



F1000097622B



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLAGGNINGSSKRIFT

97622

C (45) **Patentti myönnetty**
Patent meddelat 27 01 1997

(51) Kv.1k.6 - Int.c1.6

C 08J 7/00, B 29C 71/02

(21) Patentihakemus - Patentansökning	890156
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	12.01.89
(24) Alkupäivä - Löpdag	12.01.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	14.07.89
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.10.96
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
	13.01.88 JP 63-3846 P

(71) Hakija - Sökande

1. Idemitsu Kosan Co., Ltd, 1-1, 3-chome, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Nakano, Akikazu, 216 Imazuasayama, Ichihara-shi, Chiba-ken, Japan, (JP)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Styreenipohjaisesta polymeerista muovatut tuotteet ja menetelmä niiden valmistamiseksi
Av styrenbaserade polymerer formade produkter och förfarande för deras framställning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 210615 (C 08F 12/04), EP A 224097 (C 08F 12/04), US A 3009206 (264-235)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu styreenipohjaisesta polymeeristä muovattuihin tuotteisiin, joiden kiteisyysaste on ainakin 20%, mikä on saavutettu siten, että kiteisestä, pääasiassa syndiotaktisen avarusrakenteen omaavasta styreenipohjaisesta polymeerista muovatulle tuotteelle on suoritettu kuumennuskäsittely 120 - 270°C:ssa, ja menetelmää niiden valmistamiseksi. Tällaisilla muovatuilla tuotteilla on hyvä lämmön kestävyys ja kemiallinen kestävyys ja ne sopivat siten lukuisiin sovellutuksiin, esimerkiksi tavallisissa rakennusmateriaaleissa, sähkö- ja elektroniikan laitteissa ja auton osissa.

Uppfinningen avser av en på styren baserad polymer formade produkter med en kristallisationsgrad av åtminstone 20% och vilka erhållits genom utsättning av formade produkter av kristallina, styrenbaserade polymerer, vilka har huvudsakligen syndiotaktisk konfiguration, för värmebehandling vid en temperatur av 120 - 270°C, och ett förfarande för framställning av desamma. Dessa formade produkter har god värmebeständighet och god kemisk motståndsförmåga och de lämpar sig därigenom väl för olika anordningar, t.ex. för vanliga byggnadsmaterial, i elektriska eller elektroniska apparater och som bildelar.

Styreenipohjaisesta polymeerista muovatut tuotteet ja menetelmä niiden valmistamiseksi

5 Esillä oleva keksintö koskee styreenipohjaisesta polymeerista valmistettuja tuotteita sekä menetelmää niiden valmistamiseksi. Erityisesti se koskee sellaisia muovattuja tuotteita, joissa styreenipohjaisella polymeerillä on syndiotaktinen avarusrakenne ja myös korkea kiteisyys (kiteytymisaste) ja joiden lämmön ja kemiallinen kestävyys
10 ovat erinomaiset, sekä menetelmää niiden valmistamiseksi.

Styreenipohjaiset polymeerit, jotka tavanomaisesti valmistetaan esimerkiksi radikaalipolymeroinnilla, ovat avarusrakenteeltaan ataktisia ja niiden muovaaminen erilaisiksi tuotteiksi tapahtuu eri muovausmenetelmillä, kuten ruisku- ja suulakepuristamalla, puhallusmuovauksella,
15 tyhjömuovauksella ja valamalla ja niitä käytetään laajasti kodin sähköisissä sovellutuksissa, toimistolaitteissa, kotitaloustavaroissa, pakkaussäiliöissä, leluissa, huonekaluissa, synteettisissä materiaaleissa ja muissa teollisuuden materiaaleissa.
20

Tällaiset ataktiset styreenipohjaiset polymeerit eivät kuitenkaan kiteydy, joten niillä on haittana huono lämmön ja kemiallinen kestävyys.

