

Ciklikus poliolefinek (COC)

A metallocén katalizátoros technika tette lehetővé a ciklikus poliolefinek (COC) szintézisét. Ezeket kb. 10 éve gyártják, de úgy tűnik, igazi sikerük a következő években várható, elsősorban a telekommunikációs iparban alkalmazott optikai eszközök (képernyők, kijelzők, lencsék) gyártásában, de az orvosi eszközökben, dekoratív csomagoló- és díszítő-eszközökben is hasznosak lehetnek. 2006. január 31. óta a világ teljes COC-termelése japán vállalatok birtokában van.

Tárgyszavak: poliolefin; COC; gyártók; metallocén katalizátor; híradástechnika; optika; csomagolóipar; gyártmányok.

Gyártók, gyártókapacitások

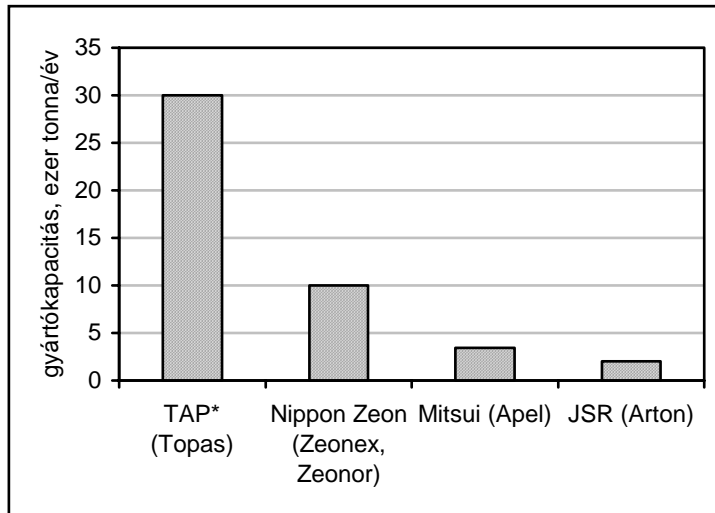
A cikloolefin polimereket a metallocénes technológia „melléktermékeként” az 1990-es években fejlesztették ki, és *Topas* márkanéven azóta is kínálják. Úgy tűnik, hogy ez az eddig inkább különlegességnek tekintett műanyag kilép eddigi korlátai közül, és felhasználása folyamatosan növekedni fog. *A COC az etilén és egy ciklikus olefin, a norbornén kopolimerje. A láncba beépült terjedelmes norbornényűrű szterikus hatása következtében lehetetlenné teszi a kristályosodást, a COC tehát tökéletesen amorf szerkezetű.* Ennek következtében üvegszerűen átlátszó, merev és kemény anyag. *Az iránta mutatkozó igénynövekedés egyik oka, hogy az ázsiai optikai ipar (képernyők, kijelzők, videoberendezések, leolvasók gyártása) „felfedezte” magának ezt az anyagot, másik oka, hogy Európában és Észak-Amerikában szépsége és megbízhatósága miatt bevonult a csomagolóanyagok közé.*

A gyártók az igények további erőteljes növekedésére számítanak. *A 2005-ben felhasznált COC-k tömegét 16 ezer tonnára becsülik.*

A világon jelenleg 4 gyártó kínál COC-t. A legnagyobb a németországi **Ticona** volt, amely megelőlegezte a keresletnövekedést, és 30 ezer tonna/év gyártókapacitást létesített. A három kisebb japán gyártó is bővítette korábbi szerény kapacitását. A **Nippon Zeon** eredeti 5000 tonna/év kapacitását 10 ezer tonna/évre növelte, de további 5000 tonnás bővítést tervez. A **Mitsui** a közelmúltban jelentette be, hogy 2800 tonnás kapacitását 3400 tonna/év-re emeli. A legkisebb gyártó, a **JSR** ugyancsak megduplázta 1000 tonna/év kapacitását (*1. ábra*).

A **Ticona** fejlesztői azon dolgoztak, hogy a gyártóberendezések méretének növelésével, a gyártás- és feldolgozástechnológia javításával, újabb típusok kibocsátásával csökkentsék a gyártási költségeket, és előnyöket szerezzenek ezen a kemény versenyhelyzetben lévő piacon. *2006. január 30-án* azonban a **Celanese**

Corp., a Ticona 100%-os tulajdonosa eladta a céget két japán vevőnek, amelyek **Topas Advanced Polymers (TAP)** néven üzemeltetik tovább a céget. A két új tulajdonos a **Daicel Chemical Industries Ltd.** 55%-os, a **Polyplasti Co. Ltd.** 45%-os részarányt szerzett az új vállalatban. Az új közös vállalat tovább forgalmazza a Ticona korábbi és újabb termékeit.



