

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

97675

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.03.76 (P. 188411)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.77

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP

C08g 37/30

Int. Cl².

C08L 61/28

CZYTELNIA

Twórcy wynalazku: Maria Piwińska, Danuta Lichota

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Tłoczywo na podstawie produktów kondensacji melaminy i formaldehydu

Przedmiotem wynalazku jest tłoczywo na podstawie produktów kondensacji melaminy, formaldehydu, współkomponenta modyfikującego oraz tradycyjnych wypełniaczy i dodatków, przeznaczone do formowania w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem.

Znane dotychczas tłoczywa składają się z odpowiedniej żywicy melaminowej, wypełniaczy, dodatków oraz modyfikatorów, przy czym modyfikatory można wprowadzać w procesie syntezy żywicy lub w procesie otrzymywania tłoczywa. Tłoczywo uzyskane z niemodyfikowanej żywicy melaminowo-formaldehidowej posiada małą płynność, niską odporność termiczną, temperatura pracy ciągłej kształtek do 100°C.

Wprowadzenie odpowiednich modyfikatorów do żywicy melaminowej w procesie polikondensacji lub w procesie otrzymywania tłoczywa pozwala na poprawę określonych własności w gotowym wyrobie np.: modyfikacja polikaprolaktamem rozpuszczonym w alkoholu alifatycznym zwiększa elastyczność laminatów (opis patentowy nr 59324), a alkoholem furfurylowym zapewnia wzrost odporności termicznej i własności mechanicznych tłoczywa (opis patentowy ZSRR nr 154395). Wprowadzenie alkoholu furfurylowego w czasie kondensacji mocznika z formaldehydem umożliwia uzyskanie żywic o wysokiej wodoodporności, niskim skurczu i odporności na dłuższe działanie podwyższonej temperatury (opis patentowy nr 59287). Znany z opisu patentowego nr 85316 sposób otrzymywania żywicy melaminowo-formaldehidowej modyfikowanej alkoholem furfurylowym i dwucyjanodwuamidem, zapewnia utrzymanie wyrobów jedynie o wysokiej termostabilności. Jednak wszystkie znane sposoby otrzymywania odpowiedniej żywicy melaminowej nie zapewniają jednoczesnego zwiększenia płynności i termoodporności tłoczywa.

Okazało się, że wprowadzenie do żywicy melaminowej współkomponentów modyfikujących składających się z e-kaprolaktamu i alkoholu lub aldehydu furfurylowego znacznie zwiększa płynność i odporność termiczną tłoczywa zawierającego tę żywicę. Równoczesna modyfikacja e-kaprolaktamem i alkoholem lub aldehydem furfurylowym eliminuje wady wyrobów wytwarzanych z zastosowaniem każdego z tych modyfikatorów oddzielnie. Uzyskuje się to dzięki wewnętrznej modyfikacji czyli trwałemu łączeniu się współkomponentów z żywicą poprzez grupy imidowe, alkoholowe lub aldehydowe.

Tłoczywo według wynalazku charakteryzuje się wyjątkowo dużą płynnością, która umożliwia przetwarzanie tłoczywa na detale o skomplikowanych kształtach, przy czym otrzymane wyroby posiadają wysoką termo-odporność, wysokie własności mechaniczne, niską wodorotlenność, która zapewnia wyjątkowo dobre własności dielektryczne po moczeniu w wodzie.

Tłoczywo według wynalazku składa się z 40 do 80% wagowych żywicy, 20–40% wagowych wypełniaczy, 2–15% wagowych dodatków, przy czym stosuje się żywicę otrzymaną przez polikondensację melaminy z formaldehydem w środowisku wodnym wobec 15–50% wagowych, a korzystnie 30% wagowych (w odniesieniu do melaminy) współkomponentu modyfikującego składającego się z ϵ -kaprolaktamu i alkoholu lub aldehydu furfurylowego. Żywica stosowana w tłoczywie jest produktem reakcji melaminy w ilości od 100 do 150 części wagowych, formaldehydu od 60 do 120 części wagowych, alkoholu lub aldehydu furfurylowego od 8 do 35 części wagowych i ϵ -kaprolaktamu od 7 do 35 części wagowych. Stosunek wagowy współkomponentów modyfikujących (ϵ -kaprolaktam do alkoholu lub aldehydu furfurylowego) wynosi 1:0,5–5, przy wprowadzaniu składników komponenta w innych zakresach wagowych otrzymane tłoczywo posiada zbyt małą płynność, bądź też niższą odporność termiczną.

Współkomponent modyfikujący może być wprowadzany w dowolnym etapie syntezy żywicy, najkorzystniej zaś w początkowym etapie to jest bezpośrednio po rozpuszczeniu melaminy w formalinie, gdy ilość grup reaktywnych jest największa.