Esillä olevan keksinnön keksijäryhmä on onnistunut
25 kehittämään styreenipohjaisia polymeerejä, joilla on korkea syndiotaktisuus (julkinen JP-patenttihakemus 104818/-1987). Nämä styreenipohjaiset polymeerit, joiden avarusrakenne on syndiotaktinen, ovat kiteisiä ja mekaaniselta lujuudeltaan, lämmönkestävyydeltään jne. ylivoimaisia
30 ataktisen avarusrakenteen omaaviin styreenipohjaisiin polymeereihin nähden. Kuitenkaan tällaisesta syndiotaktiseen styreeniin perustuvasta polymeerista muovatut tuotteet eivät ole tasaisesti kiteytyneitä eivätkä tyydyttäviä fyysikaalisilta ominaisuuksiltaan, kuten laatupysyvyydeltään ja lämmönkestävyydeltään.
35

Laajoja tutkimuksia on tehty, jotta edellä mainituista syndiotaktisista styreenipohjaisista polymeereista voitaisiin muovata fysikaalisilta ominaisuuksiltaan erinomaisia tuotteita. Tuloksena havaittiin, että kuumennuskäsittelyn soveltaminen tuotteille, jotka oli muovattu eikiteisistä syndiotaktisen avaruusrakenteen omaavista styreenipohjaisista polymeereista, oli tarkoitukseen tehokas (julkinen JP-patenttihakemus 98431/1988). Mikäli halutaan, että muovatulla tuotteella on kuumennuskäsittelyn jälkeen halutut fysikaaliset ominaisuudet, ratkaistavia ongelmia kuitenkin on, esimerkiksi tarve pidentää kuumennuskäsittelyaikaa ja tarve ylläpitää mittapysyvyys korkealla tasolla kuumennuskäsittelyn aikana.

Esillä oleva keksintö koskee styreenipohjaisesta polymeerista muovattuja tuotteita, joiden lämmönkestävyys ja mittapysyvyys ovat erinomaiset.

Eräänä toisena kohteena esillä olevassa keksinnössä ovat pääasiassa syndiotaktisen avaruusrakenteen omaavista styreenipohjaisista polymeereista muovatut tuotteet, joiden lämmönkestävyys ja mittapysyvyys ovat erinomaiset.

Vielä eräänä kohteena esillä olevassa keksinnössä on menetelmä edellä esitettyjen styreenipohjaisesta polymeerista muovattujen tuotteiden valmistamiseksi.

On havaittu, että edellä mainitut päämäärät voidaan saavuttaa kuumennuskäsittelemällä sellaisia muovattuja tuotteita, jotka on valmistettu kiteisistä styreenipohjaisista polymeereista, joiden avaruusrakenne on pääasiassa syndiotaktinen.

Esillä oleva keksintö koskee styreenipohjaisesta polymeerista muovattuja tuotteita, joille on tunnusomaisesti, että sen kiteisyys on ainakin 20 %, mikä on saavutettu siten, että kiteisestä pääasiassa syndiotaktisen avaruusrakenteen omaavasta styreenipohjaisesta polymeerista muovatulle tuotteelle, jonka kiteisyys on ainakin 10 %, suoritetaan kuumennuskäsittely 120 - 270°C:ssa.

Esillä oleva keksintö koskee myös menetelmää styreenipohjaiseen polymeeriin perustuvan tuotteen valmistamiseksi, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että muovattulle tuotteelle, joka on valmistettu kiteisestä, pääasiassa syndiotaktisen avaruusrakenteen omaavasta styreenipohjaisesta polymeerista ja jonka kiteisyys on ainakin 10 %, suoritetaan kuumennuskäsittely 120 - 270°C:ssa.

Styreenipohjaiset polymeerit, joita käytetään esillä olevan keksinnön mukaisten tuotteiden valmistamiseen, ovat styreenipohjaisia polymeereja, joiden avaruusrakenne on pääasiassa syndiotaktinen. Pääasiassa syndiotaktisen rakenteen omaaviksi styreenipohjaisiksi polymeereiksi katsotaan sellaiset polymeerit, joiden stereorakenteessa fenyyli- tai substituoidut fenyyllisivuketjuryhmät sijaitsevat pääasiassa vuorottain pääketjun hiili-hiilidosten vastakkaisilla puolilla. Taktisuus määritetään kvantitatiivisesti ydinmagneettisella resonanssimenetelmällä hiili-isotooppia käyttäen (¹³C-NMR-menetelmä). ¹³C-menetelmällä määritetty taktisuus ilmaistaan peräkkäin toisiinsa liittyneiden rakenneyksikköjen suhteena, s.o. diadi, kun kaksi rakenneyksikköä on sitoutunut toisiinsa, triadi, kun toisiinsa sitoutuneita rakenneyksikköjä on kolme ja pentadi, kun rakenneyksikköjä on viisi. Esillä olevassa keksinnössä käytettävät avaruusrakenteeltaan syndiotaktiset styreenipohjaiset polymeerit ovat polystyreeni, polyalkyylistyreeni, halogenoitu polystyreeni, polyalkoksisityreeni, polyvinylibentsoaatti ja näiden seokset, sekä kopolymeerit, jotka sisältävät edellisiä monomeereja pääkomponenttinaan, kaikki syndiotaktisuudeltaan sellaisia, että diadeja on ainakin 75 % tai edullisesti ainakin 85 %, tai pentadeja (raseemisia pentadeja) on ainakin 30 %, edullisesti ainakin 50 %.

