(19) Országkód

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

MAGYAR SZABADALMI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

220 442 B1

(21) A bejelentés ügyszáma: P 95 03463
(22) A bejelentés napja: 1994. 05. 26.
(30) Elsőbbségi adatok:
08/071,794 1993. 06. 08. US
08/071,792 1993. 06. 08. US
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 94/06112
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 94/29383

(51) Int. Cl.[7]

C 08 L 25/02
C 08 J 9/12

(40) A közzététel napja: 1997. 05. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 2002. 02. 28.

(72) Feltalálók:
Demirörs, Mehmet, Terneuzen (NL)
Veraart, Rudi H. E., Aardenburg (NL)
Vo, Chau V., Souffelweyersheim (FR)

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

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

(54) Eljárás polimer hab előállítására és habosításra alkalmas, javított tulajdonságú képlékeny elegy és hab

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás zárt cellájú polimer hab előállítására, amelynek során egy duzzadásra képes monovinilidén aromás polimerkészítményt, mely tartalmaz

(a) egy adott esetben gumival erősített monovinilidén aromás polimert, melynek tömeg szerinti átlagos molekulatömege legalább 100 000; és

(c) 1–30 tömeg%-ban egy kis molekulatömegű limonénpolimert vagy α-metil-sztirol-polimert, melynek tömeg szerinti átlagos molekulatömege 1000–70 000, és melynek illékonyanyag-tartalma legfeljebb 30 tömeg% és üvegesedési hőmérséklete legalább 25 °C;

melegítenek polimerolvadék előállítására; a polimerolvadékhoz teljesen tiszta habosító hatóanyagot kevernek és egy képlékeny elegyet készítenek; az elegyet nyomás alatt melegítik olyan hőmérsékletre, amelyen a képlékeny elegy nem habosodik; ezt követően a képlékeny elegyet csökkentett nyomáson habosítják habszerkezet kialakítására.

A találmány tárgya továbbá az eljárással előállított képlékeny elegy és hab.

HU 220 442 B1

Jelen találmány zárt cellájú polimer hab előállítási eljárására, az előállított polimer habra és a hab elkészítéséhez szükséges képlékeny elegy intermedierre vonatkozik.

Az alakítható sztirolpolimerek alkalmasak formázott termékek előállítására, például kisméretű eszközök, játékok, videokazetták és elektronikai berendezések, például televíziók házának előállítására. Az említett alkalmazásoknál kívánatos, hogy a gyanta folyási tulajdonságai lehetővé tegyék összetett formájú termékek nagy sebességű előállítását. Az is fontos, hogy a gyanta kedvező fizikai tulajdonságú legyen, azaz hajlítási és nyúlási tulajdonságokkal jellemzett ellenálló képessége legyen jó. A legtöbb alkalmazásnál tartós teherbíró képességre van szükség. Ismeretes, hogy ezek a tulajdonságok a polisztirol hajlítási feszültségével és hajlítási moduluszával hozhatók kapcsolatba, illetve, a nagy ütésállóságú polisztirolnál a nyújtási-folyási feszültséggel, a nyújtási modulusszal és az ütőszilárdsággal. A formázásnál az is kívánatos, hogy jók legyenek az alkalmazott gyanták termikus tulajdonságai is. Az alkalmas gyanták magasabb hőmérsékleteken is megtartják teherbíró képességüket.

A sztirolpolimerek fizikai tulajdonságai általában javulnak a polimer molekulatömegének növekedésével. A fröccsöntéssel feldolgozott gyantáknál a gyanta feldolgozhatósága általában romlik, ha a molekulatömeg bizonyos értéknél nagyobb. A fentiek értelmében a formázni kívánt gyanta kiválasztásánál tekintettel kell lennünk a fizikai tulajdonságokkal szemben támasztott követelményekre és a feldolgozással kapcsolatos szempontokra is. Ezek a szempontok behatárolják az alkalmas molekulatömeg-tartományt, és ezáltal adott polimernél a fizikai tulajdonságok tartományát is.

A szokásos gyakorlat szerint a sztirolgyanták feldolgozhatóságát lágyítószerek alkalmazásával javítják. A lágyítószerek általában kis molekulatömegű szerves vegyületek, melyek a polimerrel elegyedve javítják annak feldolgozhatóságát. Dioktil-ftalátot és egyéb aromás észtereket alkalmaznak általában lágyítóként akrilnitril-butadién-sztirol-terpolimerekben (ABS). Sztirolpolimerekben lágyítóadalékként elterjedten alkalmazzák a fehér ásványolajat. Az ásványolaj alkalmazása általában javítja a formázni kívánt gyanta folyási tulajdonságait, de ugyanakkor az egyéb tulajdonságokat, például a szilárdságot, a tartósságot és a termikus hatásokkal szemben mutatott ellenálló képességet rontja.

Az US 4 826 919 számú szabadalmi leírásban poli(fenilén-éter) gyantából, gumival módosított alkenil-aromás gyantából és sztirol-α-metil-sztirol-kopolimerből álló keverékeket ismertetnek, ahol a kopolimer átlagos molekulatömege kisebb mint 5000. A készítmények adott esetben termoplasztikus elasztomert is tartalmaznak. A kopolimert olyan mennyiségben alkalmazzák, amely javítja a poli(fenilén-éter)-ből és gumival módosított alkenil-aromás gyantából álló olvadékkeverék folyási tulajdonságait. Azt állítják, hogy a kopolimer adalék kedvező hatása az olvadékfolyásra nagyobb, mint a nagyobb molekulatömegű sztirolhomopolimereké, vagy -kopolimereké. Megjegyezzük, hogy a hatást kizárólag brómtartalmú készítményekre mutatják be, de a bróm hatását az olvadékfolyásra egyáltalán nem említik.

A termoplasztikus habokat, például a sztirolpolimer habokat, elterjedten alkalmazzák épületszerkezetekben, burkolatokban és hőszigetelőként. Előnyös, ha az említett alkalmazásokra kialakított sztirolpolimer habból jó méretstabilitású és viszonylag kicsi cellákat tartalmazó extrudált termék állítható elő. Az ilyen habtermékeket általában extrudált hab néven említik. Az extrudált habokat dekorációs célokra is alkalmazzák. Ilyenkor a habból készült lemezből díszítő alakzatot vágnak ki, és ebben a formában alkalmazzák, vagy pedig a hab alapját képezheti egy erre épülő díszítőanyagnak. Hosszú idő óta a sztirolpolimer habokat különféle szerves habosítóanyagok alkalmazásával extrudálják, például klór-fluor-karbonok (CFC), hidroklór-fluor-karbonok (HCFC) és más, halogénezett szénhidrogének, illetve ezek keverékeinek alkalmazása mellett. Napjainkban igen erőteljes törekvés nyilvánul meg, hogy a CFC vegyületeket és az egyéb, teljesen halogénezett szénhidrogént környezetvédelmi szempontból jobban elfogadható habosítóanyagokra váltsák fel, mivel az ózonréteg vékonyodása, az üvegházhatás és a levegő általános minőségi romlása egyre nagyobb környezeti veszélyt jelent.

Az ismert sztirolgyanta-készítmények és -habok sok tekintetben nem kielégítő tulajdonságai miatt szükség lenne olyan formázható sztirolgyantára, melynek folyási tulajdonságai jobbak, fizikai tulajdonságai, például szilárdsága, tartóssága és hőhatással szemben mutatott ellenállása pedig összemérhető az ismert készítmények megfelelő tulajdonságaival.

Szükség lenne továbbá olyan tiszta, polisztirolhab előállítására alkalmas eljárásra, melyben részben vagy teljesen tiszta, azaz nem halogénezett habosító hatóanyagot lehet alkalmazni. Nagy szükség lenne továbbá olyan, részben vagy teljes egészében tiszta habosító hatóanyaggal előállított, kis sűrűségű polisztirolhabra, melynek feldolgozhatósága jobb anélkül, hogy fizikai tulajdonságai, például nyomószilárdsága és mérettartása romlana.

