



УКРАЇНА

(19) UA (11) 49837 (13) C2

(51) 6 C08G59/34, C08L63/08, C08G59/42

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ПОЛІМЕРНИЙ МАТЕРІАЛ ТА СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

1

2

(21) 97126299

(22) 05 07 1996

(24) 15 10 2002

(46) 15 11 2000, Бюл. № 6, 2000 р

(86) PCT/DE96/01243, 05 07 1996

(31) 195 24 514 8

(32) 05 07 1995

(33) DE

(72) Шьонфельд Уве, DE

(73) ПРЕФОРМ РАУМГЛІДЕРУНГССИСТЕМЕ
ГМБГ, DE

(56) CH, A, 486755, 28 02 1970

WO, A, 9101980, 21 02 1991

POLYMER BULLETIN, Bd 31, Nr 6, 1993, Seiten
679-685, XP002016727 J. ROSCH, E. A. "Polymers
from renewable resources polyester resins and
blends based upon anhydride-cured epoxidized
soybean oil"JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, Bd XVI, 1955,
Seiten 201-208, XP002016728 E. C. DEARBORN,
E. A. "Acid acceleration of Epoxide condensations"(57) 1 Полімерний матеріал на основі сирих речо-
вин, які здатні до зшивання, що містить продукт
реакції, який отримано зшиттям 10-90% за масою
тригліцеридів з щонайменше двома епокси- та/або
азіридингрупами і 5-90% за масою ангідридів полі-
карбонових кислот, які отримані з циклічних полі-
карбонових кислот з щонайменше двома вільними
карбоксильними групами, з 0,01-20% за масою
полікарбонової кислоти як ініціатора2 Полімерний матеріал за п 1, який відрізняєть-
ся тим, що епоксидовані тригліцериди обрані з
соевої, лляної, перилової, тунгової, ойтисикової,
сафлорової, макової, конопляної, бавовняної, со-
няшникової, рапсової олії, такої олії молочайних
рослин, як молочайно-іагаскова, таких високоолеї-
нових тригліцеридів, як соняшникова або моло-
чайно-іатирисова, арахісова, оливкова, оливково-
ядерцева, мигдалева, капокова, ліщинова, абри-
косово-ядерцева, букова, люпинова, кукурудзяна,
кунжутна, виноградно-ядерцева, лалемантієва,
рицинова олія, жирів таких морських тварин, як
оселедець, сардина або менхада, китового жиру, а
також тригліцеридів з високонасиченими залиш-
ками жирних кислот, які потім, наприклад дегідра-
тацією, переведені у ненасичений стан, або з їх
сумішей3 Полімерний матеріал за п 1 або 2, який відрі-
зняється тим, що епоксидовані тригліцериди дода-
тково вміщують гідроксильовані тригліцериди, на-
приклад рицинової олії4 Полімерний матеріал за одним з пп 1-3, який
відрізняється тим, що ангідриди полікарбонових
кислот обрані з ангідридів циклогександикарбоно-
вої, циклогександикарбонової, фталевої, тримелі-
тової кислоти, геміелітової, піромелітової, 2,3-
нафталіндикарбонової, 1,2-
циклопентандикарбонової, 1,2-
циклобутандикарбонової, хінопінової, норборнен-
дикарбонової кислоти (NADICAN), а також диме-
тилзаміщених сполук MNA, пін- або норпінкислоти,
труксиплової, перилен-1,2-дикарбонової, каронової,
наркамфанової, ізатової, камфорної, 1,8-
нафталіндикарбонової, дифенової, о-
карбоксифенілоцтової, 1,4,5,8-
нафталінтетракарбонової кислоти, або з їх сумі-
шей5 Полімерний матеріал за одним з пп 1-4, який
відрізняється тим, що полікарбоновими кислота-
ми є ди- або трикарбонові кислоти6 Полімерний матеріал за п 5, який відрізняєть-
ся тим, що полікарбонова кислота обрана з похід-
них лимонної кислоти, полімеризованої таллової
олії, азелаїнової кислоти, галлової кислоти, ди- або
полімеризованих смоляних кислот, ди- або полі-
меризованої анакардової кислоти, також рідини
шкаралупи горіхів кешью, поліуранових кислот,
поліальфонових кислот, мелітової кислоти, триме-
зинової кислоти, таких ароматичних ди- і полікар-
бонових кислот, як фталева, тримелітова, геміме-
літова або піромелітова кислота, а також таких їх
ароматично заміщених похідних, як, наприклад,
гідрокси- або алкілфталева кислота, таких ненаси-
чених циклічних ди- і полікарбонових кислот, як,
наприклад, норпінкислота, гетероциклічних ди- і
полікарбонових кислот, як, наприклад, лойнонова
або чинхолойнонова кислота, таких біциклічних
ди- і полікарбонових кислот, як, наприклад, норбо-
рнандикарбонова кислота, прямоланцюгових ди- і
полікарбонових кислот, як, наприклад, малінонова
та її довголанцюгові гомологи, а також таких їх
заміщених сполук, як гідрокси- і кето-, ди- і поліка-
рбонові кислоти, пектинові кислоти, гумінові кис-
лоти, полімеризована рідина шкаралупи горіхів

