



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

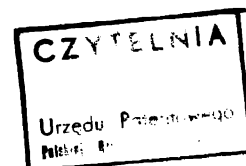
Int. Cl.³ C08G 8/28

Zgłoszono: 83 04 18 (P. 241547)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 84 03 12

Opis patentowy opublikowano: 1986 09 30



Twórcy wynalazku: Tomasz Prot, Maria Wilczek, Henryka Cieślińska

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

Sposób modyfikowania żywic fenolowo-formaldehydowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikowania żywic fenolowo-formaldehydowych.

Żywice fenolowo-formaldehydowe stosowane do przetwórstwa, często poddawane są modyfikacji, w celu nadania im określonych własności wymaganych przy ich stosowaniu np. w celu polepszenia odporności cieplnej, własności mechanicznych, odporności na wodę lub określone związki chemiczne itp.

Konieczność modyfikowania żywic fenolowo-formaldehydowych spowodowana jest przede wszystkim tym, że podstawową wadą niemodyfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych jest ich duża kruchość, co powoduje małą udatność otrzymywanych z nich wyrobów.

Do modyfikowania żywic fenolowo-formaldehydowych stosuje się różne metody, które można podzielić następująco:

- kopolikondensacja trzech lub więcej substancji wyjściowych czyli modyfikacja chemiczna w trakcie wytwarzania żywicy,
- chemiczne przemiany żywic fenolowo-formaldehydowych czyli modyfikacja chemiczna żywicy po jej otrzymaniu,
- mieszanie żywic fenolowo-formaldehydowych z innymi związkami wielkocząsteczkowymi czyli modyfikacja fizyczna.

Znana jest m. in. metoda modyfikacji żywic fenolowo-formaldehydowych polegająca na wprowadzeniu ϵ -kaprolaktamu jako modyfikatora do prowadzonego w środowisku alkalicznym procesu kondensacji fenolu i formaldehydu, czyli w procesie otrzymania żywic rezolowych stosowanych m. in. do klejenia drewna (Z. Piotrowska „Badania zmian właściwości żywic fenolowo-formaldehydowych umożliwiających prasowanie sklejek bez podsuszania“ praca doktorska SGGW Warszawa 1982r. oraz opis patentowy nr 120 950 A. Fidelus). Metoda ta pozwala otrzymać polepszone żywice fenolowo-formaldehydowe, jednak wadą tej metody jest konieczność zmian całej technologii wytwarzania żywic rezolowych, a ponadto nie może być ona stosowana do wytwarzania modyfikowanych żywic nowolakowych.

Inna znana metoda — chemiczna modyfikacja otrzymanej żywicy fenolowo-formaldehydowej — polega na poddawaniu żywicy fenolowo-formaldehydowej działaniu alkoholi — najczęściej n-butyłowego, lub kwasów, najczęściej tłuszczowych. Tak modyfikowane żywice fenolowo-for-

maldehydowe posiadają grupy eterowe lub estrowe. Metoda ta ma szczególne zastosowanie przy otrzymywaniu produktów rozpuszczalnych w olejach, mających zastosowanie w przemyśle lakierowniczym. Ponadto w celu otrzymania żywic fenolowo-formaldehydowych, tłoczyw o określonych właściwościach, miesza się je z innymi związkami wielkocząsteczkowymi np: poliamidami, poliwinylacetatami itp.

Celem niniejszego wynalazku było opracowanie sposobu modyfikowania żywic fenolowo-formaldehydowych pozwalających uzyskać produkty o zwiększonej elastyczności, bez konieczności zmian recepturowych w trakcie ich otrzymywania, a przez odpowiednią przemianę gotowych żywic fenolowo-formaldehydowych.

Sposób modyfikowania żywic fenolowo-formaldehydowych według wynalazku polega na poddawaniu przemianie chemicznej żywic fenolowo-formaldehydowych uzyskanych przez polikondensację fenolu z formaldehydem w środowisku kwaśnym lub alkalicznym. Tak otrzymaną żywicę nowolakową lub rezolową ogrzewa się z modyfikatorem, którym jest N-hydroksymetylenokaprolaktam, w ilości od 1 do 30 cz. wag. modyfikatora na 100 cz. wagowych żywicy fenolowo-formaldehdowej.

W przypadku żywicy rezolowej 100 cz. wag. żywicy ogrzewa się z N-hydroksymetylenokaprolaktamem w ilości do 1 do 20 części wag., korzystnie 15 części wag. w przeliczeniu na ilość fenolu użytego do kondensacji żywicy, przy czym temperatura ogrzewania wynosi od 313 do 393 K, korzystnie do 238 do 338.

W przypadku żywicy nowolakowej 100 cz. wag. żywicy ogrzewa się z 2 do 30 cz. wag., korzystnie 5 cz. wag. N-hydroksymetylenokaprolaktamu, przy czym temperatura ogrzewania wynosi od 313 do 393 K, korzystnie od 5 do 10 K powyżej temperatury topnienia żywicy. Czas ogrzewania żywicy z modyfikatorem według wynalazku wynosi od 10 do 240 min. korzystnie od 60 do 90 min.

Takie stapianie gotowej żywicy fenolowo-formaldehdowej z otrzymanym uprzednio N-hydroksymetylenokaprolaktamem również z mieszaniną innych składników jest operacją bardzo prostą, a nie wymagającą specjalistycznej aparatury.

Modyfikowana sposobem według wynalazku żywica fenolowo-formaldehdowa charakteryzuje się większą elastycznością w stosunku do wyjściowej żywicy przy nie zmienionych parametrach odporności na wodę i chemikalia, wytrzymałości temperaturowej itp. przy czym uzyskany produkt jest jaśniejszy i o mniejszej tendencji do ciemnienia. Także wyroby uzyskane przy zastosowaniu modyfikowanej żywicy fenolowo-formaldehdowej posiadają podwyższoną udarność.

Sposób wytwarzania modyfikowanej żywicy fenolowo-formaldehdowej według wynalazku objaśniają poniższe przykłady.

Przykład I. Do fenolowo-formaldehdowej żywicy rezolowej, otrzymanej przez kondensację 1 mola fenolu z 1,7 mola formaldehydu, w środowisku alkalicznym, której lepkość wynosi 150 ± 10 sec. na kubku Forda Ø, 4 dodaje się 14,1 g N-hydroksymetylenokaprolaktamu. Żywicę z modyfikatorem ogrzewa się podczas mieszania przez 80 min. w temperaturze $333 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$. Po ukończonej modyfikacji, żywicę zastosowano jako klej do drewna „na gorąco”. Stwierdzono następujące korzystne zmiany własności użytkowych żywicy:

	Żywica niemodyfikowana	Żywica modyfikowana
zawartość suchej masy	48,0%	63,0%
zawartość niezwiązanego fenolu	1,1%	0,5%
zawartość niezwiązanego CH_2O	1,0,5%	0,75%
czas żelowania (w 323 K)	65 s	86 s
wytrzymałość spoiny klejowej na ścinanie	3,2 MPa	8,1 MPa

Przykład II. Do 100 g fenolowo-formaldehdowej żywicy nowolakowej otrzymanej przez kondensację fenolu z formaldehydem w środowisku kwaśnym, dodaje się 5 g N-hydroksymetylenokaprolaktamu. Żywicę z modyfikatorem ogrzewa się podczas mieszania przez 75 min. w temperaturze 358 K. Zmodyfikowaną żywicę zastosowano jako składnik lakieru spirytusowego. Następnie nałożono warstwę lakieru sporządzonego z żywicy modyfikowanej i porówna-

no własności tej warstwy z własnościami warstwy lakieru sporządzonego na bazie niemodyfikowanej żywicy nowolakowej. Otrzymano następujące wyniki:

	powłoka lakierowa na bazie żywicy niemodyfikowanej	powłoka lakierowa na bazie żywicy modyfikowanej jw
zawartość wolnego fenolu	0,35%	0,30%
liczba hydroksylowa	156	118
pyłosuchość warstwy	35,0 s	70,0 s
elastyczność (przez zginanie)	16,0 mm	3,0 mm
twardość	0,55	0,85
przyczepność	3,0	3,0
tłoczność	0,5 cm	3,5 cm

Przykład III. Sporządzono tłoczywo o następującym składzie:

Żywica nowolakowa modyfikowana zgodnie z przykładem II	42,8 cz. wag.
Mączka drzewna	43,2 „
Urotropina	6,5 „
Kaolin, czerwień żelazowa lub umbra	4,4 „
Nigrozyna rozpuszczalna w alkoholu	1,5 „
Tlenek wapnia lub magnezu	0,9 „
Stearyna	0,7 „

Otrzymane tłoczywo charakteryzuje się podwyższoną wytrzymałością na ściskanie i zginanie. Tłoczywo to nadaje się do przetwórstwa metodą prasowania.

Przykład IV. Sporządzono tłoczywa o następującym składzie:

Tłoczywo I	Tłoczywo II	cz. wag.
Żywica nowolakowa modyfikowana jak w przykładzie II	Żywica nowolakowa niemodyfikowana	50,2
Mączka drzewna	Mączka drzewna	29,0
Urotropina	Urotropina	7,5
Kaolin	Kaolin	5,0
Czerwień żelazowa	Czerwień żelazowa	4,4
Tlenek wapnia	Tlenek wapnia	2,2
Stearyna	Stearyna	1,7
	N-hydroksymetyleno- kaprolaktam	2,8

Tłoczywa I i II sporządzono przez walcowanie wszystkich składników. Otrzymane tłoczywo zastosowano do przetwórstwa metodą wtrysku. Uzyskano produkt o zwiększonej płynności.

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

1. Sposób modyfikowania żywic fenolowo-formaldehydowych, **znamienny tym**, że 100 cz. wag. żywicy fenolowo-formaldehdowej ogrzewa się z N-hydroksymetylenokaprolaktamem w ilości od 1 do 30 cz. wag.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 100 cz. wag. żywicy rezolowej ogrzewa się z N-hydroksymetylenokaprolaktamem w ilości od 1 do 20 części wag. korzystnie 15 części wag., w przeliczeniu na ilość użytego do kondensacji fenolu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 100 cz. wag. żywicy nowolakowej ogrzewa się z N-hydroksymetylenokaprolaktamem w ilości od 2 do 30 cz. wag., korzystnie 5 cz. wag.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że temperatura ogrzewania żywicy z N-hydroksymetylenokaprolaktamem wynosi od 313 do 393 K korzystnie 328 do 338 K.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 3, **znamienny tym**, że temperatura ogrzewania żywicy z N-hydroksymetylenokaprolaktamem wynosi, korzystnie od 5 do 10 K powyżej temperatury topnienia żywicy.

6. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że czas ogrzewania żywicy fenolowo-formaldehydowej z N-hydroksymetylenokaprolaktamem wynosi od 10 do 240 min., korzystnie od 60 do 90 min.

7. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że N-hydroksymetylenokaprolaktam dodaje się do mieszaniny składników zawierającej żywicę fenolowo-formaldehydową.