocsövekkel töltve, amelyeknek a volumetrikus ellenállása 10^{-3} Ohm-cm és 10^8 Ohm-cm között változik.

[0023] A CNT-ket általában két fő csoportra osztják: egyfalú nanocsövek (SWNT) és többsfalú nanocsövek (MWNT). Egy ideális SWNT-t úgy lehet leírni, mint egy feltekert grafén lapot, amely csöves szerkezetet képez, a végeken két szemi-fullerénnel lezárva. Az SWNT-k átmérője általában 1-10 nm, és hosszuk a mikrométeres tartományban van, ahol az L/D arány > 1000 . A grafén lap feltekerésének irányától függően meg lehet különböztetni királis (helikális) és nem-királis szerkezeteket.

[0024] Az SWNT-k elektromos tulajdonságainak vizsgálata kimutatta, hogy az átmérővel és a kiralitással összefüggésben ezeknek lehet fémes és félvezető tulajdonságuk.

[0025] Az MWNT-k, amelyeket gyenge Van der Waals erők összekapcsolt koncentrikus grafén csövekként írnak le, általában az SWNT-khez hasonló elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek.

[0026] A nano-méretű grafén lemezek, amelyekre ez a találmány vonatkozik, eltérnek a szén nanocsövektől. Ezek a nano-méretű grafén lemezek egy vagy több grafén lemezből állnak. A grafén szénatomoknak egy kétdimenziós hexagonális hálója. A grafén lemezek lehetnek legalább részben, egymáshoz viszonyítva egymásra helyezettek, ily módon nano-méretű grafén lemezeket képezve.

[0027] Ezek a grafén lemezek esetleg funkcionálizálhatók, vagy kémiaiilag módosíthatók. Az ilyen funkcionilizációk vagy módosítások eltérő távolságot képesek biztosítani a síkok között, általában nagyobbakat, ahhoz viszonyítva, amit a tiszta grafén egymásra helyezésekor kapunk.

[0028] Pontosabban, a találmány szerinti nano-méretű grafén lemezek vastagsága (a grafén lemezhez viszonyítva ortogonálisan), nem nagyobb, mint 150 nm. A vastagság előnyösen kisebb, mint 50 nm, még előnyösebben a vastagság 0,3 és 5 nm között változik. A szóban forgó nano-méretű lemezeknek az átlagos méreteik (hosszúság, szélesség vagy átmérő) 10 mikrométernél nem nagyobbak, előnyösebben nem nagyobbak 1 mikrométernél, még előnyösebben 500 nm-nél nem

nagyobbak. A találmány szerinti nano-méretű grafén lemezek fajlagos felülete $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$. A fajlagos felület előnyösen $100\text{-}2600 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik, még előnyösebben a fajlagos felület $300\text{-}2600 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik.

[0029] A szakirodalomban közölték, hogy egyetlen grafén lemeznek rendkívül magas a Young modulusa (körülbelül 1.1 TPa) (Lee és mtsai: Science, 321, 385-388, 2008), és a félvezető elektromos tulajdonságai, nulla résekkel.

[0030] Pontosabban, egyetlen grafén lemezen végzett vizsgálatok (R.R. Nair és mtsai: „Universal Dynamic Conductivity and Quantized Visible Opacity of Suspended Graphene”, Science 320, 1308, 2008) kimutatták, hogy az utóbbi, annak ellenére, hogy vastagsága összemérhető egy atom méreteivel (körülbelül 0.3 nm), a beeső fénynek $2,3\%$ -át képes elnyelni, függetlenül a λ hullámhossztól. Ez egy egyedi elektromos struktúrára utal a grafénben: az elektronok relativisztikus fermionokként viselkednek (Dirac), tömeg nélkül, ezért a fénnel való kölcsönhatás független a kristályszerkezettől.

[0031] Az utóbbi években számos vizsgálatot végeztek azzal a céllal, hogy optimalizálják ezeknek az anyagoknak a szintézis-eljárásait. Az egyik első előállítási eljárásban a szóban forgó nano-méretű grafén lemezeket grafit-oxid (GO), mint prekursor használatával kapták. Három széles körben alkalmazott eljárás van a grafit oxidálására, lásd: Brodie B.C., Philos. Trans. R. Soc. London, 149, 249 (1859); Staudenmaier L., Ber. Dtsch. Chem. Ges, 31, 1481 (1898); Hummers W. et al, J. Am. Chem. Soc., 80, 1339 (1958), amelyek szerint az oxidáció savas körülmények között játszódik le (például kénsavban és salétromsavban), káliumsók jelenlétében. Az előállított grafit-oxidot ezután mosási műveleteknek vetik alá vizes oldatban, majd szűrik, végül vákuumban szárítják.

[0032] Az előzőekben említett módszerek közül az egyikkel előállított grafit-oxid egy grafit rétegekből álló anyag, ahol a grafit rétegeket a következők kötik össze:

- o kovalens kötésű oxigén-csoportok (azaz például epoxi-, hidroxil-csoportok, és kisebb mértékben karbonil- és karbonsav-csoportok)
- o nem kovalens kötésű víz (Stankovich és mtsai: Carbon, 45, 1558-1565 (2007)).

[0033] A grafit-oxidot Röntgen-diffrakcióval lehet jellemezni (XRD). A GO-ra jellemző XRD spektrum általában körülbelül $0,71 \text{ nm}$ síkok közötti távolságot mutat (WO 2008/045778), amely magasabb, mint a tiszta grafitra jellemző $0,34 \text{ nm}$ távolság.

[0034] A GO funkcionális csoportjai ezt az anyagot erősen hidrofíllé teszik, és ezért könnyen lehet repeszteni vizes oldatban. Pontosabban, a WO 2008/048295 számú nemzetközi szabadalmi leírásban hanghullámokat használnak, frekvenciájuk körülbelül 20 KHz , például grafit-oxid vízben történő repeszítésére, ami végül stabil kolloid szuszpenziókat eredményez.

[0035] A grafit-oxid általában egy elektromosan szigetelő, és optikailag nagyon vastag anyag, azonban az erősen hidrofíll természete inkompatibilisé teszi a leggyakrabban használt szerves polimerekkel.

[0036] Meglepő módon azt találtuk, hogy a grafit és/vagy a grafit anyag oxigén-csoportokkal is funkcionálizálható, nem-hagyományos fizikai kezelésekkkel. A jelen találmány szerint ilyen kezelés a hővel való oxidáció szabályozott atmoszférában.

[0037] Az első kezelés előírja, hogy az oxidatív hőkezelés oxigén jelenlétében történjen különböző koncentrációban, előnyösen az egészre vonatkoztatva 0,5-100 térfogatszázalék oxigéntartalom mellett, még előnyösebben az egészre vonatkoztatva 1-30 térfogatszázalék mellett. Nitrogén, vagy más inert gáz, azaz például hélium vagy argon használható az oxigén hígítására.

[0038] Még pontosabban az oxidációt egy kemencében hajtjuk végre (ami egy kvarc cső), amelyben elhelyezzük a grafitot, 5 óránál rövidebb időre, előnyösen 1-3 órára, és megfelelő hőmérsékleten, előnyösen 700 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten, még előnyösebben 350-600 °C-on.

[0039] Bizonyos mennyiségű vízgőzt is adhatunk az oxidáló atmoszférához. A vízgőz koncentrációja 0,5-50 térfogatszázalék között változhat, előnyösen 0,5-10 térfogatszázalék között, és még előnyösebben 0,5-5 térfogatszázalék között.

[0040] Meglepő módon azt találtuk, hogy a grafit és/vagy a grafit anyagok oxigén-csoportokkal is funkcionálizálhatók, ózonnal vagy egy ózontartalmú gázzal. Az ózon, amelyre a jelen találmány is hivatkozik, az alábbi eljárások közül az egyikkel állítható elő:

- egy oxigéntartalmú gázt használunk, amelyet egy elektromos kisülésen engedünk át (korona-hatás), amely két, egymástól egy dielektromos anyaggal elválasztott elektród között keletkezik, és az aktuális kisütési területből;
- körülbelül 185 nm hullámhosszú UV-lámpát használunk. Egy előzőekben ismertetett, oxigént tartalmazó gázt áramoltatunk a lámpa körül, és az ózon a lámpa által kibocsátott ultraibolya sugárzás hatására keletkezik;
- hideg plazmát használunk, amelyet dielektromos barrier kisülés hoz létre.

[0041] A gáz oxigéntartalma változhat. A nagyobb oxigéntartalom nagyobb ózon-kitermelést eredményez. Bizonyos esetekben a gáz lehet levegő, amely esetben az oxigéntartalom általában 20% körül van, vagy lehet tiszta oxigén. Vízgőz adható a gázáramláshoz az ozonizálás előtt vagy után.

[0042] A grafit anyag funkcionálizálása úgy érhető el, hogy az ózont tartalmazó gázt a grafit anyagra áramoltatjuk.

[0043] Az ózont tartalmazó gázt több mint 1 percig, előnyösen több mint 1 óra hosszat áramoltatjuk a grafit anyagon keresztül.

[0044] A gáz és/vagy a grafit anyag hőmérséklete -200 és + 600 °C, előnyösen -20 és + 200 °C között lehet.

[0045] Előnyösen az ózont tartalmazó gázzal együtt vízgőz-áramot (amely lehet telített vagy túlhevített) is betáplálhatunk.

[0046] A találmány szerint használt grafit lehet természetes vagy szintetikus, részecske-átmérője, amelyet úgy mérünk, mint a korom esetében, 0,5 és 50 μm , előnyösen 1 és 15 μm között változhat, fajlagos felülete 5-20 m^2/g . Ennek egyik példája a Kropfmuhl UF 2 terméke, amelynek részecske-átmérője 4,5 mikrométer.

[0047] A grafit anyag olyan, amelyet a IUPAC meghatároz (lásd „RECOMMENDED TERMINOLOGY FOR THE DESCRIPTION OF CARBON AS A SOLID”, a IUPAC Recommendations-ből, 1995).

[0048] A szakirodalomban számos, fizikai és kémiai módszert ajánlanak, amelyek, prekursorként grafit-oxidból kiindulva, lehetővé teszik nano-méretű grafén lemezek előállítását a polimer nanokompozitokban való potenciális felhasználáshoz, lásd például: WO 2008/045778; Stankovich és mtsai: Carbon, 45, 1558-1565 (2007); Tung és mtsai: Nature Nanotech, 4, 25-29 (2008); WO 2008/048295; Si and Samulski, Nano Letters, 8, 1679-1682 (2008); WO 2009/018204; WO 2009/049375.

[0049] A GO gyors melegítése például az interkalálódó anyagok elpárolgásához vezethet, ennek következménye a kiterjedés, és a grafén lemezek termikus repedése. A WO 2008/045778 számú nemzetközi szabadalmi leírásban meghatározzák, hogy a GO (vagy a GO iszap-víz) gyors melegítése ($> 2000\text{ }^\circ\text{C}/\text{perc}$) egy inert atmoszférában (például nitrogénben, argonban vagy a kettő keverékében) a grafit-oxid kiterjedését/rétegenkénti leválását okozhatja.

[0050] Így nano-méretű grafén lemezeket kapunk, pontosabban funkcionális-FGS grafén típust (néhány epoxi-, hidroxil- és karboxil-csoporttal), amely vezeti az áramot, és könnyen diszpergálható a leggyakoribb hőre lágyuló és rugalmas polimerben. Az FGS anyagok, amelyeknek a fajlagos felületük körülbelül $1500\text{ m}^2/\text{g}$ és Röntgen diffrakciós spektrumukból mind a tiszta grafitra jellemző kristályos csúcs, mind a grafit-oxidra jellemző csúcs hiányzik, a $2000\text{ }^\circ\text{C}/\text{perc}$ nagyságrendbe eső gradienseknek felelnek meg.

[0051] A funkcionális grafit (FGS) eltér az expandált grafitól. Az utóbbit többször ajánlották műanyagok töltőanyagaként (USA 2008/0171824, USA 2008/0096988). Például a 6,444,714 számú Amerikai Egyesült Államok-béli szabadalmi leírásban expandált grafitot használnak égéscsökkentő anyagként az expandálható sztirol polimerekhez.

[0052] Az expandált grafitok részlegesen repesztett grafitok, általában féregszerű megjelenéssel (USA 2008/0171824 és WO 04/5778), amelyet egy illékony expandáló anyagnak - például kénsavat salétromsavval kombinálva (USA 2008/0171824 és WO 04/5778) - a grafitba történő interkalálásával állítanak elő. Az interkalálódott anyagot azután olyan hőmérsékletre

melegítjük, amely elegendő az expandáló szer gázzá történő alakításához. A gáz expandálása okozza a grafit rétegek eltávolítását, és ezáltal megnöveli a távolságot a c tengely irányában (amely merőleges a rétegekre). Bár a melegítés a rétegeknek a c tengely irányába történő eltávolítását eredményezi, az expandált grafit Röntgen diffrakciós spektruma mégis mutatja a tiszta grafitra jellemző kristályos csúcsot (2θ körülbelül $26,5^\circ$, a Cu-K α sugárzásra), ami a rétegek közötti körülbelül 0,34 nm-es távolsághoz kapcsolódik. Ennek a csúcsnak a jelenléte, valamint a 200 m²/g-nál kisebb fajlagos felületek azt mutatják, hogy a grafit csak részlegesen repedt le. A nano-méretű grafén lemezeknek, amelyekre a jelen találmány vonatkozik, a Röntgen diffrakciós spektruma nem tartalmazza a kristályos csúcsokat, amelyek mind a tiszta grafitra, mind a grafit-oxidra jellemzőek.

[0053] A nano-méretű grafén lemezeket a vizes oldatban diszpergált GO kémiai redukálásával is elő lehet állítani, hidrazin-hidrát ($\text{H}_2\text{NNH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), vagy más redukáló-szer alkalmazásával (Stankovich és mtsai: Carbon, 45, 1558-1565 (2007)). Ahogy a redukció előrehalad, összeolvadási jelenségek léphetnek fel, amelyek a redukált oxidnak a vizes környezetben való oldhatatlanságához kapcsolódnak, és ebből következnek a részleges regrafítizációs jelenségek.

[0054] Tung és mtsai (Nature Nanotech. 4, 25-29 (2008)) a GO-t tiszta hidrazinnal redukálták, így hidrazin grafént (HG) kaptak, amely vezeti az áramot, megszárátható, és szerves oldószerekben, azaz például dimetilszulfoxidban (DMSO), vagy N,N-dimetilformamidban reszuszpendálható.

[0055] A WO 2008/048295 számú nemzetközi szabadalmi leírásban a GO redukcióját egy polimer anyag (például poli(nátrium 4-sztirol-szulfonát) (PSS), amelyet nagy koncentrációban (tömegarány 10:1=PSS:GO használtak) jelenlétében hajtották vége. Ez lehetővé teszi polimer csoportokra (például PSS) graftolt nano-méretű grafén lemezek előállítását, annak köszönhetően, hogy az összeolvadási jelenségeket elkerülték a redukció során.

[0056] Egy alternatív eljárásban a grafit-oxid funkcionálizálható izocianát-csoportok bevitelével, amint azt a WO 2008/048295 számú nemzetközi szabadalmi leírásban ismertetik. Az izocianáttal funkcionálizált GO-nak (iGO) csökkent a hidrofíli természete, a grafit-oxidhoz viszonyítva. Ezért az iGO képes stabil diszperziókat képezni megfelelő aprotikus szerves oldószerekben (például N,N-dimetilformamid, dimetilszulfoxid, N-metilpirrolidon), amelyekben a számunkra érdekes polimert is fel lehet oldani.