(13) C2

(11) 49837

(19) UA

кешью з щонайменше двома вільними карбоксигрупами у молекулі, або з їх сумішей

7 Полімерний матеріал за одним з пп 1-6, який відрізняється тим, що він вміщує за масою 2-98% продукту реакції згідно з п 1 і 98-2% будь-якого наповнювача

8 Полімерний матеріал за одним з пп 1-7, який відрізняється тим, що наповнювач обраний з групи органічних наповнювачів на основі целюлозових матеріалів, наприклад, дерев'яного борошна, тирси або відходів деревини, лушпиння, волокон соломи або льону, на основі білків, переважно овечої вовни, а також неорганічних наповнювачів на основі силікатів та карбонатів, наприклад, піску, кварцу, корунду, карбиду силіцію і скловолокон, та їх сумішей

9 Полімерний матеріал за одним з пп 1-8, який відрізняється тим, що при одержанні продукту реакції додають 0,01-10% за масою каталізатор

10 Полімерний матеріал за п 9, який відрізняється тим, що каталізатор обраний з третинних амінів, наприклад N,N'-бензилдиметиланліну, імідазолу та їх похідних, спиртів, фенолу та їх заміщених сполук, гідроксикарбонових кислот типу молочної або салицилової, металоорганічних сполук типу триетаноламінотитанату або ди-н-бутилстануллаурату, кислот Льюїса, зокрема трифлуориду бору, трихлориду алюмінію та їх комплексних аміносполук, основ Льюїса, зокрема алкоголятів, багатофункціональних меркаптосполук

та тиокислот, а також фосфоорганічних сполук, зокрема трифенілфосфиту, триснонлфенілфосфиту та біс-бета-хлоретилфосфиту, біциклічних амінів, наприклад, [2,2,2] діазабіциклооктану, хінуклідину або діазабіциклоундецену, гідроксидів лужних та лужноземельних металів, сполук Грін'єра, або з їх сумішей

11 Полімерний матеріал за одним з пп 1-10, який відрізняється тим, що він додатково вміщує антипірен, який обрано з групи гідроксид алюмінію, сполуки галогенів, стибію, вісмуту, бору або фосфору, силікатні сполуки, або їх суміші

12 Спосіб одержання полімерного матеріалу за одним з пп 1-11, який відрізняється тим, що тригліцерид, ангідрид полікарбонової кислоти, полікарбонову кислоту і за потребою інші додаткові матеріали типу наповнювачів та/або каталізатора, та/або антипірена перемішують і далі отверджують

13 Спосіб одержання полімерного матеріалу за одним з пп 1-12, який відрізняється тим, що тригліцерид, ангідрид полікарбонової кислоти, полікарбонову кислоту і за потребою каталізатор попередньо при 20-200°C зшивають до в'язкості 0,2-20000 сантипуаз, а після цього додають наповнювач та/або антипірен і далі отверджують

14 Спосіб за одним з пунктів 12 або 13, який відрізняється тим, що отвердження виконують при температурі від >20 до 200°C і тиску 1-100 бар протягом часу від 10 с до 24 годин

Винахід стосується полімерного матеріалу на основі сирих речовин, які здатні до зшивання, способу виготовлення такого матеріалу та його застосування

Органічні пластмаси, які сьогодні поширені у техніці, майже повністю виготовляють на нафтохімічній основі. Наприклад, у виробництві меблів чи будівництві застосовують дерев'яні матеріали, які зв'язані сечовино-формальдегідними, меламіно-сечовино-формальдегідними і фенолоформальдегідними смолами, або рідше - поліуретанами. Покривельні плити, наконечники, кабельні оболонки і т.ін. більшою частиною складаються з полівинилхлориду (ПВХ). З ПВХ ж у сучасному будівництві виготовлена більша частина рам для вікон. Але його використання як матеріалу для багатьох будівельних деталей пов'язано з суттєвими недоліками: по-перше, з ще незадовільним розв'язанням проблеми повторного використання, по-друге, з виділенням у випадках пожеж небезпечних газів. Покривельні елементи для машин і приладів, високоякісні пресовані вироби часто, наприклад у автомобільній промисловості, складаються з фенолоформальдегідних, меламіноформальдегідних, епоксидних та поліуретанових полімерів, які армовані волокнистими матеріалами або матами. Сьогодні з урахуванням проблеми CO₂ і пов'язаних з нею можливих глобальних кліматичних змін виникає велика потреба у новітніх і значною мірою нейтральних до CO₂ пластмас, які б могли заповнити великі сегменти ринку, що зайняті зараз пластма-

сами на нафтохімічній основі, і частково їх замінити. Рационально отримувати такі матеріали з продуктів на основі здатних до зшивання сирих речовин.

