(19) Országkód

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

MAGYAR SZABADALMI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

216 025 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 95 02231
(22) A bejelentés napja: 1993. 12. 07.
(30) Elsőbbségi adatok:
08/009,155 1993. 01. 26. US
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 93/11813
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 94/16876

(51) Int. Cl.[6]

B 29 C 67/22
C 08 J 9/12

(40) A közzététel napja: 1996. 06. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1999. 04. 28.

(72) Feltalálók:
Paquet, Andrew N., Granville, Ohio (US)
Suh, Kyung W., Granville, Ohio (US)
Vo, Chau V., Souffelweyersheim (FR)
Wakabayashi, Masayuki, Tochigi-ken (JP)

(73) Szabadalmas:
The Dow Chemical Co., Midland, Michigan (US)

(74) Képviselő:
DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54) Megnövelt cellaméretű habok és előállítási eljárásuk

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás megnövelt méretű cellákat tartalmazó, zárt cellás, alkenil-aromás polimer habszerkezetek előállítására, mely eljárás a következő ismert lépésekből áll:

a) egy alkenil-aromás polimert, amely több, mint 50% alkenil-aromás monomeregységet tartalmaz, melegítéssel megolvasztanak, és így egy olvadt polimer anyagot kapnak;

b) az olvadt polimerhez cellaméretnövelő szert, hajtóanyagot és adott esetben magképző szert társítanak, és így habosítható gélt kapnak; és

c) a kapott habosítható gélt extrúziós eljárásban expandáltatva egy habszerkezetet állítanak elő

A találmányra jellemző, hogy a cellaméret-növelő szerként az alkenil-aromás polimer tömegére számolva 0,05–5,0 tömeg% nem viaszos cellaméret-növelő szert alakalmaznak, melyet a következők közül választanak: poli(etilén-glikol) és poli(propilén-glikol), melyek molekulatömege 1200 vagy több, n-faggyú-β-amino-dipropionát sók, amin–oxidok, imidazolin, 12–18 szénatomos zsírsav-alkanol-amidok, n-alkil-trimetil-ammónium-klorid, etoxilált lineáris alkoholok, dioktil-észter-nátrium-szulfoborostyánkősav, poli(oxi-etilén)-szorbitán-monopalmitát, diglikol-laurát, fluorozott kémiai felületaktív anyagok, kókusz-betain és szilikonvegyületek.

A találmány tárgyát képezi a fenti eljárással előállított habszerkezet is.

HU 216 025 B

A találmány olyan zárt cellás alkenil-aromás polimer habszerkezetek előállítási eljárására vonatkozik, amelyek megnövelt méretű cellákat tartalmaznak.

A potenciálisan ózonlebontó éghető hajtóanyagok (habosítóanyagok) alkalmazása környezetvédelmileg nem kívánatos, ezért szükségessé vált az alkenil-aromás polimer habszerkezetek régi hajtóanyagokkal való előállítása. Ilyen régi hajtóanyagok például tipikusan a szervetlen hajtóanyagok, mint például a szén-dioxid, nitrogén, víz és argon.

A régi hajtóanyagok alkalmazásával kapcsolatos probléma az előállított habszerkezet kívánt morfológiájának fenntartása. A morfológia egyik jellemzője a cellaméret. A régi típusú (szervetlen) hajtóanyagok, elsősorban a szén-dioxid viszonylag nagy magképző és expanziós sebessége viszonylag nagy, ezért alkalmazásukkal a kívánt cellaméret fenntartása nehéz.

Korábban már megkísérelték a megnövelt cellaméretű habszerkezetek előállítását. Ezt úgy végezték, hogy egy habképző gélhez, a gél habszerkezetté való átalakításához alkalmazott szerszámon végzett extrudálása előtt, egy viaszt társítottak. Ilyen eljárást ismertetnek a 4 229 396 és az 5 011 866 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban. A viasz alkalmazása azonban feldolgozási problémákat okoz, és a habszerkezet fizikai tulajdonságai romlanak. A viasz hőstabilitás-változást és a habszerkezet fizikai tulajdonságainak romlását eredményezheti. A viasz alkalmazása ezen túlmenően extrúziós hőmérséklet-összeférhetetlenséget is okozhat.

A JP 43-6522 számú szabadalmi leírásban gyöngyhabosítási eljárást ismertetnek, melynek során polietilén-, illetve polipropilénglikolt alkalmaznak cellaméretnövelőnek. Ezek az anyagok valóban nem viaszos jellegűek, azonban a tárgyalt gyöngyhabosítási eljárás (melynek során általában víz segítségével gyöngyöket alakítanak ki a polimerben, majd a víz távozása után hátramaradó gyöngyszerű üregek adják az anyag habosított jellegét) alapvetően különbözik a jelen leírásban tárgyalt extrúziós eljárástól, melynek során olvadt állapotú (azaz lényegesen magasabb hőmérsékletű) polimer anyaghoz hajtóanyagot társítanak, majd expandáltatás során alakítják ki a habosított szerkezetre jellemző belső üregeket. A két habosítási eljárás lényeges különbségei alapján nem tekinthető szakember számára nyilvánvalónak, hogy az egyikben alkalmazható adalékanyag megfelelő a másik típusú eljárásban.

Kívánatos lenne olyan részben vagy teljes egészében régi típusú hajtóanyaggal habosított habszerkezet előállítása, amely megnövelt méretű cellákat tartalmaz. Ilyen habszerkezetek előállítása nem régi típusú hajtóanyagok alkalmazásával is kívánatos lenne. Az is kívánatos lenne, hogy ezeket a habszerkezeteket megfelelő fizikai és hőstabilitási tulajdonságok jellemezzék, és viasz alkalmazása nélkül állítsák elő.

