

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62391

Patent dodatkowy
do patentu _____Kl. 39 b⁵, 51/26

Zgłoszono: 02. IX. 1968 (P 128 877)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 08 g, 51/26

Opublikowano: 10. IV. 1971

UKD

Współtwórcy wynalazku: Zygmunt Wirpsza, Maria Piwińska, Józef Marzec, Wiesława Słodkowska, Jan Kołodziej, Józef Kramza, Henryk Kleboko

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób plastyfikacji i przyspieszania utwardzania żywic i tłoczyw aminowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób plastyfikacji i przyspieszania utwardzania żywic i tłoczyw aminowych przy użyciu substancji, która łączy w sobie cechy plastyfikatora, zwiększającego płynność żywicy lub tłoczywa w czasie prasowania, z cechami utajonego katalizatora trwałego w temperaturze pokojowej, a przyspieszającego proces utwardzania w temperaturze podwyższonej.

W celu zwiększenia płynności żywic i tłoczyw termoutwardzalnych w podwyższonej temperaturze prasowania wprowadza się do nich plastyfikatory. Plastyfikatory powinny posiadać możliwie niską lepkość, ograniczoną hydrofobowość — aby mieszały się jednorodnie z żywicą nawet hydrofilową, a jednocześnie nie powinny być hydrofilowe, aby nie pogarszać wodoodporności utwardzonej żywicy. Najlepiej jeśli są one nierozpuszczalne w wodzie, natomiast mieszają się jednorodnie z żywicą. Obecność grup reaktywnych pozwala plastyfikatorowi wbudować się w żywicę, przy czym unika się tzw. „wypacania” go na powierzchni. Znanych jest wiele plastyfikatorów żywic i tłoczyw aminowych. Jednym z lepszych plastyfikatorów jest eter o-krezyłowy gliceryny. Obecność w nim grup hydroksylowych zmniejsza jednakże szybkość utwardzania żywicy na skutek blokowania grup metylolowych.

W celu zwiększenia niedostatecznej szybkości utwardzania żywic i tłoczyw termoutwardzalnych wprowadza się do nich katalizatory. Pozwalają one na skrócenie czasu prasowania tworzywa albo też

2

umożliwiają formowanie go w niższej temperaturze. Najlepsze są katalizatory utajone, stabilne i obojętne, w warunkach normalnych, a rozkładające się z wydzielaniem kwasu w podwyższonej temperaturze prasowania. Jako taki katalizator znana jest np. 5 dwuchlorohydryna gliceryny.

Obecność katalizatora, skracając czas utwardzania, zmniejsza jednakże zawsze płynność żywicy lub tworzywa. Gdy chcemy zwiększyć zarówno płynność 10 jak i szybkość utwardzania żywicy lub tworzywa, należy wprowadzać do niego zarówno plastyfikator jak i katalizator.

Postawiono sobie za zadanie znalezienie lub otrzymanie takiego plastyfikatora, który charakteryzując się wszystkimi wymienionymi wyżej zaletami 15 nie opóźniałby utwardzania żywic i tłoczyw oraz takiego katalizatora, który nie zmniejszałby ich płynności.

Stwierdzono, że obydwa działania plastyfikujące i katalizujące można połączyć w jednym związku, 20 który będzie jednocześnie plastyfikatorem i katalizatorem. Związkami takimi są etery i estry jednochlorohydryny gliceryny. Otrzymać je można w stosunkowo prosty sposób z epichlorohydryny i fenoli lub alkoholi oraz epichlorohydryny i kwasów karbo- 25 ksyłowych.

Związki takie jak np. eter o-krezyłowy chlorohydryny gliceryny są słabo lotne, mało lepkie, nie rozpuszczają się w wodzie, rozpuszczają się natomiast 30 w żywicy. W podwyższonej temperaturze odszcze-

piają chlorowodor działający katalitycznie na żywicę, wbudowując się jednocześnie w nią poprzez grupę wodorotlenową lub powstający przejściowo pierścień epoksydowy. Ilość pochodnej chlorohydryny gliceryny dodawanej do żywicy zależy od wymagań stawianych odnośnie płynności i szybkości utwardzania i może sięgać 10% w stosunku do żywicy. Ze wzrostem ilości modyfikatora wzrastają zarówno płynność jak i szybkość utwardzania tworzywa. Poniżej ilości 0,1% działanie tych związków jest niezauważalne.