[0057] Stankovich és mtsai (WO 2008/048295 ; Nature, 442, 282-286 (2006)) javasoltak egy eljárást az N,N-dimetilformamid és polisztirol oldatban levő iGO redukálására dimetilhidrazinnal. Ez az eljárás lehetővé teszi vezetőképes nano-méretű grafén lemezek előállítását, egyidejűleg elkerülve ezek egybeolvadási jelenségeit a redukció során.

[0058] Si and Samulski (Nano Letters, 8, 1679-1682 (2008)) javasoltak egy eljárást nano-méretű grafén lemezek előállítására, amelyek mind vízben, mind szerves oldószerekben (azaz például

metanolban, acetonban, acetonitrilben) oldódnak. A módszer három alapvető lépést tartalmaz: a grafit-oxid elő-redukcióját nátrium-bórhidriddel; egy szulfonálást, amelyben p-fenil-SO₃H csoportokat juttatnak be a GO-ba; végezetül egy utó-redukciót hidrazinnal

[0059] A nano-méretű grafén lemezek alternatív szintézismódszerei tartalmazzák a grafit vagy származékai repesztését (US 2009/0026086; US 2008/0206124; US 2008/0258359; US 2009/0022649; Hernandez és mtsai: Nat. Nanotechnol. 3, N. 9, 563-568. oldal, 2008; Hernandez és mtsai: J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (10), 3611-3620. oldal; US 2009/0155578; Li és mtsai: Science 319, 1229-1232 (2008); Li és mtsai: Nature Nanotech. 3, 538-542 (2008)) kémiai és/vagy fizikai módszerek alkalmazásával.

[0060] Például az US 2008/0206124 számú Amerikai Egyesült Államok-béli szabadalmi leírásban ismertetnek egy eljárást nano-méretű grafén lemezek előállítására, amelyeknek a vastagsága kisebb, mint 100 nm, grafitból, vagy származékaiból (szénszálak, erősen irányított pirolitikus grafit, grafit nanoszálak, elő-interkalált grafit, stb.) kiindulva. Ez az eljárás két alapvető lépést tartalmaz:

1. grafit vagy származékai interkalálása halogén molekulák (bróm, jód, stb.) használatával gőzfázisban. Az interkalálási eljárást a szóban forgó molekulák olvadáspontjánál vagy szublimációs pontjánál magasabb hőmérsékleten hajtják végre;
2. az interkalált vegyület repesztése két alternatív eljárással: az első tartalmazza az interkalálódott vegyület melegítését a halogén molekulák forráspontjánál magasabb hőmérsékletre, az utóbbi ezt követő expanziójával és a grafit rétegek repedésével; a rétegek további elválasztását ezt követő mechanikai kezeléssel lehet elérni, például a hővel repesztett termék őrlésével. A második tartalmazza az interkalálódott vegyület folyadékos repedését specifikus oldószerekben, ultrahangos kezeléssel.

[0061] Hernandez és mtsai: "High-Yield Production of Graphene by Liquid-phase Exfoliation of Graphite", Nat. Nanotechnol. 3, N. 9, 563-568. oldal, 2008, ismertetnek egy eljárást egyedi, kiváló minőségű grafén lemezek kolloid szuszpenzióinak előállítására ultrahangozással, majd ezt követően a grafit repesztésével szerves oldószerekben, azaz például N-metilpirrolidonban (NMP), N,N-dimetilformamidban, γ -butirolaktonban, 1,3-dimetil-2-imidazolidinonban (DMEU).

[0062] Egy másik változat szerint a grafén lemezek szóban forgó diszperziója előállítható grafit vízes oldatban történő repesztésével, megfelelő felületaktív anyagok, azaz például nátrium-dodecil-szulfonát (lásd például Hernandez és mtsai: "Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions", J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (10), 3611-3620. oldal) alkalmazásával. Amint azt azonban Hernandez és munkatársai a cikkeikben jelzik, ezeknek az eljárásoknak a kihozatala általában korlátozott, a szerzők 1-12%-os hozamokat írnak le.

[0063] Az US 2009/0155578 számú Amerikai Egyesült Államok-béli szabadalmi bejelentésben ismertetnek nano-méretű grafén lemezeket magas (nagyobb, mint 3) hossz/szélesség

aránnyal, amelyeket szénszálak vagy grafit szálak interkalálásával, majd az interkaláló vegyület ezt követő repesztésével kapnak. Az interkalálást különböző interkaláló szer használatával lehet végrehajtani (például kénsav, salétromsav, karbonsav, halogén molekulák folyadék vagy gőzfázisban, alkálifémek, szuperkritikus széndioxid, stb.). Egy alternatív eljárásban az interkalálást elektrokémiaailag hajtják végre. Az interkalált terméket egy elektrokémiai reakcióban kapják, amelyben egy savat használnak (hangyasav, salétromsav vagy karbonsav) mind elektrolitként, mind interkaláló szerként, és szénszálakat vagy grafit-szálakat használnak anódként. Az előbbi eljárások egyikével interkalálódott termékeket azután hővel repesztik (300 és 1100 °C közötti hőmérsékleten), majd végül mechanikusan kezelik (például őrlik), így kapják a kívánt méretekkel rendelkező nano-méretű grafén lemezeket

[0064] Az US 2009/0022649 számú Amerikai Egyesült Államok-béli szabadalmi bejelentésben ultrafinom nano-méretű grafén lemezeket írnak le, amelyeknek a vastagsága maximum 2 nm, amelyeket a nano-méretű lemezek (vastagságuk < 10 nm) re-interkalálásával és ezt követő repesztésével kapnak, amelyeket viszont grafit vagy származékai interkalálásával és az interkalálódott vegyület ezt követő repesztésével kaptak. Az interkalálási/repesztési eljárások néhány példáját korábban ismertették (például US 2009/0155578 számú Amerikai Egyesült Államok-béli szabadalmi bejelentés). Ismét az US 2009/0022649 számú Amerikai Egyesült Államok-béli szabadalmi bejelentés ismerteti egy alternatív eljárást maximum 2 nm vastagságú nano-méretű grafén lemezek előállítására. Ez az alternatív eljárás magában foglalja ultrahang alkalmazását, az idő és az energiaszint megfelelő kombinációja mellett, a grafit, vagy esetleg közbenső vastagságú (< 10 nm) nano-méretű részecskék repesztésére oldatban, anélkül hogy beiktatnák az interkalációs lépést.

[0065] Li és mtsai: „Chemically Derived, Ultrasooth Graphene Nanoribbon Semiconductors”, Science 319, 1229-1232 (2008); Li és mtsai: „Highly Conducting Graphene Sheets and Langmuir-Blodgett Films”, Nature Nanotech. 3, 538-542 (2008) kémiaailag módosított grafént írnak le, amelyet expandálható/expandált grafitból kaptak. Az első eljárás szerint az expandált grafitot ultrahanggal besugározták egy oldatban, amelynek összetétele: diklórmétán és poli(m-fenilénvinilén-ko-2,5-dioktoksi-p-fenilénvinilén) (PmPV), amelyből grafén „nanoszalag” stabil szuszpenzióját kapták (Li és mtsai: „Chemically Derived, Ultrasooth Graphene Nanoribbon Semiconductors”, Science 319, 1229-1232 (2008)).

[0066] Egy másik megközelítési mód (Li és mtsai: „Highly Conducting Graphene Sheets and Langmuir-Blodgett Films”, Nature Nanotech. 3, 538-542 (2008)) expandált grafit óleummal történő re-interkalálásán, majd az utóbbi ezt követő expanzióján alapul, a grafit rétegek közé tetrabutilammónium-hidroxidot juttatva be. Az így re-interkalált grafitot N,N-dimetilformamidban ultrahanggal

besugározzák polietilén-glikol-foszfolipid (DSPE-mPEG) jelenlétében. A kapott végső szuszpenzió körülbelül 90% különálló grafén lemezeket tartalmaz, adszorbeált polimer láncokkal.

[0067] Osváth és mtsai (Carbon 45, 3022-3026, (2007)) ismertetnek egy eljárást különálló grafén rétegek előállítására, egy kereskedelmi forgalomban levő repesztett grafit (1 mg 20 ml benzolban) levegőben, magas hőmérsékleten (450-550 °C) végzett hőkezelésével.

[0068] A nano-méretű grafén lemezeket szintereztek, szintén nem-grafit prekursorokból kiindulva (US 2006/0216222 ; Stride és mtsai Nature Nanotech. 4, 30-33 (2009); WO 2009/029984). Az első eljárás (US 2006/0216222) egy polimer prekursor (például poliakrilonitril fonalak és fenol-formaldehid gyanták), vagy petróleum, vagy szén fosszilis kátrány teljes grafitizálásán (1000-3000 °C) vagy részleges grafitizálásán (300-1000 °C) alapul. A kapott szén-szerű vagy grafit-szerű szerkezetű terméket ezután repesztésnek vetik alá oldatban történő kezeléssel, oxidáló vagy interkaláló szerek jelenlétében. A repesztett részecskéket végül mechanikai kezelésnek (például őrlésnek) vetik alá, hogy még jobban elválasszák a grafén rétegeken, és nano-méretű grafén részecskéket (nano-méretű lemezek) kapjanak.

[0069] Egy alternatív eljárásban (Stride és mtsai: Nature Nanotech. 4, 30-33 (2009); WO 2009/029984), grammnyi grafén mennyiségeket állítanak elő nátrium (Na) és etanol (EtOH) közötti reakcióban. A szintézis eljárás szerint 220 °C-on 72 óra hosszat 2 g Na-t reagáltatnak 5 ml EtOH-ban (mólarány 1:1). A reakció grafén prekursor generál (egy szolvotermális, azaz például egy fém alkoxidot), amit ezután pirolizálnak, így kapják a grafént; az utóbbit azután ionmentesített vízzel mossák, szűrik és szárítják.

[0070] Az előzőekben ismertetett nano-méretű grafén lemezeket lehet beépíteni a találmány tárgyát képező polimer készítménybe, ahogy előállították, vagy mesterkeverék formájában.

[0071] A mesterkeverék előállításának első módszere egy oldatban végrehajtott eljárás, amelyben a polimert megfelelő oldószerben, például N,N-dimetilformamidban, N-metilpirrolidonban, tetrahidrofuranban, stb. oldjuk. A nano-méretű grafén lemezeket azután hozzáadjuk az oldathoz és diszpergáljuk, például hang-besugárással. Egy alternatív eljárásban a nano-méretű grafén lemezeket elő-diszpergálhatjuk az oldószer egy részében, és a szóban forgó diszperziót ezt követően összekeverjük a polimer oldattal. Az oldószer számos esetben lehet alacsony forráspontú, hogy bepárlással el lehessen távolítani a termékből. Ha magas forráspontú oldószert használunk, a kompozitot kicsapással, majd szűréssel és/vagy centrifugálással lehet kinyerni. Az oldatban végrehajtott eljárások különösen hasznosak, ha a nano-méretű grafén lemezeket közvetlenül szintetizáljuk stabil szuszpenziók formájában, megfelelő oldószerekben (Tung és mtsai: Nature Nanotech. 4, 25-29 (2008); WO 2008/048295 ; Si and Samulski, Nano Letters, 8, 1679-1682 (2008); US 2008/0206124 ; Hernandez és mtsai: Nat. Nanotechnol. 3, N. 9, 563-568. oldal, 2008); US

2009/0022649 ; Li és mtsai: Science 319, 1229-1232 (2008); Li és mtsai: Nature Nanotech. 3, 538-542 (2008)).

[0072] A mesterkeverék előállításának második módszere olvadt állapotban történő keverést tartalmaz, amikor a polimert az olvadáspontjánál vagy lágyuláspontjánál magasabb hőmérsékletre melegítjük, majd összekeverjük a nano-méretű grafén lemezekkel. Az erre a célra használható nano-méretű lemezek előnyösen por formában vannak, ilyenek például azok, amelyeket az alábbi szabadalmi leírások szerint állítottak elő WO 2008/045778; US 2008/0206124; US 2009/0155578; US 2009/0022649 ; US 2006/0216222; WO 2009/029984. A keverést a műanyagok feldolgozásában általában használt eszközökkel lehet végrehajtani (ikercsavaros extruder, Brabender keverő, stb.).

[0073] Egy másik alternatív eljárásban a por formájú polimert és a szintén por formájú nano-méretű grafén lemezeket száraz keveréssel vagy turbó keveréssel elő-keverjük, majd ezt követően olvadt állapotban keverőkben dolgozzuk fel. Az elő-keverés garantálja a nano-töltés jobb eloszlását a polimer mátrixban.

[0074] Egy alternatív eljárás az *in situ* végzett polimerizáció, amelyben a nano-méretű grafén lemezeket egy monomerben diszpergáljuk, majd ezután polimerizáljuk. A monomer egy megfelelő oldószerben is lehet oldva, hogy az alacsony viszkozitás biztosítsa a nano-töltések jó eloszlását. A polimerizációt végezhetjük keverési körülmények között, hogy biztosítsuk, hogy a nano-méretű lemezek az eljárás során diszpergálva maradnak.

[0075] A nano-méretű lemezeket esetleg a polimerizáció előtt funkcionalizálni is lehet. Pontosabban, ezeket be lehet vinni a vinilcsoportokba. Ily módon a nano-méretű lemezek kopolimerizálhatók, ezzel megelőzve a re-aggregációt, még akkor is, ha a polimer maga az olvadáspontja alatt van.

[0076] A bejelentő emellett talált egy eljárást a szóban forgó nano-méretű grafén lemezek előállítására a polimerizációs folyamat során. Ez az eljárás lehetővé teszi az előállítandó nano-méretű lemezek optimális diszpergálását.

[0077] Tény, hogy a nano-méretű lemezek általában természetesen hajlamosak agglomerálódni, és ennek következtében, ha például a grafit-oxidot vizes környezetben redukáljuk, a nano-méretű lemezek hajlamosak arra, hogy szeparálódjanak az oldószertől és agglomerálódjanak. Ahhoz, hogy ezt a jelenséget elkerüljük, ezek lehetnek részben oxidáltak vagy funkcionizáltak. Azonban ezek a módosítások variációkat indukálnak az atomi szerkezetben, ami általában csökkenést okoz az infravörös fény elnyelési kapacitásban, és ennek következtében csökkenést okoz a hő- és elektromos vezetőképességben. Ezért ezek a variációk általában nem kívánatosak.

[0078] A bejelentő azonban talált egy eljárást az agglomerálódás megelőzésére, ugyanakkor megtartva a funkcionizációk alacsony koncentrációját a grafénben.

[0079] Ebben az eljárásban a nano-méretű grafén lemezek egy prekursorát, például grafit-oxidot diszpergáljuk egy vízes szuszpenzióban. Ezután hozzáadjuk a monomert, és ezt követően a polimerizációt szuszpenzióban végrehajtjuk. Ezzel egy időben, vagy a polimerizáció iniciálása előtt, de amikor a monomer már szuszpendálva van a vízes oldatban, redukáló-szereket adunk hozzá, hogy redukáljuk a nano-méretű grafén lemezek prekursorát.

[0080] Ebben az esetben az az előnyös, ha a legtöbb redukáló-szer hidrophil (például hidrazin), abban az esetben is, ha a hidrophób redukáló-szer (például metil-hidrazin) egy kvótája használható még.

[0081] A polimerizációt az alkalmazott normál módszerekkel lehet leállítani.

[0082] A jelen találmányt teljesen ismertetjük a mellékelt igénypontokban.

