



REPUBLIKA SLOVENIJA

Urad RS za varstvo industrijske lastnine

(10) SI 9200321 A

(12)

PATENT

(21) Številka prijave: 9200321

(22) Datum prijave: 13.11.1992

(51) MPK⁵: C08L 25/10 , C08K 3/34,
C08F 36/06, C08F 212/08,
C08L 67/06

(45) Datum objave: 30.06.1993

(30) Prednost: 15.11.1991 GB 9124305;
15.11.1991 GB 9124309;
15.11.1991 GB 9124307

(72) Izumitelj: ASHTON DAVID PIERS, Darwen, BB3 1QB, GB;
MOORMAN GERALDINE ANNE, Darwen, BB3 1QB, GB;
ROTHON ROGER NORMAN, Runcorn, Cheshire WA7 4QF, GB

(73) Nosilec: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC
Imperial Chemical House, Millbank, London, SW1P 3JF, GB

(74) Zastopnik: PATENTNA PISARNA D.O.O., Čopova 14, p.p. 322, 61000 Ljubljana, SI

(54) POLNJENI STRDLJIVI SESTAVKI ZA PRIPRAVO TERMIČNO PROŽNIH IZDELKOV

(57) Močno polnjene, strdljive sestavke, ki vsebujejo strdljivo tekočino, npr. metil metakrilat; 20 do 80 mas. % fino porazdeljenega anorganskega polnila z definirano velikostjo delcev, npr. silicijevega dioksida; nefunkcionaliziran polimer, ki vsebuje sestavino z nizko Tg, ki je topna v strdljivi tekočini, npr. nefunkcional-

ziran vinil aromatsko/konjugiran dienski blok kopolimer; in druge sestavine, ki dispergirajo polnilo v strdljivi tekočini in pripoje polnilo na matrico, lahko uporabimo za izdelavo strjenih kompozitov, ki kažejo izboljšano odpornost proti napetosti, ki povzroča termično cikliranje.

SI 9200321 A

Imperial Chemical Industries PLC

POLNJENI STRDLJIVI SESTAVKI ZA PRIPRAVO TERMIČNO PROŽNIH IZDELKOV

Ta izum se nanaša na uporabo določenih polimernih materialov kot sredstev za izboljšanje termostabilnosti stiskanih izdelkov, na močno polnjene, strdljive sestavke, ki vsebujejo taka sredstva, primerne za stiskanje oblikovanih izdelkov, in na iz njih stisnjene izdelke.

Kompozite močno polnjenih polimernih sestavkov uporabljajo zaradi njihovega privlačnega videza in lastnosti velike trpežnosti vse bolj kot konstrukcijske materiale, zlasti za pomivalna korita, kuhinjske površine in sanitarno blago. V britanskem patentu številka 1 493 393 so bili opisani tekoči, strdljivi sestavki, ki vsebujejo velike volumne fino porazdeljenih polnil, primerni za oblikovanje takih izdelkov. V tem opisu so opisani tekoči, strdljivi sestavki, pri katerih so veliki volumni polnila z določeno velikostjo delcev dispergirani v strdljivem materialu ob uporabi polimernih dispergentov. Uporaba polimernih dispergentov omogoča, da dobijo sestavke, ki vsebujejo velike volumne fino porazdeljenih polnil, npr. 50 vol.%, ki imajo nenavadno nizko viskoznost, ki omogoča, da s sestavki zlahka rokujejo, npr. s črpanjem. Po drugi strani omogoča ta nizka viskoznost, da sestavke prodajajo kot tekoče disperzije, ki se jih da zlahka transportirati do izdelovalcev, ki lahko stiskajo izdelke v poceni nizkotlačnih stiskalnicah. Čeprav bo prišlo pri skladiščenju neizogibno do nekaj sedimentacije, vzdržuje polimerni dispergent delce polnila v stanju obstojne deflokulacije tako, da lahko vsedlino zlahka ponovno dispergirajo z blagim stresanjem, da nastane disperzija, v kateri so delci polnila v bistvu enakomerno dispergirani in bodo taki tudi ostali med tem, ko sestavek pretvarjajo iz tekoče disperzije v popolnoma strjeni kompozit. Prisotnost polimernega dispergenta

in njegove funkcije vzdrževanja delcev v stanju stabilne deflokulacije ne le, da omogoča, da dobijo nizko viskozne, redisperzibilne disperzije, temveč zagotavlja tudi, da se ohrani kompatibilnost sestavin med strjevanjem sestavka tako, da dobijo strjen produkt brez razpok in hib.

Možno pa je izdelati tudi stiskane izdelke, ki imajo viskoznost, ki je previsoka, da bi bili praktično uporabni kot za transport primerni, nizko viskozni, redisperzibilni sestavki. Vendar pa so ti sestavki uporabni tam, kjer izvedejo operacijo izdelovanja na istem mestu, na katerem pripravijo sestavek, in kjer skladiščenje in redispergiranje ni problem. Tudi ti sestavki morajo vsebovati polnila, ki se v strdljivem sestavku pravilno dispergirajo, da se izognejo problemom flokulacije in razpokanja pri polimerizaciji.

Čeprav te sestavke na široko uporabljajo pri zgoraj opisanih aplikacijah, majhen del stiskanih izdelkov pri uporabi prežgodaj odpove, če so izpostavljeni termičnim ciklom, kakršne pretrpi pomivalno korito, ki je izpostavljeno zapored zelo vroči in mrzli vodi. Identificirali so določene polimerne materiale, ki lahko, če so vdelani v strdljiv sestavek, prepoje stiskani izdelek, oblikovan iz strdljivega sestavka, z izboljšano performanco glede na toleranco za poškodbo pri testu termičnega šoka in pogosto glede na test termičnega šoka, ki sta oba opisana v nadaljevanju.

Nekateri od polimernih materialov so bili že opisani v patentu Zedinjenega kraljestva štev. 1132261 kot sestavine v strdljivih sestavkih, ki se uporabljajo za izboljšanje udarne trdnosti stiskanih izdelkov, kot zgornjih plošč za igralne mize in prodajalne pulte. Vendar tam ni opisano, da bi take polimerne materiale uporabljali kot sredstva za izboljšanje termične prožnosti stiskanih izdelkov.

V skladu s prvim vidikom pričujočega izuma gre za močno polnjen, strdljiv sestavek, ki obsega:

- (A) adicijsko polimerizibilno organsko tekočino, ki tvori pri strjevanju trden polimer;
- (B) 20 do 80 vol.% fino porazdeljenega anorganskega polnila v obliki delcev, ki ima povprečno masno velikost delcev manj kot $50\ \mu\text{m}$, vendar nima dejanske površine po BET (BET = Brunauer-Emmet-Tellerjeva metoda za določanje dejanske površine) več kot $30\ \text{m}^2.\text{cm}^{-3}$;
- (C) nefunkcionaliziran polimeren material, ki je topen v organski tekočini, vendar

je ob času, ko je sestavek strjen, fazno ločen, in ki vsebuje najmanj en segment polimernega materiala z nizko Tg (temperatura steklastega prehoda), v danem primeru v bistvu brez nenasičenja, ki ima Tg manj kot 0°C in prednostno manj kot -25°C;

- (D) sestavino, ki je sposobna združevanja z delci anorganskega polnila in zasidranja na njih in ki zagotavlja dovolj velik steričen sloj, topen v sestavini A, s čimer se delci polnila dispergirajo v organski tekočini; in
- (E) sestavino, ki bo zagotovila kemijsko vezavo med polnilom in polimerno matrico, nastalo s strjevanjem polimerizibilne tekočine.

