

1894/94

KÖZZÉTÉTEL

NORSK HYDRO A.S., Oslo, Norvégia

PÉLDÁNY

A

6,8290

HŐ- ÉS VEGYSZERÁLLÓ, HALOGÉNTARTALMÚ MŰANYAGOK ^{KOMPETÍCIÓK} ELJÁRÁS AZOK ELŐ-
ÁLLÍTÁSÁRA ÉS ALKALMAZÁJÁRA

A bejelentés napja: 1992. 12. 09.

Elsőbbsége: 1991. 12. 23. (915 081), Norvégia

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/NO92/00194

A nemzetközi bejelentés száma: WO 93/13161

K i v o n a t

A találmány hő- és vegyszerálló műanyagokra, valamint az elő-
állításukra szolgáló eljárásra vonatkozik.

A találmány szerinti eljárással úgy állítanak elő hő- és
vegyyszerálló, halogéntartalmú műanyagokat, hogy halogéntartalmú po-
limerekbe reakcióképes csoportokat juttatnak, majd a halogéntar-
talmú polimereket több funkciós csoportot tartalmazó szerves ve-
gyületekkel térhálósítják. Ezek a szerves vegyületek a polimer-
feldolgozás folyamán vagy azt követően reakcióba lépnek a halogén-
tartalmú polimerek reakcióképes csoportjaival.

A találmány szerinti hő- és vegyszerálló műanyagok ^{KOMPETÍCIÓK} 20-98
típusú ^{típus} %^{típus}-ban vinil-kloridból és valamilyen, glicidilcsoportot és akri-
látcsoporthoz egyaránt tartalmazó monomerből előállított kopoli-
mert, 0-80 ^{típus} %^{típus}-ban lágyítót, 0,05-10 ^{típus} %^{típus}-ban több funkciós csopor-
tot tartalmazó szerves térhálósító vegyületet, 0,1-10 ^{típus} %^{típus}-ban sta-
bilizálószeret és 0-3 ^{típus} %^{típus}-ban csúsztatóanyagot tartalmaznak.

A találmány szerinti műanyagokból olaj- és vegyszerálló termé-
keket állítanak elő.

1894/94

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

05050

68290

Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

Budapest

NSZ06 COS 7 3/24

COS 7 8/14

COS 7 8/46

HŐ- ÉS VEGYSZERÁLLÓ, HALOGÉNTARTALMÚ MŰANYAGOK ^{kompozíciók} ~~ÉS~~ ELJÁRÁS
AZOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA ÉS ALKALMAZÁSÁRA

NORSK HYDRO A.S., Oslo, Norvégia

Feltalálók:

DAHL, Roger, Stenungsund, Svédország

PEDERSEN, Steinar, Skien, Norvégia

MARTINSEN, Anita, Porsgrunn, Norvégia

SKJELLAUG, Per, Skjelsvik, Norvégia

A bejelentés napja: 1992. 12. 09.

Elsőbbsége: 1991. 12. 23. (9151081), Norvégia

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/NO92/00194

A nemzetközi közzététel száma: WO 93/13161

Aktaszámunk: 79864-3523-fa

Ügyintézőnk: dr. Palágyi

A találmány hő- és vegyszerálló halogéntartalmu műanyagokra és az előállításukra szolgáló eljárásra vonatkozik.

A polimereket rendkívül vegyszerállóvá lehet tenni olyan módon, hogy erős, homogén térhálós szerkezetet alakítunk ki bennük. Az így kialakított polimereket különösen olyan helyeken lehet jó eredménnyel alkalmazni, ahol fontos az olajállóság, mint például az olajpermetező csövek esetében. Lehet készíteni ilyen műanyagokból fóliákat, vízhatlan ponyvákat, membránokat és padlóburkolatokra kopásálló fedőrétegeket. Alkalmazási lehetőségként megemlítjük még a kábel- és csőgyártást, valamint az eső ellen védelmet nyújtó ruházati cikkek készítését.

A térhálósítást - különösen a PVC esetében - hosszú idő óta jó módszernek tartják arra, hogy javítsák a műanyagok magas hőmérsékleteken mutatott tulajdonságait, ezért sok kísérletet tettek már arra, hogy a megfelelő műszaki megoldásokat megtalálják. Az ipari gyártás szintjén értek el bizonyos sikereket olyan módon, hogy a műanyagok térhálósítását úgynevezett reakcióképes lágyítókval, például két és három funkciós csoportot tartalmazó akrilátokkal és metakrilátokkal valósították meg. Ezeket az anyagokat 100 tömegrész polimerre számítva 20-50 tömegrész mennyiségben alkalmazzák, és besugárzással vagy szabad gyökök segítségével térhálósítják őket. A keletkezett térháló erős és heterogén, így a késztermék sokkal törékenyebb lesz, ugyanakkor a hőállóság ennek a technológiának az alkalmazásakor könnyen csökken, minthogy a besugárzás vagy a szabad gyökök hatására bomlás következhet be, amint ez a szakirodalomból is kitűnik [például W.A. Salmon és L. D. Loan: J. Appl. Polym. Sci., 16. 671 (1972)].

A poli(vinil-klorid) (PVC) homopolimereiben vannak bizonyos mennyiségben reakcióképes csoportok, mert a poláris szén-klór-kö-

tést megtámadhatják nukleofil vegyületek. Különösen a tiolátionok bizonyulnak jó nukleofil ágenseknek [például K. Mori és Y. Nakamura: J. Macromol. Sci. Chem., A12. 2. 209 (1978)].