Käytettäessä syndiotaktisuudeltaan alhaisia styreenipohjaisia polymeereja ei kuumennuskäsittelystä huolimatta mitään merkittäviä parannuksia fysikaalisissa ominaisuuksissa ole odotettavissa.

Esimerkkejä polyalkyylistyreeneistä ovat polymetyy-
listyreeni, polyetyylistyreeni, polyisopropyylistyreeni ja
poly-tert-butyylistyreeni. Esimerkkejä halogenoiduista
polystyreeneistä ovat polyklooristyreeni, polybromistyreeni
5 ja polyfluoristyreeni. Esimerkkejä polyalkoksisistyreeneistä
ovat polymetoksisistyreeni ja polyetoksisistyreeni.
Näistä polymeereista polystyreeni, poly-p-metyylistyreeni,
poly-m-metyylistyreeni, poly-p-tert-butyylistyreeni, poly-
p-klooristyreeni, poly-m-klooristyreeni, poly-p-fluori-
10 styreeni sekä styreenin ja p-metyylistyreenin kopolymeeri
ovat erityisen edullisia (ks. julkinen JP-patenttihakemus
187708/1987).

Vaikka esillä olevassa keksinnössä käytettävien
styreenipohjaisten polymeerien molekyylimassa ei olekaan
15 kriittinen, on painokeskimääräinen molekyylimassa edulli-
sesti ainakin 10 000 ja erityisen edullisesti ainakin
50 000. Molekyylimassajakautuma ei sekään ole kriittinen,
vaan se voi olla kapea tai leveä.

Sellaisia styreenipohjaisia polymeereja, joiden
20 avaruusrakenne on pääasiassa syndiotaktinen, voidaan val-
mistaa polymeroimalla styreeniin perustuvia monomeereja
(jotka vastaavat styreenipohjaisia polymeereja) käyttäen
katalyyttiä, joka voi olla titaani ja trialkyyialumiinin
vesikondensaatti esimerkiksi inertissä hiilivetyliuotti-
25 messa tai ilman liuotinta (ks. julkinen JP-patenttihakemus
187708).

Esillä olevan keksinnön mukaisissa tuotteissa, jot-
ka on muovattu edellä luetelluista styreenipohjaisista,
pääasiassa syndiotaktisen avaruusrakenteen omaavista poly-
30 meereista tai, mikäli tarpeen, niitä yhdistelemällä val-
mistetuista koostumuksista, lukuisat styreenipohjaiseen
polymeeriin lisätyt lisäaineet kuten antioksidantit, epä-
organiset täyteaineet, UV-absorberit, termiset stabili-
saattorit, palamisenestoaineet, antistaattiset aineet ja
35 väriaineet joutuvat myös kuumennuskäsittelyyn. Lämpökäsi-
teltävät muovatut tuotteet tulisi valmistaa kiteisistä

styreenipohjaisista polymeereista. Vaikka muovattujen tuotteiden kiteisyys (kiteytymisaste) ennen kuumennuskäsittelyä vaihtelee kuumennuskäsittelyolosuhteiden, muovaamisen luonteen ym. myötä, on se tavallisesti ainakin 10 % (määritettynä röntgensädediffraktioanalyysillä), edullisesti 12 - 55 % ja vielä edullisemmin 13 - 50 %. Muovattujen tuotteiden kiteisyys ennen kuumennuskäsittelyä voidaan asettaa kohdalleen säätämällä puristusnopeutta, jäähdytysnopeutta ym. muovausprosessin parametreja.

