

3121/94

KÖZZÉTÉTEL
PÉLDÁNY

69753A

Nagy hőellenállású glicid-akrilátot tartalmazó flexibilis
PVC és eljárás előállítására

NORSK HYDRO A.S., Oslo, NO

A bejelentés napja: 1993. 04. 14.

Elsőbbsége: 1992. 04. 30. (921 739) NO

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/NO93/00062

~~A nemzetközi közzététel száma: WO 93/22378~~

Kivonat

A találmány szerinti anyag 20-100 tömeg% mennyiségben olyan kopolimert tartalmaz, amely 80-99,9 tömeg% mennyiségben VCM-ből és 0,1-10 tömeg% mennyiségben glicidilt tartalmazó akrilátból, 0-80 tömeg% mennyiségben PVC-ből és 0-80 tömeg% mennyiségben, legalább 70 % VCM-alapú más kopolimerből áll.

A találmány kiterjed a vinil-kloridot tartalmazó plastifikált anyagok rugalmassága hőkezelés után bekövetkező csökkenésének megakadályozására, valamint az ilyen anyag alkalmazására.

Páry

3121/94

KÖZZÉTÉTELI 4033
PÉLDÁNY

A

Képviselő:

DANUBIA SZABADALMI ÉS VÉDJEGY IRODA KFT.

Budapest

Nagy hőellenállású glicid-akrilátot tartalmazó flexibilis
PVC és eljárás előállítására

NORSK HYDRO A.S., Oslo, NO

A feltaláló:

DAHL Roger, Stenungsund, SE

A bejelentés napja: 1993. 04. 14.

Elsőbbsége: 1992. 04. 30. (921 739) NO

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/NO93/00062

A nemzetközi közzététel száma: WO 93/22378

A találmány tárgya eljárás vinil-kloridot tartalmazó plasztifikált anyagok flexibilitása hőkezelés után bekövetkező csökkenésének megakadályozására, vinil-kloridot tartalmazó termoplasztikus anyag, valamint az ilyen anyag alkalmazása.

Egyes felhasználási területeken, például a szállítóeszközöknél alkalmazott kábelek vonatkozásában az egyik legfontosabb követelmény, hogy a kábel flexibilitását magasabb hőmérsékleten történő öregítés után is megőrizze. A gépjárműkábelekre vonatkozó NFR 13-414 számú francia szabvány szerint a kábelnek hőkezelés után el kell viselni a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten végrehajtott fáradásvizsgálatot. A szabvány értelmében a motortérben alkalmazott 3 típusú kábel hőkezelését $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten 240 órán keresztül végzik.

A Volvo gyár STD 7611,13 számú szabványa szerint a 3-as osztályba tartozó kábel a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten 6 órán keresztül és $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten 1000 órán keresztül végzett hőkezelés után elviseli a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten végzett hajlítástesztet.

Fontos követelmény tehát, hogy a kábel a hőkezelés után flexibilitását a lehető legnagyobb mértékben megőrizze. Ezt alátámasztja az a tény, hogy minél jobban megőrzi a kábel a flexibilitását a hőkezelés után, annál merevebbre gyártható, ami különböző szabványvizsgálatok, például magasabb hőmérsékleten végzett deformációs vizsgálat, vegyi rezisztencia és kopásállóság szempontjából előnyös.

Nehéz olyan szigetelőanyagot találni, amely kielégíti a fenti követelményeket és a hőkezelés utáni flexibilitásra vonatkozó más szabványok követelményeit, és emellett gazdaságosan és további feldolgozási lépés nélkül előállítható.

A polivinil-klorid könnyen feldolgozható és viszonylag olcsó. A PVC-alapú anyagok azonban magasabb hőmérsékleten végzett öregítés után törékennyé válnak, mivel az anyag a plasztifikátor csökkenése mellett elroncsolódik. A plasztifikátor csökkenése azt jelenti, hogy bizonyos összefüggés van a tömegveszteség és a flexibilitás között.

A találmány feladata olyan vinil-klorid-alapú anyag kidolgozása, amely magasabb hőmérsékleten végzett öregítés után is megőrzi rugalmasságát. A találmány feladata elsősorban olyan anyag kidolgozása, amely kábelként, előnyösen gépjárművekben alkalmazható kábelként, tömlőként, zárópántként és csomagolóanyagként alkalmazható.

A fenti feladat megoldható az igénypontokban és a leírásban ismertetett eljárással, termékkel és alkalmazással.

