

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

209 904 B

(21) A bejelentés száma: 3291/91
(22) A bejelentés napja: 1991. 10. 18.
(30) Elsőbbségi adatok:
685 302 1991. 04. 12. US

(51) Int. Cl.⁵

C 08 J 9/04

(40) A közzététel napja: 1992. 10. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1994. 11. 28. SZKV 94/11

(72) Feltalálók:

Bland, David G., Knoxville, Tennessee (US)
Conte, Joseph J., Newark, Ohio (US)

(73) Szabadalmas:

The Dow Chemical Co., Midland,
Michigan (US)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54) **Eljárás vizes habosítószerrel poli(aril-éter)-habok előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány poli(aril-éterekből) vagy poli(aril-éterek) és nem-poli(aril-éterek) keverékéből álló habok előállítási eljárásra vonatkozik. A találmány szerinti eljárás

jellemzője, hogy habosítószerként vizet vagy víz és valamely más habosítószer keverékét alkalmazták.

A találmány vizes habosítószerrel előállított poli(ariléter)-habokra, valamint előállítási eljárásukra vonatkozik.

Igen szükséges lenne magas olvadáspontú, hőre lágyuló műanyagokból, így például poli(aril-éterekből) habok előállítása. Az eddig ismert módszerek szerint az ilyen habokat kémiai habosítószer alkalmazásával nyerték. Ezeket a habokat a legkülönbözőbb területeken alkalmazzák, így például szerkezeti anyagként, valamint magas hőmérsékletű készítmények komponenseként. Szükségesnek mutatkozik azonban a poli(aril-éter)-habok előállítása olcsóbb, fizikai habosítószer alkalmazásával.

Az utóbbi időben a habok készítése területén erőteljesebben merültek fel a habosítószerekkel kapcsolatban a környezetvédelmi megfontolások. Különösen a halogénezett habosítószerekre vonatkozik ez, amely potenciális környezeti szennyezőanyag. Ez szükségessé teszi a poli(aril-éter)-habok olyan előállítási módszerének kidolgozást, amely vizes habosítószert alkalmaz.

A jelen találmány poli(aril-éter)-habok előállítására vonatkozik oly módon, hogy egy gélképzésre alkalmas, legalább egy poli(aril-éterből) és vizet tartalmazó habosítószerből álló keveréket hőközléssel és nyomás alatt folyós gélle alakítunk, majd a nyomás megszüntetésével a folyós gél porózus masszává alakítjuk. Adott esetben a habosítószer víz, mint első habosítószer és víztől eltérő anyag mint második habosítószer keveréke is lehet.

A találmány oltalmi körébe tartozik továbbá a fentiek szerint előállított habanyag is.

A találmány szerinti eljárásnál alkalmazható poli(aril-terek) előnyösen a következő általános képlettel jellemzett ismétlődő egységeket tartalmazzák:



ahol Ar jelentése aromás kétértékű csoport, amely egy vagy több 6-20 szénatomos arilencsoportot tartalmaz, és Y jelentése oxigén vagy két vegyértékű kénatom. A „poli(aril-éter)” kifejezés olyan polimerekre vonatkozik, amelyek elsősorban a fentiek szerinti ismétlődő egységeket tartalmazzák. Az „éter” kifejezés mind az oxigén, mind a kéntartalmú éterekre vonatkozik, így azok lehetnek éterek vagy tioéterek.

A poli(aril-éterek) előállítása számos irodalmi hivatkozásból ismert. Így például a 4 175 175 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban poliarilén-poliéterek előállítását ismertetik, amely dihidro-fenol alkálifém-kettős sójának és egy dihalogén-benzol-vegyület reakcióterméke. Ezeket a polimereket nagy molekulatömeg és nagy olvadék-viszkozitás jellemzi. Hasonló poliarilén-poliétereket ismertetnek a 4 777 235 és 4 783 520 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban is. A 4 051 109 és 4 232 142 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások poliarilén-éter-szulfonok és -ketonok előállítására vonatkozik különböző kiindulási anyag sóinak felhasználásával. A 4 065 437 és 3 832 331 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások aromás poliéter-szulfonokra vonatkoznak. A szakterületen számos poli(aril-éterek) és hasonló polimerek

előállítására, amelyek mindegyikénél alkálifém-halogenid vagy karbonát polimerizációs katalizátorokat alkalmaznak, ilyeneket ismertetnek például a következő számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban is: 3 441 538, 3 941 748, 4 169 178, 4 320 224, 4 638 044, 4 687 833, 4 731 429, 4 748 227 és 4 767 838.

A 4 360 630 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ilyen típusú polimereket alkalmaznak különböző készítmények előállításához.