10 Kun nämä kiteisestä styreenipohjaisesta polymeerista muovatut tuotteet lämpökäsitellään, lämmön aikaansaamat vaikutukset tehostuvat ja tuotteiden mittapysyvyys paranee, jolloin fysikaalisilta ominaisuuksiltaan erinomaisia muovaustuotteita on helppo valmistaa lyhyessä ajassa.

15 Lämpökäsiteltävät muovaustuotteet voidaan valmistaa sulatteen lämpömuovausmenetelmillä, esimerkiksi puristumuovauksella, ruiskupuristamalla, suulakepuristamalla, siirtopuristamalla, puhallusmuovauksella, kalanteroimalla ja tyhjömuovauksella, tai liuosmuovausmenetelmillä, esimerkiksi valamalla, kastamalla ja päällystämällä.

20 Esillä olevassa keksinnössä kiteisestä styreenipohjaisesta polymeerista muovattu tuote lämpökäsitellään 120-270°C:een lämpötilassa, edullisesti 150-250°C:ssa. Jos lämpötila on alle 120°C, muovattujen tuotteiden lämmönkestävyys ei parane. Toisaalta jos se on yli 270°C, tapahtuu polymeerin ei-toivottua hajoamista. Kuumennusaika on tavallisesti 20 sekunnista 100 tuntiin, edullisesti 30 sekunnista 10 tuntiin. Kuumennuskäsittely suoritetaan edullisesti inerttikaasussa, esim. argon- tai typpikaasussa.

30 Kuumennuskäsittely suoritetaan edellä mainituissa lämpötilaolosuhteissa sopivan ajan. Edellä esitetyllä kuumennuskäsittelyllä styreenipohjaisesta polymeerista muovattujen tuotteiden kiteisyys on 20 %, edullisesti noin 25 - 65 % ja edullisimmin 30 - 60 %. Esimerkiksi suulakepuristetut tuotteet, kuten kalvot, levyt ja kuidut, joiden 35 kiteisyys ennen kuumennuskäsittelyä on 15 - 40 %, lämpö-

käsitellään siten, että saatavien tuotteiden kiteisyys on 20 - 60 %. Ruiskupuristustuotteet, joiden kiteisyys on 15 - 50 % ennen kuumennuskäsittelyä, lämpökäsitellään siten, että saatavien tuotteiden kiteisyys on 40 - 65 %.

5 Esillä olevalla keksinnöllä saadaan styreenipohjaisesta polymeerista muovattuja tuotteita, joiden lämmönkestävyys ja mittapysyvyys ovat erinomaiset. Edelleen nämä styreenipohjaisesta polymeerista muovatut tuotteet (esimerkiksi suulakepuristetut kalvot, levyt ja kuidut sekä
10 erilaiset ruiskupuristustuotteet) voidaan valmistaa nopealla kuumennuskäsittelyllä, joten tuotantoteho on erittäin korkea.

Esillä olevan keksinnön mukaisia styreenipohjaisesta polymeerista muovattuja tuotteita voidaan käyttää laajasti ja tehokkaasti tavallisissa rakennusmateriaaleissa, sähköisissä tai elektronisissa osissa, auton osissa jne.

Siten esillä olevalla keksinnöllä on huomattavaa teollista merkitystä ja sillä voidaan odottaa olevan erilaisia sovellutuksia.

20 Esillä olevaa keksintöä kuvataan yksityiskohtaisemmin seuraavien esimerkkien avulla.

Lähtöesimerkki 1

(Pääasiassa syndiotaktisen avaruusrakenteen omaavan polystyreenin valmistaminen)

25 Reaktoriin pantiin 2 l (1 = litraa) tolueenia liuottimeksi sekä katalyyttikomponenteiksi 5 mmol tetraetoksititaania ja 500 mmol (Al-atomien mukaan laskettuna) metyyli-alumiinioksaania, 15 l styreeniä lisättiin ja polymeeroitiin 4 tuntia 50°C:ssa.