Mori és Nakamura számos cikkben és szabadalmi leírásban foglalkozik a PVC különböző típusu ditiol-triazin-származékok segítségével megvalósított térhálósításával.

Számos oka van annak, hogy Mori és Nakamura módszere - sok kedvező vonása ellenére - nem volt ipari szinten sikeres. Minthogy a térhálósodást ebben az esetben hőközléssel váltják ki, a reakcióelegy reakcióképességének olyan jónak kell lennie, hogy a térhálósítást a polimer letörése nélkül lehessen végrehajtani. Sok műanyag-feldolgozási eljárásnál ugyanakkor kívánatos, hogy a térhálósításra csak azután kerüljön sor, hogy a soron levő művelet már befejeződött. Mindennek eredményeként rendkívül nehéz megterteni az egyensúlyt egy működő rendszerben. Tovább bonyolítja a helyzetet, hogy a legreakcióképesebb triazinszármazékok egyuttal degradáló hatást is kifejtenek a PVC-re. Ez a módszer tehát aligha megfelelő hő- és vegyszerálló termékek előállítására.

Az elmúlt években nagy érdeklődés nyilvánult meg a PVC szerves alkoxi-szilánokkal megvalósítható térhálósítása iránt. Számos szabadalmi bejelentésben ismertetik ezt az eljárást, például a 3 719 151. sz. német, az 55 151 019. sz. japán és a 890 543. sz. norvég szabadalmi bejelentésekben. Ezeknek az ismertetett, alkoxi-szilánok felhasználásán alapuló módszereknek az a hátrányuk, hogy a térhálósításhoz víz vagy vízgőz beadagolására van szükség. Így két külön eljárást kell megvalósítani a kívánt termék előállításához.

A találmány kidolgozásakor tehát az volt a célunk, hogy eljárást dolgozzunk ki hő- és vegyszerálló, halogéntartalmu műanya-

gok - mindenekelőtt PVC - gyártására. A PVC vegyszerállóságának nagymértékű megnöveléséhez térhálós szerkezetet kell kialakítani a termékben, amelynek a hőállósága csak akkor lesz összehasonlítható a közönséges PVC-ével, ha a térhálósítást a műanyag feldolgozásával egyidejűleg, nagymennyiségű hőenergia közlése nélkül lehet megvalósítani.

Ezeket a célokat - más célokkal együtt - el lehet érni a találmány szerinti eljárással, amelyet a továbbiakban fogunk ismertetni és - az igénypontokkal - definiálni.

Amint már említettük, a találmány tárgyát olyan eljárás képezi, amellyel vegyszerálló halogéntartalmu műanyagokat lehet előállítani. A találmány szerint reakcióképes csoportokat juttatunk a halogéntartalmu polimerbe, amelyeket a feldolgozás alatt vagy után hőközléssel térhálósítunk olyan módon, hogy több funkciós csoportot tartalmazó szerves vegyületekkel reagáltatjuk őket.

A találmány szerinti eljáráshoz polimerként előnyös PVC-t felhasználni, de az eljárással más halogéntartalmu polimerekből is elő lehet állítani térhálósított termékeket. A találmány tárgyát képezik azok a vegyszerálló térhálósított műanyagok is, amelyek 20-98 m%-ban vinil-kloridból és glicidből előállított kopolimerből, 0-80 m% lágyítóból, 0,05-10 m% több funkciós csoportot tartalmazó szerves térhálósítóból, 0,1-10 m% stabilizálószerből és 0-3 m% csusztatóanyagból állnak. A találmány vonatkozik a találmány szerinti eljárással előállított, olaj- és vegyszerálló műanyagtermékek - elsősorban fóliák - alkalmazására is.

A PVC egyike a legnagyobb mennyiségben gyártott, hőre lágyuló műanyagoknak, és technológiai szempontból "érett"-nek tekinthető. Ezzel kapcsolatban azonban meg kell jegyezni, hogy a PVC-fogyasztás állandóan nő, és még mindig nyílnak meg új alkalmazá-

si területek a PVC számára. A PVC-t többnyire szuszpenziós vagy emulziós polimerizálással, mikroszuszenziós eljárással vagy tömbpolimerizálással állítják elő. Az előállított PVC főtömegében homopolimer. A PVC egyedülálló tulajdonsága, hogy nagyszámu szerves oldószerrel elegyithető, és ez azt jelenti, hogy bármilyen képlékenységű termék gyártható belőle.

A PVC általában rossz hőstabilitása azoknak a szerkezeti hibáknak tulajdonítható, amelyek a polimerizálás alatt jönnek létre a polimerláncban. A szerkezeti hibákat az okozza, hogy a láncban belül lesznek olyan klóratomok, amelyek allilcsoportból le származtatható molekularészhez, illetve tercier szénatomhoz kapcsolódnak, mégpedig a következőképpen:



Ezeknek a hibahelyeknek az az egyik előnyük, hogy az ott levő klórtartalmu csoportok sokkal reakcióképesebbek, mint a hibátlan szerkezetben levők, így lehetővé válik a reakció nukleofil térhálósító adalékokkal. A lehetséges reakcióhelyek száma azonban sajnos sokkal kisebb annál, mint ami a kielégítő mértékű térhálósodáshoz szükséges.

