

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 3422

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 23/06

C 08 L 23/08

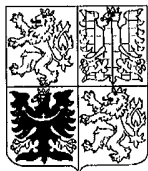
C 08 L 23/16

C 08 L 23/22

(19)

ČESKÁ

REPUBLIKA



ÚŘAD

PRŮMYSLOVÉHO

VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24.09.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **24.09.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/9811912**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.04.2000**
(Věstník č. 4/2000)

(71) Přihlašovatel:

NORTON S. A. PERFORMANCES

PLASTICS, Chainex, BE;

(72) Původce:

Ladang Michel, Battice, BE;

Petit Dominique, Blegny, BE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,

120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Produkt z pružné zesítěné polyolefinové pěny

(57) Anotace:

Produkt z pružné zesítěné polyolefinové pěny je charakterizován tím, že má kompresi, měřenou podle normy ASTM D 1667 při míře komprese 30 % a rychlosti komprese 10 mm/min., nejvýše rovnou 7 N/cm² pro hustotu alespoň rovnou 100 kg/m³, přičemž tato maximální komprese může být nižší pro nižší hustoty a vyšší pro vyšší hustoty. Dále se popisuje použití tohoto produktu jako těsnícího materiálu.

16 78436

Produkt z pružné zesítné polyolefinové pěny

Oblast techniky

Vynález se týká produktu z pružné zesítné polyolefinové pěny.

Dosavadní stav techniky

Zesítné polyolefinové pěny jsou pružnými pěnamí, majícími relativně nízkou hustotu, která je obecně nižší než 200 kg/m^3 , přičemž pevná fáze těchto pěn je v podstatě tvořena zesítnými polyolefiny. Polyolefiny, které se v této oblasti nejvíce používají, jsou polyethylen (PE), polypropylen (PP) kopolymer ethylenu a vinylacetátu (EVA).

Zesítní umožňuje zlepšit kvalitu uvedených pěn v mnoha ohledech, pokud jde o jejich mechanické vlastnosti; zesítním se rovněž dosáhne jemnější porézní struktury.

Uvedené zesítní může být provedeno ozářením paprsky s vysokou energií, například ozářením elektronovým svazkem, chemickou reakcí s činidly typu peroxidů nebo s vlhkostí zabudováním boční silanové skupiny na základní polyolefinový řetězec. Při obou prvně uvedených způsobech provedení zesítní se na uhlíkatých řetězcích polyolefinových molekul vytvoří místa schopná reakce s volnými radikály při následné tvorbě zesítujících mezimolekulárních vazeb.

Při třetím z uvedených způsobů provedení zesítní (zesítní působením vlhkosti) se zesítní dosáhne tvorbou mezimolekulárních vazeb typu polyolefin-Si-O-Si-polyolefin.

Zesítení provedené ozářením paprsky o vysoké energii je pozoruhodn v tom smyslu, že umožňuje dosáhnout dokonale jednotného povrchového zesítení; pomocí takto provedeného zesítení je možné získat vysoce kvalitní pěnové fólie mající velmi malou tloušťku dosahující hodnoty 0,2 mm.

Situace je opačná v případě chemického zesítení peroxidy nebo jinými činidly a zesítení zabudováním bočních silanových skupin, která jsou doporučována pro výrobu fólií s větší tloušťkou, například s tloušťkou mezi 3 a 18 mm, neboť při těchto mechanismech zesítení dochází k zesítení v celé tloušťce produktu a to homogenním a pravidelným způsobem. Naproti tomu jsou tyto způsoby zesítení méně vhodné pro velmi tenké fólie, neboť uvažováno v mikroskopickém měřítku, je dispergování zesítujících činidel méně homogenní, než homogenost elektronového svazku.

Pokud jde o expanzi zesítených polyolefinových pěn, provádí se ve všech třech rozměrech, pokud tato trojrozměrná expanze není limitována žádným jiným specifickým požadavkem. Je důležité pečlivě regulovat míru zesítení pryskyřice na počátku expanze a po celou dobu trvání expanze (nadouvání); obsah expanzního činidla (nadouvadla) ve výchozích kompozicích a obsah zesítovacího činidla ve výchozích kompozicích v případě chemického zesítení jsou samozřejmě přizpůsobeny výše uvedenému požadavku regulace, jakož i době a teplotě tepelného zpracování.