30 Polymeroinnin jälkeen tuote pestiin suolahapon ja metanolin seoksella katalyyttikomponenttien hajottamiseksi ja poistamiseksi, ja kuivattiin, jolloin saatiin 2,5 kg styreenipohjaista polymeeriä (polystyreeniä). Saatu polymeeri uutettiin Soxhlet-uutolla käyttäen liuottimena metyylietyyliketonia, jolloin uuttojäännöstä jäi 95 % pai-
35

nosta. Uuttojäännöksen painokeskimääräinen molekyyli­massa oli 800 000. Polymeerin ^{13}C -NMR-analyysillä (liuotin: 1,2-diklooribentseeni) havaittiin syndiotaktista avarusrakennetta osoittava absorptio 145,35 ppm:ssä. Syndiotaktisuus
5 raseemisena pentadina, piikin pinta-alasta laskettuna, oli 96 %.

Lähtöesimerkki 2

(Pääasiassa syndiotaktisen avarusrakenteen omaavan polystyreenin valmistaminen)

10 Reaktoriin pantiin 6 l tolueenia liuottimeksi sekä katalyyttikomponenteiksi 5 mmol tetraetoksititaania ja 500 mmol (Al-atomin mukaan laskettuna) metyyli­alumiinioksaania, 48,75 mol styreeniä ja 1,25 mol p-metyylistyreeniä lisättiin ja polymeroitiin (kopolymeroitiin) 2 tuntia
15 50°C:ssa.

Polymeroinnin jälkeen tuote pestiin suolahapon ja metanolin seoksella katalyyttikomponenttien hajottamiseksi ja poistamiseksi, ja kuivattiin, jolloin saatiin 640 g kopolymeeriä. Saatu polymeeri uutettiin Soxhlet-uutolla
20 käyttäen liuottimena metyylietyyliketonia, jolloin uuttojäännöstä jäi 80 % painosta. Kopolymeerin painokeskimääräinen molekyyli­massa oli 440 000, lukukeskimääräinen molekyyli­massa 240 000 ja sulamispiste 255°C. Kopolymeerin p-metyylistyreeniyksiköiden osuus oli 5 mol-%. Polymeerin
25 ^{13}C -NMR-analyysillä havaitut absorptiot olivat 145,11, 145,22 ja 142,09 ppm:ssä. Syndiotaktisuus styreeniyksikön raseemisena pentadina, piikin pinta-alasta laskettuna, oli 72 %.

Lähtöesimerkki 3

30 (Pääasiassa syndiotaktisen avarusrakenteen omaavan polystyreenin valmistaminen)

Reaktoriin pantiin 2 l tolueenia liuottimeksi sekä katalyyttikomponenteiksi 1 mmol syklopentadienyylititaani­trikloridia ja 0,8 mol (Al-atomin mukaan laskettuna)
35 metyyli­alumiinioksaania, 3,6 l styreeniä lisättiin ja po-

lymeroitiin 1 tunti 20°C:ssa. Polymeroinnin jälkeen tuote pestiin suolahapon ja metanolin seoksella katalyyttikomponenttien hajottamiseksi ja poistamiseksi, ja kuivattiin, jolloin saatiin 330 g polymeeriä. Saatu polymeeri uutettiin Soxhlet-uutolla käyttäen liuottimena metyylietyyliketonia, jolloin uuttojäännöstä jäi 95 % painosta. Polymerin painokeskimääräinen molekyylimassa oli 290 000, lukukeskimääräinen molekyylimassa oli 158 000 ja sulamispiste oli 270°C. Polymerin ¹³C-NMR-analyysillä (liuotin: 1,2-diklooribentseeni) havaittiin syndiotaktista avaruusrakennetta osoittava absorptio 145,35 ppm:ssä. Syndiotaktisuus raseemisena pentadina, piikin pinta-alasta lasketuna, oli 96 %.

Lähtöesimerkki 4

15 (Pääasiassa syndiotaktisen avaruusrakenteen omaavan polystyreenin valmistaminen)

Reaktoriin pantiin 2 l tolueenia liuottimeksi sekä katalyyttikomponenteiksi 5 mmol tetraetoksititaania ja 500 mmol (Al-atomien mukaan laskettuna) metyyli-alumiinioksaania, 15 l styreeniä lisättiin ja polymeroitiin 8 tuntia 10°C:ssa.