1. ábra
A világ négy COC-gyártója és jelenlegi gyártókapacitásai. (Zárójelben termékeik márkaneve.)
TAP* = Topas Advanced Polymers, korábban Ticona.

Új COC-típusok

A metallocén katalizátoros technológia tette lehetővé, hogy a cikloolefin kopolimerek különböző üvegesedési hőmérsékletű változatait állítsák elő a 70–180 °C-os tartományban. *A COC-k a hőre lágyuló műanyagoknál szokásos bármely módszerrel feldolgozhatók; fröccsönthetők, fröccsöntött előformából üreges testté fújhatók, síkfólia vagy fűvott fólia készíthető belőlük, extrúziós bevonásra is alkalmasak.* Az extrudáláshoz és a fröccsöntéshez ajánlott típusok felsorolása az 1. táblázatban található.

A **Ticona** cég – újabban a tulajdonosváltás miatt a **Topas Advanced Polymers (TAP)** – 2005-ben három új típusal bővítette a választékot. Ezek az új típusok már szerepelnek a **TAP** gyártmányismertetőiben.

A *Topas 8007F-400* extrúziós típus, amelyet elsősorban fóliafűváshoz ajánlanak. Standard feldolgozógépeken a szokásos körülmények között dolgozható fel nagyon jó minőségű fóliává. A **Nordenia** cég máris alkalmazza fóliagyártásra. *Ez a COC – akár csak a többi típus – könnyen keveredik más poliolefinekkel, mindenekelőtt PE-LLD-vel, és az ilyen keverékekből gyártott fóliák vízgőzzáró képessége sokkal jobb, mint a COC-t nem tartalmazóké (2. táblázat).*

A *Topas TKX-0001* és a *Topas 5010L-01* optikai célokat szolgál, lencsék és más optikai eszközök fröccsöntésére szánták. A COC-re jellemző átlátszóság és a csekély kettős törés mellett nagyon jó a folyóképességük, és a szerszám legfinomabb részleteit

1. táblázat

A fröccsönthető Topas COC típusok néhány tulajdonsága

Tulajdonság	Szabvány	Egység	8007C-04 ^{1/}	8007X10	6013S-04	6015S-04	6017S-04	5010L-01	5013S-04	TKX-0001
Folyási szám (2,16 kg/230 °C)	ISO 1133	ml/10 min.	32	32	14	4	1,5	48*	48	48
Húzómodulus	ISO 527	MPa	2600	2600	2900	3000	3000	3000	3200	3200
Húzószilárdság	ISO 527	MPa	63	63	63	60	58	50	46	46
Nyúlás a folyáshatáron	ISO 527	%	4,5	4,5	2,7	2,5	2,4	2,5	1,7	1,7
Charpy ütés- állóság, 23 °C	ISO 179	kJ/m ²	20	20	15	15	15	-	13	13
Charpy ütésálló- ság, hornyolt próbatest, 23 °C	ISO 179	kJ/m ²	2,6	2,6	1,8	1,6	1,6	-	1,6	1,6
Üvegesedési hő- mérséklet, T _g	ISO 11357	°C	80	80	140	160	180	110	136	136
HDT**, 45 MPa	ISO 75	°C	75	75	130	150	170	95	127	127
Vicat hőállóság	ISO 306	°C	80	80	137	156	178	-	135	135
Ajánlott alkalmazás, kiemelt tulajdonság			vizzáro gyógyszer- csoma- golás	diagnosz- tikai eszközök	magas HDT	magas HDT	legmagasabb HDT	optikai eszközök, nagy folyó- képesség	optikai eszközök, nagy folyó- képesség	optikai eszközök, jól folyik, nagyon tisztá

A következő tulajdonságok valamennyi típusnál azonosak: sűrűség (ISO 1183) 1,02 g/cm³, vízfelvétel (ISO 62, 23 °C) 0,01%; éghetőségi fokozat (UL94) HB; permittivitás (IEC 6025) 2,35; veszteségi tényező (IEC 60250) 7x10⁻⁵; térfogati ellenállás (IEC 60093) 10¹⁴ ohm.cm; kúszóáram-szilárdság (CTI-érték, IEC 60012) >600 V; fényáteresztés (ISO 13468-2) 91%; törésmutató (ISO 489) 1,53.