Expanzní činidla jsou rozdělena do dvou základních skupin, tvořených těkavými organickými činidly, jakými jsou například chlorfluoruhlovodíky (CFC), a chemická činidla, jako například azodikarbonamid. V rámci vynálezu mohou být použita všechna expanzní činidla a to způsoby, které jsou v oblasti pěnových produktů velmi dobře známe, a které v jednotlivých případech zahrnují vytlačování nebo/a

udržování pod tlakem s následným zrušením tlaku nebo/a zahřátí, atd..

Při výrobě zesítěných polyolefinových pěn se s expanzí obvykle započne v době, kdy je pryskyřice již částečně zesítěna. Toto opatření má za cíl zvýšit viskozitu pryskyřice a podporuje takto dosažení pravidelnosti a jemnosti získané finální porézní struktury. V tomto případě probíhá zesíťování i v průběhu expanze a případně i po této expanzi.

Nicméně zesíťování může také započít až v průběhu expanze nebo dokonce až po provedení expanze (zejména za použití kombinace fyzikálně působícího expanzního činidla, tj. činidla, které je funkčně účinné v důsledku uvolnění tlaku a kterým je například isobutan, a výše zmíněného silanového zesíťovacího činidla) a i tento způsob realizace pěnového produktu spadá do rozsahu vynálezu.

Jeden ze současných nedostatků známých zesítěných polyolefinových pěn spočívá v jejich relativní tuhosti. Je pravdou, že pravidelná a jemná porézní struktura s uzavřenými póry jinak poskytuje těmto pěnám vlastnosti, mezi které například patří těsnost a schopnost plavání, avšak v rámci izolačních aplikací zejména ve stavebnictví při realizaci těsných spojů představuje jen průměrná pružnost uvedených pěn nevýhodu, zejména v situacích, při kterých má pěnový produkt kopírovat nebo/a utěsnit složitý reliéf mající záhyby, prohlubně a jiné nerovnosti.

Existuje tedy potřeba dosáhnout požadované pružnosti zesítěných polyolefinových pěn, zejména pro výše uvedené aplikace a to nicméně při zachování porézní struktury a povrchového vzhledu zesítěných polyolefinových pěn na dostatečné úrovni.

Podstata vynálezu

Výše uvedeného cíle se dosáhne vynálezem, jehož předmětem je produkt ze zesíťené polyolefinové pěny, který má kompresi, měřenou podle normy ASTM D 1667 při míře komprese 30 % a rychlosti komprese 10 mm/min, nejvýše rovnou 7 N/cm² pro hustotu alespoň rovnou 100 kg/m³, přičemž tato maximální komprese může být nižší v případech nižších hustot a vyšší v případech vyšších hustot.

Výhodně činí míra zgelovatění tohoto produktu, definovaná jako procentický hmotnostní podíl sušiny nerozpustné frakce 50 mg vzorku ponořeného po dobu 24 hodin a při teplotě 120 °C do 25 ml xylenu vysušeného na molekulárním sítu, 30 až 70 %, zejména 40 až 60 % a obzvláště výhodně 45 až 55 %.

Pro určité zesíťené polyolefinové pěny s hustotou 100 kg/m³ jsou komprese v podstatě nižší než 7 N/cm² nevyhnutelně spojeny s hrubou porézní strukturou a podstatným zhoršením povrchového vzhledu. V tomto smyslu má nárokováná maximální komprese univerzální charakter při definovaných podmínkách.

V rámci vynálezu lze použít četné typy výchozích kompozic, přičemž však lze uvést dva výhodné typy takových kompozic.

První typ výchozí kompozice obsahuje alespoň 20 hmotn.% polyethylenu nebo kopolymeru ethylenu, který je v podstatě lineární a má hustotu mezi 0,80 a 0,96 g/cm³.