З рівня техніки вже відомі зв'язуючі та комбінації зв'язуючих, які частково отримані з зазначених матеріалів. Ці розробки переважно належать до поліуретанів. Так, з патенту США 4582891 відоме спільне застосування рицинової олії як здатної до зшивання сировини з поліізоціанатом і неорганічним наповнювачем.

З EP 01 51 585 відома двокомпонентна поліуретанова клейова система, де як поліолі застосовані продукти зі здатними до розмикання циклами типу епоксидованих жирних спиртів, естери жирних кислот (зокрема тригліцериди) або амідні жирних кислот з спиртом. Також відомо застосування епоксидованих тригліцеридів як пом'якшувачів. Подібний спосіб описаний, наприклад, у РСТ/EP94/02284.

З патенту США 3578633 відомий спосіб отвердження поліепоксидів ангідридом полікарбонової кислоти в присутності лужної солі обраної карбонової кислоти. Для цього застосовують виключно поліепоксиди з більш ніж одною активною епоксигрупою на молекулу. Але отримані зазначеним способом полімери мають той недолік, що передбачають застосування фізіологічне небезпечних компонентів (наприклад, солей літію), а також на виявляють потрібної міцності. З того очевидно випливає, що основна реакція згідно з зазначеним

патентом США проходить за умови зшивання зовнішніх епоксигруп, які повністю відсутні у епоксидованих тригліцеридах

З патенту ФРГ 4135664 відомі полімерні продукти, які виготовлені з епоксидованих тригліцеридів, неповних естерів полікарбонових кислот з щонайменше двома вільними карбоксигрупами і гідрофобізуючого засобу. Але згідно з цим патентом можна отримати еластичні покривельні маси з підвищеною водостійкістю, які в той же час не виявляють задовільних властивостей відносно міцності і можливостей змін у полімерній системі

Тому у підґрунті винаходу покладена задача запропонувати матеріал нового типу, що збудований на основі сирих речовин, які здатні до зшивання і утворення придатних до широкого застосування внаслідок їх міцності полімерних матеріалів

Ця задача відносно полімерного матеріалу вирішена відрізняючими ознаками п 1 з застосуванням відрізняючих ознак способу за п п 15 і 16. Додаткові пункти формули розкривають переважні форми виконання винаходу

Запропонований полімерний матеріал, який по суті є продуктом реакції трьох компонентів, а саме 10 - 90% тригліцеридів і 5 - 90% ангідридів полікарбонових кислот з 0,01 - 20% по масі полікарбонових кислот. Заявник може вражаючим чином продемонструвати отримані згідно з цим принципом полімерні матеріали, їх вражаючі властивості відносно міцності і варіантність властивостей

Вирішальне значення у матеріалах згідно з винаходом має застосування для зшивання ангідридів полікарбонових кислот. Це забезпечує значне підвищення густоти зшивки отриманих полімерів і, внаслідок цього, їх твердості

Таким чином, основними компонентами продуктів реакції є епоксидовані тригліцериди і ангідриди полікарбонових кислот, які зшиваються між собою. При цьому реакція зшивання починається незначним за кількістю (0,01 - 20% по масі) додаванням полікарбонових кислот, яка виконує очевидно переважну функцію ініціатора для внутрішніх епоксигруп тригліцеридів

Внаслідок застосування ангідридів полікарбонових кислот у реакції приєднання зшиваються суміжні ОН-групи, що виникають внаслідок розмикання епоксидних кілець. Вільна карбоксигрупа, що виникає при цьому у ангідриди полікарбонових кислот, розмикає чергову епоксигрупу з одночасним утворенням суміжної ОН-групи, яка реагує з додатковою групою ангідрида полікарбонових кислот при подальшому приєднанні. Реакція починається тоді, коли будь-яке епоксидне кільце розкриється і виникне суміжна ОН-група. Таке ініціювання зшивання досягається додаванням незначної кількості полікарбонових кислот. При цьому важливо, що розмикання епоксигрупи передуює початку реакції. Можливий перебіг реакції показано на схемі (фиг 1)

На відміну від рівня техніки під час зшивання з чистими полікарбоновими кислотами реагують гідроксигрупи, що виникають при полімеризації з ангідридом полікарбонових кислот. Це можна також підтвердити методами ДТА та ІЧС

Для полімерного матеріалу згідно з винаходом важливо те, що він складається по масі з 10 - 90%

тригліцеридів і 5 - 90% ангідридів полікарбонових кислот, причому реакція ініціюється незначною кількістю (0,01 - 20%) полікарбонових кислот. Бажано, щоб продукт реакції містив по масі 35 - 70% тригліцеридів, 10 - 60% ангідридів полікарбонових кислот і 0,05 - 10% полікарбонових кислот