[0083] A találmány tárgya tehát expandálható hőre lágyuló polimer készítmények, például granulátumok vagy gyöngyök formájában, azzal jellemezve, hogy a következőket tartalmazza:

- a) egy hőre lágyuló polimer mátrix, amelyet egy vagy több polimerizálható monomert tartalmazó alap polimerizálásával állítunk elő.
- b) expandáló szer 1-10 tömegszázalékban (az a) polimerre számítva), a polimer mátrixba beágyazva;
- c) 0,004-15 tömegszázalék, előnyösen 0,01-5 tömegszázalék, még előnyösebben 0,05-2 tömegszázalék atermán töltőanyag (az a) polimerre számítva), amely nano-méretű grafén lemezeket tartalmaz.

[0084] Pontosabban, a találmány szerinti nano-méretű grafén lemezek vastagsága (a grafén lemezre merőlegesen) maximum 150 nm. A vastagság előnyösen kisebb, mint 50 nm, még előnyösebben a vastagság 0,3-5 nm között változik. A szóban forgó nano-méretű lemezek átlagos mérete (hosszúság, szélesség vagy átmérő) maximum 10 mikrométer, előnyösen maximum 1 mikrométer, még előnyösebben maximum 500 nm. A találmány szerinti nano-méretű grafén lemezek fajlagos felülete $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$. A fajlagos felület előnyösen $100\text{-}2600 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik, még előnyösebben a fajlagos felület $300\text{-}2600 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik.

[0085] A találmány tárgyát képezik továbbá az előzőekben ismertetett expandálható készítmények használatából származó habok, amelyekben ennél fogva az expandáló szer nincs benne a készítményben, vagy csak nagyon kis százalékban

[0086] A találmány szerint a polimerizálható monomereket a vinil monomerek, azaz például az etilén vagy propilén, és vinilaromás monomerek közül választjuk ki. Azonban a vinilaromás monomereket részesítjük előnyben.

[0087] A találmány egy alternatív megvalósítási módja szerint azonban az atermán töltőanyag a szóban forgó nano-méretű grafén lemezek mellett szinergizáló szerként tartalmazhat, a polimerre számítva maximum 6 tömegszázalékban, például 0,01-6 tömegszázalékban, előnyösen 0,05-4,5

tömegszázalékban, további atermán szereket, azaz például grafitot és/vagy szén kokszot és/vagy kormot. A grafit lehet természetes vagy szintetikus, és lehet expandálható vagy expandált típus. A grafit, a szén koksz vagy korom átmérője, lézer diffrakcióval mérve 0,5-50 μm között lehet.

[0088] A találmány szerinti polimer készítményeket a polimer mátrix és a kiindulási monomer viszonylatában, amint azt az alábbiakban jobban illusztráljuk, az alábbiak szerint állíthatjuk elő:

1. eljárás szuszpenzióban, amely tartalmazza a nano-méretű grafén lemezek, és a lehetséges adalékanyagok feloldását/szuszpendálását a monomerben, ezt követi a polimerizáció vizes szuszpenzióban és az expandáló szer hozzáadása; vagy
2. eljárás szuszpenzióban, amely tartalmazza egy előre elkészített polimer készítmény szuszpenzióját, például vizes szuszpenzióját, amely tartalmazza a szóban forgó polimer mátrixot és a szóban forgó nano-méretű grafén lemezeket, ezt követi az expandáló szer hozzáadása; vagy
3. egy folyamatos tömeg eljárás, amely a következő lépéseket tartalmazza, sorozatban:
 - összekeverünk egy hőre lágyuló polimert granulátumok vagy por formában, vagy már megolvadt állapotban, a szóban forgó nano-méretű grafén lemezekkel (mesterkeverékként, vagy abban a formában) és az esetleges többi adalékanyaggal;
 - esetleg, ha nincs már megolvadt állapotban, a hőre lágyuló polimer keverék hőmérsékletét a polimer olvadáspontjánál magasabb hőmérsékletre emeljük;
 - az expandáló szert bevisszük a megolvadt hőre lágyuló polimerbe, a többi lehetséges adalékanyaggal, azaz például az alábbiakban ismertetett égésgátló rendszerekkel;
 - az így kapott polimer készítményt statikus vagy dinamikus keverő elemekkel összekeverjük;
 - az így kapott polimer készítményt egy nyomás alatt levő vágószerszámba tápláljuk be (például az US 7,320,585 számú Amerikai Egyesült Államok-béli szabadalmi leírásban ismertetett eljárás szerint);
4. egy közvetlen extrúziós eljárás, azaz a hőre lágyuló polimer és a nano-méretű grafén lemezek keverékét (ahogy van, vagy mesterkeverék formában) betápláljuk egy extruderbe, amelybe az expandáló szert is betápláljuk.

[0089] Egy másik változat szerint egy vinilaromás polimer esetében ez már jöhet olvadt állapotban egy polimerizációs üzemből, később hozzáadva az atermán töltőanyagot. Ezután hozzáadjuk az expandáló szert, és a relatív terméket lehűtjük, majd átengedjük egy szerszámon a granuláláshoz, vagy a lemezek csövek, expandált lemezek, stb. közvetlen előállításához

[0090] A „vinilaromás monomer” szakkifejezés jelentése a leírásban és az ígérypontokban lényegében egy, az alábbi általános képletnek megfelelő terméket jelent:



ahol R jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport, n értéke nulla vagy 1 és 5 közötti egész szám, Y jelentése halogénatom, azaz például klóratom vagy brómatom, vagy egy 1-4 szénatomos alkil- vagy alkoxi-csoport.

[0091] A fent megadott általános képletű vinilaromás monomerek például az alábbiak: sztírol, α -metilsztírol, metilsztírol, etilsztírol, butilsztírol, dimetilsztírol, mono-, di-, tri-, tetra- és penta-klór-sztírol, bróm-sztírol, metoxisztírol, acetoxisztírol, stb. Az előnyben részesített vinilaromás monomerek a polisztírol és az α -metilsztírol.

[0092] A (I) általános képletű vinilaromás monomereket lehet önmagukban használni, vagy maximum 50 tömegszázalékban más kopolimerizálható monomerekkel összekeverve. A szóban forgó monomerek például a (met)akrilsav, a (met)akrilsav 1-4 szénatomos alkilészterei, azaz például a metil-akrilát, metil-metakrilát, etil-akrilát, etil-metakrilát, izopropil-akrilát, butil-akrilát, a (met)akrilsav amidjai és nitrilei, azaz például akrilamid, metakrilamid, akrilonitril, metakrilonitril, butadién, etilén, divinil-benzol, maleinsav-anhidrid, stb. Az előnyben részesített kopolimerizálható monomer az akrilonitril és a metil-metakrilát.

[0093] Bármelyik, a hőre lágyuló polimer mátrixba beágyazható expandáló szer használható a találmány tárgyát képező expandálható polimerekkel kombinálva. Tipikus példák az alifás szénhidrogének, a Freon, a széndioxid, az alkoholok, úgymint az etanol, víz, stb.

[0094] Hagyományos adalékanyagok, amelyeket általánosan használnak a hagyományos anyagokkal, ilyenek például a pigmentek, stabilizáló szerek, gócképző szerek, égésgátló rendszerek, antisztatikus szerek, felszabadító szerek, stb., adhatók a találmány tárgyát képező expandálható hőre lágyuló polimer készítményekhez. Pontosabban, egy égésgátló rendszer adható a találmány szerinti készítményhez, amelynek a mennyisége az (a) polimerhez viszonyítva 0,1-8%, amely egy önkialtó brómozott adalékanyag, amely legalább 30 tömegszázalék brómot tartalmaz, és ismét az (a) polimerre vonatkoztatva 0,05-2 tömegszázalék szinergikus termék, amelyben legalább egy gyenge C-C vagy O-O kötés van, amint azt az alábbiakban ismertetjük.

[0095] Az atermán töltőanyag hozzáadása után az expandáló szert és a lehetséges adalékanyagokat, egy expandálható hőre lágyuló polimert kapunk granulátumok vagy gyöngyök formájában, amely úgy alakítható át, hogy expandált tárgyakat kapjunk, sűrűségük 5-50 g/l között, előnyösen 10-25 g/l között van. A közvetlen extrudáláshoz viszont 20-40 g/l sűrűségeket használunk.

[0096] Ezeknek az expandált termékeknek kiváló a hőszigetelő kapacitásuk, amit 25-50 mW/mK, előnyösen 29-45 mW/mK közötti hővezető-képesség formában fejezünk ki, ami általában

több mint 10%-kal alacsonyabb az ekvivalens expandált tárgyakéhoz viszonyítva, amelyeket jelenleg a piacon levő, nem-töltött anyagokkal kaptak, ilyen például az EXTIR A-5000 of Polimeri Europa SpA.

[0097] A találmány tárgyát képező expandálható hőre lágyuló polimerek ilyen tulajdonságainak köszönhetően elő lehet állítani hőszigetelő tárgyakat, szignifikáns anyagtakarékossággal, például vékonyabb lemezeket előállítva, mint amelyeket hagyományos, nem-töltött polimerekkel állítottak elő, ennek következtében teret és terméket takarítva meg.

[0098] Az expandált tárgyak definíciója tartalmazza a celluláris mátrixot tartalmazó hőre lágyuló polimerek expandált extrudált lemezeit, ilyen például egy vinil- vagy vinilaromás polimer, például polietilén vagy polisztirol, amelynek a sűrűsége 10-200 g/l között van, az átlagos cellamérete 0,01-1,00 nm, és a hőre lágyuló polimerre számítva 0,004-15 tömegszázalék, előnyösen 0,01-5 tömegszázalék, még előnyösebben 0,05-2 tömegszázalék szóban forgó atermán töltőanyagot tartalmaz, amely tartalmazza a szóban forgó nano-méretű grafén lemezeket, vastagságuk (a grafén lemezre merőlegesen) maximum 150 nm. A vastagság előnyösen kisebb, mint 50 nm, a vastagság még előnyösebben 0,3-5 nm között változik. A szóban forgó nano-méretű lemezeknek van átlagos méretük is (hossz, szélesség vagy átmérő), amely nem nagyobb 10 mikrométernél, előnyösen maximum 1 mikrométer, még előnyösebben maximum 500 nm. A szóban forgó nano-méretű grafén lemezek fajlagos felülete $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$. A fajlagos felület előnyösen 100-2600 m^2/g , még előnyösebben 300-2600 m^2/g között változik.

[0099] Az atermán töltőanyag, az expandált extrudált lemez hőre lágyuló polimeréhez adva, amellet, hogy tartalmazza a szóban forgó nano-méretű lemezeket, a polimerre vonatkoztatva maximum 6 tömegszázalék, például 0,01-6 tömegszázalék, előnyösen 0,05-4,5 tömegszázalék mennyiségben tartalmazhatja a szóban forgó további atermán adalékanyagokat, úgymint a grafitot és/vagy a kőszén kokszt és/vagy a kormot, szinergikus szerként.

[0100] A szóban forgó expandált extrudált lemezek tartalmazhatnak még hagyományos adalékanyagokat, amelyeket általában hagyományos anyagokkal, azaz például pigmentekkel, stabilizáló szerekkel, gőcképző szerekkel, égésgátló rendszerekkel, antisztatikus szerekkel, felszabadító szerekkel, stb. használnak.

[0101] A találmány tárgya továbbá eljárás a szóban forgó, expandálható hőre lágyuló polimereken alapuló készítmények előállítására, például gyöngyök vagy granulátumok formájában, amelyek javított hőszigetelő kapacitással rendelkeznek, és sűrűségük az expanzió után kisebb, mint 50 g/l.

[0102] Pontosabban, a találmány tárgya továbbá eljárás expandálható vinilaromás polimerek előállítására, gyöngyök vagy granulátumok formájában, azzal jellemezve, hogy egy vagy több vinil-aromás monomert polimerizálunk vizes szuszpenzióban, esetleg legalább egy polimerizálható ko-

monomerrel együtt, maximum 50 tömegszázalék mennyiségben, a szóban forgó átermán töltőanyag jelenlétében, amely a következőket tartalmazza:

- a szóban forgó nano-méretű grafén lemezeket maximum 150 nm-es vastagsággal (a grafén lemezre merőlegesen mérve). A vastagság előnyösen kisebb, mint 50 nm, a vastagság még előnyösebben 0,3-5 nm között változik. A szóban forgó nano-méretű lemezek átlagos mérete (hosszúság, szélesség vagy átmérő) maximum 10 μm , előnyösen maximum 1 μm , még előnyösebben maximum 500 nm. A szóban forgó nano-méretű grafén lemezek fajlagos felülete $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$. A fajlagos felület előnyösen $100\text{-}2600 \text{ m}^2/\text{g}$, előnyösebben a fajlagos felület $300\text{-}2600 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik.
- egy peroxid gyökös iniciátor rendszer, és
- egy expandáló szer, amelyet a polimerizáció előtt, alatt, vagy a végén adagolunk.

[0103] Az átermán töltőanyag, amellet, hogy tartalmazza a szóban forgó nano-méretű lemezeket, tartalmazhat a polimerre számítva maximum 6 tömegszázalék, például 0,01-6 tömegszázalék, előnyösebben 0,05-4,5 tömegszázalék szóban forgó további átermán adalékanyagot, azaz például grafitot és/vagy kőszén kokszt és/vagy kormot szinergikus szerként.

[0104] A polimerizációt vizes szuszpenzióban hajtjuk végre szervetlen foszforsav sókkal, például trikálcium-foszfáttal vagy magnézium-foszfáttal. Ezeket a sókat a polimerizációs keverékhez már finoman eloszlatott formában lehet hozzáadni, vagy egy reakcióban *in situ* állíthatjuk elő, például nátrium-pirofoszfát és magnézium-szulfát reakciójában.

[0105] A szóban forgó szervetlen sókat a szuszpendáló akciójukban anionos felületaktív anyagok segítik, például nátrium-dodecil-szulfonát, vagy ezek prekursorai, úgymint nátrium-metabiszulfít, amint azt a 3,631,014 számú Amerikai Egyesült Államok-béli szabadalmi lefrásban ismertetik.

[0106] A polimerizációt elvégezhetjük szerves szuszpendáló szerek, úgymint polivinil-pirroliidon, polivinil-alkohol, stb. jelenlétében is.

[0107] Az iniciáló rendszer normális körülmények között két peroxidot tartalmaz, az egyiknek a felezési ideje egy óra $85\text{-}95^\circ\text{C}$ -on, a másik felezési ideje egy óra $110\text{-}120^\circ\text{C}$ -on. Ilyen iniciátorok például a terc-butilperoxi-2-etilhexanoát és a terc-butilperbenzoát.

[0108] A kapott vinilaromás polimer vagy kopolimer átlagos molekulásúlya 50.000 és 300.000 között van, előnyösen 70.000 és 200.000 között. Az expandálható vinilaromás polimerek vizes oldatban, vagy általánosabban szuszpenzióban történő előállításai eljárásairól több részletet tudhatunk meg a Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics C31 (263) 215-299 (1991) publikációban.

[0109] Ahhoz, hogy a szuszpenzió stabilitását fokozzuk, lehetséges a vízbe szuszpendálódó vinilaromás monomerek reagens oldata viszkozitásának növelése, ha a vinilaromás polimert vízben

oldjuk, maximum 1-30 tömegszázalékban, előnyösen 5-20 tömegszázalékban, a monomer alapján számítva. Az oldatot úgy kaphatjuk meg, hogy az előre elkészített polimert oldjuk a reagenskeverékben (például friss polimer vagy melléktermék az előző polimerizációkból és/vagy expanziókból), vagy a monomer, vagy a monomerek keveréke egy tömeges pre-polimerizációjával, amíg elérjük az előzőekben említett koncentrációkat, majd ezt követően folytatjuk a polimerizációt vizes szuszpenzióban, a megmaradt adalékanyagok jelenlétében.