Výhodně se použitý polyethylen nebo kopolymer ethylenu získá katalýzou za použití metalocenu a má hustotu nejvýše rovnou 0,92 g/cm³. Pokud jde o složení těchto výhodných polymerů a zejména o jejich fyzikální charakteristiky a povahu komonomeru, jsou tyto údaje obsaženy společně s údaji o jejich zesíťení a expanzi popsány v patentové přihlášce EP 0 702 032 A2.

Druhý typ výhodné výchozí kompozice obsahuje alespoň 10 hmotn.% polyolefinového elastomeru, zvoleného obzvláště

výhodně z množiny zahrnující kopolymer ethylenu s vinylacetátem, terpolymer ethylenu s propylenem a dienovým monomerem a butylkaučuk.

V rámci výhodného provedení a s ohledem na praktické důvody spojené s výrobou, skladováním, komercializací a použitím uvažovaného produktu, je tento produkt výhodně v podstatě plochý a má tloušťku rovnou 2 až 100 mm, výhodně rovnou 8 až 30 mm. Tento produkt by měl být vyrobitelný kontinuálně způsoby dobře známými pod označením Torayův způsob za použití ohřáté lázně $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_2$ nebo pod označením Toray-Sekisuiho způsob za použití vertikální pece a protiproudu teplého vzduchu, přičemž však v rámci vynálezu je nejvýhodnější způsob Hitachi-Furukawa za použití horizontální pece se třemi postupně vyhřívanými zónami.

Takto získaný kontinuální pás pěnového produktu může být odebírán ve formě rolí nebo stříhán na desky podle zamýšleného použití a podle fyzikálních charakteristik produktu.

V rámci obzvláště zajímavé formy provedení může být alespoň jedna ze stran získaného v podstatě plochého produktu spojena pomocí adheze s nosičem. Takový nosič má obecně v podstatě formu fólie. Adheze se dosáhne například společným vytlačováním s nosičem nebo postupně v průběhu tvorby pěny, zejména povlečením nosiče pryskyřicí a potom její fyzikálně-chemickou konverzí (tvorba mezimolekulárních vazeb, expanze), nebo dokonce chemickou reakcí mezi pryskyřicí a podkladem. V některých případech, tato adheze mezi pěnou a nosičem nebrání oddělení nosiče od pěny po ukončení tvorby pěny.

Jinak je třeba poznamenat, že produkt podle vynálezu mající nosič na obou jeho stranách obecně nelze svinout do role, pokud alespoň jeden z obou nosičů nemá k tomu požadované specifické vlastnosti (pružnost, stlačitelnost...).

Předmětem vynálezu je rovněž použití výše popsaného produktu jako těsnění, zejména pro budovy a dopravní vozidla (těsnění dvířek automobilů...).

Další charakteristiky vynálezu a výhody dosažené vynálezem budou zřejmé z následujícího příkladu provedení vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

V rámci tohoto příkladu se vyrobí zesíťené polyolefinové pěny ze směsí obsahujících následující polymery:

- = nízkohustotní polyethylen komerčně dostupný u firmy Polimeri Europa pod označením Riblene:
 - jakost FL 20:
 - . hustota $d = 0,921 \text{ g/cm}^3$,
 - . index toku taveniny za tepla (MFI)[Melt Flow Index] = $2,2 \text{ g/10 min}$,
- = elastomerní kopolymery ethylenů, získané katalyzou za použití metalocenu a komerčně dostupné u firmy Du Pont Dow Elastomeres pod označením Engage:
 - jakost 8400:
 - . $d = 0,870 \text{ g/cm}^3$,
 - . MFI = 30 g/10 min ,
 - jakost 8200:
 - . $d = 0,870 \text{ g/cm}^3$,
 - . MFI = 5 g/10 min ,
- = kopolymer ethylenů a butenu získaný katalyzou za použití metalocenu a komerčně dostupný u firmy Exxon Chemical pod označením Exact:
 - jakost 5008:
 - . $d = 0,865 \text{ g/cm}^3$,
 - . MFI = 10 g/10 min ,