Sestavine C, D in E so lahko posebni dodatni materiali, od katerih vsak zagotavlja posamezne določene funkcije. Alternativno lahko zagotavlja en sam material več kot eno funkcijo, npr. ena sama sestavina lahko zagotavlja dispergirni učinek in lahko vsebuje polimerni del z nizko Tg.

Prednostne polimerizibilne organske tekočine (A) imajo viskoznost pod 1 Pa.s, bolj prednostno pod 0,1 Pa.s, izmerjeno pri sobni temperaturi ob uporabi Brookfieldovega viskozimetra. Posebno prednostne polimerizibilne organske tekočine imajo viskoznost do 0,05 Pa.s. Zlasti je polimerizibilna organska tekočina taka, ki se strdi ob tvorbi polimera, ki ima temperaturo steklastega prehoda najmanj 60°C, prednostno najmanj 80°C in bolj prednostno najmanj 100°C.

Prednostne polimerizibilne organske tekočine obsegajo vsaj en monoolefinsko nenasičen monomer, ki ga lahko izberemo izmed katerih koli monoolefinsko nenasičenih monomerov, znanih v stroki.

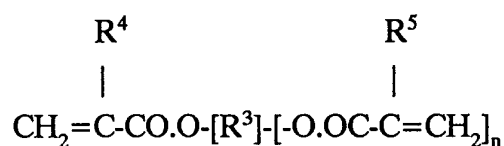
Primerne monoolefinsko nenasičene monomere lahko izberemo izmed monomerov akrilne vrste, kot akrilne, metakrilne in kloroakrilne kisline (t.j. $\text{CH}_2=\text{CHClCO.OH}$), akrilamida in metakrilamida, akrilonitrila in metakrilonitrila, alkoksialkil akrilamidov in metakrilamidov, npr. butoksimetil akrilamida in metoksimetil metakrilamida, hidroksialkil akrilamidov in metakrilamidov, npr. N-metilol akrilamida in metakrilamida, kovinskih akrilatov in metakrilatov in estrov akrilne, metakrilne in kloroakrilne kisline z alkoholi in fenoli; vinil aromatskih spojin, npr. stirena in njegovih substituiranih derivatov, kot njegovih halogeniranih derivatov in vinil toluena; vinil estrov, npr. vinil acetata, in vinil pirolidona.

V prednostni polimerizibilni organski tekočini je najmanj en monoolefinsko

nenasičeni monomer ester akrilne ali metakrilne kisline s formulo $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CO}.\text{OR}^2$, kjer je R H ali metil, zlasti metil, in je R^2 v danem primeru substituiran hidrokarbil (npr. v danem primeru s halo ali hidroksi substituirani hidrokarbil) in je zlasti C_{1-8} alkilna, C_{6-10} cikloalkilna ali C_{6-10} arilna skupina. Specifični primeri takih monomerov vključujejo nesubstituirane estre akrilne in metakrilne kisline, kot metil metakrilat, etil metakrilat, izopropil metakrilat, izobutil metakrilat, cikloheksil metakrilat, izobornil metakrilat, benzil metakrilat, fenil metakrilat in izobornil akrilat in substituirane estre akrilne in metakrilne kisline, kot hidroksietil metakrilat in hidroksipropil metakrilat. Zlasti je monoolefinsko nenasičeni monomer, ki je vključen v polimerizibilno organsko tekočino, C_{1-8} alkil ester metakrilne kisline. Metil metakrilat je zlasti prednostni monomer.

Polimerizibilna organska tekočina lahko obsega zmes monoolefinsko nenasičenih monomerov, npr. zmes monoolefinsko nenasičenih monomerov, ki so zgoraj navedeni kot prednostni.

Prednostne polimerizibilne organske tekočine lahko obsegajo tudi vsaj en poliolefinsko nenasičen monomer tako, da je polimer, ki se tvori pri strjevanju polimerizibilne organske tekočine, zamrežen polimer. Primerne poliolefinsko nenasičene monomere lahko izberemo med tistimi, ki so v stroki znani. Prednostni poliolefinsko nenasičeni monomeri so poli(met)akrilatni estri organskega poliola in akrilne ali metakrilne kisline s formulo:



v kateri je

R^3 ostanek organskega poliola, ki je obsegal vsaj dve hidroksilni skupini v molekuli, vezani na različna atoma ogljika, in ki je brez hidroksila;

R^4 in R^5 sta vsak neodvisno vodik ali metil in

n je celo število z vrednostjo najmanj 1, prednostno z vrednostjo od 1 do 3.

Primerni tovrstni poli(met)akrilati vključujejo med drugim mono-, di-, tri- in tetraalkilen glikol di(met)akrilate, kot 1,3-butilen glikol dimetakrilat, 1,3-butilenglikol

diakrilat, etilen glikol diakrilat, etilen glikol dimetakrilat, trieten glikol diakrilat, trieten glikol dimetakrilat in tetraeten glikol dimetakrilat, in trialkilolalkan tri(met)akrilat, kot trimetilolpropan trimetakrilat in trimetilolpropan triakrilat. Druge primerne poli(met)akrilate lahko izberemo izmed polialkilen glikol di(met)akrilatov, kot poletilen glikol dimetakrilata, bisfenol di(met)akrilatov, kot bisfenol A dimetakrilata, in di(met)akrilatov, alkoksiliranih bisfenolov, kot dimetakrilata etoksiliranega in/ali propoksiliranega derivata bisfenola A. Poli(met)akrilatni monomer je lahko tudi akrilirana ali metakrilirana epoksi smola, npr. produkt, dobljen s presnovo metakrilne kisline z epoksi smolo, ki je reakcijski produkt bisfenola, kot bisfenola A, in halohidrina, kot epiklorohidrina. Po želji lahko uporabimo zmesi poli(met)akrilatnih monomerov.

Zlasti je poli(met)akrilatni monomer mono-, di-, tri- ali tetra- alkilen glikol di(met)akrilat ali trialkilolalkan tri(met)akrilat, zlasti prvi. Posebno prednosten poli(met)akrilat je etilen glikol dimetakrilat.

Polimerizibilna organska tekočina bo običajno obsegala (masno) od 0,2 do 20, npr. od 0,5 do 20 %, bolj običajno od 0,5 do 15 %, npr. od 1,0 do 15 mas.% in prednostno od 0,5 do 10 %, npr. od 1,0 do 10 % vsaj enega poliolefinsko nenasičenega monomera in običajno od 99,8 do 80 %, npr. 99,5 do 80 %, bolj običajno od 99,5 do 85 %, npr. 99 do 85 % in prednostno od 99,5 do 90 %, npr. od 99 do 90 mas.% vsaj enega olefinsko nenasičenega monomera.

Vendar pa lahko določene poliolefinsko nenasičene monomere uporabimo v večjih koncentracijah, npr. polialkilen glikol di(met)akrilate in di(met)akrilate alkoksiliranih derivatov bisfenola. Polimerizibilna organska tekočina, ki obsega take monomere, jih lahko obsega do 70 mas.%, npr. do 50 mas.%.