[0110] A szuszpenzióban végzett polimerizáció során polimerizációs adalékanyagokat használunk, a szakterületen jártas szakember számára jól ismert módszerek szerint, amelyek tipikusan az expandálható vinilaromás polimerek előállításának módszerei, azaz például a szuszpenzió stabilizáló szereit, a láncátviteli szereket, az expanziós adjuvánsokat, a göcképző szereket, lágyítószerkeket, stb. Pontosabban, a polimerizáció során előnyös egy égésgátló rendszer hozzáadása, amely 0,1-8%-ban gyulladásgátlókat tartalmaz, valamint szinergikus termékeket, amelyeknek a mennyisége 0,05-2% között változik, a polimer kapott tömegére számítva. A találmány szerinti expandálható vinilaromás polimerekhez különösen jól használható gyulladásgátlók alifás, cikloalifás vegyületek, brómozott aromás vegyületek, úgymint a hexabrom-ciklododekán, pentabrom-monoklór-ciklohexán és a pentabromfenil-alliléter. A használható szinergikus termékek a dikumil-peroxid, a kumén-hidrogénperoxid, 3,4-dimetil-3,4-difenil-hexán, 3,4-dimetil-3,4-difenil-bután, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxi-nonán.

[0111] Az expandáló szereket előnyösen a polimerizációs fázis során alkalmazzuk, vagy ezt követően a reszuszpenciós technológia alkalmazásával. Pontosabban, az utóbbi a következő fázisokat tartalmazza:

- egy vagy több vinilaromás monomert polimerizálunk vizes szuszpenzióban, legalább az atermán töltőanyag jelenlétében;
- az így kapott gyöngyöket vagy granulátumokat elválasztjuk;
- a gyöngyöket vagy granulátumokat vízben reszuszpencdáljuk, és addig melegítjük, amíg gömb formájúak lesznek;
- az expandáló szereket hozzáadjuk a szuszpenzióhoz, majd a gyöngyöket érintkezésben tartjuk ugyanazzal az impregnálásig; és
- a gyöngyöket újra elválasztjuk.

[0112] Az expandáló szereket a 3-6 szénatomos alifás vagy cikloalifás szénhidrogének közül választjuk ki, ilyen például az n-pentán, izopentán, ciklopentán, vagy ezek keveréke; az 1-3 szénatomot tartalmazó alifás szénhidrogének halogénezett származékai, azaz például a diklór-difluor-metán, az 1,2,2-trifluor-etán, az 1,1,2-trifluor-etán, a széndioxid, a víz és az etilalkohol.

[0113] A polimerizáció végén, függetlenül attól, hogy szuszpenzióban, vagy reszuszpencióban van, expandálható polimerek lényegében gömb alakú gyöngyök/granulátumait kapjuk, átlagos

átmérőjük 0,2-2 mm, előnyösen 1-1,5 mm között változik, amelyben a szóban forgó átermán töltőanyag és a szóban forgó lehetséges adalékanyagok homogén módon szuszpendálva vannak.

[0114] A granulátumokat azután eltávolítjuk a polimerizációs reaktorból és mossuk, folyamatosan vagy szakaszosan, nem-ionos felületaktív anyagokkal, vagy, egy másik módszer szerint, savakkal amint azt az 5,041,465 számú Amerikai Egyesült Államok-béli szabadalmi leírásban ismertetik. A polimer granulátumokat ezt követően hőkezelésnek lehet alávetni, 30-60 °C közötti hőmérsékletű forró levegővel.

[0115] A találmány tárgya továbbá eljárás expandálható hőre lágyuló polimerek granulátumok vagy gyöngyök formájában történő előállítására, folyamatos tömegben, amely az alábbi lépések sorozatát tartalmazza:

- i. összekeverünk egy hőre lágyuló polimer granulátumot/pelletet, vagy por formában, vagy már megolvadt állapotban, amelynek az átlagos molekulásúlya 50.000 és 300.000 között van, előnyösen 70.000 és 200.000 között, a szóban forgó átermán töltőanyaggal, amely tartalmazza a szóban forgó nano-méretű grafén lemezeket, amelyeknek a vastagsága (a grafit lemezre mérőlegesen) nem nagyobb 150 nm-nél. A vastagság előnyösen kisebb, mint 50 nm, még előnyösebben a vastagság 0,3 és 5 nm között változik. A szóban forgó nano-méretű lemezek átlagos mérete (hosszúság, szélesség vagy átmérő) nem nagyobb 10 mikrométernél, előnyösen nem nagyobb 1 mikrométernél, még előnyösebben nem nagyobb, mint 500 nm. A szóban forgó nano-méretű grafén lemezek fajlagos felülete $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$. A fajlagos felület előnyösen 100 és 2600 m^2/g , előnyösebben a fajlagos felület 300 és 2600 m^2/g között változik. Az átermán töltőanyag, a szóban forgó nano-méretű grafén lemezek mellett a polimerhez viszonyítva maximum 6 tömegszázalék, például 0,01-6 tömegszázalék, előnyösen 0,05-4,5 tömegszázalék szóban forgó átermán adalékanyagot tartalmazhat, azaz például grafitot és/vagy kőszén kokszt és kormot, szinergikus szerként. Más, már leírt lehetséges adalékanyag, amelyek lehetnek pigmentek, stabilizáló szerek, gőcképző szerek, a szóban forgó égésgátló rendszerek, antistatikus szerek, felszabadító szerek, stb., is adagolhatók ebben a lépésben, vagy teljesen, vagy részben;
- ii. adott esetben, ha már nem az olvadt állapotban, a polimer keverék hőmérsékletét a hőre lágyuló polimer olvadáspontjánál magasabb hőmérsékletre emeljük;
- iii. a szóban forgó expandáló szert, és esetleg a szóban forgó egyéb adalékanyagok megmaradt mennyiségét, egy részét, vagy az egészet hozzáadjuk a megolvadt polimerhez;
- iv. az így kapott polimer készítményt statikus vagy dinamikus keverő-elemekkel keverjük; és
- v. az így kapott készítményt granuláljuk egy berendezésben, amely tartalmaz egy szerszámot, egy vágókamrát és egy vágórendszert.

[0116] A granulálás végén az expandálható hőre lágyuló polimer granulátumait/gyöngyeit lényegében gömb formában kaphatjuk meg, amelyeknek az átlagos átmérője 0,2-2,3 mm, előnyösen 1-1,5 mm között változik, amelyekben a szóban forgó atermán töltőanyag, a szóban forgó esetleges további színergikus atermán adalékanyag, és a szóban forgó többi adalékanyag szabad szemmel nézve homogén eloszlású.

[0117] A találmány szerint az (i) lépést úgy hajthatjuk végre, hogy a már megformált polimer granulátumot, esetleg a feldolgozási hulladék termékekkel összekeverjük egy extruderben. A találmány szerinti készítmény külön-külön komponensei vannak összekeverve benne, a polimer részt ezután megolvasszjuk, majd egy expandáló szert és más lehetséges adalékanyagot adunk hozzá.

[0118] Egy másik változat szerint, a vinilaromás polimerek esetében a polimert már megolvadt állapotban használhatjuk, amely közvetlenül a polimerizációs üzemből jön oldatban, főleg a relatív elpárollogtató egységből, a szakterületen jártas szakember számára „folyamatos tömeg eljárás” néven ismert eljárás szerint. A megolvadt polimert azután megfelelő eszközökbe tápláljuk, például egy dinamikus keverőbe vagy egy statikus keverőbe, ahol összekeverjük az adalékanyagokkal, például az atermán töltőanyaggal és az expandáló szerrel, majd ezután extrudáljuk, hogy megkapjuk a találmány szerinti termékeket expandálható granulátumokban/gyöngyökben. A hőre lágyuló polimer készítmény granulátumait (vagy gyöngyeit) újra süthetjük például az üvegesedési átmeneti hőmérséklettel (T_g) egyenlő, vagy annál alacsonyabb, vagy annál egy kicsit magasabb hőmérsékleten, például a T_g -t maximum 8 °C-szal haladjuk meg, esetleg nyomás alatt. A vinilaromás polimerek folyamatos tömegben történő előállításának részletes eljárásait a WO 03/53651 számú nemzetközi szabadalmi leírásban ismertetik.

[0119] Általában lehetséges, hogy legalább a szóban forgó atermán töltőanyagot betegyük egy mesterkeverékbe, amely előnyösen az (a) polimer mátrixszal kompatibilis hőre lágyuló polimeren alapul, átlagos molekulásúlya (M_w) 50.000 és 300.000 között van, előnyösen 70.000 és 200.000 között, hogy megkönnyítsük összekeveredését a polimer árammal, és leegyszerűsítsük az üzem menedzselését. A mesterkeverékben az atermán töltőanyag mennyisége, amely tartalmazza a szóban forgó nano-méretű grafén lemezeket, és esetleg a szóban forgó grafitot és/vagy kőszén kokszt és/vagy kormot, 15-60 tömegszázalék közötti változik.

[0120] Pontosabban a vizes szuszpenzióban végzett polimerizációs esetében a mesterkeveréket pelletekben feloldhatjuk a vinilaromás monomerben. A tömeges polimerizáció esetében viszont a pellet formájú mesterkeveréket összekeverhetjük a hőre lágyuló polimer granulátumával, vagy az olvadt állapotú vinilaromás polimerrel, amely a polimerizációból olvadt állapotban jön.

[0121] Még pontosabban, a vinilaromás polimerek folyamatos tömegben való polimerizációjának esetében a mesterkeveréket feloldhatjuk a vinilaromás monomer/oldószer keverékben, mielőtt oldatban betápláljuk a polimerizációs reaktorba.

[0122] A vinilaromás polimerek polimerizációjának a végén, függetlenül attól, hogy ez szuszpenzióban történik, vagy tömeges, vagy folyamatos tömeges, a kapott expandálható gyöngyöket vagy granulátumokat előkezelésnek vethetjük alá, amit normális esetben hagyományos expandálható készítményekre alkalmaznak, és amely lényegében a következő lépéseket tartalmazza:

1. a gyöngyöket vagy granulátumokat egy folyékony antisztatikus szerrel vonjuk be, amelyet a következő csoportból választhatunk ki: aminok, etoxilezett tercier alkilaminok, etilénoxid/propilénoxid kopolimerek, stb. A szóban forgó szer lehetővé teszi, hogy a bevonat tapadjon, és megkönnyíti a szuszpenzióban előállított gyöngyök szűrését;
2. a bevonatot a szóban forgó gyöngyökre vagy granulátumokra alkalmazzuk, a szóban forgó bevonat lényegében glicerín (vagy más alkoholok) zsírsavakkal képzett mono-, di- és tri-észtereinek keveréke, és fém-sztearátok, azaz például cink és/vagy magnézium-sztearát, esetleg korommal összekeverve.

[0123] A találmány tárgya továbbá eljárás hőre lágyuló polimerek expandált extrudált lemezeinek előállítására, amely a következő lépéseket tartalmazza:

a1. összekeverünk egy hőre lágyuló polimert, amely lehet egy vinil- vagy vinilaromás polimer, úgymint polietilén vagy polisztirol, pelletek vagy granulátumok, vagy gyöngyök formájában, valamint legalább a szóban forgó atermán töltőanyagot, amely a szóban forgó nano-méretű grafén lemezeket tartalmazza, amelyeknek a vastagsága (a grafén lemezre merőlegesen) maximum 150 nm. A vastagság előnyösen kisebb, mint 50 nm, még előnyösebben a vastagság 0,3 és 5 nm között változik. A szóban forgó nano-méretű lemezeknek az átlagos méreteik (hosszúság, szélesség vagy átmérő) 10 mikrométernél nem nagyobbak, előnyösebben nem nagyobbak 1 mikrométernél, még előnyösebben 500 nm-nél nem nagyobbak. A találmány szerinti nano-méretű grafén lemezek fajlagos felülete $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$. A fajlagos felület előnyösen $100\text{-}2600 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik, még előnyösebben a fajlagos felület $300\text{-}2600 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik.

b1. az (a1) keveréket $180\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$ közé melegítjük, hogy egy polimer olvadékot kapjunk, amit homogenizálásnak vetünk alá;

c1. legalább egy expandáló szert hozzáadunk a polimer olvadékhoz, és esetleg más adalékanyagokat is, például a szóban forgó égésgátló rendszert;

d1. a polimer olvadékot homogenizáljuk, amely legalább részben magába foglalja az expandáló szert;

e1. a (d1) polimer olvadékot homogén módon lehűtjük maximum $200 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra, de nem alacsonyabbra, mint a kapott polimer készítmény T_g értéke;

fl. a polimer olvadékot extrudáljuk egy szerszámon keresztül, hogy egy expandált polimer lemezt kapjunk.

[0124] Az expandált extrudált lemezek előállítási eljárása egyik megvalósítási módja szerint, amely a találmány tárgyát képezi, a hőre lágyuló polimerhez hozzáadott atermán töltőanyag, a szóban forgó nano-méretű grafén lemezek mellett szinergikus szerként tartalmazhat maximum 6 tömegszázalékot (a polimerre számítva), például 0,01-6 tömegszázalékot, előnyösen 0,05-4,5 tömegszázalékot a szóban forgó atermán adalékanyagokból, úgymint a grafitból és/vagy a kőszén kokszból és/vagy a koromból.

[0125] Az expandált extrudált lemezek előállítási eljárása egyik alternatív megvalósítási módja szerint, amely a találmány tárgyát képezi, a pellet formájú hőre lágyuló polimert teljesen vagy részben helyettesítjük gyöngy/granulátum formájú, hőre lágyuló vinil vagy vinilaromás polimerekkel, amelyeket az előzőekben ismertetett eljárások közül az egyik szerint állítunk elő.

[0126] Szintén a hőre lágyuló vinil- vagy vinilaromás polimereken alapuló expandált extrudált lemez előállítási eljárásában a szóban forgó atermán töltőanyag a szóban forgó mesterkeverékkel használható.

[0127] A hőre lágyuló polimerek expandált extrudált lemezei előállítási eljárásának részletesebb leírása megtalálható a WO 06/128656 számú nemzetközi szabadalmi leírásban.

[0128] Az alábbiakban néhány illusztratív és nem-korlátozó példát mutatunk be a találmány és megvalósítási módjai jobb megértése céljából.

1. PÉLDA

A RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezek előállítása grafit folyadékban történő repesztésével

[0129] 20 rész „UFI 98.5” grafitot (gyártja a Kropfmuhl) diszpergálunk 880 rész N-metilpirolidonban (Sigma Aldrich) egy mágneses horgony-keverővel. Egy ultrahang mezőt alkalmazunk, keverés közben, egy 20 KHz-re kalibrált sonotrode-dal, és egy specifikus energiával (amit a generátor által elnyelt energia alapján számítunk ki), amely körülbelül 100 W/liter. Körülbelül két óra elteltével az így kapott terméket centrifugáljuk. A felülúszó terméket összegyűjtjük, majd ismét kevertetjük, ez alkalommal egy mechanikus keverővel (Silverson Machines). 100 rész EDISTIR N1782 típusú polisztirolt (a polisztirol molekulásúlya M_w egyenlő 130.000 g/mol, $M_w/M_n=2.3$, MFI (200°C, 5kg), ami 25 g/10'-cel egyenlő, gyártja a Polimeri Europa) porítunk, majd lassan adagoljuk, az oldatot közben folyamatosan kevertetjük. A hőmérsékletet körülbelül 120 °C-on tartjuk az egész feldolgozási ciklusban.

B RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol előállítása

[0130] 900 rész EDISTIR N2982 típusú polisztirolt (a polisztirol molekulásúlya M_w egyenlő 180.000 g/mol, $M_w/M_n=2.3$, MFI (200°C, 5kg), ami 7,5 g/10'-cel egyenlő, gyártja a Polimeri Europa) megolvasztunk egy egycsavaros extruderben.

