

2

SLU BO

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67 486

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁵,5/18

Zgłoszono: 12.IX.1969 (P 135 801)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08g 5/18

Opublikowano: 20.III.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Piotr Penczek, Kazimierz Stępień

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Pronit” im. Bohaterów Studzianek, Pionki (Polska)

Sposób wytwarzania żywic fenolowo-melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic fenolowo-melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych, przeznaczonych zwłaszcza do wyrobu tłoczyw, które przerabia się na wypraski techniczne, zwłaszcza do celów elektrotechnicznych.

Znane są różne sposoby wytwarzania tłoczyw termoutwardzalnych z żywic fenolowo-formaldehydowych, mocznikowo-formaldehydowych i melaminowo-formaldehydowych z wypełniaczami mineralnymi lub organicznymi. Każdy z wymienionych rodzajów tłoczyw ma wady, które ograniczają zakres ich zastosowań.

Wadą tłoczyw fenolowych jest ciemne zabarwienie wyprasek, tłoczywa mocznikowe są mało odporne na wodę, zwłaszcza w podwyższonych temperaturach. Tłoczywa melaminowe nie posiadają wprawdzie wymienionych powyżej wad i charakteryzują się dobrymi właściwościami elektrycznymi, a zwłaszcza są odporne na prądy pełzające i łuk elektryczny, jednakże zakres ich stosowania jest ograniczony ze względu na wysoką cenę.

Znane są sposoby uszlachetniania tłoczywa i żywicy mocznikowej przez częściowe zastąpienie mocznika w żywicy fenolem lub melaminą. Jednakże takie tłoczywa: melaminowo-mocznikowe i fenolowo-mocznikowe wykazują także szereg spośród wymienionych wad. Wytwarzanie znanymi sposobami tłoczywa fenolowo-melaminowe mają jasne zabarwienie, są odporne na światło i mają

2

dobre właściwości elektryczne, ale są stosunkowo drogie podobnie jak tłoczywa melaminowe.

Poza tym znany jest sposób wytwarzania żywic termoutwardzalnych przeznaczonych zwłaszcza do wyrobu tłoczyw, polegający na tym, że mocznik, melaminę i fenol w stosunkach molowych 20—50 : 15—40 : 10—60 poddaje się dwustopniowej kondensacji z formaldehydem, przy czym najpierw kondensuje się z formaldehydem mocznik przy pH = 6,7 — 7,2 w temperaturze 45—55°C, a następnie dodaje się fenol i melaminę i ewentualnie dodatkową ilość formaldehydu i kondensuje się przy pH = 7,5 — 9,0, w temperaturze 70—100°C. W sposobie tym można najpierw kondensować mocznik z całą ilością formaldehydu obliczoną na podstawie łącznej ilości mocznika, fenolu i melaminy, a następnie dodawać fenol i melaminę i przeprowadzić kondensację w środowisku alkalicznym. Według omawianego sposobu uzyskuje się stosunkowo tanie tłoczywo o jasnej barwie, dobrej odporności na światło i dobrych właściwościach elektrycznych, ale plastyczność prasownicza tych tłoczyw jest niedostateczna, co bardzo utrudnia ich przetwórstwo.

Obecnie stwierdzono, że żywice z fenolu, mocznika i melaminy oraz formaldehydu, z których uzyskuje się tłoczywa o jasnej barwie, dobrej odporności na światło i dobrych właściwościach mechanicznych i elektrycznych, a także dobrej odporności na wrzącą wodę oraz równocześnie o bardzo dobrej

plastyczności prasowniczej, można wytwarzać przez dwustopniową kondensację w ten sposób, że najpierw kondensuje się fenol z formaldehydem, a następnie uzyskany prekondensat fenolowo-formaldeh-
 5 hydowy poddaje się dalszej kondensacji z melaminą i mocznikiem i ewentualnie z dodatkową ilością formaldehydu, przy czym fenol, melaminę i mocznik stosuje się w stosunkach molowych wynoszących od 20—60, korzystnie od 35—45 moli fenolu i od 30—90, korzystnie od 55—65 moli mocznika na 100 moli melaminy.

Wytwarzanie żywicy sposobem według wynalazku przeprowadza się korzystnie w taki sposób, że najpierw kondensuje się fenol z całą ilością formaldehydu obliczoną na podstawie łącznej ilości
 15 fenolu, melaminy i mocznika, a następnie uzyskany prekondensat fenolowo-formaldehdydowy poddaje się dalszej kondensacji z melaminą i mocznikiem bez wprowadzenia dodatkowej ilości formaldehydu.

Stosunki molowe fenolu, mocznika i melaminy dobiera się w zależności od pożądanych właściwości żywicy i wytwarzanych z nich tłoczyw i innych wyrobów. Jeżeli wymagana jest bardzo dobra odporność na łuk elektryczny lub na światło, to zmniejsza się ilość fenolu, jeżeli wymagana jest przede wszystkim wysoka odporność termiczna i odporność na wodę, to zmniejsza się ilość mocznika, jeżeli zaś najważniejszy jest niski koszt wyrobu przy względnie dobrych właściwościach wytrzymałościowych i dielektrycznych, to zmniejsza się ilość melaminy. Ilość formaldehydu oblicza się na podstawie ilości moli użytego do reakcji fenolu, melaminy i mocznika, stosując najkorzystniej około 1,2 mola formaldehydu na 1 mol fenolu, około 3 moli formaldehydu na 1 mol melaminy i około 1,5 mola formaldehydu na 1 mol mocznika.