Primerna anorganska polnila (B) lahko vključujejo amfoterna, bazična in kremenična polnila in so lahko naravnega ali sintetičnega porekla. Če je anorgansko polnilo amfoterno, je lahko npr. oksid take vrste. Primerna taka anorganska polnila vključujejo okside in hidrokside aluminija, vključno hidratirani aluminijev oksid. Če je anorgansko polnilo bazično, je lahko npr. oksid, hidroksid, karbonat ali bazičen karbonat. Primerna tovrstna anorganska polnila vključujejo med drugim okside, hidrokside, karbonate in bazične karbonate zemeljsko alkalijskih kovin in cinka. Primerna kremenična polnila vključujejo med drugim v bistvu čisto kremenico, npr. pesek, kremen, kristobalit in oborjeno ali taljeno kremenico ali kovinske silikate ali

alumosilikate. Nadaljnja uporabna anorganska polnila lahko izberemo izmed kovinskih aluminatov, fosfatov, sulfatov, sulfidov in karbidov. Prednostna so kremenčna polnila, zlasti polnila iz silicijevega dioksida.

Če naj uporabimo v sestavku take vrste, kot je opisan v britanskem patentu 1 493 393, anorgansko polnilo, ki zagotavlja stabilno deflokulirano redisperzibilno disperzijo, naj bo anorgansko polnilo tako, v katerem je maksimalna velikost katerega koli prisotnega delca $100\ \mu\text{m}$ in ima najmanj 95 % števila delcev velikost $10\ \mu\text{m}$ ali manj, in kjer imajo delci dejansko površino od $30\ \text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$ do $1\ \text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$ (približno od $10\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ do $0,4\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), prednostno od $20\ \text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$ do $2\ \text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$ (približno od $8,5\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ do $0,8\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), določeno z metodo po B.E.T. z absorpcijo dušika.

Prednostno ima več kot 99 % števila delcev velikost $10\ \mu\text{m}$ ali manj in na splošno je tem boljše, čim bližje je delež števila takih delcev 100 %; npr. delež 99,999 % števila z velikostjo $10\ \mu\text{m}$ ali manj da zelo zadovoljive rezultate. Istočasno je prednostno, da je maksimalna velikost katerih koli prisotnih delcev $75\ \mu\text{m}$ ali celo bolj prednostno, da je maksimalna velikost $50\ \mu\text{m}$. Delci anorganskega polnila, ki ga uporabljamo v izumu, imajo lahko katero koli, za polnilo primerno obliko, lahko so npr. v obliki kroglic, vlaken ali luske.

V sestavkih, za katere so zahteve manjše, npr. tam, kjer naj bi sestavek izdelali in strdili v istem predelovalnem obratu ("v hiši") in kjer ni potrebno zagotoviti disperzije, ki bi se dala zlahka prečrpavati iz bobnov in ki bi jo lahko po skladiščenju redispersgirali, ni potrebno, da bi bila velikost delcev tako kritična. Za take sestavke je lahko dejanska površina delcev po BET manj kot $1\ \text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$ in npr. masna povprečna velikost delcev $50\ \mu\text{m}$ ali več. Dejanska površina delcev po BET naj bo manj kot $30\ \text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$.

Strdljivi sestavki vsebujejo od 20 do 80 vol.% fino porazdeljenega anorganskega polnila v obliki delcev. Prednostno je koncentracija anorganskega polnila od 30 do 75 vol.% in bolj prednostno od 40 do 70 vol.% celotnega volumna strdljivega sestavka.

Kjer je anorgansko polnilo z zahtevano velikostjo delcev že na razpolago, lahko delce anorganskega polnila dispergiramo v strdljivih sestavkih ob uporabi tehnik, ki so v stroki znane. Za dispergiranje anorganskega polnila lahko uporabimo postopke za mešanje, kot mletje na valjčniku ali mešanje ob visokem strigu. Anorgansko polnilo lahko npr. zmešamo s polimerizibilno organsko tekočino ali delom le-te, da nastane

zmes polnila in tekočine, v katero dodamo ob mešanju kopolimerni dispergent, npr. kot raztopino v sestavini polimerizibilne organske tekočine. Nadaljnja primerna tehnika obsega mešanje anorganskega polnila v sestavini polimerizibilne organske tekočine in nato mešanje nastale zmesi s preostalimi sestavinami strdljivega sestavka. Alternativno lahko proizvedemo fino porazdeljene delce z mletjem grobih delcev direktno v prisotnosti strdljivega sestavka ali v tekoči sestavini le-tega. Drobljenje grobega materiala, da nastanejo delci z manjšo velikostjo, lahko izvedemo zlahka ob uporabi običajnih krogelnih mlinov, mešalnih krogelnih mlinov ali vibracijskih mlinov.

Kadar disperzije ni treba omejiti na stabilno deflokulirano redisperzibilno disperzijo, to je, kadar lahko dopustimo določen nivo neredisperzibilnosti, lahko anorgansko polnilo, ki ga uporabljamo za pripravo strdljivih sestavkov, obsega tudi bolj grob polnilni material, npr. polnilni material, katerega delci imajo povprečno velikost prek njihove največje dimenzije najmanj $100\ \mu\text{m}$, npr. več kot $200\ \mu\text{m}$ in tipično v območju od 100 do $500\ \mu\text{m}$, npr. 200 ali $300\ \mu\text{m}$. Taki sestavki so uporabni, kadar je treba izdelati površino, bogato z večjimi delci polnila, ali kadar se zahteva poseben estetski učinek, kot simuliran granitni efekt.

Nefunkcionalizirani polimerni material (C), topen v organski tekočini (A), ki vsebuje vsaj en segment polimernega materiala z nizko Tg, ki ima Tg manj kot 0°C , lahko sestoji v celoti iz takega materiala polimernega materiala z nizko Tg. Alternativno in prednostno lahko vsebuje nefunkcionalizirani polimerni material segmente takega materiala, npr. kot v blok kopolimeru.

Izraz "nefunkcionalizirani", ki ga uporabljamo v tej prijavi, uporabljamo v smislu, da polimerna sestavina ne vsebuje, zlasti ne kot viseče skupine, delov, ki bi jih lahko uporabili kot sredstva za vezanje glede na anorgansko polnilo, prisotno v strdljivem sestavku. Primeri takih delov, ki so odsotni v nefunkcionalizirani polimerni sestavini, so skupine silana, karboksilne kisline, anhidrida karboksilne kisline, hidroksilne, estrske, imidne, amidne, aminske, epoksi skupine in skupine kislinskega klorida. Vendar pa so lahko prisotne nitrilne in druge take skupine.

Izraz "v bistvu brez nenasičenja", kot ga uporabljamo v tukajšnji prijavi, uporabljamo v smislu, da so bili prej omenjeni blok polimeri hidrogenirani do take mere, da je bilo prvotno prisotno nenasičenje zmanjšano do takega nivoja, pri katerem je njihova občutljivost za oksidacijo minimalna. To dosežemo v skladu z US Re 27145 tako, da

zmanjšamo nenasičenost konjugiranega dienskega polimernega bloka na manj kot 10% prvotnega nenasičenja. Prednostno je nivo nenasičenja na nesignifikantnem nivoju.

Prednostno je, da ima vsaj en segment polimernega materiala z nizko Tg molsko maso M_n najmanj 5000 (M_n = numerično povprečje molskih mas).