A találmány szerinti megoldás lehetővé teszi a vinil-kloridot tartalmazó plasztifikált termoplasztikus anyag magasabb hőmérsékleten történő alkalmazását, mint a PVC homopolimeren alapuló anyagoknál. A találmány szerinti anyag megőrzi az ismert anyagok összes pozitív tulajdonságát, így jól feldolgozható, jól festhető, jól sztrippelhető, megfelelő rugalmassággal rendelkezik, nyomtatható és a vegyi anyagoknak ellenáll.

A találmány értelmében a PVC-t teljes egészében vagy

részben olyan kopolimerrel helyettesítjük, amely VCM-ből és kis részben glicidil-tartalmú komonomerből áll, amely lehet glicidil-akrilát, glicidil-metakrilát vagy glicidil-butakrilát. A glicidil-tartalmú komonomert előnyösen 0,1-10 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk. A találmány szerinti termoplasztikus PVC anyag, amely magasabb hőmérsékleten végzett öregítés után jó flexibilitással rendelkezik, polimerből, plastifikátorból, termostabilizátorból és más adalékanyagokból áll. Az anyag 20-100 tömeg% mennyiségben olyan kopolimert tartalmaz, amely 80-99,9 % mennyiségben VCM-ből és 0,1-10 tömeg% mennyiségben glicidil-tartalmú akrilátból és 0-80 tömeg% mennyiségben legalább 70 % VCM-n alapuló más kopolimerből áll. Kívánt esetben a glicidil-tartalmú polimer legfeljebb 10 tömeg% mennyiségben más monomereket tartalmazhat, amelyre példaként említhetők vinil-acetát és a glicidil-mentes akrilátok, így metil-metakrilát, etil-metakrilát és butil-metakrilát.

Plasztifikátorként a PVC-nél szokásos anyagokat alkalmazzuk. A plasztifikátor mennyisége 20-100 tömegrész 100 tömegrész polimerre vonatkoztatva. Plasztifikátorként alkalmazhatók továbbá polimerek, például EVA (etén/vinil-acetát kopolimer) vagy poliadipát. Kis mennyiségben más polimerek is adagolható, amelyekre példaként említhetők a klórozott polietén, EVA, etén/vinil-acetát/szén-monoxid terpolimer, EBA (etén/butil-akrilát kopolimer), poliadipát és nitrilgumi. A fenti anyag előnyösen alkalmazható kábelként, elsősorban gépjárműveknél alkalmazott kábelként, tömlőként,

lezárópántként és csomagolóanyagként.

A találmányt közelebbről a következő példákkal mutatjuk be anélkül, hogy az oltalmi kör a példákra korlátozódna. A példákban megadott mennyiségi adatok 100 tömegrész polimerre vonatkoznak.

Vizsgálati módszer

A hideg-rugalmasságot Clash és Berg módszerével (ISO 547) mérjük öregítés nélküli mintákon és 240 órán keresztül 155 °C hőmérsékleten öregített mintákon. A hideg-flexibilitás azt a hőmérsékletet méri, amelynél a mintegy 1 mm vastagságú szalag alakú minta 310 MPa rugalmassági modulussal rendelkezik. Minél alacsonyabb a megadott hőmérséklet, annál flexibilisebb a minta. A tömegveszteség meghatározásához mérjük a minták tömegét a hőkezelés előtt és a 240 órán keresztül 155 °C hőmérsékleten végzett hőkezelés után.

1. példa

Az 1. táblázatban megadott komponenseket egy kisméretű keverőben 110 °C hőmérsékleten összekeverjük, majd 170 °C hőmérsékleten 5 percen keresztül hengereljük és 190 °C hőmérsékleten 5 percen keresztül préseljük. A préselt mintákat egy kemencében 155 °C hőmérsékleten 240 órán keresztül öregítjük.

1. táblázat

Készítmény	A1	A2	A3
=====			
PVC homopolimer	100	-	-
VCM/GMA 99:1 kopolimer	-	100	-
VCM/GMA 98:2 kopolimer	-	-	100
Lineáris trimellitát(1)	50	50	50
Stabilizátor/kenőanyag keverék(2)	8	8	8
Oxidált polietén viasz(3)	0,1	0,1	0,1
=====			

(1): magasabb hőmérsékleten végzett felhasználásra szánt
lágyító

(2): tetrabázikus ólom-szulfáton alapuló kereskedelmi sta-
bilizátor/kenőanyag keverék

(3): kenőanyag.

