



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

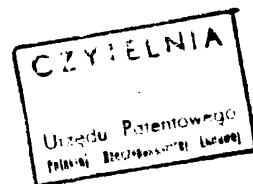
Zgłoszono: 83 06 09 (P. 242443)

Int. Cl.⁴ C08L 31/04
C08L 29/04

Pierwszeństwo: 82 06 09 dla zastrz. 2-7
83 04 22 dla zastrz. 1
Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 84 07 02

Opis patentowy opublikowano: 1989 11 30



Twórca wynalazku: ———

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries PLC,
Londyn (Wielka Brytania)

Kompozycja do formowania o konsystencji ciasta

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja do formowania o konsystencji ciasta, podatna na kształtowanie metodami formowania tworzyw sztucznych i gumy. Z kompozycji tej otrzymuje się produkty o wysokiej wytrzymałości na zginanie.

Z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 337 443 znane są zawierające polialkohol winylowy mieszanki do użycia w produkcji kompozycji adhezyjnych o polepszonych właściwościach reologicznych. Są to kompozycje do powlekania, które muszą mieć zdolność płynięcia. Zawartość ciał stałych w kompozycjach wynosi na ogół około 30% wagowych.

Z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 221 402 znana jest kompozycja do powlekania o zawartości ciał stałych 35-65%, a więc o minimalnej zawartości wody 35% wagowych. Ponieważ inne składniki kompozycji, takie jak glina, mają gęstość większą od gęstości wody, minimalna zawartość wody w znanej kompozycji jest większa niż 35% objętościowych.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 591 543 znana jest kompozycja złożona z wypełniacza niereagującego z wodą, polimeru i środka sieciującego oraz wody. Jednak skład ilościowy tej kompozycji nie pozwala na zastosowanie jej do produkcji wyrobów kształtowanych. Kompozycja ta nie nadaje się do formowania, służy natomiast do stabilizowania gruntu.

Zgodnie z wynalazkiem kompozycja do formowania jest jednorodną mieszaniną: (a) co najmniej jednego wypełniacza nierozpuszczalnego w wodzie i zasadniczo nie reagującego z wodą, (b) co najmniej jednego rozpuszczalnego w wodzie lub dyspergowalnego w wodzie organicznego materiału polimerycznego i (c) wody oraz środka sieciującego, a cechą kompozycji do formowania według wynalazku jest to, że zawiera środek sieciujący zdolny do reagowania z materiałem polimerycznym i nadawania temu materiałowi nierozpuszczalności w wodzie, w ilości 5-100% objętościowych w przeliczeniu na objętość organicznego materiału polimerycznego, przy czym zawartość składnika (a), (b) i (c) w kompozycji wynosi w przeliczeniu na objętość kompozycji odpowiednio 40-90%, 2-25% i nie więcej niż 30%.

Kompozycja według wynalazku zawierająca do 30% objętościowych wody ma konsystencję ciastową i można ją kształtować technikami znanymi w przetwórstwie tworzyw sztucznych i kaucuków. Przykładowo, kompozycję o konsystencji ciastowej można kształtować stosując

wytłaczanie, np. dla uzyskania pręta lub rury, formowanie wtryskowe dla uzyskania żądanej kształtki lub kalandrowania dla uzyskania produktu w postaci arkusza. Kompozycję można także kształtować drogą formowania tłoczonego w odpowiednio ukształtowanej formie. Kompozycje o konsystencji ciastowatej są korzystne, gdyż w ich przypadku można na ogół wykorzystywać urządzenia stosowane w przetwórstwie tworzyw sztucznych i kauczków. Ponadto kompozycje takie zawierające zazwyczaj stosunkowo niewiele wody, toteż zmniejszoną ilość wody trzeba z nich usuwać w procesie zestalania. Produkty wytworzone z takich kompozycji mają z reguły podwyższoną wytrzymałość na zginanie.

W celu uzyskania ukształtowanego produktu kompozycję według wynalazku kształtuje się, a następnie zestala ukształtowaną kompozycję. Zestalenie ukształtowanej kompozycji według wynalazku realizuje się w ten sposób, że powoduje się lub pozwala się na reakcję zawartego w kompozycji środka sieciującego i materiału polimerycznego dla nadania materiałowi polimerycznemu nierozpuszczalności w wodzie i z ukształtowanej kompozycji usuwa się wodę.

W procesie wytwarzania kompozycji jej składniki powinny być dokładnie zmieszane tak, by powstała mieszanina jednorodna. Przykładowo, składniki kompozycji korzystnie miesza się w warunkach silnego ścinania, np. w mieszalniku z mieszadłem łopatkowym wywołującym duże naprężenia ścinające. W razie potrzeby i gdy tak uformowana kompozycja ma odpowiednią konsystencję, można ją dalej mieszać w warunkach silnego ścinania przepuszczając kompozycję wielokrotnie przez szczelinę między dwoma walcami, które mogą się obracać z jednakową lub różną prędkością obwodową.

Mieszanie można realizować w podwyższonej temperaturze w celu np. zmniejszenia lepkości kompozycji, a zatem ułatwienia mieszania. Jednak podwyższona temperatura i czas stosowania podwyższonej temperatury powinny być takie, by nie zaszło przedwczesne zestalenie się kompozycji i by nie nastąpiła zbyt duża strata wody zawartej w kompozycji w wyniku odparowania.

Temperatura, w której można prowadzić kształtowanie kompozycji może zależeć od rodzaju składników kompozycji i wzajemnych ich proporcji. Gdy kształtowanie kompozycji odbywa się pod stosunkowo wysokim ciśnieniem, to proces ten można realizować w temperaturze pokojowej lub do niej zbliżonej. Stwierdzono jednak, zwłaszcza w przypadku kompozycji o charakterze termoplastycznym, że dla łatwego przeprowadzenia kształtowania może być pożądane, a nawet konieczne, stosowanie temperatury podwyższonej, co zapewnia skuteczne ukształtowanie kompozycji. Właściwą wartość podwyższonej temperatury można dobrać prowadząc proste doświadczenie.

W etapie zestalania polimerycznemu materiałowi nadaje się nierozpuszczalność drogą reakcji ze środkiem sieciującym i usuwa się wodę.

Warunki prowadzenia zestalania kompozycji zależą od rodzaju jej składników, a zwłaszcza od rodzaju materiału polimerycznego i rodzaju wchodzącego z nim w reakcję środka sieciującego. Odpowiednie warunki reakcji prowadzonej do zestalania omówiono poniżej, w odniesieniu do kompozycji zawierających określone organiczne materiały polimeryczne i wchodzące z nimi w reakcję środki. Zestalenie ukształtowanej kompozycji można realizować w temperaturze pokojowej lub do niej zbliżonej, względnie w temperaturze podwyższonej, np. powyżej 50°C. Można stosować temperaturę do 100°C, a nawet wyższą. Stosowanie podwyższonej temperatury może być pożądane dla zainicjowania reakcji środka sieciującego i materiału polimerycznego lub przynajmniej dla przyspieszenia przebiegu tej reakcji. Podwyższona temperatura i czas stosowania takiej temperatury nie powinny w zasadniczym stopniu zmniejszać wytrzymałości produktu. Zmniejszenie wytrzymałości może być spowodowane np. degradacją materiału polimerycznego w podwyższonej temperaturze.

Produkt wytworzony drogą zestalania ukształtowanej kompozycji według wynalazku może wykazywać wysoką wytrzymałość na zginanie, np. ponad 40 MPa, a nawet powyżej 100 MPa.

Dla otrzymania produktów o szczególnie wysokiej wytrzymałości na zginanie, korzystnie składniki kompozycji według wynalazku dobiera się tak, by naprężenie ścinające w kompozycji próbnej, zawierającej 63% objętościowe wypełniacza, 7% objętościowych rozpuszczalnego w wodzie lub dyspergowalnego w wodzie organicznego materiału polimerycznego i 30% objętościowych wody i wytłaczanej w reometrze kapilarnym przy ciśnieniu wytłaczania wynoszącym co najwyżej 49 MPa, wzrastało co najmniej o 25%, a korzystnie co najmniej o 50% przy dziesięcio-

krotnym wzroście prędkości ścinania kompozycji próbnej, uzyskiwanym przy pomiarze prędkości ścinania w zakresie $0,1-5\text{ s}^{-1}$. Kompozycje spełniające ten warunek pozwalają na otrzymanie produktów o dobrym upakowaniu cząstek.

Reometr kapilarny, w którym wytłaczana jest kompozycja próbna zawiera tłok poruszający się w walcowym cylindrze i kapilarną dyszę, przez którą można wytłaczać kompozycję próbną.

Naprężenie ścinające, wyrażone w $\text{kN}\cdot\text{cm}^{-2}$, definiuje się jako $F \cdot d / L \cdot D^2$, zaś prędkość ścinania, wyrażoną w s^{-1} , jako $2v \cdot D^2 / 15d^3$, przy czym w podwyższonych wzorach D oznacza średnicę cylindra reometru w cm, v oznacza prędkość suwu tłoka w cylindrze reometru w $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$, d oznacza średnicę kapilary reometru w cm, a F oznacza siłę przyłożoną do tłoka reometru w kN. Na ogół D wynosi 1-3 cm, d wynosi 0,2-0,5 cm, a L wynosi 5d-20d.

Wielkości i kształt cząstek wypełniacza nie powinny być takie, by sam ten materiał hamował przemieszczanie się kompozycji w kapilarze reometru. Do próby z użyciem reometru kapilarnego należy dobierać wypełniacz, którego cząstki miałyby wymiar lub wymiary zapewniające uzyskanie kompozycji dającej się łatwo wytłaczać i umożliwiającą łatwe wyznaczenie naprężenia ścinającego. Na ogół odpowiednim wymiarem cząstek jest wymiar do $100\text{ }\mu\text{m}$. Aby kompozycja próbna spełniała warunki narzucone przez próbę z użyciem reometru kapilarnego, może okazać się konieczne dobranie określonego wymiaru lub określonej kombinacji wymiarów cząstek wypełniacza. Ten zakres wymiarów cząstek wypełniacza nie stanowi jednak ograniczenia dla kompozycji według wynalazku.

Produkt otrzymany drogą zestalenia kompozycji według wynalazku wykazuje wyższą wytrzymałość na zginanie, gdy wypełniacz i organiczny materiał polimeryczny dobrane są tak, że kompozycja próbna spełnia warunki narzucone przez próbę z użyciem reometru kapilarnego. Gdy dobór wspomnianych materiałów jest taki, że warunki te nie są spełnione, to wówczas wytrzymałość na zginanie nie jest tak wysoka. Przykładowo, gdy organiczny materiał polimeryczny i wypełniacz dobrane są tak, że kompozycja próbna spełnia warunki narzucone przez próbę z użyciem reometru kapilarnego, to wówczas produkt wytworzony z kompozycji zawierającej te materiały będzie miał wyższą wytrzymałość na zginanie niż produkt wytworzony z kompozycji zawierającej ten sam organiczny materiał polimeryczny i inny wypełniacz x - kompozycja próbna zawierająca te materiały nie spełnia warunków próby z użyciem reometru kapilarnego, oraz produkt wytworzony z kompozycji zawierającej ten sam wypełniacz i inny organiczny materiał polimeryczny - kompozycja próbna zawierająca te materiały nie spełnia warunków próby z użyciem reometru kapilarnego. Ostateczna wartość wytrzymałości produktu zależy jednak od wytrzymałości właściwej organicznemu materiałowi polimerycznemu i związania z wypełniaczem.