Primerni nefunkcionalizirani multi-blok polimeri, ki jih uporabljamo kot sestavino C, vključujejo vinil aromatske/konjugirane dienske blok kopolimere in njihove selektivno hidrogenirane variante. Polimerizirani konjugirani dienski ogljikovodični blok naj ima prednostno povprečno molsko maso (M_n) najmanj 20 000, medtem ko naj ima polimerizirani monoalkenil aromatski ogljikovodični blok prednostno povprečno molsko maso najmanj 2000 in ne več kot 115 000. Masni odstotek monoalkenilnega aromatskega bloka v blok kopolimeru je prednostno manj kot 35 %, če se zahteva, da polimerni dispergent, izveden iz teh blok kopolimerov, podeli optimalno odpornost proti termičnemu in mehanskemu šoku.

Drugi nefunkcionalizirani polimeri, primerni za uporabo kot sestavina C, vključujejo akrilonitril/konjugirane dienske blok kopolimere in njihove selektivno hidrogenirane variante. Kopolimer naj prednostno vsebuje od 20 do 50 % akrilonitrila (na masni osnovi) in zlasti od 25 do 45 % akrilonitrila. Primerno ima lahko kopolimer Mooneyevo viskoznost pri 100°C od 50 do 100 in prednostno od 55 do 90.

Nefunkcionalizirana polimerna sestavina C naj bo topna v polimerizibilni organski tekočini, vendar naj se med strjevanjem sestavka fazno loči tako, da tvori ločeno fazo, ki je prisotna v strjenem izdelku. Sestavina C je lahko prisotna v obliki fino dispergiranih delcev, ki imajo maksimalno velikost v območju od 0,01 μm do 5 μm , vendar so lahko prisotni tudi v obliki kokontinuirne faze materiala z nepravilno obliko z najmanjšo dimenzijo, večjo kot 5 μm .

Če želimo doseči signifikantno izboljšanje v testu tolerance za poškodbo, je potrebno, da obsega po procesu strjevanja strjeni sestavek najmanj en segment polimernega materiala z nizko Tg v nezamreženem stanju, s čimer obdrži svojo nizko Tg. Na splošno se da opaziti prisotnost sestavine z nizko Tg v strjenem stisnjencu z uporabo testiranja z dinamično mehansko termično analizo (DMTA), da lahko preverimo, da se sestavina z nizko Tg med procesom strjevanja ni toliko spremenila, da bi izgubila svojo mehkost in prožnost.

V drugem vidiku pričujočega izuma gre za uporabo nefunkcionaliziranega polimernega materiala kot sredstva za izboljšanje termične prožnosti stiskanega izdelka, izdelanega iz močno polnjenega strdljivega sestavka, ki obsega:

- (A) adicijsko polimerizibilno organsko tekočino, ki tvori pri strjevanju trden polimer;
- (B) 20 do 80 vol.% fino porazdeljenega anorganskega polnila v obliki delcev, ki ima povprečno masno velikost delcev manj kot $50\ \mu\text{m}$, vendar nima dejanske površine po BET več kot $30\ \text{m}^2.\text{cm}^{-3}$;
- (C) nefunkcionaliziran polimeren material, ki je topen v organski tekočini, vendar je fazno ločen ob času, ko je sestavek strjen, in ki vsebuje najmanj en segment polimernega materiala z nizko T_g , v danem primeru v bistvu brez nenasičenja, ki ima T_g manj kot 0°C in prednostno manj kot -25°C ;
- (D) sestavino, ki je sposobna združevanja z delci anorganskega polnila in zasidranja na njih in ki zagotavlja dovolj velik steričen sloj, topen v sestavini A, s čimer se delci polnila dispergirajo v organski tekočini; in
- (E) sestavino, ki bo zagotovila kemijsko vezavo med polnilom in polimerno matrico, nastalo s strjevanjem polimerizibilne tekočine.

Sestavina D obsega amfipatičen material v tem smislu, da vsebujejo molekule materiala dva razločna dela, en del, ki je sposoben, da se veže na delce polnila B in se na njih zasidra, in del, ki je topen v sestavini A in ima dovolj velik steričen volumen v sestavini A, da doseže disperzijo delcev polnila v sestavini A.

Tipično koristne variante sestavine D so izčrpno opisane v britanskem patentu številka 1493393. Ta patent opisuje dispergirna sredstva, ki so amfipatične snovi, ki vsebujejo (a) vsaj eno verigasto sestavino z molsko maso najmanj 500, ki jo solvatira polimerizibilna organska tekočina (A) in ki jo solvatirajo tudi oligomerni ali polimerni produkti, ki nastanejo v teku operacije strjevanja iz polimerizibilne organske tekočine, ali ki je z njimi kompatibilna, in (b) eno ali več grupacij, ki so sposobne, da se vežejo z delci anorganskega polnila (B) in se nanje zasidrajo. Verigasto sestavino solvatirajo polimerizibilna organska tekočina ali produkti njenega strjevanja v tem smislu, da bi bila, če bi bila ta sestavina neodvisna molekula, polimerizibilna organska tekočina ali omenjeni produkti signifikantno boljša kot theta-topila zanjo; naravo theta-topila obravnava "Polymer Handbook" (ed. Brandrup and Immergut, Interscience, 1966) in "Principles of Polymer Chemistry,

Chapters 12-14 (Flory: Cornell, 1953). Preprosteje, polimerizibilno organsko tekočino lahko opišemo kot "dobro" topilo za verigasto sestavino.

Sestavina D lahko sama vsebuje sestavino, ki bo dosegla močno vez med delci polnila in matrico, to je pripojila delce polnila na matrico. Alternativno lahko vključimo, da zagotovimo to funkcijo, nadaljnjo posebno sestavino E.

Določena vrsta pripajalnega ali vezivnega sredstva, ki ga je treba uporabiti, bo odvisna od narave anorganskega polnila in polimerizibilne organske tekočine. Primerna vezivna sredstva so na splošno snovi, ki vsebujejo skupine, ki lahko tvorijo z delcem množstvo ionskih, kovalentnih ali vodikovih vezi, in tudi skupine, ki lahko reagirajo ob tvorbi vezi s polimerno matrico. Primerne skupine za vezavo na delce, ki imajo hidroksilne, kovinsko oksidne ali kremenične površine, so npr. oligomerni produkti hidrolize alkoksi silanov, klorosilanov in alkil titanatov kot tudi kompleksi trivalentnega kroma ali organske kisline. Kadar ima površine delca bazičen značaj, kot je to npr. v primeru delcev karbonatov zemeljsko alkalijevih kovin ali kovin, kot so aluminij, krom in jeklo, so primerne skupine za vezavo skupine karboksilne kisline. V primeru, da gre za delce s kislimi površinami, kot so delci kaolina, so za vezavo na delce primerne skupine aaminskih soli.

Skupine, primerne za to, da dosežejo vezavo s polimerno matrico, so tipično skupine, ki so reagirajo s polimerizibilno organsko tekočino med stopnjo polimerizacije. Tako je medpovršinsko vezivno sredstvo, ki vsebuje etilensko nenasičeno skupino, primerno za uporabo s sistemi adicijske polimerizacije, ki obsegajo vinilne, vinilidenske in podobne nenasičene monomere. Sredstvo, ki vsebuje amino, oksiransko ali karboksilno skupino, je primerno za uporabo s spojinami, ki vsebujejo epoksi skupine. Primeri za primerna medpovršinska vezivna sredstva vključujejo:

- γ -metakriloksisipropil trimetoksisilan
- γ -aminopropil trimetoksisilan
- γ -glicidiloksisipropil trimetoksisilan
- vinil trietoksisilan
- vinil triacetoksisilan
- vinil triklorosilan
- akrilne in metakrilne kisline in njihove kovinske soli
- klorid metakrilatokromove kisline
- maleimidopropionsko kislino
- sukcinimidopropionsko kislino

4-aminometilpiperidin
tetraizopropil in tetrabutil titanate.