Прикладами епоксидованих тригліцеридів, які можуть бути використані для виготовлення продукту реакції згідно з винаходом, слугують соєва, пляна, периллова, тунгова, ойтискова, сафлорова, макова, конопляна, бавовняна, соняшникова, рапсова олії, така олія молочайних рослин, як молочайно-ігаскова, такі високоолеїнові тригліцериди, як соняшникова або молочайно-іатирисова, арахісова, оливкова, оливково-ядерцева, мигдалева, каптова, ліщинова, абрикосово-ядерцева, букова, люпинова, кукурудзяна, кунжутна, виноградно-ядерцева, лаллемантєва, рицинова олія, жири таких морських тварин, як оселедець, сардина або менхада, китовий жир, а також тригліцериди з високонасиченими залишками жирних кислот, які потім, наприклад дегідратацією, переведені у ненасичений стан, або їх суміші. З урахуванням реакції з гідроксигрупами поруч з епоксидованими тригліцеридами можливо також часткове використання гідроксильованих тригліцеридів як додаткових компонентів, наприклад, високоолеїнові або рицинової олії. Цим шляхом можна ще більше модифікувати фізичні властивості полімерів. Але важливо, щоб завжди були присутні епоксидовані тригліцериди, бо інакше настає обрив ланцюга. Також можливо застосовувати тригліцериди з азіридингрупами. Для отримання азіридинів відомі різні схеми синтезу. Одна з них передбачає циклічне приєднання, наприклад, карбанів до азометинів (Breitmaier E., G. Jung, Org. Chemie, Bd 1, Thieme Verlag, Stuttgart), або нітренив до олефінів. Також можливий синтез шляхом окиснення олефінів хлорнітриленом або оксименом LiAlH_4 (Bull. Chem. Soc. Jpn. 40, 432, 1967, Tetrahedron 24, 3681, 1968)

Серед ангідридів полікарбонових кислот переважають такі, які мають циклічну основу, тобто виготовлені з циклічних полікарбонових кислот з щонайменше двома вільними карбоксигрупами, наприклад ангідриди циклогександикарбонових, циклогександикарбонових, фталевої, тримелітової, геміелітової, піромелітової, 2,3-нафталіндикарбонових, 1,2-циклопентандикарбонових, 1,2-циклобутандикарбонових, хінолінових, норборнендикарбонових кислот (NADICAN), а також диметилзаміщених сполук MNA, пінакислоти, норпінакислоти, труксилітової, периллен-1,2-дикарбонових, каронових, нафтамфанових, ізатових, камфанових, 1,8-нафталіндикарбонових, дифенових, о-карбоксифенілоцтових, 1,4,5,8-нафталінтетракарбонових, або їх суміші

Також придатні ангідриди полікарбонових кислот, які виготовлені з прямоланцюгових карбонових кислот з щонайменше двома вільними карбоксигрупами, наприклад, ангідриди аконітової, цитраконових, глутарових, ітаконових, винної, дигліколевої, етилен-діамінтереоцтових кислот, або з їх сумішей

Серед придатних згідно з винаходом ініціаторів

рів, тобто полікарбонowych кислот, переважають ди- або трикарбонowych кислоти, наприклад, похідні лимонної кислоти, полімеризованої таллової олії, азелаїнової або галлової кислоти, ди- або полімеризованих смоляних кислот, ди- або полімеризованої анакардової кислоти, також рідини шкаралупи горіхів кешью, поліуруновых кислот, поліальгінових кислот, мелітової кислоти, тримелітової кислоти, таких ароматичних ди- і полікарбонowych кислот, як фталева, тримелітова, гемімелітова або піромелітова кислота, а також таких їх ароматично заміщених похідних, як, наприклад, гідрокси- або алкілфталева кислота, таких ненасичених циклічних ди- і полікарбонowych кислот, як, наприклад, норлінкислота, гетероциклічних дії полікарбонowych кислот, як, наприклад, лойпонова або чинхолойпонова кислота, таких біциклічних ди- і полікарбонowych кислот, як, наприклад, норборнандикарбонова кислота, прямоланцюгових ди- і полікарбонowych кислот, як, наприклад, малінова та її довголанцюгові гомологи, а також таких їх заміщених сполук, як гідроксиди кето-, ди- і полікарбонowych кислот, пектинові кислоти, гумінові кислоти, полімерна рідина шкаралупи горіхів кешью з щонайменше двома вільними карбоксигрупами у молекулі, або з їх сумішей