A 317 226 számú európai szabadalmi leírásban makrociklusos vegyületeket ismertetnek, közöttük ciklusos étereket, amelyek poliarilén-egységeket vagy más ciklusos egységeket tartalmaznak. A WO 88/06605 számon közzétett szabadalmi bejelentésben random makrociklusos monomert és spiro(bisz)indánrészt tartalmazó oligomer vegyületeket ismertetnek.

Az 1990. július 3-én 07/547658 számon benyújtott számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentésben egy fontos új eljárást ismertetnek poli(aril-éterek) előállításra ciklusos poli(aril-éter) oligomerekből kiindulva.

A poli(aril-éterek) egy meghatározott csoportját poli(fenilén-oxidoknak) nevezik és PPO rövidítéssel jelölik. Ilyeneket ismertetnek például a következő irodalmi helyeken: (Aromatic Polyethers, 18. kötet, 594-615, Encyclopedia of Chemical Technology, szerk. Kirk-Othmer, 3. kiadás, John Wiley & Sons, 1982.) Ezen vegyületek közé tartoznak például a következő konkrét vegyületek:

poli(1,4-fenilén-oxid)
 poli(2,6-dimetil-1,4-fenilén-oxid)
 poli(2-fenil-6-metil-1,4-fenilén-oxid)
 poli(2-benzil-6-metil-1,4-fenilén-oxid)
 poli(2-izopropil-6-metil-1,4-fenilén-oxid)
 poli(2,6-dimetoxi-1,4-fenilén-oxid)
 poli(2,6-dikloro-1,4-fenilén-oxid)
 poli(2,6-difenil-1,4-fenilén-oxid)
 poli(2-m-tolil-6-fenil-1,4-fenilén-oxid)
 poli(2-p-tolil-6-fenil-1,4-fenilén-oxid)
 poli(2-[4-t-butil]-fenil-6-fenil-1,4-fenilén-oxid)
 poli(2-a-naftil-6-fenil-1,4-fenilén-oxid)

A poli(aril-éterek) ezen csoportjához hasonlóak a módosított poli(fenilén-oxidok), amelyek egy vagy több poli(fenilén-oxid) polimer és nem-poli(fenilén-oxid) polimer, így például sztirol keveréke.

A módosított PPO polimereken kívül számos más polimerkeverék is alkalmazható a találmány szerinti eljárásban. Így például a poli(aril-éterek) szulfon polimerekkel alkotott keverékét alkalmazzák habok előállítására az 1990. október 16-án 598 265 számon benyújtott amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentés szerinti eljárásban. További alkalmas keverékek például a következők: legalább egy poli(aril-éter) és legalább egy másik polimer, így például sztirol, sztirol/a-metil-sztirol, poliéterimid, polikarbonát, nylon, polifenilén-oxid, poliészter-tereftalát, propilén és polietilén keveréke.

A találmány szerinti eljárásnál a poli(aril-éter)-habokat úgy állítjuk elő, hogy egy gélképzésre alkalmas,

legalább egy poli(aril-éterből) és vizet tartalmazó habosítószerből álló keveréket hőközléssel és nyomás alatt folyós gélle alakítunk, majd a nyomást megszüntetésével a folyós gélle porózus masszává alakítjuk. A habosítószerként jelenlévő víz mennyisége 1 pph-300 pph (parts per hundred, a polimer teljes tömegére számolva), előnyösen 2 pph-25 pph, még előnyösebben 2 pph-10 pph közötti érték.

Kívánt esetben különböző egyéb adalékanyagok is jelen lehetnek kis mennyiségben, így például extrudálást elősegítő anyagok, pigmentek, töltőanyagok, antioxidánsok, stabilizálószerke, antisztatikus szerke, tűzállóságot elősegítő szerke, savmegkötőszereke. A sejt, illetve pórusméretek szabályozására alkalmas szerként például adagolhatunk talkumot, agyagot, csillámot, szilícium-oxidot, titán-oxidot, cink-oxidot, kalcium-szilikátot, zsírsavak fémsóit, így például bárium-szteartot, cink-sztearátot, alumínium-sztearátot, vagy ezek bármilyen keverékét. Ezen adalékanyagot finomeloszlású szilárd anyag formájában adagoljuk és mennyisége általában 0,01 pph-10 pph közötti érték. A pórusméretet befolyásoló szerke előnyös átlagos szemcsemérete 1 nm és 10^3 nm közötti érték. Ezen adalékanyagok fontosak az egyforma, kisméretű pórusok képzése szempontjából.

Várható, hogy a habképzéshez alkalmazott polimer szárítása egyszerűsíti ezen anyag kezelését és szállítását a gél képzésre alkalmas keverék elkészítése előtt, amely műveletnél ismételten vizet adagolunk. A keverékek készítésénél előnyösen egy keverőszert alkalmazunk egészen a folyós gél expandáltatásáig.

