

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

177407

Bejelentés napja: 1975. XI. 12. (BI-529)

Nemzetközi osztályozás:

B 29 G 3/00

Nagy-britanniai elsőbbsége: 1974. XI. 12.
(48 980/74)

Közzététel napja: 1981. III. 28.

Megjelent: 1982. VIII. 31.

Feltalálók:

Kendall-Smith Brian John vegyész, Woeley Hill, Birmingham, Birmingham
Michael Glynn vegyész, Dudley, Worcestershire, Nagy-Britannia

Szabadalmas:

British Industrial Plastics
Limited, Manchester
Nagy-Britannia

Eljárás aminoplasztot és töltőanyagot tartalmazó formatestek előállítására fröccsöntéssel

1

A találmány tárgya eljárás aminoplasztot és töltőanyagot tartalmazó formatestek előállítására fröccsöntéssel, szilárd halmazállapotú kiindulási anyagok felhasználásával.

A hőre keményedő formázható anyagokat az ismert módszerek szerint úgy állítják elő, hogy a hőre keményedő gyanta-alapanyagot egy vagy több töltőanyaggal keverik össze, és a keverés során a töltőanyagot bevonják és impregnálják a gyanta-alapanyaggal. A száraz keverést alkalmazó technológiákban a gyanta-alapanyagot lényegében szilárd halmazállapotú anyagként használják fel és a keverési folyamat alatt lágyítják, míg a nedves keverést alkalmazó technológiákban a gyanta-alapanyagot oldószer vagy más folyékony közeg jelenlétében keverik össze a töltőanyaggal, és ezután adott esetben szárítják a keveréket. Az így kapott formázható anyagból külön műveleti lépésben, sajtolással vagy extrudálással és ezt követő kikeményítéssel állítanak elő formatesteket.

A 3 746 489 sz. Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás eljárást ismertet üvegszállal erősített sajtolott tárgyak előállítására. Az üvegszálakat folyékony halmazállapotú hőre keményedő gyanta-alapanyaggal keverik össze, a kapott viszkózus, tézstaszerű masszát fröccsöntő gépbe táplálják, a fröccsöntő gép fúvókáján keresztül a masszát üreges szerszámba fröccsöntik, végül a masszát kikeményítik a szerszámban. Az idézett közlemény szerint speciális keverési technológia és keverőbe-

2

rendezés alkalmazásával biztosítják, hogy az üvegszálak megfelelő mértékben impregnálódjanak a folyékony halmazállapotú gyanta-alapanyaggal, és a keverés során az üvegszálak ne töredezenek szét.

A keverési műveletben kapott viszkózus, tézstaszerű masszát, amit a keverő-berendezésből közvetlenül a fröccsöntő gépbe táplálnak, lényegileg már gyantával impregnált szál. A szakterületen jól ismert, hogy a fröccsöntő gép keverő hatását a minimumra kell csökkenteni annak érdekében, hogy megakadályozzák a szálak széttöredezését.

A technika állása szerint a fröccsöntésre kerülő présporokat a következőképpen állítják elő: először a reagenseket (például a karbamidot és a formaldehidet) vizes oldatban elegyítik, és az oldatot 25 °C-on állni hagyják. Ekkor megindul a karbamid és a formaldehid kondenzációja, de a reakció igen lassú és mindössze annyit eredményez, hogy a karbamid feloldódik. A kapott oldathoz adagolják a töltőanyagot és a további adalékokat (például a katalizátort stb.), miközben megkezdődik a töltőanyag impregnálódása a gyantával vagy a gyanta oligomerrel. Ezt követően az oldószerként felhasznált és a kondenzációs reakcióban képződő vizet szárítással eltávolítják, és így durva szemcsés anyagot kapnak. A kapott durva szemcsés anyag őrlésével állítják elő az úgynevezett „előőrlés”-t, ami fröccsöntéses formázásra már alkalmas, de még semmiféle pigmentet nem tartalmaz. A pigmentet úgy diszpergálják, hogy az előőrlés-