В ще одній переважній формі виконання винаходу полімерний матеріал містить продукт реакції, який виготовлено з зазначених компонентів з додаванням 0,01 - 10, переважно 0,05 - 5% по масі каталізатора. Каталізаторами можуть слугувати усі сполуки, що прискорюють зшивання епоксидних смол, наприклад, третинні аміни, зокрема N,N' -бензилдиметиланілін, імідазол та їх похідні, спирти, фенол та їх заміщені сполуки, гідроксикарбонowych кислот типу молочної або салицилової, металоорганічних сполуки типу триетаноламінофосфату або ди-*n*-бутилстанумлаурату, кислоти Льюїса, зокрема трифлуорид бора, трихлорид алюмінію та їх комплексні аміносполуки, основи Льюїса, зокрема алкоholes, багатфункціональні меркаптосполуки та тіокислоти, а також фосфорорганічні сполуки, зокрема трифенілфосфіт, тріснорилфенілфосфіт та біс-бета-хлоретилфосфіт, біциклічні аміни, зокрема [2,2,2]діазабіциклооктан, хінуклідин або діазабіциклоундецен, гідроксиди лужних та лужноземельних металів, сполуки Грін'єра, або їх суміші.

Особливо бажано, коли полімерний матеріал згідно з винаходом може містити або виключно продукт реакції, як вище описано, або також відповідно до потреб конкретного застосування - додатково наповнювач або антипірен. Якщо полімерний матеріал містить продукт реакції і наповнювач, бажано, щоб він відповідно містив їх по масі 2 - 98% і 98 - 2%, а найбільш бажано - 6 - 90% і 10 - 94%.

Найбільш придатні органічні наповнювачі на основі целюлозо-зовмісних матеріалів, наприклад дерев'яного борошна, тирси або відходів деревини, лушпиння, волокон соломки або льону, на основі білків, зокрема овечого вовни, а також неорганічні наповнювачі на основі силікатів та карбонатів, наприклад, піску, кварцу, корунду, карбідів силіцію і скловолокон, та їх суміші. Полімерний матеріал згідно з винаходом може також містити до 50% по

масі антипірену, зокрема гідроксиду алюмінію, сполук галогенів, стибію, бісмуту, бора або фосфору, силікатних сполук, або їх сумішей.

При виготовленні матеріалу у бажаній формі з наповнювачем можна спочатку готувати суміш вихідних компонентів (тригліцериди, ангідриди полікарбонowych кислот і карбонowych кислот), далі її попередньо при 20-200°C зшивати до в'язкості 0,2 - 20000 сантіпуаз і після цього додавати наповнювач. Наприкінці її (за потребою - після формування і також за потребою - під тиском) можна стверджувати. Також можливо всі додаткові матеріали перемішати і далі форполімеризувати.

З іншого боку можна також діяти так, що всі компоненти, тобто тригліцерид, ангідрид полікарбонowych кислот і карбонowych кислоту, а за потребою - і додаткові матеріали типу наповнювача та/або антипірену, змішати, а далі при підвищеній температурі або при підвищених температурі і тиску ствердити.

Стверджувати можна при температурі від >20 до 200°C (переважно 50 - 150°C) і тиску 1 - 100 бар протягом часу, що залежить від обраних температури, тиску і доданого за потребою каталізатора (звичайно від 10 с до 24 годин).

Полімерним матеріалом за винаходом можна просочувати холсти чи мати для виготовлення армованих волокнами формованих виробів.

Способом згідно з винаходом можна або вкладати у форми і пресувати окремі порції суміші, або екструзією чи гарячим вальцюванням виготовляти погонажну продукцію. Реакційна суміш після ствердження утворює замкнену і надзвичайно гладку поверхню з дуже гарним пластичним рішенням відносно розмірів геометричних фігур, які можуть бути знову пластифіковані. Тому цим матеріалом можна дуже точно відтворювати найвитонченіші філігранні зразки.

Полімерний матеріал згідно з винаходом токсикологічно безпечний і тому не має недоліків ПВХ та/або таких інших придатних до порівняння матеріалів, які, наприклад, містять деякі з створених на основі поліуретанів матеріалів.

Слід врахувати, що новий матеріал може мати подібні до ПВХ, епоксидів і поліестерсульфонів механічні властивості. Ці варіанти матеріалу пружні і дуже міцні. Високонаповнені целюлозою і отримані пресуванням або екструзією матеріали згідно з винаходом мають високу міцність. При точковому механічному навантаженні, наприклад при угвинчуванні шурупів для деревини або забиванні цвяхів, структура оточуючого матеріалу зберігається. Розтріскування, яке трапляється, наприклад, з деревиною, не спостерігається. Проблем з механічною обробкою матеріалу не існує. Розтріскування по суміжним поверхням і навіть відщеплювання не спостерігаються під час пиляння або фрезерування.

За умови додатку гідроксильованих тригліцеридів можна отримати формовані вироби, які при кімнатній температурі мають деяку пластичність і водночас відмінну стійкість до тріщинотворення. Залежно від ступінню зшивання, який принципово обумовлений складом вихідних компонентів, можна отримати придатні до термічного переформування формовані вироби. Далі, додавання гідро-

кисиду алюмінію помітно покращує вогнестійкість у іспитах по підпалюванню. Цей захід і обумовлене ним відщеплювання води послабляє пряму дію попум'я, завдяки чому досягається клас BS ("вогнебезпечність") згідно з (Німецьким стандартом) DIN 4102.