Odpowiednie kombinacje wypełniacza i organicznego materiału polimerycznego, spełniające warunki wynikające z próby z użyciem reometru kapilarnego, omówiono w dalszej części opisu.

Ogólnie, im większa jest zmiana wartości naprężenia ścinającego przy dziesięciokrotnym wzroście prędkości ścinania, tym większa jest wytrzymałość na zginanie produktu wytworzonego z kompozycji według wynalazku i dlatego korzystne jest, by naprężenie ścinające w kompozycji próbnej wzrastało co najmniej o 75% przy dziesięciokrotnym wzroście prędkości ścinania tej kompozycji próbnej.

Oczywiście, kompozycja próbna stosowana w próbie z użyciem reometru kapilarnego musi być dokładnie wymieszana i dostatecznie ciekła na to, by można ją było wytłaczać w reometrze kapilarnym. Dla uzyskania takiej płynności, która umożliwiłaby uzyskiwanie prędkości ścinania w zakresie $0,1-0,5\text{ s}^{-1}$, konieczne może być prowadzenie próby z użyciem reometru kapilarnego w podwyższonej temperaturze, np. wyższej niż 50°C , przykładowo wyższej od około 80°C . Z drugiej strony, może okazać się konieczne prowadzenie tej próby w temperaturze niższej od temperatury pokojowej, zwłaszcza wtedy, gdy kompozycja próbna jest bardzo ciekła. Podczas wytłaczania kompozycja nie powinna rozdzielać się na składniki, np. woda lub roztwór polimeru nie powinny wykazywać tendencji do wydzielania się z kompozycji.

Dla wytworzenia kompozycji dającej się wytłaczać konieczne może być dobranie organicznego materiału polimerycznego o odpowiedniej masie cząsteczkowej jako składnika kompozycji próbnej. Kompozycja według wynalazku nie jest oczywiście ograniczona stosowaniem materiału o określonej masie cząsteczkowej. Masę cząsteczkową dobiera się jedynie dla potrzeb próby.

W przypadku produktów o szczególnie wysokiej wytrzymałości na zginanie korzystne jest, by nie więcej niż 2%, a korzystniej nie więcej niż 0,5% całkowitej objętości produktu zawierało pory o maksymalnej średnicy powyżej $100\text{ }\mu\text{m}$, korzystnie $50\text{ }\mu\text{m}$, a jeszcze korzystniej $15\text{ }\mu\text{m}$, przy czym wartości te ustala się prowadząc pomiary metodą mikroskopii ilościowej. W tym celu powierzchnię próbki produktu wygładza się dla uzyskania powierzchni płaskiej na próbce, próbkę przemywa się, dla usunięcia z tej powierzchni resztek po operacji wygładzania i powierzchnię oświetla się tak, by zapewnić kontrast między zagłębieniami w powierzchni i płaskimi częściami powierzchni. Powierzchnię ogląda się przy użyciu mikroskopu optycznego, na ogół przy powiększeniu stukrotnym. Zagłębienia większe niż $100\text{ }\mu\text{m}$ lub $50\text{ }\mu\text{m}$ lub $15\text{ }\mu\text{m}$ wyznacza się metodą opisaną przez De Hoffa'a i Rhines'a w „Quantitative Microscopy”, McGraw Hill, 1968. Oględzinom należy poddać dostatecznie dużą powierzchnię próbki dla zmniejszenia błędu statystycznego i na ogół zlicza się 1000 zagłębień. Próbkę poddaje się następnie operacji dalszego wygładzania dla odsłonięcia następnie powierzchni i powtarza się oględziny. Zazwyczaj bada się 10 takich powierzchni. Kryteria rozmiarów porów nie dotyczą porów, które mogą być obecne w wypełniaczu, np. gdy materiał ten zawiera cząstki z zagłębieniami.

Dla dalszej poprawy wytrzymałości na zginanie korzystne jest, by całkowita porowatość produktu, wyrażona jako ułamek objętości pozornej produktu, nie była wyższa niż 15%, a nawet niż 10%. Porowatość może być nawet niższa niż 20%, przy czym jeszcze korzystniej porowatość nie powinna być wyższa niż 2%. Te kryteria porowatości nie uwzględniają porów, które mogą być obecne w wypełniaczu, który może zawierać cząstki z zagłębieniami.

Niska porowatość cechuje te kompozycje, w których wypełniacz i organiczny materiał polimeryczny dobrano tak, by spełnione były warunki wynikające z próby z użyciem reometru kapilarnego.

W kompozycji według wynalazku wypełniacz jest nierozpuszczalny w wodzie i zasadniczo nie reaguje z wodą. Jakkolwiek stosowanie materiałów reagujących z wodą w niewielkim stopniu nie jest wykluczone, to jednak wyklucza się stosowanie materiałów hydraulicznych, takich jak cementy hydrauliczne, które reagują z wodą i ulegają w obecności wody wiązaniu.

Wymiary cząstek wypełniacza mogą się zmieniać w szerokim zakresie. Gdy jednak wymiary te są małe, to wówczas w celu wytworzenia kompozycji dającej się łatwo formować może być konieczne stosowanie niepożądanych dużych ilości wody. Z tej przyczyny korzystne jest, jakkolwiek nie niezbędne, by średni wymiar cząstek wynosił ponad $0,3\text{ }\mu\text{m}$, a korzystniej powyżej $3\text{ }\mu\text{m}$. Średni wymiar cząstek może wynosić nawet 2-3 cm lub więcej.

Wypełniacz może zawierać cząstki różnych wymiarów. Przykładowo materiał ten może zawierać pierwszą frakcję oraz drugą frakcję, której cząstki mają mniejsze wymiary od cząstek pierwszej frakcji. Zastosowanie cząstek o różnych wymiarach daje w rezultacie dobre upakowanie cząstek w produkcie, a także może prowadzić do zmniejszenia zawartości organicznego materiału polimerycznego.

Kompozycja może zawierać materiał włóknisty. Jakkolwiek materiał włóknisty może mieć postać ułożonych bezładnie włókien ciętych, zachodzić mogą trudności z wprowadzeniem takiego materiału włóknistego do kompozycji. Z tego względu materiał włóknisty powinien mieć korzystnie postać maty, tkaney lub nietkanej. Matę można wprasować w kompozycję według wynalazku lub można ją wytwarzać in situ, np. przez nawijanie włókien ciągłych.

Wypełniaczem może być substancja nieorganiczna. Można stosować mieszaniny różnych wypełniaczy. Wypełniaczem może być przykładowo tlenek metalu, azotek metalu lub węglík metalu, względnie może to być materiał niemetaliczny lub związek pierwiastka niemetalicznego, np. tlenek, węglík lub azotek pierwiastka niemetalicznego. Wypełniaczem może być np. materiał krzemionkowy.

Wybór wypełniacza zależy przynajmniej w części od żądanych właściwości produktu wytworzonego z kompozycji według wynalazku. Przykładowo, gdy chce się uzyskać materiał o wysokich wartościach modułów i odporności na ścieranie, to wówczas wypełniaczem może być węglík krzemowy lub tlenek glinowy. Gdy chce się wytworzyć produkt stosunkowo tani, to wówczas można zastosować materiał krzemionkowy, np. piasek. Gdy chce się uzyskać produkt białej barwy, to szczególnie przydatnym materiałem jest dwutlenek tytanu. Dwutlenek tytanu można stosować razem z innym wypełniaczem w celu zamaskowania barwy, którą materiał ten mógłby nadać produktowi.

Wypełniacz może być barwnym materiałem pigmentującym, np. organicznym, który można stosować w stosunkowo niewielkiej ilości wraz z innym wypełniaczem dla nadania odpowiedniej barwy produktowi.

Gdy pożądane jest, by produkt wykazywał przewodność cieplną i/lub elektryczną, to wówczas wypełniaczem może być metal, np. żelazo, glin lub miedź. Żelazo jest odpowiednim wypełniaczem gdy produktowi chce się nadać właściwości magnetyczne. Gdy chce się uzyskać produkty o niskiej gęstości i produkty mające właściwości termoizolacyjne i dźwiękoszczelne, to wówczas cząstki wypełniacza mogą mieć postać pustych w środku kul, np. pustych w środku kul szklanych.

Gdy kompozycja według wynalazku zawiera materiał włóknisty, to może to być np. włókno szklane, włókno węglowe, włókno metaliczne lub włókno z polimeru organicznego, np. z poliolefiny, np. polipropylenu lub z poliamidu, np. nylonu lub z poliestru, np. politereftalanu etylenowego. Zastosowanie materiału włóknistego prowadzi do otrzymania produktu o większej odporności na obciążenia dynamiczne i lepszej uduarności.

Wypełniacz może być wprowadzony w całość lub część warstwy, np. może to być materiał krzemionkowy, taki jak talk lub bentonit, mający postać warstwy. Takie wypełniacze mające postać warstwy można stosować dla polepszenia charakterystyki przetwórstwa kompozycji, a zwłaszcza charakterystyki wytłaczania.

Zawartość wypełniacza w kompozycji według wynalazku może wynosić 40-90% objętościowych. Korzystnie stosuje się stosunkowo duże zawartości tego materiału, np. 60-90% objętościowych. Kompozycje takie mogą zawierać stosunkowo mało organicznego materiału polimerycznego, który z reguły jest droższy od wypełniacza. Organiczny materiał polimeryczny ma na ogół tendencję do przypalania się i dlatego korzystne jest, by produkt zawierał go stosunkowo niewiele. Ponadto, kompozycje zawierające dużo wypełniacza zawierają na ogół stosunkowo mało wody. Jest to korzystne, gdyż mniej wody trzeba usuwać z kompozycji w etapie jej zestalania. Wysoka zawartość wypełniacza może być pożądana gdy chce się uzyskać efekt specjalny, np. przewodność cieplną.

Organiczny materiał polimeryczny w kompozycji do formowania według wynalazku powinien być rozpuszczalny w wodzie lub dyspergowalny w wodzie. Rolą organicznego materiału polimerycznego jest ułatwienie przetwórstwa kompozycji, np. ułatwienie wytwarzania kompozycji dającej się łatwo formować, takiej jak kompozycja ciastowata, a także nadawanie produktowi właściwości zachowywania kształtu. Korzystnie organiczny materiał polimeryczny powinien być raczej rozpuszczalny niż dyspergowalny w wodzie, przy czym materiał ten powinien być błonotwórczy i zawierać grupy, np. hydroksylowe lub ugrupowania kwasów karboksylowych o powinowactwie do wypełniacza.

Przykładami organicznych materiałów polimerycznych są hydroksypropylometyloceluloza, politlenek etylenu, poliglikol etylenowy, poliakryloamid, a także polikwas akrylowy. Szczególnie korzystnym organicznym materiałem polimerycznym, w przypadku którego wiele różnych wypełniaczy spełnia w kompozycji próbnej warunki próby z użyciem reometru kapilarnego, jest zhydrolizowany polimer lub kopolimer estru winylowego, np. zhydrolizowany polioctan winylu lub zhydrolizowany kopolimer octanu winylu. Polimer taki może być kopolimerem octanu winylu i monomeru wchodzącego z nim w reakcję kopolimeryzacji, jednak korzystnie jest to zhydrolizowany polioctan winylu.