A jelen találmány szerinti, formázható gyantakészítmény egy javított, monovinilidén aromás polimer gyantakészítmény, mely tartalmaz: a) egy adott esetben gumival megerősített monovinilidén aromás polimert; és b) egy lágyítóként megfelelő mennyiségben alkalmazott, limonénből vagy α-metil-sztirolból és adott esetben egy másik kopolimerizálható monomerből előállított kis molekulatömegű polimert, mely kis molekulatömegű polimer tömeg szerinti átlagos molekulatömege 1000–70 000, illékonyanyag-tartalma legfeljebb 30 tömeg%, és üvegesedési hőmérséklete legalább 25 °C. Meglepetéssel tapasztaltuk, hogy a készítmény folyási sajátosságai javultak anélkül, hogy szilárdsága és merevsége lényegesen romlott volna. Meglepő, hogy a készítmény gumival meg nem erősített formájában áttetszően tiszta, mint a normális (azaz gumival meg nem erősített) polisztirol. A jelen találmány szerinti készítmény alkalmazható formázott cikkeknek, így játékoknak, kis eszközöknek, videokazettáknak és elektronikai berendezések házának előállítására.

A találmány tárgya eljárás zárt cellás polimer hab előállítására a találmány szerinti gyantakészítményből. A kapott polimer hab és a duzzadóképes, vagy habosítható monovinilidén aromás polimerkészítmény a találmány szerinti készítményt és a habosító hatóanyagot tartalmazza. Az a) komponens mennyisége előnyösen a készítmény legalább 70 tömeg%-a. Előnyösen a találmány szerinti hab előállítható habosító hatóanyagként tisztán CO_2 alkalmazásával.

A jelen találmány szerinti lágyító javítja a kiindulási polimer folyási tulajdonságait, ugyanakkor megmarad, vagy csak csekély mértékben romlik merevsége és szilárdsága, miközben – meglepő módon – megmarad vagy csak kis mértékben csökken a hőhatásra bekövetkező alakváltozás hőmérséklete. Előnyösen a lágyító szobahőmérsékleten és nyomáson szilárd, kis molekulatömegű α-metil-sztirol-polimer, vagy limonénpolimer, az α-metil-sztirol-polimerek közül előnyös a poli(α-metil-sztirol), a limonének közül előnyös a d-limonénpolimerje. A lágyító lehet kopolimer vagy homopolimer. Előnyösen a lágyító tömeg szerinti átlagos molekulatömege legalább 1000, előnyösen legalább 1200, még előnyösebben legalább 1500, legelőnyösebben pedig 5000 vagy annál nagyobb. Kedvező, ha a lágyító molekulatömege kisebb mint körülbelül 70 000, előnyösen kisebb mint körülbelül 50 000, még előnyösebben kisebb mint körülbelül 30 000, legelőnyösebben pedig kisebb mint körülbelül 25 000.

Előnyös, ha a lágyító Tg üvegesedési hőmérséklete legalább körülbelül 25 °C. Az α-metil-sztirol-alapú kopolimer lágyító üvegesedési hőmérséklete előnyösen legalább körülbelül 30 °C. Még előnyösebben a lágyító Tg hőmérséklete legalább körülbelül 50 °C, legelőnyösebben pedig legalább körülbelül 70 °C. A lágyítószer illékonyanyag-tartalma kedvező esetben kisebb mint körülbelül 30 tömeg%, egyébként várhatóan a keverék hőtani tulajdonságai nagymértékben romlanak. Előnyösen az illékonyanyag-tartalom kisebb mint körülbelül 25 tömeg%, még előnyösebben kisebb mint körülbelül 20 tömeg%. Az illékonyanyag-tartalmat jelen találmánynál 200 °C-on 270 Pa vákuum mellett 100 percen át mérjük.

A lágyítószert a lágyítószereknél szokásos mennyiségben alkalmazzuk. Megfelelő az a mennyiség, mely mellett a készítmény olvadékának folyási tulajdonságai javulnak, ugyanakkor a készítmény szilárdsága és merevsége változatlan marad vagy csak kismértékben csökken. A 0,1 tömeg%-tól 30 tömeg%-ig terjedő lágyítószer-tartalmak a kedvezőek a lágyító mennyiségét, a polimer, a lágyító és az adott esetben alkalmazott polimer gumi összes tömegére vonatkoztatva. Előnyösen a lágyítószer alkalmazott mennyisége 1–25 tömeg% közötti. Még előnyösebben a lágyítószer mennyisége 2–20 tömeg%, legelőnyösebben pedig 2,5–15 tömeg%. Alkalmazhatjuk a találmány szerinti lágyítószerek keverékeit is. Előnyös, ha a polimer lágyítószer összeférhető a monovinilidén aromás polimerrel, viszkozitása pedig lényegesen kisebb.

A kis molekulatömegű polimer lágyítót bármilyen, a szakterületen járatos szakember számára ismert polimerizációs eljárással elő lehet állítani, például anionos, kationos vagy szabad gyökös polimerizációval. Több ilyen polimer kereskedelmi forgalomban is hozzáférhető. Ha komonomert is alkalmazunk a lágyító készítményben, a komonomer mennyisége kedvező esetben kisebb mint 50 tömeg%, előnyösen kisebb mint 20 tömeg%, a lágyító többi monomer egységének teljes tömegére vonatkoztatva. A lágyító komonomerjeire példaként megemlítjük a sztirolt, mely az előnyös monomer továbbá az alábbiakban ismertetésre kerülő monomereket és komonomereket, melyek használhatók a monovinilidén aromás polimer gyanták előállításánál.

A szakterületen járatos szakember számára jól ismertek az adott esetben gumival erősített monovinilidén aromás polimer gyanták, melyek kereskedelmi forgalomban hozzáférhetők, és a szakterületen járatos szakember által több ismert polimerizációs eljárással előállíthatók, például anionos, kationos vagy előnyösen szabad gyökös polimerizációval. A gumival módosított polimerek is ismert módszerekkel előállíthatók, például tömb, emulziós, szuszpenziós és tömbszuszpenziós módszerrel. Előnyös a tömbpolimerizáció, általában pedig a monovinil aromás vegyületek polimerizációjára alkalmazott folyamatos módszerek. A jelen találmány szerint alkalmazott monovinilidén aromás polimer gyanták tömeg szerinti átlagos molekulatömege kedvező esetben, legalább, körülbelül 100 000, előnyösen, legalább, körülbelül 130 000. A monovinilidén aromás polimer gyanta tömeg szerinti átlagos molekulatömege kedvező esetben kisebb mint körülbelül 700 000, előnyösen pedig kisebb mint körülbelül 400 000.

A jelen találmány szerinti, adott esetben gumival erősített polimer gyanták egy vagy több monovinil aromás vegyületből állíthatók elő. A monovinil aromás vegyületekre példaként a következőket említjük meg: sztirol, alkil szubsztituált sztirolok, például α-alkil-sztirol (például α-metil-sztirol, α-etil-sztirol) és gyűrűben alkilezett sztirolok és izomerjeik (például orto-etil-sztirol, 2,4-dimetil-sztirol, vinil-toluol, például orto- vagy para-vinil-toluol), gyűrűben halogén helyettesítőt tartalmazó sztirolok, például klór-sztirol és 2,4-diklór-sztirol, halogén- és alkilcsoporttal egyaránt helyettesített sztirolok, például 2-klór-4-metil-sztirol és vinil-antracén. Az előnyös monovinil aromás monomerek általában a sztirol, az α-metil-sztirol, egy vagy több vinil-toluol-izomer és/vagy ezek közül kettőnek vagy többnek a keveréke, a legelőnyösebb monovinil aromás vegyület pedig a sztirol. A monovinilidén aromás polimerek közül előnyös a polisztirol.