A találmány tárgya tehát eljárás megnövelt méretű cellákat tartalmazó, zárt cellás, alkenil-aromás polimer habszerkezetek előállítására, mely eljárás a következő ismert lépésekből áll:

a) egy alkenil-aromás polimert, amely több, mint 50 tömeg% alkenil-aromás monomeregységet alkalmaz, melegítéssel megolvasztunk, és így egy olvadt polimer anyagot kapunk;

b) az olvadt polimerhez cellaméret-növelő szert, hajtóanyagot és adott esetben magképző szert társítunk, és így habosítható gélt kapunk; és

c) a kapott habosítható gélt extrúziós eljárásban expandáltatva egy habszerkezetet állítunk elő.

Az alkenil-aromás polimer több, mint 50 tömeg% aromás monomeregységet tartalmaz. A társított méretnövelő szert olyan mennyiségben alkalmazzuk, amennyi a habszerkezet átlagos cellaméretét a méretnövelő szer nélkül előállított megfelelő habszerkezet átlagos cellaméretéhez képest legalább 20%-kal megnöveli. A habszerkezethez társított méretnövelő szer mennyisége azonban csak annyi lehet, amennyi biztosítja, hogy a habszerkezet fizikai tulajdonságai a megfelelő habszerkezet fizikai tulajdonságaival lényegében azonosak legyenek.

A találmány további tárgyát képező eljárásban alkalmazható gélek összetétele a következő:

a) egy olvadt alkenil-aromás polimer;

b) megfelelő mennyiségű nem viasz cellaméret-növelő szer; és

c) megfelelő mennyiségű hajtóanyag, amely megemelt nyomáson habosításra alkalmas.

Az alkenil-aromás polimer több, mint 50 tömeg% alkenil-aromás monomeregységet tartalmaz. A méretnövelő szer olyan mennyiségben van jelen, amennyi a habszerkezet átlagos cellaméretét a méretnövelő szer nélkül előállított megfelelő habszerkezet átlagos cellaméretéhez képest legalább 20%-kal megnöveli. A habszerkezethez társított méretnövelő szer mennyisége azonban csak annyi lehet, amennyi biztosítja, hogy a habszerkezet fizikai tulajdonságai a megfelelő habszerkeszet fizikai tulajdonságaival lényegében azonosak legyenek.

A találmány szerinti habszerkezet egy alkenil-aromás polimer anyagot tartalmaz. Megfelelő alkenil-aromás polimer anyagok például az alkenil-aromás homopolimerek, valamint az alkenil-aromás vegyületek és kopolimerizálható etilénszerűen telítetlen komonomerek kopolimerszármazékai. Az alkenil-aromás polimer tartalmazhat kis mennyiségű nem alkenil-aromás polimereket is. Az alkenil-aromás polimer lehet önmagában egy vagy több alkenil-aromás homopolimer, egy vagy több alkenil-aromás kopolimer, egy vagy több alkenil-aromás homopolimert és kopolimert tartalmazó keverék vagy egy, a fentiekben ismertetett anyagok bármelyikét és egy nem alkenil-aromás polimert tartalmazó keverék. Az alkenil-aromás polimer, az összetételtől függetlenül, több, mint 50 tömeg%, előnyösen több, mint 70 tömeg% alkenil-aromás monomeregységet tartalmaz vagy teljes egészében ilyen egységekből áll.

Megfelelő alkenil-aromás polimerek az alkenil-aromás vegyületekből, például sztirolból, alfa-metil-sztirolból, etil-sztirolból, vinil-benzolból, vinil-toluolból, klórsztirolból és bróm-sztirolból előállított ilyen polimerek. Előnyös alkenil-aromás polimer a polisztirol. Az alkenil-aromás vegyületekkel kis mennyiségű monoetilénszerűen telített vegyületeket, mint például 1–4 szénatomos alkilsavakat és észtereket, ionomerszármazékokat és

2–6 szénatomos diéneket is kopolimerizálhatunk. A kopolimerizálható vegyületek közé tartoznak például a következők: akrilsav, metakrilsav, maleinsav, itakonsav, akrilnitril, maleinsavanhidrid, metil-akrilát, etil-akrilát, metil-metakrilát, vinil-acetát és butadién. Előnyös szerkezetek a több, mint 95 tömeg% polisztirolt és a legelőnyösebbek a teljes egészében polisztirolt tartalmazó szerkezetek, mert a polisztirolhab gazdaságosan előállítható, és szigetelő műanyaghabként szokásosan alkalmazott anyag.

A találmány szerinti alkenil-aromás habot általában úgy állítjuk elő, hogy

– egy alkenil-aromás polimer anyagot lágy vagy olvadt polimer anyaggá melegítünk;

– az olvadt polimer anyaghoz egy hajtóanyagot társítunk, és így habosítható gélt kapunk;

– a gélt egy szerszámon keresztül extrudálva előállítjuk a habanyagot.

A polimer anyagot a hajtóanyag társítása előtt üvegesedési hőmérsékletére vagy efeletti hőmérsékletre vagy olvadáspontjára melegítjük. A hajtóanyag polimerhez való társítását ismert eszközökkel, mint például extruderrel vagy keverőberendezésekkel végezhetjük. A hajtóanyagot és az olvadt polimert olyan nyomáson keverjük össze, amely megakadályozza az olvadt polimer lényeges mértékű expandálását, és lehetővé teszi a hajtóanyag homogén diszperzióját. A polimerolvadékhoz vagy a lágyítás vagy olvasztás előtt a száraz polimer anyaghoz adott esetben egy magképző szert is keverhetünk. A habosítható gélt a habszerkezet fizikai tulajdonságainak optimalizálására tipikusan lehűtjük. A gélt ezután a habszerkezet kialakítására egy kívánt formájú szerszámon keresztül egy kisebb vagy csökkentett nyomású zónába extrudáljuk. A kisebb nyomású zóna nyomása kisebb mint a habosítható gél szerszámon való extrudálás előtti nyomása. A kisebb nyomás lehet atmoszféra feletti vagy alatti (vákuum), de előnyösen atmoszférikus.