ményhez pigmentet adnak és a keveréket addig őrlik, amíg a pigment teljesen homogénen el nem oszlik a pigmentálandó anyagban. Ez az őrlési művelet rendszerint 48 órát igényel. Az őrlés során a pigmentált terméket finom, kis térfogatsűrűségű por formájában kapják. Ez a por csak igen nehezen formázható, így présorként közvetlenül nem használható fel. A térfogatsűrűség növelése céljából a kapott finom port granulálják. Ebben az utóbbi műveletben állítják elő a préselésre már alkalmas port, amely megfelelő folyóképességgel rendelkezik, és ugyanakkor jó minőségű, sima felületű terméké formázható.

A présporok előállításának fent ismertetett módszere lassú, hosszadalmas, munkaigényes, és ennek megfelelően igen költséges. További hátrányt jelent, hogy különleges szakértelemre van szükség ahhoz, hogy az ismert eljárással olyan présporokat alakítsanak ki, amelyekből megfelelő minőségű végtermék készíthető.

A találmány szerint ezt a hosszadalmas, munkaigényes és különleges szakértelmet igénylő keverési eljárást kívánjuk kiküszöbölni.

Felismertük, hogy a fröccsöntő gépek felhasználhatók arra, hogy homogénen bekeverjék a töltőanyagot a hőre keményedő aminoplaszt gyantaanyagba. Ily módon közvetlenül lehet kikeményített formatesteket előállítani anélkül, hogy a töltőanyagot előzetesen homogénen diszpergálnánk a gyantában vagy speciális kialakítású keverőgépeket használnánk.

A hagyományos eljárásokban felhasznált homogén diszperziókban a töltőanyag (vagy erősítő anyag) részecskéi a gyantával bensőséges keveréket alkotnak, vagyis a gyantával impregnálva vannak. A találmány szerinti eljárásban kiindulási anyagként felhasznált nem-homogén keverékekben ezzel szemben a töltőanyag legfeljebb csekély mértékben van bevonva, illetve impregnálva a gyantával. A gyantával történő bensőséges homogenizálás csak a fröccsöntő vagy extrudáló gépben zajlik le.

A találmány szerinti eljárással kiküszöböljük a költséges és hosszadalmas keverési folyamatot. Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy a töltőanyag impregnálásához és a homogén diszpergáláshoz nincs szükség vizes oldat alkalmazására. Ehelyett a találmány szerinti eljárásban részben kondenzált aminoplaszt gyanta-anyagot, vagyis aminoplaszt oligomert (más szóval: gyanta-oligomert) adagolunk a töltőanyagokhoz.

Miként ismert, a gyantaképződési reakció első szakaszában metilol hidak alakulnak ki. A további reakció eredményeként alakul ki a részben kondenzált gyanta, a gyanta-oligomer, amely két vagy több, de mindenképpen kisszámú karbamid egységet tartalmaz. Ezek az anyagok szilárd halmazállapotúak. Ha a kondenzálás tovább folyik, a gyanta-oligomer ragadós, nyúlós anyaggá alakul. A találmány szerinti eljárásban kiindulási anyagként szilárd halmazállapotú (tehát a ragadós, nyúlós anyagot eredményező továbbkondenzálódást megelőző állapotban levő) gyanta-oligomert használunk fel.

A gyanta-oligomer a további kondenzálódás folyamán nem megy át olyan folyékony fázison, amit a korábbiakban lényegesnek tartottak a

töltőanyag impregnálása és diszpergálása szempontjából. Ismert, hogy más gyantarendszereknél – például fenolgyantáknál – a présor kiindulási anyaga (pl. a novolak) hőre lágyuló anyag lévén a melegítés és préselés során folyékony állapotba kerül, ami alapvetően szükséges ahhoz, hogy a gyantarendszer fröccsöntéssel formázható legyen.

