



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 873

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 03 80
(21) PV 2170 - 80

(51) Int. Cl.³
C 08 L 61/28

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 01 01 84

(75)

Autor vynálezu MAREK OLDŘICH ing., PARDUBICE,
MAREK PETR ing., ČELÁKOVICE,
ADAMOVSKÝ ZDENĚK ing., PARDUBICE,
TATÍČEK JAROSLAV, PARDUBICE

(54) Způsob výroby modifikované melaminoformaldehydové lisovací hmoty

Vynález se týká způsobu výroby melaminoformaldehydové lisovací hmoty s obsahem modifikátoru na bázi laktamu a/nebo ω - aminokarbonových kyselin a plnidel, jimiž jsou soli kovů žíravých zemin. Příprava pryskyřice se provádí kondenzací výchozích složek za současné přítomnosti všech ostatních přísad.

Vynález se týká způsobu výroby modifikované melaminoformaldehydové lisovací hmoty zvláště vhodné pro zpracování vstřikováním a přetlačováním se zlepšenou tekutostí a zvýšenou pevností ve svarových čarách za normální i zvýšené teploty.

Melaminové modifikované reaktoplasty patří do kategorie teplem tvrditelných hmot, které mohou splnit náročné požadavky na výrobu technických, mnohdy náročných a složitých výrobků, které se vyrábějí většinou progresivními zpracovatelskými technologiemi. Hmoty tohoto typu musí mít mimo vyhovující formu snadnou zpracovatelnost v relativně širokém rozmezí zpracovatelských parametrů a velmi dobrou zatékavost. Požaduje se, aby výrobky měly malé smrštění, dodatečné smrštění, odolnost vůči tvorbě trhlin za normální i zvýšené teploty, zejména v místech tokových čar, dobré fyzikálně-mechanické i elektrické vlastnosti. Při zpracování reaktoplastů přicházejí tyto působením tepla a tlaku do viskoznětekutého stavu a během něho probíhají při vstřikování a přetlačování tokovým systémem následně vyplní dutiny pracovního nástroje. Současně s přechodem do viskoznětekutého stavu začíná postupně probíhat chemická reakce, což je počáteční stav vytvrzovacího procesu. Tento proces působí proti tekutosti materiálu v tomto stádiu. Je velmi důležité, aby během viskoznětekutého stavu měl materiál nízkou viskozitu a setrval v tomto stavu dostatečně dlouhou dobu potřebnou k vyplnění dutiny nástroje a naopak, aby následný vytvrzovací proces trval relativně krátký čas. Celý proces výroby lisovacích hmot je charakterizován jednak sledem mechanickofyzikálních operací a z toho vyplývající náročností složitostí a ekonomickou procesem, dále vlastním chemickým složením a jeho změnami, což se vše podílí na konečných vlastnostech lisovací hmoty. Nemodifikované hmoty (např. USA patent 3,376.239) jsou zcela nevhodné pro výše uvedené použití pro nízkou tekutost i nedostatečnou odolnost vůči praskání. Rovněž způsob přípravy za sucha z pevných látek neumožňuje dokonalé prosycení plniva jako např. celulózy, což snižuje fyzikálně-chemické vlastnosti při zvýšených nákladech při použití pevných látek např. p-formaldehydu. Obdobně při postupu dle francouzského patentu č. 1,512.029, ČSSR patentu č. 129.445, 126.796 se sice dosahuje vyšší ekonomiky zjednodušením procesu v systému speciálního reaktoru, nepříznivý vliv nemodifikované hmoty však rovněž neumožňuje aplikaci pro vstřikování. Rovněž postup s možností použití vysokého tlaku 0,5 až 2 MPa dle francouzského patentu 1,407.926 vykazuje stejné nevýhody. Modifikace melamino-formaldehydové hmoty např. guanaminy (benzoguanamin, acetoguanamin) zlepšuje sice tokové vlastnosti hmoty, vstřikovatelnost avšak poskytuje výsledné materiály s nízkou plasticitou a tím náchylností k praskání ve vtokových a svarových čarách, kromě toho vykazují i tendenci k dodatečnému žloutnutí vlivem slunečního světla. Velmi dobrým modifikátorem jsou sulfonamidy jako benzen-sulfonamid, p - a o-toluensulfonamid, které však působí jako plastifikátory a neodstraňují náchylnost výrobků z takto modifikovaných hmot ke vzniku trhlin při tepelné expozici.

