

P02 01825

KÖZZETETELI PÉLDÁNY

20795

73.794/ZSO

A2

KIVONAT

Eljárás rostkötőanyagok előállítására

A találmány tárgya egy eljárás olyan rostkötő-anyagok előállítására, melyek természetes rostokon és egy olyan mátrixanyagon alapulnak, ahol a mátrixanyagot radikális polimerizáción keresztül monomerekből a) és legalább egy komonomerből b) állítjuk elő és a monomereket a) olefinikusan telítetlen karbonsavakat tartalmazó, epoxidált zsírsavak gyűrűfelnyílásos produktumainak csoportjából választjuk és a komonomereket b) az olefinikusan telítetlen karbonsavak csoportjából választjuk, ahol a polimerizációs reakciót a rostanyag 25-45 tömegszázalékos jelenlétében, a mátrixanyag tömegére vonatkoztatva és 100-200 °C-os hőmérsékleten végezzük.

2002. 07. 11.

J.

P0201825

73.794/ZSO

S. B. G. & K.
Szabadalmi Ügyvivői Iroda
H-1062 Budapest, Andrásy út 113.
Telefon: 461-1000, Fax: 461-1099

KÖZZÉTETELI
PÉLDÁNY

17071

A2

Eljárás rostkötőanyagok előállítására

Az alábbi szabadalom tárgya egy rostkötőanyag, egy eljárás rostkötőanyagok előállítására valamint ezen nyersanyagok felhasználása használati tárgyak előállítására.

A rostkötőanyagok legalább rostból és egy mátrixanyagból állnak. Ezekben a rostok az anyag erősítését szolgálják. A rostok itt főként az anyagban fellépő húzóerőket veszik fel, a mátrix a rostok közti üregeket tölti ki és körülveszi a rostokat. Ezzel a mátrix főként a nyíróerőket veszi fel, melyek a kötőanyagra hatnak. Ezenfelül a mátrix a körülölelt rostokat védi a külső hatásoktól, mint például a víz vagy nedvesség behatolásától, oxidatív vagy fotooxidatív behatásoktól. Ismert rostkötőanyagok például az üvegrost-, fémrost- vagy szénszál-erősített szintetikus műanyagok. Ezek a rostkötőanyagok magas terhelhetőségük, tartósságuk és reprodukálhatóságuk miatt már sok felhasználási területen bizonyítottak az elmúlt időkben. A hosszútávon teherbíró fejlesztések (sustainable development) iránti igények során azonban egyre gyakrabban igényelnek kötőanyagoknak is olyan termékeket, melyek a biomasszából és/vagy mezőgazdasági termékekből, mint pótlódó nyersanyagokból kapott alapanyagokból készülnek. Szemben a pertokémiai és fosszilis alapanyagokkal a pótlódó nyersanyagok nem merülnek ki, megfelelő növények termesztésével, fotoszintézissel bármikor regenerálhatók.

Természetes rostok által erősített műanyagok ismertek; üvegrosterősített műanyagokkal szembeni előnyeiket tekintve a nyersanyagbázist, az ökológiai mérleget, munkavédelmet, súlyt vagy termikus tisztítást tekintve már leírásra kerültek, lásd pld. Kohler, R.; Welder, M.; Kessler, R.: "Nutzen wir das Potential der Naturfasern?" Gülzower szakmai beszélgetésében: "Naturfaserverstärkte Kunststoffe" (Hrsg. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow 1995), S. 95-100 vagy "Leitfaden Nachwachsende Rohstoffe, Anbau, Verarbeitung, Produkte", 1. kiadás, Heidelberg: Müller, 1998, legfőképp 8. fejezet. Az alkalmazott sablonokat illetően megkülönböztetünk termoplasztikus és duroplasztikus rendszereket. Termoplasztikus sablonú, pótlódó nyersanyagú rendszerek ismertek, így az EP-A-687 711 egy biológiailag lebontható rostból és egy biológiailag lebontható anyagból álló rostköötőanyagot ír le. Alkalmas termoplasztikus mátrixanyagnak cellulózacetát, lignin, keményítő valamint keményítőszármazékok ajánlottak. Ilyesfajta termékek tekintve a megmunkálhatóságot, mechanikus tulajdonságokat fontos alkalmazásokban és árukat, nem kielégítőek.