A találmány szerinti eljárásban felhasznált aminoplaszt oligomer nem megy át a termoplasztikus, folyékony fázison a további kondenzálás folyamán, így teljesen váratlan és meglepő az a körülmény, hogy a töltőanyag és a pigment impregnálódik a gyantával és egyenletesen diszpergálódik a gyantában.

A találmány tárgya tehát új eljárás aminoplasztot és töltőanyagot tartalmazó formatestek előállítására fröccsöntéssel. A találmány szerinti eljárás során szilárd halmazállapotú aminoplaszt oligomert 10–70 súly% ismert töltőanyagot és adott esetben pigmentet külön-külön vagy nem-homogén keverék formájában fröccsöntő gép garatjába táplálják be, a betáplált keveréket a fröccsöntő gépen való áthaladás közben 50–110 °C-os hőmérséklet mellett az ömlesztőkamrában 20–125 másodpercig kondenzáljuk, az így kapott homogén keveréket 140–170 °C-os szerszámba fröccsöntjük, és ott formára kikeményítjük.

A gyanta-oligomert formaldehid és egy amino-s-triazin (melamin) vagy karbamid kondenzációjával állítjuk elő. A gyanta-oligomer például dimetilol-karbamid, dimetilol-melamin vagy egy melamin-formaldehid gyanta, a felsorolt anyagok származéka (például alkilezett hexametilol-melamin) vagy a felsorolt anyagok egymással, illetve egy másik hőre keményedő anyaggal képezett keveréke vagy keverék-kondenzátuma (például egy szilárd melamin és egy telítetlen poliészter keverék-kondenzátuma) lehet. A gyanta-oligomer előnyösen karbamid-formaldehid vagy melamin-formaldehid gyanta oligomer lehet, amelyet adott esetben más hőre keményedő anyaggal (például alkid-, diallil-ftalát- vagy epoxi-gyantával) képezett keverék vagy keverék-kondenzátum formájában is felhasználhatunk.

A gyanta-oligomerben bármilyen ismert, szemcsés vagy por alakú adalékanyagot (például katalizátort, csúsztatószer, stabilizátorszer vagy lágyítót) diszpergálhatunk. A gyanta-oligomert a találmány szerinti eljárásban szilárd halmazállapotú anyagként használjuk fel, tehát a gyanta-oligomerhez sem vizet, sem más oldószert nem adhatunk olyan mennyiségben, hogy az oldódást idézzon elő. Ha a formatestek előállításához folyékony adalékanyagokat, például folyékony lágyítót (így mono-krezil-glicerín-étert stb.) kívánunk felhasználni, ezt csak olyan mennyiségben keverhetjük a gyanta-oligomerhez, hogy a kapott keverék ne legyen folyékony, sőt – előnyösen – még láthatóan nedves se legyen. Ennek megfelelően az adalékanyagot tartalmazó keverék a gyanta-oligomer súlyára vonatkoztatva előnyösen legfeljebb kb. 10 súly% vizet vagy más folyékony anyagot tartalmazhat. A kiindulási nem-homogén keverékben levő illékony folyadékot előnyösen elvezetjük az ömlesztőkamrából a keverés

folyamán. Az ömlesztőkamrában lezajló további kondenzáció során víz vagy más illékony anyagok képződnek. Az illékony anyagok eltávolítására előnyösen olyan töltőanyagot alkalmazunk, amely adszorbeálni tudja az illékony anyagot, vagy a berendezésen szellőző-nyílást alkalmazunk.

Az ömlesztőkamra végén távozó, teljes mértékben még nem kondenzálódott anyagot közvetlenül a szerszámba fröccsöntjük és ott kikeményítjük.