A monomerkeverék adott esetben tartalmaz csekély mennyiségben egy vagy több további komonomert, előnyösen a polimerizálható monomerkeverék tömegének 10 tömeg%-ánál kisebb mennyiségben. Alkalmas komonomerek a telítetlen nitrilek, például az akril-nitril, az alkil-akrilátok és az alkil-metakrilátok, például a metil-metakrilát, vagy az n-butil-akrilát, az etilénes telítetlenséget tartalmazó karbonsavmonomerek és az etilénes telítetlenséget tartalmazó karbonsavmonomer-származékok, köztük az anhidridek, az amidok, például a maleinsavanhidrid és a maleinimidek, például az N-fenil-maleinimid.

A gumival módosított gyantákban alkalmazott gumik előnyösen azok a polimerek és kopolimerek, melyek másodrendű átalakulási hőmérséklete nem magasabb mint 0 °C, előnyösen nem magasabb, mint −20 °C, még előnyösebben nem magasabb mint −40 °C, a szokásos meghatározási módszerek alkalmazásával, például az ASTM D−746−52 T számú szabványos vizsgálati módszerrel mérve.

Nagyon előnyös gumik az alkadiénpolimerek. Alkalmas alkadiének az 1,3-konjugált diének, például a butadién, az izoprén, a kloroprén vagy a piperilén. Legelőnyösebbek az 1,3-konjugált diének homopolimerjei (nem tekintve a kapcsolómonomereket), ezek között is a legelőnyösebbek az 1,3-butadién homopolimerjei. Alkadién kopolimer gumik, melyek csekély mennyiségben, például 15 tömeg%-nál kisebb mennyiségben, előnyösen kevesebb mint 10 tömeg%-ban más monomert, például monovinil aromást tartalmaznak, ugyancsak alkalmazhatók.

Jelen találmányi leírásban a gumirészecskék méretét a kapott termékben meghatározzuk és a részecskeméretet átmérőjével adjuk meg. A részecskeméretbe beleértjük a gumirészecskékbe beépült mátrix polimert is, mely beépülés általában jellemző a tömbpolimerizációs módszerrel előállított, gumival erősített polimerekben előforduló diszpergált gumirészecskékre. A gumirészecskék morfológiai tulajdonságai, mérete és eloszlása szokásos módszerekkel, például (nagyobb részecskéknél) egy Coulter Counter alkalmazásával (a Coulter Counter a Coulter Electronics márkajele), vagy – különösen kisebb részecskéknél – transzmissziós elektronmikroszkóppal határozhatók meg.

A gumit előnyösen olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy a gumival erősített polimertermék gumira, vagy gumiekvivalensre számítva 2−20 tömeg%-ban, előnyösen 3−17 tömeg%-ban, még előnyösebben 3−15 tömeg%-ban tartalmazzon gumit.

A „gumi" vagy „gumiekvivalens" kifejezéseken, mely kifejezéseket a gumi tömeg%-ban megadott mennyiségével együtt használunk, gumihomopolimerek esetében (például polibutadiénnél) egyszerűen a gumi mennyiségét értjük, tömbkopolimernél pedig a monomer(ek)ből előállított kopolimer mennyiségét, mely a gumiszerű polimerben homopolimerizálódik. Például a gumi mennyiségét egy készítményben, melyben butadién-sztirol-tömbkopolimer gumit használunk, úgy adjuk meg, hogy a „gumi" vagy „gumiekvivalens" mennyiségét a tömbkopolimerben a butadiénkomponens alapján számítjuk ki. Nyilvánvaló, hogy amennyiben a gumitartalmú anyag fizikai sajátosságait vagy más tulajdonságait mérjük, megadjuk a gumi teljes mennyiségét, beleértve az összes komonomert.

A monovinilidén aromás polimer gyanták tartalmazhatnak további adalék anyagokat is, így további lágyítókat, vagy csúsztatóanyagokat, például ásványi olajat, butil-sztearátot vagy dioktil-ftalátot; stabilizáló anyagokat, köztük antioxidánsokat (például alkilezett fenolokat, így di-terc-butil-p-krezolt vagy foszfitokat, így trisz-nonil-fenil-foszfitot); formaleválasztó hatóanyagokat, például cink-sztearátot; égésgátlókat és pigmenteket. A találmány szerinti készítmény előnyösen poli(fenilén-oxid)-ot lényegében nem tartalmaz.

A jelen találmány szerinti készítmények a lágyító és a sztirolgyanta összekeverésével a szakterületen járatos szakemberek számára ismert polimerkeverési módszerekkel állíthatók elő, például szárazkeveréssel vagy extrudálással. A találmány szerinti készítmények olvadékfolyási tulajdonságai kedvezőbbek, mint az ismert készítményeké anélkül, hogy egyéb fontos fizikai tulajdonságaik, például szilárdságuk, merevségük, hőhatással szemben mutatott formatartásuk és, tiszta mátrix polimerek esetében, áttetszőségük romlana.

A jelen találmány szerinti készítmények előnyösen alkalmazhatók sztirolpolimer habok előállítására. A jelen találmány szerinti készítmények alkalmazásának előnye már a feldolgozási folyamatban megmutatkozik: például csökken a nyomásesés az extruder mentén, kisebb a hab sűrűsége, és a hab hőállósága és mechanikai tulajdonságai pedig kedvezőek.

A jelen találmány szerinti habosítási módszernél a habot a találmány szerinti sztirolgyanta és egy habosító hatóanyag keverékének alkalmazásával állítjuk elő. Jelen találmány szerinti eljárás előnyös megvalósítási módja szerint a sztirolhabot a sztirolgyantából egy extruderben állítjuk elő, ahol a keletkező olvadékgyantába tápláljuk a habosító hatóanyagot. Ily módon egy képlékeny, extrudálható tömeget állítunk elő olyan nyomás alatt, amely megakadályozza, hogy az extrudált tömeg habosodjon. Az extrudálható anyagot egy szerszámon keresztül egy olyan térbe extrudáljuk, melynek hőmérséklete és nyomása megengedi az extrudált anyag habosodását és sztirolhab keletkezését.

A jelen találmány szerinti habosító hatóanyagok a termoplasztikus habokkal foglalkozó szakember számára ismertek. Ilyen anyagokra vonatkoznak például az US 3 770 666, 4 311 636, 4 636 527, 4 438 224, 3 420 786 és 4 421 866 számú szabadalmi leírások. A habosító hatóanyagokra példaként megemlítjük az általában alkalmazott, cseppfolyós és gáznemű szerves vegyületeket, amelyek a polimerben nem oldódnak, és amelyeknek forráspontja a polimer lágyulási pontjánál alacsonyabb. A széntartalmú vegyületekből álló illékony fluidumok széles választékát alkalmazzák habosító hatóanyagként. Ezek körébe alifás vagy cikloalifás szénhidrogének tartoznak, például az etán, etilén, propán, propilén, bután, butilén, izobután, pentán, neopentán, izopentán, hexán, heptán, ciklohexán és ezek keverékei, valamint a teljesen vagy részlegesen halogénezett szénhidrogének, például a metilén-klorid, klór-difluor-metán, 1-klór-1,1-difluor-etán, 1,1,1,2-tetrafluor-etán, 2-klór-1,1,1,2-tetrafluor-etán, pentafluor-etán, 2,1,1,1-diklór-difluor-etán, 1,1-difluor-etán, 1,1,1-trifluor-etán és 1,1-difluor-etán. Az előnyös habosító hatóanyagok forráspontja általában nem nagyobb, mint 100 °C, 100 kPa abszolút nyomáson. További habosító hatóanyagként alkalmazható fluidumok a tetraalkil-szilánok, például a tetrametil-szilán, a trimetil-szilán, a trimetil-izopropil-szilán és a trimetil-n-propil-szilán, melyek forráspontja nem magasabb mint 100 °C, 100 kPa abszolút nyomáson.

Habosító hatóanyag-keverékek is alkalmazhatók. A habosító hatóanyagot olyan mennyiségben alkalmazzuk, amely a habképzéshez szükséges. A polimer tömegére vonatkoztatva a habosító hatóanyag megfelelő mennyisége 3–18 tömeg%, előnyös mennyisége 4–15 tömeg%.