A mérési eredményeket a 2. táblázatban adjuk meg:

2. táblázat

Készítmény	A1	A2	A3
=====			
Hideg-rugalmasság nem öregített			
mintán (°C)	-20	-20	-21
Hideg-rugalmasság öregített			
mintán (°C)	- 9	-14	-19
Tömegvesztesség (%)	6,5	3,1	3,4
=====			

A 2. táblázatban szereplő adatokból látható, hogy a PVC-t (VCM alapú homopolimert) VCM-ből és kevés GMA-ból álló kopolimerrel helyettesítve olyan anyagot kapunk, amely lényegesen jobban elviseli a magasabb hőmérsékleten végzett öregítést. Míg a homopolimert tartalmazó A1 készítmény 155 °C hőmérsékleten 240 órán keresztül végzett öregítés után 6,5 %-os tömegveszteséget mutat, addig a kopolimert tartalmazó A2 és A3 készítmény tömegvesztesége ennek közel fele. Az A1 készítmény hideg-rugalmassága az öregítés hatására mintegy 12 °C-kal csökken, míg az A2 és A3 készítménynél ez a csökkenés rendre 6 °C és 2 °C.

Ez az eredmény egyértelműen meglepőnek minősíthető, mivel az adalékanyag nélküli, tiszta polimer termostabilitása kisebb a kopolimer esetében, mint a homopolimernél.

2. példa

Annak ellenőrzésére, hogy az 1. példában bemutatott hatás a polimer helyettesítése nélkül is elérhető-e, újabb vizsgálatokat mutatunk be növekvő mennyiségű termostabilizátor, epoxidált szójabab-olaj és antioxidáns alkalmazásával. A készítmények összetételét a 3. táblázat mutatja.

3. táblázat

Készítmények	A1	A4	A5	A6
=====				
PVC homopolimer	100	100	100	100
Lineáris trimellitát	50	50	50	50
Stabilizátor/kenőanyag ke- verék	8	10	8	8
Oxidált polietén viasz	0,1	0,1	0,1	0,1
Epoxidált szójabab-olaj (4)	-	-	3	-
Antioxidáns	-	-	-	0,2
=====				

(4): glicidilcsoportokat tartalmazó kiegészítő stabilizátor

A mérési eredményeket a 4. táblázatban adjuk meg:

4. táblázat

Készítmények	A1	A4	A5	A6
=====				
Hideg-rugalmasság nem öre- gített mintán (°C)	-20	-20	-23	-22
Hideg-rugalmasság öregít- ett mintán (°C)	- 9	- 3	- 7	-10
Tömegvesztesség (%)	6,5	8,0	7,2	6,9
=====				

A 4. táblázatban szereplő adatok egyértelműen mutatják, hogy az öregítés utáni fokozott flexibilitás nem érhető el a stabilizátor mennyiségének növelésével. Ellenkezőleg, az ólomtartalmú stabilizátor növekvő mennyiségével romlik az öregítés utáni flexibilitás. Ennek egyik lehetséges oka, hogy az ólomalapú stabilizátor felbomlik, és csökken a lágyítószer mennyisége. Az epoxidált szőjabab-olaj vagy anti-oxidáns alkalmazása nem biztosítja az elérni kívánt hatást.

A 3. táblázatban szereplő A1, A4, A5 és A6 készítmény tömegvesztesége lényegesen nagyobb, mint a VCM/GMA kopolimer tartalmazó A2 és A3 készítményeknél mért tömegveszteség. Emellett, a hideg-rugalmassági adatok minden esetben rosszabbak, mint az A2 és A3 készítménynél.

3. példa

Az A1 és A2 készítményben a plasztifikátorként alkalmazott trimellitátot ftalát-típusú lágyítóval, diundecil-ftaláttal (DUP) helyettesítjük. A készítmény összetételét az 5. táblázat mutatja.

5. táblázat

Készítmény	B1	B2
=====		
PVC homopolimer	100	-
VCM/GMA 99:1 kopolimer	-	100
DUP	40	40
Stabilizátor/kenőanyag keverék	8	8
Oxidált polietén viasz	0,1	0,1
=====		

A mérési eredményeket a 6. táblázatban adjuk meg:

6. táblázat

Készítmény	B1	B2
=====		
Hideg-rugalmasság nem öregített mintán (°C)	-12	-12
Hideg-rugalmasság öregített mintán (°C)	- 3	- 9
Tömegveszteség (%)	11,1	6,8
=====		

A 6. táblázat adatai hasonlítanak a 2. táblázatban szereplő adatokhoz. A PVC homopolimert VCM/GMA 99:1 kopolimerrel helyettesítve javulnak az öregítési tulajdon-

ságok. Az öregítéssel összefüggő tömegvesztés kisebb, és a flexibilitás kevésbé csökken kopolimer alkalmazása esetén.