Stopień zhydrolizowania polimeru lub kopolimeru octanu winylu zależy od tego, czy połączenie tego polimeru lub kopolimeru z wypełniaczem w kompozycji próbnej spełnia, czy nie spełnia warunków próby z użyciem reometru kapilarnego. Aby w próbie tej naprężenie ścinające wzrosło o co najmniej 25% przy dziesięciokrotnym wzroście prędkości ścinania, korzystnie jest, by stopień zhydrolizowania polimeru lub kopolimeru octanu winylu wynosił co najmniej 50%, lecz nie więcej niż 97%, a korzystniej 70-90%, tak więc korzystne jest, by co najmniej 50%, lecz nie więcej niż 97%, a korzystniej 70-90% merów octanowych w polimerze lub kopolimerze uległo hydrolizie do postaci alkoholowej.

Przy danej zawartości zhydrolizowanego polimeru lub kopolimeru octanu winylu w kompozycji do formowania według wynalazku, właściwości produktu wytworzonego z tej kompozycji są stosunkowo mało zależne od zmian masy cząsteczkowej zhydrolizowanego polimeru lub kopoli-

meru octanu winylu. Na ogół jednak masa cząsteczkowa tego materiału wynosi co najmniej 3000, np. 5000-12500. Takie polimery lub kopolimery są łatwo dostępne. Masa cząsteczkowa kopolimeru lub polimeru może być także wyższa.

Zawartość organicznego materiału polimerycznego w kompozycji do formowania według wynalazku wynosi 2-25% objętościowych w przeliczeniu na objętość kompozycji. Łatwość formowania kompozycji na ogół polepsza się wraz ze wzrostem zawartości materiału polimerycznego w tej kompozycji, przy czym korzystne jest, by zawartość ta wynosiła co najmniej 7% objętościowych. Z drugiej strony, materiał polimeryczny jest z reguły droższy niż wypełniacz, a ponadto ma on tendencję do przypalania się, a zatem korzystne jest, by zawartość materiału polimerycznego nie przewyższała 20% objętościowych.

Zawartość wody w kompozycji do formowania ma wpływ na właściwości produktu wytworzonego z tej kompozycji. W celu wytworzenia produktu o szczególnie wysokiej wytrzymałości na zginanie należy stosować kompozycję zawierającą nie więcej niż 30% objętościowych wody. Korzystne jest stosowanie najmniejszej możliwej zawartości wody, przy czym musi być ona jednak taka, by kompozycja nadawała się do kształtowania. Korzystnie stosuje się wodę w ilości poniżej 20% objętościowych. Na ogół konieczne jest stosowanie co najmniej 5% objętościowych wody.

Gdy pożądana jest wysoka wytrzymałość kompozycji przed zestaleniem, to do kompozycji tej można dodać środek powodujący żelowanie organicznego materiału polimerycznego, to jest związek wiążący się z tym materiałem wiązaniami nietrwałymi. Alternatywną metodą nadawania kompozycji wysokiej wytrzymałości przed zestaleniem się jest wprowadzanie do kompozycji pewnej ilości organicznego materiału polimerycznego, który jest rozpuszczalny w zawartej w kompozycji wodzie w podwyższonej temperaturze, a ulega żelowaniu w temperaturze niższej, np. w temperaturze pokojowej lub do niej zbliżonej. Przykładowo, kompozycja może zawierać pewną ilość zasadniczo całkowicie zhydrolizowanego polimeru lub kopolimeru octanu winylu, a zwłaszcza zasadniczo całkowicie zhydrolizowanego polioctanu winylu, który jest rozpuszczalny w zawartej w kompozycji wodzie w temperaturze podwyższonej, a żeluje w temperaturze pokojowej.

Cechą kompozycji do formowania według wynalazku jest zawartość środka sieciującego zdolnego do reagowania z organicznym materiałem polimerycznym i nadawania temu materiałowi nierozpuszczalności w wodzie. Rodzaj tego dodatku zależy od organicznego materiału polimerycznego obecnego w kompozycji.

Gdy organiczny materiał polimeryczny zawiera dużo reaktywnych grup funkcjonalnych, to wówczas środkiem sieciującym może być materiał zdolny do reakcji z tymi grupami w warunkach panujących w procesie wytwarzania produktu z kompozycji do formowania. W tym przypadku nierozpuszczalność organicznego materiału polimerycznego w wodzie może powstać w wyniku usieciowania materiału. Przykładowo, gdy materiał polimeryczny zawiera dużo grup hydroksylowych (tak jak np. w przypadku zhydrolizowanego polimeru lub kopolimeru estru winylowego, takiego jak zhydrolizowany polioctan winylu), środkiem sieciującym może być związek wielowartościowego metalu, zdolny do reakcji z grupami hydroksylowymi. Przykładami odpowiednich związków metali wielowartościowych są związki glinu, $Al_2/OH/5NO_3$ i $Al_2/OH/5X$ (X oznacza atom chlorowca, np. chloru). Innymi przykładami związków metali wielowartościowych są $Zr/OH/2Cl_2$, $NH_4/2Cr_2O_7$ i $Cr/OH/1,8/NO_3/1,2$.

Doboru odpowiednich kombinacji rozpuszczalnych lub dyspergowalnych w wodzie organicznych materiałów polimerycznych i środków sieciujących można dokonać poddając reakcji mieszaniny takich materiałów i dodatków i poddając produkty takich reakcji próbie na nierozpuszczalność w wodzie.

W etapie zestalania kompozycji dla wytworzenia ukształtowanego produktu środek sieciujący poddaje się reakcji z materiałem polimerycznym dla nadania temu materiałowi nierozpuszczalności w wodzie i z kompozycji usuwa się wodę. Gdy środek jest związkiem metalu wielowartościowego, reakcję korzystnie prowadzi się w temperaturze podwyższonej. Przykładowo można stosować temperaturę powyżej 100°C, w której to temperaturze woda usuwana jest z kompozycji. Stosować można temperaturę np. do 250°C.

Gdy materiał polimeryczny zawiera dużo grup hydroksylowych, to wówczas środek sieciujący może być związkiem organicznym, który reaguje z grupami hydroksylowymi. Może to być przy-

kładowo dwualdehyd, np. glioksal. W tym przypadku odpowiednią temperaturą jest temperatura pokojowa, jakkolwiek można też stosować temperaturę podwyższoną, np. do około 100°C, w celu usunięcia wody z kompozycji i przyspieszenia reakcji.

Zawartość środka sieciującego w kompozycji według wynalazku zależy od rodzaju organicznego materiału polimerycznego i rodzaju tego środka. Na ogół zawartość dodatku wynosi 5-100% objętościowych w przeliczeniu na objętość organicznego materiału polimerycznego zawartego w kompozycji, np. 10-50% objętościowych.

Korzystne jest, by tak dobrać zawartość środka sieciującego, aby była ona wystarczająca nie tylko do nadania organicznemu materiałowi polimerycznemu nierozpuszczalności w wodzie, ale także dla uzyskania drogą reakcji środka z materiałem polimerycznym takiego produktu, który w wodzie pęcznieje co najwyżej w niewielkim stopniu, np. który pobiera nie więcej niż 50% wagowych wody po namoczeniu w wodzie. Odpowiednie proporcje można dobrać badając mieszaniny organicznego materiału polimerycznego i środka sieciującego.

Zgodnie ze szczególnie korzystnym wariantem wynalazku, kompozycja według wynalazku zawiera także dodatek zdolny do powodowania sprzęgania materiału polimerycznego z powierzchnią zawartego w kompozycji wypełniacza. Jakkolwiek produkty o wysokiej wytrzymałości na zginanie można wytwarzać z kompozycji nie zawierającej takiego dodatku, to jednak stwierdzono, że produkty takie mogą tracić w znacznym stopniu tę wytrzymałość, gdy zetknie się je z wodą. Gdy kompozycja, z której wytwarza się produkt zawiera dodatek zdolny do powodowania sprzężenia, utrata wytrzymałości na zginanie produktu stykającego się z wodą jest niewielka, lub nie występuje wcale.

Dodatek sprzęgający nadający się do stosowania w kompozycji do formowania dobiera się w zależności od rodzaju wypełniacza oraz rodzaju organicznego materiału polimerycznego.

Przykładowo, jako dodatek sprzęgający można stosować znane środki sprzęgające, np. silanowe środki sprzęgające, takie jak epoksylany, gdy wypełniacz jest materiałem krzemionkowym, a materiał polimeryczny poddawany jest reakcji z glioksałem.

Gdy wypełniacz jest materiałem niekrzemionkowym, to można go powlecić materiałem krzemionkowym w celu ułatwienia sprzęgania ze środkiem sprzęgającym. Wypełniacz można poddać obróbce wstępnej przy użyciu dodatku sprzęgającego, względnie dodatek ten można po prostu domieszać do kompozycji według wynalazku. Korzystne jest, by środek sieciujący był taki sam jak dodatek powodujący sprzęganie materiału polimerycznego i wypełniacza.

Przykładowo, gdy wypełniaczem jest materiał krzemionkowy, np. piasek albo tlenek glinowy, zaś środkiem sieciującym jest związek metalu wielowartościowego, to dodatkiem sprzęgającym wypełniacz i materiał polimeryczny może być jeden ze związków metali wielowartościowych. Odpowiednimi dodatkami mającymi oba omówione powyżej działania są: $\text{Al}_2\text{OH}/_5\text{Cl}$, $\text{NH}_4/_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}/\text{OH}/_{1,8}/\text{NO}_3/_{1,2}$ i $\text{Al}_2\text{OH}/_5\text{NO}_3$.

Na ogół zawartość dodatku sprzęgającego, który jest różny od środka sieciującego, jest w kompozycji stosunkowo niewielka, przy czym wymagana zawartość może zależeć od wielkości cząstek wypełniacza. Przykładowo, zawartość dodatku sprzęgającego może wynosić 0,01-3% objętościowych w przeliczeniu na objętość wypełniacza.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, w których wszystkie części podano objętościowo, o ile nie zaznaczono inaczej.

Przykład I. 96 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 60 μm (BIS HF5), 32 części mielonego piasku o średniej średnicy 3 μm (BIS M500) i 22 części zhydrolizowanego poliocetanu winylu (stopień hydrolizy 88%, stopień polimeryzacji 2000, Gohsenol GH 17S Nippon Gohsei) miesza się dokładnie w mieszalniku z mieszadłem łopatkowym. 4 części rezorcyny rozpuszczonej w 15 częściach wody miesza się z 40 częściami wodnego roztworu zawierającego 30 części wody i 10 części hydroksychlorku glinu, który to roztwór zawiera 12,1% (udział wagowy) Al i 8,75% (udział wagowy) Cl i ma lepkość $18 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Powstały roztwór dodaje się w trakcie mieszania do zmielonej mieszaniny, otrzymując kruszącą się masę. Masę tą zasila się walcarkę dwuwalcową, której walce ogrzewa się do temperatury 60°C. Masie nadaje się postać dającego się formować arkusza. Arkusz przeprowadza się wielokrotnie przez szczelinę między walcami. Walcowanie prowadzi się w ciągu 5 minut. W tym okresie czasu część wody odparowuje, po czym

arkusz wyjmuję się z walcarki. Arkusz zawiera: 128 części piasku, 22 części zhydrolizowanego polioctanu winylu, 4 części rezorcyny, 10 części hydroksychlorku glinu i 26,6 części wody.