A találmány szerinti habszerkezetek előállítására alkalmazott hajtóanyagok lehetnek szervetlen hajtóanyagok, szerves hajtóanyagok és kémiai hajtóanyagok. Megfelelő szervetlen hajtóanyagok például a következők: szén-dioxid, nitrogén, argon, víz, levegő és hélium. Jól alkalmazható hajtóanyag a szén-dioxid és víz elegy. Megfelelő szerves hajtóanyagok például a következők: 1–9 szénatomos alifás szénhidrogének, 1–4 szénatomos részlegesen és teljesen halogénezett alifás szénhidrogének. Az alifás szénhidrogének közé tartoznak például a következők: metán, etán, etanol, propán, n-bután, izobután, n-pentán, izopentán és neopentán. A részlegesen és teljesen halogénezett alifás szénhidrogének közé tartoznak például a következők: fluor-szénhidrogének, klór-szénhidrogének és klór-fluor-szénhidrogének. A fluor-szénhidrogén lehet például metil-fluorid, perfluor-metán, etil-fluorid, difluor-metán, 1,1-difluor-etán, 1,1,1-trifluor-etán (HFC–1430), 1,1,1,2-tetrafluor-etán (HFC–134a), pentafluor-etán, difluor-metán, perfluor-etán, 2,2-difluor-propán, 1,1,1-trifluor-propán, perfluor-propán, diklór-propán, difluor-propán, perfluor-bután és perfluor-ciklobután. A találmány szerinti eljárásban alkalmazható halogénezett klór-szénhidrogének és klór-fluor-szénhidrogének közé tartozik a metil-klorid, metilén-klorid, etil-klorid, 1,1,1-triklór-etán, klór-difluor-metán (HCFC–22), 1,1-diklór-1-fluor-etán (HCFC–141b), 1-klór-1,1-difluor-etán (HCFC–142b), 1,1-diklór-2,2,2-trifluor-etán (HCFC–123) és 1-klór-1,2,2,2-tetrafluor-etán (HCFC–124). A teljesen halogénezett klór-fluor-szénhidrogének közé tartozik a triklór-monofluor-metán (CFC–11), diklór-difluor-metán (CFC–12), triklór-trifluor-etán (CFC–113), 1,1,1-trifluor-etán, pentafluor-etán, diklór-tetrafluor-etán (CFC–114), klór-heptafluor-propán és diklór-hexafluor-propán. Jól alkalmazható hajtóanyag a HCFC–142b-t és szén-dioxidot és adott esetben HCFC–22-t tartalmazó elegy. Kémiai hajtóanyag például az azo-dikarbonamid, azo-diizobutiro-nitril, benzol-szulfonhidrazid, 4,4-oxibenzol-szulfonil-szemikarbazid, p-toluolszulfonil-szemikarbazid, bárium-azo-dikarboxilát, N,N'-dimetil-(N,N'-dinitrozo-tereftálamid) és trihidrazin-triazin.

Környezetvédelmi okokból ahol lehet, szervetlen hajtóanyagot kell alkalmazni. Két különösen jól alkalmazható szervetlen hajtóanyag a szén-dioxid és a víz.

A habképző polimer gél előállítása során az olvadt polimer anyaghoz társított hajtóanyag mennyisége a polimer 1 kg tömegére számolva 0,2–5,0 mol, előnyösen 0,5–3,0 mol és még előnyösebben 1,0–2,5 mol.

A találmány szerinti habszerkezet habkomponensének sűrűsége 10–150 kg/m³, előnyösen 10–70 kg/m³. A habszerkezet átlagos cellamérete az ASTM D 3576 szabvány szerint meghatározva 0,1–5,0 mm, előnyösen 0,15–2,4 mm.

A cellaméret-növelő szer megfelelő mennyiségben alkalmazva a találmány szerinti habszerkezet átlagos cellaméretét a méretnövelő szer nélkül előállított, megfelelő habszerkezet átlagos cellaméretéhez képest megnöveli vagy megnagyobbítja. Az átlagos cellaméret-növekedés vagy nagyobbodás a méretnövelő szer nélkül előállított megfelelő habszerkezetéhez viszonyítva 20% vagy ettől nagyobb, előnyösen 30% vagy ettől nagyobb. Az átlagos cellaméret a találmány szerinti habszerkezet extrudálás vagy expandálás után 30 perccel meghatározott, ASTM 03576 szabvány szerint mért cellaméret. A cellaméret-növelő szer mennyisége az alkenil-aromás polimer anyag tömegére számolva előnyösen 0,05–5,0 tömegrész és még előnyösebben 0,1–3 tömegrész.

A cellaméret-növelő szer egy olyan szerves anyag, amelynek olvadáspontja az alkenil-aromás polimer habszerkezet habosítási hőmérséklete alatt van. Az alkenil-aromás habszerkezetek habosítási hőmérséklete tipikusan 110–135 °C. A cellaméret-növelő szer a habosítás hőmérsékletén részlegesen vagy teljesen oldódik a polimert és hajtóanyagot tartalmazó habosítható gélben.

A cellaméret-növelő szer fizikai tulajdonságai és mennyisége nem befolyásolhatják hátrányosan a találmány szerinti habszerkezet fizikai tulajdonságait. A találmány szerinti habszerkezet fizikai tulajdonságai lényegében azonosak a méretnövelő szer nélkül előállított megfelelő hab szerkezetével. Ezek közé a fizikai tulajdonságok közé tartozik a kompressziós szilárdság (az ASTM D

1621–79 szerint mérve), a hőtorzulási hőmérséklet (az ASTM D 2126–87 szerint mérve) és a környezeti dimenziós változások (az ASTM D 2126–87 szerint mérve). A megfelelő habszerkezethez viszonyított fizikai tulajdonságok, elsősorban a fentiekben ismertetett fizikai tulajdonságok változása előnyösen 10%-on belül van (10% vagy ettől kisebb). A találmány szerinti habszerkezet előnyösen dimenzionálisan stabilabb, mint a megfelelő habszerkezet.