A DE-A-196 47 671 egy rostköötőanyagot ír le egy rostanyaggal az erősítéshez és egy mátrixanyagot, melynek alapja sellak, minekkövetkeztében a mátrixanyag egy térhálós polimert alkothat. A fő hátránya ennek a duroplasztikus mátrixanyagnak a sellak nagyon behatárolt beszerezhetősége.

További duroplasztikus rendszerként lényegében polimerrendszerek állnak rendelkezésre, melyek nyersanyaga nagyrészt petrokémiai eredetű (poliuretán, epoxidgyanta, poliészter stb.). A

poliuretánok területén van néhány javaslat a natív alapú nyersanyagok fejlesztésére, így az EP-A-634 433 kötőszerként kötőanyagok előállítására egy poliészter reakciótermékeit ajánlja, mely rekinolsavnak egy aromatikusan polizocianáttal végzett önkondenzációjával kapható.

Továbbá a DE-A-41 19 295 egy környezetbarát kötőanyagot ajánl, ami természetes rostokból és poliuretán-poliészter és/vagy poliuretánpoliamid típusú műanyagokból áll, melyek hidroxicsoporthoz hordozó természetes, változatlan hosszú zsírsavakat vagy ezek származékait tartalmazzák.

R. Mülhaupt, D. Hoffmann, S. Lawson és H. Warth, alkalmazott makromolekuláris kémia 249 (1997), 79-92 oldal flexibilis, semiflexibilis és merev poliészterhálót írnak le, melynek alapja maleinezett olajok növényi olajokból, mint szójabab-, repce- és lenolaj mint anhidrid-funkcionális keményítő, biszfenol-A-digliciddiléter vagy epoxidált növényi olaj alapú epoxidgyantával. További telítetlen, maleinsavan-hidrid, epoxidált növényi olaj és sztírol alapú poliészter-gyanták kerülnek leírásra, melyek adott esetben természetes rövidrostokkal, mint lenrost vagy kenderrost erősíthetőek. Jelenlegi feldolgozógépeken való feldolgozhatósáukról nem nyilatkozunk.

A rostkötőanyagok fejlődésénél az ökológiailag jelentéktelen, lehetőleg pótlódó nyersanyag választéka mellett természetesen ezen nyersanyagok mechanikai tulajdonságai állnak előtérben. Ebben az összefüggésben legfőképpen egy jó szakítószilárdság

igényelt.

Az alábbi találmány alapjául szolgál olyan kötőanyagokat rendelkezésre bocsátani, melyeknél mind az erősítőanyag, mind a mátrixanyag lényegében pótlódó nyersanyagokból épül fel és emellett az ismert anyagokkal szemben jobb mechanikai tulajdonságokat mutatnak.

Meglepő módon azt találtuk, hogy pótlódó nyersanyagon alapuló anyagoknál a rostrész korlátozásával, a mátrixanyagra vonatkoztatva, előnyös mechanikai tulajdonságokat kapunk.

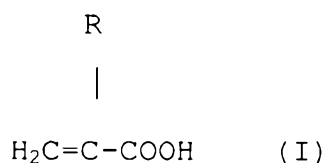
Az alábbi találmány első tárgya egy eljárás olyan rostkötőanyagok előállítására, melyek természetes rostokon és egy olyan mátrixanyagon alapulnak, ahol a mátrixanyagot radikális polimerizáción keresztül monomerekből a) és legalább egy komonomerből b) állítjuk elő és a monomereket a) olefinikusan telítetlen karbonsavakat tartalmazó, epoxidált zsíryananyagok gyűrűfelnyílásos produktumainak csoportjából választjuk és a komonomereket b) az olefinikusan telítetlen karbonsavak csoportjából választjuk, ahol a polimerizációs reakciót a rostanyag 25-45 tömegszázalékos jelenlétében, a mátrixanyag tömegére vonatkoztatva és 100-200 °C-os hőmérsékleten végezzük.