Množine medpovršinskega vezivnega sredstva, ki jih uporabljamo, so na splošno množine, ki so običajne v stroki polimernih materialov, ojačenih z anorganskimi polnili. Primerna minimalna uporaba za večino aplikacij je 0,001 g vezivnega sredstva na m² dejanske površine delcev polnila. Po želji lahko uporabimo zmes dveh ali več medpovršinskih vezivnih sredstev opisane vrste.

Strdljivi sestavki lahko obsegajo enega ali več predhodno tvorjenih polimerov, ki so lahko v raztopini v polimerizibilni organski tekočini, npr. delno polimerizirani sirup polimerizibilne organske tekočine. Alternativno so lahko prisotni v stanju disperzije v tej tekočini. Predhodno izdelani polimeri so lahko vključeni tudi kot zagostilni pripomoček za uravnavo viskoznosti strdljivih sestavkov.

Strdljivi sestavki lahko obsegajo tudi katerega koli od dodatkov, ki se običajno uporabljajo v strdljivih sestavkih za stiskanje, kot so pigmenti, barvila, sredstva za razkalupljenje in polimerizacijski inhibitorji.

Strdljive sestavke uporabljamo koristno v izdelavi stiskanih izdelkov. Za uporabo s stiskanjem so posebno primerni tekoči strdljivi sestavki, ki imajo nizko viskoznost, ki jih lahko dobimo ob uporabi dispergentov v smislu izuma, in v skladu s tem bodo imeli prednostni strdljivi sestavki viskoznost, kakršno izmerimo, če je polnilo dispergirano v polimerizibilni organski tekočini, manj kot 5 Pa.s pri sobni temperaturi. Prednostni so zlasti sestavki, ki imajo viskoznost, izmerjeno, če je polnilo tako dispergirano, v območju od 0,05 do 2 Pa.s in zlasti v območju od 0,05 do 1 Pa.s.

V tretjem vidiku pričujočega izuma gre za stiskan izdelek, oblikovan s strjevanjem strdljivega sestavka po prvem vidiku izuma.

Stiskane izdelke lahko izdelamo ob uporabi tehnik, ki so v stroki običajne. Strdljivi sestavek lahko npr. vlijemo v kalup in nato polimeriziramo v kalupu ob uporabi primerne katalizatorja, da sprožimo polimerizacijsko reakcijo.

Polimerizibilne sestavke lahko strdimo v skladu s tehnikami, ki so običajne v stroki prostoradikalne adicijske polimerizacije. Polimerizacijo lahko sprožimo s široko paleto katalizatorjev, vendar je prednostna uporaba toplotno aktiviranega

katalizatorja, zlasti katalizatorja, aktiviranega pri temperaturah med 30 in 120°C. Katalizator dodamo prednostno tik pred strjevanjem sestavkov; to je lahko posebno važno, če katalizator aktiviramo pri temperaturah pod temperaturo okolja ali okoli nje. Primerni katalizatorji so strokovnjakom s tega področja znani in lahko vključujejo npr. organske perokside, kot dibenzoil peroksid, dioktanoil peroksid in di-t-butil peroksid, ki jih lahko uporabimo v povezavi z aminskim pospeševalom, npr. N,N-di-*tert*-butil-anilinom ali N,N-dimetil-para-toluidinom; hidroperoksidi, kot t-butil hidroperoksid; peroksidikarbonati, kot diizopropilperoksidikarbonat, di-n-propilperoksidikarbonat, di-(2-etoksietil)-peroksidikarbonat, di-(metoksiizopropil)-peroksidikarbonat, di-(2-etilheksil)-peroksidikarbonat in bis(4-t-butilcikloheksil)-peroksidikarbonat in perestri. Najbolj prednostni katalizatorji so peroksidikarbonati. Katalizator uporabljamo običajno v množini od 0,1 do 3,5 mas.% na osnovi skupne mase polimerizibilne organske tekočine.

Med polnjenjem kalupa je lahko zaželeno, da vzdržujemo temperaturo površin kalupa pod temperaturo, pri kateri se katalizator aktivira, da preprečimo prezgodnjo polimerizacijo in geliranje.

Pred stiskanjem lahko notranje površine kalupa premažemo z ločilnim sredstvom, da preprečimo sprijemanje strjenih materialov s kalupom in da dobimo površino z dobro končno obdelavo. Te tehnike so v stroki znane. Primeri za primerna zunanja ločilna sredstva za kalup vključujejo med drugim politetrafluoroetilen, silikon in polivinilalkohol.

Ko je polimerizacija v kalupu končana, lahko polnjeni polimerni izdelek podvržemo postopku post-polimerizacije v kalupu, nakar ga razkalupimo, ali ga lahko alternativno razkalupimo takoj in nato v danem primeru podvržemo post-polimerizacijskemu postopku.

Izum nadalje pojasnjujemo ob sklicevanju na naslednje primere.

Če ni navedeno drugače, je imela kristobalitna kremenica, ki smo jo uporabili, povprečno masno velikost delcev 10 μm .

Tudi viskoznost smo izmerili na Brookfieldovem viskozimetru ob uporabi vretena št. 3 s 30 vrt./min.

Podobno smo disperzije strdili v obliki ploščic (dimenzije 300 mm x 300 mm x 5 mm) in kuhinjskih korit po kataliziranju z 0,6 mas. % disperzije katalizatorja Perkadoxa 16 (bis(4-t-butil-cikloheksil) peroksidikarbonat) (dobavitelj AKZO) ob uporabi ustreznih kalupov. Strjevalni cikel za stiskanje plošč je bil 30 minut pri 60°C in nato 45 minut pri 90°C. Strjevalni cikel za stiskanje kuhinjskih korit je bil 80°C na licu in 50°C na zadnji strani 15 minut, nato pa 100°C na licu in 100°C na zadnji strani 15 minut, pri čemer smo vzdrževali stiskalni tlak pri 2 barih 10 minut in nato pri 4,5 bara 20 minut.

Plošče smo razrezali v preskusne kose za merjenje modula, porušitvene napetosti, porušitvenega raztezka in udarne trdnosti. Testne metode so bile tritočkovni upogibnostni test, ASTM D790-71, in test udarne žilavosti brez zareze po Charpyju, ASTM D256, metoda B.

Performanco stiskanih pomivalnih korit pri termičnem šoku smo določili z naslednjo metodo. Na dno pomivalnega korita smo izmenoma in vedno znova brizgali vročo in mrzlo vodo; korito smo neprestano opazovali in merili število ciklov do odpovedi oz. poškodbe. Vsak cikel segrevanja in hlajenja je bil takle: vročo vodo s $93^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ smo brizgali na dno pomivalnega korita 90 sekund, nato pa je sledil mirovalni čas 30 sekund, med katerim voda ni tekla, in nato smo na dno pomivalnega korita brizgali mrzlo vodo s $15^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 90 sekund, nato pa je sledil mirovalni čas 30 sekund.

Test tolerance za poškodbo pri termičnem šoku je obsegal uporabo istega cikla segrevanja in hlajenja, kot je opisan zgoraj, vendar smo pomivalno korito razili s tem, da smo preko lica dna pomivalnega korita potegnili pripravo, v kateri je iz ploske površine molel 1 mm noža "Stanley Knife Blade". Na točki, na kateri udarja curek vode, smo napravili 2,5 cm dolgo razo. Pomivalna korita smo opazovali med termičnim cikliranjem in zabeležili cikle do odpovedi oz. poškodbe.