[0131] 66 rész N1782 polisztirolt, gyártja a Polimer Europa; 2 rész etilén-bisz-sztereamidot; 10 rész Saytex HP900-at (hexabrom-ciklododekán, forgalomba hozza az Aberarle); 2 rész Perkadox 30-at (2,3-dimetil-2,3-difenilbután, forgalomba hozza az Akzo Nobel) keverünk össze egy ikercsavaros extruderben. Egy oldalsó bevezetésen keresztül 20 rész, az A részben előállított oldatot táplálunk be az ikercsavaros extruderbe.

[0132] 50 rész n-pentán (75%) és izopentán (25%) keveréket, és az ikercsavaros extrudert elhagyó áramot hozzáadjuk az egycsavaros extrudert elhagyó polimer keverékhez. Az így kapott keveréket egy sor statikus keverő elemmel összekeverjük. Egy fogaskerék-szivattyú növeli az így kapott keverék nyomását 200 barg-ra. A keveréket azután körülbelül 170 °C-ra hűtjük egy keverő hőcserélővel (SMR).

[0133] A készítményt azután bejuttatjuk a szerszámba, ahol számos, 0,5 mm átmérőjű lukon keresztül extrudáljuk, közvetlenül lehűtjük egy vízszugárral, és egy sor forgó késsel elvágjuk (a 7 320 585 számú Amerikai Egyesült Államok-béli szabadalmi leírásban ismertetett eljárás szerint).

[0134] A granuláló kamrában a nyomás 5 bar, és a nyírási sebességet úgy választjuk meg, hogy 1,2 mm átlagos átmérőjű granulátumokat kapjunk. Vízet használunk hűtő permetező folyadékként, és nitrogént használunk hordozó gázként.

[0135] A kapott granulátumokat egy centrifugális szárítóval szárítjuk, majd bevonattal látjuk el. A bevonatot úgy állítjuk elő, hogy a granulátumokhoz 3 rész gliceril-monosztearátot, 1 rész cink-sztearátot és 0,2 rész glicerint adunk, 1000 rész száraz granulátumra számítva. A bevonat adalékanyagait a granulátummal egy folyamatos csavaros keverővel keverjük össze.

[0136] A terméket elő-expandáltatjuk 17 g/literre 100 °C-os gőzzel, 1 napig hagyjuk öregedni, majd a blokkok formázására használjuk (méretük 1040×1030×550 mm).

[0137] A blokkokat azután elvágjuk, hogy lapos lemezeket készítsünk, amelyeken a hővezető-képességet mérjük. A hővezető-képesség 33,8 mW/mK-nak bizonyult.

[0138] Néhány, ugyanabból a blokkból kapott lemezt egy kemencébe teszünk 70 °C-ra 2 napig. A teszt-mintákat azután összegyűjtjük (9 cm × 19 cm × 2 cm) a tűzzel szemben való viselkedés vizsgálatához (a DIN 4102 szabvány szerint). A teszt-minták átmentek a vizsgálaton.

2. PÉLDA

A RÉSZ – A sűrítmény előállítása

[0139] Az 1. példa A része szerint kapott terméket vákuum alá helyezzük, és a hőmérsékletet körülbelül 170 °C-ra emeljük 3 óra hosszat, folyamatos keverés és nitrogén átbuborékoltatása közben. Így 500 rész oldószert párologtatunk el, majd újra kondenzáltatjuk egy külön tartályban, az esetleges újra hasznosításhoz.

B RÉSZ Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol előállítása

[0140] 89,8 rész etilbenzolt, 730,0 rész sztírolt, 56,2 rész α -metilsztírolt és 0,2 rész divinilbenzolt táplálunk egy kevertetett reaktorba.

[0141] 123,8 rész, az A részben kapott készítményt táplálunk a reaktorba, majd feloldjuk (összesen: 1000 rész). A reakciót azután 125 °C-on hajtjuk végre, az átlagos tartózkodási idő 2 óra. A kimenetnél a folyékony készítményt egy második reaktorba tápláljuk, ahol a reakció teljesen lejátszódik 135 °C-on, átlagosan 2 órás tartózkodási idővel.

[0142] A kapott készítményt, amelyet a továbbiakban „(A) készítmény” néven említünk, konverziós foka 72%, 240 °C-ra melegítjük, majd ezt követően az elpárologtatóba tápláljuk be, hogy eltávolítsuk az oldószereket és a monomer maradékot. Jellemzők: molekulásúlya 200.00 g/mol, és az M_w/M_n arány 2,8, ahol M_w a súly szerinti átlagos molekulásúly, M_n pedig a szám szerinti átlagos molekulásúly.

[0143] Az (A) készítményt az elpárologtatóból egy hőcserélőbe tápláljuk be, hogy hőmérsékletét 170 °C-ra csökkentjük.

[0144] 130,9 rész N2982 polisztírolt (gyárja Polimeri Europa); 14 rész Saytex HP900-et (hexabrom-ciklododekán, forgalomba hozza az Aberarle); 5,1 rész Perkadox 30-at (2,3-dimetil-2,3-difenilbután, forgalomba hozza az Akzo Nobel), összesen 150 részt, táplálunk be egy második ikercsavaros extruderbe. Ennek az olvadt adalékanyagnak a betáplálási nyomását egy fogaskerék-szivattyú 260 barg-ra emeli. 50 rész n-pentán (75%) és izopentán (25%) keveréket nyomás alá helyezünk, és az adalékanyag betáplálásába injektáljuk. A keverést statikus keverők használatával fejezzük be, körülbelül 190 °C-on. Az így kapott készítményt az alábbiakban „(B) készítmény” néven említjük.

[0145] A (B) készítményt hozzáadjuk 850 rész, a hőcserélőből érkező (A) készítményhez. Az adalékanyagokat statikus keverő elemekkel keverjük össze, a számított átlagos tartózkodási idő 7 perc. A készítményt azután a szerszámba tápláljuk, ahol extrudáljuk, granuláljuk, expandáltatjuk és mintázzuk az 1. példa B részében ismertetett módon. A blokkból vizsgálati mintákat veszünk, expandáltatjuk és mintázzuk 17 g/l mellett, a hővezető-képesség méréséhez és a tűzzel szemben való viselkedés vizsgálatához, teljesen követve az 1. példa B részében ismertetett eljárást.

[0146] A vizsgálati minták átmentek a DIN 4102 tűzzel szemben való viselkedés teszten. A hővezető-képesség 30,8 mW/mK-nak bizonyult.

[0147] Az EN ISO 844 szerinti nyomószilárdság kiértékeléséhez is vettünk vizsgálati mintákat. A feszültség a nyomás 10%-ánál 130 KPa-nak bizonyult.

[0148] Termogravimetriás elemzést (TGA) végeztünk ugyanabból a blokkból vett mintán, hogy meghatározzuk a jelenlevő széntartalmú anyag százalékat. Az alábbi eljárást adoptáltuk: percenként 20 fokos hőmérséklet-emelkedést alkalmazunk, 600 °C-ig, nitrogénben. A súlyvesztést

feljegyezzük. A levegő-betáplálást megkezdjük, és a hőmérsékletet 800 °C-ra emeljük. A 600 °C-nál nitrogénben regisztrált súlyvesztés és a 800 °C-on levegőben regisztrált súlyvesztés különbségét a jelenlevő széntartalmú anyaggal egyenlőnek tekintjük. Az elemzést háromszor megismételjük. A széntartalmú anyag mennyisége az egyes elemzésekben kapott értékek átlagának felel meg.

[0149] A vizsgálati minták széntartalmú anyag tartalma 0,4 tömegszázaléknak bizonyult.

3. PÉLDA

A rész – A nano-méretű grafén lemezek sűrűségének előállítása

[0150] Az 1. példa A részét ismételjük meg, de oldószerként N-metilpirrolidon helyett N,N-dimetilformamidot használunk. Az így kapott termék 100 részét cseppenként egy 2000 rész metanolt tartalmazó tartályba öntjük. A műveletet a tartály erős kevertetése közben hajtjuk végre. A koagulált kompozit port szűréssel nyerjük ki, metanollal mossuk, majd 12 óra hosszat 120 °C-on szárítjuk.

B RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol készítése

[0151] Egy keveréket töltünk egy zárt és kevertetett tartályba, amelynek összetétele: 150 tömegrész víz, 0,2 rész nátrium-pirofoszfát, 99 rész sztirol, 0,25 rész terc-butilperoxi-2-etilhexanoát, 0,25 rész terc-butil-perbenzoát, és 1 rész, az A részben előállított készítmény. A keveréket kevertetés közben 90 °C-ra melegítjük.

[0152] Miután körülbelül 2 óra hosszat 90 °C-on tartottuk, 4 rész 10%-os polivinil-pirrolidon oldatot adunk hozzá. A keveréket 100 °C-ra melegítjük, még kevertetés közben, majd további 2 óra hosszat ezen a hőmérsékleten tartjuk, n-pentán és izopentán 70/30 arányú keverékéből 7 részt adunk hozzá, az egész keveréket még 4 óra hosszat 125 °C-on tartjuk, majd lehűtjük, és a szarzsot kiürítjük.

[0153] Az így előállított expandálható polimer granulátumait ezt követően kinyerjük, majd ionmentesített vízzel mossuk, amely 0,05% nem-ionos felületaktív anyagot tartalmaz (összetétele: zsíralkohol etilénoxiddal és propilénoxiddal kondenzáltatva, gyártja a Huntsman, Empilan 2638 márkanéven). A granulátumokat azután meleg levegőáramban szárítjuk, 0,02% nem-ionos felületaktív anyagot adunk hozzá, amely etilénoxid és propilénoxid kondenzátum glicerín alapon, gyártja a Dow (Voranol CP4755), majd ezután megszűrjük, így kapunk egy frakciót, 1-1,5 mm közötti átmérővel.

[0154] Ezután 0,2% gliceril-monosztearátot és 0,1% cink-sztearátot adunk ehhez a frakcióhoz.

[0155] A terméket azután gőzzel expandáltatjuk és mintázzuk az 1. példa B részében ismertetett módon. Vizsgálati mintákat veszünk, hogy mérjük a hővezető-képességet, az ugyanebben a példában megadott módon. A hővezető-képesség 33,2 mW/mK, míg a szén-koncentráció a 2. példa B részében megadott eljárás szerint számítva 0,2 tömegszázaléknak bizonyult.

[0156] Vizsgálati mintákat veszünk a szóban forgó lemezből, a nyomószilárdság EN ISO 844 szerinti kiértékeléséhez. A feszültség a nyomás 10%-ánál 110 KPa-nak bizonyult.

4. PÉLDA

A RÉSZ – A sűrítmény készítése

[0157] A sűrítményt a 3. példa A részének megfelelően állítjuk elő. A kapott terméket ionmentesített vízben mossuk, szűrjük és szárítjuk. A terméket ezt követően mikronizáljuk egy sugármalommal.

B RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol lemezek készítése

[0158] 97 rész N1782 polisztirolt és 3 rész, a 3. példa A részében előállított terméket tartalmazó keveréket táplálunk be folyamatosan egy két sorbakötött extruderből álló rendszerbe.

[0159] Az első extruderben a hőmérséklet 220 °C, hogy a polisztirol megolvadjon és összekeveredjen az adalékanyagokkal.

[0160] 2 rész etilalkoholt táplálunk az így kapott keverékbe, 4 rész széndioxiddal, mint expandáló szerrel, 100 rész keverékre számítva.

[0161] Az expandáló rendszert tartalmazó polimer keveréket homogenizáljuk, majd 120 °C-ra hűtjük, majd egy szerszámon keresztül extrudáljuk, amelynek van egy keresztirányú, téglalap alakú része, mérete 300 mm × 1,5 mm.

[0162] 120 mm vastag folyamatos lemezt kapunk. A lemez sűrűsége 35 g/l, az átlagos cellaméret (lényegében gömb alakú) a lemezben körülbelül 400 µm. A hővezető-képesség 34 mW/mK-nak bizonyult.

[0163] Vizsgálati mintákat veszünk a szóban forgó lemezből, a nyomószilárdság EN ISO 844 szerinti kiértékeléséhez. A feszültség a nyomás 10%-ánál 550 KPa-nak bizonyult.

5. PÉLDA (összehasonlító)

[0164] Nano-méretű grafén lemezeket nem tartalmazó expandált polisztirol lemezek készítése.

[0165] 100 rész N1782 polisztirolt táplálunk be folyamatosan egy két sorbakötött extruderből álló rendszerbe.

[0166] Az első extruderben a hőmérséklet 220 °C, hogy a polisztirol megolvadjon.

[0167] 2 rész etilalkoholt adunk a polisztirolhoz, 4 rész széndioxiddal, mint expandáló szerrel, 100 rész (A) keverékre számítva.

[0168] Az expandáló rendszert tartalmazó polimer olvadékat homogenizáljuk, majd 120 °C-ra hűtjük, majd ezt követően egy szerszámon keresztül extrudáljuk, amelynek van egy keresztirányú, téglalap alakú része, mérete 300 mm × 1,5 mm.

[0169] 120 mm vastag folyamatos lemezt kapunk. A lemez sűrűsége 35 g/l, az átlagos cellaméret (lényegében gömb alakú) a lemezben körülbelül 500 µm.

[0170] Vizsgálati mintákat veszünk a szóban forgó lemezből, a nyomószilárdság EN ISO 844 szerinti kiértékeléséhez. A feszültség a nyomás 10%-ánál 420 KPa-nak bizonyult.

6. PÉLDA

- [0171] Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandált polisztirol lemezek készítése
- [0172] 0,4 rész nátrium-dodecil-szulfonátot diszpergálunk 1000 rész ionmentesített vízben, egy mágneses horgonnyal kevertetve.
- [0173] 5 rész „UF1 98.5” grafitot (gyártja a Kropfmuhl) adunk ezután az oldathoz, folyamatos kevertetés közben. Egy ultrahang mezőt alkalmazunk, folyamatos keverés közben, egy 20 KHz-re kalibrált sonotrode-dal, és egy specifikus energiával (amit a generátor által elnyelt energia alapján számítunk ki), amely körülbelül 100 W/liter. Körülbelül két óra elteltével az így kapott terméket centrifugáljuk.
- [0174] A felülúszó 150 részét összegyűjtjük, és egy kevertetett, zárt tartályba tesszük. Ezután 0,2 rész nátrium-pirofoszfátot, 100 rész sztírolt, 0,25 rész terc-butilperoxi-2-etilhexanoátot, 0,25 rész terc-butil-perbenzoátot adunk hozzá.
- [0175] Az így kapott keveréket ugyanazoknak a lépéseknek és eljárási körülményeknek tesszük ki, mint amelyeket a 3. példában ismertettünk. A granulátumokat azonos körülmények között expandáltatjuk és mintázzuk.
- [0176] A 17 g/l-nél mért hővezető-képesség 31,7 mW/mK. A széntartalom 0,2 tömegszázalék, és a feszültség a nyomás 10%-ánál 120 KPa.