A monomerek a) ismert vegyületek és az epoxidált, karbonsavakkal felnyitott gyűrűjű zsíryananyagok csoportjából választjuk ki őket. Az epoxidált zsíryananyagokat megfelelő kiindulási anyagok etilénoxiddal való kölcsönhatásával kapjuk. Példák a

megfelelő kiindulási anyagokra kiváltképpen a repce, napraforgó, szója, len, kender, ricinus, kókusz, olajpálma, olajpálmamag és olajfák természetes zsírsai, olajai. Különösen előnyös az epoxidált szójaolaj alkalmazása, ami 5-10 tömegszázalék epoxidcsoportot tartalmaz. Az olefinikusan telítetlen karbonsavakat tartalmazó epoxidált zsírsavak reakciója a zsírsavak epoxidgyűrűjének nukleofil gyűrűfelnyílásos reakciójáért folyik. A karbonsavakat kiváltképpen a telítetlen C_3 -tól C_{10} karbonsavak csoportjából választjuk, név szerint az akrilsav, metakrilsav, krotonsav, itakonsav, maleinsav, fumársav csoportjából. Különösen kedveltek azok a monomerek a), melyeket epoxidált zsírsavak akrilsavas gyűrűfelnyílásával kapunk. Különösen kedveltek azon monomerek a), melyek szójaolajepoxidból kapunk akrilsavas gyűrűfelnyitással. Az epoxid karbonsavval való reagáltatásánál célszerű az olefinikusan telítetlen karbonsavakat feleslegben alkalmazni, hogy egy lehetőleg teljes átalakulást kapjunk. A reaktánsokat előszetettelt kb. 1 : 2 (epoxid : sav) mólarányban alkalmazzák. A gyűrűfelnyílásos reakció 100-200 °C-on folyik és a savkomponensek reaktivitásának függvényében katalizátor nélkül is elvégezhető. A polimerizáció kiváltképpen 130-200 °C-on és különösen 150-180 °C-on megy végbe. Ha szükséges, akkor azonban hozzáadhatóak ismert lúgos vagy savas katalizátorok a reakciósebesség növelésére. Nagyon reaktív savak, mint például akrilsav alkalmazásakor előnyös lehet megfelelő inhibitorok, pld. hidrokinon vagy p-benzokinon hozzáadásával a sav egymással való kondenzációját megakadályozni. Ekkor az inhibítort 1-20 tömegszázalékos mennyiségben, a karbonsav tömegére vonatkoztatva, alkalmazzuk.

A monomereket a) a találmánynak megfelelő eljárás során legalább egy komonomer b) jelenlétében kiváltképpen magas hőmérsékleten, egy formában a rostokkal dolgozzák ki a kívánt munkadarabbá. Lehetséges azonban a feldolgozásnak az úgynevezett kézi laminációs eljárás utáni elvégzése is. Minden esetben egy radikális polimerizáció megy végbe az a) és b) monomerek között, melyek az önmagukban duroplasztikus termék-komponensek a) kikeményedéséhez vezet. Ennél az átalakulásnál az a) és b) monomerek telítetlen helyei reagálnak egymással, ami az anyag kikeményedéséhez vezet. Eközben a mátrix körülv teszi a rostanyagot és így egy stabil anyag keletkezéséhez vezet. Rostkötőanyagok előállításánál célszerű lehet a rostokat és a mátrixanyagot megnövelt nyomáson reakcióba vinni. Ebben az esetben a nyomás a találmánynak megfelelő eljárás során tipikus módon 20 és 200 bar között és kiváltképpen 20 és 60 bar között fekszik. A polimerizáció reakcióideje legfőképpen 30 másodperc és mintegy 20 perc és kiváltképpen 1 és 5 perc között fekszik.

