

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 130 808

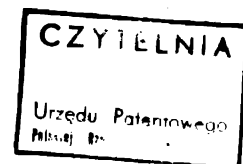
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 03 05 /P. 230 015/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 09 13

Opis patentowy opublikowano: 1985 12 30



Int. Cl.³ C08L 61/10

Twórcy wynalazku: Anna Szymczak, Władysław Kroczyk, Leopold Górski,
Jan Lichota, Sławomir Tłokowski

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA TŁOCZYW FENOLOWYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tłoczyw na podstawie żywic fenolowych typu nowolakowego i/lub rezolowego.

Znane są sposoby wytwarzania tłoczyw fenolowych na podstawie stałych żywic fenolowo-formaldehydowych typu nowolakowego lub rezolowego i napełniaczy mineralnych i/lub organicznych. Według najczęściej stosowanego sposobu rozdrobnioną żywicę miesza się z napełniaczem, środkiem sieciującym, pigmentami lub barwnikami, środkami smarującymi i innymi dodatkami. Tak wytworzoną masę ujednarodnia się i wstępnie sieciuje w podwyższonej temperaturze. Operację tę można przeprowadzić albo na walcach lub w specjalnych wyciskarkach. W celu polepszenia różnych właściwości tłoczyw lub obniżenia ich kosztu stosuje się żywice modyfikowane na etapie syntezy lub wprowadza dodatki modyfikujące już przy otrzymywaniu tłoczywa. Jako modyfikatory stosuje się zarówno substancje wielkocząsteczkowe takie jak polichlorek winylu, polioctan winylu, poliamidy, poliestry, w tym także politereftalan etylenu, silikon, żywice furanowe, żywice mocznikowe i melaminowe, poliepoksydy itp., jak i związki niskocząsteczkowe takie jak aminy, estry, acetal, furfural i jego pochodne.

Okazało się, że można wytworzyć tłoczywo fenolowe z zastosowaniem jako modyfikatora osadu wytrąconego przy rozcieńczaniu wodę pozostałości po oddestylowaniu furfuralu z cieczy uzyskanej w procesie hydrolizy drewna. W technologii tej drewno, najlepiej bukowe, poddaje się wstępnej hydrolizie wodnej. Powstały przy tym hydrolizat poddaje się dalszej przeróbce w celu oddestylowania zawartego w nim furfuralu. Po destylacji z kotła kolumny odprowadza się tzw. "hydrolizat wyjałowiony" - ciecz wyczerpaną. Przy rozcieńczaniu tej cieczy zimną wodą wytrąca się osad, zwany poniżej krystalizatem. Jego skład chemiczny jest trudny do ustalenia. Można jedynie stwierdzić, że w skład jego wchodzi wielkopierścieniowe substancje o budowie zbliżonej do ligniny, związki pentozanowe oraz różne pochodne oligomerów furfuralu. W krystalizacie znajduje się wiele grup funkcyjnych, w tym

także grup wodorotlenowych /również typu fenolowego/, grup karboksylowych oraz wiązań nienasyconych. Dzięki obecności tych grup krystalizat może reagować z fenolem i formaldehydem oraz z żywicą fenolową. Należy zaznaczyć, że krystalizat mimo iż jest mieszaniną związków prawie całkowicie rozpuszcza się w roztworach ługu, kwasach organicznych, fenolu, wodnym roztworze formaldehydu oraz w szeregu rozpuszczalnikach organicznych.

Sposób według wynalazku wytwarzania tłoczyw na podstawie żywic fenolowych typu nowolakowego i/lub rezolowego przez wymieszanie spoiwa, napełniaczy, utwardzacze i innych dodatków, a następnie ujednordnienie i wstępne usieciowanie w podwyższonej temperaturze, polega na tym, że jako spoiwo stosuje się mieszaninę żywicy z osadem wytrąconym przy rozcieńczaniu wodą pozostałości po oddestylowaniu furfuralu z cieczy uzyskanej w procesie hydrolizy drewna, zwanego krystalizatem. Krystalizat stanowi od 3 do 40 %, a korzystnie od 10 do 30 % wagowych spoiwa.

Krystalizat można dodawać nie tylko w mieszaninie z żywicą, ale również wprowadzać do żywicy na etapie syntezy. W tym przypadku krystalizat stanowi również od 3 do 40 %, a korzystnie od 10 do 30 % wagowych spoiwa.

Spoiwo, które stanowi mieszanina żywicy fenolowej i krystalizatu lub żywica modyfikowana krystalizatem miesza się z napełniaczem, środkami sieciującymi, środkami smarującymi, barwnikami lub pigmentami. Tak wytworzoną masę poddaje się ujednordnieniu i wstępnie sieciuje na walcach lub w wyciśnarce w sposób powszechnie stosowany przy wytwarzaniu tłoczyw fenolowych. Jako napełniacze stosuje się rozdrobnione produkty organiczne i/lub nieorganiczne takie, jak mączka drzewna, włókna cięte naturalne, sztuczne i syntetyczne, cięte włókno szklane, azbest w postaci pyłu lub krótkich włókien, mączka mikowa, kredowa, serycytowa, węglowa, grafit, proszki metali lub ich mieszaniny.