A találmány szerinti eljárás egy előnyös kiviteli formájánál olyan habosítószer keveréket alkalmazunk, amely vízből és legalább egy másik, nem-vizes habosítószerből áll, amely utóbbi normál esetben egy gáz vagy egy szerves folyadék. Minden habosítószerben, amely szerves folyadékot tartalmaz, a fő komponens tömegében a víz. Az előnyös habosítószerke 51-100%, még előnyösebben 70-100, különösen előnyösen 90-100% vizet tartalmaznak.

A normál állapotban gáz állapotú anyagot tartalmazó vizes habosítószer keverékek általában atomos gázokat, így például héliumot, neont, vagy argont tartalmaznak, de felhasználhatók egyszerű molekuláris gázok is, így például szén-dioxid, nitrogén, oxigén, továbbá egyszerű molekulájú szerves molekulák, így például kis molekulatömegű szénhidrogének, valamint ezek keveréke, így például levegő és természetes gázok. Szénhidrogénként például 2-9 szénatomos alkéneket, alkil-halogenideket, így például metil-kloridot, vagy etil-kloridot alkalmazhatunk.

A fentiekben felsorolt anyagok mindegyike „a normál állapotban gáz halmazállapotú anyagok” körébe esik. Ez a kifejezés azt jelenti, hogy a felhasznált expandálóanyag azon a hőmérsékleten, amelyen a műanyag extruder gép normál körülmények között működik, gáz halmazállapotú. Tehát ha arra utalunk, hogy a műanyag keverékbe normál állapotban gáz halmazállapotú anyagot vagy gázt vezetünk be az extrudálóhengerben, az azt jelenti, hogy bár a bevezetett anyag az extruder normál működési körülményei között gáz hal-

mazállapotú, az az extrudáló hengerbe való bevezetésénél alkalmazott hőmérsékleten és nyomáson lehet akár gáz, akár folyadék halmazállapotú. Előnyös az olyan habosítószerke alkalmazása, amelyek az extrudáló hengerbe való bevezetésnél folyadékok, mivel állandó nyomáson és térfogaton egyszerűbb a folyadékokat szivattyúzni mint a gázokat.

A találmány szerinti eljárásnál a vizes habosítószer keverékben például a következő folyadékokat lehet alkalmazni: szénhidrogének, így például pentán, hexán, oktán, heptán; telítetlen szénhidrogének, így például pentén, 4-metil-pentén, hexén; petrol-észter-frakciók; éterek, így például dietil-éter; ketonok, így például acetone, vagy metil-etil-ketone; alkoholok, így például metanole vagy etanole.

A találmány szerinti eljárással a porózus poli(aril-éter)-testek előállítását például úgy végezzük, hogy az olvadt polimert nyomás alatt érintkezésbe hozzuk a habosítószerrel vagy a habosítószer keverékkel és az egyéb adalékokkal, például oly módon, hogy ezen anyagok keverékét egy nyomásálló edényben, így például extruderben, 200-400 °C között – célszerűen legalább a polimer olvadáspontján – melegítjük, addig amíg egyenletes vagy lényegében egyenletes, folyékony gélle kapunk. Az alkalmazott nyomás értéke általában 1-500 atmoszféra közötti érték. Ezután a kapott gélle egy lényegesen alacsonyabb nyomású zónába extrudáljuk, amikor is az extrudált anyag expandál és porózus polimer masszát képez. Az eljárást végezhetjük szakaszosan és folyamatosan egyaránt.

A gélle előnyösen a polimer olvadási pontja közelében vagy annál magasabb hőmérsékleten extrudáljuk, de alkalmazhatunk ennél még magasabb vagy alacsonyabb hőmérsékletet is. Az a hőmérsékleti érték, amelynél a gélle alacsonyabb nyomású zónába extrudáljuk változhat a felhasznált berendezés méretétől és elrendezésétől, a gélle extrudálás sebességétől, a polimer olvadáspontjától, valamint a polimer és habosítószer közötti aránytól.

A porózus poli(aril-éter) testek folyamatos előállításánál úgy járunk el, hogy a normál esetben szilárd polimert, például poli(aril-étert) vagy az ezt tartalmazó előzők szerint ismertetett keveréket előnyösen granulátum formájában betápláljuk a műanyag extruderbe. Itt az anyagot hőközléssel plasztifikáljuk, és nyomás alatt a kívánt mennyiségű habosítószerrel elkeverjük és homogén folyós gélle képezünk. A gélle ezután lényegében egyenletes hőmérsékleten, általában 200-400° között, tartjuk, amíg a teljes massa homogén módon átmelegszik, majd ezután alkalmas szájnyíláson át alacsonyabb nyomású, általában atmoszferikus nyomású zónába továbbítjuk. Az extrudált anyag ekkor expandál és porózus testet képez, amelyet lehűtünk és a további kezeléshez alkalmas darabokra vágjuk. Egy másik lehetséges kiviteli formánál az alacsonyabb hőmérsékletű zóna, amelybe a folyékony gélle expandáltatjuk, környezeti nyomástól eltérő nyomású, így például 0,1-10 atmoszféra nyomású.