Környezetvédelmi szempontok figyelembevételével azoknak a habosító hatóanyagoknak az alkalmazása az előnyös, melyek ózonkárosító hatása zéró vagy csekély. A részlegesen, vagy teljesen tiszta habosító hatóanyag alkalmazása az előnyös. A tiszta habosító hatóanyagon nem halogénezett habosító hatóanyagot értünk, például szén-dioxidot, nitrogént, vizet és argont. A találmány egyik előnyös megvalósítási módja szerint a szén-dioxidot önmagában alkalmazzuk vagy egy, vagy több, előzőekben ismertetett habosító hatóanyaghoz hozzákeverve. A találmány különösen előnyös megvalósítási módja szerint a CO_2 az egyedüli habosító hatóanyag. A találmány előnyös megvalósítási módja szerint a habosító hatóanyag a CO_2 és egy 1–6 szénatomszámú, előnyösen legfeljebb 4 szénatomos alkohol keveréke. A rövid szénláncú alkoholokra példaként megemlítjük a metanolt, etanolt, izopropanolt, propanolt, butanolt, pentanolt és a hexanolt, melyek közül az etanol a különösen előnyös. A találmány egy másik előnyös megvalósítási módja szerint a habosító hatóanyag CO_2 és egy szénhidrogén habosító hatóanyag keveréke, ahol a szénhidrogének közül az alkánok az előnyösek.

A jelen találmány szerint alkalmazott habosító hatóanyagok szén-dioxid-tartalma a habosító hatóanyag teljes tömegére vonatkoztatva előnyösen 5 tömeg% vagy több, előnyösen 10 tömeg% vagy több, és még előnyösebben 20 tömeg% vagy több. A habosító hatóanyagban előnyösen a lehető legtöbb szén-dioxidot alkalmazzuk, mely mellett még a kívánatos habszerkezet előállítható, mivel a szén-dioxid alkalmazása gazdaságos és a szén-dioxid a környezetet nem károsítja.

A hab előállítási folyamatában csekély mennyiségű víz (0,1–4 tömeg%) is alkalmazható oldhatóságjavító vagy diszpergálódást elősegítő hatóanyaggal, például alkohollal, glikollal vagy felületaktív anyaggal együtt vagy anélkül. A habok találmány szerinti előállítási folyamatában gyakran kívánatos magképző hatóanyagot adni a sztirolgyantához. A magképző hatóanyagok elsődlegesen azt a célt szolgálják, hogy növelik a habban a cellák számát és csökkentik a cellaméretet. Alkalmazott mennyiségük 100 tömegrész gyantára vonatkoztatva 0,1–4 tömegrész. A cellaméret csökkentésére alkalmas magképző hatóanyagok például a talkum, a nátrium-hidrogén-karbonát/citromsav és a kalcium-szilikát. Az előnyös magképző hatóanyag a talkum. A sztirolhab végső alkalmazásától függően különféle egyéb adalék anyagokat is alkalmazhatunk, például égésgátlókat, festékkoncentrátumokat, stabilizálóanyagokat, antioxidánsokat vagy csúsztatóanyagokat.

A találmány tárgykörébe tartozik a 0,1–10,16 cm vastagságú, vagy a még ennél is vastagabb sztirolhabtermékek előállítása a találmány szerinti habosító hatóanyag-készítmények alkalmazásával. A csomagolóanyagként alkalmazott habok mérete 0,1–0,51 cm-ig terjed, míg a szigetelőanyagként alkalmazott habok vastagsága elérheti a 10,16 cm-t, de lehet még ennél nagyobb is. A találmány szerinti előnyös eljárásnál a sztirolhabot egy „sztirolgyantából" állítjuk elő. A „sztirolgyanta" egy, egy vagy több polimerizálható monovinil aromás vegyületből készült szilárd polimer, vagy az ilyen polimerek egymással összeférhető keveréke.

A találmány szerinti eljárásban a sztirolgyantát egy habosító hatóanyag-készítménnyel keverjük össze, és a kapott keveréket ezután a szakterületen járatos szakemberek számára ismert módszerrel habosítjuk. Előnyösen a habosítást egy extruder alkalmazásával hajtjuk végre, melyben a sztirolpolimert 200–280 °C-ra melegítjük, és polimerolvadékot állítunk elő. A habosító hatóanyagot ezután vezetjük be az extruderbe, ahol az olvadék a polimerrel nyomás alatt összekeveredik és egy képlékeny, extrudálható anyag keletkezik, mely nem habosodik, de viszkozitása csökken. Az extrudálható anyagot ezután lehűtjük. A hűtés során, az extrudálás előtt, nő az anyag viszkozitása és az olvadék szilárdsága. Az anyagot ezután egy szerszámon át, szabályozott hőmérsékleten, általában 100–150 °C-on, kívánt alakra extrudáljuk egy csökkentett nyomású, extruderen kívüli térbe ahol az extrudált anyag habosodhat.

A találmány szerinti eljárás megvalósítása során a habosító hatóanyagot bármilyen kívánt módon hozzáadhatjuk a sztirolgyantához, előnyösen egy habosító hatóanyag anyagáramot közvetlenül befecskendezünk az extruderben lévő sztirolgyanta-olvadékba. A habosító hatóanyagnak alaposan össze kell keverednie a sztirolgyantával, mielőtt a habosító hatóanyagot és a sztirolgyantát a szerszámon át extrudáljuk. Erre azért van szükség, hogy a kapott hab sűrűsége és cellaszerkezete egységes legyen.

A gyantaolvadékból és habosító hatóanyagból álló extrudálandó anyagkészítményt egy expanziós térbe extrudáljuk, melyben habképződés és duzzadás játszódik le. Bármely extrudálóberendezés, mely alkalmas habosodósztirol-készítmények feldolgozására, alkalmazható az extrudáláshoz. Az egy- és a többcsigás extruderek egyaránt használhatóak. A polimer lágyulása és összekeveredése a habosító hatóanyaggal a csiga vagy a csigák mentén történő előrehaladás közben valósul meg, mely előrehaladás egyben az extrudálandó tömeget az extruder szerszámhoz szállítja. A csiga sebessége és az extrudertartály hőmérséklete olyan kell legyen, hogy a megfelelő keveredés és a lágyulás megtörténjen, de ne legyen túl nagy, hogy ne játszódjon le a feldolgozott készítmény degradálódása.

A hab használható abban a formában, ahogy előállítottuk, de más formába is vágható, tovább alakítható hő és nyomás alkalmazásával, vagy más módon kívánt alakú és méretű termékké dolgozható fel.

A hab szerkezete előnyösen zárt cellájú, és a zárt cellás tartalom legalább 90% az ASTM D–2856–87 számú szabványos eljárás szerint meghatározva. A habszerkezet sűrűsége előnyösen 16–80 kg/m^3, az ASTM D–3575 számú szabványos eljárás szerint meghatározva. A hab előnyös átlagos cellamérete 0,05–2,4 mm.

A következő példák a találmány bemutatására szolgálnak a korlátozás szándéka nélkül. A részben vagy %-ban megadott adatokon tömegrészt, illetve tömeg%-ot értünk. A hőmérsékletet – amennyiben másként nem jelezzük – °C-ban adjuk meg. A táblázatokban a következő rövidítéseket alkalmazzuk: Mw=tömeg szerinti átlagos molekulatömeg, Mn=szám szerinti átlagos molekulatömeg, PAMS=poli(α-metil-sztirol), SAMS=sztirol-α-metil-sztirol kopolimer.

1. példa

Polisztirol+PAMS

Száraz keveréssel kis mennyiségű lágyítóból és általános célú polisztirolgyantából polimerkészítményt állítunk elő. A polisztirolgyanta egy nem képlékeny, nagy molekulatömegű gyanta, melynek molekulatömege (Mw) 320 000 és polidiszperzitás aránya, azaz az Mw/Mn arány 2,4. A száraz keveréket ezután homogén keverék előállítása céljából extrudáljuk. Az extrudált anyagot kis szemcsékké aprítjuk és a készítménnyel kapcsolatos valamennyi vizsgálatot ezeken a kis szemcséken hajtjuk végre.