7. PÉLDA

A RÉSZ – A sűrítmény előállítása

- [0177] 68 rész N1782 polisztirolt (gyártja a Polimeri Europa) keverünk egy ikercsavaros extruderben; 2 rész etilén-bisz-sztereamidot adunk hozzá 30 rész, a 3. példa A részében kapott készítménnyel. Az extrudált terméket használjuk mesterkeverékként

B RÉSZ Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol előállítása

- [0178] 89,8 rész etilbenzolt, 730,0 rész sztírolt, 56,4 rész α -metilsztírolt táplálunk egy kevertetett reaktorba.
- [0179] 123,8 rész, az az előzőekben előállított mesterkeveréket táplálunk a reaktorba, majd feloldjuk (összesen: 1000 rész). A reakciót 125 °C-on hajtjuk végre, az átlagos tartózkodási idő 2 óra. A kimenetnél a folyékony készítményt egy második reaktorba tápláljuk, ahol a reakció 135 °C-on teljesen lejátszódik, átlagosan 2 órás tartózkodási idővel.
- [0180] A kapott készítményt, amelyet a továbbiakban „(A) készítmény” néven említünk, konverziós foka 72%, 240 °C-ra melegítjük, majd ezt követően az elpárologtatóba tápláljuk be, hogy eltávolítsuk az oldószereket és a monomer maradékot. Jellemzők: molekulásúlya 200.00 g/mol, és az Mw/Mn arány 2,8, ahol Mw a súly szerinti átlagos molekulásúly, Mn pedig a szám szerinti átlagos molekulásúly.

[0181] Az (A) készítményt az elpárologtatóból egy hőcserélőbe tápláljuk be, hogy hőmérsékletét 170 °C-ra csökkentsük.

[0182] 130,7 rész N2982 polisztirolt (gyárja Polimeri Europa); 14,2 rész stabilizált EBCD-t (Saytex HP900SG, forgalomba hozza a Chemtura); 5,1 rész Perkadox 30-at (2,3-dimetil-2,3-difenilbután, forgalomba hozza az Akzo Nobel), összesen 150 részt táplálunk be egy második ikercsavaros extruderbe.

[0183] Ennek az olvadt adalékanyagnak a betáplálási nyomását egy fogaskerék-szivattyú 260 barg-ra emeli. 47 rész n-pentán (75%) és izopentán (25%) keveréket nyomás alá helyezzük, és az adalékanyag betáplálásába injektáljuk. A keverést statikus keverők használatával fejezzük be, körülbelül 190 °C-on. Az így kapott készítményt az alábbiakban „(B) készítmény” néven említjük.

[0184] A (B) készítményt hozzáadjuk 850 rész, a hőcserélőből érkező (A) készítményhez. Az adalékanyagokat statikus keverő elemekkel keverjük össze, a számított átlagos tartózkodási idő 7 perc.

[0185] A készítményt azután a szerszámba tápláljuk, ahol extrudáljuk, granuláljuk, expandáltatjuk és mintázzuk az 1. példa B részében ismertetett módon. A blokkból vizsgálati mintákat veszünk, expandáltatjuk és mintázzuk 17 g/l mellett, a hővezető-képesség méréséhez és a tűzzel szemben való viselkedés vizsgálatához, teljesen követve az 1. példa B részében ismertetett eljárást.

[0186] A vizsgálati minták átmentek a DIN 4102, tűzzel szemben való viselkedés teszten. A hővezető-képesség 29,8 mW/mK-nak bizonyult.

[0187] A termogravimetriás mérés (TGA) és a nyomószilárdság, a 2. példa B részében ismertetett módon mérve, 0,7 tömegszázalék széntartalmat mutat, és a feszültség a nyomás 10%-ánál 140 KPa-nak bizonyult.

8. PÉLDA

A RÉSZ – A sűrítmény előállítása

[0188] A nano-méretű grafén lemezek polisztirolban való diszpergálását a WO 2008/048295 számú nemzetközi szabadalmi leírás 3. példáját követve hajtjuk végre. A széntartalom TGA elemzése (a jelen találmány 1. példájának B része szerint elvégezve) 2,5 tömegszázaléknak bizonyult.

B RÉSZ Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol előállítása

[0189] 945 rész N1782 polisztirolt, 40 rész, az A részben előállított diszperziót, 2 rész Perkadox 30-at és 13 rész stabilizált EBCD Saytex HP900SG-t, forgalomba hozza az Albemarle (összesen 1000 rész) táplálunk egy ikercsavaros extruderbe.

[0190] Az így kapott keveréket 250 bar nyomásnak vetjük alá egy fogaskerék szivattyúval

[0191] 100 rész így kapott olvadt készítményt keverünk össze 5 rész n-pentán (75%) és izopentán (25%) keverékkel, a megolvadt keverékbe egy nagynyomású membránszivattyúval bejuttatva.

[0192] A kapott termék hőmérsékletét 160 °C-ra emeljük. Azután granuláljuk, szárítjuk és bevonattal látjuk el, az 1. példa B részében említett körülmények között. Az így kapott granulátumokat azután expandáltatjuk, és mintázzuk, így kapunk egy blokkot, ismét az 1. példa B részét követve.

[0193] Vizsgálati mintákat veszünk a tűzzel szemben való viselkedés és a hővezető-képesség mérésére, ismét az 1. példa B részében szereplő eljárást követve. A hővezető-képesség 32,7 mW/mK-nak bizonyult 17 g/l-nél. A vizsgálati minták átmentek a tűzzel szemben való viselkedés teszten.

[0194] Ugyanabból a blokkból vizsgálati mintákat veszünk a nyomószilárdság kiértékeléséhez, az 5. (összehasonlító) példa szerint. A feszültség a nyomás 10%-ánál 115 KPa-nak bizonyult.

9. (összehasonlító) PÉLDA

A RÉSZ – A sűrítmény előállítása

[0195] 975 rész N1782 polisztirolt és 25 rész UF2-96/97 grafitot (gyártja a Kropfmühl) táplálunk egy ikercsavaros extruderbe. A terméket azután összekeverjük és extrudáljuk, majd ezt követően granuláljuk.

B RÉSZ - Grafitot tartalmazó expandálható polisztirol előállítása

[0196] A 8. példa B részét ismételjük meg, de a 9. példa A részében készített granulátumot használjuk a nano-méretű grafén lemezek diszperziójának 40 része helyett.

[0197] A kapott vizsgálati minták vezetőképessége 17 g/l-nél 34,2 mW/mK-nak bizonyult, míg a feszültség a nyomás 10%-ánál 95 KPa-nak bizonyult.

10. PÉLDA

A RÉSZ – A sűrítmény előállítása

[0198] A nano-méretű grafén lemezeket a WO 2008/045778 számú nemzetközi szabadalmi leírás 2. példája szerint állítjuk elő grafit-oxidból.

[0199] 900 rész EDISTIR N1782 típusú polisztirolt (a polisztirol molekulásúlya, Mw, egyenlő 180.000 g/mol, Mw/Mn=2,3, MFI (200°C, 5kg), ami 7,5 g/10'-cel egyenlő, gyártja a Polimeri Europa) mikronizálunk egy malomban

[0200] 100 rész nano-méretű grafén lemezt keverünk 30 másodpercig 2000 per perc fordulatszámmal egy nagy nyíróerejű porkeverőben (Plasmec TRL 10 keverő) 900 rész mikronizált polisztirollal.

[0201] Az így kapott keveréket egy ikercsavaros extruderbe tápláljuk, ahol megolvad és keveredik. A polimer olvadékot a vágóval spagettivé granuláljuk. Egy gázmentesítő szakasz is van az extruderben, ahol az illékony komponenseket vákuumos elszívással eltávolítjuk.

B Rész - Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol előállítása

[0202] A 8. példa B részét ismételjük meg, de a 8. példa A részének 40 rész nano-méretű grafén lemezeit egy keverékkel helyettesítjük, összetétele 6 rész, a 10. példa A részében kapott granulátum, és 34 rész polisztirol N1782 granulátumok formájában.

[0203] A kapott anyagot expandáltatjuk és formázzuk, ismét a jelzett eljárást követve, és 17 g/l sűrűséget kapunk. A gyöngyök egy alikvot részét az expansió után 24 óra hosszat hagyjuk öregedni, majd az előző eljárást alkalmazva ismét expandáltatjuk. A kapott anyagot, újabb 24 óras öregedés után formázzuk, 12,5 g/l sűrűségű blokkokat kapva.

[0204] A TGA, ismét a 2. példa B része szerint végrehajtva, 0,6 tömegszázalék szénttartalmat mutat.

[0205] A vezetőképesség 30,2 mW/mK nak bizonyult 12,5 g/l-nél. A vizsgálati minták átmentek a tűzzel szembeni viselkedés teszten.

[0206] Vizsgálati mintákat vettünk ugyanabból a blokkból, a nyomószilárdságnak az 5. (összehasonlító) példa szerint kiértékeléséhez. A feszültség a nyomás 10%-ánál 85 KPa-nak bizonyult.
11. (összehasonlító) PÉLDA

[0207] A 9. (összehasonlító) példát ismételjük meg, de a 25 rész grafitot azonos mennyiségű N 1782 polisztirollal helyettesítve.

[0208] Az így kapott gyöngyöket a 10. példát követve expandáltatjuk és formázzuk, így 12,5 g/l-es blokkokat kapva.

[0209] A vezetőképesség 38 mW/mK nak bizonyult 12,5 g/l-nél.

[0210] A nyomószilárdságot az 5. (összehasonlító) példa szerint értékeljük ki. A feszültség a nyomás 10%-ánál 60 KPa-nak bizonyult.

12. PÉLDA

A RÉSZ – A sűrűtmény előállítása

[0211] Nano-méretű grafén lemezek sűrűtményét a WO 2009/029984 számú nemzetközi szabadalmi lefrás alapján állítjuk elő. 20 g fém nátriumot reagáltatunk 220 °C-on 72 óra hosszat 50 ml EtOH-ban (mólarány 1:1). A reakció egy grafén prekursor generál (egy szolvotermális terméket, azaz például egy fém-alkoxidot). A szóban forgó prekursorot liofilezzük egy Lindberg csökemencében, argon atmoszférában. A kemencét 1100 °C-ra előmelegítjük. A prekursorat argon atmoszférában tartalmazó kvarc csövet gyorsan bejuttatjuk a kemencébe, majd egy perc múlva kivesszük. Az így kapott terméket ezt követően ionmentesített vízzel mossuk, szűrjük és szárítjuk, majd egy sugármalomban mikronizáljuk. Így nano-méretű grafén lemezeket kapunk.

[0212] A mintát TGA-val elemezzük, ismét a 2. példa B részében ismertetett eljárást követve. A mérés alapján a szénttartalom 80 tömegszázalék.

[0213] A részecske-átmérőt egy lézer diffrakciós granulométerrel értékeljük ki. Az átlagos részecske-átmérő 5 µm-nek bizonyult

B Rész - Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol előállítása

[0214] 89,8 rész etilbenzolt, 853,8 rész sztiroilt, 56,4 rész α-metilsztiroilt (összesen: 1000 rész) táplálunk egy kevertetett reaktorba. A reakciót azután 125 °C-on hajtjuk végre, az átlagos tartózkodási

idő 2 óra. A kimenetnél a folyékony készítményt egy második reaktorba tápláljuk, ahol a reakció 135 °C-on teljesen lejátszódik, átlagosan 2 órás tartózkodási idővel.

[0215] A kapott készítményt, amelyet a továbbiakban „(A) készítmény” néven említünk, konverziós foka 72%, 240 °C-ra melegítjük, majd ezt követően az elpárologtatóba tápláljuk be, hogy eltávolítsuk az oldószereket és a monomer maradékot. Jellemzők: olvadékfolyási index (MFI) 200 °C-on, 5 kg, 8g/10', molekulásúlya 200.00 g/mol, és az Mw/Mn arány 2,8, ahol Mw a súly szerinti átlagos molekulásúly, Mn pedig a szám szerinti átlagos molekulásúly.

[0216] Az (A) készítményt az elpárologtatóból egy hőcserélőbe tápláljuk be, hogy hőmérsékletét 170 °C-ra csökkentjük.

[0217] 123,7 rész N2982 polisztirolt (gyártja Polimeri Europa); 10,0 rész, ennek a példának az A részében kapott mintát; 14,2 rész stabilizált EBCD-t (Saytex HP900SG, forgalmazza a Chemtura), és 2,1 rész Perkadox 30-at (2,3-dimetil-2,3-difenilbután, forgalomba hozza az Akzo Nobel), összesen 150 részt táplálunk be egy második ikercsavaros extruderbe.

[0218] Ennek az olvadt adalékanyagnak a betáplálási nyomását egy fogaskerék-szivattyú 260 barg-ra emeli. A így kapott készítményt a továbbiakban „(B) készítmény” néven említjük.

[0219] A (B) készítményt hozzáadjuk 850 rész, a hőcserélőből jövő (A) készítményhez, és 50 rész n-pentán (75%) és izopentán (25%) keverékhez. A keverést statikus keverőkkel hajtjuk végre, körülbelül 190 °C-on.

[0220] Az adalékanyagokat azután a 2. példában ismertetett módon keverjük és granuláljuk.

[0221] A granulátumok expandálását és mintázását a 10. példában ismertetett módon hajtjuk végre. A jelen találmány 1. Peldájának B része szerint elvégzett TGA elemzés szerint a széntartalom 0,8 tömegszázaléknak bizonyult. A hővezető-képesség 30,6 mW/mK-nak bizonyult 12,5 g/l-nél.

13. PÉLDA

A RÉSZ – A sűrítmény előállítása

[0222] A nano-méretű grafén lemezeket az US 2008/0206124 számú Amerikai Egyesült Államok-béli szabadalmi bejelentés 2. példája alapján állítjuk elő.

[0223] Az így kapott terméket ionmentesített vízben mossuk, szűrjük és szárítjuk. A terméket egy sugármalommal mikronizáljuk. Így nano-méretű grafén lemezeket kapunk.

[0224] A mintát TGA-val elemezzük, ismét a 2. példa B részében bemutatott eljárást követve. A mérés eredménye 90 tömegszázalék széntartalom.

[0225] A részecske átmérőt lézer diffrakciós granulométerrel értékeljük ki. Az átlagos méret 6 µm-nek bizonyult.

B RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol készítése

[0226] A 12. példa B részét ismételjük meg, de a 12. példa A részében kapott 10 rész nano-méretű grafén lemezt ennek a példának az A részében kapottal helyettesítjük.

[0227] Az 1. példa B része szerint elvégzett TGA elemzés 0,9 tömegszázalékot mutatott.

[0228] A hővezető-képesség 30,8 mW/mK-nek bizonyult 12,5 g/l-nél.

14. PÉLDA

A RÉSZ – A sűrítmény előállítása

[0229] 70 rész lineáris, kis sűrűségű Flexirene FG 30 típusú polietilén, gyártja a Polimeri Europa (sűrűség 0,925 g/l, MFI 190°, 2,16 kg megfelel 1.0 g/10'-nek) és 30 rész, a 3. példa A részében kapott készítményt keverünk össze egy ikercsavaros extruderben. Az extrudált terméket használjuk mesterkeverékként.

B RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandált polietilén lemezek készítése

[0230] 80 rész lineáris, kis sűrűségű Flexirene FG 30 típusú polietilént és 20 rész, ennek a példának az A részében előállított mesterkeveréket tartalmazó keveréket táplálunk folyamatosan egy sorbakötött két extruderből álló rendszerbe.

[0231] Az első extruderben a hőmérséklet 220 °C, hogy megolvasszuk a polietilént, és összekeverjük az adalékanyagokkal.

[0232] Az így kapott keverékbe 2 rész etilalkoholt adagolunk, 4 rész széndioxiddal, mint expandáló szerrel együtt, 100 rész keverékre számítva.

[0233] Az expanziós rendszert tartalmazó polimer keveréket homogenizáljuk, majd 130 °C-ra hűtjük, majd egy szerszámon keresztül extrudáljuk, amelynek van egy keresztirányú, téglalap alakú része, mérete 200 mm × 1,5 mm.

[0234] 90 mm vastag folyamatos lemezt kapunk. A lemez sűrűsége 50 g/l, az átlagos cellaméret (lényegében gömb alakú) a lemezben körülbelül 400 µm.