Polymeroinnin jälkeen tuote pestiin suolahapon ja metanolin seoksella katalyyttikomponenttien hajottamiseksi ja poistamiseksi, ja kuivattiin, jolloin saatiin 300 g styreenipohjaista polymeeriä (polystyreeniä). Saatu polymeeri uutettiin Soxhlet-uutolla käyttäen liuottimena metyylietyyliketonia, jolloin uuttojäännöstä jäi 95 % painosta. Uuttojäännöksen painokeskimääräinen molekyylimassa oli 3 000 000. Polymerin ¹³C-NMR-analyysillä (liuotin: 1,2-diklooribentseeni) havaittiin syndiotaktista avaruusrakennetta osoittava absorptio 145,35 ppm:ssä. Syndiotaktisuus raseemisena pentadina, piikin pinta-alasta lasketuna, oli 96 %.

Esimerkki 1

35 Syndiotaktisesta polystyreenistä lähtöesimerkin 1 mukaan valmistetut rakeet pantiin yksiruuviextruuderiin,

jonka halkaisija oli 40 mm ja jonka päässä oli T-suulake, ja suulakepuristettiin sylinterilämpötilan ollessa 290°C, T-suulakkeen lämpötilan 300°C ja syötön määrän 4,2 kg/h, ja kiedottiin telalle, jolloin saatiin 100 µm paksuinen kalvo.

Kalvon tiheys oli 1,04 g/cm³, lasiutumislämpötila 100°C ja kiteisyys 15 %.

Kalvo kuumennettiin työssä 230°C:ssa 10 minuutin ajan. Kuumennuskäsittelyn jälkeen kalvon kiteisyys oli 40 % ja lämpödeformaatiolämpötila 249°C.

Kiteisyys laskettiin seuraavalla tavalla:

Näytteen (kalvon) röntgensädediffraktiomalli mitattiin käyttäen laajakulmaista röntgensädediffraktiolaitteistoa (Rotaflex Ru-200, valmistaja Rikagaku Denki Co Ltd) lähtöjännitteen ollessa 30 kV ja virran 100 mA. Siirontavoimakkuuden toteaminen tapahtui käyttäen kaarevaa PSPC:a, jonka holvin pituus oli 200 mm, ja 28° mittausaluetta. Integrointi suoritettiin 600 sekunnilla monikanava-analysaattoria käyttäen. Kiteisyys laskettiin seuraavasta yhtälöstä:

$$X_C = \frac{I(11,9^\circ) - I(10,0^\circ)}{I(11,9^\circ)} \times 0,588 \times 100 (\%)$$

jossa $I(11,9^\circ)$ on sironnan intensiteetti kulmassa $2\theta = 11,9^\circ$ (θ : Braggin kulma taustakorjauksen jälkeen), ja $I(10,0^\circ)$ on ei-kiteisen halogeenin sironnan intensiteetti kulmassa $2\theta = 10,0^\circ$.

Vertailukoe 1

Kalvon (paksuus 100 µm, kiteisyys 15 %), joka oli valmistettu samoin kuin esimerkissä 1 ja jolle ei tehty kuumennuskäsittelyä, lämpödeformaatiolämpötila mitattiin. Kalvon lämpödeformaatiolämpötila oli 108°C.

Vertailukoe 2

Syndiotaktisesta polystyreenistä lähtöesimerkin 1 mukaan valmistetut rakeet pantiin yksiruuviekstruuderiin,

jonka halkaisija oli 40 mm ja jonka päässä oli T-suulake, ja suulakepuristettiin sylinterilämpötilan ollessa 290°C. T-suulakkeen lämpötilan ollessa 300°C ja syötön määrän 4,2 kg/h, ja kiedottiin jäähdytystelalle, jonka pintalämpötila oli 30°C, jolloin saatiin 100 µm paksuinen kalvo. Kalvon kiteisyys oli 2 %.

Kalvoa kuumennettiin työssä 230°C:ssa 10 minuuttia. Kuumennuskäsittelyn jälkeen kalvon kiteisyys oli 17 % ja lämpödeformaatiolämpötila 138°C.

10 Esimerkki 2

Kalvo (paksuus 100 µm, kiteisyys 15 %), joka oli valmistettu samoin kuin esimerkissä 1, kuumennettiin 200°C:ssa 1,5 tuntia typpi-ilmakehässä. Kuumennuskäsittelyn jälkeen kalvon kiteisyys oli 37 % ja lämpödeformaatiolämpötila 240°C.