Lágyítóként két poli(α-metil-sztirol)-polimert alkalmazunk. Az első egy kis molekulatömegű α-metil-sztirol-homopolimer, melyet PAMS–A jellel jelölünk. Ez az Amoco Chemical Company-nál Resin 18–240 termékszámon ismert és kereskedelmi forgalomban kapható. Jellemző adatai: Mw=6700 és Mn=500. Körülbelül 20 tömeg% illékony komponenst tartalmaz. Az illékony komponensek mennyiségét 100 percen át 200 °C-on 170 Pa vákuum alkalmazása mellett mérjük. A PAMS–A üvegesedési hőmérséklete 122 °C. Az üvegesedési hőmérsékletet differenciális letapogató kalorimeterrel (DSC) határozzuk meg. A második polimert PAMS–B jellel jelöljük. Termékjele az Amoco Chemical Company-nál Resin 18–290 és kereskedelmi forgalomban kapható. Ez az α-metil-sztirol homopolimerje, melynek üvegesedési hőmérséklete 142 °C, Mw=11 900 és Mn=400. A PAMS–B teljes illékonyanyag-tartalma 14 tömeg%.

Összehasonlításképpen a készítmény alapjául szolgáló, nem képlékeny polisztirolt 2,5 tömeg% fehér ásványolajjal keverjük össze. A vizsgálatokat a következőkben ismertetésre kerülő szabványos vizsgálati módszerekkel végezzük el. A vizsgálatok eredményeit az 1. táblázatban adjuk meg.

A polimerek tömeg szerinti átlagos molekulatömegét (Mw) és szám szerinti átlagos molekulatömegét (Mn) gélpermeációs kromatográfiával határozzuk meg. A módszert az ASTM D–3536 számú szabványban (a polisztirolszabványban) ismertetik, értékeiket a polimer- és polisztirolszabványok közötti különbségre való tekintet nélkül, korrekciómentesen adjuk meg.

A Vicat termikus deformáció hőmérsékletét (HDT) fröccsöntött tesztrudacskák alkalmazásával az ASTM D–1525–87 számú szabványos módszerrel határozzuk meg B sebességgel és 1 kg-os terhelés mellett.

Az olvadékfolyás sebességét (MFR) Zwick MFR berendezéssel az ASTM D–1238–86 számú szabványos mérőmódszerrel mérjük 200 °C-on, 5 kg-os terhelés mellett.

A hajlítási feszültséget és a hajlítási moduluszt fröccsöntéssel előállított rudakon mérjük. A vizsgálati rudakat Arburg All Rounder 170 CMD gyártmányú fröccsöntő gépen állítjuk elő. A következő gyártási körülményeket alkalmazzuk: a hőmérsékletprofil 210 °C, 215 °C és 220 °C; a fúvóka-hőmérséklet 225 °C. A forma hőmérséklete 30 °C, a fröccsöntés sebessége 20 cm^3/s; a fröccsöntési nyomás 130 MPa.

A hajlítási tulajdonságokat 3 pontos hajlítási vizsgálati módban működtetett Zwick Tester berendezéssel vizsgáljuk az ASTM D–790 számú szabványos vizsgálati módszernek megfelelően.

1. táblázat

A tiszta és a lágyítót tartalmazó polisztirol, valamint a PAMS–A-val és a PAMS–B-vel módosított polisztirol összetétele és jellemzői

Példa	A1*	A2*	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Ásványolaj (%)	0	2,5	0	0	0	0	0	0
PAMS–A (%)	0	0	5	10	0	0	0	0
PAMS–B (%)	0	0	0	0	5	10	20	8
MFR (g/10 min)	1,5	2,5	2,5	3,4	2,4	3,1	5,0	2,9
Vicat HDT (°C)	108,0	98,0	105,6	103	106,9	105,1	103,1	106
Hajlítási feszültség (MPa)	93,4	86,0	95,9	97,7	97,1	98,9	87,1	95
Hajlítási modulusz (MPa)	3040	3000	3175	3150	3190	3190	3410	3200
Nyúlás (%)	3,3	3,4	3,4	3,5	3,5	3,6	2,8	3,5

* Összehasonlító példa – nem a jelen találmány szerinti megoldás

Az 1. példa adatai mutatják, hogy az 5–20 tömeg%-os mennyiségben beépített PAMS–A és PAMS–B javítja a polimer tulajdonságait. Az ásványolaj beépítése a polimerbe javítja az olvadékfolyás sebességét, de ugyanakkor drámai módon csökkenti a hajlítási feszültséget és a Vicat termikus deformációs hőmérsékletet. A lágyítót nem tartalmazó kiindulási polimer hajlítási tulajdonságai jók, de olvadékfolyási sebessége rossz.

2. példa

Polisztirol+politerpén

Az 1. példa szerinti eljárást ismételjük meg a következő változtatásokkal: polimer lágyítóként kereskedelmi forgalomban beszerzett, kis molekulatömegű politerpéngyantát alkalmazunk. A CLEARON márkanevű gyantát a Yasuhara Chemical Company Ltd.-től szerezzük be. A 10 tömeg% CLEARON politerpéngyantából, nevezetesen CLEARON T0115 (Tg=63 °C) nem hidrogénezett és CLEARON M115 (Tg=61 °C) részlegesen hidrogénezett gyantából és polisztirolból képzett keverékek tulajdonságait a 2. táblázatban adjuk meg. A STYRON® 648 márkajelű, a The Dow Chemical Company-től beszerzett polisztirolt kétszer extrudáltuk, hogy az egyéb keverékekkel összehasonlítható legyen, és összehasonlító mintaként (B1. kísérlet) vizsgáltuk.

2. táblázat

STYRON® 648 és politerpéngyanta-keverékek

Vizsgálat	B1*	B2	B3
Összetétel	STYRON 648	10 tömeg% CLEARON T0115	10 tömeg% CLEARON M115
Megjelenés	áttetsző	áttetsző	áttetsző
MFR (g/10 min)	2,4	4,9	4,3
Vicat HDT (°C)	108,3	103,3	105,2
Hajlítási feszültség (MPa)	94	91	95
Hajlítási modulusz (MPa)	2880	2940	2930

* Összehasonlító vizsgálat

A 2. táblázat adatai mutatják, hogy lényeges javulás érhető el a folyási tulajdonságokban anélkül, hogy a termikus deformáció hőmérséklete, vagy a hajlítási feszültség lényegesen romlana. Valamennyi keverék áttetsző, mint a polisztirol B1.

3. példa

Polisztirol+SAMS vagy PAMS

Egy 1,5 l térfogatú, hőcserélő köpennyel és alacsony merülésű, sugárirányú keverőlapátos keverővel felszerelt üstreaktorban sztirolmonomer és α-metil-sztirol-monomer elegyét szabad gyökösen kopolimerizáltatjuk és kis molekulatömegű sztirol-α-metil-sztirol-kopolimert állítunk elő. A betáplált nyersanyag 60 tömeg% α-metil-sztirol-monomert és 40 tömeg% sztirolmonomert tartalmaz. A betáplálás tartalmaz továbbá 2000 ppm 1,1'-bisz-(terc-butil-peroxi)-ciklohexanon-iniciátort, mely az Akzo Chemicals-nél TRIGONOX 22 márkanéven kereskedelmi forgalomban beszerezhető. A monomereket 9 órán át polimerizáljuk, miközben a polimerizációs elegy hőmérsékletét 15 °C/óra sebességgel 130 °C-ról 190 °C-ra növeljük. A polimerizációs folyamat során négy alkalommal láncátvivő hatóanyagként 2000 ppm n-dodecil-merkaptánt táplálunk be. 9 órás polimerizációt követően a monomerek 65%-ából szilárd anyag képződik. A kapott elegyet lefúvatjuk és vákuumkemencében 230 °C-on 30 percen át evakuáljuk. A kapott polimert SAMS–A-nak nevezzük. Tulajdonságai a következők:

Monomermaradék összesen	6,2%
Trimerek	1,7%
Mw	26 800
Mn	13 800
Tg	115 °C

Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a polimer 65,5 tömeg% α-metil-sztirolt és 34,5 tömeg% sztirolt tartalmaz. A 3. táblázatban egy sztirol-α-metil-sztirol- (SAMS-) kopolimersorozat jellemzőit adjuk meg. A kopolimereket kereskedelmi forgalomban a Hercules Corporation-től, mint KRISTALEX márkanevű terméket szereztük be.