A nem-homogén keveréket igen sokféleképpen alakíthatjuk ki, például úgy, hogy

(1) a töltőanyagot egy keverőben durván összekeverjük a gyanta-oligomerrel, és a durva keveréket a fröccsöntő gép adagoló tölcsérébe továbbítjuk, vagy

(2) a töltőanyagot, a gyanta-oligomert és az adott esetben felhasználandó adalékanyagokat az adagoló-tölcsérbe juttatjuk, és az adagoló-tölcsérben durván összekeverjük, vagy

(3) két adagoló-tölcsérrel felszerelt fröccsöntő gépet használunk fel, a töltőanyagot az egyik, a gyanta-oligomert pedig a másik adagoló-tölcsérbe töltjük, és ezeket az anyagokat külön-külön tápláljuk az ömlesztőkamrában úgy, hogy a nem-homogén keveréket a kamra beömlő-végénél állítjuk elő.

A gyanta-oligomer a nem-homogén keverék kialakítása előtt már tartalmazhatja a töltőanyag egy részét.

A fröccsöntő gép előnyösen egycsigás gép lehet. A töltőanyag-részecskék méretétől, illetve a gyanta-oligomer jellegétől függően (elsősorban akkor, ha a gyanta-oligomer finom por alakú) adott esetben olyan fröccsöntő gépet kell felhasználnunk, amelynek csigaháza (ömlesztőkamrája) belül barázdált.

Töltőanyagokként például cellulóz port, faliszt, talkumot, kalcium-karbonátot, üvegport és hasonló anyagokat, továbbá keményített szemcsés aminoplaszt anyagokat (például a 796 232 és 799 052 sz. belga szabadalmi leírásban ismertetett aminoplasztokat) alkalmazhatunk.

A gyanta-oligomerhez töltő- vagy erősítőanyagokként szálal anyagokat, például cellulózt, üveg-szálakat, azbesztszálakat vagy szénszálakat, továbbá hagyományos adalékanyagokat vagy gyártási segédanyagokat, így lágyítókat, csúsztató anyagokat vagy pigmenteket is keverhetünk. A pigmentet előkeveréssel ugyanakkor vihetjük be a gyanta-oligomerbe, mint amikor a szemcsés töltőanyagot belekeverjük.

Figyelembe véve, hogy a találmány szerinti eljárásban a homogén présport magában a fröccsöntő gépben alakítjuk ki, nincs szükség arra, hogy sokféle, egymástól csak a töltőanyag minőségében vagy mennyiségében különböző présport tartsunk raktáron. A találmány szerinti eljárás tehát járulékos előnyként jelentősen csökkenti a raktározás helyigényét és költségeit is.

A találmány szerinti eljárást az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példákban részletesen ismertetjük.

1–2. példa

A fröccsöntéshez BIPEL 155/150 típusú fröccsöntő gépet használtunk (a BIPEL szó bejegyzett védjegy), amit a következőképpen alakítottunk át:

(a) A kereskedelembe kapható gép ömlesztőkamráját (csigaházát) olyan csigaházra cseréltük, amelyben az ömlesztőkamra belső falának kerülete mentén egymástól távközökkel elválasztott, lényegében az ömlesztőkamra teljes hosszán végignyúló hornyok vannak kialakítva.

(b) Az adagoló-tölcsérbe keverőt helyeztünk, és az adagoló-tölcsérbe töltött anyagot folyamatosan kevertük.

Az 1. táblázatban felsorolt komponenseket Baker-Perkins Z-típusú lapátos keverőgépbe töltöttük, majd a betöltött anyagot 10–30 percig kevertük. Az így kapott durva (nem-homogén) keveréket a fröccsöntő gép adagoló-tölcsérébe tápláltuk és ott azt megkevertük, majd betápláltuk az ömlesztőkamrába, és ott a nem-homogén keveréket tovább kevertük. Az üzemi körülményeket és a kapott termékek minőségi adatait a 2. táblázatban közöljük.