A cellaméret-növelő szer másik jellemzője, hogy lényegében nem viaszos anyag. Ez azt jelenti, hogy környezeti és megemelt (azaz a 110–135 °C-os habosítási) hőmérsékleten folyékony formát ölt. Azonban, ha a szobahőmérsékleten lényegében nem deformálódik, akkor tekinthetjük ezen a hőmérsékleten szilárd halmazállapotúnak is. A viaszos anyagok szobahőmérsékleten vagy megemelt hőmérséklet alkalmazása nélkül tipikusan szilárd, deformálható anyagok.

Megfelelő nem viaszos cellaméret-növelő szerként különböző kémiai szerkezetű anyagokat alkalmazhatunk. Ilyen anyagok például a következők: az 1200 vagy ettől nagyobb molekulatömegű poli(etilén-glikol) és poli(propilén-glikol), n-faggyú-β-amino-dipropionát sók, amin-oxidok, imidazolin, 12–18 szénatomos zsírsav-alkanol-amidok, n-alkil-trimetil-ammónium-klorid, etoxilált lineáris alkoholok, dioktil-észter-nátrium-szulfoszukcinsav, poli(oxi-etilén)-szorbitán-monopalmitát, diglikol-laurát, fluorozott kémiai felületaktív anyagok, kókusz-betain, szilikonvegyületek vizes emulziói és folyékony származékai, mint például dimetil-polisziloxán.

A találmány szerinti cellaméret-növelő szerek abban is különböznek a korábban alkalmazott lágyítószerektől, hogy a kívánt átlagos cellaméret kialakítása nem jár együtt a habszerkezet fizikai tulajdonságainak káros befolyásolásával. A 131 646 számú nagy-britanniai, a 4 940 735 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban és a 47–25147 számú japán közrebocsátási iratban ismertetett lágyítószerek ugyan megnövelik vagy megnagyobbítják a cellák méreteit, de károsan vagy negatívan befolyásolják a fizikai tulajdonságokat, közöttük a fentiekben ismertetetteket. Különösen a kis molekulatömegű (a tömeg szerinti átlagos molekulatömeg kisebb, mint 1000 vagy ezzel egyenlő) szerves és szervetlen vegyületek és polimerek megnövelik ugyan a cellaméretet, de a kívánt fizikai tulajdonságokat rontják. A nagyobb tömeg szerinti átlagos molekulatömegű vegyületek és polimerek pedig a fizikai tulajdonságokat nem rontják, de nem is növelik a cellaméretet. A találmány szerinti cellaméret-növelő szerként alkalmazott bizonyos szerves és szervetlen vegyületek és polimerek a fizikai tulajdonságok romlása nélkül növelik a cellák méretét.

A találmány szerinti habszerkezet habkomponense nyitott vagy zárt cellás lehet. A találmány szerinti hab az ASTM D 2856–A szabvány szerint meghatározva előnyösen több, mint 90% zárt cellát tartalmaz.

A találmány szerinti habszerkezet különböző adalékanyagokat, mint például szervetlen töltőanyagokat, festékeket, antioxidánsokat, savlekötő szereket, ultraibolya sugárzás elnyelő szereket, lánggátló szereket, feldolgozási segédanyagokat és extrudálási segédanyagokat is tartalmazhat.

A habcellák méretének szabályozására egy magképző szert is alkalmazhatunk. Előnyösen alkalmazható magképző szerek például a szervetlen anyagok, mint például a kalcium-karbonát, talkum, agyag, titán-oxid, szilícium-oxid, bárium-szulfát, diatomaföld, valamint citromsav és nátrium-hidrogén-karbonát elegyei. A magképző szer mennyisége a polimer gyanta tömegére számolva 0,01–5 tömegrész, előnyösen 0,1–3 tömegrész.

A találmány szerinti habszerkezet felületszigetelésre alkalmazható. Ezt úgy végezzük, hogy a felületre a találmány szerinti habszerkezetből kialakított szigetelőlemezt alkalmazzuk. Ezek a lemezek a hagyományos szigetelési területeken, mint például a tető-, épület- és hűtőszekrény-szigetelésre alkalmazhatók.

A találmány szerinti habszerkezetből nagyszámú egymástól különböző habosított részecskét is előállíthatunk. Ezeket a hagyományos laza töltetű párnázás és csomagolás területén alkalmazzuk. Porózus szigetelések előállításához őrlemény formájú habanyagot is előállíthatunk.

A következő példákat a találmány részletesebb bemutatására ismertetjük. Az alkalmazott %-, rész- vagy arányadatok – ha másképpen nem jelöljük – tömegre vonatkoztatottak.

A találmány szerinti habszerkezetek vizsgálatánál a cellaméretet és bizonyos fizikai tulajdonságok megtartását mérjük. Ezek a fizikai tulajdonságok a sűrűség, kompressziós szilárdság, hőtorzulási hőmérséklet és a környezeti dimenziós változás.

A habszerkezet előállítását egy extrudert, keverőt, hűtőt és sajtolószerszámot tartalmazó berendezésben végezzük. A polimer tápanyagot és az adalékanyagokat a habosítószer nélkül szárazon összekeverjük, és betápláljuk az extruderbe. A keverőben lévő polimer olvadékba befecskendezzük a hajtóanyagot, és így habosítható gélt kapunk. A habosítható gélt a hűtőben lehűtjük, és a sajtolószerszámon át az alacsonyabb nyomású térbe továbbítjuk a habszerkezet kialakítására.

A polimerbetáplálás egy méretkizárásos kromatográfiás eljárással mérve 200 000 tömeg szerinti átlagos molekulatömegű granulált polisztirol.

A sűrűségmérést az ASTM D 1622 szabvány szerinti eljárással végezzük. Minden mintából két próbatest eredményét átlagoljuk. A vizsgálatokhoz a habszerkezet bőrrétegét eltávolítjuk.

A cellaméretmérést az ASTM D 3576 szabvány szerinti eljárással végezzük.