- = kopolymer ethylenů a vinylacetátu komerčně dostupný u firmy Atochem pod označením Evatane:
 - jakost 28-25:
 - . $d = 0,950 \text{ g/cm}^3$,
 - . $\text{MFI} = 22-29 \text{ g/10 min}$
(hmotnostní obsah vinylacetátu mezi 27 a 29 %),
- = kopolymer isobutylenu a isoprenu (butylkaučuk) komerčně dostupný u firmy Exxon Chemical pod označením 268:
 - . $d = 0,920 \text{ g/cm}^3$,
 - . viskozita podle Mooneye ML 1+8 při $125^\circ\text{C} = 51 \pm 5$
- = kopolymer isobutylenu a isoprenu komerčně dostupný u firmy Exxon Chemical pod označením 065:
 - . $d = 0,920 \text{ g/cm}^3$,
 - . viskozita podle Mooneye ML 1+8 při $100^\circ\text{C} = 45 \pm 4$.

Hustoty jsou stanovené v souladu s normou ASTM D 1505; index toku taveniny MFI je stanoven v souladu s normou ASTM D 1238 a viskozita podle Mooneye je stanovena v souladu s normou ASTM D 1646.

Kompozice obsahující jeden nebo dva z výše uvedených polymerů se homogenizuje po dobu 3 minut. Potom se v průběhu 40 minut přidá nadouvadlo v obvyklém množství (asi 30 g na 100 g polymeru). Timto nadouvadlem komerčně dostupným u firmy Tramaco pod označením Tracel XL 3139 je azodikarbonamid (nadouvadlo) smíšený s organickým peroxidem (zesítovací činidlo), přičemž obě uvedená činidla jsou dispergována v polyolefinu. Teplota rozkladu nadouvadla je asi 145°C .

Kompozice se mísí po dobu 10 minut v Brabenderově mísiči při teplotě 125°C a při rychlosti otáčení 60 otáček za minutu.

Produkt se potom odvede z mísiče a umístí mezi dvě fólie ze skelné tkaniny zcela impregnované poly(tetrafluorethylen)em. Pomocí hydraulického lisu

vyhřátého na teplotu 110 ° C se takto získá kompozitní film mající tloušťku 2 mm.

Expanze se provede zahříváním na teplotu 210 °C po dobu 4 minut a 30 sekund až 5 minut. Nakonec se fólie skelné tkaniny oddělí od získané pěny.

Tato pěna se podrobí různým testům:

- měření hustoty (kg/m^3),
- komprese C (N/cm^2) podle normy ASTM D 1667 při míře komprese 30 % a rychlosti komprese 10 mm/min,
- deflexe R (N/cm^2) (udržování 30% komprese po dobu 1 min)
- absorpce vody (hmotn.%),
- permanentní deformace při stlačení (ustrnutí v tlaku) (%): tento procentický údaj vyjadřuje zmenšení tloušťky měřené po stlačení vzorku na 25 % jeho původní tloušťky po dobu 22 hodin při okolní teplotě a po 24 hodinovém odpočinku při téže teplotě.

Získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce I:

Tabulka I

Kompozice	Hustota (kg/m^3)	C/R (N/cm^2)	Absorpce vody (%)	Ustrnutí v tlaku (%)
En8400/Riblene				
100/0	120	2,53/1,59	22,20	6,66
70/30	103	2,44/1,46	48,11	11,62
50/50	102	6,38/4,31	30,60	8,50

Tabulka I (pokračování)

En8200/Riblene				
100/0	126	4,25/3,33	19,50	7,66
70/30	104	5,36/3,86		6,66
Ex5008/Riblene				
100/0	130	1,92/1,52	35,60	6,70
70/30	120	6,35/3,70	11,80	7,60

En = Engage,

Ex = Exact,

C = komprese,

R = deflexe.

Získané zesíťené polyolefinové pěny jsou pozoruhodné, pokud jde o jejich pružnost, což ukazuje hodnota C pohybující se mezi 1,92 a 6,38 N/cm² pro hustoty větší nebo rovné 102 kg/m³.