Arkusz umieszcza się następnie między dwoma arkuszami z politereftalanu etylenowego, których powierzchnie pokryto środkiem rozdzielającym (środkiem ułatwiającym oddzielenie arkuszy). Arkusz poddaje się prasowaniu w prasie hydraulicznej w temperaturze 80°C i pod ciśnieniem 4 MPa do uzyskania grubości arkusza 2,5 mm. Płyty prasy chłodzi się następnie za pomocą przepływającej przez nie wody, arkusz wyjmuję się z prasy i usuwa zeń arkusze z politereftalanu etylenowego.

Zestawienie arkusza doprowadza się do końca umieszczając arkusz między dwoma płaskimi kawałkami drewna na 2 dni w temperaturze 20°C. Następnie w ciągu 1 dnia arkusz ogrzewa się w temperaturze 80°C, a potem w ciągu 1 godziny w temperaturze 180°C. Wytrzymałość na zginanie arkusza wynosi 130 MPa, a moduł sprężystości przy zginaniu 37 GPa. Po jednodniowym moczeniu arkusza w wodzie wytrzymałość na zginanie wynosi 102 MPa, a moduł sprężystości przy zginaniu 29 GPa.

Porowatość całkowita arkusza wynosi 3,6% (przy pomiarze metodą zanurzenia w rtęci - bierze się pod uwagę całkowitą objętość produktu wraz z porami oraz przy pomiarze metodą piknometrii helowej - objętość produktu z wykluczeniem porów).

Przykłady II-VIII. W siedmiu oddzielnych procesach kompozycje zawierające wypełniacz, rozpuszczalny w wodzie organiczny materiał polimeryczny, środek sieciujący wodę, miesza się w mieszalniku z mieszadłem łopatkowym, po czym nadaje się im kształt arkuszy na walcierce dwuwalcowej. Arkusze prasuje się i ogrzewa, pozostawia w temperaturze 20°C i wreszcie ogrzewa, stosując tok postępowania z przykładu I.

W tabeli 1 podano składniki i skład w częściach objętościowych dla kompozycji w postaci arkuszy, a także zawartość środka sieciującego w % objętościowych w przeliczeniu na objętość organicznego materiału polimerycznego.

W tabeli 2 przedstawiono wpływ, jaki na właściwości produktów wytworzonych w kompozycji ma zmiana zawartości środka sieciującego (w % objętościowych w przeliczeniu na objętość organicznego materiału polimerycznego).

Tabela 1

	Przykład						
	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Wypełniacz ¹	125	125	125	125	125	125	125
Organiczny materiał polimeryczny ²	26	26	26	26	26	26	16
Środek sieciujący ³	6,48	8,33	10,2	12,0	13,9	15,7	20
Woda	30,1	28,0	26,9	29,7	35,6	42,2	41,7
Zawartość środka sieciującego (% objętościowe w przeliczeniu na objętość materiału polimerycznego)	24,9	32,0	39,2	46,2	53,5	60,4	125

1. 96 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 53 μm (BIS grade HPF5), 23 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 3 μm (BIS grade M500) i 6 części dwutlenku tytanu o cząstkach poniżej 1 μm (BTP Tioxide grade R-CR2).

2. (Przykłady II-VII): 22 części Gohsenol GH17S (jak w przykładzie I) i 4 części Polyviol V03/140, zhydrolizowanego polioctanu winylu, stopień zhydrolizowania 86-89%, stopień polimeryzacji 300 (Wacker Chemie HMGH); (Przykład VIII): 16 części Gohsenol GH23, zhydrolizowany polioctan winylu, stopień zhydrolizowania 88%, stopień polimeryzacji 2600.

3. Hydroksychlorek glinu jak w przykładzie I, w postaci 25% roztworu w wodzie (objętościowo).

Tabela 2

		Przykład						
		II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	suchy	116	125	129	125	111	112	13
	mokry ⁴	31	69	86	100	69	66	—
Moduł sprężystości przy zginaniu (GPa)	suchy	35	37	36	36	29	31	17
	mokry ⁴	13	25	27	29	19	21	—

4. Po moczeniu w wodzie w ciągu 1 dnia.

Przykłady IX-XIV. W sześciu oddzielnych procesach kompozycje zawierające wypełniacz, rozpuszczalny w wodzie organiczny materiał polimeryczny, środek sieciujący i wodę, miesza się w mieszalniku z mieszadłem łopatkowym, po czym nadaje się im kształt arkuszy na walcach dwuwalcowej. Arkusze prasuje się i ogrzewa, pozostawia w temperaturze 20°C i wreszcie ogrzewa. Stosuje się tok postępowania z przykładu I, z tym wyjątkiem, że końcowe ogrzewanie prowadzi się w temperaturze 210°C w ciągu 1 godziny.

W tabeli 3 przedstawiono składniki i skład kompozycji w częściach objętościowych, a także łączną zawartość organicznego materiału polimerycznego i środka sieciującego w % objętościowych w przeliczeniu na objętość kompozycji.

W tabeli 4 przedstawiono wpływ, jaki na właściwości produktów wytworzonych z kompozycji ma zmiana zawartości organicznego materiału polimerycznego i środka sieciującego w kompozycjach.

Tabela 3

		Przykład					
		IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Wypełniacz ¹		125	125	125	125	125	125
Organiczny materiał polimeryczny ²		6,5	13	19,5	26	39	58,5
Środek sieciujący ³		1,16	2,33	3,49	4,66	6,98	10,47
Woda		23,2	25,7	28,9	30,2	37,5	48,2
Organiczny materiał polimeryczny i środek sieciujący (% objętościowe)		4,9	9,2	13,0	16,5	22,1	28,5

1. Mieszanina mielonego piasku i dwutlenku tytanu jak w przykładach II-VIII.

2. Zhydrolizowany winylu. Mieszanina Gohsenol GH17S i Polyviol V03/140 w stosunku 5,5 : 1 (części objętościowe), jak w przykładach II-VII.

3. Dwuchromian amonowy.

Tabela 4

		Przykład					
		IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	suchy	16	26	54	75	92	109
	mokry ⁴	10	17	53	87	91	98
	mokry ⁵	12	17	36	80	85	106
Moduł sprężystości przy zginaniu (GPa)	suchy	17	23	31	30	26	25
	mokry ⁴	13	17	25	29	26	25
	mokry ⁵	13	16	24	27	23	23

4. Po moczeniu w wodzie w ciągu 1 dnia.

5. Po moczeniu w wodzie w ciągu 7 dni.

Przykłady XV-XIX. W pięciu osobnych procesach powtarza się tok postępowania z przykładów IX-XIV, z tym wyjątkiem, że jako środek sieciujący stosuje się hydroksychlorek glinu (25% roztwór w wodzie - objętościowo), a ostatni etap ogrzewania prowadzi się w ciągu 1 godziny w temperaturze 180°C.

W tabeli 5 przedstawiono składniki i skład kompozycji w częściach objętościowych, a także zawartość organicznego materiału polimerycznego i środka sieciującego (łącznie) w % objętościowych w przeliczeniu na objętość kompozycji.

W tabeli 6 przedstawiono wpływ, jaki na właściwości produktów wytworzonych z kompozycji ma zmiana zawartości organicznego materiału polimerycznego i środka sieciującego w kompozycjach.

Tabela 5

	Przykład				
	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
Wypełniacz	125	125	125	125	125
Organiczny materiał polimeryczny	13	19,5	26	39	58,5
Środek sieciujący	5	7,5	10	15	22,5
Woda	22,6	24,8	26,1	31,4	38,3
Organiczny materiał polimeryczny i środek sieciujący (% objętościowe)	10,9	15,3	19,2	25,7	33,2

Tabela 6

		Przykład				
		XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	suchy	80	101	137	113	98
	mokry ¹	37	80	102	88	65
	mokry ²	23	29	38	29	13
Moduł sprężystości przy zginaniu (GPa)	suchy	34	33	37	27	25
	mokry ¹	20	26	29	23	16
	mokry ²	13	9	9	4	1

1. Po moczeniu w wodzie w ciągu 1 dnia.

2. Po moczeniu w wodzie w ciągu 7 dni.

Przykład XX. Kompozycję z przykładu XVII miesza się w mieszalniku z mieszadłem łopatkowym, nadaje jej postać arkusza w walcierce dwuwalcowej, prasuje i ogrzewa w temperaturze 80°C, pozostawia w temperaturze 20°C i suszy w temperaturze 80°C, stosując tok postępowania z przykładu I. Arkusz tniesz się na 13 taśm i 8 taśm ogrzewa się w ciągu 0,5 godziny w temperaturze 150-210°C, a 5 taśm ogrzewa się w ciągu 3 godzin w temperaturze 150-190°C.

Na figurze 1 i fig. 2 rysunku przedstawiono zmiany wartości wytrzymałości na zginanie i modułu sprężystości przy zginaniu w zależności od temperatury, w której ogrzewanie prowadzono w ciągu 0,5 godziny.

Na figurze 3 i fig. 4 rysunku przedstawiono zmiany wartości wytrzymałości na zginanie i modułu sprężystości przy zginaniu w zależności od temperatury, w której ogrzewanie prowadzono w ciągu 3 godzin. Na fig. 1-4 krzyżykami zaznaczono wyniki prób dla produktów suchych, zaś kółkami wyniki prób dla produktów po moczeniu w wodzie w ciągu 1 dnia.

Przykłady XXI-XXV. W pięciu oddzielnych procesach powtarza się tok postępowania z przykładu I, z użyciem kompozycji zawierających 22 części Gohsenol GH17S i 4 części Polyviol V03/40 jako organiczny materiał polimeryczny, hydroksychlorek glinu jako środek sieciujący (użyty w postaci 25% roztworu w wodzie - objętościowo) i 6 części dwutlenku tytanu o cząstkach poniżej 1 μm (jak w przykładach II-VIII) jako część wypełniacza. Kompozycje zawierały także 119 części mielonego piasku, przy czym średnia średnica cząstek piasku była inna w każdym przykładzie.

W tabeli 7 przedstawiono składniki i skład kompozycji (w częściach objętościowych) oraz średnie średnice cząstek mielonego piasku zawartego w kompozycjach (μm).*

W tabeli 8 przedstawiono wpływ, jaki na właściwości produktów wytworzonych z kompozycji ma zmiana średniej średnicy cząstek mielonego piasku.

Tabela 7

	Przykład				
	XXI	XXII	XXIII	XXIV	XXV
Wypełniacz	125	125	125	125	125
Średnia średnica cząstek zmielonego piasku (μm)	3	11	17	28	53
Organiczny materiał polimeryczny	26	26	26	26	26
Środek sieciujący	10	10	10	10	10
Woda	41,9	35,6	36,6	35,9	35,9

Tabela 8

		Przykład				
		XXI	XXII	XXIII	XXIV	XXV
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	suchy	115	145	122	115	115
	mokry ¹	29	53	84	63	73
Moduł sprężysto- ści przy zginaniu (GPa)	suchy	28	29	30	32	31
	mokry ¹	8	16	19	20	22

1. Po moczeniu w wodzie w ciągu 1 dnia.

Przykłady XXVI-XXXI. Tok postępowania z przykładu I powtarza się w 6 osobnych procesach, z użyciem kompozycji zawierających 22 części Gohsenol GH17S i 4 części Polyviol V03/40 jako organiczny materiał polimeryczny (z wyjątkiem przykładu XXXI), 10 części hydroksychlorku glinu jako środek sieciujący (przykład XXXI - 3,63 części) w postaci 25% wodnego roztworu (objętościowo) oraz różne objętości różnych wypełniaczy.