1. táblázat

Példa száma	Komponens	Súlyrész
1.	BL 35 ⁽¹⁾ (gyanta-oligomer)	1956
	Monokrezil-glicerín-éter	148,5
	Hexametilén-tetrammin	14,9
	Brooksite ⁽²⁾	55,6
	Csúsztató anyag	30,0
	Faliszt (töltőanyag)	1000
2.	BL 35 ⁽¹⁾ (gyanta-oligomer)	2220
	Glicerín-monosztearát	10,8
	Csúsztató anyag	9,0
	GLSR ⁽³⁾ kék pigment	22,0
	RS ₂ ⁽⁴⁾ kék pigment	9,0
	D. C. 70 ⁽⁵⁾ fekete pigment	1,5
	RH 42 ⁽⁶⁾ fehér pigment	1,2
	Cellulóz por (töltőanyag)	1000

Megjegyzések:

- (1) Porlasztva szárított melamin-formaldehid gyanta-oligomer
- (2) Cinkszulfid-tartalmú térhálósító katalizátor
- (3) Ftalocianin kék pigment (gyártja a Ciba-Geigy RT)
- (4) Ultramarin kék pigment (gyártja a Reckitts Colours Ltd.)
- (7) gyártja a Blytha Colours Ltd.)
- (6) gyártja a Laporte Industries Ltd.

2. táblázat

Üzemi körülmények	1. példa	2. példa	
		A	B
Ömlesztőkamra hőmérséklete, °C	80	80	90
Szerszám hőmérséklete, °C			
álló rész	148	148	165
mozgó rész	148	148	165
Fröccsöntési sebesség (sec)	2	2	2,5
Fröccsöntési nyomás (kg/cm ²)	1400	1400	1680
Csigasebesség (fordulat/perc)	60	60	60
Csiga visszaállási idő (sec)	5	6	6
Csigalöket (cm)	3,492	3,492	3,505
Ellennyomás (kg/cm ²)	49,2	49,2	48,4
Fröccsöntési idő (sec)	5	25	10
Ciklusidő (sec)	45	125	55
Termék minősége	tömör sajtol tárgyak	homogénen pigmentált termék	jól sajtol tárgyak

3–8. példa

3. táblázat folytatása

Az 1. és 2. példában ismertetett módon nem-homogén keveréket készítettünk a gyanta-oligomerből, a töltőanyagból és az adalékanyagokból, majd a nem-homogén keverékből az 1. és 2. példában közöltek szerint formatesteket állítottunk elő. A komponenseket a 3. táblázatban, a fröccsöntő gép üzemi körülményeit a 4. táblázatban, az elkészített formadarabok tulajdonságait pedig az 5. táblázatban foglaljuk össze.

3. táblázat

Példa száma	Komponens	Súlyrész
3.	BL 35 ⁽¹⁾ (gyanta-oligomer)	2220
	Csúsztató anyag	20
	Katalizátor ⁽²⁾	3,2
	Cellulózpor	900
	Bárium-szulfát	100
4.	BL 35 ⁽¹⁾ (gyanta-oligomer)	2543,2
	Cellulózpor	700
	3,17 mm-es üvegszálak	300
	Bárium-szulfát	100
5.	Karbamid-formaldehid gyanta-oligomer ⁽³⁾	1400
	Csúsztató anyag	10
	Lágyító ⁽⁴⁾	40
	Katalizátor ⁽²⁾	1,4
	Cellulózpor	4,76
	Bárium-szulfát	133
6.	Melamin-karbamid-formaldehid gyanta-oligomer ⁽⁵⁾	1600
	Stabilizátor	67
	Csúsztató anyag	27
	Faliszt	1070

23

30

35

40

45

50

55

60

65

Példa száma	Komponens	Súlyrész
7.	BEETLE 4128 ⁽⁶⁾	1000
	BL 35 (gyanta-oligomer) ⁽¹⁾	1000
	Diallil-ftalát	100
	Tercier butil-peroxid	50
	Szilán	13
	Csúsztató anyag	70
	Cellulózpor	1200
	„Millicarb” CaCO ₃	1000
	Kaolin	780
8.	BL 35 ⁽¹⁾ (gyanta-oligomer)	1400
	Fenolgyanta	700
	Csúsztató anyag	20
	Katalizátor ⁽²⁾	2
	Faliszt	1000
	Bárium-szulfát	150

