

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

207 747 B

- (21) A bejelentés száma: 1286/89
(22) A bejelentés napja: 1988. 12. 23.
(30) Elsőbbségi adatok:
87/30153 1987. 12. 24. GB
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/GB 88/01148
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 89/06258

(51) Int. Cl.⁵

C 08 L 67/06

C 08 L 75/04

C 08 L 63/10

C 08 J 3/24

C 08 J 5/08

- (40) A közzététel napja: 1991. 06. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1993. 05. 28. SZKV 93/05

(72) Feltalálók:

Bush, Stephen Frederick, Poynton, Cheshire (GB)
Methven, James, Wirral (GB)
Blackburn, David Robert, Manchester (GB)

(73) Szabadalmaz:

The University of Manchester, Institute
of Science and Technology, Manchester (GB)

(74) Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54) **Eljárás sűrített, térhálósítható polimerkompozíciók és préseléssel
formázott termékek előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány szerint a polimerkompozíciók előállítása során térhálósítható alapgyanta polimerként telítetlen poliésztert vagy uretán- és akrilcsoportokat tartalmazó oligomereket alkalmaznak, és a besűrűsítéshez egy kristályos, telített poliészter gyantát mint adalékgyantát a T_m olvadáspontja fölé melegítik, a kapott ömledékkel az alapgyanta oldatot elkeverik a T_m olvadás-

pont feletti, de az alapgyanta T_c térhálósodási hőmérséklete alatti hőmérsékleten, majd a kapott keveréket a T_m olvadási hőmérséklet alá hűtik, és olyan alapgyantát és adalékgyantát alkalmaznak, amelyeknél az oldhatósági paraméterek különbsége $0,5-3,5 \text{ MPa}^{1/2}$ közötti érték.

A találmány tárgya eljárás sűrített, térhálósítható polimerkompozíciók előállítására, amelyek különösen lemez alakú (sheet molding compounds, SMC) vagy öntött granulátum formájú (granular molding compounds, GMC) présanyagok előállításához alkalmazhatók.

Az SMC termékek számos területen alkalmazhatók, és általában bőrszerű, a térhálósítható polimert, töltőanyagot, vágott üvegszálat és adott esetben más egyéb adalékanyagot tartalmazó lemezből állnak, amelyek viszonylag merevek vagy lágy esésűek attól függően, hogy milyen formálási eljárással kerülnek feldolgozásra. Ezeket a kompozíciókat sajtolással és melegítéssel alakítják a kívánt formázott terméké. Az alappolimer általában szabad -COOH csoportokat tartalmazó telítetlen poliészter.

Az SMC kompozícióknak, amelyek néhány tipikus összetételét a következő, 1. táblázatban foglaljuk össze, általában a következő követelményeket kell kielégíteni:

1. Kezelhetőnek kell lenni, azaz viszonylag ragadóságmentesnek és tapadátságmentesnek kell lenni szobahőmérsékleten, hogy a kívánt formázószerszámban jól formázható legyen,
2. Az előírt sajtolási nyomáson és hőmérsékleten az összes alkotónak folyósnak kell lenni, hogy a számszámot egyenletesen, szegregálódás nélkül kitöltse.
3. A számszám sarkainak és éleinek megfelelő kitöltése után térhálósodnia kell az előírt hőmérsékleten az állandó forma elérése érdekében. Az 1. táblázatban jellemzett kompozícióban a telítetlen poliészter a sztirol-komponensen keresztül térhálósodik.

1. táblázat

Összetevők	Mennyiség/t%
*Telítetlen poliészter sztirol monomerben oldva	25
*Zsugorodást szabályozó adalékanyag	5
*Katalizátor	0,3–0,5
*Töltőanyag (pl. kréta por)	40–50
*Formaelválasztóanyag	0,4–0,5
Sűrítőanyag	0,2–0,4
Üvegadalék (25 mm)	25

A *-gal jelölt komponenseket először összekeverjük, majd a kapott keveréket a többi komponenssel nagy nyíróhatású keverőben homogenizáljuk.

Az 1. táblázat szerinti kompozíció kezdeti viszkozitása környezeti hőmérsékleten az üvegszálerősítés nélkül kb. 20 Pa.s, de az előzőekben az 1. pont alatt említett követelmény kielégítésére a szükséges érték 1 kPa.s kellene hogy legyen. Ez az érték azonban túl sok ahhoz, hogy a 2. pont alatti követelmény kielégíthető legyen. Így annak érdekében, hogy mind az 1. pont alatti, mind a 2. pont alatti követelményt kielégíthessük, a következőnek kell eleget tenni:

- i) A telítetlen gyantát szobahőmérsékleten olyan sűrűsűgre kell beállítani, hogy kezelhető legyen,
- ii) A viszkozitásnak a számszámba való helyezés után élesen csökkenni kell hogy az alkalmazott nyomáson a kívánt folyóképeséssel rendelkezzen.