Численними дослідженнями доведена відсутність помітного поглинання води матеріалом згідно з винаходом, бо навіть після тривалого 80-годинного занурювання у високонаповнених целюлозою пресованих виробів не знайдено значущої кількості води. Не спостерігалися і якісь фізичні та хімічні зміни.

Далі суть винаходу детальніше пояснюється прикладами.

Приклад 1 Змішали 53,5% (тут і далі - по масі) епоксидованої лляної олії, що містить 9% кисню, 42,8% ангідриду камфорової кислоти і 2,7% суміші ди- і триабіетинової кислоти. Цю суміш гомогенізували з 1% 50%-го розчину хінуклідину в етанолі. 10% цієї суміші змішали з 90% соломи і протягом 10хв пресували під тиском 15 бар і при температурі 180°C. Отримані волокнисті плити мали густину 0,62 г/см³, виявили високоцінні механічні властивості і відмінну водостійкість. Вони можуть бути застосовані як волокнисто-плитний матеріал у будівництві та виробництві меблів.

Приклад 2 80м ч (масових частин) епоксидованої периллової олії, що містить 8% кисню, змішали з 18 м ч ангідриду піромелітової кислоти і 4% тримеризованої жирної кислоти. 30% цієї суміші нанесли на килим з волокна джутової коноплі так, що він був рівномірно зв'язаний. Просочений волокнистий мат протягом 10хв пресували під тиском 10 бар і температурі 170°C. Отриманий волокнистий продукт мав високі еластичність, ударо- і водостійкість. Він може бути широко застосований у таких галузях, де використовують пов'язані полімерами волокна або армовані волокнами пластичні маси, як, наприклад, армована волокнами опалубка і формовані вироби або деталі обшивки.

Приклад 3 42,9% епоксидованої соєвої олії, що містить 6,5% кисню, змішали з 21,5% гідроксилюваної високоолеїнової олії. До цієї суміші додали 34,3% ангідрида норборнендикарбонової кислоти і 1,3% 50%-го розчину DABCO в метанолі. Суміш гомогенізували і потім зшили при температурі 140°C протягом 15хв. Отриманий продукт був прозорим, здатним до пластичної деформації і мав високу міцність на розрив. Його можна застосовувати для покриття матеріалів і будівельних деталей, що підлягають пластичній деформації, наприклад електричних кабелів.

Приклад 4 72,7% епоксидованої конопляної олії, що містить 10,5% кисню, змішали з 27,3% ангідриду тримелітової кислоти. 8% цієї суміші змішали з 92% висушеної пшеничної полови і під тиском 15 бар і температурі 170°C пресували протягом 8хв. Отримані волокнисті плити мали густину 0,88 г/см³ виявили високу водостійкість, відмінну механічну міцність і придатність для застосування у будівництві та виробництві меблів.

Приклад 5 54,7% епоксидованої лляної олії, що містить 9,6% кисню, змішали з 43,7% ангідриду тетрагідрофталевої кислоти і 1,1% адипінової кислоти. Цю суміш гомогенізували з 0,5 % DBN і про-

тягом 5хв, при 145°C зшили у твердий прозорий формований виріб. Отриманий матеріал стійкий у воді та окропі (пор. фігури 2 і 3), має високу механічну міцність і витримує нагрівання до 300° С без деградації. Його можна застосовувати для облицювання різних приладів і машин.

Приклад 6 60% епоксидованої соєвої олії, що містить 6,5% кисню, змішали з 36% ангідриду 1,2-циклогександикарбонової кислоти і 1,1% димеризованої каніфолевої кислоти з кислотним числом 154. Суміш гомогенізували з 50%-м розчином імідазолу в бутанолі і протягом 10хв при 140°C зшили. Отриманий матеріал прозорий, дуже водостійкий і може бути переформований при 90°C, а при менших температурах має високу механічну міцність.

Приклад 7 69,9% високоолеїнової олії з *Euphorbia Lathyrus*, що містить азиридинові групи і, відповідно, 4,3% нітрогену, змішали з 28% ангідриду фталевої і 1,5% себацінової кислоти і 0,8% розчину хінуклідину в ізопропанолі. Суміш протягом 5хв при 145°C зшили у пружний прозорий матеріал з високими водо- і зносостійкістю.