3. táblázat

A KRISTALEX SAMS-kopolimerek tulajdonságai

Minta jele	SAMS–B	SAMS–C	SAMS–D	SAMS–E	SAMS–F
Kereskedelmi azonosító jele	F85	F100	1120	3085	5140
Tömeg% AMS	44	48	60	47	41

3. táblázat (folytatás)

Minta jele	SAMS–B	SAMS–C	SAMS–D	SAMS–E	SAMS–F
Mw	1610	2000	2075	1860	6100
Mn	1360	1590	691	1580	3550
Illékony anyag (%)	15,8	8,4	17,4	12,7	4,2
Tg (°C)	83	81	111	88	121

Fenti gyantákból és a nagy folyóképességű XZ86609.02 jelű polisztirolból (melyet a The Dow Chemical Company-től szerzünk be, és a továbbiakban XZ gyantának nevezünk) az 1. példa szerinti módszerrel keverékeket készítünk. A keverékek tulajdonságait a 4. táblázatban adjuk meg.

4. táblázat

Az XZ polisztirolgyanta és a SAMS-kopolimerek keverékeinek tulajdonságai

Vizsgálat	C1*	C2	C3
Összetétel	Resin XZ	15% SAMS–A	10% SAMS–D
MFR (g/10 min)	8,7	15	15
Vicat SP (°C)	108	104	104
Hajlítási feszültség (MPa)	75	75	69
Hajlítási modulusz (MPA)	2950	3090	3210
Hajlítási nyúlás (%)	2,6	2,4	2,1

* Összehasonlító vizsgálat

Az XZ gyantából és a SAMS- és PAMS-készítményekből hasonló keverékek sorozatát állítjuk elő. A keverékek fizikai sajátosságait az 5. táblázatban adjuk meg.

5. táblázat

Az XZ polisztirolgyantából SAMS- és PAMS-lágyítókkal előállított keverékek

Vizsgálat	D1*	D2	D3	D4	D5
Összetétel	Resin XZ	10% PAMS–A	10% PAMS–B	10% SAMS–D	16% SAMS–D
MFR (g/10 min)	9,7	17,3	16,4	18	29
Vicat SP (°C)	107	100	102	103	102
Hajlítási feszültség (MPa)	72	65	65	66	55
Hajlítási modulusz (MPA)	3140	3160	3140	3140	3240
Hajlítási nyúlás (%)	2,3	1,9	2,0	2,0	1,6

* Összehasonlító vizsgálat

A 6. táblázatban azokat a vizsgálati eredményeket adjuk meg, mely vizsgálatoknál a PAMS-tartalmat változtattuk, és meghatároztuk hatását a folyásra és a Vicat HDT értékekre.

6. táblázat

A PAMS/polisztirolkeverékek folyási tulajdonságai és termikus deformációja

Összetétel	Vicat SP (°C)	MFR (g/10 min)
100% XZ gyanta	108	7,3
97% XZ gyanta+3% PAMS–B	107	9,4
93% XZ gyanta+7% PAMS–B	106	10,1
90% XZ gyanta+10% PAMS–B	105	11,8
87% XZ gyanta+13% PAMS–B	104	13,3
85% XZ gyanta+15% PAMS–B	103	17

Valamennyi vizsgált lágyító kopolimer és homopolimer üvegesedési hőmérséklete magasabb, mint az alappolisztirolé. Annak ellenére, hogy a Tg nagyobb, néha a vártnál nagyobb csökkenést tapasztaltunk a keveré-

kek Vicat HDT értékében. Úgy gondoljuk, hogy a termikus sajátosságok romlása annak következménye, hogy valamennyi lágyítópolimer bizonyos mennyiségű illékony anyagot tartalmaz. Az illékony anyagok okozzák a termikus tulajdonságok romlását, amikor a lágyítót a polisztirol mátrixba keverjük. Fentiek bemutatására két SAMS-kopolimert készítünk, melyek 1 tömeg%-nál kisebb mennyiségben tartalmaznak illékony komponenseket. Ezt a két SAMS-kopolimert anionos polimerizációval állítjuk elő hexánban, iniciátorként n-butillítiumot alkalmazva. A kapott polimerek tulajdonságait a 7. táblázatban adjuk meg.

7. táblázat

Az anionos polimerizációval előállított SAMS-kopolimerek tulajdonságai

Minta jele	SAMS-G	SAMS-H
Összetétel % AMS	63	62
Összetétel % sztirol	37	38
Mw	7700	9500
Mn	1,08	1,08
Illékony anyag (%)	0,67	0,50
Tg (°C)	125	130

A SAMS-G és SAMS-H anyagokat STYRON® 648-cal extrudálással összekeverjük. A keverék sajátosságait a 8. táblázatban adjuk meg.

8. táblázat

STYRON® 648-cal és anionosan polimerizált SAMS-kopolimerekkel készített polisztirolkeverékek tulajdonságai

Vizsgálat	E1*	E2	E3
Összetétel	STYRON 648	10% SAMS-G	10% SAMS-H
MFR (g/10 min)	2,01	2,80	2,84
Vicat HDT (°C)	108,6	110,6	111,1
Hajlítási feszültség (MPa)	89	90	89
Hajlítási modulusz (MPA)	3100	3155	3175
Hajlítási nyúlás (%)	3,0	3,0	2,9

* Összehasonlító vizsgálat

A 8. táblázat eredményei mutatják, hogy a keverékek termikus deformációjának hőmérséklete (HDT) nő, ha illékony komponensek csak jelentéktelen mennyiségben vannak jelen.

A 9. táblázat a SAMS-ot tartalmazó STYRON® 648 sajátosságait adja meg (B-től F-ig).

9. táblázat

A STYRON® 648 márkanevű polisztirol és a kereskedelmi forgalomban hozzáférhető SAMS-kopolimerek keverékeinek tulajdonságai

Vizsgálat száma	Összetétel	MRF(g/10 min)	Vicat SP (°C)	Hajlítási feszültség (MPa)	Hajlítási modulusz (MPa)	Hajlítási megnyúlás (%)
F1*	STYRON 648	2,2	108,7	99	3120	4,4
F2	5% SAMS-B	3,1	104,8	95	3155	3,9
F3	10% SAMS-B	4,3	101,3	93	3140	4,2
F4	5% SAMS-C	2,9	106,2	96	3145	3,9
F5	10% SAMS-C	4,4	103,2	94	3145	4,1
F6	5% SAMS-D	3,3	107	89	3110	3,1
F7	10% SAMS-D	4,3	105,6	94	3165	3,9
F8	5% SAMS-E	2,8	105,6	93	3110	3,1
F9	10% SAMS-E	5,3	101,7	94	3165	4,2
F10	5% SAMS-F	2,3	108,3	98	3130	4,1
F11	10% SAMS-F	3,0	107,6	97	3203	4,1

* Összehasonlító vizsgálat

Valamennyi találmány szerinti példa világosan mutatja, hogy a polisztirolgyantát és polimer lágyítót tartalmazó keverékek folyási tulajdonságai javulnak anélkül, hogy akár csak minimális mértékben is, romlanának fizikai tulajdonságai, vagy termikus deformációjának jellemzői.