Az első lépést az SMC termékeknek ismert „elősűrítési” lépésnek nevezik, és általában azon alapszik, hogy a telítetlen gyantában a karbonsav-csoportokat a periódusos rendszer II csoportjába tartozó fémek oxidjaival vagy hidroxidjaival reagáltatják (általában MgO-dal).

Az 1. táblázat szerinti SMC kompozíció előállítása négy fő lépésből áll:

- a) Nagy nyíróhatású keverővel bekeverik a gyantába a töltőanyagokat és a fém-oxidokat és -hidroxidokat;
- b) a kapott pasztaszerű anyagban eloszlatják az in situ az előfonatból aprított üvegszálat, a műveletet egy szállítószalagon elhelyezkedő lemezes anyagon végezve;
- c) megszilárdítják az üvegszállal erősített lemezt, és eltávolítják az esetlegesen jelen lévő levegőt az erősített gyantalemezről, és
- d) hagyják emelkedni a viszkozitást az elősűrítéses reakció lefolytatásával.

Az így kapott lemezeket általában néhány napig még tárolják, ami szükséges ahhoz, hogy a kívánt előérlelés végbemenjen. Általában a lemez a kívánt viszkozitást két nappal az elősűrítés megkezdése után éri el.

A kémiai reakció során egy labilis hálószerkezet alakul ki a poliészter láncnak a komplex fém-sókká való térhálósodása révén. E reakció mértéke függ a gyantában lévő karboxilcsoportok mennyiségétől, és általában gondosan figyelemmel kell kísérni a megfelelő elősűrítés elérése érdekében. A gyakorlat szerint a viszkozitás végső növekedésének mértékét befolyásolja az elősűrítéshez alkalmazott anyag részecskemérete, valamint a gyanta víztartalma. Az a) lépésben a sűrűsödés nem szabad, hogy olyan mértékű legyen, hogy az megakadályozza a b) lépésben az üvegszálak megfelelő növekedését. Ugyanakkor a reakciókörülményeket és a koncentrációkat úgy kell megválasztani, hogy a sűrűsödés, ill. érlelés elfogadható idő alatt menjen végbe.

Az ismert sűrítő eljárásoknak hátránya, hogy azok nem reverzibilisek. Ha az elősűrített pasztát nem megfelelő gyorsasággal egyesítjük az üvegszállal a b) lépésben, az túl sűrű lesz, az üvegszál nem itatható át kellőképpen, és így az egész sarzs tönkremegy.

Az SMC termékek formázásánál a telítetlen monomerek a katalizátor jelenlétében egymással és a polimer telítetlen kötéseivel reagálnak, és egy állandó kovalens kötésű hálószerkezet alakul ki, amelyben a polimerláncok néhány monomer hosszúságú hidakkal össze vannak kötve. Ezt a térhálósodást általában 100 °C feletti hőmérsékleten végzik, hogy a poliészter és a periódusos rendszer II csoportjába tartozó fémekkel kialakult kötések hasíthatóak.

A térhálósítási reakció folyamán a gyanta térfogatára vonatkoztatva általában max. 10%-ot zsugorodik, ami nem csak az öntött termékek méretpontosságát csökkenti, hanem a felületüket is kedvezőtlené teszi

külső megjelenése szempontjából, mivel láthatóvá válik az erősítő üvegszál.

Az említett zsugorodás csökkentésére poliésztersztirol SMC termékek előállításánál a sztirolhoz sztirolban oldott, hőre lágyuló anyagokat adagolnak, így például valamely következő anyagot: polisztirol, poli(vinil-acetát), polikaprolaktám, poli(metil-metakrilát), és az utóbbi időben polibutadiénnek. A telítetlen poliészterhez viszonyítva a hőre lágyuló polimer oldatát általában (90:10) és (60:40) közötti arányban alkalmazzzák.

A periódusos rendszer II csoportjához tartozó fémek oxidjaival és hidroxidjaival elérhető hatáshoz hasonló hatást lehet elérni a 2 11 513 számú nagy-britanniai szabadalmi leírásban közölt eljárás szerint, amelyenél kristályos poliésztert alkalmaznak sűrítőszerként. Ennek előnye, hogy érlelési időre nincs szükség és a kompozíció a lehűtés után felhasználásra kész. A szabadalmi leírás szerint előnyös, ha kristályos poliészterként telítetlen poliésztert alkalmaznak, mivel így az részt vesz a vinil-monomerrel (pl. sztirollal) végzett térhálósodási reakcióban is. Előnyös továbbá, hogy a kristályos poliésztert az aromás vinil-monomerben, pl. sztirolban oldják, mielőtt az SMC kompozícióba beépítésre kerülne, ebben az esetben ez a monomer is részt vesz a térhálósodási reakcióban.

Bár a fenti szabadalmi leírásban említett kristályos poliészter alkalmazásával kiküszöbölhető az érlelési idő, a termoplasztikus polimer adagolására mégis csak szükség van a zsugorodás csökkentése érdekében. A kristályos poliészter oldása az aromás vinil-monomerben továbbá egy plusz műveleti lépést jelent, ráadásul részvételük a térhálósodási folyamatban kedvezőtlenül növeli a polimerláncok közötti monomerhidak hosszát.