Megjegyzések a 3. táblázathoz:

- (1) Porlasztva szárított melamin-formaldehid gyanta-oligomer
- (2) Cinkszulfid-tartalmú térhálósító katalizátor
- (3) Dimetilol-karbamid és karbamid 10 : 1 súlyarányú elegyének kondenzációjával előállított termék
- (4) Monokrezil-glicerín-éter
- (5) 100 súlyrész melamin-formaldehid gyanta-oligomer, 200 súlyrész karbamid-formaldehid gyanta-oligomer, 165 súlyrész formaldehid és 40 súlyrész lágyító elegye
- (6) Szilárd alkid-gyanta

4. táblázat

Üzemi körülmények	Példa száma					
	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Ömlesztőkamra hőmérséklete, °C	95	95	90	90	50	100
Szerszám hőmérséklete, °C	165	165	150	150	165	165
Fröccsöntési nyomás, kg/cm ²	123	123	123	123	123	123
Tartónyomás, kg/cm ²	49,2	49,2	49,2	49,2	49,2	49,2
Fröccsöntési idő, sec	10	10	10	10	10	10
Teljes ciklusidő, sec	40	40	20	20	40	40

5. táblázat

A termék minőségi adatai	Példa száma					
	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Hajlítószilárdság, MN/m ²	77	66	87	95	48	84
Hajlítási modulusz, GN/m ²	4,8	6,0	4,8	5,5	4,5	5,4
Törési munka, KJ/m ²	618	363	788	820	256	654
Elhajlás törésnél, mm	1,6	1,1	1,8	1,7	1,1	1,6
Forró víz abszorpció, mg/g	22	23	25	50	10	17
Szigetelési ellenállás, 10 ¹⁰ ohm	1,3	3,3	27	1,6	43	40

A 3–8. példák szerint rúd alakú sajtolt tárgyakat állítottunk elő. A tárgyak felületének megjelenése, továbbá a termékek mechanikai szilárdsága és egyéb fizikai jellemzői megfeleltek a követelményeknek.

A fröccsöntő gép üzemi körülményeit a fröccsöntésben jártas szakember a mindenkori igényeknek megfelelően változtathatja. A példákban ismertetett fröccsöntő gép előnyös üzemi körülményei a következők:

Ömlesztőkamra hőmérséklete: 80–110 °C
 Szerszám hőmérséklete: 140–170 °C
 Fröccsöntési nyomás: 1400 kg/cm²-ig
 Teljes ciklusidő: 15–30 sec

Az üzemi paraméterek a felhasznált anyagoktól és az előállítandó termék típusától függően változtathatók. Ha a termékeket extrudálással készítjük,

olyan extrudáló fejet alkalmazunk, amely megfelelően magas hőmérsékletre hevíthető ahhoz, hogy az áthaladó anyagot kikeményítse.

Szabadalmi igénypont:

- 45 Eljárás aminoplasztot és töltőanyagot tartalmazó formatestek előállítására fröccsöntéssel, azzal jellemezve, hogy szilárd halmazállapotú aminoplaszt oligomert, 10–70 súly% ismert töltőanyagot és adott esetben pigmentet külön-külön vagy nem-homogén keverék formájában egy fröccsöntő gép garatjába tápláljuk be, a betáplált keveréket a fröccsöntő gépen való áthaladás közben 50–110 °C-os hőmérséklet mellett az ömlesztőkamrában 20–125 másodpercig kondenzáljuk, az így kapott homogén keveréket a 140–170 °C-os szerszámba fröccsöntjük, és ott formára kikeményítjük.