15 Esimerkki 3

Syndiotaktisesta polystyreenistä lähtöesimerkin 1 mukaan valmistetut rakeet ruiskupuristettiin sylinterin lämpötilan ollessa 280°C ja muotin lämpötilan 80°C, jolloin saatiin levy (kiteisyys 16 %), jonka paksuus oli 3 mm, pituus 100 mm ja leveys 100 mm. Kalvo lämpökäsiteltiin 230°C:ssa 20 minuuttia. Kuumennuskäsittelyn jälkeen kalvon kiteisyys oli 57 % ja lämpödeformaatiolämpötila 260°C.

25 Esimerkki 4

Lähtöesimerkin 2 mukaisesti saadusta styreenikopolymeerista valmistetut rakeet kuumapuristettiin 300°C:ssa 5 minuutin ajan ja annettiin sitten jäähtyä. Näin saatu kalvo (paksuus 100 µm, kiteisyys 30 %) kuumennettiin työssä 210°C:ssa 50 minuuttia. Kuumennuskäsittelyn jälkeen kalvon kiteisyys oli 56 % ja lämpödeformaatiolämpötila 250°C.

30 Esimerkki 5

Syndiotaktisesta polystyreenistä lähtöesimerkin 3 mukaan valmistetut rakeet kuumapuristettiin 300°C:ssa 5

minuuttia ja sitten kylmäpuristettiin 5 minuuttia, jolloin saatiin 100 µm paksuinen kalvo. Näin saatu kalvo (kiteisyys 16 %) kuumennettiin työssä 230°C:ssa 10 minuuttia. Kuumennuskäsittelyn jälkeen kalvon kiteisyys oli 39 % ja
5 lämpödeformaatiolämpötila 245°C.

Vertailukoe 3

Syndiotaktisesta polystyreenistä lähtöesimerkin 3 mukaan valmistetut rakeet kuumapuristettiin 300°C:ssa 5 minuuttia ja sitten kylmäpuristettiin 5 minuuttia, jolloin
10 saatiin 100 µm paksuinen kalvo. Näin saadun lämpökäsittelimättömän kalvon (kiteisyys 16 %) lämpödeformaatiolämpötila mitattiin. Kalvon lämpödeformaatiolämpötila oli 106°C.

Esimerkki 6

Syndiotaktisesta polystyreenistä lähtöesimerkin 4 mukaan valmistetut rakeet muovattiin kuiduiksi, joiden halkaisija oli 0,1 mm (kiteisyys 13 %). Kuidut kuumennettiin työssä 230°C:ssa 10 minuuttia. Kuumennuskäsittelyn jälkeen kuitujen kiteisyys oli 38 % ja lämpödeformaatio-
20 lämpötila 246°C.

Koon muutos -mittaukset

Esimerkissä 3 valmistetun levyn koon muuttumista kuumennuskäsittelyssä mitattiin seuraavasti:

Levyttä valittiin mielivaltainen piste A ja suoralta linjalta A:sta levyn johonkin reunaan 50 mm:n etäisyydeltä A:sta valittiin piste B. Piste C valittiin 50 mm:n etäisyydeltä A:sta siten, että segmentit AB ja AC olivat suorassa kulmassa.
25

Etäisyydet A-B ja A-C sekä paksuus pisteestä A mitattiin ennen kuumennuskäsittelyä ja sen jälkeen ja koon muutokset määritettiin seuraavista yhtälöistä:
30

b1: A:n ja B:n välinen etäisyys ennen kuumennuskäsittelyä

c1: A:n ja C:n välinen etäisyys ennen kuumennuskäsittelyä
35

h1: paksuus pisteessä A ennen kuumennuskäsittelyä
 b2: A:n ja B:n välinen etäisyys kuumennuskäsittelyn jälkeen

c2: A:n ja C:n välinen etäisyys kuumennuskäsittelyn jälkeen

h2: paksuus pisteessä A kuumennuskäsittelyn jälkeen

Muutos A:n ja B:n välisessä etäisyydessä (%) = $\frac{|b2-b1|}{b1} \times 100$

Muutos A:n ja C:n välisessä etäisyydessä (%) = $\frac{|c2-c1|}{c1} \times 100$

Paksuuden muutos pisteessä A (%) = $\frac{|h2-h1|}{h1} \times 100$
 Tulokset on esitetty taulukossa I.