A kompressziós szilárdságmérést az ASTM D 1621–79 szabvány szerinti eljárással végezzük. A habszerkezet bőrrétegét eltávolítjuk.

A hőtorzulási hőmérséklet (heat distortion temperature=HDT) mérést az ASTM D 2126–87 szabvány szerinti eljárással végezzük. Minden mintából két próbatest eredményét átlagoljuk. A habszerkezet bőrrétegét eltávolítjuk. A próbatesteket 73 °C-on környezeti nedvességtartalmú helyen tartjuk 3 napig, majd a hő-

mérsékletet a próbatest tönkremenéséig 2,5 °C-kal növeljük.

A környezeti dimenziós változást (environmental dimensional changes=EDC) az ASTM D 2126–87 szabvány szerint mérjük (69,3 °C/97% relatív nedvességtartalom). Minden mintából két próbatest eredményét átlagoljuk. A habszerkezet bőrrétegét eltávolítjuk.

1. példa

A kísérletben alkalmazott extruder egy olyan 3,1 cm-es csigás extrudálóberendezés, amely réssel ellátott szerszámmal van felszerelve. A habosítható gélt 125–130 °C egyenletes habosítási hőmérsékletre hűtjük. A hajtóanyag-tartalmat, az eljárás körülményeit és a kapott habszerkezet fizikai jellemzőit az 1. táblázatban foglaljuk össze.

A táblázatból látható, hogy a B kísérletben kapott habszerkezet cellamérete lényegesen nagyobb, mint az A összehasonlító kísérletben kapott cellaméret. Ezen túlmenően a bőrréteg minősége is jobb. A D és E kísérletben kapott habszerkezetek is lényegesen nagyobb méretű cellákat tartalmaznak, mint a C összehasonlító kísérletben kapott habok, és ezek bőrrétegminősége is jobb.

2. példa

A kísérletben alkalmazott extruder egy olyan 6,3 cm-es csigás extrudálóberendezés, amely egy 2,5 cm széles réssel ellátott sajtolószerszámmal van felszerelve. Az alkalmazott adalékanyagok mennyisége a polimer tömegére számolva: 0,05 pph magnézium-oxid, 0,05 pph kalcium-sztearát és 0,01 pph cián-ftál-kék. Az F kísérletben a polimerrel száraz keveréssel 1,0 pph hexabróm-ciklododekánt (HBCD) társítunk. A habszerkezet expandáltatását a sajtolószerszám után elhelyezett, lényegében párhuzamos lemezek között végezzük. A hajtóanyag-tartalmat, az eljárás körülményeit és a habszerkezet fizikai tulajdonságait a 2A és 2B táblázatban foglaljuk össze. A G, H és I kísérletekben kapott habszerkezet lényegesen nagyobb cellaméretet mutat, mint az F kísérletben kapott habszerkezet. A cellaméret-növelésre hozzáadott nagymennyiségű méretnövelő szer ellenére a hőtorzulási hőmérséklet láthatóan nem változik.

3. példa

A kísérletet a 2. példában ismertetett berendezés és készítmény alkalmazásával folytatjuk le, azzal a különbséggel, hogy a hajtóanyagot kicseréljük, és a méretnövelő szer mennyiségét megváltoztatjuk. A hajtóanyag-tartalmat, az eljárás körülményeit és a habszerkezet fizikai tulajdonságait a 3A és 3B táblázatban foglaljuk össze. A K és L kísérletekben kapott habszerkezet lényegesen nagyobb cellaméretet mutat, mint a J kísérletben kapott habszerkezet.

4. példa

A kísérletet a 3. példában ismertetett berendezés és készítmény alkalmazásával folytatjuk le, azzal a különbséggel, hogy a sajtolószerszám résméretét megváltoztatjuk (7,5 cm) és más méretnövelő szert alkalmazunk. A hajtóanyag-tartalmat, az eljárás körülményeit és a habszerkezet fizikai tulajdonságait a 4A és 4B táblázatban foglaljuk össze. Az N és R kísérletekben kapott habszerkezet lényegesen nagyobb cellaméretet mutat, mint az M kísérletben kapott habszerkezet.

5. példa

A kísérletben alkalmazott extruder egy olyan 5,0 cm-es csigás extrudálóberendezés, amely egy réssel ellátott sajtolószerszámmal van felszerelve. Az alkalmazott adalékanyagok mennyisége a polimer tömegére számolva:

0,15 tömegrész bárium-sztearát és 0,03 tömegrész cián-ftál-kék. A habszerkezet expandáltatását két lényegében párhuzamos lemez között végezzük.

A hajtóanyag-tartalmat, az eljárás körülményeit és a habszerkezet fizikai tulajdonságait az 5A és 5B táblázatban foglaljuk össze. Az O, P, T és U kísérletekben kapott habszerkezet lényegesen nagyobb cellaméretet mutat, mint az S kísérletben kapott habszerkezet.

Az R kísérletben kapott habszerkezet lényegesen nagyobb cellaméretet mutat, mint a Q kísérletben kapott habszerkezet.

6. példa

Ebben a kísérletben több anyag cellaméret-növelő képességét vizsgáljuk. Egy üvegampullába 100 tömegrész polisztirolt, 45 tömegrész 1:1 tömegarányú metilklorid és diklór-difluor-metán elegyet teszünk. Az ampullát ezután a szárazjég hőmérsékletére hűtjük, lezárjuk, majd hagyjuk felmelegedni szobahőmérsékletre. Az ampullát ezután egy 200 °C-os olajfürdőben 2–3 órán át a polimer megolvadásáig melegítjük, míg az ampullában homogén elegyet kapunk. Az ampullát ezután 5–10 perc alatt 125 °C habosítási hőmérsékletre hűtjük. Ezt követően az ampullát összetörjük, és hagyjuk a habosítandó polimert kiexpandálni belőle. A cellaméret-növelő szer mennyisége a 100 tömegrész polimerre számolva 0,5 tömegrész. A kapott eredményeket a 6. táblázatban foglaljuk össze.