^{1/} Vizsgálóateresztése (DIN 53122 szabvány szerint mérve 23 °C-on, 85% relatív páratartalom mellett) 0,025 g/mm.m².d.

* 230 °C-on, ** HDT: terhelés alatti behajlás hőmérséklete.

2. táblázat

Extrudálható Topas típusok néhány tulajdonsága (valamennyi fóliatulajdonságot 70 µm vastag öntött fólián mérték)

Tulajdonság	Szabvány	Egység	9506F-04	8007F-04	8007F-400	5013X14	6013F-04
Folyási szám 230 °C (2,16 kg) 190 °C	ISO 1133	ml/10 min.	6,0 1,0	12 2,0	11 2,0	9,0 <0,1	1,0 -
Üvegesedési hő- mérséklet, T _g	ISO 11357	°C	68	80	80	136	140
Húzómodulus hosszirány keresztirány	ISO 527	MPa	2000 1700	2200 1800	2100 1700	2600 2500	2400 2250
Húzószilárdság hosszirány keresztirány	ISO 527	MPa	55 55	57 50	55 50	35 25	55 45
Nyúlás a folyáshatáron hosszirány keresztirány	ISO 527	%	2,9 3,6	2,9 3,0	3,4 3,4	1,4 1,1	2,4 2,2
Elmendorf tépőszilárdság hosszirány keresztirány	ISO 6389	g	230 240	225 230	-	11 11	9 9
Vízgőzáteresztés (38 °C, 90% rel. nedv.)	ISO 15106	g/100µm.m ² .d	0,8	0,8	-	1,0	1,3
O ₂ -áteresztés (23 °C, 50% rel.nedv.)	ASTM D 3985	g/100µm.m ² .d.bar	170	200	-	250	280
Ajánlott alkalmazás, kiemelt tulajdonság			zsugorfólia, többretegű fólia	gyógyszerek és élelmiszerek csomagolása	többretegű vagy keverék- ből fűjt fólia	kísérleti termék főliagyártáshoz	koextrudált fólia gyógyszer és élelmiszer csomagolására

A következő tulajdonságok valamennyi típusnál azonosak: sűrűség (ISO 1183) 1,02 g/cm³, vízfelvétel (ISO 62, 23 °C) 0,01%; felületi fényesség (60°, ISO 2813) >100; homályosság (ISO 14782) <1; dárdás titómunka (30F, ISO 7765) <36.

is tökéletes hűséggel képezik le. Nedvességfelvételük mindössze 0,01%, ezért méretüket váltakozó nedvességű térben is megőrzik. A *TKX-0001* üvegesedési hőmérséklete 136 °C, terhelés alatti behajlási hőmérséklete 127 °C. Nyomtató- és kameralencséket, kijelzőernyőkhöz fényvezető alkatrészeket készítenek belőle. A *Topas 5010L-01* még jobban folyik, üvegesedési hőmérséklete 110 °C, ezért nagyobb méretű formadarabokat, pl. LCD-képernyők, hordozható számítógépek, kijelzők fényvezető és diffúziós lapjait készítik belőle.

Termékek ciklikus poliolefinekből

Optikai eszközök

A COC-k iránti kereslet növekedése elsősorban az LCD-képernyők dinamikus felfutásának köszönhető, ami ezt az eddig exkluzívnak számító műanyagot bevonta a tömegtermelésbe. A COC csekély kettős törése, kis vízfelvétele optikai tulajdonságainak állandósága kiemeli ezt a polimert a többi átlátszó műanyag közül. A *fröccsöntött fényvezető és fénydiffúziós lapok (light guide plates, LGP; light diffusion plates, LDP)* egyenletes megvilágítást adnak a *tv-készülékek, számítógép-monitorok, mobiltelefonok képernyőjének*. Méretállóságuk és az üvegnél sokkal kisebb sűrűségük miatt egyre nagyobb szerepet kapnak a COC-k a *digitális fényképezőgépek, szkennerek, nyomtatók lencséinek* gyártásában is.