W pierwszym stadium syntezy żywicy kondensuje się fenol z formaldehydem w środowisku słabo alkalicznym na przykład przy wartości pH wynoszącej około 8. W drugim stadium prowadzi się kondensację wytworzonego w pierwszym stadium prekondensatu fenolowo-formaldehdydowego z melaminą, mocznikiem i ewentualnie dodatkową ilością formaldehydu przy wartości pH zależnej od pożą-
 40 danej szybkości reakcji i końcowego stopnia polikondensacji. Korzystnie doprowadza się pH w tym stadium do wartości od 7,5 do 10, a najkorzystniej od 8 do 9,5.

Żywice wytworzone sposobem według wynalazku stosuje się zwłaszcza do wyrobu tłoczyw termoutwardzalnych z napełniaczem organicznym lub mineralnym, a także do wyrobu tworzyw warstwowych na nośnikach celulozowych i do innych celów, do których używa się obecnie tłoczyw melaminowo-formaldehdydowych i fenolowo-formaldehdydowych.

W celu uzyskania tłoczywa nasycza się napełniacz na przykład włókno celulozowe, żywicą wytworzoną według wynalazku, a po wymieszaniu produkt suszy się i rozdrabnia. Tłoczywa uzyskane z żywicy wytworzonej sposobem według wynalazku z nadwyżką spełniają wymagania normy dla wytwarzanego w analogiczny sposób tłoczywa melaminowego z napełniaczem celulozowym, mają dobre właściwości przetwórcze i nadają się do barwienia na kolory pastelowe i na białe.

Przykład. Do reaktora z chłodnicą zwrotną i mieszadłem zaopatrzonego w układ grzewczy i chłodniczy, wprowadza się 356 kg formaliny o zawartości 37% formaldehydu zobojętnionej do
 5 pH = 8 przez dodanie 1,7 l 25%-owego roztworu wodnego ługu sodowego, po czym dodaje się 35 kg stopionego fenolu. Zawartość reaktora ogrzewa się przy ciągłym mieszaniu do temperatury 65°C, po czym wygrzewa się w ciągu 1 godziny w temperaturze 65—80°C. Następnie dodaje się 36 kg mocznika i 126 kg melaminy. Mieszaninę w reaktorze o pH = 8,8 ogrzewa się do temperatury 95°C i utrzymuje w tej temperaturze do osiągnięcia strącalności 2:1, co trwa około 1,5 godziny. Następnie żywicę chłodzi się. 197 l (256 kg) uzyskanej żywicy miesza się z 85 kg rozwłóknionej celulozy, rozdrabnia, suszy i miele. W końcowej fazie mielienia dodaje się 1,5 kg stearynianu magnezu, 0,5 adypinianu dwuoktylu i 1 kg bieli tytanowej.
 10 20 Uzyskuje się tłoczywo o zawartości wilgoci 2,8%, plastyczności prasowniczej 165 mm i objętości nasypowej właściwej 2,2 ml/g.

Wypraski wykonane przy temperaturze formy 150°C pod ciśnieniem 450 kG/cm² mają barwę białą, nie ciemnieją pod wpływem światła i są odporne na wrzącą wodę. Ciężar właściwy wyprasek wynosi 1,45 G/cm³, skurcz prasowniczy 0,3%, udarność 9,2 kGcm/cm², udarność z karbem 2,5 kGcm/cm², wytrzymałość na zginanie 930 kG/cm²,
 25 30 wytrzymałość na ścislenie 2300 kG/cm², wytrzymałość cieplna według Martensa 140°C, chłonność wody 54 mg, opór właściwy powierzchniowy po klimatyzacji 10¹⁴ om. cm/cm, opór właściwy powierzchniowy po moczeniu w wodzie 10¹³ om. cm/cm, opór właściwy skrośny po moczeniu w wodzie 10¹² om. cm, opór właściwy skrośny po klimatyzacji 10^{12,5} om. cm, wytrzymałość dielektryczna doraźna 18 kV/mm, odporność na łuk elektryczny o małym natężeniu prądu przy wysokim napięciu 120 sek.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywicy fenolowo-melaminowo-mocznikowo-formaldehdydowych przeznaczonych zwłaszcza do wyrobu tłoczyw, przez dwustopniową kondensację fenolu, melaminy i mocznika z formaldehydem, **znamienny tym**, że najpierw kondensuje się fenol z formaldehydem, a następnie uzyskany prekondensat fenolowo-formaldehdydowy poddaje się dalszej kondensacji z melaminą i mocznikiem i ewentualnie z dodatkową ilością formaldehydu, przy czym fenol, melaminę i mocznik stosuje się w stosunkach molowych wynoszących od 20 do 60, korzystnie od 35 do 45 moli fenolu i od 30 do 90, korzystnie od 55 do 65 moli mocznika na 100 moli melaminy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytworzony w pierwszym stadium prekondensat fenolowo-formaldehdydowy poddaje się dalszej kondensacji z melaminą i mocznikiem i ewentualnie z dodatkową ilością formaldehydu przy wartości pH wynoszącej od 7,5 do 10, a najkorzystniej od 8 do 9,5.