A találmánynak ezért nagyon lényeges megkülönböztető jellem-

zője, hogy olyan halogéntartalmu polimert alkalmazunk, amelybe előzőleg rendkívül reakcióképes csoportokat juttattunk, amelyek megfelelő térhálósító adalékokkal reagálva képesek arra, hogy erős és homogén térhálót hozzanak létre. Előnyös az az eljárásváltozat, amely szerint ezeket a rendkívül reakcióképes csoportokat már a polimerizálás alatt bejuttatjuk a polimerizációs elegybe. Az így előállított polimert magát is reakcióképesnek lehet tekinteni.

Ebből a szempontból számításba jöhet a vinil-klorid számos komonomere, és a monomerben levő reakcióképes csoport származhat például epoxidokból (így glicidből, vagyis 2,3-epoxi-1-propanolból), karbonsavakból, savanhidridekből, hidroxilcsoportot tartalmazó vegyületekből, aminokból, amidokból, izocianátokból és szilánokból. Különösen előnyösnek bizonyult a glicidil-akrilátok és a glicidil-metakrilátok alkalmazása, mert emulzióban vagy szuszpenzióban könnyen kopolimerizálódnak a vinil-kloriddal, és olyan gyorsan "felhasználódnak", hogy nem halmozódnak fel a monomerfázisban. Az epoxicsoportoknak ráadásul megfelelő a reakcióképességük azok között a körülmények között, amelyek szükségesek a térhálósításhoz.

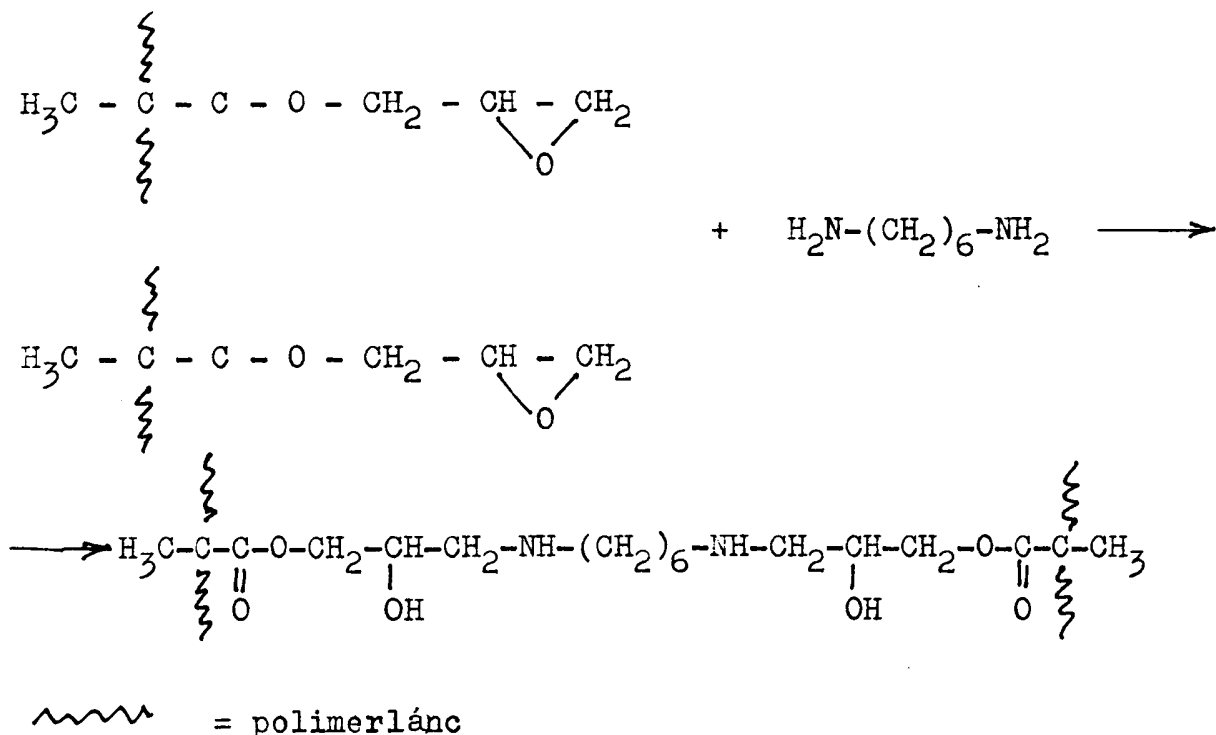
Amint már szó volt róla, a vinil-klorid és a glicidil-akrilát vagy a glicidil-metakrilát kopolimerizálása az egyik olyan módszer, amellyel epoxicsoportok vihetők be halogéntartalmu polimerekbe. A teljes monomer mennyiségének 0,05-10 m%-át - célszerűen 0,5-5 m%-át - a glicidil-akrilátnak (GA) kell kitennie. A komonomert szabadon választott módon lehet beadagolni, de előnyös, ha biztosítjuk a reakcióképes csoportok egyenletes eloszlását a polimerben. A polimert a "normál" PVC-vel kapcsolatban már ismertett eljárások bármelyikével elő lehet állítani. A glicidil-ak-

rilát és a butil-glicidil-akrilát ugyancsak megfelelő monomer.

Térhálósítószer elvileg minden olyan, több funkciós csoportot tartalmazó vegyület lehet, amely képes reakcióba lépni a polimer reakcióképes csoportjaival, például a savanhidridekből, a karbonsavakból, az aminokból, az amidokból, a merkaptánokból, a tiol-triazin-származékokból vagy az amidazolszármazékokból le-származtatható csoportokkal. Különösen előnyös, ha ezeket a csoportokat ftálsavanhidrid, maleinsavanhidrid, borostyánkőssavanhidrid, borostyánkőssav, malonsav, oxálsav, adipinsav, 2-(dibutil-amino)-4,6-ditiol-triazin, 2,4,6-tritiol-triazin vagy 1,6-hexán-diamin "szolgáltatja".