A komonomerek b) legalább egy olefinikusan telítetlen kettős-kötést tartalmaznak és legfőképpen az akrilsavak és azok származékainak, mint például a metakrilsav, csoportjából választjuk. Általánosan az akrilmetakrilsavak az (I) általános képletnek megfelelőek,



melyben az R egy 1-22 szénatomos akrilcsoportot jelöl. Lehetséges azonban több komonomernek b) a monomerrel a) alkotott keverékének radikális polimerizációja is. Itt a monomerek a) tömegére vonatkoztatva 1-10 tömegszázaléknyi, kiváltképpen 2-6 tömegszázaléknyi és legfőképpen 2-4 tömegszázaléknyi komomert b) alkalmazunk.

A komonomerek b) fent már leírt képviselőin kívül további vegyületek, kiváltképpen az akril-, metakril- és alilakril-savak származékainak, legfőképpen észtereiknek C_1-C_{30} alkoholokkal képzett csoportjából, kiváltképpen $C_{10}-C_{22}$ -alkoholok valamint általános allilészter, vagy vinilészter mint vinil-acetát, vinilpropionát vagy vinilverzatát, vinillaurát vagy sztírol, divinilbenzol vagy ezek keverékei alkalmazhatóak.

A monomerekkel a) való reakcióhoz ismert radikális indítókat, mint például organikus peroxidok, pld. t-butil-per-3,5,5-trimetilhexanoát (TBPIN) adagolunk. Magas hőmérsékleten ($> 160^\circ C$) ezek szétesnek, és ezzel megindítják a tényleges polimerizációt. Az alábbi, találmánynak megfelelő eljárást azzal jellemezzük, hogy a monomerekkel együtt meghatározott mennyiségű rostot reagáltatunk és a fent leírt módon egy szilárd anyagot alkotnak. Itt az alábbi technikai tanulmány azt a meglepő körülményt alkalmazza, hogy maximális szakítószilárdságú anyagok a rostanyagnak csak egy meghatározott szűk részarányánál érhetők el. A kézenfekvő feltevással ellentétben, miszerint egy magasabb rostarány az anyagban egy jobb szakítószilárdságot eredményez, azt találjuk, hogy az alábbi eljárás-

ban csak 20-45 tömegszázalékos rostanyag alkalmazásával -a monomerekből a) és komonomerekből b) álló mátrixanyagra vonatkoztatva- lehetséges nagyobb szakítószilárdságú - ami 20 Mpa-nál nagyobb vagy azzal egyenlő értékeket jelent- anyag elérése. Különösen kedvelt a rostanyagtartalom 30-40 tömegszázalékos, az a) és b) komponensek mennyiségére vonatkoztatva, tartományra való korlátozása. Az éppen kiválasztott rostanyagtartalom tartomány különleges szilárdságát a nem-limitáló első ábrával demonstrálhatjuk.

Hozzáadhatók továbbá a kötőanyagokhoz további ismert segédanyagok, ide tartoznak a lángmentesítő anyagok, színanyagok, UV-elnyelők valamint organikus és/vagy anorganikus töltőanyagok. Anorganikus töltőanyagként alkalmasak a természetes és szintetikus kovasavak (aerozilfajták hidrofóbizálva is, amozilfajták, zeolitok mint sasil és flavit D (a Degussa cég szagabszorbeálója), szilikátos mikroüreges golyók (az Omya cég Fillit-termékei) és természetes szilikátokmint betonit, montmorillonit, talk, kaolinit és wollastonit. Alkalmas színanyagok például a kalcium-karbonát, kalciumszulfát, báriumszulfát, titándioxid és a korom. Különböző koromtípusok (gázkormok pld. Printex 60 a Degussa cégtől) már kis mennyiségben is feketére festik az anyagot és védik az UV-sugaraktól. A segédanyagok alkalmazási koncentrációja 0,1-5 tömegszázalék között fekszik. Organikus töltőanyagok például a keményítő és keményítőszármazékok, búzaproteinek, cellulózpor és kitin-citozánpor.