A találmányunk célja a fenti hátrányok kiküszöbölése.

Ennek megfelelően találmányunk tárgya eljárás sűrített, térhálósítható polimerkompozíciók előállítására lemez, granulátum vagy viszkózus pép formájú présroknál való alkalmazásra, amelyek alapgyantaként a telítetlen monomerben oldott térhálósító polimert, továbbá töltőanyagokat, üvegszálat és adott esetben más adalékot tartalmaznak oly módon, hogy térhálósítható alapgyanta polimerként telítetlen poliésztert vagy uretán- és akrilcsoportokat tartalmazó oligomereket alkalmazunk, és a besűrítéshez egy kristályos, telített poliészter gyantát mint adalékgyantát a T_m olvadáspontja fölé melegítjük, a kapott ömledékkal az alapgyanta oldatot elkeverjük, a T_m olvadáspont feletti, de az alapgyanta T_c térhálósodási hőmérséklete alatti hőmérsékleten, majd a kapott keveréket a T_m olvadási hőmérséklet alá hűtjük.

A fentiek szerinti eljárásnál a kapott keverék hűtése során képződnek az adalékgyanta-kristályok a keverékben egyenletes eloszlásban, és ez teszi lehetővé, hogy a) a préselésnél sűrűbb kompozíció kerüljön beadagolásra és b) a préselés után kapott termék utózsugorodás jelentősen lecsökkenjen.

A találmány szerinti eljárásnál alkalmazott adalékgyanta olyan, amely a T_m és T_c hőmérsékletek közötti

értékről T_c és környezeti hőmérséklet közötti értékre hűtve a keverékben eloszlathatva mikrokristályos doméneket képez, amelyek az adalékgyanta láncjaihoz egyenként kapcsolódnak, és az alapgyanta láncain átfűződnek, és így módon egy sűrítő hálószerkezetet képeznek, amely reverzibilisen az eredeti, adalékgyanta molekulává alakítható vissza, ha a hőmérsékletet T_c alá hűtjük, és amely háló az alapgyanta térhálósodása során duzzasztja a térhálósodással kialakult hálót, és így módon ellenállást alakít ki a formálás utáni zsugorodással szemben.

A találmány vonatkozik továbbá formázott termékek előállítására is a fentiek szerint előállított kompozíciók felhasználásával.

A találmány szerinti eljárással tehát olyan polimer kompozíciók állíthatók elő, amelyekben az alkalmazott telített adalékgyanta kettős szerepet lát el, azaz biztosítja a polimer kompozíció sűrítését, és megelőzi vagy csökkenti a formázás utáni zsugorodást gátló adalékanyagok alkalmazása nélkül. A találmány szerinti eljárással előállított polimer kompozíció tartalmazhat még erősítő anyagokat, és így az ilyen keverékek különösen alkalmasak lemez alakú termékek előállítására. Ezek a kompozíciók azonban alkalmasak más olyan termékek formázásához is, amelyeknél az elősűrítés vagy zsugorodás gátlása szükséges. Így például alkalmazhatók a nagy nyomású formázásnál is, ahol a találmány szerinti eljárással nyert kompozíciók azon tulajdonsága révén, hogy a kapott termékek zsugorodása elkerülhető, a nagy nyomás alkalmazása kiküszöbölhető. A másik terület az impregnációs módszer, amelyenél granulált termékeket állítunk elő folyamatos szálléteggnek a polimer kompozícióval való impregnálásával, mivel itt a sűrű kompozíció miatt elkerülhető, hogy az a szállétegről lecseppenjen. Az így nyert impregnált köteget ezután darabolással granuláljuk, tároljuk, majd a kívánt számba juttatva térhálósítással hozzuk létre a kívánt terméket. A találmány szerinti eljárással előállított kompozíciót sűrű, viszkózus présanyagok előállításához is alkalmazhatjuk (dough moulding compounds).

Az 1. ábrán a találmány szerinti eljárással nyert sűrített gyantakompozíció molekuláris szerkezetét mutatjuk be.

A 2. ábrán a térhálósított kompozíció molekulászerkezetét mutatjuk be.

Ahhoz, hogy a kívánt sűrítőhatás bekövetkezzen, az alapgyantának és az adalékgyantának csak annyira kell kompatibilisnek lenni, hogy ne képezzenek valódi oldatot, de az inkompatibilitásuk révén a két gyantakomponens szegregációja ne következzen be. Ez azt jelenti, hogy a szeminkompatibilitás feleljen meg egy olyan oldhatósági differenciának ($\Delta\delta$), amelynek értéke $\text{MPa}^{1/2}$ egységben kifejezve 0,5 és 3,5 között, előnyösen 1,0 és 2,5 között van.