A rendszer reakcióképességének növelése vagy a körülményekhez való igazítása érdekében alkalmazhatunk katalizátorokat, például terciér aminokat vagy Lewis-sav típusú katalizátorokat. A térhálósító szer lehet valamilyen másik reakcióképes polimer, amely a már említett csoportok közül egyet vagy többet tartalmaz. Hogy milyen típusú térhálósító szerrel lehet elérni a kívánt eredményt, az függ a teljes reakcióelegy (a "rendszer") összetételétől és a reakciókörülményektől. A térhálósító szert teljesen önkényesen kiválasztott időpontban lehet beadagolni, akár az adott polimerizátum megszáradása előtt is.

A térhálósodás akkor megy végbe, amikor az előállított kopolimert összekeverjük a térhálósító szerrel. A kopolimer és a térhálósító szer a termékfeldolgozás alatt közvetlenül reakcióba lép egymással. Abban az esetben, ha a térhálósító szer két funkciós csoportot tartalmazó amin, a lejátszódó reakciókat a következő módon lehet szemléltetni:



Ennél az eljárásnál is ki lehet küszöbölni azt a gyenge hőstabilitásban megmutatkozó hátrányt, amely az említett triazinszármazékok alkalmazásakor jelentkezik, mert a rendszer annyira reakcióképes, hogy aktiváló fém sók beadagolása nélkül is jó eredményeket lehet biztosítani már alacsony hőmérsékleteken. Így a hőigénybevételeknek kevésbé kitett polimer megőrzi hőállóságát.

A vegyszerállóságot úgy vizsgálhatjuk, hogy a késztermékeket kitesszük különböző típusú oldószerek hatásának. PVC esetében például a ciklohexanon és a tetrahidrofurán egyaránt jó oldószer, mert mindkettő teljesen feloldja a polimert. Az acetón és a dizelolaj ugyancsak megfelelő oldószerek: mindkettő megtámadja és bizonyos mértékig duzzasztja a PVC-t. Az időtényezőnek is nagy szerepe van azoknál a termékeknél, amelyeket olyan helyen kívánnak alkalmazni, ahol vegyszerekkel és oldószerekkel kerülnek érintkezésbe. A terméknek a tárolás során meg kell őriznie szerkezetét és mechanikai tulajdonságait. Ez azt jelenti, hogy az adalékanya-

goknak és a beadagolt lágyítóknak nem szabad a termékből a környező közegbe vándorolniuk. Kiderült, hogy ezeket a termékkel szemben támasztott követelményeket ki lehet elégíteni a térhálósítással.

A találmányt a következő példákkal részletesebben ismertetjük. Különböző összetételű fóliákat készítünk egyrészt PVC-pasztából, másrészt S-PVC-ből. A fóliák készítéséhez különböző típusú térhálósítókat használunk fel. A fóliakészítési módszert, valamint a vizsgálati módszereket a továbbiakban ismertetjük. A mennyiségeket - egyéb utalás hiányában - tömegrész/100 tömegrész polimer (ppsz) egységekben adjuk meg.

Fóliakészítés

1. PVC-paszta készítése

Az 1.-3. táblázatokban szerepeltetett komponensek összekeverésével Hobart-keverőben pasztát készítünk. A pasztát közvetlenül a keverés befejezése után áteresztő papírra kenjük, zselatináljuk, hengereljük és - amennyiben szükséges - az 1.-3. táblázatokban ismertetett módon sajtoljuk.

2. S-PVC

A komponenseket kis Papenmeier-keverőben keverjük össze. Az összes szilárd komponenst már a keverés megkezdése előtt betöltjük és alacsony fordulatszámmal kevertetjük. A dioktil-ftalát lágyítót akkor adagoljuk be a keverőbe, amikor a hőmérséklet eléri a 65 °C-t. A keverést ezután nagy fordulatszámmal folytatjuk a 110 °C-os hőmérséklet eléréséig. A port ezután 40 °C-ra hűtjük.

Igy minden egyes keverés után 225 g keveréket kapunk, amelyet még a keverés napján hengerléssel 1 mm vastagságú fóliává alakí-

tunk. A hengerlési paramétereket a 4. táblázatban közöljük. A fóliákat ezután a 4. táblázatban megadottak szerint hőkezeléssel öregítjük.

A fóliák vizsgálata

1. Gélesítés tetrahidrofuránban

Lyukasztással fóliazsetonokat vágunk ki, majd a zsetonokat tetrahidrofuránba tesszük. Mintegy 24 óra elteltével kiértékeljük, hogy a zsetonok milyen arányban gélesedtek (a gélesedett zsetonok száma/a nem gélesedett zsetonok száma).

A gél százalékos mennyiségét egyszerűsített módszerrel állapítjuk meg olyan módon, hogy a zsetont a tetrahidrofuránban való tartás előtt és után egyaránt lemérjük, majd a térhálósodott gél százalékos mennyiségét a következő egyenlet segítségével számítjuk ki:

a gél százalékos mennyisége = $\frac{\text{tömeg}_u}{\text{tömeg}_e} \times 100 \%$, ahol
 tömeg_u = a gél tömege 50 °C-on végzett 5 órás szárítás után és
 tömeg_e = a zseton tömege.