W tabeli 9 przedstawiono składniki i skład kompozycji w częściach objętościowych.

W tabeli 10 przedstawiono właściwości produktów otrzymanych z użytych kompozycji.

Tabela 9

	Przykład					
	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI
Wypełniacz	125 ¹	125 ²	125 ³	125 ⁴	154,7 ⁵	186,4 ⁶
Organiczny materiał polimeryczny	26	26	26	26	26	9,5 ⁷
Środek sieciujący	10	10	10	10	10	3,63
Woda	19,6	19,4	20,1	19,9	26,6	38,7

1. 96 części piasku o średniej średnicy cząstek 145 μm i 23 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 3 μm , 6 części dwutlenku tytanu o cząstkach o średniej średnicy poniżej 1 μm .

2. 96 części piasku o średniej średnicy cząstek 222 μm , 23 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 3 μm , 6 części dwutlenku tytanu o średnicy cząstek poniżej 1 μm .

3. 96 części piasku o średniej średnicy cząstek 255 μm , 23 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 3 μm , 6 części dwutlenku tytanu o średnicy cząstek poniżej 1 μm .

4. 96 części piasku o średniej średnicy cząstek 275 μm , 23 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 3 μm , 6 części dwutlenku tytanu o średnicy cząstek poniżej 1 μm .

5. 96 części piasku o średniej średnicy cząstek 53 μm (piasek mielony), 23 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 3 μm , 6 części dwutlenku tytanu o średnicy cząstek poniżej 1 μm oraz 29,7 szklanych cząstek o średnicy 600 μm dodanych podczas walcowania kompozycji na walcach dwuwalcowej.

6. 96 części piasku o średniej średnicy cząstek 145 μm . 23 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 11 μm , 6 części dwutlenku tytanu o średnicy cząstek poniżej 1 μm .

7. 8 części Gohsenol GH17S i 1,5 części Polyviol V03/40.

Walcowanie w walcierce dwuwalcowej prowadzi się na zimno. Po wyjściu arkusza z walcarki dwuwalcowej wgniata się weń 61,4 części kulek szklanych o średniej średnicy $1750\mu\text{m}$ i arkusz prasuje się na grubość 8 mm.

Tabela 10

		Przykład					
		XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	suchy	78	59	65	68	84	29
	mokry ⁸	51	15	44	33	59	—
Moduł sprężystości przy zginaniu (GPa)	suchy	28	25	24	27	38	23
	mokry ⁸	21	11	19	16	27	—

8. Po moczeniu w wodzie w ciągu 1 dnia.

Przykłady XXII-XXXVIII. Powtarza się tok postępowania z przykładu I w siedmiu oddzielnych procesach, stosując kompozycje, których składniki i skład w częściach objętościowych podano w tabeli 11. W tabeli 12 podano właściwości produktów wytworzonych z tych kompozycji i wpływ, jaki na te właściwości ma zmiana rodzaju wypełniacza.

Tabela 11

Przykład							
	XXXII	XXXIII	XXXIV	XXXV	XXXVI	XXXVII ¹²	XXXVIII ¹²
Wypełniacz	128 ¹	125 ²	128 ³	125 ⁴	128 ⁵	128 ⁶	128 ⁷
Organiczny materiał polimeryczny	22 ⁸	22 ⁸	22 ⁸	26 ⁹	26 ⁹	26 ⁹	26 ⁹
Środek sieciujący	10 ¹⁰	10 ¹⁰	10 ¹⁰	10 ¹⁰	10 ¹⁰	4,66 ¹¹	4,66 ¹¹
Woda	26,6	26,1	25,4	27,8	28,3	29,1	39,6
Rezorcyna	4	4	4	0	0	0	0

1. Mielony piasek jak w przykładzie I.
2. 96 części tlenku glinowego w postaci gryszy 150 o średniej średnicy cząstek $88\mu\text{m}$, 23 części tlenku glinowego w postaci gryszy 3F o średniej średnicy cząstek $12\mu\text{m}$, 6 części dwutlenku tytanu o średniej średnicy cząstek poniżej $1\mu\text{m}$.
3. 96 części węgla krzemowego w postaci gryszy 150, 32 części węgla krzemowego w postaci gryszy 3F.
4. 96 części węgla wapniowego o średniej średnicy cząstek $60\mu\text{m}$, 23 części węgla wapniowego o średniej średnicy cząstek $5\mu\text{m}$, 6 części dwutlenku tytanu o średnicach cząstek poniżej $1\mu\text{m}$.
5. 128 części polichlorku winylu o średniej średnicy cząstek $180\mu\text{m}$.
6. 128 części sproszkowanego żelaza o średniej średnicy cząstek $150\mu\text{m}$.
7. 128 części mikrokulek krzemionkowych o średniej średnicy $60\mu\text{m}$ (Grade 200/7, Fillite /Runcorn/ Ltd.).
8. Gohsenol GH17S jak w przykładzie I.
9. 22 części Gohsenol GH17S i 4 części Polyviol V03/140 jak w przykładach II-VII.
10. Hydroksychlorek glinu (w postaci 25% roztworu w wodzie - objętościowo).
11. Dwuchromian amonowy.
12. Końcowe ogrzewanie w temperaturze 210°C , a nie 180°C jak w przykładzie I.

Tabela 12

		Przykład						
		XXXII	XXXIII	XXXIV	XXXV	XXXVI	XXXVII	XXXVIII
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	suchy	130	113	136	71	51	46	39
	mokry ¹³	102	60	59	3	25	19	38
Moduł sprężystości przy zginaniu (GPa)	suchy	37	48	62	32	2,3	21	7
	mokry ¹³	29	24	18	0,1	1,9	7	6

13. Po moczeniu w wodzie w ciągu 1 dnia.

Przykłady XXXIX-XLV. Powtarza się tok postępowania z przykładu I w 7 oddzielnych procesach z użyciem kompozycji zawierających 96 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek $53\mu\text{m}$, 23 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek $3\mu\text{m}$ i 6 części dwutlenku tytanu o średnicy cząstek poniżej $1\mu\text{m}$ jako wypełniacz, 22 części Gohsenol GH17S i 4 części Polyviol V03/140 (jak w przykładach II-VII) jako rozpuszczalny w wodzie organiczny materiał polimeryczny oraz różne środki sieciujące.

W tabeli 13 podano rodzaj dodatków i skład kompozycji w częściach objętościowych, a w tabeli 14 właściwości produktów wytworzonych z użytych kompozycji oraz wpływ na te właściwości zmiany rodzaju środka sieciującego.

Tabela 13

	Przykład						
	XXXIX	LX ⁸	XLI ⁹	XLII ⁹	XLIII	XLIV ⁹	XLV ⁸
Wypełniacz	125	125	125	125	125	125	125
Organiczny materiał polimeryczny	26	26	26	26	26	26	26
Środek sieciujący	10,0 ¹	4,66 ²	5,34 ³	5,19 ⁴	6,44 ⁵	7,69 ⁶	6,67 ⁷
Woda	26,1	30,2	29,5	30,7	31,4	30,3	27,5

1. Hydroksychlorek glinu (w postaci 25% roztworu wodnego - objętościowo).

2. Dwuchromian amonowy $\text{NH}_4/\text{Cr}_2\text{O}_7$.

3. Hydroksyazotan chromu $\text{Cr}/\text{OH}_2/\text{NO}_3$ (w postaci roztworu wodnego).

4. Hydroksychlorek cyrkonu $\text{Zr}/\text{OH}/\text{Cl}_2$ (w postaci roztworu wodnego).

5. Hydroksyocetan cyrkonu $\text{Zr}/\text{OH}/\text{AC}_2$ (w postaci roztworu wodnego).

6. Azotan glinu $\text{Al}/\text{NO}_3/3$.

7. Hydroksyazotan glinu $\text{Al}_2/\text{OH}/5\text{NO}_3$.

8. Ogrzewanie końcowe w temperaturze 210°C .

9. Ogrzewanie końcowe w temperaturze 150°C .

Zawartości objętościowe środków sieciujących podano w przeliczeniu na związki bezwodne. Produkty z przykładów XXXIX, XL i XLV wykazywały przewodność elektryczną wynoszącą odpowiednio $6,8 \times 10^{-14}$, $1,8 \times 10^{-14}$ oraz $2,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ w temperaturze 26°C , co wskazuje na fakt, że produkty te są dobrymi izolatorami prądu elektrycznego.

Tabela 14

		Przykład						
		XXXIX	XL	XLI	XLII	XLIII	XLIV	XLV
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	suchy	137	75	55	112	107	12	111
	mokry ¹⁰	102	87	23	30	10	0,4	—
	mokry ¹¹	38	80	9	12	—	—	96
Moduł sprężystości przy zginaniu (GPa)	suchy	37	30	29	32	30	11	37
	mokry ¹⁰	29	29	10	4	0,4	0,3	34
	mokry ¹¹	9	27	4	0,4	—	—	31

10. Po moczeniu w wodzie w ciągu 1 dnia.

11. Po moczeniu w wodzie w ciągu 7 dni.

Przykłady XLVI-XLIX. W 4 oddzielnych procesach kompozycje miesza się w mieszalniku z mieszadłem łopatkowym w kształcie litery Z, wyposażonym w spust wyladowczy do wytłaczarki (Baker Perkins ME 08), próżnioszczelną komorę połączoną z chłodnicą zwrotną i płaszcz, przez który przepływa olej grzewczy. W każdym z procesów kompozycje miesza się i ogrzewa do uzyskania ciasta, osiągnięcia przez parę wodną nad ciastem ciśnienia 1 atmosfery i wystąpienia zjawiska zawracania oroszenia. W ten sposób usuwa się z ciastem pęcherzyki powietrza. Kompozycje wytłacza się następnie przez dyszę wytłaczarki, otrzymując pręty o średnicy 13 mm. Pręty prasuje się na gorąco w arkusze, suszy i ogrzewa w temperaturze 180°C w ciągu 1 godziny, otrzymując produkt arkuszowy. Mierzy się wytrzymałość na zginanie i moduły sprężystości przy

zginaniu arkuszy. W przypadku każdego przykładu część pręta chłodzi się i mierzy się moduł sprężystości przy zginaniu prętów z ciasta.

W tabeli 15 przedstawiono składniki kompozycji i ich skład w częściach objętościowych, a w tabeli 16 właściwości produktów wytworzonych z kompozycji.

Tabela 15

	Przykład			
	XLVI	XLVII	XLVIII	XLIX
Wypełniacz ¹	1000	1000	1000	1000
Organiczny materiał polimeryczny	208 ²	132 ³	132 ³	44 ³
Środek sieciujący ⁴	80	80	80	80
Woda	356	356	356	356
Rezorcyna	0	0	32	32
Zhydrolizowany polioctan winylu ⁵	0	44	44	132

1. 768 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 53 μm , 184 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 3 μm i 48 części dwutlenku tytanu o średnicy cząstek poniżej 1 μm .

2. 176 części Gohsenol GH17S i 32 części Polyviol V03/140 jak w przykładach II-VII.