4. példa

Különleges hőterhelés esetén stabilizátorként általában dibázikus ólom-ftalátot alkalmaznak. Ezért olyan összehasonlító vizsgálatokat végzünk, amelynek során ilyen stabilizátort alkalmazunk. A készítmény összetételét a 7. táblázatban adjuk meg.

7. táblázat

Készítmény	C1	C2	C3
=====			
PVC homopolimer	100	-	-
VCM/GMA 99:1 kopolimer	-	100	-
VCM/GMA 98:2 kopolimer	-	-	100
Lineáris trimellitát	50	50	50
Dibázikus ólom-ftalát	7	7	7
Kalcium-sztearát (kenőanyag)	1	1	1
=====			

A 7. táblázatban megadott összetételű készítményeket 155 °C hőmérsékleten 240 órán keresztül öregítjük, és ezt követően a 8. táblázatban megadott eredményeket kapjuk:

8. táblázat

Készítmény	C1	C2	C3
=====			
Hideg-rugalmasság nem öregített			
mintán (°C)	-21	-20	-22
Hideg-rugalmasság öregített			
mintán (°C)	-10	-13	-15
Tömegvesztesség (%)	8,2	4,7	5,9
=====			

A fenti esetben is kimutatható, hogy a VCM/GMA 99:1, illetve 98:2 kopolimert tartalmazó C2 és C3 készítmény jobb tulajdonságokkal rendelkezik, mint a PVC homopolimert tartalmazó C1 készítmény. Az öregítés utáni hideg-rugalmasság csökkenés, valamint a tömegvesztesség a C2 és C3 készítmény-nél lényegesen kisebb.

A találmány szerinti megoldás tehát lehetővé teszi olyan PVC típusú készítmény előállítását, amely lényegesen jobban elviseli a magasabb hőmérsékleten végzett öregítést, mint az ismert PVC készítmények.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás vinil-kloridot tartalmazó plasztifikált anyagok flexibilitása hőkezelés után bekövetkező csökkenésének megakadályozására, **azzal jellemezve**, hogy vinil-kloridból és glicidilt tartalmazó monomerből álló kopolimert alkalmazunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy glicidilt tartalmazó komonomerként glicidil-akrilátot, glicidil-butakrilátot vagy glicidil-metakrilátot alkalmazunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a komonomert 0,1-10 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy 20-100 tömeg% mennyiségben VCM-ből és glicidilt tartalmazó akrilátból álló kopolimert alkalmazunk, amely 0-80 tömeg% mennyiségű PVC-t és 0-80 tömeg% mennyiségű, legalább 70 %-ban VCM-alapú más kopolimert tartalmaz.

5. Hőkezelés után jó flexibilitással rendelkező termoplasztikus PVC anyag, amely polimerből, plasztifikátorból, termostabilizátorból és más szokásos adalékanyagokból áll, **azzal jellemezve**, hogy 20-100 tömeg% mennyiségben olyan kopolimert tartalmaz, amely 80-99,9 tömeg% mennyiségben VCM-ből és 0,1-10 tömeg% mennyiségben glicidilt tartalmazó akrilátból, 0-80 tömeg% mennyiségben PVC-ből és 0-80 tömeg% mennyiségben, legalább 70 % VCM-alapú más kopolimerből áll.

6. Az 5. igénypont szerinti termoplasztikus anyag, **azzal**

jellemezve, hogy glicidil-tartalmú akrilátként glicidil-
-akrilátot, glicidil-butakrilátot vagy glicidil-metakrilátot
tartalmaz.

7. Az 5. igénypont szerinti termoplasztikus anyag, **azzal**
jellemezve, hogy legfeljebb 10 tömeg% mennyiségben további,
glicidil-mentes monomert, így vinil-acetátot vagy -akrilátot
tartalmaz.

8. Az 5. igénypont szerinti termoplasztikus anyag, **azzal**
jellemezve, hogy további polimert, előnyösen klórozott
polietént, EVA-t, etén/vinil-acetát/szén-monoxid terpoli-
mert, EBA-t, poliadipátot vagy nitrilgumit tartalmaz.

9. Legalább 20 tömeg% mennyiségben 80-99 tömeg% VCM-ből
és 0,1-10 tömeg% glicidil-tartalmú akrilátból álló kopoli-
mert tartalmazó termoplasztikus PVC anyag alkalmazása hő-
kezelés után flexibilis anyagként.

10. A 8. igénypont szerinti anyag alkalmazása gépjármű-
kábelként, tömlőként, zárópántként vagy csomagolóanyagként.

A meghatalmazott:

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
10.

[Handwritten signature]

Schläfer László

szabadalmi ügyvivő

[Handwritten signature]