2. A feszüléscsökkenés mérése

A fóliák térhálósodásának mértékét a feszüléscsökkenés (elernyedés, relaxáció) mérésével is fel tudjuk becsülni. A mérést Rheometrics RDS 7700 típusú dinamikus spektrométerrel végezzük az 1. és a 2. táblázatban megadott körülmények között. A százalékban megadott értékeket úgy számítjuk ki, hogy az eredeti feszüléscsökkenési modulust elosztjuk a 8 %-os, 100 másodpercig tartó állandó deformáció után mért feszüléscsökkenési modulussal, majd a kapott hányadost megszorozzuk százszal.

3. Tárolási stabilitás dizelolajban

A fóliákat hét teljes napon át dizelolajban tároljuk. A fóliáknak a dizeolajban való tárolás előtt és után egyaránt meghatározzuk a szakítószilárdságát, a szakadási nyulását, valamint azt a hőmérsékletet, amelyen a fólia még hidegen hajlítható. Minden egyes fóliánál mértük a tömegváltozást is.

A maximális szakítószilárdságot és a szakadási nyulást UTS 10 típusu univerzális vizsgálóberendezéssel mérjük 50/min nyújtási sebességgel. A próbatestek megfelelnek az ISO R 527. sz. szabvány előírásainak (2. típusu teszt).

A dizelolajban való tárolás során bekövetkező tömegváltozást a fólia tárolás előtti és tárolás utáni tömegéből számítjuk ki, de a tárolás utáni tömeget úgy mérjük, hogy a dizelolajban tárolt fóliát itatóspapíron megszáritjuk, majd a mérést csak 24 órával később végezzük el.

A hidegen hajlíthatóságot az ISO 458. sz. szabvány 1. és 2. részének megfelelően vizsgáljuk.

1. vizsgálat

Az 1. táblázatban feltüntetett adatoknak megfelelően hat különböző összetételű PVC-pasztát készítettünk. Az A1. sz. pasztához PVC-homopolimert, a többi pasztához (A2.-A6. sz.) PVC és glicidil-metakrilát (GMA) felhasználásával készített kopolimert használtunk fel. Mind a hat keverékben ugyanolyan mennyiségű lágyító, stabilizálószer és epoxidált szójaolaj volt, de a keverékek közül csak három tartalmazott - különböző mennyiségben - térhálósító szert. Az A1.-A4. sz. mintákat 3 percig hengereltük 175 °C-on, majd ugyanezen a hőmérsékleten 3+1 percen át sajtoltuk. Ezeknek

a fóliáknak a vizsgálatokor azt tapasztaltuk, hogy a térhálósító szer nélkül készült fóliák - vagyis az A1.-A3. sz. fóliák - teljesen feloldódtak tetrahidrofuránban. A legkevesebb térhálósító szert tartalmazó fólia - vagyis az A4. sz. fólia -, amely 1 m% GMA-t tartalmazott, részlegesen feloldódott. Az A5. sz. és az A6. sz. mintákat, amelyek azonos mennyiségben - 2 m%-ban - tartalmaztak GMA-t, de eltérő mennyiségben térhálósító szert, ugyanolyan körülmények között gélesítettük és sajtoltuk, mint az A4. sz. mintát. A táblázat adataiból kitűnik, hogy ezek a minták ellenállóképesek voltak tetrahidrofuránnal szemben, a bennük kialakult térhálónak köszönhetően. Ezzel kapcsolatban azonban meg kell jegyeznünk, hogy az A6. sz. mintában levő, az A5. sz. mintához viszonyítva kétszer annyi térhálósító szernek alig mutatkozott többlethatása.

Abban az esetben, ha reakcióképes csoportokat viszünk be a PVC-láncokba, kismértékben csökken a termék hőállósága. Ha különböző mennyiségű térhálósító szert alkalmazunk, szintén tapasztalni lehet hőállóságbeli különbségeket, de a homopolimert tartalmazó mintáknak mindig jobb a hőállóságuk, mint a reakcióképes polimert tartalmazó mintáknak. A hőállóság szempontjából az összetétellel ettől függetlenül lehet optimalizálni a keverékeket, például a térhálósító szer megfelelő kiválasztásával. A terméket olyan körülmények között dolgozzuk fel, hogy ne váljék szükségessé külön hőenergia alkalmazása, így a termék hőállóságát meg lehet őrizni.

1. táblázat: Vizsgálat Zisnet DB térhálósító szer alkalmazásával

Összetétel, technológiai paraméterek és vizsgálatok	A m i n t a s o r s z á m a					
	A1.	A2.	A3.	A4.	A5.	A6.
Homopolimer, ppsz	100					
Kopolimer 1 m% GMA-tartalommal, ppsz		100		100		
Kopolimer 2 m% GMA-tartalommal, ppsz			100		100	100
DINP ¹ , ppsz	60	60	60	60	60	60
Lankromark LZ616 ² , ppsz	2	2	2	2	2	2
ESO ³ , ppsz	3	3	3	3	3	3
Zisnet DB ⁴ , ppsz				1,2	2,5	5,0
Gélesítési idő, min					3	3
Gélesítési hőmérséklet, °C					175	100
Hengerlési idő, min	3	3	3	3		
Hengerlési hőmérséklet, °C	175	175	175	175		
Sajtolási idő, min		3+1	3+1	3+1	3+1	3+1
Sajtolási hőmérséklet, °C	175	175	175	175	175	175
Gél THF-ban (Y/N)	N	N	N	részlegesen		Y
Gél THF-ban, %	0	0	0	-	54,5	56,0
Reometriai adatok, %	37,2	34,1	25,7	37,0	70,0	64,3

