



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

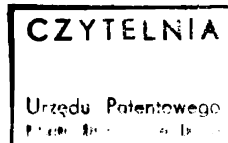
Int. Cl.³ C08K 5/56
C08L 61/10
C08L 61/28

Zgłoszono: 83 02 04 (P. 240450)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 12 19

Opis patentowy opublikowano: 1986 05 30



Twórcy wynalazku: Krystyna Rocznik, Zygmunt Wirpsza, Krzysztof Brożyna,
Andrzej Czyżewski, Andrzej Wylon

Uprawniony z patentu tymczasowego: Wyższa Szkoła Inżynierska
im. Kazimierza Pułaskiego,
Radom (Polska)

Sposób sieciowania tworzyw fenolowo-formaldehadowych i melaminowo-formaldehadowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób sieciowania tworzyw fenolowo-formaldehadowych i melaminowo-formaldehadowych wobec katalizatorów złożonych, składających się co najmniej z dwu składników.

Znane są powszechnie sposoby wytwarzania termoutwardzalnych fenolowo-formaldehadowych lub melaminowo-formaldehadowych tworzyw polikondensacyjnych, sieciowanych bez użycia katalizatorów kwasowych (Z. Wirpsza, J. Brzeziński „Aminoplasty”, Warszawa WNT 1970, str. 192). Tworzywa takie charakteryzują się stosunkowo długim czasem utwardzania. Skrócenie czasu sieciowania niektórych żywic i tłoczyw termoutwardzalnych uzyskuje się przez wprowadzenie do nich kwasowych katalizatorów utwardzania, np. w postaci katalizatorów utajonych lub/i kompleksowych katalizatorów utwardzania (opisy patentowe polskie nr 80 855 i nr 82 280). Katalizatory te obojętne podczas przechowywania rozkładają się w warunkach przetwórstwa wydzielając wolny kwas, który po utwardzeniu tworzywa pozostaje w nim przyspieszając procesy starzeniowe w tworzywie oraz powodując niszczenie takich materiałów jak drewno, celuloza, papier, niektóre metale itp., z którymi styka się utwardzone tworzywo, np. w postaci spoiw klejowych, części maszyn.

Nieoczekiwanie okazało się, że w obecności niektórych dobranych związków chemicznych nazwanych antykatalizatorami, po katalitycznym usieciowaniu polimeru następuje zneutralizowanie wolnego kwasu. Reakcja antykatalizatora z katalizatorem kwasowym zachodzi z dostatecznie dużym opóźnieniem i nie wywiera wpływu na szybkość katalitycznego utwardzania tworzywa.

Istota wynalazku polega na tym, że w skład złożonego katalizatora sieciowania fenolowo-formaldehadowych lub melaminowo-formaldehadowych tworzyw polikondensacyjnych wchodzi antykatalizator, którym jest związek lub związki obojętne w warunkach przetwórstwa, a uaktyw-
niający się i zobojętniający kwas dopiero po usieciowaniu polimeru. Antykatalizator dodaje się w ilości 0,1 do 200, korzystnie 100% molowych w przeliczeniu na substancje kwasowe lub poten-

cialnie kwasowe. Jako antykatalizator stosuje się związek kompleksowy, korzystnie chelatowy metalu dwu- lub trójwartościowego lub/i IV-rzędowe sole amoniowe.

Według wynalazku jako antykatalizator stosuje się oksynian cynku. Do tworzyw termoutwardzalnych dodaje się katalizator złożony z: kwasu borowego lub dwuchlorohydryny gliceryny lub innego katalizatora kwasowego sieciowania oraz oksynianu cynku jako antykatalizatora. W zależności od rodzaju tworzywa sztucznego w skład katalizatora złożonego mogą ponadto wchodzić: inhibitor reakcji sieciowania w postaci soli słabego kwasu i mocnej zasady, np. stearynian wapnia oraz bufor, związek lub związki dodawane w celu zastąpienia lotnego, mocnego kwasu kwasem o optymalnej mocy. Jako bufor można stosować np. szczawian sodu lub/i p-toluenosulfonian sodu lub/i inne sole kwasów nieorganicznych i organicznych. Katalizatory złożone wprowadza się do mieszaniny surowców, półproduktów lub gotowych produktów, w dowolnym etapie wytwarzania tworzyw polikondensacyjnych.

Przedmiot wynalazku zostanie bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I.

Składniki: 25 kg żywicy fenolowo-formaldehdowej typu rezolowego
 25 kg mączki drzewnej
 1 kg dwuchlorohydryny gliceryny
 0,941 kg stearynianu wapnia
 1,203 kg p-toluenosulfonianu sodu
 2,736 kg oksynianu cynku

miesza się w mieszarce zetowej i walcuje na gorących walcach frykcyjnych do uzyskania żądanej plastyczności tłoczywa. Następnie płyty tłoczywa miele się w młynku udarowy zaopatrzonym w sito. Dolna granica optymalnego zakresu prasowania tłoczywa sporządzonego według sposobu będącego przedmiotem wynalazku przetwarzanego w warunkach standardowych wynosi 1,55 min/mm grubości wypraski w porównaniu do 1,87 min/mm grubości wypraski tłoczywa nie zawierającego katalizatora złożonego i natykatalizatora.

Tłoczywo według wynalazku ma następujące właściwości fizyko-mechaniczne:

Płynność metodą Raschiga	— 0,173 m
Gęstość metodą hydrostatyczną	— 1350 kg/m ³
Gęstość pozorna	— 610 kg/m ³
Skurcz prasowniczy	— 0,66 %
Udarność metodą Charpy	— 5592 J/m
Udarność z karbem metodą Charpy	— 1472 J/m ²
Doraźna wytrzymałość na zginanie	— 722 × 10 N/m ²
Doraźna wytrzymałość na ściskanie	— 1961 × 10 ⁵ N/m ²
Odporność termiczna wg Martensa	— 375 K

Przykład II.

Składniki: 500 kg żywicy fenolowo-formaldehdowej typu nowolakowego
 500 kg mączki drzewnej
 10 kg deuchlorohydryny gliceryny
 14,1 kg stearynianu wapnia
 7,27 kg szczawianu wapnia
 27,36 kg oksynianu cynku

miesza się i walcuje na gorących walcach frykcyjnych metodą ciągłą. Płyty tłoczywa miele się w młynku udarowym zaopatrzonym w odpowiednie sito. Dolna granica optymalnego zakresu prasowania tłoczywa sporządzonego według sposobu będącego przedmiotem wynalazku, prasowanego w warunkach standardowych wynosi 1,31 min/mm grubości w porównaniu do 2,33 min/mm grubości wypraski tłoczywa nie zawierającego katalizatora złożonego i antykatalizatora.

Tłoczywo według wynalazku ma następujące właściwości fizyko-mechaniczne:

Plastyczność prasownicza metodą Raschiga — 0,2 m

Gęstość metodą hydrostatyczną	— 1320 kg/m ³
Gęstość pozorna	— 450 kg/m ³
Skurcz prasowniczy	— 0,54%
Udarność metodą Charpy	— 4512 J/m ²
Udarność z karbem metodą Charpy	— 1962 J/m ²
Doraźna wytrzymałość na zginanie	— 668×10^5 N/m ²
Doraźna wytrzymałość na ściskanie	— 1704×10^5 N/m ²
Odporność termiczna wg Martensa	— 375 K
Odporność na żar wg Schramma-Żebrowskiego	— 3
Chłonność wody po 24 godzinach moczenia w wodzie	— 37,5 mg
Wytrzymałość dielektryczna	— 16 kV/mm

Przykład III.

Składniki: 100 kg tłoczywa maleminowo-formaldehydowego
 2 kg dwuchlorohydryny gliceryny
 1,88 kg stearynianu wapnia
 2,40 kg p-toleuenosulfonianu sodu
 5,47 kg oksynianu cynku

homogenizowano w młynie kulowym przez 8 godzin. Dolna granica optymalnego zakresu prasowania tłoczywa prasowanego według sposobu podanego w opisie w standardowych warunkach wynosi 1,15 min/mm grubości wypraski w porównaniu do 1,87 min/mm grubości wypraski, a górna — 5,43 min/mm w porównaniu do 4,88 min/mm grubości wypraski tłoczywa nie zawierającego katalizatora złożonego i antykatalizatora.

Tłoczywo sporządzone według wynalazku ma następujące właściwości fizyko-mechaniczne:

Plastyczność prasownicza metodą Raschiga	— 0,25 m
Gęstość metodą hydrostatyczną	— 1470 kg/m ³
Gęstość pozorna	— 348 kg/m ³
Skurcz prasowniczy	— 0,22%
Udarność metodą Charpy	— 3434 J/m ²
Udarność z karbem metodą Charpy	— 1471 J/m ²
Doraźna wytrzymałość na zginanie	— 631×10^5 N/m ²
Odporność termiczna wg Martensa	— 443 K
Odporność na żar wg Schramma-Żebrowskiego	— 3
Chłonność wody	— 31,6 mg

Przykład IV.

Składniki: 100 kg tłoczywa maleminowo-formaldehydowego
 1 kg kwasu borowego
 7,83 kg stearynianu wapnia
 2,7 kg oksynianu cynku

homogenizowano przez 8 godzin w młynie kulowym. Dolna granica optymalnego zakresu prasowania tłoczywa sporządzonego według podanego sposobu wynosi 1,19 min/mm grubości wypraski w porównaniu do 1,64 min/mm grubości, a górna — 5,10 min/mm grubości w porównaniu z 4,78 min/mm grubości wypraski tłoczywa nie zawierającego katalizatora złożonego i antykatalizatora.

Według wynalazku tłoczywo ma następujące właściwości fizyko-mechaniczne:

Gęstość metodą hydrostatyczną	— 1480 kg/m ³
Skurcz prasowniczy	— 0,30%
Udarność metodą Charpy	— 3727 J/m ²
Udarność z karbem metodą Charpy	— 1765 J/m ²
Doraźna wytrzymałość na zginanie	— 364×10^5 N/m ²
Odporność termiczna wg Martensa	— 414 K
Odporność na żar wg Schramma-Żebrowskiego	— 3
Chłonność wody	— 19 mg

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób sieciowania tworzyw fenolowo-formaldehydowych i melaminowo-formaldehydowych wobec katalizatorów złożonych, zawierających co najmniej dwa składniki, z których jednym jest zawsze katalizator kwasowy, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator w którego skład wchodzi w przeliczeniu na substancje kwasowe i/lub potencjonalne kwasowe 0,1 do 200, korzystnie 100% molowych antykatalizatora, którym jest oksynian cynku, kompleksowy związek nieaktywny w warunkach wytwarzania i w pierwszej fazie przetwórstwa tworzyw polikondensacyjnych, a uaktywniający się w dalszej fazie przetwórstwa i zobojętniający katalizator kwasowy dopiero po usieciowaniu tworzywa.