Orvosi eszközök

A COC a gyógyszerek csomagolásában és a diagnosztikai eszközök gyártásában is megjelent. A gyógyszer-csomagolásban a jó záróképeség és a biológiai semlegesség fontos követelmény, amelyet a COC magas szinten elégít ki. Szívesen alkalmazzák egyedi csomagolásban, ahol *a csomagolás egyúttal az adagolóeszköz funkcióját is betölti, pl. ampullaként vagy előre megtöltött injekciós tűként.* Előnye a nagy tisztaság mellett a törhetetlenség és a tetszőleges formakialakítás. Buborékcsomagolás, mélyhúzott edények formájában is nagyon alkalmas olyan termékek csomagolásában, ahol különösen fontos a vízgőzzárás.

A diagnosztika számára *laboratóriumi CD-ket, küvettákat, mérőedényeket, pipettákat, csöveket, mikropumpákat, minimális folyadékmennyiséget használó mikrofluid eljáráshoz különféle elemeket* lehet készíteni COC-ből.

Élelmiszeripari csomagolások

Ha az élelmiszer-csomagolásban használt polietilénekhez vagy polipropilénekhez COC-t kevernek, megnő azok nedvesség- és aromazáró képessége, az élelmiszerek hosszabban eltarthatók, és jobban megőrzik aromájukat. *Többretegű csomagolóeszközökben egy COC réteg javítja a merevséget, a mélyhúzhatóságot, a szívósságot is.* A COC-k rendkívüli (>60%) zsugorodóképesége, emellett kis zsugorereje nagyon

alkalmassá teszi őket *zsugorcímkék és palackokra zsugorodó előre nyomtatott tömlők* gyártására. A COC címkék a PET palackok újrahasznosításakor a nagy sűrűségkülönbség miatt flotálással könnyen elválaszthatók a palack anyagától.

Egyéb alkalmazások

A *Topas* COC-nek van egy „*toner*” elnevezésű változata, amelyet *tintasugaras nyomtatófestékek kötőanyagaként* használnak. Két típusát forgalmazzák. A *Topas TM* nagy folyóképességű, monomodális polimer színes tintákhoz (üvegesedési hőmérséklete 65 °C, folyási száma 115 °C-on 25 ml/10 min, M_w -értéke 8000 g/mol), a *Topas TB* (üvegesedési hőmérséklete 65 °C, folyási száma 175 °C-on 2,18 kg terhelés alatt 10 ml/min, M_w -értéke 100 000 g/mol) nagy sebességű nyomtatók tintáihoz alkalmazható.

Egy másik érdekes változata a COC-nek a granulátumformában forgalmazott „*Crystal Dew*” („kristályharmat”). *A 6x3 mm-es granulátumszemcsék a kristályüveghez vagy a gyémánthoz hasonlóan szórják a fényt, és dekorációs célokra használhatók.* Ajánlják esküvői asztalok, bizsuk, dísz tárgyak, reklámtáblák, sőt áramló vizek és szökőkutak csillogóvá, látványosabbá tételéhez.

Összeállította: Pál Károlyné

Sparenberg, B.: Cycloolefin-Copolymere. = *Kunststoffe*, 95. k. 10. sz. 2005. p. 156–160.

Acquisition of cyclic olefin copolymer Topas business and start of operations of Topas Advanced Polymers. = www.topas.com/topas/index/contact/read-news.htm?id=4532, 2006.03.16.

Cyclo-Olefin-Polymere. Als Ersatz für Glas. = *Plastverarbeiter*, 56. k. 7. sz. 2005. p. 26.

Cyclo-Olefin-Polymere. Transparenz und Reinheit. = *Plastverarbeiter*, 56. k. 9. sz. 2005. p. 137.

COC-Spritzgusstypen für optische Anwendungen. = *Plastverarbeiter*, 56. k. 8. sz. 2005. p. 69.

Topas COC – Toner. = Topas Advanced Polymers, www.topas.com. Gyártmányismertető, 2006.03.16.

Crystal Dew – A reflection of nature. = Topas Advanced Polymers, www.topas.com. Gyártmányismertető, 2006.03.16.

Egyéb irodalom

Medical moulders clean up. (Fröccsöntés tisztatérben.) = *European Plastics News*, 33. k. 9. sz. 2006. p. 19.

Healthy outlook in medical. (Kedvező kilátások az orvostechnikai piacon.) = *European Plastics News*, 33. k. 9. sz. 2006. p. 14.