3. Gohsenol GH17S.

4. Hydroksychlorek glinu (w postaci 25% roztworu wodnego - objętościowo).

5. Gohsenol NH18S (stopień zhydrolizowania 99%, stopień polimeryzacji 1800).

Tabela 16

		Przykład			
		XLVI	XLVII	XLVIII	XLIX
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	suchy	110	80	74	41
	mokry ⁶	108	22	28	10
Moduł sprężystości przy zginaniu (GPa)	suchy	32	29	30	20
	mokry ⁶	28	8	8	2
Moduł sprężystości przy zginaniu ciasta (MPa)		10	25	62	90

6. Po moczeniu w wodzie w ciągu 1 dnia.

Jak widać, zastosowanie zhydrolizowanego w 99% polioctanu winylu jako środka sieciującego, który jest rozpuszczalny w gorącej wodzie, a żeluje się w wodzie zimnej, a także zastosowanie rezorcyny, sprzyja wytworzeniu sztywnego ciasta o wysokiej wartości modułu sprężystości przy zginaniu.

Przykłady L-LIV. W pięciu oddzielnych procesach powtarza się tok postępowania z przykładu I, z tym wyjątkiem, że stosuje się wypełniacz z przykładów II-VIII, jako organiczny materiał polimeryczny stosuje się Gohsenol C500 (zhydrolizowany polioctan winylu, stopień zhydrolizowania 96%, stopień polimeryzacji 1700), zamiast wodnego roztworu hydroksychloru glinu stosuje się dwuchromian amonowy, a końcowe wygrzewanie prowadzi się w temperaturze 210°C.

W tabeli 17 przedstawiono składniki i skład kompozycji w częściach objętościowych, a w tabeli 18 właściwości produktów wytworzonych z użytych kompozycji.

Przykłady LV-LVII. W 4 oddzielnych procesach kompozycje miesza się w mieszalniku z mieszadłem łopatkowym w kształcie litery Z, stosując tok postępowania z przykładów XLVI-XLIX.

Tabela 17

	Przykład				
	L	LI	LII	LIII	LIV
Wypełniacz	125	125	125	125	125
Organiczny materiał polimeryczny	26	26	26	26	26
Środek sieciujący	0,93	1,86	3,26	4,66	6,06
Woda	41,7	39,9	38,9	39,2	38,6
Zawartość środka sieciującego w przeliczeniu na objętość organicznego materiału polimerycznego (% objętościowe)	3,58	7,15	12,5	17,9	23,3

Tabela 18

		Przykład				
		L	LI	LII	LIII	LIV
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	suchy	52	50	74	70	64
	mokry ¹	15	40	88	92	72
	mokry ²	9	18	80	74	50
Moduł sprężystości przy zginaniu (GPa)	suchy	21	22	30	29	31
	mokry ¹	4	14	27	25	27
	mokry ²	3	7	25	26	25

1. Po moczeniu w wodzie w ciągu 1 dnia..

2. Po moczeniu w wodzie w ciągu 7 dni.

W przykładach LV i LVI prowadzi się zawracanie orosienia, wytłaczanie, prasowanie i ogrzewanie, stosując tok postępowania z przykładów XLVI i XLIX. W przykładzie LVII prowadzi się zawracanie orosienia, wytłaczanie, prasowanie i ogrzewanie stosując tok postępowania z przykładów XLVI-XLIX z tym wyjątkiem, że ciasto przed wytłoczeniem pozostawia się w wytłaczarce do ochłodzenia do temperatury 60°C. W przykładzie LVIII ciasto usuwa się z mieszalnika po ochłodzeniu do temperatury 20°C i prasuje je na arkusz, suszy i ogrzewa w temperaturze 180°C w ciągu 1 godziny.

W tabeli 19 przedstawiono składniki i skład kompozycji w częściach objętościowych, a w tabeli 20 właściwości produktów wytworzonych z tych kompozycji.

Tabela 19

	Przykład			
	LV	LVI	LVII	LVIII
Wypełniacz ¹	1000	1000	1000	1000
Organiczny materiał polimeryczny	208 ²	208 ²	132 ³	132 ³
Środek sieciujący ⁴	80	80	80	80
Woda	290	356	552	859
Rezorcyne	0	0	32	32
Zhydrolizowany polioctan winylu ⁵	0	0	44	44

1. Mielony piasek i dwutlenek tytanu jak w przykładach XLVI-XLIX.

2. 176 części Gohsenol GH17S i 32 części Polyviol V03/140 jak w przykładach II-VII.

3. Gohsenol GH17S.

4. Hydroksychlorek glinu (25% roztwór wodny - objętościowo).

5. Gohsenol NH18S jak w przykładach XLVII-XLIX.

		Przykład			
		LV	LVI	LVII	LVIII
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	suchy	144	110	72	31
	mokry ⁶	130	108	27	8
	mokry ⁷	—	29	16	6
Moduł sprężystości przy zginaniu (GPa)	suchy	43	32	26	12
	mokry ⁶	40	28	11	2
	mokry ⁷	—	8	4	1

6. Po moczeniu w wodzie w ciągu 1 dnia.

7. Po moczeniu w wodzie w ciągu 7 dni.

Przykład LIX. 22 części zhydrolizowanego polioctanu winylu (Gohsenol NL05, stopień zhydrolizowania 99%, stopień polimeryzacji 500) miesza się z 250 częściami zimnej wody i całość ogrzewa do temperatury 90°C stale mieszając. Do roztworu dodaje się 4 części rezorcyny, roztwór złożony z 30 części wody i 10 części hydroksychlorku glinu (jak w przykładzie I), 96 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 53 μm (HPF5), 23 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 3 μm i 6 części dwutlenku tytanu o średnicy cząstek poniżej 1 μm (R-CR2). Mieszanie i ogrzewanie kontynuuje się do chwili uzyskania kompozycji w postaci lepkiej cieczy zawierającej 42,5% objętościowych wody.

Ciecz tę wylewa się do płaskodennego naczynia i pozostawia do ochłodzenia. Otrzymuje się stwardniałą kompozycję, którą wyjmuje się z naczynia, suszy powoli, tnie na taśmy i utwardza, stosując ogrzewanie w temperaturze 180°C w ciągu 1 godziny. Wytrzymałość na zginanie suchego produktu wynosi 27,5 MPa, a moduł sprężystości przy zginaniu 6,4 GPa. Ciekłą kompozycję można na gorąco nanosić na powierzchnie przez malowanie pędzlem lub maczanie.

Przykład LX. W celu zademonstrowania zdolności kompozycji według wynalazku do ulegania kształtowaniu, 6 oddzielnych próbek kompozycji z przykładu I, mających postać krążków o grubości 3,45 mm i średnicy 12 mm, zamyka się w kopertach z folii poliestrowej. Każdy z krążków prasuje się między płytami prasy. Płyty zamykają się z prędkością 1 mm/minutę, aż do przyłożenia siły 500 N. Płyty prasy i próbki ogrzewa się do temperatury odpowiednio 20, 40, 60, 70, 80 i 100°C. Po zwolnieniu nacisku bada się krążki, mierząc ich średnice. Stopień wzrostu średnicy krążka, o ile występuje, świadczy o zdolności kompozycji do ulegania kształtowaniu w danej temperaturze. Zaobserwowany wzrost wynosi odpowiednio 0 mm, 3,5 mm, 5 mm, 6 mm i 9 mm, co świadczy o wzroście tej zdolności wraz ze wzrostem temperatury.

Przykłady LXI-LXII. W obu przykładach stosuje się kompozycje zawierające 75 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 53 μm (HPF5) i 25 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 3 μm (M500) jako wypełniacz, 13,7 części butyraldehydu i 3,1 części glioksalu (w postaci 40% wodnego roztworu - wagowo) jako środek sieciujący, 0,3 części HCl (w postaci 33% roztworu wodnego - objętościowo), 19 części Gohsenol GH17S (zhydrolizowanego polioctanu winylu) jako organiczny materiał polimeryczny oraz ogółem 37,2 części wody.

W przykładzie LXI wypełniacz powleka się uprzednio 0,8 części γ -glicydyksypropylotrójmetoksylanu jako środkiem sprzęgającym, a w przykładzie LXII nie stosuje się powlekania.

Obie kompozycje sporządza się następująco. 31,3 części wody, roztwór HCl i 0,52 części roztworu glioksalu miesza się ze sobą, po czym powstałą mieszaninę miesza się intensywnie z wypełniaczem, pozwalając by reakcja zachodziła w ciągu 20 minut. Po domieszananiu organicznego materiału polimerycznego dodaje się butyraldehyd i resztę glioksalu. Powstałą kruszącą się masę walcuje się na walcach dwuwalcowej o walcach chłodzonych wodą, między dwoma arkuszami z politereftalanu etylenowego, powierzchnie których pokryto środkiem rozdzielającym. Arkusze prasuje się w prasie hydraulicznej w temperaturze 60°C w ciągu 16 godzin. Płyty prasy chłodzi się następnie przepuszczając przez nie zimną wodę, a po wyjęciu arkuszy z prasy oddziela się je od arkuszy poliestrowych. Zestalenie arkuszy doprowadza się do końca umieszczając je między 2 płaskimi płytami drewnianymi i pozostawiając w temperaturze 20°C w ciągu 2 dni, a następnie ogrzewając w temperaturze 80°C w ciągu 1 dnia, wyjmując i susząc na powietrzu w temperaturze 80°C, w ciągu 7 dni.

Tabela 21

		Przykład	
		LXI	LXII
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	suchy	89	59
	mokry ¹	64	13
	mokry ²	26	10
Moduł sprężystości przy zginaniu (GPa)	suchy	30	19
	mokry ¹	20	3
	mokry ²	10	2

1. Po moczeniu w wodzie w ciągu 1 dnia.

2. Po moczeniu w wodzie w ciągu 7 dni.

Przykłady LXIII-XLIV. W procesie z przykładu LXIII kompozycji z przykładu XVII nadaje się kształt arkusza o grubości 17 mm, który suszy się i ogrzewa jak w przykładzie I. W procesie z przykładu LXIV z kompozycji z przykładu XVII formuje się 3 arkusze o grubości 2 mm i arkusze te przekłada się matą z włókna nylonowego (K 190 Fothergill and Harvey Limited, 1270 dteksów). Powstały kompozyt prasuje się na grubość około 5 mm, a potem suszy i ogrzewa jak w przykładzie I. Produkt zawiera 7,9% objętościowego nylonu. Właściwości produktów podano w tabeli 22.