Jako środki sieciujące stosuje się urotropinę lub jej sole z kwasami takimi jak kwas borowy. Można również dodawać substancje zmieniające pH takie, jak tlenek magnezu.

Jako środki barwiące można stosować zarówno barwniki takie, jak nigrozyna i/lub pigmenty takie, jak biel tytanowa. Tłoczywo wytworzone sposobem według wynalazku można przetwarzać metodą prasowania tłocznego i wtryskowego uzyskując różne wyroby techniczne.

Poniższe przykłady ilustrują metody otrzymywania tłoczyw według wynalazku.

P r z y k ł a d I. 1000 g fenolowej żywicy nowolakowej, otrzymanej przez kondensację fenolu z formaldehydem przy stosunku molowym 1 : 0,85, o rozdrobnieniu poniżej 1 mm wymieszano z 300 g krystalizatu zawierającego 91 % suchej substancji, 1300 g mączki drzewnej, 180 g urotropiny, 23 g tlenku magnezu i 27 g stearyny. Uzyskaną masę homogenizowano na walcach ogrzanych do 85 - 110°C przez 6 minut. Otrzymaną "skórę" po ostygnięciu rozdrobniono w młynku uzyskując tłoczywo o rozdrobnieniu poniżej 2 mm. Tłoczywo prasowano pod ciśnieniem 40 MPa w temperaturze 155 - 160°C przez 1 min/mm grubości. Własności tłoczywa podano w tablicy 1. Dla porównania w tablicy tej podano również własności tłoczywa niemodyfikowanego, w którym krystalizat zastąpiono żywicą nowolakową.

P r z y k ł a d II. 1000 g żywicy nowolakowej otrzymanej przez kondensację fenolu i formaldehydu przy stosunku molowym 1 : 0,86 w obecności 25 g krystalizatu/mol fenolu, 750 g mączki drzewnej, 750 g mączki kredowej, 140 g urotropiny, 20 g tlenku magnezu i 24 g stearyny wymieszano, a następnie ujednordniono na walcach ogrzanych do temperatury 90 - 110°C. Uzyskane tłoczywo prasowano pod ciśnieniem 35 MPa przez 1 min/mm grubości. Własności tłoczywa podano w tablicy 1.

P r z y k ł a d III. 1000 g żywicy rezolowej otrzymanej przez kondensację fenolu z formaldehydem w stosunku molowym 1 : 1,3, 200 g krystalizatu /o zawartości 95 % suchej substancji/, 1250 g mączki drzewnej, 26 g stearyny, 20 g tlenku magnezu i 20 g nigrozyny spirytusowej wymieszano, a następnie ujednordniono na walcach ogrzanych do temperatury 90 - 115°C. Tłoczywo prasowano w temperaturze 170°C pod ciśnieniem 45 MPa przez 1,5 min/mm grubości. Własności tłoczywa podano w tablicy 1. Dla porównania w tablicy tej zamieszczono również własności tłoczywa niemodyfikowanego, w którym żywica rezolowa stanowiła 100 % spoiwa.

T a b l i c a 1

Własności tłoczyw opisanych w przykładach I - III

Własność	Jedno- stka	Przykład			Próba kontrolna	
		I	II	III	nowolak	rezol
Plastyczność prasownicza	mm	120	145	97	135	106
Chłonność wody zimnej	mg	40	30	41	37	40
Udarność	kJ/m^2	5,7	5,5	6,1	5,8	5,4
Udarność z karbem	kJ/m^2	1,9	1,8	2,3	1,8	1,6
Wytrzymałość na zginanie	MPa	83,1	89,8	82,0	76,2	79,5
Temperatura ugięcia wg Martensa	$^{\circ}\text{C}$	156	163	152	152	148
Logarytm oporności właściwej powierzchniowej wyrażonej w omach	-	12,2	12,3	12,7	11,8	12,5
Logarytm oporności właściwej skrośnej wyrażonej w omach	-	11,3	11,6	11,8	11,0	11,8
Wytrzymałość dielektryczna	kV/mm	17,3	13,5	14,5	13,0	14,5

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

1. Sposób wytwarzania tłoczyw na podstawie żywic fenolowych typu nowolakowego i/lub rezolowego przez wymieszanie spoiwa, napełniaczy, utwardzacza i innych dodatków, a następnie ujednorodnienie i wstępne usieciowanie w podwyższonej temperaturze, z n a m i e n n y t y m, że jako spoiwo stosuje się mieszaninę żywicy z osadem wytrąconym przy rozcieńczaniu wodą pozostałości po oddestylowaniu furfuralu z cieczy uzyskanej w procesie hydrolizy drewna.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że osad miesza się z gotową żywicą fenolową.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że osad wprowadza się do żywicy na etapie jej syntezy.

4. Sposób według zastrz. 2 albo 3, z n a m i e n n y t y m, że osad stanowi od 3 do 40, a korzystnie od 10 do 30 % wagowych spoiwa.