[0235] Vizsgálati mintákat veszünk ebből a lemezből, hogy az EN ISO 844 szerint kiértékeljük a nyomószilárdságot. A feszültség a nyomás 10%-ánál 250 KPa-nak bizonyult.

15. PÉLDA A RÉSZ – A mesterkeverék készítése.

[0236] Nano-méretű grafén lemezeket a WO 2009/029984 számú nemzetközi szabadalmi leírás 1. példája alapján állítunk elő. A második reinterkalációs lépést nem hajtjuk végre.

[0237] 900 rész EDISTIR N1782 típusú polisztirolt (molekulásúlya Mw egyenlő 180,000 g/mol, Mw/Mn = 2.3, MFI (200°C, 5 kg) megfelel 7.5 g/10'-nek, gyártja Polimeri Europa) mikronizálunk egy őrlő malomban.

[0238] 100 rész fenti nano-méretű grafén lemezt keverünk 30 másodpercig 2000 per perc fordulatszámmal egy nagy nyíróerejű porkeverőben (Plasmec TRL 10 keverő) 900 rész mikronizált polisztirollal.

[0239] Az így kapott keveréket egy ikercsavaros extruderbe tápláljuk, ahol megolvad és összekeveredik. A polimer olvadékot a vágóval spagettivé granuláljuk. Az extruderben van egy gázmentesítő szakasz is, ahol az illékony komponenseket vákuumos elszívással eltávolítjuk.

B RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol lemezek készítése

[0240] 61 rész N1782 polisztirolt, gyártja a Polimer Europa; 2 rész etilén-bisz-sztereamidot; 20 rész Saytex HP900 (hexabrom-ciklododekán, forgalomba hozza az Aberarlie); 5 rész Perkadox 30-at (2,3-dimetil-2,3-difenilbután, forgalomba hozza az Akzo Nobel) és 12 rész, az A részben előállított mesterkeveréket keverünk össze egy ikercsavaros extruderben.

[0241] 50 rész n-pentán (75%) és izopentán (25%) keveréket, adunk hozzá az egycsavaros extrudert elhagyó polimer keverékhez. Az így kapott keveréket egy sor statikus keverő elemmel összekeverjük. Egy fogaskerék-szivattyú növeli az így kapott keverék nyomását 200 barg-ra. A keveréket azután körülbelül 170 °C-ra hűtjük egy keverő hőcserélővel (SMR).

[0242] A készítményt azután bejuttatjuk a szerszámba, granuláljuk, expandáljuk, majd mintázzuk az 1. példa B részében ismertetett módon.

[0243] Az első expanzióban 17 g/l-es blokkokat kapunk, a második expanzióban pedig 12,5 g/l-es blokkokat kapunk.

[0244] A TGA elemzéssel végzett szénttartalom elemzés, amit az 1. példa B részének megfelelően hajtottunk végre, 1,2 tömegszázaléknak bizonyult. A hővezető-képesség 29,5 mW/mK-nak bizonyult 12,5 g/l-nél. A feszültség a nyomás 10%-ánál 160 KPa-nak bizonyult 17 g/l-nél, a 2. példa B részének megfelelően.

16. PÉLDA

A RÉSZ – A mesterkeverék készítése

[0245] Nano-méretű grafén lemezeket a WO 2009/0155578 számú nemzetközi szabadalmi leírás 1. példája alapján állítunk elő. A második reinterkalációs lépést az idézett példában ismertetett módon hajtjuk végre.

[0246] 980 rész EDISTIR N1782 típusú polisztirolt (molekulásúlya M_w egyenlő 180,000 g/mol, $M_w/M_n = 2.3$, MFI (200°C, 5 kg) megfelel 7.5 g/10'-nek, gyártja Polimeri Europa) mikronizálunk egy őrlő malomban.

[0247] 20 rész fenti nano-méretű grafén lemezt keverünk 30 másodpercig 2000 per perc fordulatszámmal egy nagy nyíróerejű porkeverőben (Plasmec TRL 10 keverő) 900 rész mikronizált polisztirollal.

[0248] Az előzőekben említett porkeveréket extrudáljuk és granuláljuk a 15. példa A részében ismertetett módszerrel.

B RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol lemezek készítése

[0249] A 15. példa B lépését ismételjük meg, de ennek a példának az A részében előállított nano-méretű grafén lemezek mesterkeverékét használva.

[0250] 12,5 g/l-es blokkokat állítunk elő, egy második expanziót végzünk, a 10. példa B részében ismertetett módon.

[0251] A TGA elemzéssel végzett szénttartalom elemzés, amit az 1. példa B részének megfelelően hajtottunk végre, 0,2 tömegszázaléknak bizonyult. A hővezető-képesség 31,9 mW/mK-nak bizonyult 12,5 g/l-nél. A feszültség a nyomás 10%-ánál 80 KPa-nak bizonyult, a 2. példa B részének megfelelően.

17. PÉLDA

A RÉSZ – A mesterkeverék készítése

[0252] A 16. példa A részét ismételjük meg, de azonos mennyiségű, az US 2009/0155578 számú Amerikai Egyesült Államok-béli szabadalmi leírás 4. példája szerint előállított nano-méretű grafén lemezeket használva.

B RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol lemezek készítése

[0253] A 15. példa B lépését ismételjük meg, de ennek a példának az A részében előállított nano-méretű grafén lemezeket használva.

[0254] 12,5 g/l-es blokkokat állítunk elő, egy második expanziót végzünk, a 10. példa B részében ismertetett módon.

[0255] A hővezető-képesség 32,0 mW/mK-nak bizonyult 12,5 g/l-nél.

18. PÉLDA

A RÉSZ – A mesterkeverék előállítása

[0256] A 16. példa A részét ismételjük meg, de azonos mennyiségű, az US 2009/0026086 számú Amerikai Egyesült Államok-béli szabadalmi leírás 2. példája szerint előállított nano-méretű grafén lemezeket használva.

B RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol lemezek készítése

[0257] A 15. példa B lépését ismételjük meg, de ennek a példának az A részében előállított nano-méretű grafén lemezek mesterkeverékét használva.

[0258] 12,5 g/l-es blokkokat állítunk elő, egy második expanziót végzünk, a 10. példa B részében ismertetett módon.

[0259] A hővezető-képesség 32,1 mW/mK-nak bizonyult 12,5 g/l-nél. A feszültség a nyomás 10%-ánál 75 KPa-nak bizonyult, a 2. példa B részének megfelelően.

19. PÉLDA

A RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezek sűrűségének előállítása

[0260] UF2-96/97 típusú grafitport (gyártja a Kropfmuhl) teszünk egy alumínium-oxid csőbe. A csövet egy hűtőbe tesszük, hogy a hőmérséklete $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ maradjon.

[0261] Egy sorozat Microlab típusú ózon generátort használunk (gyártja a Biaccabi vállalat), amelyeket egy oxigén-hengerrel táplálunk. Az így előállított ózont $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hűtjük, majd 24 óra hosszat átáramoltatjuk a grafiton.

[0262] 97,5 rész polisztirolt oldunk N,N-dimetilformamidban. 2,5 rész, oxigénnel funkcionális grafitot (FOG) gyűjtünk az alumínium-oxid csőből, majd az oldatban egy, az oldatba merített ultrahang sonotrode-dal diszpergáljuk. Az oldatot $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra melegítjük, dimetilhidrazint adunk hozzá, és 24 óra hosszat hagyjuk reagálni. Az oldatot cseppenként tápláljuk egy metanollal töltött tartályba, és erősen kevertetjük. A centrifugálással elválasztott vegyületet mossuk, szárítjuk, és egy mozsártörővel por formára redukáljuk.

B RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol lemezek készítése

[0263] A 15. példa B lépését ismételjük meg, de ennek a példának az A részében előállított nano-méretű grafén lemezek mesterkeverékét használva. 17 g/l-es blokkokat állítunk elő.

[0264] A 2. példában ismertetett módon mért széntartalom 0,2 tömegszázaléknak bizonyult.

[0265] A hővezető-képesség $31,7\text{ mW/mK}$ -nak bizonyult 17 g/l-nél. A feszültség a nyomás 10%-ánál 110 KPa-nak bizonyult, a 2. példa B részének megfelelően.

20. PÉLDA

A1 RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezek előállítása

[0266] UF2-96/97 típusú grafitport (gyártja a Kropfmuhl) teszünk egy alumínium-oxid csőbe.

[0267] Egy sorozat Microlab típusú ózon generátort használunk (gyártja a Biaccabi vállalat), amelyeket ez alkalommal szárított levegővel táplálunk. Az így előállított ózont túlhevített vízgőz-árammal keverjük össze. Az így kapott keveréket ezután 12 óra hosszat átáramoltatjuk a grafiton.

[0268] A funkcionális grafitot (FOG) tartalmazó alumínium-oxid csövet néhány percig argonnal öblítjük, majd gyorsan egy Lindberg csökemencébe tesszük, amelyet argon atmoszférában tartunk. A kemencét $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra előmelegítjük, 30 másodperc elteltével a csövet eltávolítjuk a kemencéből, és argon-áramlás alatt hagyjuk lehűlni.

A2 RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezek sűrűségének előállítása

[0269] 980 rész EDISTIR NI782 típusú polisztirolt (molekulásúlya M_w egyenlő $180,000\text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 2,3$, MFI ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 kg) megfelel $7,5\text{ g/10}^3$ -nek, gyártja Polimeri Europa) mikronizálunk egy őrlő malomban.

[0270] 20 rész fenti nano-méretű grafén lemezt keverünk 30 másodpercig 2000 per perc fordulatszámmal egy nagy nyíróerejű porkeverőben (Plasmec TRL 10 keverő) 900 rész mikronizált polisztirollal.

[0271] Az előzőekben említett porkeveréket extrudáljuk és granuláljuk a 15. példa A részében ismertetett módszerrel.

[0272] B RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol lemezek készítése

[0273] A 15. példa B részét ismételjük meg, de az ennek a példának az A2 részében kapott nano-méretű grafén lemezek mesterkeveréket használjuk. 17 g/l-es blokkokat állítunk elő.

[0274] A 2. példában ismertetett módon mért széntartalom 0,2 tömegszázaléknak bizonyult.

[0275] A hővezető-képesség 31,5 mW/mK-nak bizonyult 17 g/l-nél. A feszültség a nyomás 10%-ánál 110 KPa-nak bizonyult, a 2. példa B részének megfelelően.

21. PÉLDA

A1 RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezek előállítása

[0276] UF2-96/97 típusú grafitport (gyártja a Kropfmuhl) teszünk egy alumínium-oxid csőbe.

[0277] A csövet egy égetőkemencébe tesszük, 550 °C-ra előmelegített nitrogén atmoszférában. 10 rész levegőt, 40 rész nitrogént és 50 rész vízgőzt melegítünk a szóban forgó égetőkemencében levő csötekeresben, majd a grafitot tartalmazó csőbe tápláljuk. 4 óra hosszat tartjuk 550 °C-on, majd leállítjuk az égetőkemencét, az áramlást fenntartva. Az oxigén-csoportokkal funkcionizált grafitot (FOG) egy Lindberg csőkemencébe tápláljuk, a 20. példa A1 részében ismertetett módon.

A2 RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezek sűrítményének előállítása

[0278] A mesterkeveréket ugyanazzal az eljárással állítjuk elő, mint amelyet a 20. példa A2 részében ismertettünk, de az ennek a példának az A1 részében előállított nano-méretű grafén lemezeket használva.

B RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol lemezek készítése

[0279] A 15. példa B részét ismételjük meg, de az ennek a példának az A2 részében kapott nano-méretű grafén lemezek mesterkeveréket használjuk. 17 g/l-es blokkokat állítunk elő.

[0280] A 2. példában ismertetett módon mért széntartalom 0,2 tömegszázaléknak bizonyult.

[0281] A hővezető-képesség 32,0 mW/mK-nak bizonyult 17 g/l-nél. A feszültség a nyomás 10%-ánál 105 KPa-nak bizonyult, a 2. példa B részének megfelelően.

22. PÉLDA Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol előállítása

[0282] UF2-96/97 típusú grafitport (gyártja a Kropfmuhl) oxidálunk a Hummers eljárás szerint. Az így kapott termék egy részét 100 rész, ultrahangos besugárzással ionmentesített vízben diszpergáljuk.

[0283] Az így kapott terméket egy zárt, kevertetett tartályba tesszük, 50 tömegrész vizet, 0,2 rész nátrium-pirofoszfátot, 100 rész sztírolt, 0,25 rész terc-butilperoxid-2-etilhexanoátot, 0,25 rész

terc-butilperbenzoátot adunk hozzá. Egy 10%-os hidrazin oldatból 20 részt adunk hozzá kevertetés közben, majd a keveréket 90 °C-ra melegítjük.

[0284] Körülbelül 2 óra hosszat 90 °C-on tartjuk, majd 4 rész 10%-os polivinil-pirrolidont adunk hozzá. A keveréket kevertetés közben 100 °C-ra melegítjük, és további 2 óra hosszat ezen a hőmérsékleten tartjuk, 7 rész 70/30 arányú n-pentán és izopentán keveréket adunk hozzá, a keveréket újabb 4 óra hosszat 125 °C-on tartjuk, majd lehűtjük, és a szarzsot kiürítjük.

[0285] Az így előállított expandálható polimer granulátumot ezt követően ugyanazzal az eljárással kezeljük, mint amelyet a 3. példa B részében ismertettünk.

[0286] A terméket vízgőzzel expandáltatjuk és formázzuk, a 10. példa B részében ismertetett módon. A hővezető-képesség 30,2 mW/mK 12,5 g/l-nél, míg a szén koncentrációja, ugyanazzal az eljárással számítva, mint amelyiket a 2. példa B részében ismertettünk, 0,8 tömegszázalék.

[0287] 17 g/l-nél vizsgálati mintákat készítünk, hogy a nyomószilárdságot az EN ISO 844 szerint kiértékeljük. A feszültség a nyomás 10%-ánál 130 KPa-nak bizonyult.

23. PÉLDA

A RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezek sűrűségének készítése

[0288] A nano-méretű grafén lemezeket az US 2009/0026086 számú Amerikai Egyesült Államok-béli szabadalmi leírás 2. példája szerint állítjuk elő.

[0289] 10 rész így előállított nano-méretű lemezt 200 rész tetrahydrofuranban diszpergálunk az oldatba merített ultrahangos sonotrode ultrahang-besugárzási hatása alapján.

[0290] 300 rész N1782 típusú polisztirolt (gyártja a Polimeri Europa) oldunk egy kevertetett tartályban, amely 3000 rész tetrahydrofuránt tartalmaz. A nano-méretű grafén lemezek oldatát azután beöntjük a polisztirol oldatba, folyamatos kevertetés közben, és az így kapott oldatot 4 óra hosszat kevertetjük. Túlhevített vízgőzt vezetünk az oldatba, a THF-et elpárologtatjuk. Az így kapott sűrűséget égetőkemencében szárítjuk vákuum alatt.

B rész - Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol előállítása

[0291] A 15. példa B részét ismétljük meg, de az ennek a példának az A2 részében kapott nano-méretű grafén lemezek sűrűségét használjuk. A széntartalom a 2. példában ismertetett módon mérve 0,4%-nak bizonyult.

[0292] A hővezető-képesség 30,0 mW/mK-nek bizonyult 12,5 g/l-nél. A feszültség a nyomás 10%-ánál 120 KPa-nak bizonyult, a 2. példa B részében ismertetett módon mérve.