Az alkalmazott cellaméret-növelő szerek hatóanyagait a 7. táblázatban adjuk meg.

1. táblázat

Kísérlet	Polimer tápsebesség (kg/ó)	Hajtóanyag		Adalékanyag		Sajtolószerszám-nyomás (kPa)	Sűrűség (kg/m³)	Cellaméret (mm)	Bőrréteg-minőség	X rész (cm²)
		típus	pph	típus	pph					
A*	6,8	CO_2/H_2O	4,0/0,3	nincs	–	13300	39,5	0,07	gyenge	2,00
B	6,8	CO_2/H_2O	4,0/0,3	PPG 1200	1,00	12400	33,9	0,11	jó	2,20

1. táblázat (folytatás)

Kísérlet	Polimer tápsebesség (kg/ó)	Hajtóanyag		Adalékanyag		Sajtolószerszám-nyomás (kPa)	Sűrűség (kg/m³)	Cellaméret (mm)	Bőrréteg-minőség	X rész (cm²)
		típus	pph	típus	pph					
C*	4,5	CO_2	4,0	None	–	12060	50,9	0,10	jó	2,10
D	4,5	CO_2	4,0	PEG 200	2,60	10270	40,0	0,24	kiváló	2,40
E	4,5	CO_2	4,0	PPG 1200	2,60	10470	41,6	0,31	kiváló	2,80

* Kontroll

Adalékanyag: cellaméret-növelő szer

X rész: a habszerkezet keresztmetszete

H_2O: víz

CO_2: szén-dioxid

PPG 1200: polipropilénglikol (Mt: 1200)

PEG 200: polietilénglikol (Mt: 200)

2A táblázat

Kísérlet	Hajtóanyag		Adalékanyag		T_f (°C)	Sajtolószerszám-nyomás (kPa)
	Típus	pph	Típus	pph		
F*	CO_2	5,0	nincs	–	124	9894
G	CO_2	5,0	ásványolaj	1,00	124	10230
H	CO_2	5,0	Pyronil 45	2,25	124	10420
I	CO_2	5,0	Pyronil 45	4,50	124	9935

* Kontroll

Adalékanyag: cellaméret-növelő szer

T_f: habosítási hőmérséklet

Pyronil 45: Atochem Inc. gyártmány

2B táblázat

Kísérlet	Sűrűség (kg/m³)	Cellaméret (mm)	Kompressziós szilárdság (kPa)			H.D.T. (°C)	E.D.C. (%)				Bőrréteg-minőség	X rész (cm²)
			Függőleges	Extrudált	Vízszintes		Függ.	Extr.	Vízsz.	Térf.		
F*	37,6	0,16	540	300	130	85	–0,1	–0,1	0	–0,2	elfogadható	42
G	34,9	0,22	480	260	110	85	–0,2	–0,1	0,2	–0,1	elfogadható	45
H	36,0	0,32	460	240	140	–	–	–	–	–	jó	51
I	34,1	0,43	380	170	140	82,2	–	–	–	–	jó	68

* Kontroll

H.D.T.: hőtorzulási hőmérséklet 210 nap után

E.D.C.: környezeti méretváltozás 210 nap után

3A táblázat

Kísérlet	Hajtóanyag		Adalékanyag		T_f (°C)	Sajtolószerszám-nyomás (kPa)
	Típus	pph	Típus	pph		
J*	CO_2/H_2O	4,0/0,3	nincs	–	127	1060
K	CO_2/H_2O	4,0/0,3	ásványolaj	2,25	127	7958
L	CO_2/H_2O	4,0/0,3	ásványolaj	2,25	124	8550

* Kontroll

Adalékanyag: cellaméret-növelő szer

3B táblázat

Kísérlet	Sűrűség (kg/m³)	Cella-méret (mm)	Kompressziós szilárdság (kPa)			H.D.T. (°C)	E.D.C.% 10–15 nap után (% 180 nap után)				Bőr-réteg-minő-ség	X rész (cm²)
			Függ.	Extr.	Vízsz.		Függ.	Extr.	Vízsz.	Térf.		
J*	37,1	0,38	390	310	170	76,7 [(85)]	−0,2 [0,2]	−0,2 [0]	−0,4 [0,1]	−0,8 [0,3]	jó	60
K	33,6	0,49	300	290	150	68,3 [(85)]	−0,3 [0,2]	−0,3 [0]	−0,9 [0,4]	−1,6 [0,6]	jó	59
L	34,2	0,50	370	290	160	68,3 [(85)]	−0,4 [0,1]	−0,4 [0]	−1,4 [0,5]	−2,2 [0,6]	jó	63

* Kontroll

H.D.T.: hőtorzulási hőmérséklet 10–15 nap (180 nap) múlva

E.D.C.: környezeti dimenziós változás 10–15 nap (180 nap) múlva

4A táblázat

Kísérlet	Hajtóanyag		Adalékanyag		T_f (°C)	Sajtolószerszám-nyomás (kPa)
	Típus	pph	Típus	pph		
M*	CO_2/H_2O	4,0/0,3	nincs	–	127	8530
N	CO_2/H_2O	4,0/0,3	PPG 1200	1,0	127	8337
O	CO_2/H_2O	4,0/0,3	PPG 1200	3,0	127	8392
P	CO_2/H_2O	4,5/0,3	PPG 1200	3,0	124	8544
Q	CO_2/H_2O	4,5/0,3	PPG 1200	3,0	124	8902
R	CO_2/H_2O	4,0/0,3	PEG 200	1,0	127	8888