Primerjalni primer A

V 25-litrskih bobnih smo zmešali te sestavine in jih mešali pri približno 30 vrt./min 24 ur.

Metil metakrilat	8,03 kg
etilen glikol dimetakrilat	0,092 kg
polimerni dispergent (metil metakrilat:dimetilamino	0,21 kg
etil metakrilat 95:5, M_w (M_w = masno povprečje molskih mas)	
50 000 (GPC) (gelska permeacijska	
kromatografija)	
polimetil metakrilat M_w 500 000 (GPC)	0,18 kg
stearinska kislina	0,045 kg
kristobalitna kremenica	22 kg

Dobili smo prosto tekočo disperzijo z viskoznostjo 0,41 Pa.s.

Disperzije smo stisnili in strdili v ploščo in pomivalna korita. Ploščo smo razrezali v vzorce za določitev mehanskih lastnosti. Izmerjene vrednosti so navedene niže:

modul	GPa	12,8
porušitvena napetost	MPa	64
porušitveni raztezek	%	0,5
udarna trdnost	kJ.m^{-2}	2,0

Pomivalna korita smo testirali v testu termičnega šoka in v povprečju (4 testi) so odpovedala po 50 ciklih.

V testu tolerance za poškodbo pri termičnem šoku nismo opazili nobene manjše poškodbe pred katastrofalno odpovedjo pri 30 ciklih.

Primerjalni primer B

V 25-litrskih bobnih smo zmešali te sestavine in jih mešali pri okoli 30 vrt./min 24 ur.

Metil metakrilat	8,03 kg
etilen glikol dimetakrilat	0,092 kg
polimerni dispergent (metil metakrilat:dimetilamino etil metakrilat 95:5, M_w 50 000 (GPC)	0,21 kg
polimetil metakrilat, M_w 500 000 (GPC)	0,18 kg
3-(trimetoksisilil)propilmetakrilat	0,022 kg
stearinska kislina	0,045 kg
kristobalitna kremenica	22 kg

Dobili smo prosto tekočo disperzijo z viskoznostjo 0,41 Pa.s.

Disperzijo smo stisnili in strdili v ploščo in pomivalna korita. Ploščo smo razrezali v vzorce za določitev mehanskih lastnosti. Izmerjene vrednosti so navedene spodaj.

modul	GPa	12,5
porušitvena napetost	MPa	115
porušitveni raztezek	%	1,0
udarna trdnost	kJ.m^{-2}	5,0

Pomivalna korita smo preizkusili v testu termičnega šoka in v povprečju (> 25 testov) so odpovedala po 700 ciklih.

Pri testu tolerance za poškodbo pri termičnem šoku nismo opazili nobene manjše poškodbe pred katastrofalno odpovedjo, do katere je prišlo pri 30 ciklih.

PRIMER 1

V 25-litrskih bobnih smo zmešali te sestavine in jih mešali pri približno 30 vrt./min 24 ur.

Metil metakrilat	8,72 kg
etilen glikol dimetakrilat	0,08 kg
Kraton G-1652	0,69 kg
- stiren/etilen/butadien/stiren blok kopolimer, ki se dobi pri Shell Chemical Company	
polimerni dispergent (metil metakrilat : dimetilamino	0,20 kg

etil metakrilat 95:5, M_w 50 000 (GPC)	
3-(trimetoksisilil)propilmetakrilat	0,080 kg
stearinska kislina	0,045 kg
kristobalitna kremenica	20 kg

Dobili smo prosto tekočo disperzijo z viskoznostjo 0,76 Pa.s.

Disperzije smo stisnili in vlili v plošče in pomivalna korita. Ploščo smo razrezali v vzorce za določitev mehanskih lastnosti. Izmerjene vrednosti so zabeležene niže:

modul	GPa	11,2
porušitvena napetost	MPa	101
porušitveni raztezek	%	1,3
udarna trdnost	kJ.m^{-2}	5,0

Pri testu tolerance za poškodbo pri termičnem šoku smo opazili manjše poškodbe po 143 ciklih in do odpovedi je prišlo pri 266 ciklih.

Primerjalni primer C

V 25-litrskih bobnih smo zmešali te sestavine in jih mešali pri približno 30 vrt./min 24 ur.

Metil metakrilat	13,123 kg
etilen glikol dimetakrilat	0,092 kg
polimerni dispergent (metil metakrilat : dimetilamino etil metakrilat 95:5, M_w 50 000 (GPC)	0,22 kg
polimetil metakrilat, M_w 500 000 (GPC)	1,210 kg
3-(trimetoksisilil)propilmetakrilat	0,022 kg
kristobalitna kremenica	22 kg

Dobili smo prosto tekočo disperzijo z viskoznostjo 0,40 Pa.s.

Disperzije smo stisnili in strdili v ploščo in pomivalna korita. Ploščo smo razrezali v vzorce za določitev mehanskih lastnosti. Izmerjene vrednosti so zabeležene niže:

modul	GPa	8,6
porušitvena napetost	MPa	112
porušitveni raztezek	%	1,5
udarna trdnost	kJ.m^{-2}	6,0

Pomivalna korita smo testirali v testu termičnega šoka in so odpovedala povprečno po 1450 ciklih.

Pri testu tolerance za poškodbo pri termičnem šoku nismo opazili nobene manjše poškodbe pred katastrofalno odpovedjo pri 50 ciklih.

PRIMER 2

Delali smo po postopku iz primerjalnega primera C, pri čemer smo uporabili sestavek, ki je vseboval nefunkcionaliziran topen polimeren material s temile sestavinami:

metil metakrilat	47,81 kg
etilen glikol dimetakrilat	0,4 kg
ABA blok kopolimer stiren/butadien/stirena	4,0 kg
z vsebnostjo stirena 28 m/m % in viskoznostjo raztopine (25 m/m % v toluenu) 4,00 Pa.s pri 25°C	
polimerni dispergent (metil metakrilat : dimetilamino etil metakrilat 95:5, M_w 50 000 (GPC)	0,8 kg
3-(trimetoksisilil)propilmetakrilat	0,32 kg
kristobalitna kremenica	80 kg

Dobili smo prosto tekočo disperzijo z viskoznostjo 0,40 Pa.s.

Disperzije smo stisnili in strdili v ploščo in pomivalna korita. Ploščo smo razrezali v vzorce za določitev mehanskih lastnosti. Izmerjene vrednosti so zabeležene niže:

modul	GPa	7,2
porušitvena napetost	MPa	117
porušitveni raztezek	%	2,3

udarna trdnost	kJ.m^{-2}	7,3
----------------	--------------------	-----

Pomivalna korita smo testirali v testu termičnega šoka in odpovedala so povprečno po 790 ciklih.

Pri testu tolerance za poškodbo pri termičnem šoku je prišlo do manjše poškodbe pri 46 ciklih in do odpovedi pri 109 ciklih.