24. PÉLDA

Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol előállítása

[0293] A 15. példa A részét ismétljük meg. 150 rész N1782 polisztirolt (gyártja a Polimeri Europa), 20 rész etilén-bisz-sztereamidot; 25 rész Saytex HP900-et (hexabrom-ciklododekán,

forgalomba hozza az Aberarle); 5 rész Perkadox 30-at (2,3-dimetil-2,3-difenilbután, forgalomba hozza az Akzo Nobel), és 800 rész, ennek a példának az A részében előállított mesterkeveréket keverünk össze egy ikeresavaros extruderben.

[0294] 50 rész, n-pentán (75%) és izopentán (25%) keveréket adunk a polimer olvadékhoz az egysavaros extruder kimeneténél. Az így kapott keveréket egy sor statikus keverő-elemmel keverjük össze. Egy fogaskerék-szivattyú az így kapott keverék nyomását 200 barg-ra emeli. A keveréket azután 170 °C-ra hűtjük egy keverő hőcserélővel (SMR).

[0295] A készítményt azután bejuttatjuk a szerszámba, granuláljuk, expandáljuk és mintázzuk, az 1. Példa B részében ismertetett módon.

[0296] 20 g/l-nél blokkokat kapunk egy első expanzióban, és 12,5 g/l-nél, amint azt a 10. példa B részében ismertetjük.

[0297] A széntartalom TGA elemzéssel való meghatározása, amit a találmány 1. példája B részében ismertetett módon hajtunk végre, 2,6 tömegszázaléknak bizonyult. A hővezető-képesség 30,8 mW/mK-nak bizonyult 12,5 g/l-nél. A feszültség a nyomás 10%-ánál 210 KPa-nak bizonyult, a 2. példa B részében ismertetett módon mérve, 20 g/l-nél.

[0298] Az elektromos vezetőképesség mérést a végterméken végeztük 20 g/l-nél, a négyponthoz módszer használatával. A vezetőképesség 0,0001 Siemens cm²-nek bizonyult.

23. PÉLDA

A RÉSZ - Nano-méretű grafén lemezek sűrűségének készítése

[0299] Egy polisztirol-TEMPO-t állítunk elő a szakirodalomban ismertetett módszerekkel (Georges és mtsai: Macromolecules, 26, 5316 (1993) és Hawkar és mtsai: Macromolecules, 28, 2993 (1995)) sztírolt és m-xilolt (Polimeri Europa), TEMPO-t (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi) forgalmazza az Aldrich Chemical Co., Dibenzoil peroxidot (AKZO NOBEL) használva.

[0300] A nano-méretű grafén lemezeket az US 2009/0026086 számú Amerikai Egyesült Államok-béli szabadalmi leírás 2. példája szerint állítjuk elő.

[0301] 100 rész szóban forgó nano-méretű grafén lemezt, 1000 rész polisztirol-TEMPO-t és 5000 rész m-xilolt keverünk össze egy tartályban.

[0302] A keverék hőmérsékletét 125 °C-ra emeljük, majd ezen tartjuk folyamatos keverés közben. 8 óra elteltével a reagens-keveréket erős kevertetés közben cseppenként egy másik tartályba töltjük, amely főleg levő metanolt tartalmaz. A csapadékot szűrőpapíron kiszűrjük, metanollal mossuk, majd egy kályhában 24 óra hosszat 80 °C-on szárítjuk nitrogénáramban.

B rész - Nano-méretű grafén lemezeket tartalmazó expandálható polisztirol előállítása

[0303] A 15. példa B részét ismételjük meg, de ennek a példának az A részében kapott nano-méretű grafén lemezek sűrítmenyét használva. Blokkokat állítunk elő 12,5 g/l-nél. A szénttartalom a 2. példa szerint mérve 1,2 tömegszázaléknak bizonyult.

[0304] A hővezető-képesség 29,6 mW/mK-nak bizonyult. A feszültség a nyomás 10%-ánál 140 KPa-nak bizonyult, a 2. példa B részében ismertetett módon mérve.

[0305] Ebben a leírásban mindenhol a „rész” jelentése implicit módon „tömegrészt” jelent, hacsak másként nem definiáljuk. Ugyanez vonatkozik a százaléktértekekre is.



1. Expandálható hőre lágyuló polimereken alapuló nanokompozit készítmények, amelyek a következőket tartalmazzák:
 - a) egy polimer mátrix, amelyet egy vagy több polimerizálható monomert tartalmazó alap polimerizálásával állítunk elő.
 - b) 1-10 tömegszázalékban (az a) polimerre számítva) egy expandáló szer, a polimer mátrixba beágyazva;
 - c) 0,004-15 tömegszázalék, az a) polimerre számítva, atermán töltőanyag, amely nano-méretű grafén lemezeket tartalmaz, vastagságuk (a grafén lemezre merőlegesen) maximum 150 nm, átlagos méretük (hosszúság, szélesség vagy átmérő) nem nagyobb, mint 10 mikrométer, és fajlagos felületük $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$.
2. Az 1. igénypont szerinti nanokompozit készítmények, amelyekben a polimerizálható monomereket a vinil monomerek és a vinilaromás monomerek közül választjuk ki.
3. A 2. igénypont szerinti nanokompozit készítmények, amelyekben a polimerizálható monomereket a vinilaromás monomerek közül választjuk ki.
4. Az előző igénypontok bármelyike szerinti nanokompozit készítmények, amelyekben az atermán töltőanyag maximum 6 tömegszázalék, a polimerre számítva, grafitot, és/vagy kőszén kokszt és/vagy kormot tartalmaz szinergikus terméként.
5. Az előző igénypontok bármelyike szerinti nanokompozit készítmények, amelyekben a nano-méretű grafén lemezek vastagsága (a grafén lemezre merőlegesen) kisebb, mint 50 nm.
6. Az előző igénypontok bármelyike szerinti nanokompozit készítmények, amelyekben a nano-méretű grafén lemezek vastagsága (a grafén lemezre merőlegesen) 0,3-5 nm között van.
7. Az előző igénypontok bármelyike szerinti nanokompozit készítmények, amelyekben a nano-méretű grafén lemezek átlagos mérete (hosszúság, szélesség vagy átmérő) maximum 1 mikrométer.
8. Az előző igénypontok bármelyike szerinti nanokompozit készítmények, amelyekben a nano-méretű grafén lemezek átlagos mérete (hosszúság, szélesség vagy átmérő) maximum 500 nm.
9. Az előző igénypontok bármelyike szerinti nanokompozit készítmények, amelyekben a nano-méretű grafén lemezek fajlagos felülete $100\text{-}2600 \text{ m}^2/\text{g}$ között van.
10. Az előző igénypontok bármelyike szerinti nanokompozit készítmények, amelyekben a nano-méretű grafén lemezek fajlagos felülete $300\text{-}2600 \text{ m}^2/\text{g}$ között van.
11. Az előző igénypontok bármelyike szerinti nanokompozit készítményekkel kapott expandált tárgyak, amelyeknek a sűrűsége $5\text{-}50 \text{ g/l}$ között van.

12. Hőre lágyuló polimerek expandált extrudált lemezei, amelynek a celluláris mátrixának a sűrűsége 10-200 g/l között van, az átlagos cellaméret 0,01-1,00 mm között van, és a hőre lágyuló polimerre számítva 0,004-15 tömegszázalékot tartalmaz, az átermán töltőanyagból, amely a szóban forgó nano-méretű grafén lemezeket tartalmazza, amelyeknek a vastagsága (a grafén lemezre merőlegesen) maximum 150 nm, az átlagos mérete (hosszúság, szélesség vagy átmérő) maximum 10 mikrométer és a fajlagos felület $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$.

13. A 12. igénypont szerinti extrudált lemezek, ahol a hőre lágyuló polimert egy vinil polimer és egy vinilaromás polimer közül választjuk ki.

14. A 13. igénypont szerinti extrudált lemez, ahol a hőre lágyuló polimer egy vinilaromás polimer.

15. A 12., 13. vagy 14. igénypont szerinti extrudált lemezek, ahol a szóban forgó átermán töltőanyag a szóban forgó nano-méretű grafén lemezek mellett maximum 6 tömegszázalék, a polimerre számítva, szóban forgó további átermán adalékanyagokat tartalmaz, azaz például grafitot és/vagy kőszén kokszt és/vagy kormot, szinergikus termékeként.

16. Eljárás az 1-10. igénypontok szerinti expandálható vinilaromás hőre lágyuló polimerek készítményeinek gyöngyök vagy granulátumok formájában történő előállítására, melynek során vizes szuszpenzióban egy vagy több vinilaromás monomert, adott esetben legalább egy polimerizálható komonomerrel (maximum 50 tömegszázalékban) polimerizálunk a szóban forgó átermán töltőanyag jelenlétében, amely tartalmazza a szóban forgó nano-méretű grafén lemezeket, amelyeknek a vastagsága (a grafén lemezre merőlegesen) maximum 150 nm, az átlagos mérete (hosszúság, szélesség vagy átmérő) maximum 10 mikrométer és a fajlagos felület $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$, legalább egy peroxid gyökös iniciátor rendszer, valamint egy, a polimerizáció előtt, alatt, vagy a végén hozzáadott expandáló szer jelenlétében.

17. A 16. igénypont szerinti eljárás, ahol az átermán töltőanyag a szóban forgó nano-méretű grafén lemezek mellett, maximum 6 tömegszázalékban (a polimerre számítva) tartalmazza a szóban forgó további átermán adalékanyagokat, azaz a grafitot és/vagy a kőszén kokszt és/vagy a kormot, szinergikus termékeként.

18. A 16. vagy 17. igénypont szerinti eljárás, ahol a vízben szuszpendálódó vinilaromás monomerek reagens oldatának a viszkozitását megnöveljük, a vinilaromás polimert a szóban forgó oldatban maximum 1-30 tömegszázalék koncentrációban oldva, a monomerek tömegére számítva.

19. A 16. vagy 17. igénypont szerinti eljárás, ahol a vízben szuszpendálódó vinilaromás monomerek reagens oldatának a viszkozitását megnöveljük, a monomert vagy a monomereket, vagy a monomerek keverékét tömegben pre-polimerizálva, amíg a polimer 1-30 tömegszázalékos koncentrációját elérjük.

20. A 16-19. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, ahol a polimerizáció végén lényegében gömb alakú expandálható polimer gyöngyöket/granulátumokat kapunk, átlagos átmérőjük 0,2-2 mm között van, amelyben a szóban forgó átermán töltőanyag és a szóban forgó esetleges további átermán adalékanyagok egyenletesen el vannak osztva.

21. Folyamatos tömeges eljárás az 1-10. igénypontok szerinti expandálható hőre lágyuló polimerek készítményeinek előállítására granulátumok vagy gyöngyök formájában, mely a következő lépéseket tartalmazza:

- i. összekeverünk egy hőre lágyuló polimer granulátumot/pelletet, vagy por formában, vagy már megolvadt állapotban, a szóban forgó átermán töltőanyaggal, amely tartalmazza a szóban forgó nano-méretű grafén lemezeket esetleges más adalékanyagokkal
- ii. adott esetben, ha már nem az olvadt állapotban, a polimer keverék hőmérsékletét a hőre lágyuló polimer olvadáspontjánál magasabb hőmérsékletre emeljük;
- iii. a szóban forgó expandáló szert, az egyéb adalékanyagokkal együtt hozzáadjuk a megolvadt polimerhez;
- iv. az így kapott polimer készítményt statikus vagy dinamikus keverő-elemekkel keverjük; és
- v. az így kapott készítményt betápláljuk egy nyomás alatt álló vágó szerszámba.

22. A 21. igénypont szerinti eljárás, ahol az átermán töltőanyag a szóban forgó nano-méretű grafén lemezek mellett maximum 6 tömegszázalékban tartalmazza (a polimerre számítva) a szóban forgó egyéb átermán adalékanyagokat, úgymint a grafitot és/vagy a kőszén kokszt és/vagy a kormot, szinergikus termékeként.

23. A 21. vagy 22. igénypont szerinti eljárás, ahol a granuláció végén lényegében gömb alakú expandálható hőre lágyuló polimer granulátumait/gyöngyeit kapjuk, átlagos átmérőjük 0,2-3 mm, amelyben a szóban forgó esetleges egyéb átermán adalékanyagok egyenletesen el vannak osztva.

24. A 21., 22. vagy 23. igénypont szerinti eljárás, ahol a hőre lágyuló polimer egy vinilaromás polimer, megolvadt állapotban, oldat formában folyamatosan betáplálva a polimerizációs üzemből.

25. A 16-24. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, ahol a szóban forgó átermán adalékanyagokat egy mesterkeverékbe keverjük, amely tartalmaz egy hőre lágyuló polimert, amelynek az átlagos molekulásúlya (MW) 50.000 és 300.000 között van.

26. A 25. igénypont szerinti eljárás, ahol az átermán töltőanyag, amely a szóban forgó nano-méretű grafén lemezeket és az esetleges szóban forgó grafit és/vagy kőszén kokszt és/vagy kormot tartalmazza, mennyisége 15-60 tömegszázalék között van.

27. A 16-20. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, ahol a pellet formájú mesterkeveréket feloldjuk a vinilaromás monomerben.

28. A 24. igénypont szerinti eljárás, ahol a polimer formájú mesterkeveréket feloldjuk a vinilaromás monomer/oldószer keverékben, mielőtt betápláljuk az oldatban végzett polimerizáció reaktorába.

29. Eljárás a 12-15. igénypont szerinti hőre lágyuló polimer expandált extrudált lemezeinek előállítására, mely a következő lépéseket tartalmazza:

a1. összekeverünk egy hőre lágyuló polimert pelletek vagy granulátumok, vagy gyöngyök formájában, valamint legalább a szóban forgó atermán töltőanyagot, amely a szóban forgó nano-méretű grafén lemezeket tartalmazza, amelyeknek a vastagsága (a grafén lemezre merőlegesen) maximum 150 nm, átlagos méretük (hosszúság, szélesség vagy átmérő) 10 mikrométernél nem nagyobb, fajlagos felületük $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$.

b1. az (a1) keveréket 180-250 °C közé melegítjük, hogy egy polimer olvadékot kapjunk, amit homogenizálásnak vetünk alá;

c1. legalább egy expandáló szert hozzáadunk a polimer olvadékhoz, és adott esetben más adalékanyagokat is, például a szóban forgó égésgátló rendszert;

d1. homogenizáljuk a polimer olvadékot, amely legalább részben magába foglalja az expandáló szert;

e1. a (d1) polimer olvadékot homogén módon lehűtjük maximum 200 °C-ra, de nem alacsonyabbra, mint a kapott polimer készítmény T_g értéke;

f1. a polimer olvadékot extrudáljuk egy szerszámon keresztül, hogy egy expandált polimer lemezt kapjunk.

30. A 29. igénypont szerinti eljárás, ahol a hőre lágyuló polimer egy vinil- vagy vinilaromás polimer.

31. A 29. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a vinil polimer polietilén és a vinilaromás polimer polisztirol.

32. A 29-31. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, ahol a vinilaromás polimerhez hozzáadott szóban forgó atermán töltőanyag maximum 6 tömegszázalék (a polimerre számítva) szóban forgó atermán adalékanyagot tartalmaz, úgymint grafitot és/vagy kőszén kokszt és/vagy kormot, szinergikus termékeként.

33. A 29-32. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, ahol a pellet, granulátum vagy gyöngy formájú hőre lágyuló polimert és a szóban forgó atermán töltőanyagot részben vagy teljes egészében az 1-28. igénypontok bármelyike szerint előállított, vagy ismertett gyöngy/granulátum formájú hőre lágyuló polimerek készítményeivel helyettesítjük.

34. A 29-33. igénypontok hármelyike szerinti eljárás, ahol a szóban forgó atermán töltőanyagot mesterkeverékként használjuk.