Приклад 8 51,5% епоксидованої тунгової олії, що містить 10,5% кисню, змішали з 45,5% ангідриду камфорової кислоти і 2,5% 70%-го розчину лимонної кислоти у етанолі, додали 0,5% DABCO і суміш гомогенізували. 30% цієї суміші рівномірно просочили 70% мата з кокосових волокон, підігріли до 130°C протягом 20хв з перетворенням реакційноздатної суміші у форполімер в'язкістю приблизно 10000мПа*с. Далі оброблений, як описано, мат внесли у форму і пресували протягом 1хв при 160°C під тиском 15 бар. Отриманий волокнистий продукт має високу механічну міцність, дуже водо- і температуростійкий. Його можна широко застосовувати усюди, де потрібні армовані пластмасой неткані волокнисті матеріали або армовані волокнами пластмаси.

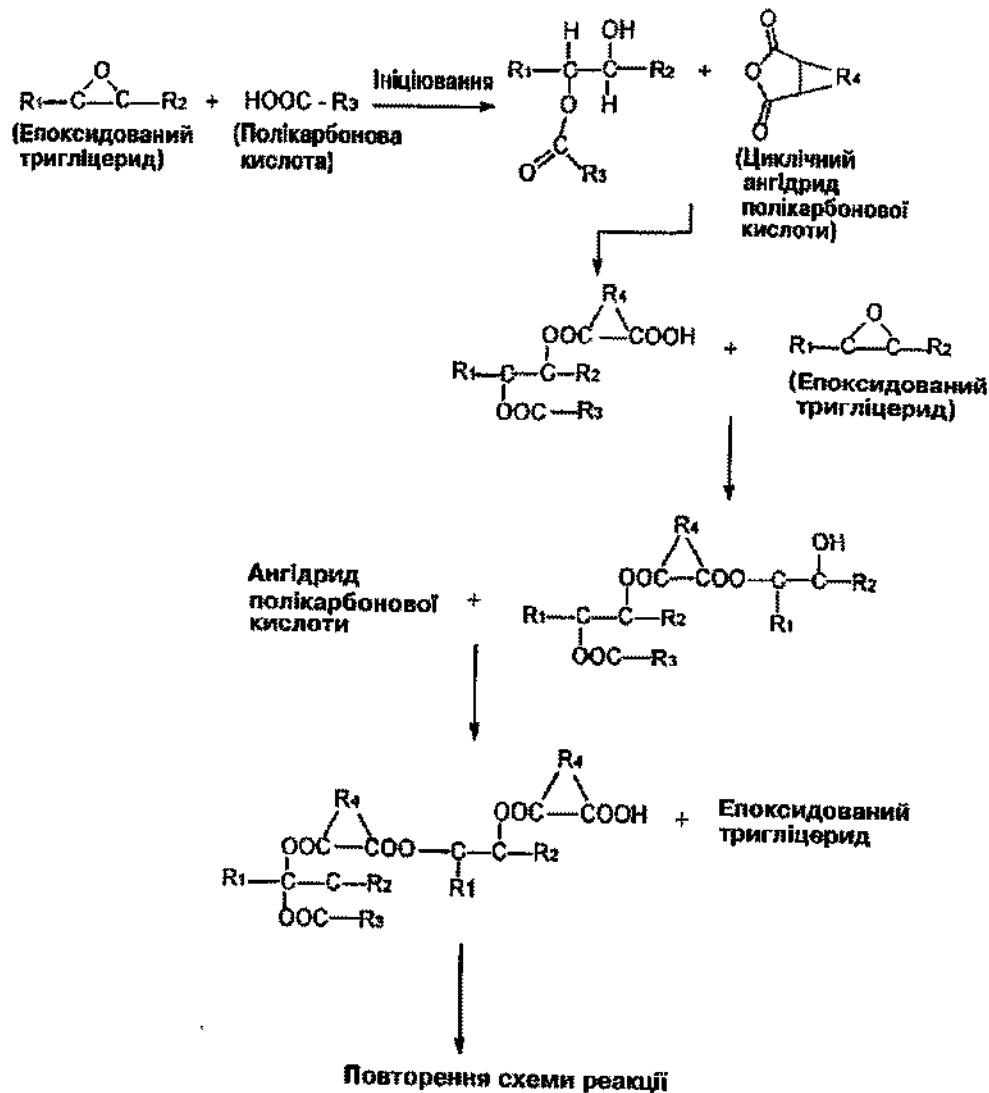
Приклад 9 Змішали 61,6% епоксидованої лляної олії, що містить 9,6% кисню, 15,4% епоксидованого жиру сардин з вмістом жирних кислот 10,5%, 19,2% ангідриду піромелітової кислоти і 3,8% жирної кислоти. 25% цієї суміші гомогенізували з 75 % дерев'яного борошна з пересічним діаметром частинок від 300мкм. Зв'язаний порошок за допомогою RAM-екструдера при 169°C під тиском 40 бар переробили у погонажні вироби, які мали високу механічну стабільність і вражаючу водостійкість.