A polimer δ oldhatósági jellemzőjét P. A. Small csoportján alapuló számítási módszere alapján határozhatjuk meg (P. A. Small, Some Factors Affecting the Solubility of Polymers. Journal of Applied Chemistry, 3, 61. old. 1953). Ha a „molekuláris vonzási kons-

tans" (F_2) értékeit a polimerlánc különböző helyeinek megfelelően összegezzük, becsülhető a molekula δ oldhatósági jellemzője.

Az F_i értékek táblázatokból nyerhetők, és az oldhatósági értékhez való viszonyát a következő egyenlettel fejezhetjük ki:

$$\delta = \frac{\sum F_i}{\sum V_i}$$

ahol $V = \sum V_i$ a polimer teljes térfogatát és V_i az egyes csoportok térfogatát jelenti.

A csoportok hozzájárulásának – a csoporthatásnak – értéke az egyes szerzők szerint különböző (D. W. Van Krevelen & P. J. Hoftyzer, Properties of Polimers, 2. kiadás, 8. fejezet, Elsevier, Amsterdam, 1976) és ezért az egyes anyagok megítélésénél igen fontos, hogy egyértelműen definiált értéket használjunk.

Olyan esetben, amikor az alapgyanta különböző funkciós csoportokat tartalmaz, az alapgyanta oldhatósági paraméterét az egyes funkciós csoportok súlyozott átlaga adja, és az adalékgyantát ennek megfelelően választjuk meg. Ahol azonban az alapgyanta különböző funkciós csoportokból álló blokkokat tartalmaz, és ezek az átlagos oligomer lánc tekintélyes részét képezik, a találmány értelmében több adalékgyantát kell alkalmazni, amelyek mindegyike az alapgyanta egy-egy hosszú blokkjának felel meg.

Ha az alapgyanta olyan csoportokat tartalmaz, amelyek szívesen lépnek reakcióba az adalékgyantával, az oldhatósági paraméter kritériumot általánosíthatjuk egy olyanra, amely részleges kompatibilitást igényel az alapgyanta és az adalékgyanta között, hasonlóan ahhoz, amit nem-specifikus egymásra hatás esetén az oldhatósági paraméter tartományánál ($\Delta\delta$) meghatározunk. Az oldhatósági paraméter-különbséggel jellemzett, a részleges kompatibilitásra vonatkozó követelmény biztosítja, hogy a T_m hőmérséklet feletti hőmérsékletre (az adalékgyanta kristályos olvadáspontja) való hűtésnél, az adalékgyanta kristályosodási folyamata – amely T_m hőmérsékletnél kezdődik – gátolva van, és az alapgyanta molekulaláncának jelenléte miatt kényszerítve van, hogy (1. 1. ábra) az adalékgyanta 1) csak részlegesen kristályosodjon ki, és (2) szétosztott kristályos 1 domének formájában kristályosodjon, amelyek a (2) adalékgyanta láncaihoz kapcsolódnak, amely láncok a (3) alapgyanta láncain átfűződnek. Az ilyen krisztallitok jellemzően a környezeti hőmérséklet és T_m közötti hőmérséklet-tartományban, általában 8–15 °C-kal T_m alatt képződnek.

Az alapgyanta ily módon elérhető sűrűsödése függ a) az adalékgyanta mennyiségétől, b) az inkompatibilitás terjedelmétől, c) a T_m hőmérsékletre való hűtés sebességétől. Általában a) és b) növelésével nő a hosszidejű kristályos állapottal elért sűrűség egészen addig az értékig, amíg a kompozíció két gyantájának szegregációja bekövetkezik. A hűtés sebességének növelésével várható, hogy a rövid-idejű sűrűsödés csökken és ez csak csekély hatással van a kapott hosszú-

idejű kristályos állapotra. Ez a jelen lévő erősítő szálak hatásosabb nedvesítését teszi lehetővé anélkül, hogy hosszabb távon a besűrűsödött kompozíció kezelhetőségét befolyásolná. Mint már jeleztük, a hálóképzési folyamat reverzibilis, ha azon hőmérséklet fölé melegítjük, ahol hűtéshez a háló kristályos csomópontjai kialakultak. Ez az eljárás egy további szabályozását teszi lehetővé, amely az ismert, sűrített készítmények esetében nem áll fent.

A találmány szerinti megoldás igen fontos előnye annál a lépésnél, amikor a sűrített kompozíciót a végső formába öntjük, hogy formában végzett nyomás és az alapgyanta T_c térhálósodási hőmérsékletén végzett hőkezelése után az alapgyanta láncai és a monomer molekulák egy állandó hálót alakítanak ki. Egy ilyen hálót mutatunk be a 2. ábrán, ahol a (3) alapgyanta a telítetlen monomerból származó (4) hidakon keresztül térhálósodott. Mivel az adalékgyanta részlegesen kompatibilis az alapgyantával (de telítettsége miatt nem vesz részt a térhálósodási reakcióban), egy duzzadási nyomást fejt ki ez utóbbit tartalmazó hálóra (2. ábra), és ez a nyomás akadályozza a (3) térhálósított alapgyanta hűtésre bekövetkező zsugorodását, amely zsugorodás kiküszöbölésére az ismert megoldásoknál zsugorodást szabályozó adalékanyagokat kell alkalmazni (1. 1. táblázat). A találmány szerinti eljárással létrehozott zsugorodás-szabályzás mértékét a (4) hidat képező monomerek mennyiségével, valamint a kompozícióban alkalmazott adalékgyanta mennyiségével szabályozhatjuk. Azt tapasztaltuk, hogy az adalékgyanta mennyiségét részben a kívánt sűrűsödési jellemzők határozzák meg, de a találmány szerinti eljárás elegendő lehetőséget biztosít a zsugorodás kívánt mértékű szabályozására is.