Často se pro tento účel používá modifikace fenoly, resp. fenolformaldehydovými resoly i novolaky (USA patent 1,057.400 a britský patent 882.140) u kterých je možno zvýšit výrazně odolnost vůči praskání. Značnou nevýhodou však zůstává složitost procesu s nutností použití čerstvě destilovaného fenolu, práce pod dusíkem, přičemž se ani tak nezabrání dodatečnému mírnému žloutnutí lisovací hmoty, resp. výrobků z ní připravených. Tyto nevýhody

212 873

z části odstraňuje použití laktámů např. kaprolaktamu dle francouzského patentu 1,576.969, NSR patentu 1,595.368, 1,720.268, 1,576.969. Dle těchto patentů se provádí nejprve příprava kondenzačního produktu melaminu s formaldehydem za přítomnosti dvou až patnácti procent kaprolaktamu na celkovou hmotnost uvedených látek při použití sody jako katalyzátoru kondenzace. Je známo, že kaprolaktam přechází za uvedených podmínek na kyselinu ω -aminokapronovou, jejíž $-NH_2$ skupina je schopna reakce s formaldehydem a tím umožňuje své zabudování do makromolekuly při vytvrzování lisovací hmoty. Nehledě k používání neekonomického a pracného způsobu zpracování výchozích složek, tj. kondenzátu, celulózy a dalších přísad v malaxeru, nutnosti dalšího sušení, bylo zjištěno, že tento postup neumožňuje optimální vlastnosti ani po stránce konečných vlastností. Analyticky lze dokázat, že za těchto podmínek zůstává část použitého kaprolaktamu ve volné nezreagované formě, což se projevuje nepříznivě zejména na vzhledu vylisku nehomogenním leskem a při vyšší koncentraci i tendencí k nalepování hmoty na lisovací formu. Použití vyšších koncentrací nad uvedenou mez, tj. nad 15 % je zcela nemožné.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby modifikované melaminoformaldehydové lisovací hmoty kondenzací výchozích složek, jehož podstata spočívá v tom, že se kondenzace provádí za současné přítomnosti 10 až 100 % hmotnostních modifikátorů na bázi laktamu a/nebo ω -aminokarbonových kyselin vztaženo na hmotnost melaminu, 0,1 až 60 % hmotnostních solí kovů žíravých zemin nebo jejich směsí například síranu a sírníku barnatého či uhličitanu vápenatého, vztaženo na celkovou hmotnost reakčních složek, a za přítomnosti přísad jako například celulózy, mazadel, kondenzačních katalyzátorů, změkčovačů a barviv, případně se laktam a/nebo ω -aminokarbonová kyselina podrobí nejprve předkondenzaci s formaldehydem nebo se směsí formaldehydu a melaminu.

Modifikační efekt laktamu nebo jeho kyseliny podle tohoto vynálezu je tak významný, že výsledná modifikovaná hmota vykazuje velmi nízkou viskozitu, např. podle hodnot smykového napětí. Takto připravenou modifikovou hmotu lze vstříkovat a při nízkém specifickém tlaku 130 až 150 MPa proti běžně používanému tlaku 200 až 250 MPa u obdobných materiálů. Modifikovaná hmota podle tohoto vynálezu zajišťuje při zpracování dostatečně dlouhou dobu setrvání v plastickém stavu a výbornou bezpečnost proti zatvrdnutí hmoty v plastikačním válci při vstřikovacím procesu. Navrhovaný způsob výroby umožňuje využívat vysoký obsah minerálních plniv v rozsahu 0,1 až 60 % z celkové hmotnosti modifikovaného aminoplastu, které působí zároveň jako katalyzátory a stabilizátory kondenzace. Přitom výrazně zlepšují vzhledovou kvalitu finálního výrobku, zejména potlačením tokových čar a v kombinaci s obsahem laktamu nebo odpovídajících ω -aminokarbonových kyselin v množství 20 a více hmotnostních procent se zajišťuje vysoká pevnost a odolnost vůči praskání i v případě kovových zálišků. Vzhledem k tomu, že navržený způsob dovoluje použít značně vyšší koncentrace modifikátorů než bylo dosud popsáno - bylo dosaženo mimořádně dobrých reologických vlastností, zejména vysoké zatékavosti, nízkého smykového napětí, dlouhé doby setrvání ve viskoznětekutém stavu, nízké disipace, při vysokých smykových rychlostech atd. Tento způsob výroby zároveň umožňuje libovolnou kombinaci navrhovaných modifikátorů, tj. kombinace laktámů mezi sebou, resp. jejich ω -aminokarbonových kyselin, případně i kombinací ω -aminokarbonových kyselin a laktámů mezi sebou.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení.

Příklad 1

Melamin	50,- kg
Kaprolaktam	12,- kg
Formalín	70,- kg
Celulóza buková	25,- kg
Uhličitan vápenatý	45,- kg
Hydroxid draselný	0,1 kg
Tetraboritan sodný	0,25 kg
Mazadlo	2,- kg
Barvivo	1,- kg

Po vnesení všech složek probíhá v reaktoru za intenzivního míchání kondenzace při 100 °C po dobu 40 min., načež se produkt ve formě granulí vysuší za vakua 0,05 MPa.