Tabela 22

	Przykład	
	LXIII	LXIV
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	137	101
Moduł sprężystości przy zginaniu (GPa)	37	34
Energia przy pęknięciu [kJ/m ²]	0,27	14,6
Energia przy udarze [kJ/m ²]	2,9	21,7

Przykład LXV. W celu zademonstrowania wpływu wody na produkt reakcji organicznego materiału polimerycznego i dodatku nadającego nierozpuszczalność, 64,5 części Gohsenol GH17S miesza się z 700 częściami zimnej wody, po czym mieszaninę miesza się i ogrzewa do rozpuszczenia polimeru. Po dodaniu 29,3 części hydroksychloru glinu rozpuszczonego w 87,9 części wody mieszaninę umieszcza się na 6 dni w piecu z wentylacją w temperaturze 80°C. W tym czasie pęcherzyki powietrza obecne w roztworze przemieszczają się ku powierzchni i pewna ilość wody odparowuje. Stężony, wolny od powietrza roztwór umieszcza się w płaskodennym naczyniu i suszy w temperaturze 20°C w ciągu 2 tygodni w komorze zawierającej środek odwadniający. Otrzymuje się odporny na obciążenie dynamiczne i elastyczny arkusz, który kroi się na taśmy. Taśmy suszy się w temperaturze 80°C. Niektóre taśmy utwardza się ogrzewając je w temperaturze 150°C w ciągu 1 godziny lub w temperaturze 180°C w ciągu 1 godziny. Taśmy waży się i poddaje działaniu atmosfery o wilgotności względnej 100% w ciągu 4 dni, a potem zanurza je w wodzie. W tabeli 23 podano procentowy wzrost wagi tych taśm związany z absorpcją wody.

Tabela 23

Zabieg na próbce	Procentowy wzrost wagi w prze- liczeniu na stan suchy	
	Utwardzanie w 150°C	Utwardzanie w 180°C
4 dni w atmosferze o wilgot- ności względnej 100%	27,4	18,2
1 dzień moczenia w wodzie	80,8	32,9
2 dni moczenia w wodzie	83,2	32,9
13 dni moczenia w wodzie	88,8	33,0

Przykłady LXVI-LXVII. Kompozycję z przykładu LV wytłacza się, otrzymując pręt o średnicy 13 mm. Część pręta prasuje się na gorąco na arkusz o grubości 2,5 mm, który suszy się i ogrzewa w ciągu 1 godziny w temperaturze 180°C (jak w przykładzie LXVI). W przykładzie LXVII ten tok postępowania powtarza się, lecz z tym wyjątkiem, że przed prasowaniem pręta pozostawia się go w temperaturze pokojowej w ciągu 60 dni. Właściwości produktów podano w tabeli 24.

Tabela 24

		Przykład	
		LXVI	LXII
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	suchy	136	131
	mokry ¹	86	93
Moduł sprężystości przy zginaniu (GPa)	suchy	41	39
	mokry ¹	24	28

1. Po zanurzeniu w wodzie na 1 dzień.

Przykład LXVIII. W 12 oddzielnych doświadczeniach kompozycje zawierające 63 części wypełniacza, 7 części organicznego materiału polimerycznego i 30 części wody miesza się w mieszalniku z mieszadłem łopatkowym, kształtuje w arkusz na walcach dwuwalcowej i wytłacza w reometrze kapilarnym opisanego poprzednio typu. Określa się wpływ zmian prędkości ścinania na naprężanie ścinające. Wyniki doświadczenia przedstawia tabela 25.

Tabela 25

Doświadczenie	Wypełniacz	Organiczny materiał polimeryczny	Zmiana prędkości ścinania (s ⁻¹)	Zmiana naprężenia ścinającego (kN × cm ⁻²)	% zmiany naprężenia ścinającego
1	2	3	4	5	6
Al	SiO ₂ ⁵	zhydrolizowany poli-octan winylu 88%, Gohsenol GH17S	0,247-2,47	0,0053-0,0129	+ 143
B ¹	SiO ₂ ⁵	zhydrolizowany poli-octan winylu 50%, Polyviol W45/450	nie daje się wytłaczać w reometrze		
C ¹	SiO ₂ ⁵	zhydrolizowany poli-octan winylu 80%, Gohsenol KH17S	0,247-2,47	0,00193-0,00553	+ 187
D ²	SiO ₂ ⁵	zhydrolizowany poli-octan winylu 96%, Gohsenol C500	0,247-2,47	0,00376-0,00587	+ 56
E ³	SiO ₂ ⁶	zhydrolizowany poli-octan winylu 99%, Gohsenol NH18S	0,247-2,47	0,0337-0,0376	+ 12
F ¹	SiC ⁷	Gohsenol GH17S	0,247-2,47	0,00343-0,00905	+ 164
G ¹	Al ₂ O ₃ ⁷	Gohsenol GH17S	0,247-2,47	0,00553-0,0136	+ 146
H ¹	Al ₂ O ₃ ⁷	polikwas akrylowy Versicol S11	0,247-2,47	0,0053-0,0106	+ 100
I ¹	SiO ₂ ⁵	polikwas akrylowy Vericol S11 88%	nie daje się wytłaczać w reometrze		
J ¹	SiO ₂ ⁵	poliakryloamid Cyanamer P250	0,123-1,23	0,0337-0,0289	— 14
K ¹	SiO ₂ ⁵	hydroksypropylometylo-celuloza HPM 5000P	0,123-1,23	0,0414-0,0414	0
L ⁴	SiO ₂ ⁵	politlenek etylenu Polyox WSR N750	0,123-1,23	0,0809-0,0578	— 29

1. Wytłaczanie w temperaturze 20°C.
2. Wytłaczanie w temperaturze 55°C.
3. Walcowanie w temperaturze 85°C, wytłaczanie w temperaturze 80°C.
4. Wytłaczanie w temperaturze 80°C.
5. Mielony piasek o średniej średnicy cząstek 53 μm (BIS HPF5), przesiany dla usunięcia cząstek większych niż 100 μm .
6. 47,25 części mielonego piasku jak powyżej i 15,75 części piasku o średnicy cząstek 3 μm (BIS M500).
7. 42 części o średniej średnicy 88 μm , przesianych dla usunięcia cząstek powyżej 100 μm oraz 21 części cząstek o średniej średnicy 4,5 μm .

Kompozycje z doświadczeń A, C, D i F-H spełniają warunki próby z reometrem kapilarnym, zaś kompozycje z doświadczeń B, E i I-L nie spełniają tych warunków. Wyniki doświadczeń wykazują znaczenie doboru rodzaju organicznego materiału polimerycznego, a także znaczenie doboru stopnia zhydrolizowania, gdy materiałem tym jest zhydrolizowany polioctan winylu.

Przykłady LXIX-LXXIV. W 6 oddzielnych procesach kompozycje wypełniacza miesza się z organicznym materiałem polimerycznym i wodą w mieszalniku z mieszadłem łopatkowym, po czym na walcach dwuwalcowej formuje się arkusz w temperaturze 60°C i pozostawia się go w temperaturze 20°C w ciągu 1 dnia i w temperaturze 80°C w ciągu 5 dni. W tabeli 26 przedstawiono skład objętościowy kompozycji, a w tabeli 27 właściwości produktów wytworzonych z kompozycji.

Tabela 26

	Przykład					
	LXIX ¹	LXX ¹	LXXI ^{1,6}	LXXII ¹	LXXIII ^{6,7,8}	LXXIV ¹
Wypełniacz	125	125	125	125	136	125
Organiczny materiał polimeryczny	26 ²	26 ³	26 ⁴	26 ⁵	22 ⁸	26 ^{8,9}
Środek sieciujący	0	0	0	0	0	0
Woda	29,4	32,7	60,0	33,1	44	29

1. 96 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 53 μm (BIS HPF5), 23 części mielonego piasku o średniej średnicy cząstek 3 μm (BIS M500) i 6 części dwutlenku tytanu o średnicy cząstek poniżej 1 μm (R-CR2).

2. Gohsenol GH17S.

3. Polyacrylamide Cyanamer P-250.

4. Hydroksypropylometyloceluloza Celacol HPM 5000P.

5. Politenek etylenu Polyox WWR N750.

6. Walcowane na walcach w temperaturze 20°C.

7. 102 części tlenku glinowego o średniej średnicy cząstek 88 μm i 34 części o średniej średnicy cząstek 12 μm .

8. Polikwas akrylowy (Versicol S11).

Tabela 27

		Przykład					
		LXIX	LXX	LXXI	LXXII	LXXIII	LXXIV
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	suchy	102	64	13	1	89	60
Moduł sprężystości przy zginaniu (GPa)	suchy	28	32	3	1	77	39

Jak widać, produkty wytworzone z kompozycji zawierających takie kombinacje wypełniacza i organicznego materiału polimerycznego, które spełniają warunki próby z reometrem kapilarnym, mają lepsze właściwości od produktów z kompozycji zawierających kombinacje nie wypełniające tych warunków. Dla zademonstrowania tej wyższości do kompozycji nie dodano środka sieciującego.

Przykłady LXXV-LXXVII. Wpływ rozkładu rozmiarów porów na właściwości produktów wytworzonych z kompozycji według wynalazku prowadzi się w trzech oddzielnych procesach.

Proces z przykładu LXXV realizuje się jak w przykładzie LV, proces z przykładu LXXVI jak w przykładzie LV, lecz z tym wyjątkiem, że powietrze wprowadza się do kompozycji podczas mieszania, a proces z przykładu LXXVII jak w przykładzie XVII, z tym wyjątkiem, że w temperaturze 80°C ciśnienie wynosi tylko 1 MPa i w tej właśnie temperaturze ciśnienie obniża się. Właściwości produktów i rozkład rozmiarów porów przedstawiono w tabeli 28.

Tabela 28

	Przykład		
	LXXV	LXXVI	LXXVII
Objętość porów powyżej 15 μm (% objętościowy)	0,9	2,4	8,5
Objętość porów powyżej 50 μm (% objętościowy)	0,6	2,2	3,8
Objętość porów powyżej 100 μm (% objętościowy)	0,2	1,3	2,6
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	144	139	96
Moduł sprężystości przy zginaniu (GPa)	43	40	25

Przykłady LXXVIII. Powtarza się tok postępowania z przykładu LXXIII z użyciem kompozycji zawierającej 102 części tlenku glinowego o średniej średnicy cząstek 88 μm , 34 części tlenku glinowego o średniej średnicy cząstek 12 μm , 26 części polikwasu akrylowego, 4,66 części dwuchromianu amonowego i 33,1 części wody. Kombinacje polikwasu akrylowego i tlenku glinowego jako kombinacje organicznego materiału polimerycznego i wypełniacza spełnia warunki próby z reometrem kapilarnym (patrz doświadczenie H w tabeli 25). Wytrzymałość na zginanie produktu wytworzonego z użytej kompozycji wynosi 54 MPa, a moduł sprężystości przy zginaniu 44 GPa.

Przykład LXXIX. Powtarza się tok postępowania z przykładu XXXV, z tym wyjątkiem, że zamiast hydroksychlorku glinu stosuje się 4,66 części dwuchromianu amonowego. Wytrzymałość na zginanie produktu wytworzonego z takiej kompozycji po moczeniu w wodzie w ciągu 1 dnia wynosi 57 MPa, zaś moduł sprężystości przy zginaniu 32 GPa (produkt suchy) lub 30 KPa (po moczeniu w wodzie w ciągu 1 dnia).

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja do formowania o konsystencji ciasta, podatna na kształtowanie metodami formowania tworzyw sztucznych i gumy, zawierająca jednorodną mieszaninę: (a) co najmniej jednego wypełniacza nierozpuszczalnego w wodzie i zasadniczo nie reagującego z wodą, (b) co najmniej jednego rozpuszczalnego w wodzie organicznego materiału polimerycznego i (c) wody oraz środek sieciujący, **znamienna tym**, że zawiera środek sieciujący zdolny do reagowania z materiałem polimerycznym i nadawania temu materiałowi nierozpuszczalności w wodzie w ilości 5-100% objętościowych w przeliczeniu na objętość organicznego materiału polimerycznego, przy czym zawartość składników (a), (b) i (c) w kompozycji wynosi w przeliczeniu na objętość kompozycji odpowiednio 40-90%, 2-25% i nie więcej niż 30%.