Lehetőség van továbbá arra is, hogy a térhálósodási reakciót alacsonyabb hőmérsékleten végezzük, mint amikor a telítetlen poliészter-gyantákat a periódusos rendszer II. csoportjába tartozó fémek oxidjaival vagy hidroxidjaival sűrítjük.

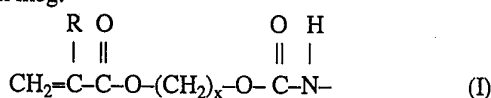
Nyilvánvaló, hogy a találmány szerinti eljárásnál szükséges, hogy mind az adalékgyanta, mind az alapgyanta minden lánc bizonyos minimális átlagos számú egységet tartalmazzon a megfelelő sűrítő hálózat kialakulásához (1. ábra), és bizonyos maximális átlagos számú egységet annak biztosítására, hogy az adalékgyanta elkeverése a T_m hőmérsékleten való megolvadás után elvégezhető legyen. Az adalékgyanta-lánc egységeinek tipikus minimális száma 8–20, a tipikus maximális száma 20–40 közötti érték lehet, bár a találmány értelmében eljárhatunk ezektől eltérő tartományokban is.

A találmány szerinti eljárásnál alapgyantaként például telítetlen savanhidridekből vagy dikarbonsavakból (pl. maleinsavanhidridből vagy fumar-savból) és diolokból, így például etilén-glikolból vagy di(etilén-glikolból) nyert telítetlen poliésztergyantát alkalmazhatunk.

Ilyen gyantáknál telítetlen oldószerként például vinil-monomereket, így például sztírolt alkalmazunk.

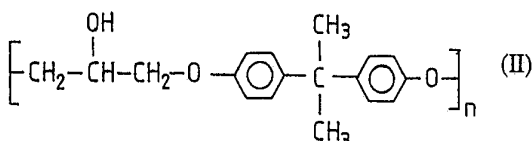
Az ismert telítetlen poliészter-sztírol alapgyantákon kívül olyan alapgyantákat is alkalmazhatunk, amelyek

észter- vagy uretáncsoportot tartalmazó oligomerek és végcsoportjai a következő (I) általános képletnek felelnek meg:



amely képletben R jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport és x értéke 10-nél kisebb szám, előnyösen 1–3 közötti szám.

Az oligomer átlagos molekulatömege 1500–3000. Az oligomer tartalmazhat egy bisz-fenolból és egy alkilén-oxidból származtatott „gerinccsoportot” (vázcsoportot) is, amelynek képlete a következő:



amely képletben n értéke 1–15, előnyösen 3–10.

A fenti oligomereket a találmány szerinti eljárásnál alkalmazhatjuk telítetlen monomerben (pl. akrilátokban, így pl. metil-metakrilátban) oldva. Ilyen alapgyanta például az Imperial Chemical Industries MODAR márkanévű terméke.

Az oligomereket ismert szabadgyökös katalizátorok alkalmazásával térhálósítjuk.

Az említett uretán-akrilát típusú alapgyanták alkalmazása révén várható a kémiai ellenállóképesség, a felhasználhatósági hőmérséklet, tűzállóság, öntési ciklusidő növekedése a telítetlen poliésztergyanták ismert értékeihez képest. Továbbá, az urakrilátok alacsonyabb viszkozitása az erősítőszálak jobb nedvesítését eredményezheti, ami viszont a mechanikai tulajdonságok javulását jelentheti. Végül meg kell jegyezni, hogy mivel az urakrilátok sem terminális, sem láncról leágazó karbonsavcsoportot nem tartalmaznak, az ismert fém-oxidos eljárással nem elősűrítethetők és így az ilyen SMC gyártásból ki vannak zárva.

A fentiek szerinti oligomerekkel és telítetlen poliészterekkel együttesen alkalmazható adalékgyanták körébe tartoznak pl. a telített poliészterek, így például a polietilén-adipát (PEA) és polihexametilén-adipát (PHMA), amelyek átlagos molekulatömege 1500–3000, előnyösen pl. 2000. Mindkét anyag különösen előnyösen alkalmas sűrítőgyantaként való alkalmazásuk miatt.