Приклад 10 Змішали 53,2% епоксидованої сафлорової олії з вмістом жирних кислот 9%, 10% ангідриду аконтової кислоти 32,5% ангідриду метилнорборнендикарбонової кислоти і 2,6% анакардолової кислоти, додали 1,7% розчину DABCO у пропанолі і гомогенізували суміш. 10% цієї суміші і 90% висушеної розмеленої рисової полови з пересічним розміром частинок від 0,5мкм перемішали до отримання зв'язаного порошку, який пресували при 130°C під тиском 15 бар протягом 15хв. Отриманий матеріал має густину 0,9 г/см³ може добре оброблятися різанням і придатний усюди, де використовують волокнисті плити (MDF) середньої густини.

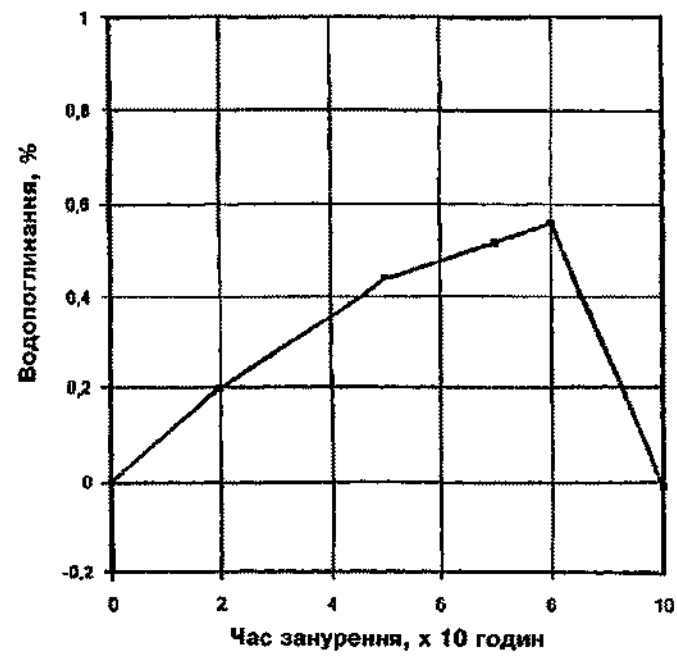
Приклад 11 Змішали 50,5% епоксидованої лляної олії, 42,5% ангідриду тетрагідрофталевої

кислоти і 2,5% тримеризованої абіетинової кислоти. Цю суміш гомогенізували з 1,8 % 50%-го розчину хінуклідину в ізобутанолі. 30% цієї суміші гомогенізували з 30% бариту, 5% пігменту, наприклад рутилу і 30% суміші борошна з мусковиту, хлориту і кварцу. Гомогенат внесли у форму і протягом 8хв

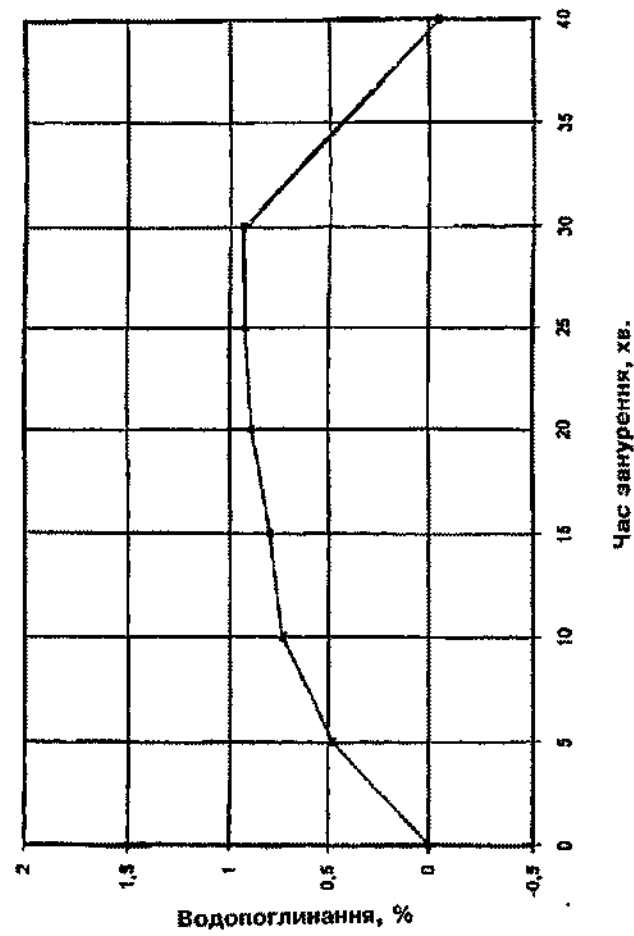
при 140°C під тиском 30 бар ствердили у пружні формовані вироби з високою стійкістю у воді та окропі і високою механічною міцністю. Цей матеріал можна застосовувати для облицьовування різних приладів і машин.



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна
(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна
(044) 216 – 32 – 71