4. példa

HIPS+PAMS

Az 1. példa szerinti módszerrel kereskedelmi forgalomban, a The Dow Chemical Company-nál beszerezhető STYRON® 472 márkajelű, nagy ütésállóságú polisztirolból (HIPS) és PAMS-A-ból és -B-ből keveré-

ket készítünk. A STYRON® 472 egy tömbpolimerizációs eljárással előállított HIPS, mely 8,5 tömeg% 3,5 μm-es átlagos részecskeméretű gumit tartalmaz. A keverékek fizikai tulajdonságait a 10. táblázatban adjuk meg.

A következő további vizsgálati eljárásokat alkalmaztuk:
Szakítás: ASTM D 638–87B 5 mm/min sebességnél;
Izod ütésállóság: ASTM D 256–87;
Charpy ütésállóság: ISO 179–2C.

10. táblázat
HIPS és PAMS–A, illetve PAMS–B keverékei

Vizsgálat	G1*	G2	G3	G4	G5
PAMS–A (%)	0	5	10	0	0
PAMS–B (%)	0	0	0	5	10
MFR (g/10 min)	3,6	5,1	7,0	4,7	5,7
Vicat (°C)	101,5	99,3	96,5	99,8	98,1
Izod (J/M)	112	105	87	106	89
Charpy (kJ/M²)	8,4	7,6	6,4	7,5	6,5
Nyújtási folyás	16,5	16,6	16,9	17,1	17,5
Nyújtási szakadás (MPa)	19,5	19,6	19,3	20,3	19,6
Nyúlás (%)	55	54	49	55	46
E-modulusz (MPa)	1515	1565	1610	1620	1660

* Összehasonlító vizsgálat – nem jelen találmány szerinti megoldás

A 10. táblázat világosan mutatja, hogy a találmány szerinti PAMS-anyagok alkalmazásával javítani lehet a folyási tulajdonságokat. Általánosságban kijelenthető, hogy a szakítási sajátosságok is javulnak. A G2–G5 kísérletekben a G1 kísérlettel összehasonlítva megfigyelhető ütésállóság-csökkenés a PAMS-anyagok beépítésével együttjáró %-os polibutadiéntartalom-csökkenéssel jár együtt. A modulusz és az olvadékfolyás sebessége meglepő módon, de igen előnyösen, javul. A jelenleg ismert lágyítók a két sajátosság egy idejű javítására nem képesek.

5. példa
Hab
5A. példa

Zárt cellájú sztirolpolimer habot készítünk, melyet egy 5,08 cm átmérőjű extruderen át egy keverőbe táplálunk. A keverőből kilépő anyagáram három hőcserélőn halad keresztül. A hőcserélőből kilépő anyag egy sztatikus keverőn halad át, és egy résszerszámon keresztül egy alacsonyabb nyomású térbe jutva megduzzad.

Az 1. példa szerinti eljárással egy 200 000 átlagos molekulatömegű polisztirolgyantából, melynek molekulatömegét folyadékkromatográfiával mérjük, és PAMS–B-ből keveréket készítünk, és 2,5 pph (a polimer tömegére nézve század tömegrész) hexabróm-cinnododekánnal (HBCD) és 0,2 pph tetranátrium-pirofoszfáttal (TSPP) és 0,2 pph bárium-sztearáttal, valamint 0,15 pph ciano-ftalo kék festékkoncentrátummal együtt extruderbe tápláljuk. A polimerelegy teljes tömegére vonatkoztatva a hozzáadott PAMS–B mennyisége 1–2,9 tömeg%. A habosítóanyag keverőbe táplált mennyiségét a 11. táblázatban adjuk meg. A habosítható gélt 129 °C-ra hűtjük, és egy szerszámon át extrudálva lényegében párhuzamos formázólapok között kiterjesztjük. A habosítás körülményeit és a kapott habtermék fizikai tulajdonságait a 11. táblázatban adjuk meg.

11. táblázat

Vizsgálat száma	Polisztirol (%)	PAMS–A (%)	Adalék (pph)	Habosító hatóanyag	
				HCFC–142b (pph)	CO_2 (pph)
H1*	100	0	3,05	10	2
H2	99	1	3,05	10	2
H3	97,1	2,9	3,05	10	2

11. táblázat (folytatás)

Vizsgálat száma	Nyomás (MPa)		Nyomásesés (MPa)	Sűrűség (kg/m³)	Cellaméret (mm)
	Keverő	Szerszám			
H1*	14,3	6,3	8,0	36,7	0,20
H2	13,2	5,9	7,3	35,0	0,23
H3	13,3	6,5	6,8	33,0	0,25

Összenyomási feszültség

Vizsgálat száma	Függőleges (kPa)	Extrudálási (kPa)	Horizontális (kPa)	HDT (°C)	WD (%)
H1*	534	229	247	73	3,10
H2	489	228	239	76	1,91
H3	466	197	231	73	2,09

E.D.C.

Vizsgálat száma	Függőleges (%)	Extrudálási (%)	Horizontális (%)	Térfogat (%)	Bőrösödés
H1*	0	5,6	0,6	6,2	jó
H2	0,3	4,9	1,1	6,3	jó
H3	0,2	6,6	0,7	7,5	elfogadható

* Összehasonlító példa

Meglepetéssel tapasztaltuk, hogy a H2 és H3 kísérlet szerinti habok sűrűsége kisebb, mint a H1 kísérletben vizsgált összehasonlító habé. Egyenértékű habsűrűségnél az összenyomási feszültségek ugyanolyanok, mint az összehasonlító habé. A termikus ellenállást a „WD" vizsgálattal mérjük (a német DIN–18164 szabványos vizsgálat szerint). Megállapítottuk, hogy a termikus deformáció hőmérséklete változatlan marad vagy javul.

5B. példa

Az 5A. példa szerinti berendezést és eljárást alkalmazva habokat állítunk elő annyi eltéréssel, hogy a habosító hatóanyag 3 pph szén-dioxid és 3,5 pph etanol keveréke. A PAMS–B-tartalom 2,9–9,1 tömeg%-a a polimerkeverék tömegének. A habelőállítás körülményeit és a habok fizikai tulajdonságait a 12. táblázatban adjuk meg.

12. táblázat

Vizsgálat száma	Polisztirol (%)	PAMS–B (%)	Adalék (pph)	Horizontális hatóanyag	
				Etanol (pph)	CO_2 (pph)
I4*	100	0	2,15	3,5	3
I5	97,1	2,9	2,15	3,5	3
I6	95,2	4,8	2,55	3,5	3
I7	90,9	9,1	2,55	3,5	3

Vizsgálat száma	Nyomás (MPa)		Nyomásesés (MPa)	Sűrűség (kg/m³)	Cellaméret (mm)
	Keverő	Szerszám			
I4*	16,8	6,8	100	36,2	0,38
I5	15,0	6,5	85	34,6	0,34
I6	14,6	5,6	90	35,0	0,43
I7	13,8	6,1	77	34,2	0,40

12. táblázat (folytatás)

Összenyomási feszültség

Vizsgálat száma	Függőleges (kPa)	Extrudálási (kPa)	Horizontális (kPa)	HDT (°C)	WD (%)
I4*	446	176	240	88	1,40
I5	382	193	245	88	2,27
I6	406	232	227	91	2,27
I7	408	198	222	88	2,03

E.D.C.

Vizsgálat száma	Függőleges (%)	Extrudálási (%)	Horizontális (%)	Térfogat (%)	Bőrösödés
I4*	-0,2	0,9	-0,3	0,4	jó
I5	-0,2	-0,3	0,6	0,1	elfogadható
I6	-0,2	0,0	0,0	-0,2	jó
I7	-0,2	0,7	-0,2	0,4	jó

* Összehasonlító példa

Az 5B. példa eredményeiből látszik, hogy a találmányt alkalmazva kisebb habsűrűséget, kisebb nyomásesést lehet elérni, és a kapott hab mechanikai tulajdonságai – beleértve a mérettartást – kedvezőbbek.