Az adalékgyantának az alapgyantához viszonyított mennyisége függ a sűrítés kívánt mértékétől, minél nagyobb az adalékgyanta mennyisége, annál nagyobb a sűrűsödés. Előnyösen általában 20–40 tömeg% adalékgyantát alkalmazunk az alapgyanta tömegeire számolva.

A találmány szerinti eljárásnál úgy járunk el, hogy az adalékgyantát megolvasztjuk, majd a kapott ömledéket elkeverjük a monomer oldószerben oldott alapgyantával, amely oldat hőmérséklete az adalékgyanta T_m olvadáspontja feletti érték. A kompozíció sűrűsödése a T_m hőmérséklet alá való hűtésekor következik be,

és természetesen amennyiben erősítőszálakat is alkalmazni kívánunk, azokat a megfelelő nedvesítés érdekében a T_m hőmérséklet alá történő hűtés előtt kell bekeverni.

Az, hogy az adalékgyantát ömledék formájában alkalmazzuk igen előnyös, mivel így az adalékgyanta külön oldási művelete elmaradhat. Továbbá nincs szükség külön, telítetlen oldószerre az adalékgyantához, és az alapgyanta láncai közötti keresztkötések hossza (a végső, kikeményített termékben) kedvezőtlenül nem nő tovább.

Mint azt már korábban is említettük, a találmány szerinti eljárással nyert kompozíciók különösen alkalmasak i) SMC termékek előállítására, amelynél a kompozíciókat még az ismert adalékanyagokkal, így pl. töltőanyagokkal, üvegszállal is elkeverjük, majd hőkezeléssel sűrítjük a lemez alakú termékek előállítására; és ii) granulátum készítmények (GMC) előállítására, amelynél a kompozíciót egy vagy több folyamatos szálanyagköteggel (pl. üvegszálköteggel) kombináljuk, majd az így átitatott köteget rövid darabokra (granulátumokká) vágjuk.

A találmány szerinti eljárás több előnyt biztosít az SMC termékeknek az ismert módon alkalmazott gyanták felhasználásával nyert termékekhez viszonyítva. Így pl. az ismert eljárásoknál a poliésztergyanták szabad-COOH csoportokat kell hogy tartalmazzanak a fém-oxidokkal való reakció érdekében, és ezért ezeket a gyantákat ennek megfelelően kell gyártani. Ezzel szemben a találmány szerinti megoldásnál a kívánt sűrítés érdekében nem szükséges a szabad karboxilcsoportok jelenléte, és ez lehetőséget ad nagy hidroxil-számú alapgyanták felhasználására, ami viszont kedvezően befolyásolja a préselt termékek végső tulajdonságait. Ez utóbbira a peridusos rendszer II. csoportjába tartozó fémek oxidjaival végzett sűrítés esetén nincs lehetőség. További előny, hogy a találmány szerinti eljárásnál a sűrűsödés rögtön végbemegy, míg az ismert eljárásoknál ez két vagy több napot igényel, ráadásul a folyamat reverzibilis.

Ez a reverzibilitás azt jelenti, hogy ha például a szálanyag nedvesítése nem volt megfelelő, elegendő a kompozíciót ismételten felmelegíteni (néhány vagy az összes krisztallit megolvasztására), majd ismételten lehűteni.

A közel azonnali sűrűsödés és a nulla zsugorodás különösen előnyös granulátumok előállításánál és az ezt követő préseléssel történő formázásánál. A sűrűsödés lehetővé teszi, hogy a granulátumokat a lecseppenő részről levágjuk, a zéró zsugorodás pedig azt jelenti, hogy a formázást alacsony nyomáson végezzük, ami viszont olcsóbb eljárást jelent.

A találmány szerinti eljárást a következő példákkal közelebbről illusztráljuk.

1. példa

Urakrilát gyantából [(I) általános képletű terminális csoportot tartalmazó oligomer] mint alapgyantából és telített poliészterből mint adalékgyantából kiindulva SMC készítményt állítunk elő.

A telített poliészter kereskedelmi termék, 2000 átlagos molekulatömegű polietilén-adipát (PEA). A követ-

kező 2. táblázatban összefoglaljuk az SMC termékek összetételét.

2. táblázat
Polietilén-adipát alapú SMC készítmények

Összetevők	t%		
	a)	b)	c)
Metil-metakrilát monomeren oldott urakrilát gyanta	29,4	25,7	22,0
Töltőanyag (Hydrocarb)	36,4	36,4	36,4
Trigonox (katalizátor)	0,8	0,8	0,8
Cink-sztearát (formaelvásztó)	1,1	1,1	1,1
Polietilén-adipát	7,3	11,0	14,7
Üvegpaplan	25,0	25,0	25,0

Miután a PEA környezeti hőmérsékleten szilárd (op.: $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$), először megolvastjuk, az ömledéket az urakrilát gyanta/töltőanyag kombinációval elkeverjük, a kapott keveréket a kívánt mennyiségű vágott üvegpaplanra permetezzük, amelyet meleg lemez segítségével a fenti hőmérsékleten tartunk. Az így kapott SMC készítményt ezután politén és cellofán lemezek között környezeti hőmérsékletre hűtjük.