Jako etery jednochlorohydryny gliceryny stosuje się monoetery: aromatyczne, a w szczególności fenylowy, ksylilowy, naftylowy; cykloalifatyczne, a w szczególności cykloheksylowy; alifatyczne, a w szczególności butylowy; alifatyczno-aromatyczne, a w szczególności benzylowy.

Jako estry jednochlorohydryny gliceryny stosuje się monoestry z kwasami karboksylowymi, a w szczególności benzoesowym, salicylowym i octowym.

Zastosowanie tych związków pozwala na zmniejszenie ilości dodatków do żywicy lub tłoczywa (zamiast dwóch składników wprowadza się jeden składnik o podwójnym działaniu). Polepsza się w ten sposób zarówno własności przetwórcze jak i jakość utwardzonego tworzywa.

Przykład I. 126 g melaniny rozpuszcza się w 3 molach formaliny 36-procentowej o zawartości 8% metanolu zobojętnionej ługiem sodowym do pH 9, ogrzanej do 80°C. Roztwór utrzymuje się w temperaturze 80–90°C aż do osiągnięcia tolerancji wodnej 100%, po czym chłodzi i dodaje do żywicy 10 g jednobenzoesanu monochlorohydryny gliceryny. Żywicą nasycą się papier laminatowy tak aby zawierał około 100% suchej żywicy w stosunku do papieru, suszy w 60–100°C i prasuje w temperaturze 120° 20 minut pod ciśnieniem 14 kg/cm². Otrzymuje się dobrze utwardzone laminaty o zamkniętej powierzchni.

Przykład II. Do tłoczywa melaminowego z napełniaczem celulozowym dodaje się w młynie kulowym 0,5% eteru o-krezyłowego jednochlorohydryny gliceryny i miele aż do uzyskania po sprasowaniu jednolitej powierzchni wypraski. Otrzymuje się tłoczywo o zwiększonej szybkości utwardzania w III klasie płynności.

Przykład III. 60 g mocznika rozpuszcza się w 1,5 mola formaliny zobojętnionej do pH 6,6 za pomocą urotropiny. Reakcję prowadzi 90 minut

w temperaturze 50°C i pH 7. Następnie do prekondensatu dodaje się 2 g eteru cykloheksylowego monochlorohydryny gliceryny, dokładnie miesza się i nasycą 60 g celulozy siarczynowej bielonej. Tłoczywo suszy się w 60–80°C, miele na młynkach kulowych i udarowych, po czym prasuje pod ciśnieniem 300–350 atmosfer w temperaturze 140–150°C. Otrzymuje się tłoczywo o płynności 140–160 mm, z którego wypraski utwardzane 1–2,5 min/mm grubości mają dobry wygląd zewnętrzny i są odporne na 30-minutowe działanie wrzącej wody.

Przykład IV. Postępowanie podobne jak w przykładzie II z tym, że zamiast dodawania do ciekłej żywicy eteru cykloheksylowego dodaje się do suchego tłoczywa podczas mielenia w młynie 1,0% eteru benzyłowego chlorohydryny gliceryny. Otrzymuje się tłoczywo mocznikowe o płynności 200 mm odporne po utwardzeniu na wrzącą wodę.

Przykład V. Postępowanie podobne jak w przykładzie III z tym, że zamiast eteru benzyłowego wprowadza się eter n-butylowy jednochlorohydryny gliceryny.

Przykład VI. Do tłoczywa mocznikowego otrzymanego przy użyciu jako napełniacza celulozy siarczynowej bielonej o liczbie zobojętnienia powyżej 0,04 gramorównoważnika kwasu/kg dodaje się w młynie kulowym 1,2% jednooctanu jednochlorohydryny gliceryny. Otrzymuje się tłoczywo w III klasie płynności o żywotności nie mniejszej niż 3 miesiące, utwardzające się z normalną szybkością.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób plastyfikacji i przyspieszania utwardzania żywicy i tłoczyw aminowych, **znamienny tym**, że do żywicy lub tłoczywa dodaje się estru lub eteru jednochlorohydryny gliceryny w ilości 0,1–10% na wagę suchej masy żywicy lub tłoczywa.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako etery jednochlorohydryny gliceryny stosuje się monoetery: aromatyczne, a w szczególności fenylowy, ksylilowy, naftylowy; cykloalifatyczne, a w szczególności cykloheksylowy; alifatyczne, a w szczególności butylowy; alifatyczno-aromatyczne a w szczególności benzylowy, zaś jako estry jednochlorohydryny gliceryny stosuje się monoestry z kwasami karboksylowymi, a w szczególności benzoesowym, salicylowym i octowym.