A találmány szerinti eljárás egy előnyös és gazdaságos módszer porózus poli(aril-éter)-polimer testek előállítására, amely porózus anyag különböző célokra alkalmazható, így például szigetelésre, vagy magas hőmérsék-

leteknél szerkezeti felhasználásra. A kapott termék igen egyenletes, finom eloszlású porózus szerkezetű, amely túlnyomó részt nyitott vagy zárt üregeket tartalmaz és az egyes üregek közt túlnyomó részt vékony fal van. A kapott termék flexibilis és szívós. Előnyösek azok a habanyagok, amelyek túlnyomó részt zárt üregeket tartalmaznak és ezek mennyisége 80-100% az ASTM D-2856 számú szabvány szerint meghatározva.

A találmány szerinti eljárással nyert poli(aril-éter)-habok, amelyeknél habosítószerként túlnyomó részt vizet alkalmazunk, hőkoztá deformálódása kisebb és fokozottabb mértékben alkalmazhatók magas hőmérsékletű felhasználási területeken összehasonlítva azokkal a poli(aril-éter)-habanyagokkal, amelyek habosítását nem-vizes habosítószerrel végeztük.

A következő példákban a találmányt mutatjuk be közelebbről a korlátozás szándéka nélkül. A példákban megadott mennyiségek és %-ok minden esetben tömegrészt vagy tömeg%-ot jelentenek, ha csak másképpen nem jelöljük.

1. példa

Poli(fenilén-oxidot) (PPO), amely a GE Plastics PPO Technology Department, Selkirk NY gyártmánya, üveg ampullába teszünk és az alább megadott – mennyiségű habosítószerrel elkeverjük. Az ampullát ezután lezárjuk, lánggal megmelegítjük, majd egy robbanásbiztos csőbe helyezzük, amelyet 1,5-2 órán át 250 °C hőmérsékleten, majd 1-2 órán át 225 °C hőmérsékleten tartunk. A hőmérsékletet stabilizáljuk, ez a habosítás hőmérséklete. A habosítást ezután az ampulla mechanikus ütésével megindítjuk. Bizonyos kísérleteknél ez az üvegampullák törésével járt együtt. A kísérleteket 200 pph mennyiségű vízzel végezzük mint habosítószerrel, ezek mindegyike habot eredményezett. Nyilvánvaló volt, hogy a hosszabb melegítési idő a polimer tökéletesebb olvadását és a habosítószerrel való jobb elkeverését eredményezte, azaz jobb minőségű habot eredményezett. A kísérleteknél a habosítószer teljes egészében nem használódott fel, így becslés alapján a megfelelő habképzéshez 15-20 pph mennyiségű víz szükséges.

2. példa

Az 1. példában leírtak szerint eljárva különböző keverékeket készítettünk poli(éter-szulfon) (PES), (be-

szerezés BASF Corporation, Plastic Materials, Parsippany, NJ) és poli(fenilén-oxid) (PPO) keverékének alkalmazásával. A PES/PPO-t 1/1 arányú keverék formájában alkalmaztuk és a fentiek szerint ismertetett módon habot nyertünk. Az 1/1 arányú keveréken kívül 9/1 arányú keverékből is habot készítettünk 270-300 °C hőmérsékleten végzett melegítéssel és ebben az esetben kiváló hab terméket nyertünk.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás poli(aril-éter)-habok előállítására, amelynél a poli(aril-étert) a habosítószerrel elkeverjük, a keveréket hőközléssel és nyomás alatt folyós gélle alakítjuk, majd a nyomást felengedjük és a folyós gél habbá alakítjuk, *azzal jellemezve*, hogy habosítószerként vizet vagy víz és legalább egy nem-vizes habosítószer keverékét alkalmazzuk.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a nyomás felengedéséhez a folyós gél egy számon keresztül egy alacsonyabb nyomású zónába extrudáljuk.
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a habosítószerként víz és egy nem-vizes habosítószer keverékét alkalmazzuk.
4. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a gélképzésre alkalmas keverék legalább két poli(aril-éter) keveréke.
5. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a gélképzésre alkalmas keverék legalább egy poli(aril-éter) és legalább egy nem-poli(aril-éter) polimer keveréke.
6. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy habosítószerként 1-300 pph vizet alkalmazunk.
7. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy poli(aril-éterként) poli(fenil-oxid) polimert alkalmazunk.
8. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy habosítószerként víz és szén-dioxid keverékét alkalmazzuk.
9. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy habosítószerként víz és nitrogén keverékét alkalmazzuk.