A PEA-t azért választottuk, mivel oldhatósági paramétere $20\text{ (MPa)}^{1/2}$, ami az urakrilátra becsült értéktől [$20,7\text{ (MPa)}^{1/2}$] az előírt mértékben különbözik.

A PEA-nak az urakriláttal való kombinációja azt eredményezte, hogy a $0,1\text{ Pa.s}$ viszkozitású gyanta összefüggő, de képlékeny, kb. 10 kPa.s viszkozitású (környezeti hőmérsékleten) lemezzé alakult. Mivel várható volt, az alkalmazott tartományokon túl minél nagyobb volt az adalékgyanta mennyisége, annál merevebb lett a kapott lemez. Minden esetben megfelelő elősűrítést értünk el. Ha a PEA-t polihexametilén-adipáttal helyettesítettük (a PHMA oldhatósági paramétere valamivel alacsonyabb), növeltük az alapgyantával szembeni inkompatibilitást és így nagyobb sűrítőhatást értünk el, vagy másképpen, ugyanazt a sűrítőhatást biztosítottuk kevesebb adalékgyantával. Általában kimondható, hogy a besűrített lemez tapadósága nagyobb inkompatibilitásnál csökken (egészen a találmány értelmében előírt alsó határig).

A PEA gyanta és az urakrilát gyanta kombinációja ellene dolgozik a térhálósított gyantaháló képződése során bekövetkező zsugorodásnak. Ez abból adódik, hogy PEA és urakrilát oldhatósági paraméterei hasonlóak, ami azt eredményezi, hogy az olvadt PEAD a reakció hőmérsékletén (kb. $140\text{ }^{\circ}\text{C}$) duzzasztja a hálót. Szobahőmérsékletre való lehűtésnél a háló megakadályozza a PEA kristályosodását, így fent tartja a duzzadást, ami viszont ellensúlyozza a zsugorodási nyomást.

Általában ez a helyzet a 2. táblázatban bemutatott összetételnél, hűtésnél kismértékű netto expanziót tapasztaltunk.

2. példa

Telítetlen poliészter gyantához meghatározott arányban PEA és PHMA gyantát adagoltunk. (1. 3. táblázat). Az oldhatósági paraméter különbségeket 2 és 2,3 értékre becsültük, ami az előnyös intervallumon belül van, de nagyobb mint amit az 1. példánál alkalmaztunk.

3. táblázat

Anyag	t%
Poliészter-sztirol	32
Töltőanyag (Hydrocarb)	30
Trigonox	0,8
Cink-sztearát	2,2
PEA vagy PHMA	10
Üvegpaplan	25

A kapott lemezek a) merevebbek voltak, mint az 1. példa szerinti (urakrilát gyanta) és b) a PHMA merevebb volt, mint a PEA, de kevésbé tapadós.

A találmány szerinti eljárással új típusú, besűrítendő, présanyag-kompozíciók állíthatók elő, amelyek igen előnyösen alkalmazhatók lemez alakú présporok (SMC) előállításánál. A találmány szerinti eljárást azonban nem csupán ilyen termékek előállításánál alkalmazhatjuk, hanem más olyan esetekben is, amikor reverzibilis sűrítési lépés és/vagy a kikeményítés utáni zsugorodással szembeni ellenállás szükséges.

3. példa

SMC terméket állítunk elő az 1. példa szerinti urakrilát gyanta mint alapgyanta és telített poliamid viasz (PAW) mint adalékgyanta alkalmazásával. A PAW becsült oldhatósági paramétere (δ) $\text{MPa}^{1/2}$, amely az előnyös intervallum felső határának felel meg, és túl van az alapgyanta $\delta = 20,7$ értékén. A 4. táblázatban összefoglaljuk az alkalmazott összetételt.

4. táblázat

Anyagok	t%
Urakrilát-metil-metakrilát	22
Töltőanyag (Hydrocarbon)	36
Trigonox	0,8
Cink-sztearát	1,2
PAW	15
Üvegpaplan	25

A kapott lemezek mechanikai tulajdonságai hasonlóak voltak a 2. példa 2. táblázat c) oszlopa szerinti készítményéhez, ahol az adalékgyantát azonos mennyiségben alkalmaztuk. Az 1. és 3. példát is figyelembe