15

Taulukko I

Nro	A ja B *1	A ja C*2	Paksuuden muutos
Esimerkki 1	0,1	0,1	0,0
20 Esimerkki 2	0,12	0,07	0,0
Esimerkki 3	0,2	0,15	0,1
Esimerkki 4	0,09	0,11	0,0
Esimerkki 5	0,09	0,08	0,0
Esimerkki 6	-	-	-
25 Vertailukoe 1	0,5	0,4	0,0
Vertailukoe 2	0,9	1,0	0,1
Vertailukoe 3	0,4	0,4	0,0

*1 A:n ja B:n välisen etäisyyden muutos (%)

30 *2 A:n ja C:n välisen etäisyyden muutos (%)

Patenttivaatimukset

1. Styreenipohjaisesta polymeerista muovattu tuote, t u n n e t t u siitä, että sen kiteisyys on ainakin 20 %, mikä on saavutettu siten, että kiteisestä pääasiassa syndiotaktisen avaruusrakenteen omaavasta styreenipohjaisesta polymeerista muovatulle tuotteelle, jonka kiteisyys on ainakin 10 %, suoritetaan kuumennuskäsittely 120 - 270°C:ssa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen styreenipohjaisesta polymeerista muovattu tuote, t u n n e t t u siitä, että sen kiteisyys on 25 - 65 %.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen styreenipohjaisesta polymeerista muovattu tuote, t u n n e t t u siitä, että sen kiteisyys on 30 - 60 %.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen styreenipohjaisesta polymeerista muovattu tuote, t u n n e t t u siitä, että sen avaruusrakenteen syndiotaktisuus on ainakin 30 % ilmaistuna pentadeina.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen styreenipohjaisesta polymeerista muovattu tuote, t u n n e t t u siitä, että sen avaruusrakenteen syndiotaktisuus on ainakin 50 % ilmaistuna pentadeina.
6. Menetelmä styreenipohjaiseen polymeeriin perustuvan tuotteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että muovatulle tuotteelle, joka on valmistettu kiteisestä, pääasiassa syndiotaktisen avaruusrakenteen omaavasta styreenipohjaisesta polymeerista ja jonka kiteisyys on ainakin 10 %, suoritetaan kuumennuskäsittely 120 - 270°C:ssa.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuumennuskäsittely suoritetaan inerttikaasussa.
8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpökäsiteltävän tuotteen kiteisyys on 12 - 55 %.

Patentkrav

1. Av en styrenbaserad polymer formad produkt,
k ä n n e t e c k n a d därav, att den har en kristal-
5 lisationsgrad av åtminstone 20 %, vilken erhållits genom
utsättning av en formad produkt av en kristallin, styren-
baserad polymer, vilken har huvudsakligen syndiotaktisk
konfiguration och en kristallisationsgrad av åtminstone
10 %, för värmebehandling vid en temperatur av 120 -
10 270 °C.

2. Av en styrenbaserad polymer formad produkt en-
ligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den
har en kristallisationsgrad av 25 - 65 %.

3. Av en styrenbaserad polymer formad produkt en-
15 ligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den
har en kristallisationsgrad av 30 - 60 %.

4. Av en styrenbaserad polymer formad produkt en-
ligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den
har syndiotaktisk konfiguration som är åtminstone 30 %,
20 uppgett såsom pentader.

5. Av en styrenbaserad polymer formad produkt en-
ligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den
har syndiotaktisk konfiguration som är åtminstone 50 %,
25 uppgett såsom pentader.

6. Förfarande för framställning av en produkt som
25 baserar sig på en styrenbaserad polymer, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att en formad produkt av en kristal-
lin, styrenbaserad polymer, vilken har huvudsakligen syn-
diotaktisk konfiguration och en kristallisationsgrad av
30 åtminstone 10 %, utsätts för värmebehandling vid en tempe-
ratur av 120 - 270 °C.

7. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att värmebehandlingen utförs i en
inert gas.

8. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att produkten som värmebehandlas har
35 en kristallisationsgrad av 12 - 55 %.