¹DINP = diizononil-ftalát

²Lankromark LZ616 = Ca/Zn-tartalmu stabilizálószer a Lankro cégtől

³ESO = epoxidált szójaolaj

⁴Zisnet DB = 2-(dibutil-amino)-4,6-ditiol-triazin a Sankyo Kasei cégtől

2. vizsgálat

Hét különböző keveréket készítettünk PVC-pasztából. Ezeknek a keverékeknek az összetétele a 2. táblázatban látható. A B1. sz. vizsgálathoz homopolimert használtunk fel, a többihez pedig PVC-ből és 2 m% glicidil-metakrilátból készült kopolimert. Az összes keverékhez azonos mennyiségben használtuk fel az adalékanyagokat, csak a térhálósító szer mennyiségét változtattuk. A B6. sz. minta kivételével az összes mintát 7 percig gélesítettük, a gélesítési hőmérséklet pedig 170 °C és 190 °C között változott. Az eredmények szerint a térhálósító szert nem tartalmazó két minta - a B1. sz. és a B2. sz. - oldódott tetrahidrofuránban. A B3. sz. és a B6. sz. minta vizsgálati eredményei alapján megállapítható, hogy nagyobb változásokkal nem járt a térhálósító szer mennyiségének kétszerezése növelése. A gélesítési hőmérséklet növelésének pozitív hatása van, minthogy 190 °C-on nagyobb mértékű térhálósodás következett be, mint 170 °C-on. A gélesítés időtartamától ugyancsak függnek az eredmények, amint ezt a B6. sz. és a B7. sz. mintákra vonatkozóan megadott eredmények összehasonlításával meg lehet állapítani.

2. táblázat: Vizsgálat Zisnet F térhálósító szer alkalmazásával

Összetétel, technológiai paraméterek és vizsgálatok	A m i n t a s o r s z á m a						
	B1.	B2.	B3.	B4.	B5.	B6.	B7.
Homopolimer, ppsz	100						
Kopolimer 2 m% GMA-tartalommal, ppsz		100	100	100	100	100	100
DINP ¹ , ppsz	60	60	60	60	60	60	60
Lankromark LZ616 ² , ppsz	2	2	2	2	2	2	2

2. táblázat (folytatás)

Összetétel, technológiai paraméterek és vizsgálatok	A m i n t a s o r s z á m a						
	B1.	B2.	B3.	B4.	B5.	B6.	B7.
ESO ³ , ppsz	3	3	3	3	3	3	3
Zisnet F ⁴ , ppsz			1,4	2,8	2,8	2,8	2,8
Gélesítési idő, min	7	7	7	7	7	3	7
Gélesítési hőmérséklet, °C	190	190	190	170	180	190	190
Gél THF-ban (Y/N)	N	N	Y	Y	Y	Y	Y
Gél THF-ban, %	0	0	27,2	28,0	30,9	28,3	33,8
Reometriai adatok, % (150 °C/8 %)	-	38,4	49,9	46,7	50,1	51,5	54,5

¹DINP = diizononil-ftalát

²Lankromark LZ616 = Ca/Zn-tartalmu stabilizálószer a Lankro cégtől

³ESO = epoxidált szójaolaj

⁴Zisnet F = 2,4,6-tritriol-triazin a Sankyo Kasei cégtől

3. vizsgálat

Három keveréket (C1.-C3.) készítettünk PVC-ből 2 m% glicidil-metakriláttal előállított kopolimer felhasználásával és ugyancsak három keveréket (C4.-C6.) PVC-ből 3 m% glicidil-metakriláttal előállított kopolimer felhasználásával. Az összes keverékhez azonos mennyiségben használtunk fel adalékanyagokat, csak a térhálósító szer (a ftálsavanhidrid) mennyiségét változtattuk 1,7 ppsz és 4,4 ppsz között. Minden egyes minta esetében 15 perc volt a gélesítési idő és 190 °C a gélesítési hőmérséklet. Az eredményekből arra lehet

következtetni, hogy csak a GMA-t legnagyobb koncentrációban tartalmazó minták esetében megy végbe megfelelően a térhálósodás, és a legjobb eredményt akkor lehet elérni, ha legnagyobb a térhálósító szer koncentrációja.

3. táblázat: Vizsgálat ftálsavanhidrid térhálósító szer alkalmazásával

Összetétel, technológiai paraméterek és vizsgálatok	A m i n t a s o r s z á m a					
	C1.	C2.	C3.	C4.	C5.	C6.
Kopolimer (2 m% GMA), ppsz	100	100	100			
Kopolimer (3 m% GMA), ppsz				100	100	100
DINP ¹ , ppsz	60	60	60	60	60	60
Lankromark LZ616 ² , ppsz	2	2	2	2	2	2
ESO ³ , ppsz	3	3	3	3	3	3
Ftálsavanhidrid, ppsz	1,7	2,3	2,9	2,6	3,5	4,4
Gélesítési idő, min	15	15	15	15	15	15
Gélesítési hőmérséklet, °C	190	190	190	190	190	190
Gél THF-ban (Y/N)	r é s z l e g e s			Y	Y	Y
Reometriai adatok, % (150 °C/8 %)	43,1	43,9	42,9	45,8	48,1	49,3

¹DINP = diizononil-ftalát

²Lankromark LZ616 = Ca/Zn-tartalmu stabilizálószer a Lankro cégtől

³ESO = epoxidált szójaolaj

4. vizsgálat

Öt keveréket készítettünk S-PVC-ből 1 m% glicidil-metakrilát-tal. Az összes keverékben ugyanannyi volt az adalékanyagok mennyisége, csak a térhálósító szer mennyiségét változtattuk. A keverékeket 160 °C-on öt percig hengereltük, és a minták közül hármat ezt követően 120 °C-on 24 órán át hőkezeltünk. Az eredmények azt mutatják, hogy a különböző mennyiségű térhálósító szert tartalmazó, de egyaránt hőkezelt D3. sz. és D5. sz. minták esetében nagyobb mértékű volt a térhálósodás. Az is említésre méltó, hogy a termékek hengerlését végre lehet hajtani nagyobb mértékű térhálósodás bekövetkezése nélkül. Ez azt jelenti, hogy a formázott késztermék is térhálósítható.