2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 5-20% objętościowych wody.

3. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 60-90% objętościowych wypełniacza.

4. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 7-20% objętościowych organicznego materiału polimerycznego.

5. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako środek sieciujący zawiera środek wybrany spośród hydroksychlorku glinu i dwuchromianu amonowego oraz hydroksyazotan glinu.

6. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera dodatek zdolny do powodowania sprzęgania między organicznym materiałem polimerycznym i powierzchnią wypełniacza.

7. Kompozycja według zastrz. 6, **znamienna tym**, że środek sieciujący jest taki sam jak dodatek zdolny do powodowania sprzęgania między organicznym materiałem polimerycznym i wypełniaczem.

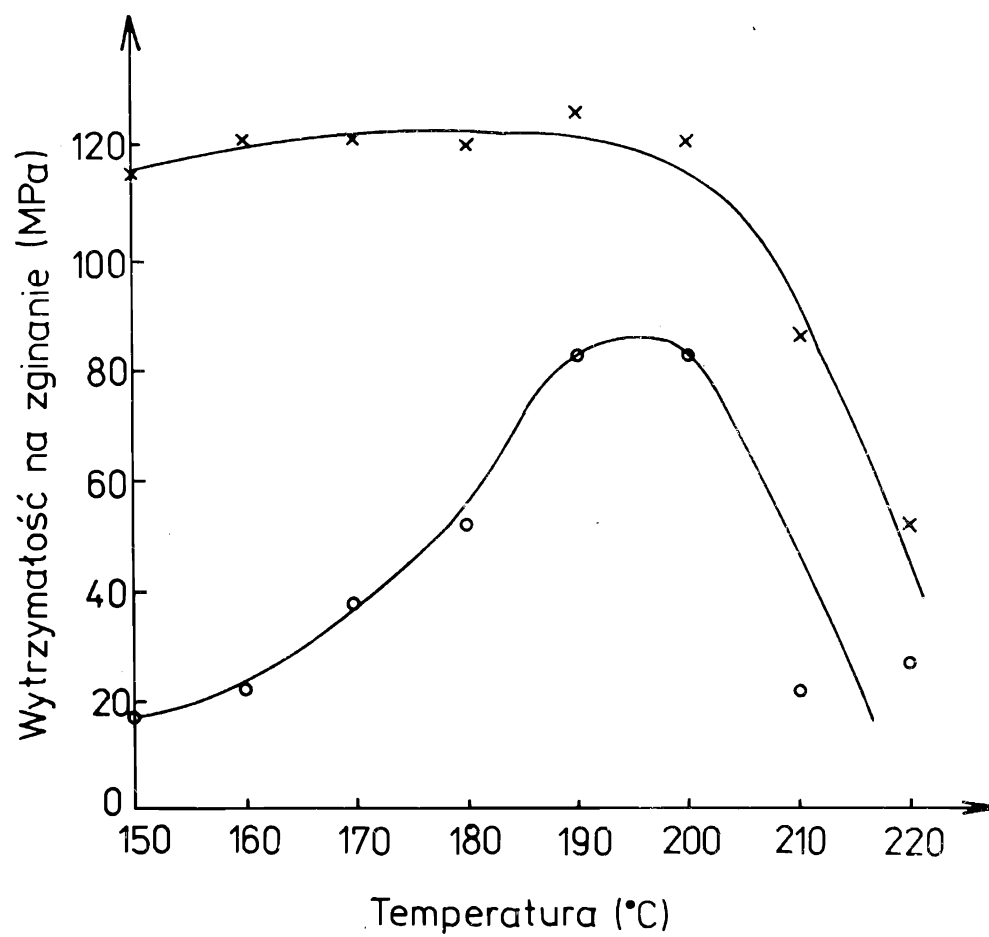


Fig. 1

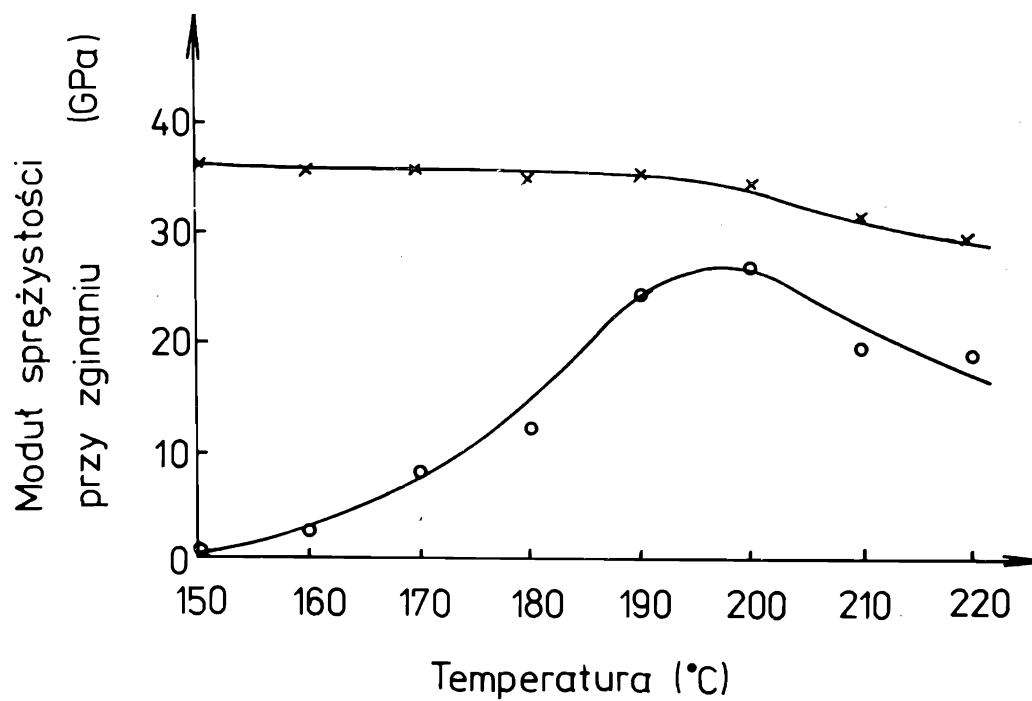


Fig. 2

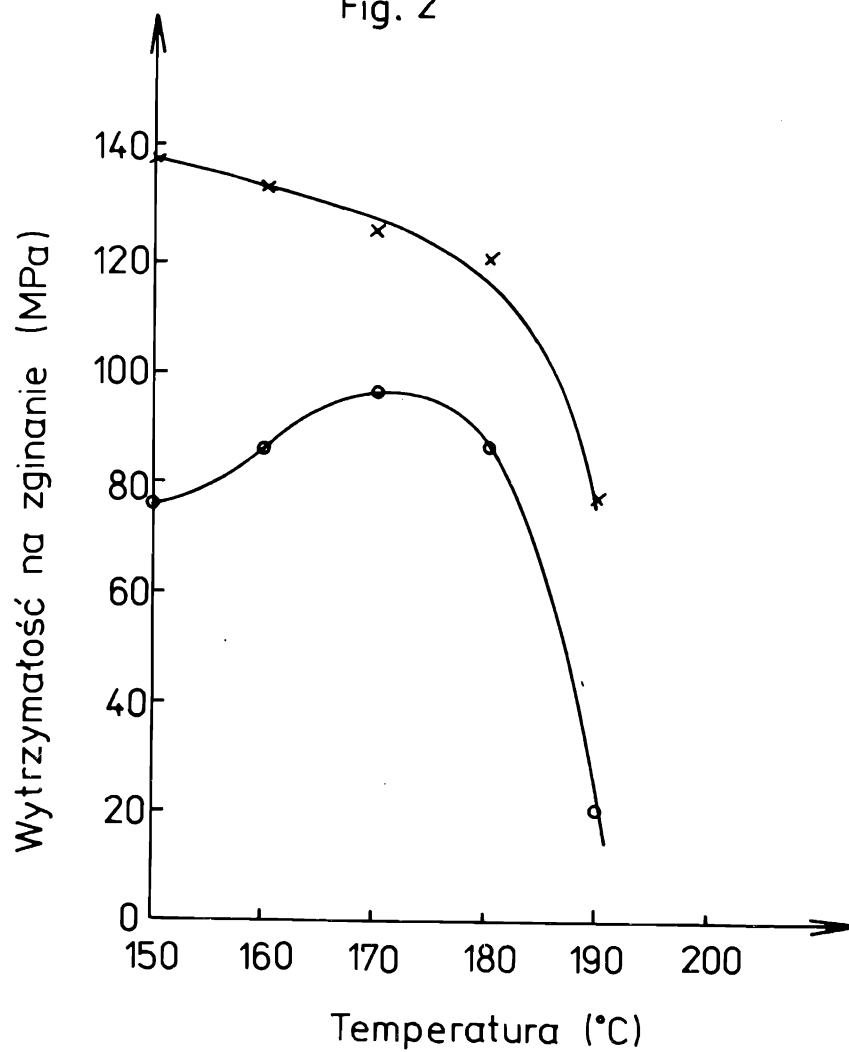


Fig. 3

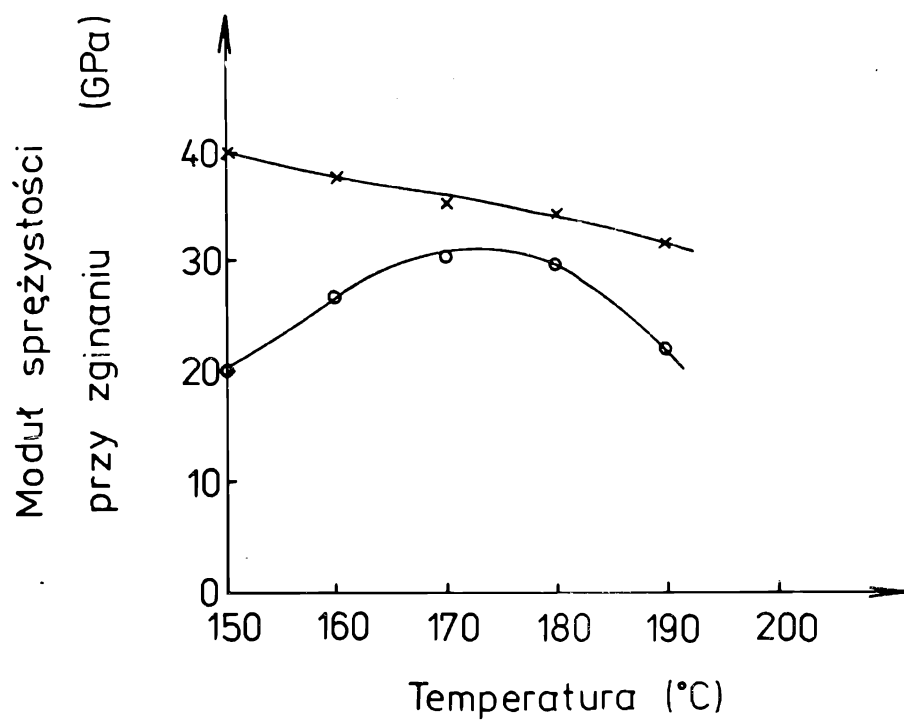


Fig. 4