véve megállapíthatjuk, hogy a találmány szerinti eljárás az előnyös oldhatósági paraméter intervallum ($\Delta\delta$) mindkét szélső értékénél hatásos.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás sűrített, térhálósítható polimerkompozíciók előállítására lemez, granulátum vagy viszkózus pép formájú présporoknál való alkalmazásra, amelyek alapgyantaként a telítetlen monomerben oldott térhálósítható polimert, továbbá töltőanyagokat, üvegszálat és adott esetben más adalékot tartalmaznak, *azzal jellemezve*, hogy térhálósítható alapgyanta polimerként telítetlen poliészter vagy uretán- és akrilcsoportokat tartalmazó oligomereket alkalmazunk, és a besűrítéshez egy kristályos, telített poliészter gyantát mint adalékgyantát a T_m olvadáspontja fölé melegítjük, a kapott ömledékkel az alapgyanta oldatot eleverjük a T_m olvadáspont feletti, de az alapgyanta T_c térhálósodási hőmérséklete alatti hőmérsékleten, majd a kapott keveréket a T_m olvadási hőmérséklet alá hűtjük, és olyan alapgyantát és adalékgyantát alkalmazunk, amelyeknél az oldhatósági paraméterek különbsége $0,5-3,5 \text{ MPa}^{1/2}$ közötti érték.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan alapgyantát és adalékgyantát alkalmazunk, amelyeknél az oldhatósági paraméterek különbsége $1,0-2,5 \text{ MPa}^{1/2}$ közötti érték.

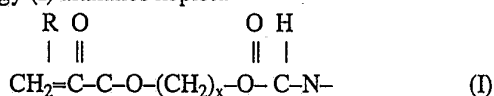
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alapgyantaként telítetlen poliésztergyantát alkalmazunk.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az alapgyanta monomer oldószereként vinil-monomert alkalmazunk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy vinil monomerként sztirolt alkalmazunk.

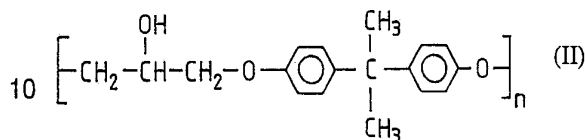
6. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alapgyantaként uretán kötéseket és akrilcsoportokat tartalmazó oligomert alkalmazunk.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy (I) általános képletű



– a képletben R jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport és x értéke 10 alatti, előnyösen 1–3 közötti szám – terminális csoportot tartalmazó oligomert alkalmazunk.

8. A 6. vagy 7. igénypontok szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy (II) általános képletű



a képletben n értéke 1–15, előnyösen 3–10 vázcsoportot tartalmazó oligomert alkalmazunk.

9. A 6–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 1500–3000 közötti átlagos molekulatömegű oligomert alkalmazunk.

10. A 6–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy monomer oldószerként akrilátot vagy metakrilátot alkalmazunk.

11. Az 1–10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 8–40 ismétlődő egységet tartalmazó adalékgyantát alkalmazunk.

12. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy poliésztergyantaként polietilén-adipátot vagy polihexametilén-adipátot alkalmazunk.

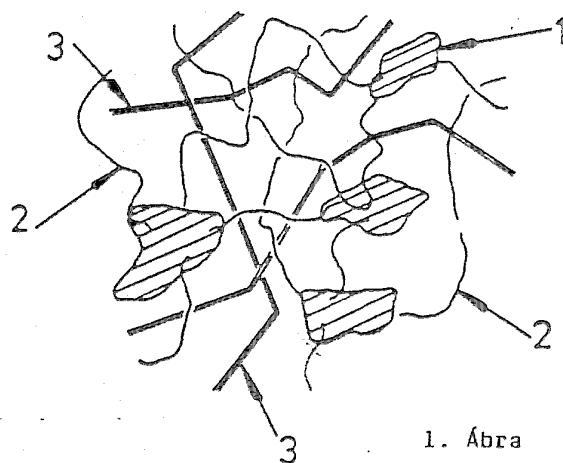
13. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 1500–3000 közötti, előnyösen 2000 átlagos molekulatömegű adalékgyantát alkalmazunk.

14. Az 1–13. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az adalékgyantát alkalmazunk az alapgyantára számított 20–40 t%-ban alkalmazzuk.

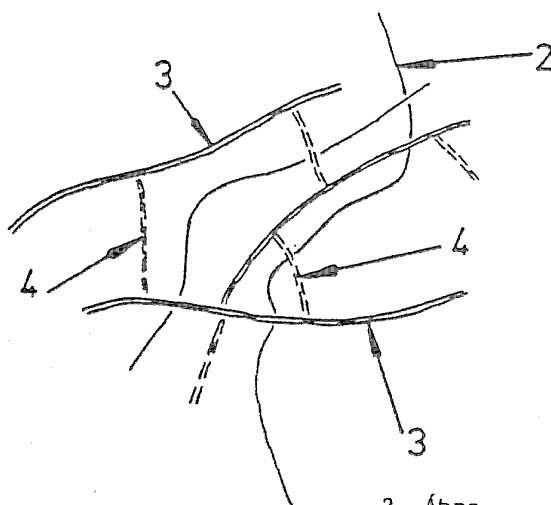
15. Az 1–14. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy szabad gyökös katalizátort is alkalmazunk.

16. Az 1–15. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kompozícióban még erősítőanyagot is alkalmazunk.

17. Eljárás préseléssel formázott térhálósított termékek előállítására, *azzal jellemezve*, hogy valamely, az 1. igénypont szerint előállított sűrített kompozíciót ismert módon préseljük.



1. Ábra



2. Ábra