4. táblázat: Zisnet F-fel térhálósított S-PVC

Összetétel, technológiai paraméterek és vizsgálatok	A m i n t a s o r s z á m a				
	D1.	D2.	D3.	D4.	D5.
Kopolimer (1 m% GMA), ppsz	100	100	100	100	100
DOP ¹ , ppsz	50	50	50	50	50
LF3655 ² , ppsz	5	5	5	5	5
AC316A ³ , ppsz	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Zisnet F ⁴ , ppsz		1	1	2	2
Hengerlési idő, min	5	5	5	5	5
Hengerlési hőmérséklet, °C	160	160	160	160	160
Hőkezelési idő, óra	24	-	24	-	24
Hőkezelési hőmérséklet, °C	120	-	120	-	120
Gél THF-ban (Y/N)	N	N	Y részleges		Y
Gél THF-ban, %	0	0	77	-	76

¹DOP = dioktil-ftalát

²LF3655 = ólomtartalmu stabilizálószer az AKZO cégtől

³AC316A = polietilénviasz az Allied Chemical Corporation-tól

⁴Zisnet F = 2,4,6-tritriol-triazin a Sankyo Kasei cégtől

5. vizsgálat

Öt különböző keveréket készítettünk (El.-E5.): egyet PVC homopolimer, négyet PVC és 2 m%, illetve 3 m% glicidil-metakrilát felhasználásával. A keverékekhez az 5. táblázatban szerepeltetett különböző térhálósító szereket használtuk fel. A fóliákból készített próbatesteket hét napon át dizelolajban tartottuk, és mind a dizelolajos kezelés előtt, mind az után vizsgáltuk. Az eredmények azt mutatják, hogy a huzószilárdság többé-kevésbé változatlan marad - a várakozásnak megfelelően - a környezet hőmérsékletén. A szakadási nyúlásra vonatkozó mérési adatok arra utalnak, hogy a jól térhálósodott, azaz leginkább gélesedett minták megtartják tulajdonságaikat, míg a kevésbé gélesedetteknek csökken a szakadási nyúlásuk.

A hidegen hajlíthatósághoz rendelhető határhőmérséklet a törékenység egyik jellemzője. A táblázat adatai azt mutatják, hogy a nem térhálósított El. sz. minta nem ellenállóképes az oldószerrel szemben és törékenyebbé válik. A többi minta megőrzi hajlíthatóságát.

A mintáknak a dizelolajban való tárolás alatt bekövetkező tömegvesztesége például annak tulajdonítható, hogy csökken a bennük levő lágyító mennyisége. Az E4. sz. és az E5. sz. mintáknál - amelyek nagymértékben térhálósodottak - nem mutatkozott semmiféle tömegváltozás a dizelolajban való tárolást követően.

5. táblázat: Térhálósított fóliák vizsgálata dizelolajban
való tárolás előtt és után

Összetétel, technológiai paraméterek és vizsgálatok	A m i n t a s o r s z á m a				
	E1.	E2.	E3.	E4.	E5.
Homopolimer, ppsz	100				
Kopolimer (2 m% GMA), ppsz		100		100	
Kopolimer (3 m% GMA), ppsz			100		100
DINP ¹ , ppsz	60	60	60	60	60
Lankromark LZ616 ² , ppsz	2	2	2	2	2
ESO ³ , ppsz	3	3	3	3	3
Ftálsavanhidrid, ppsz	4	4	4		
Zisnet DB ⁴				5	5
Gélesítési idő, min	10	10	10	3	3
Gélesítési hőmérséklet, °C	190	190	190	180 ⁵	180 ⁵
Huzószilárdság					
- a dizelolajos kezelés előtt, MPa	17,2	17,8	15,1	15,1	12,0
- a dizelolajos kezelés után, MPa	20,3	18,8	17,1	17,1	12,7
Szakadási nyulás					
- a dizelolajos kezelés előtt, %	356	350	295	232	156
- a dizelolajos kezelés után, %	317	313	281	236	154
A hidegen hajlíthatóság határhőmérséklete					
- a dizelolajos kezelés előtt, °C	-34,0	-32,0	-30,4	-31,0	-29,7
- a dizelolajos kezelés után, °C	-24,1	-34,6	-36,3	-41,0	-39,7

5. táblázat (folytatás)

Összetétel, technológiai paraméterek és vizsgálatok	A m i n t a s o r s z á m a				
	E1.	E2.	E3.	E4.	E5.
Tömegváltozás					
- csökkenés, %	10,0	4,7	3,1		0,08
- növekedés, %				0,2	
Gél THF-ban (Y/N)	N	Y(-)	Y	Y	Y
Gél THF-ban, %	0	23	35	53	53

¹DINP = diizononil-ftalát

²Lankromark LZ616 = Ca/Zn-tartalmu stabilizálószer a Lankro cégtől

³ESO = epoxidált szójaolaj

⁴Zisnet DB = 2-(dibutil-amino)-4,6-ditiol-triazin a Sankyo Kasei cégtől

⁵A Zisnet DB-vel adalékolt fóliákat alacsonyabb hőmérsékleteken és rövidebb ideig gélesítettük, hogy elkerüljük a fóliák megégését. Ennek ellenére jó eredményeket értünk el.