Bár a fent megnevezett sablonok szintetikus rostokkal mint

üvegrostok, szénrostok, fémrostok és effélékkal is rostkötőanyagokká feldolgozhatóak, a találmánynak megfelelően főként természetes rostokat alkalmazunk. Ennél a természetes rostok alkalmazhatóak rövidrostok, fonalak, előfonatok vagy kiváltképpen textilis felületalakok formájában gyapjúbunda, tűszálas gyapjúbunda, kuszaszálas gyapjúbunda, szövetek, kötött vagy hurkolt kelmék formájában -melyek alapja len-, kender-, szalma-, fagyapot-, szizal-, juta-, kókusz-, rami-, bambusz-, háncs-, cellulóz-, gyapot- vagy gyapjúrostok, állatszőrök vagy kitin/citozán alapú rostok vagy ezek kombinációi- formájában.

Az alábbi találmány egy további tárgya az olyan rostkötőanyagokat érinti, melyek egy rostanyagot és egy mátrixanyagot tartalmaznak, melynek alapja egy radikális polimerizátum a) olefinikusan telítetlen karbonsavakkal gyűrűfelnyitott epoxidált zsírsavakból, és legalább egy olefinikusan telítetlen komonomer b), és ahol a rostanyagtartalom 25-45 tömegszázalék, a mátrixanyag tömegére vonatkoztatva. A rostkötőanyagok előnyösen egy maximális 20-35 Mpa szakítószilárdságot mutatnak. A sűrűség előnyösen $0,1-1 \text{ g/cm}^3$ és kiváltképpen $0,1-0,8 \text{ g/cm}^3$ tartományban fekszik.

A találmánynak megfelelő rostkötőanyagokat minden ismert gyártási technológia szerint formára dolgozzák ki. Minden ismert formagyártási technológiában közös, hogy a rost és mátrix kiindulási anyagokat egy formamasszába vezetik össze, melyek a szilárd formaeszközök -ben vagy között megkötnek. Ennél a rost-kiindulóanyagot a duroplaszt egy keményítetlen mátrix-

anyagába juttatják és egy tömörítési eljárással, ezzel a még alacsony viszkozitású, duroplasztikus gyantával teljesen behálózzák és körülveszik. A beviendő rostanyag fajtáját ezért mértékadóan az alkalmazandó előállítási eljárás határozza meg.

Az alábbi találmány egy további tárgya a találmánynak megfelelő kötőanyagok alkalmazása szerkezeti elemek előállítására a járműgyártás, azaz automobilgyártás, vasútgyártás, repülőgépgyártás számára, karosszéria és belső berendezések előállítására. Továbbá a találmánynak megfelelő kötőanyagok alkalmazhatóak az építőiparban szigetelőanyagnak, "szendvicselemnek" és hasonlóknak, az ablakgyártásban ablakkeretek, ajtókeretek és ajtók építésére, a bútorigarban lemezek, bútoralkatrészek és bútorok gyártására, az elektromos/energiaiparban kompjúterek, háztartási gépek, dobozok, ventilátorok lapátjainak vagy szélenergiaberendezések előállítására. A szabadidő és sport területén a találmánynak megfelelő kötőanyagokból sportgépeket, csónakokat, vitorlázó repülőgépeket és játékszereket állíthatunk elő, a gépigarban fogaskerekek vagy hajtóműrészek előállításánál alkalmazhatjuk, a hulladékgazdálkodásban szemétkonténerek készítésére. A berendezésépítésben a találmánynak megfelelő kötőanyagokból tartályokat, pumpákat, csőelemeket állíthatunk elő, a csomagolóiparban a találmánynak megfelelő anyagok üvegek, üreges testek, idomok és technikai csomagolásokhoz alkalmazhatóak. Végül a találmánynak megfelelő kötőanyagok alkalmazhatóak a mezőgazdaságban tartályok, takarmánysilók, virágcserepek és a biztonságtechnikában védősisakok előállítására.