PRIMER 3

Delali smo po postopku iz primera 2, pri čemer smo uporabili sestavek, ki je vseboval nefunkcionaliziran topen polimeren material in te sestavine:

metil metakrilat	47,81 kg
etilen glikol dimetakrilat	0,4 kg
razvejen stiren/butadienski kopolimer z vsebnostjo stirena 30 m/m % in viskoznostjo raztopine (25 m/m % v toluenu) 20,00 Pa.s pri 25°C	4,0 kg
polimerni dispergent (metil metakrilat : dimetilamino etil metakrilat 95:5, M_w 50 000 (GPC)	0,8 kg
3-(trimetoksisilil)propilmetakrilat	0,32 kg
kristobalitna kremenica	80 kg

Dobili smo prosto tekočo disperzijo z viskoznostjo 0,55 Pa.s.

Disperzije smo stisnili in strdili v ploščo in pomivalna korita. Ploščo smo razrezali v vzorce za določitev mehanskih lastnosti. Izmerjene vrednosti so zabeležene niže:

modul	GPa	5,6
porušitvena napetost	MPa	109
porušitveni raztezek	%	3,2
udarna trdnost	kJ.m^{-2}	9,1

Pomivalna korita smo testirali v testu termičnega šoka in odpovedala so povprečno po 743 ciklih.

V testu tolerance za poškodbo pri termičnem šoku je prišlo do manjše poškodbe pri 70 ciklih in do odpovedi pri 210 ciklih.

PRIMER 4

Delali smo po postopku iz primera 2 ob uporabi sestavka, ki je vseboval nefunkcionaliziran topen polimeren material in te sestavine:

metil metakrilat	48,997 kg
etilen glikol dimetakrilat	0,417 kg
akrilonitril/butadienski kopolimer, ki vsebuje 28 % akrilonitrila in ima Mooneyevo viskoznost 60 pri 100°C	2,8 kg
polimerni dispergent (metil metakrilat : dimetil- amino etil metakrilat 95:5, M_w 50 000 (GPC)	0,8 kg
3-(trimetoksisilil)propilmetakrilat	0,32 kg
kristobalitna kremenica	80 kg

Dobili smo prosto tekočo disperzijo z viskoznostjo 0,48 Pa.s.

Disperzije smo stisnili in strdili v ploščo in pomivalna korita. Ploščo smo razrezali v vzorce za določitev mehanskih lastnosti. Izmerjene vrednosti so zabeležene niže:

modul	GPa	7,8
porušitvena napetost	MPa	122
porušitveni raztezek	%	2,3
udarna trdnost	kJ.m^{-2}	6,8

Pomivalna korita smo testirali v testu termičnega šoka in odpovedala so povprečno po 1980 ciklih.

V testu tolerance za poškodbo pri termičnem šoku je prišlo do manjše poškodbe pri 80 ciklih in do odpovedi pri 200 ciklih.

PRIMER 5

Delali smo po postopku iz primera 4, le da je vseboval akrilonitril/butadienski kopolimer 33 % akrilonitrila in imel Mooneyevo viskoznost 60 pri 100°C.

Dobili smo prosto tekočo disperzijo z viskoznostjo 0,43 Pa.s.

Disperzije smo stisnili in strdili v ploščo in pomivalna korita. Ploščo smo razrezali v vzorce za določitev mehanskih lastnosti. Izmerjene vrednosti so zabeležene niže:

modul	GPa	6,8
porušitvena napetost	MPa	123
porušitveni raztezek	%	2,6
udarna trdnost	kJ.m ⁻²	6,9

Pomivalna korita smo testirali v testu termičnega šoka in odpovedala so v povprečju po 3800 ciklih.

V testu tolerance za poškodbo pri termičnem šoku je prišlo do manjše poškodbe pri 60 ciklih in do odpovedi pri 210 ciklih.

PRIMER 6

Delali smo po postopku iz primera 4, le da je akrilonitril/butadienski kopolimer vseboval 36 % akrilonitrila in imel Mooneyevo viskoznost 60 pri 100°C.

Dobili smo prosto tekočo disperzijo.

Disperzije smo stisnili in strdili v ploščo in pomivalna korita. Ploščo smo razrezali v vzorce za določitev mehanskih lastnosti. Izmerjene vrednosti so zabeležene niže:

modul	GPa	6,8
porušitvena napetost	MPa	125
porušitveni raztezek	%	2,3
udarna trdnost	kJ.m ⁻²	7,6

Pomivalna korita smo testirali v testu termičnega šoka in odpovedala so povprečno po 1320 ciklih.

V testu tolerance za poškodbo pri termičnem šoku je prišlo do manjše poškodbe pri 150 ciklih in do odpovedi pri 280 ciklih.

PRIMER 7

Delali smo po postopku iz primera 4, le da je vseboval akrilonitril/butadienski kopolimer 36 % akrilonitrila in imel Mooneyevo viskoznost 80 pri 100°C.

Dobili smo prosto tekočo disperzijo.

Disperzije smo stisnili in strdili v ploščo in pomivalna korita. Ploščo smo razrezali v vzorce za določitev mehanskih lastnosti. Izmerjene vrednosti so zabeležene niže:

modul	GPa	6,7
porušitvena napetost	MPa	125
porušitveni raztezek	%	2,6
udarna trdnost	kJ.m ⁻²	7,8

Pomivalna korita smo testirali v testu termičnega šoka in odpovedala so povprečno po 950 ciklih.

PRIMER 8

Delali smo po postopku iz primera 4, le da je vseboval akrilonitril/butadienski kopolimer 41 % akrilonitrila in imel Mooneyevo viskoznost 80 pri 100°C.

Dobili smo prosto tekočo disperzijo z viskoznostjo 0,37 Pa.s.

Disperzije smo stisnili in strdili v ploščo in pomivalna korita. Ploščo smo razrezali v vzorce za določitev mehanskih lastnosti. Izmerjene vrednosti so zabeležene niže:

modul	GPa	7,6
poružitvena napetost	MPa	107
poružitveni raztezek	%	1,7
udarna trdnost	kJ.m^{-2}	5,6

Pomivalna korita smo testirali v testu termičnega šoka in odpovedala so povprečno po 950 ciklih.

V testu tolerance za poškodbo pri termičnem šoku je prišlo do manjše poškodbe pri 100 ciklih in do odpovedi pri 300 ciklih.

Za

Imperial Chemical Industries PLC:

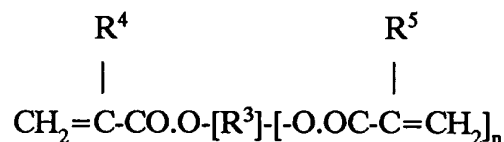
PATENTNA PISARNA
LJUBLJANA



PATENTNI ZAHTEVKI

1. Polnjen strdljiv sestavek za pripravo termično prožnih izdelkov, označen s tem, da obsega
 - (A) adicijsko polimerizibilno organsko tekočino, ki tvori pri strjevanju trden polimer;
 - (B) 20 do 80 vol.% fino porazdeljenega anorganskega polnila v obliki delcev, ki ima povprečno masno velikost delcev manj kot $50\ \mu\text{m}$, vendar nima dejanske površine po BET več kot $30\ \text{m}^2.\text{cm}^{-3}$;
 - (C) nefunkcionaliziran polimeren material, ki je topen v organski tekočini, vendar je ob času, ko je sestavek strjen, fazno ločen, in ki vsebuje najmanj en segment polimernega materiala z nizko T_g (temperatura steklastega prehoda), v danem primeru v bistvu brez nenasičenja, ki ima T_g manj kot 0°C in prednostno manj kot -25°C ;
 - (D) sestavino, ki je sposobna združevanja z delci anorganskega polnila in zasidranja na njih in ki zagotavlja dovolj velik steričen sloj, topen v sestavini A, s čimer se delci polnila dispergirajo v organski tekočini; in
 - (E) sestavino, ki bo zagotovila kemijsko vezavo med polnilom in polimerno matrico, nastalo s strjevanjem polimerizibilne tekočine.
2. Strdljiv sestavek po zahtevku 1, označen s tem, da je polimerizibilna organska tekočina (A) tekočina, ki se strdi, da nastane trden polimer s temperaturo steklastega prehoda najmanj 60°C .
3. Strdljiv sestavek po zahtevku 1 ali 2, označen s tem, da obsega polimerizibilna organska tekočina (A) vsaj en monoolefinsko nenasičen monomer, ki je ester akrilne ali metakrilne kisline s formulo $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CO}.\text{OR}^2$, kjer je R H ali metil in je R^2 v danem primeru substituiran hidrokarbil.
4. Strdljiv sestavek po katerem koli od zahtevkov 1 do 3, označen s tem, da obsega polimerizibilna organska tekočina (A) vsaj en poliolefinsko nenasičen monomer tako, da je polimer, ki nastane pri strjevanju polimerizibilne organske tekočine, zamrežen polimer.
5. Strdljiv sestavek po zahtevku 4, označen s tem, da je vsaj en poliolefinsko nenasičen monomer poli(met)akrilatni ester organskega poliola in (met)akrilne kis-

line s formulo



v kateri je

R^3 ostanek organskega poliola, ki je obsegal vsaj dve hidroksilni skupini v molekuli, vezani na različna atoma ogljika, in ki je brez hidroksila;

R^4 in R^5 sta vsak neodvisno vodik ali metil in

n je celo število z vrednostjo najmanj 1, prednostno z vrednostjo od 1 do 3.

6. Strdljiv sestavek po katerem koli od zahtevkov 4 ali 5, označen s tem, da obsega polimerizibilna organska tekočina (A) od 0,2 do 20 mas. % vsaj enega poliolefinsko nenasičenega monomera in od 99,8 do 80 mas. % vsaj enega monoolefinsko nenasičenega monomera.

7. Strdljiv sestavek po katerem koli od zahtevkov 1 do 6, označen s tem, da je anorgansko polnilo (B) vsaj eno amfoterno, bazično ali kremenično polnilo.

8. Strdljiv sestavek po katerem koli od zahtevkov 1 do 7, označen s tem, da obsega nadalje grob material polnila.

9. Strdljiv sestavek po katerem koli od zahtevkov 1 do 8, označen s tem, da je vsaj en segment polimernega materiala z nizko Tg v bistvu brez nenasičenja.

10. Strdljiv sestavek po katerem koli od zahtevkov 1 do 9, označen s tem, da obsega nefunkcionalizirani polimerni material segmente polimera, ki nimajo Tg manj kot 0°C.

11. Strdljiv sestavek po katerem koli od zahtevkov 1 do 10, označen s tem, da ima vsaj en segment polimernega materiala z nizko Tg molsko maso (M_n) vsaj 5000.

12. Strdljiv sestavek po katerem koli od zahtevkov 1 do 11, označen s tem, da je nefunkcionalizirani polimerni material blok kopolimer vinil aromata/konjugiranega diena ali akrilonitril/konjugiranega diena.

13. Strdljiv sestavek po katerem koli od zahtevkov 1 do 12, označen s tem, da je nefunkcionalizirani polimerni material v obliki fino dispergiranih delcev z maksimalno dimenzijo od 0,01 do 5 μm .

14. Strdljiv sestavek po katerem koli od zahtevkov 1 do 12, označen s tem, da je nefunkcionalizirani polimerni material v obliki ko-kontinuirne faze materiala z nepravilno obliko z minimalno dimenzijo več kot 5 μm .

15. Strdljiv sestavek po katerem koli od zahtevkov 1 do 14, označen s tem, da obsega sestavina (D) tudi sestavino (E), ki bo zagotovila kemijsko vezavo med polnilom in polimerno matrico, nastalo s strjevanjem polimerizibilne organske tekočine.

16. Polnjen strdljiv sestavek za pripravo termično prožnih izdelkov, označen s tem, da obsega

- (A) adicijsko polimerizibilno organsko tekočino, ki obsega zmes metil metakrilata in etilen glikol dimetakrilata;
- (B) fino porazdeljeno anorgansko polnilo v obliki delcev, ki obsega kristobalitno kremenico z masno povprečno velikostjo delcev manj kot 50 μm , ki pa nima dejanske površine po BET več kot 30 $\text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$;
- (C) nefunkcionaliziran polimeren material, topen v organski tekočini, ki pa je ob času, ko je sestavek strjen, fazno ločen, in ki vsebuje vsaj en segment polimernega materiala z nizko T_g , ki ima T_g manj kot 0°C , in obsega nefunkcionaliziran blok kopolimer akrilonitrila/konjugiranega diena;
- (D) 3-(trimetoksisilil)propilmetakrilat.

17. Strjen sestavek, označen s tem, da je pripravljen iz strdljivega sestavka po katerem koli od zahtevkov 1 do 16.

18. Strjen sestavek po zahtevku 16, označen s tem, da je prisoten vsaj en segment polimernega materiala z nizko T_g v nezamreženem stanju.

19. Uporaba nefunkcionaliziranega polimernega materiala kot sredstva za izboljšanje termične prožnosti stiskanega izdelka, izdelanega iz močno polnjenega, strdljivega sestavka, ki obsega

- (A) adicijsko polimerizibilno organsko tekočino, ki tvori pri strjevanju trden polimer;

- (B) 20 do 80 vol.% fino porazdeljenega anorganskega polnila v obliki delcev, ki ima povprečno masno velikost delcev manj kot $50\ \mu\text{m}$, vendar nima dejanske površine po BET več kot $30\ \text{m}^2.\text{cm}^{-3}$;
- (C) nefunkcionaliziran polimeren material, ki je topen v organski tekočini, vendar je ob času, ko je sestavek strjen, fazno ločen, in ki vsebuje najmanj en segment polimernega materiala z nizko T_g , v danem primeru v bistvu brez nenasičenja, ki ima T_g manj kot 0°C in v danem primeru
- (D) sestavino, ki je sposobna združevanja z delci anorganskega polnila in zasidranja na njih in ki zagotavlja dovolj velik steričen sloj, topen v sestavini A, s čimer se delci polnila dispergirajo v organskem topilu; in
- (E) sestavino, ki bo zagotovila kemijsko vezavo med polnilom in polimerno matrico, nastalo s strjevanjem polimerizibilne tekočine.

Za

Imperial Chemical Industries PLC:

PATENTNA PISARNA
LUXEMBOURG



POVZETEK

Polnjeni strdljivi sestavki za pripravo
termično prožnih izdelkov

Močno polnjene, strdljive sestavke, ki vsebujejo strdljivo tekočino, npr. metil metakrilat; 20 do 80 mas. % fino porazdeljenega anorganskega polnila z definirano velikostjo delcev, npr. silicijevega dioksida; nefunkcionaliziran polimer, ki vsebuje sestavino z nizko T_g , ki je topna v strdljivi tekočini, npr. nefunkcionaliziran vinil aromatsko/konjugiran dienski blok kopolimer; in druge sestavine, ki dispergirajo polnilo v strdljivi tekočini in pripoje polnilo na matrico, lahko uporabimo za izdelavo strjenih kompozitov, ki kažejo izboljšano odpornost proti napetosti, ki jo povzroča termično cikliranje.