Amint a példákból kitűnik, a találmány szerinti módszerrel külön hőenergiaközlést nem igénylő körülmények között lehet előállítani oldószerekkel szemben jó ellenállóképességet mutató, térhálósított termékeket. Tekintettel arra, hogy nincs szükség hőközlésre, a termék megőrzi hőállóságát.

A műveleti körülmények és a felhasznált adalékanyagok kiválasztásával a rendelkezésnek megfelelően lehet alkalmazni a találmány szerinti eljárást, és a térhálósítást akár a műanyag feldolgozásakor, akár azt követően el lehet végezni. A termék térhálósodási foka döntő mértékben attól függ, hogy milyen típusu térhálósítószert választunk ki.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás hő- és vegyszerálló, halogéntartalmu műanyagok előállítására, azzal j e l l e m e z v e , hogy halogéntartalmu polimerekbe reakcióképes csoportokat juttatunk, majd a halogéntartalmu polimereket több funkciós csoportot tartalmazó szerves vegyületekkel térhálósítjuk, amelyek a polimerfeldolgozás folyamán vagy azt követően hőhatásra reakcióba lépnek a halogéntartalmu polimerek reakcióképes csoportjaival.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal j e l l e m e z v e , hogy a reakcióképes csoportokat kopolimerizálás útján juttatjuk a halogéntartalmu polimerekbe.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal j e l l e m e z v e , hogy a reakcióképes csoportokat epoxi-vegyületek, karbonsavak, savanhidridek, hidroxilcsoportot tartalmazó vegyületek, aminok, amidok, izocianátok vagy szilánok beadagolásával juttatjuk a halogéntartalmu polimerekbe.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal j e l l e m e z v e , hogy több funkciós csoportot tartalmazó vegyületként - mint térhálósító szert - ftálsavanhidridet, maleinsavanhidridet, borostyánkősavanhidridet, borostyánkősavat, malonsavat, oxálsavat, adipinsavat, 2-(dibutil-amino)-4,6-ditiol-triazint, 2,4,6-tritiol-triazint, 1,6-hexándiamint vagy olyan polimert alkalmazunk, amelyet ezeknek a vegyületeknek bármelyikéből állítottak elő.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal j e l l e m e z v e , hogy halogéntartalmu polimerként vinil-klorid és valamilyen,

glicidilcsoportot és akrilátcsoportot egyaránt tartalmazó monomer kopolimerét alkalmazzuk.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, azzal j e l l e m e z v e , hogy vinil-klorid és glicidil-metakrilát, glicidil-akrilát vagy butil-glicidil-akrilát kopolimerizálásával előállított, halogéntartalmu polimereket alkalmazunk.

7. Az 5. igénypont szerinti eljárás, azzal j e l l e m e z v e , hogy halogéntartalmu polimerként 0,05-10 m% mennyiségű, glicidilcsoportot és akrilátcsoportot egyaránt tartalmazó monomerrel előállított kopolimert alkalmazunk.

8. Hő- és vegyszerálló, halogéntartalmu műanyagok, azzal j e l l e m e z v e , hogy 20-98 m%-ban vinil-kloridból és valamilyen, glicidilcsoportot és akrilátcsoportot egyaránt tartalmazó monomerből előállított kopolimert, 0-80 m%-ban lágyítót, 0,05-10 m%-ban több funkciós csoportot tartalmazó szerves térhálósító vegyületet, 0,1-10 m%-ban stabilizálószeret és 0-3 m%-ban csuszátatóanyagot tartalmaznak.

9. A 8. igénypont szerinti hő- és vegyszerálló halogéntartalmu műanyagok, azzal j e l l e m e z v e , hogy több funkciós csoportot tartalmazó szerves térhálósító vegyületként ftálsav-anhidridet, maleinsavanhidridet, borostyánkősav-anhidridet, borostyánkősavat, malonsavat, oxálsavat, adipinsavat, 2-(dibutil-amino)-4,6-ditiol-triazint, 2,4,6-tritiol-triazint vagy 1,6-hexándiamint tartalmaznak.

10. A 8. igénypont szerinti hő- és vegyszerálló halogéntartalmu műanyagok, azzal j e l l e m e z v e , hogy 0,05-10 m%

glicidil-metakrilát, glicidil-akrilát vagy butil-glicidil-akrilát felhasználásával előállított kopolimereket tartalmaznak.

11. Eljárás olyan műanyagok alkalmazására, amelyek termikus térhálósítással készültek vinil-kloridból és valamilyen, glicidil-csoportot és akrilátcsoporthoz egyaránt tartalmazó monomerből előállított kopolimert 20-98 m%-ban, lágyítót 0-80 m%-ban, több funkciós csoportot tartalmazó szerves térhálósító vegyületet 0,05-10 m%-ban, stabilizálószerrel 0,1-10 m%-ban és csuszátatóanyagot 0-3 m%-ban tartalmazó keverékekből, azzal j e l l e m e z v e , hogy olajálló és vegyszerálló termékeket gyártunk belőlük.

23 oldal rajz mellék

ur

NORSK HYDRO A.S. helyett
a meghatalmazott:

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

6076