5C. példa

Az 5A. példa szerinti eljárást követjük a következő változtatásokkal: a berendezés egy résszerszámmal felszerelt 3,175 cm-es, csigás extruder. A hűtőtér hőmérsékletét úgy állítjuk be, hogy a gél egységes, 135–140 °C hőmérsékletre hűljön. További részleteket és eredményeket adunk meg a 13. táblázatban.

13. táblázat

Vizsgálat száma	Polisztirol (%)	PAMS-B (%)	Habosító hatóanyag	
			CO_2 (pph)	H_2O (pph)
J8*	100	0	4,5	0
J9	80	20	4,0	0
J10*	100	0	4,0	0,3
J11	80	20	4,0	0,3

Vizsgálat száma	Nyomás (MPa)		Nyomásesés (MPa)	Sűrűség (kg/m^3)	Cellaméret (mm)	Bőrösödés
	Keverő	Szerszám				
J8*	22,7	12,8	9,9	39,6	0,21	jó
J9	18,9	11,9	7,0	40,4	0,26	jó
J10*	20,7	12,1	8,6	38,5	0,21	jó
J11	17,7	11,0	6,7	36,7	0,35	jó

* Összehasonlító példa

Az 5C. példa eredményei mutatják a különböző habosítóanyagok, köztük a CO_2 és a CO_2-víz keverék találmány szerinti hatását

A hab fizikai tulajdonságainak jellemzésére alkalmazott módszerek

Sűrűség: ASTMD–1622;
Cellaméret: ASTM d 3576–77;
Összenyomási feszültség: ASTM 1621–79;
WD vizsgálat: német DIN 18164.

A termikus deformáció hőmérsékletét (HDT) a következő vizsgálati módszerrel mérjük. Három vizsgálat eredményét átlagoljuk. Az extrudált habból 20 cm hosszú és 10 cm széles tömböket vágunk ki az extrudálásnak megfelelő vastagságban. Egy tömböt kemencébe helyezünk és megadott hőmérsékletre hevítünk, mely hőmérsékleten tartjuk 1 órán át. Ezután hagyjuk szobahőmérsékletre lehűlni. A vizsgálatok kezdeti hőmérséklete 73 °C. A habtest méreteit melegítés előtt és hűtés után meghatározzuk. A vizsgálatot új mintákkal is megismételjük, a hőmérsékletet 3 °C-os lépésekben növelve, minden egyes mintára. A kísérletet addig folytatjuk, amíg a minta rossznak nem minősül. A mintát akkor minősítjük rossznak, ha térfogatváltozása több mint 5%, vagy hossza, szélessége vagy magassága több mint 2%-kal megváltozik. A megadott adat az utolsó hőmérséklet, melyen a méret még megfelelő. A környezeti hatásokra bekövetkező méretváltozást (E.D.C.) az ASTM C–578–83 számú szabványos módszerrel határozzuk meg.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás zárt cellájú polimer hab előállítására, *azzal jellemezve,* hogy egy duzzadásra képes monovinilidén aromás polimerkészítményt, mely tartalmaz

(a) egy adott esetben gumival erősített monovinilidén aromás polimert, melynek tömeg szerinti átlagos molekulatömege legalább 100 000; és

(b) 1–30 tömeg%-ban egy kis molekulatömegű limonénpolimert vagy α-metil-sztirol-polimert, melynek tömeg szerinti átlagos molekulatömege 1000–70 000, és melynek illékonyanyag-tartalma legfeljebb 30 tömeg% és üvegesedési hőmérséklete legalább 25 °C;

melegítünk polimerolvadék előállítására; a polimerolvadékhoz teljesen tiszta habosító hatóanyagot keverünk és egy képlékeny elegyet készítünk; az elegyet nyomás alatt melegítjük olyan hőmérsékletre, amelyen a képlékeny elegy nem habosodik; ezt követően a képlékeny elegyet csökkentett nyomáson habosítjuk habszerkezet kialakítására.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a kis molekulatömegű limonénpolimer vagy α-metil-sztirol-polimer mennyisége 1–25 tömeg%.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a (b) polimer limonénhomopolimer.

4. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a kis molekulatömegű polimer monomerje α-metil-sztirol.

5. Az 1., 2. vagy 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a (b) polimer sztirol és α-metil-sztirol kopolimerje.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az (a) komponens mennyisége a készítmény legalább 75 tömeg%-a.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a habosító hatóanyag legalább körülbelül 10 tömeg% szén-dioxidot tartalmaz a habosító hatóanyag összes tömegére vonatkoztatva.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a (b) polimer Tg üvegesedési hőmérséklete legalább 50 °C.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a habosítólépésben a képlékeny elegy viszkozitását hőmérsékletének csökkentésével növeljük; és a képlékeny elegyet a habosodáshoz megfelelő hőmérsékletű és nyomású térbe extrudáljuk.

10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az (a) polimer tömeg szerinti átlagos molekulatömege legalább 130 000.

11. Az 1–10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az (a) polimer tömeg szerinti átlagos molekulatömege legfeljebb 700 000.

12. Az 1–11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az (a) polimer tömeg szerinti átlagos molekulatömege legfeljebb 400 000.

13. Az 1–12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a habosító hatóanyag 20 tömeg% vagy több szén-dioxidot tartalmaz a habosító hatóanyag összes tömegére vonatkoztatva.

14. Az 1–13. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a habosító hatóanyag 100 tömeg%-ban szén-dioxidot tartalmaz.

15. Az 1–13. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a habosító hatóanyag szén-dioxidot és etanolt tartalmaz.

16. Az 1–15. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy 0,1–4 tömeg% vizet alkalmazunk a habelőállítási eljárásban.

17. Az 1., 2. vagy 4–16. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az (a) adott esetben gumival erősített monovinilidén aromás polimer polisztirol és a (b) polimer poli(α-metil-sztirol).

18. Az 1–17. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az (a) adott esetben gumival erősített monovinilidén aromás polimer polisztirol és (b) polimer sztirol és α-metil-sztirol kopolimerje, a kopolimer legfeljebb 50 tömeg% sztirolkomonomert tartalmaz.

19. A 17. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy

(a) a polisztirol tömeg szerinti átlagos molekulatömege legalább 130 000; és

(b) poli(α-metil-sztirol) tömeg szerinti átlagos molekulatömege 1500–25 000, és melynek illékonyanyag-tartalma legfeljebb 20 tömeg% és üvegesedési hőmérséklete legalább 70 °C.

20. A 18. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy

(a) a polisztirol tömeg szerinti átlagos molekulatömege legalább 130 000; és

(b) a sztirol és α-metil-sztirol kopolimerjének tömeg szerinti átlagos molekulatömege legfeljebb 30 000, és üvegesedési hőmérséklete legalább 70 °C.

21. Az 1–20. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a kis molekulatömegű α-metil-sztirol-polimer mennyisége 2–20 tömeg%.

22. Az 1–21. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a kis molekulatömegű α-metil-sztirol-polimer mennyisége 2,5–15 tömeg%.

23. Hab, amelyre jellemző, hogy az 1–22. igénypontok bármelyike szerinti eljárással van előállítva.

24. Képlékeny elegy a 23. igénypont szerinti hab elkészítéséhez, amely tartalmaz

(a) egy adott esetben gumival erősített monovinilidén aromás polimert, melynek tömeg szerinti átlagos molekulatömege legalább 100 000; és

(b) 1–30 tömeg%-ban kis molekulatömegű limonénpolimert vagy α-metil-sztirol-polimert, amelynek tömeg szerinti átlagos molekulatömege 1000–70 000 közötti, illékonyanyag-tartalma legfeljebb 30 tömeg% és üvegesedési hőmérséklete legalább 25 °C, és

(c) a polimerek össztömegére vonatkoztatva 3–18%-ban teljesen tiszta habosító hatóanyagot.

Kiadja a Magyar Szabadalmi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Törőcsik Zsuzsanna főosztályvezető-helyettes
Windor Bt., Budapest