Egy további kísérlet egy mátrixra - szójaolajepoxid 2-2 tömegszázalék akril- és metakrilsavval- vonatkozik. A rostarány 34 tömegszázalék volt. A présnyomás 30 bar-t, a préselési idő 1 percet tett ki és a hőmérséklet 153 °C volt. A szakítószilárdságot 22 Mpa-nak mértük.

Szabadalmi igénypontok

1. Nyersszál és mátrixanyagalapú rostkötőanyagok előállítását szolgáló eljárás, melynél a mátrixanyagot monomerekből, a) és legalább egy komonomerből b) való radikális polimerizációval állítjuk elő és a monomereket a) az olefinikusan telítetlen karbonsav tartalmú epoxidált zsírsavak gyűrűfelnyílástermékeinek csoportjából választjuk és a komonomereket b) az olefinikusan telítetlen karbonsavak csoportjából választjuk, azzal jellemezve, hogy a polimerizációs reakciót a rostanyag 25-40 tömegszázalékos jelenlétében, a mátrixanyag tömegére vonatkoztatva és 100-200 °C-on végezzük.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a polimerizációs reakció megnövelt nyomáson 20-200 bar-on és kiváltképpen 20-60 bar-on folyik.
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a polimerizációs reakció 130-200 °C-os, kiváltképpen 150-180 °C-os hőmérsékleten folyik.
4. Az 1.-től 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a polimerizációs reakció 25-40, kiváltképp 30-40 tömegszázaléknyi rostanyag jelenlétében zajlik.
5. Az 1.-től 4. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a monomereket a) epoxidált zsírsavak gyűrűfelnyílásával állítjuk elő, melyek olefinikusan telítetlen

karbonsavakat tartalmaznak, melyeket az akrilsav, metakrilsav, krotonsav, itakonsav, maleinsav, fumársav vagy ezek keverékeinek csoportjából választjuk.

6. Az 1.-től 5. igénypontok szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a komonomereket b) az akrilsav, metakrilsav, alkilakrilsav vagy ezek keverékeinek csoportjából választjuk.
7. Az 1.-től 6. igénypontok szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a komonomerek b) 1-10, kiváltképpen 2-6 és különösen 2-4 tömegszázalékos mennyiségben, a monomerre vonatkoztatva a) alkalmazzuk.
8. Az 1.-től 7. igénypontok szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a további komonomereket b) a 6. igénypontnak megfelelő telítetlen karbonsavakból, melyeknek észterei C_1-C_{30} alkoholok, kiváltképpen $C_{10}-C_{22}$ alkoholok valamint allilészterek, vagy vinilészterek mint vinilacetát, vinilpropionát vagy vinilverszatát, vinillaurát vagy sztirol, divinilbenzol vagy ezek keverékei képzett csoportból választjuk.
9. Az 1.-től 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az epoxidált zsírsavakat a természetes eredtű epoxidált trigliceridek közül választjuk, kiváltképpen epoxidált kókusz-, kender-, len-, pálma-, pálmamag-, repce-, ricinus-, napraforgó-, szójaolaj vagy ezek keverékei.

10. Az 1.-től 9. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy természetes rostként, rövidrostokat, textil felületalakokat gyapjú, tűszálas gyapjúbunda, kuszaszálas gyapjúbunda, szövetek vagy hurkolt kelme formájában -melyek alapja len-, kender-, szalma-, fagyapot-, szizal-, juta-, kókusz-, rami-, bambusz-, háncs-, cellulóz-, gyapot- vagy gyapjúrostok, állatszörök vagy kitin/citozán alapú rostok vagy ezek kombinációi- alkalmazunk.
11. Kötőanyagok alkalmazása, melyek legalább egy fenti igénypont szerint lettek előállítva, szerkezeti elemek előállítására a járműgyártás, a repülőgépgyártás, az építőipar, az ablakipar, a bútoripar, az elektrotechnikai ipar, sportgépek, játékok, gép- és készülékgyártás, a csomagolóipar, a mezőgazdaság vagy a biztonságtechnika számára.
12. Rostanyagot és mátrixanyagot tartalmazó rostkötőanyag, amely mátrixanyagának alapja epoxidált zsíryananyagok a) - melyeket olefinikusan telítetlen karbonsavakkal gyűrűfelnyílásra bírunk- radikális polimerizátuma, legalább egy olefinikusan telítetlen komonomerrel b) , azzal jellemezve, hogy a rostanyagtartalma 25-45 tömegszázalék, a mátrixanyag tömegére vonatkoztatva.
13. A 12. igénypont szerinti rostkötőanyag, azzal jellemezve, hogy egy 25-35 Mpa közötti szakítószilárdságot mutat.