Příklad 2

Melamin	50,- kg
Lauryllaktam	15,- kg
Formalín	70,- kg
Celulóza smrková	20,- kg
Dřevěná moučka	15,- kg
Směs síranu a sirníku barnatého (Litopon)	30,- kg
Trietanolamin	1,5 kg
Hydroxid sodný	0,1 kg
Mazadlo	2,- kg
Barvivo	1,- kg

Po vnesení všech složek probíhá v reaktoru za intenzivního míchání kondenzace při 95 °C po dobu 30 min., načež se produkt ve formě granulí vysuší za vakua 0,05 MPa.

Příklad 3

Melamin	50,- kg
Poloprodukt kaprolakta- mu s formalínem	50,- kg
Formalín	50,- kg
Celulóza osiková	35,- kg
Uhličitan vápenatý	30,- kg
Trietanolamin	1,5 kg
Hydroxid draselný	0,1 kg
Mazadlo	1,- kg
Barvivo	1,- kg

Po vnesení všech složek probíhá v reaktoru za intenzivního míchání kondenzace při 95 °C po dobu 30 min., načež se produkt ve formě granulí vysuší za vakua 0,05 MPa.

212 873

Příklad 4

Melamin	50,- kg
Kys. ω -aminokapronová	50,- kg
Formalín	70,- kg
Uhličitan vápenatý	25,- kg
Směs sirníku a síranu barnatého	25,- kg
Celulóza smrková	35,- kg
Tetraboritan sodný	0,1 kg
Hydroxid draselný	0,1 kg
Mazadlo	1,- kg
Barvivo	1,- kg

Po vnesení všech složek probíhá v reaktoru za intenzivního míchání kondenzace při 105 °C po dobu 20 min., načež se produkt ve formě granulí vysuší za vakua 0,08 MPa.

Příklad 5

a) Kaprolaktam	30,- kg
Formalín	90,- kg
Hydroxid draselný	0,2 kg
Celulóza osiková	30,- kg
b) Melamin	50,- kg
Síran barnatý	40,- kg
Tetraboritan sodný	0,35 kg
Hydroxid sodný	0,1 kg
Mazadlo	1,5 kg
Barvivo	1,- kg

Do reaktoru se vnesou složky ad a) a zahřívají se za intenzivního míchání při teplotě 90 až 95 °C po dobu 15 min., přičemž dojde k otevření laktamového kruhu za tvorby příslušné ω -karbonové kyseliny, resp. její soli. Potom se vnesou do reaktoru složky ad b) a během dalších 15ti min. při teplotě 90 až 95 °C dojde k vytvoření modifikované melaminoformaldehydové hmoty. Poté se produkt ve formě granulí vysuší vakuem 0,05 MPa.

Příklad 6

a) Melamin	50,- kg
Formalín	70,- kg
Celulóza osiková	35,- kg
Trietanolamin	2,- kg
Mazadlo	1,- kg
b) Kaprolaktam	20,- kg
Uhličitan vápenatý	40,- kg
Ftalanhydrid	0,5 kg

Do reaktoru se vnesou složky ad a) zahřívají se za intenzivního míchání při teplotě

90 °C po dobu 10 min. Potom se vnesou složky ad b) a během dalších 20ti min. při teplotě 90 až 95 °C dojde k vytvoření modifikované melaminoformaldehydové hmoty. Kondenzační produkt se pak vysuší za vakua 0,08 MPa.

Příklad 7

a) Melanin	40,- kg
Kaprolaktan	15,- kg
Formalín	70,- kg
Trietanolamin	2,- kg
b) Melanin	10,- kg
Celulóza osiková	30,- kg
Uhličitan vápenatý	30,- kg
Směs sirníku a síranu barnatého	20,- kg
Mazadlo	2,- kg
Mravenčí kyselina	0,10 kg

Složky ad a) se zahřívají v reaktoru za míchání při teplotě 95 °C po dobu 30 min., přičemž dojde k otevření laktamového kruhu a k vytvoření předkondenzátu. Předkondenzát se přepustí do reaktoru se složkami ad b) kde během 10 minut dojde při teplotě do 100 °C k dokondenzování a k vytvoření modifikované melaminoformaldehydové hmoty. Produkt se rychle vysuší při teplotě do 100 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby modifikované melaminoformaldehydové lisovací hmoty kondenzací melaminu a formaldehydu, vyznačující se tím, že se kondenzace provádí za současné přítomnosti 10 až 100 % hmotnostních modifikátoru na bázi laktamu a/nebo ω -aminokarbonových kyselin vztaženo na hmotnost melaminu, 0,1 až 60 % hmotnostních solí kovů žíravých zemin nebo jejich směsí například síranu a sirníku barnatého či uhličitanu vápenatého, vztaženo na celkovou hmotnost reakčních složek, a za přítomnosti přísad jako například celulózy, mazadel, kondenzačních katalyzátorů, změkčovadel a barviv, případně se laktam a/nebo ω -aminokarbonová kyselina podrobí nejprve předkondenzaci s formaldehydem nebo se směsí formaldehydu a melaminu.