* Kontroll

Adalékanyag: cellaméret-növelő szer

4B táblázat

Kísérlet	Sűrűség (kg/m³)	Cella-méret (mm)	Kompressziós szilárdság (kPa)			H. D. T. (°C)	E. D. C.% 21 nap után (% 45–55 nap után)				Bőrréteg-minőség	X rész (cm²)
			Függ.	Extr.	Vízsz.		Függ.	Extr.	Vízsz.	Térf.		
M*	2,58 (41,3)	0,63	66 (450)	57 (390)	49 (340)	90,6 (87,8)	−0,3 [−0,2]	0 [0]	−0,3 [0]	−0,9 [−0,2]	elfogad-ható	61
N	2,34 (37,34)	0,74	58 (400)	52 (360)	40 (280)	82,2 (85,0)	0 [−0,1]	−0,3 [−0,1]	−0,3 [0]	−0,7 [−0,2]	jó	65
O	2,23 (35,7)	1,30	46 (320)	44 (300)	33 (230)	73,9 (79,4)	0 [0,3]	−0,2 [0,1]	−0,2 [0,1]	−0,3 [0,5]	jó	70
P	2,12 (33,9)	0,85	50 (340)	41 (280)	34 (230)	73,9	−0,3	−0,2	−0,3	−0,7	elfogad-ható	59
Q	2,15 (34,4)	1,02	52 (360)	46 (320)	35 (240)	73,9	−0,6	−0,4	−0,3	−1,3	jó	59
R	2,32 (37,1)	0,90	56 (390)	53 (370)	41 (280)	82,2	−0,4	−0,4	−0,3	1,2	jó	64

*Kontroll

H.D.T.: hőtorzulási hőmérséklet 21 nap (45–55 nap) múlva

E.D.C.: környezeti dimenziós változás 21 nap (45–55 nap) múlva

5A táblázat

Kísérlet	Hajtóanyag		Adalékanyag		T_f (°C)	Sajtolószerszám-nyomás (kPa)
	Típus	pph	Típus	pph		
S	F–142b/CO_2	9/2,5	None	–	124	56 (5600)
T	F–142b/CO_2	9/2,5	PPG 1200	1,1	130	58 (5800)
U	F–142b/CO_2	9/2,5	PPG 1200	1,1	130	57 (5700)
O	F–142b/CO_2	9/2,5	PPG 1200	1,1	131	58 (5800)
P	F–142b/CO_2	9/2,5	PPG 1200	1,45	131	60 (6000)
Q	F–142b/CO_2/F–22	7/1,5/5	nincs	–	129	63 (6300)
R	F–142b/CO_2/F–22	7/1,5/5	PPG 1200	1,1	129	61 (6100)

* Kontroll

Adalékanyag: cellaméret-növelő szer

F–142b: HCFC–142b (1-klór-1,1-difluor-etán)

F–22: HCFC–22 (klór-difluor-metán)

5B táblázat

Kísérlet	Sűrűség (kg/m³)	Cellaméret (mm)	Bőrréteg-minőség	X-rész (cm²)
S*	37,5	0,22	jó	40
T	31,5	0,30	kiváló	44
U	31,2	0,31	kiváló	45
O	31,0	0,31	kiváló	44
P	30,4	0,32	kiváló	43
Q*	29,8	0,50	gyenge	36
R	27,8	0,60	gyenge	36

* Kontroll

6. táblázat

Cellaméret-növelő szerek	Olvadáspont (°C)	Habsűrűség (kg/cm³)	Cellaméret (mm)
Kontroll	–	20,8	0,20
A. Glikolok és észterek			
Poliglikol P–1200 (The Dow Chemical Co.)	szobahőmérsékleten folyadék		
Cink-sztearát RSN 131 HS (Mallincrodt, Inc.)	48,9–50,0	23,2 21,4	0,49 0,75
B. Felületaktív anyagok és antisztatizáló szerek			
Deriphat 154 (Henkel Inc., USA)	104,4–110,0	19,4	0,83
Chemadox 330 (The Richardson Co.)	szobahőmérsékleten folyadék	24,2	1,26
Antaron FC–34 (GAF Corporation)	szobahőmérsékleten folyadék	21,3	0,88
Ninol AA 62 (vagy Stepan LDA) (Stepan Chemical Co.)	szobahőmérsékleten folyadék	22,7	0,58
Arquad 16–50 (Armak Industrial)	szobahőmérsékleten folyadék	20,0	0,88
Arquad 18–50 (Armak Industrial)	szobahőmérsékleten folyadék	21,4	1,06

6. táblázat (folytatás)

Cellaméret-növelő szerek	Olvadáspont (°C)	Habsűrűség (kg/cm³)	Cellaméret (mm)
Alfonic 1218–60 (Conoco Chemical)	szobahőmérsékleten folyadék	25,8	0,41
Aerosol GPG (Americas Incorporated)	szobahőmérsékleten folyadék	24,5	0,35
Tween 40 (ICI Americas Incorporated)	szobahőmérsékleten folyadék	22,9	0,63
Pluronic F–68 (BASF Wyandotte Corp.)	48,9–60,0	22,4	0,76
Sole–Onicdiglycol Laurate (Sole Chemical Corporation)	szobahőmérsékleten folyadék	21,6	0,75
FC–128 (3M Company)	110,0–121,1	23,8	0,60
Standapol AB–45 (Henkel Inc., USA)	szobahőmérsékleten folyadék	21,9	0,95
Grafstat AE–610 (GAF Corporation)	szobahőmérsékleten folyadék	18,6	0,67
Kontroll	–	0,20	0,20
C. Szilikon habzásgátló szerek			
GE–AF–60 (General Electric Company)	szobahőmérsékleten folyadék	22,2	0,87
GE–AF–70 (General Electric Company)	szobahőmérsékleten folyadék	25,3	0,70
GE–AF–72 (General Electric Company)	szobahőmérsékleten folyadék	23,7	0,51
DC–DB–31 (Dow Corning Corporation)	szobahőmérsékleten folyadék	23,5	0,38
DC–AF–FG–10 (Dow Corning Corporation)	szobahőmérsékleten folyadék	24,8	0,49
DC–AF–C (Dow Corning Corporation)	szobahőmérsékleten folyadék	23,2	0,89
DC–AF–A (Dow Corning Corporation)	szobahőmérsékleten folyadék	25,4	0,98

Megjegyzés: Az összes cellaméret-növelő szer koncentrációja 0,5%, kivéve ha más meghatározást adunk.