Uvedené pěny mají z velké části jemnou porézní strukturu s uzavřenými póry, což ukazují relativně nízké hodnoty absorbované vody. Jejich míra zgelovatění, která byla definována výše, se pohybuje mezi 40 a 60 %.

Tyto pěny mohou být aplikovány v různých oblastech a to i v těch nejnáročnějších jako těsnící materiál.

Struktura získaných pěn je dobrá a to včetně struktury povrchu: jejich povrch je hladký a má hezký vzhled prostý nepravidelností.

Při druhé sérii testů byl nízkohustotní polyethylen (LDPE) Riblene nahrazen elastomerními produkty s méně vysokou molekulovou hmotností, konkrétně kopolymery isobutylenu s isoprenem a ethylenu s vinylacetátem, které již byly uvedeny výše.

Získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce II:

Tabulka II

Kompozice	Hustota (kg/m ³)	C/R (N/cm ²)	Tloušťka (mm)
En8400/N27			
70/30	142	1,61/1,21	10,95
50/50	161	2,16/1,35	10,30
En8400/065			
70/30	135	1,80/1,31	11,00
En8400/EVA2825			
70/30	137	2,70/2,15	

Ačkoliv doby expanze byly prodlouženy do intervalu mezi 5 minutami a 30 sekundami a 6 minutami, proběhla expanze menší měrou než s LDPE namísto elastomeru, jak je to patrné z relativně zvýšených hustot v rozmezí 135 až 161 kg/m³.

Získané pěny mají pozoruhodnou pružnost (nízké komprese).

Porézní struktura pěny vyrobené z kopolymeru 065 je méně jemná než u ostatních pěn.

Ve srovnání s první sérií testů (tabulka I) mají pěny z druhé série testů (tabulka II) jemnější a křehčí slupku (povrch), která lépe lne k nosiči.

Takto je díky vynálezu poskytnuta zesíťená polyolefinová pěna mající vedle jemné a pravidelné porézní struktury s uzavřenými póry i znamenitou pružnost. Tato pěna je pozoruhodná při aplikacích souvisejících s těsností uplatňovanou v rámci tesnění budov a dopravních vozidel.

24.09.99

3422-99

JUDr. MILAN VŠETČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, PÁKOVÁ 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Produkt z pružné zesítné polyolefinové pěny, v y z n a č e n ý t í m, že má kompresi, měřenou podle normy ASTM D 1667 při míře komprese 30 % a rychlosti komprese 10 mm/min, nejvýše rovnou 7 N/cm² pro hustotu alespoň rovnou 100 kg/m³, přičemž tato maximální komprese může být nižší pro nižší hustoty a vyšší pro vyšší hustoty.
2. Produkt podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že má míru zgelovatění 30 až 70 %.
3. Produkt podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m, že pěna je získána z kompozice obsahující alespoň 20 hmotn.% polyethylenu nebo kopolymeru ethyleny, který je v podstatě lineární a má hustotu 0,80 až 0,96 g/cm³.
4. Produkt podle nároku 3, v y z n a č e n ý t í m, že polyethylen nebo kopolymer ethyleny je získán katalýzou za použití metalocenu a má hustotu nejvýše rovnou 0,92 g/cm³.
5. Produkt podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že pěna je získána z kompozice obsahující alespoň 10 hmotn.% polyolefinového elastomeru.
6. Produkt podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m, polyolefinový elastomer je zvolen z množiny zahrnující kopolymer ethyleny a vinylacetátu, terpolymer ethyleny, propyleny a dienového monomeru a butylkaučuk.

7. Produkt podle některého z nároků 1 až 6, v y z n a č e n ý t í m, že je v podstatě plochý a má tloušťku mezi 2 a 100 mm.

8. Produkt podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m, že má tloušťku mezi 8 a 30 mm.

9. Produkt podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m, že alespoň jedna z obou jeho stran je spojena adhezí s nosičem.

10. Produkt podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m, že nosičem je skelná tkanina zcela impregnovaná poly(tetrafluorethylen)em.

11. Použití produktu podle některého z nároků 1 až 10 jako těsnícího materiálu.

Zastupuje: