



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.10.74 (P. 174753)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.76

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1978

MKP C08g 37/06
C08g 51/50

Int. Cl.² C08L 61/10
C08K 5/51

Twórcy wynalazku: Irena Boroń, Zofia Piotrowska, Stanisław Boroń,
Antoni Polak, Stanisław Głąb, Janina Zaborniak

Uprawniony z patentu: Zakłady Tworzyw Sztucznych „ERG”, Pustków
(Polska)

Sposób wytwarzania trudnopalnej kompozycji żywicy fenolowo-formaldehydowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania trudnopalnej kompozycji żywicy fenolowo-formaldehydowej, która w swoim składzie zawiera substancję obniżającą jakość wyrobu otrzymywanego na jej podstawie. Żywica ta najczęściej stosowana jest do wyrobu tworzyw warstwowych a w szczególności do laminatów dekoracyjnych.

Do wyrobu tworzyw warstwowych o obniżonej palności stosuje się obecnie nośniki o własnościach samogasnących, lub żywicę fenolową o obniżonej palności stosowaną do nasycania nośników.

Do substancji obniżających palność żywicy fenolowej i równocześnie tworzyw warstwowych otrzymywanych na podstawie tej żywicy należą między innymi kwasy orto i pirofosforowe. Kwasy te dodaje się do wodnych lub wodno-alkoholowych roztworów żywicy fenolowej bezpośrednio przed jej zastosowaniem do nasycania nośników. Kwasy orto i pirofosforowe istotnie obniżają palność gotowego wyrobu, ale tworzywa otrzymane na podstawie takiej żywicy posiadają niskie własności fizyko-mechaniczne. Występuje zjawisko pękania i łamania się płyt. Również znane jest stosowanie estrów kwasu fosforowego jako środków obniżających palność, np. z opisu patentowego brytyjskiego nr 969095, jednakże synteza tych związków jest niebezpieczna i trudna z powodu stosowania tlenochlorku fosforu lub chlorowcopochodnych alkilowych (Encyklopedia Techniki „Chemia” WNT, 1969).

2

Stwierdzono, że do wytwarzania kompozycji żywicy fenolowo-formaldehydowej w charakterze składnika obniżającego palność należy stosować estry kwasu fosforowego i etanolaminy, dwuetanolaminy lub trójetanolaminy, względnie ich mieszanin. Estry kwasu fosforowego i alkoholoamin przyrządza się z kwasu o-fosforowego 70—90%-owego i alkoholoamin w stosunku molowym 1 do 1—1,5.

Według wynalazku trudnopalne kompozycje żywicy fenolowo-formaldehydowej przyrządza się z produktu kondensacji 1,1 do 2,5 moli formaldehydu na 1 mol fenolu. Reakcja kondensacji formaldehydu z fenolem winna być prowadzona w temperaturze wrzenia oraz w środowisku alkalicznym. Najlepiej stosować aminy organiczne, jak np. trójetanolaminę. Zaleca się, aby formaldehyd był stosowany w postaci roztworu wodnego.

Do wodno-alkoholowego lub wodnego roztworu żywicy dodaje się roztwór wodny estru kwasu fosforowego i etanolaminy, dwuetanolaminy lub trójetanolaminy w ilości 40—70% w stosunku do suchej substancji.

Otrzymaną zgodnie z wynalazkiem, kompozycję żywicy fenolowej, można nasycać arkusze papieru Kraft, lub inne nośniki, które poddaje się wstępnemu suszeniu w temperaturze 90—170°C a następnie prasowaniu na gorąco przy pomocy ciśnienia.

Tworzywa warstwowe otrzymane z takiej kom-

pozycji wykazują cechy materiału samogasnącego, a ich własności fizyczne i mechaniczne są następujące:

Wytrzymałość na zginanie, najmniej — 900 KG/cm²

Napężenie zrywające, najmniej — 500 KG/cm² 5

Twardość wg Brinella, najmniej — 2000 KG/cm²

Odporność na gorącą wodę:

— przyrost grubości próbki, najwyżej — 9%

— chłonność wody, najwyżej — 8%

i z tego względu mogą być zalecane do stosowania w różnych dziedzinach gospodarki, a szczególnie w budowie taboru kolejowego i okrętownictwie. 10

Sposób według wynalazku wyjaśniają przykłady: Składnik A — wytwarzanie estru fosforowego. 15

Do kolby zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną wprowadza się 100 g trójetanolaminy. Następnie uruchamia mieszadło i dodaje się porcjami 80 g kwasu o-fosforowego 75%-owego. 20

Ponieważ reakcja jest silnie egzotermiczna kwas dodaje się powoli, aby temperatura reakcji nie przekroczyła 100°C. Po dodaniu całej ilości kwasu mieszaninę chłodzi się i rozcieńcza wodą, aby krystalizujące związki fosforoorganiczne otrzymać w roztworze wodnym. Otrzymuje się roztwór wodny estrów fosforoorganicznych o gęstości 1,32 g/cm³ do 1,38 g/cm³ i lepkości w 820°C od 300 do 500 cP. 25

Przykład I. Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną wprowadza się 188 g fenolu, 10 g kaprolaktamu, 227 g formaliny 37%-owej i 10 g trójetanolaminy. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia i we wrzeniu utrzymuje się około 30 min. Zawartość kolby schładza się do 80°C i w tej temperaturze prowadzi się ogrzewanie do uzyskania czasu polikondensacji 250—280 sek w 150°C. 30

Następnie mieszaninę poddaje się destylacji próżniowej. Po oddestylowaniu około 20—30 ml wody, całość chłodzi się do temperatury 20°C, dodaje się alkoholu etylowego do uzyskania 40—45% su- 35

chego produktu w żywicy. Do otrzymanej w ten sposób żywicy dodaje się 80 g składnika A, do- kładnie uzyskując następujące własności kompo- zycji

Lepkość, kubek Forda nr 4 — 20 sek

Czas utwardzania w 150°C — 185 sek

Zawartość suchej substancji — 55%

Zawartość wolnego fenolu — 7,3%

Do otrzymywania laminatów dekoracyjnych sto- suje się kompozycję żywicy uzyskaną w przykła- dzie I.

Papier Kraft o jakości odpowiedniej na rdzeń dla laminatów dekoracyjnych nasycy się żywicą do uzyskania suchej żywicy 36—27%. Po wstęp- nym przesuszeniu papieru w temperaturze 150°C przez około 10—20 minut poddaje się zestaw arku- szy składający się z papierów powierzchniowych nasyconych żywicami melaminowymi oraz rdzenia nasyconego żywicą fenolowo-formaldehydową otrzymaną według przykładu I, prasowaniu w tem- peraturze około 145°C pod ciśnieniem 80 KG/cm², przez okres 15 minut. W zależności od ilości arku- szy papieru Kraft stosowanego na rdzeń otrzymuje się laminaty o grubości 1,1 do 1,5 mm. 35

Badanie palności otrzymanych płyt przeprowa- dzono według normy ASTM D635-63. Zgodnie z kryteriami stosowanymi w tej metodzie badane próbki zostały zaliczone do grupy materiałów sa- mogasnących a miarą tej cechy jest wielkość 0. 40

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania trudnopalnej kompozycji żywicy fenolowo-formaldehydowej przy zastosowa- niu estrów kwasu fosforowego, jako czynnika obniżającego palność, znamienny tym, że jako estry kwasu fosforowego stosuje się produkty re- akcji kwasu fosforowego i etanolaminy, dwueta- mieszanin, wytworzone z reagentów o stosunku 35 kwas fosforowy: etanolaminy 1 do 1—1,5, w ilo- ści 40—70% w stosunku do żywicy fenolowej. 40