7. táblázat

A nem viaszos cellaméret-növelő szerek általános összetétele

Név	Összetétel
Poliglikol P–1200	poli(etilén-glikol) 1200 (Mt: 1200)
Cink-sztearát RSN 131 HS Deriphat 154	N-faggyú-β-amino-dipropionát-dinátriumsó
Chemadox 330	amin-oxid
Antaron FC–34	imidazolinvegyület
Ninol AA 62	zsírsav-alkanol-amid
Arquad 16–50	N-alkil-trimetil-ammónium-klorid (50%)
Arquad 18–50	N-alkil-trimetil-ammónium-klorid (50%)
Alfonic 1218–60	etoxilezett lin. alkohol (E.O. 70%)
Aerosol GPG	dioktil-észter-nátrium-szulfoszukcinsav
Tween 40	poli(oxi-etilén) (20) szorbitán-monopalmitát (poliszorbát 40)
Pluronic F–68	etilén-oxid hidrofób bázissal képzett kondenzátum, mely utóbbit propilén-oxid és propilénglikol kondenzációjával állítunk elő

7. táblázat (folytatás)

Név	Összetétel
Sole-Onicdiglikol-laurát	diglikol-laurát
FC-128	fluorszármazék, felületaktív anyag (100% por)
Standapol AB-45	kókusz-betain
Grafstat AE-610	módosított nitrogénvegyület
GE-AF-60	dimetil-polisziloxán – vizes emulzió
GE-AF-70	kompoundált szilikon folyadék
GE-AF-72	dimetil-polisziloxán – vizes emulzió
DC-DB-31	szilikon emulzió
DC-AF-FG-10	szilikon emulzió
DC-AF-C	szilikon emulzió
DC-AF-A	kompoundált szilikon folyadék

A fentiekben ismertetett berendezés lényegében a fentiekben ismertetett eljárás és eljárási paraméterek alkalmazásával további kísérleteket végeztünk. Az ezekben a kísérletekben alkalmazott várhatóan megfelelő cellaméret-növelő szerek a találmány szerinti habszerkezetekben nem hatásosak. Ez abból látható, hogy nem eredményeznek megfelelő cellaméret-növekedést vagy a kívánt fizikai paramétereket rontják. Ezeket a szereket a 8. táblázatban foglaljuk össze.

8. táblázat
Hatástalan cellaméret-növelő szerek

Név és gyártó cég	Összetétel
Silanox 10 (Cabot Co.)	hidrofób szilícium-dioxid
Aerosil R972 (Degussa Corp.)	füstölt szilícium-dioxid
Microwax (Intl. Wax Refining Co.)	petróleum viasz
Titanoxid P-25 (Degussa Corp.)	titán-dioxid
D-17 Kieselsaure (Degussa Corp.)	szilícium-dioxid
Hercules 918	emulegálószer
Syloid 63 (Grace)	szilícium-dioxid
Tulco	hidrofób szilikon-dioxid
Mineral oil	ásványolaj
Quso G-30 (Philadelphia Quartz Co.)	hidrofób lecsapatott szilícium-oxid
Quso Wr-50 (Philadelphia Quartz Co.)	hidrofób szilícium-oxid
Emcol (Witco Corp.)	emulgeálószer
Miranol HM (Miranol Inc.)	monokarboxil-laurinsav-származék-nátriumsó
Makon BBk (Stepan Co.)	nedvesítőszer
Alkanol B (DuPont Co.)	felületaktív szulfonát

Megjegyezzük, hogy a leírásban bemutatott habosítható gélkészítmények és előállítási eljárásuk számos változtatott és módosított változata is a találmány tárgyát képezi.

A találmány szerinti habosítható géleket és előállítási eljárásukat a leírásban speciális részletezéssel ismertetjük, azonban természetes, hogy a gyártási eljárástól és a gyártó kívánságaitól függő különböző változatok is a találmány terjedelméhez tartoznak.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás megnövelt méretű cellákat tartalmazó, zárt cellás, alkenil-aromás polimer habszerkezetek előállítására, mely eljárás a következő ismert lépésekből áll:

a) egy alkenil-aromás polimert, amely több, mint 50 tömeg% alkenil-aromás monomeregységet tartalmaz, melegítéssel megolvasztunk, és így egy olvadt polimer anyagot kapunk;

b) az olvadt polimerhez cellaméret-növelő szert, hajtóanyagot és adott esetben magképző szert társítunk, és így habosítható gélt kapunk; és

c) a kapott habosítható gélt extrúziós eljárásban expandáltatva egy habszerkezetet állítunk elő,

azzal jellemezve, hogy cellaméret-növelő szerként az alkenil-aromás polimer tömegére számolva 0,05–5,0 tömeg% nem viaszos cellaméret-növelő szert alkalmazunk, melyet a következők közül választunk: poli(etilén-glikol) és poli(propilén-glikol), melyek molekulatömege 1200 vagy több, n-faggyú-β-amino-dipropionát sók, amin-oxidok, imidazolin, 12–18 szénatomos zsírsav-alkanol-amidok, n-alkil-trimetil-ammónium-klorid, etoxilált lineáris alkoholok, dioktil-észter-nátrium-szulfoborostyánkősav, poli(oxi-etilén)-szorbitán-monopalmitát, diglikol-laurát, fluorozott kémiai felületaktív anyagok, kókusz-betain és szilikonvegyületek.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a habosítható gélt habosítási hőmérsékletre hűtjük, majd egy sajtolószerszámon keresztül végzett extrudálással expandáltatjuk.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az olvadt polimer anyaghoz egy magképző szert társítunk.

4. A fenti 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy szén-dioxidot tartalmazó hajtóanyagot alkalmazunk.