2012.04.09.

D.

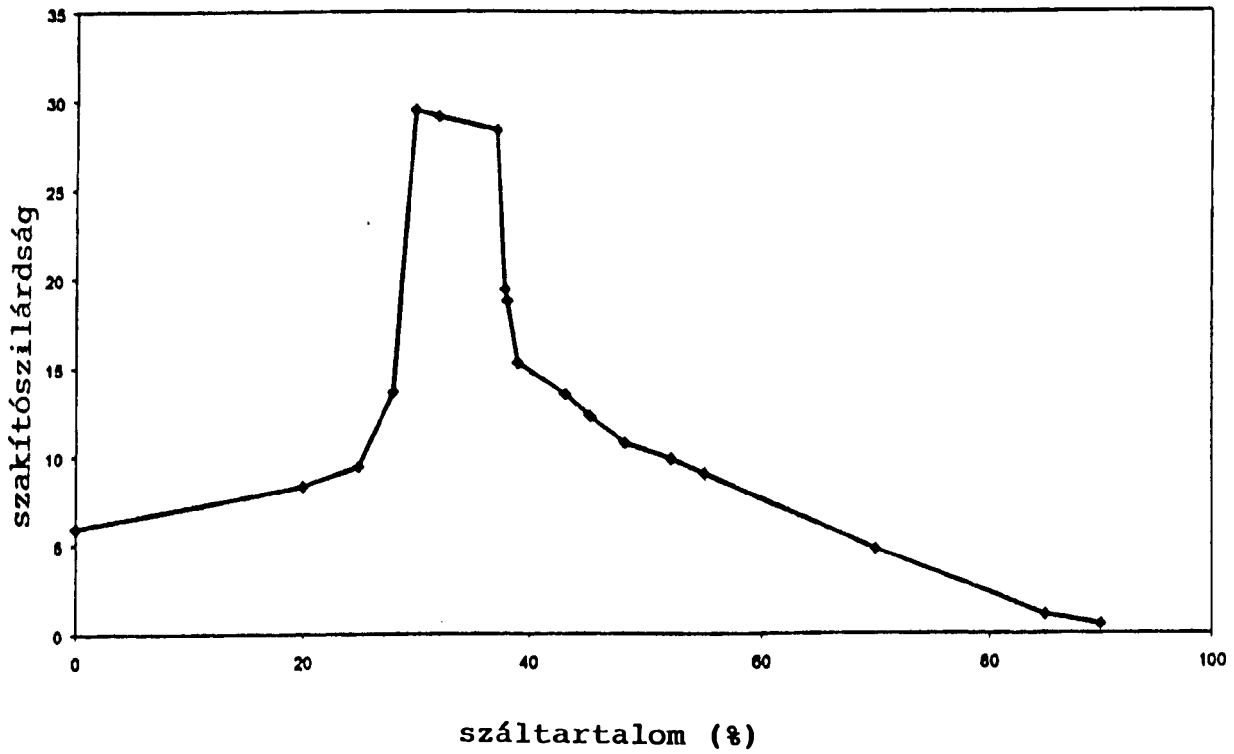

A meghatalmazott
Szentpéteri Zsolt
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Szabadalmi Ügyvivői Iroda
tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 461-1000 Fax: 461-1099

17371

P0201825.

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

A2



2012. 07. 09.

DI.