Polikondensację żywicy prowadzi się w środowisku alkalicznym przy pH powyżej 7,5 w temperaturze 80–96°C. Stopień polikondensacji kontroluje się tolerancją żywicy względem wody. W czasie procesu polikondensacji dodatkowo wprowadza się 10–15% wagowych melaminy w stosunku do początkowej jej ilości.

Tłoczywo według wynalazku otrzymuje się w znany sposób przez nasycenie modyfikowaną żywicą melaminową napełniaczy organicznych (np. α -celulozy) lub nieorganicznych (np. włókno szklane, mączka, azbest), suszenie, rozdrabnianie, wprowadzanie środków smarnych i innych znanych dodatków oraz utwardzaczy (np. dwuchlorohydrynę gliceryny, amid kwasu chlorooctowego, chlorek trójetanoloaminy itd). Tłoczywo według wynalazku, stosuje się do wytwarzania kształtek znanym sposobem, z tym, że wskutek zwiększonej płynności tłoczywa można stosować niższe ciśnienia prasownicze, uzyskując większe i głębsze przedmioty. Kształtka otrzymana z tłoczywa z wypełniaczem nieorganicznym nie traci własności przy pracy ciągłej w temperaturze 120°C. Własności kompozycji otrzymanych według wynalazku ilustruje tabela.

T a b e l a

Własności kompozycji

Tłoczywo (kompozycja)	Przykład nr	Własności reologiczno-przetwórcze wg Kanavca			Własności mechaniczne				
		Płynność	Czas zamknięcia formy 150°C	Czas utwardzania w 160°C	Udarność kG·cm/cm ²	Udarność z karbem kG·cm/cm ²	Wytrzymałość dielektryczna kV/mm	Odporność termiczna wg Martensa °C	Wytrzymałość na zginanie kG/cm ²
Niemodyfikowane	—	7	13	46	8,0	—	16,5	130	820
Modyfikowane	I	40	3	78	9,0	1,7	16,5	132	1100
	II	32	3	79	8,0	1,3	19,0	150	1200
	III	28	3,5	70	9,0	1,3	18,0	130	1100
	IV	52	2	68	7,3	1,3	15,0	145	1000
	V	28	2	68	9,0	1,3	14,0	140	900
	VI	31	6,0	77	8,4	1,6	19,0	130	1300
	VII	29	2,5	74	8,2	1,4	17,0	145	1000
	VIII	33	3	60	8,5	2,0	18,0	145	1100
	IX	—	—	—	25,0	32,0	15,0	140	1100
	X	—	—	—	25,0	25,0	14,0	130	1200
	XI	—	—	—	24,0	28,0	13,0	150	1100

Przykład I. W kolbie kulistej z chłodnicą zwrotną, mieszadłem i termometrem umieszcza się 3 mole około 37% formaliny, alkalizując trójetanoloaminą do pH 9,0–9,5, dodaje 1 mol melaminy i ogrzewa do temperatury 78–82°C. Po rozpuszczeniu się melaminy dodaje 19 g ϵ -kaprolaktamu (15% wag. do melaminy) i 19 g alkoholu furfurylowego (15% wag. do melaminy) i proces polikondensacji prowadzi w temperaturze 80–90°C do uzyskania tolerancji wodnej 200–300%, po czym dodaje ponownie 12,6 g melaminy i proces polikondensacji kontynuuje do momentu uzyskania tolerancji wodnej 100–150%, po czym tak otrzymaną żywicę chłodzi do temperatury około 60°C i dodaje 0,1% wagowych na żywicę związku powierzchniowo-czynnego. Do ugniatarki Wernera-Pfleiderera wlewa otrzymaną żywicę, dodaje 130 g α -celulozy i ugniata godzinę, po czym tłoczywo suszy w temperaturze 80–120°C do zawartości części lotnych poniżej 1%. Po wysuszeniu, tłoczywo rozdrabnia na młynach udarowych, a następnie miele w młynach kulowych z dodatkiem 3,8 g stearynianu magnezu i 5,7 g dwuchlorohydryny glicerynowej.

Przykład II. W kolbie jak w przykładzie I umieszcza się 2,25 mola około 37% formaliny oraz przetwarza jak w przykładzie I.

Przykład III. W kolbie umieszcza się 2,75 mola około 37% formaliny, dalej proces polikondensacji prowadzi się jak w przykładzie I. Do ugniatarki Wernera-Pfleiderera po dodaniu otrzymanej żywicy i 130 g celulozy wprowadzono 40 g mączki skaleniowej, dalej przetwarzano jak w przykładzie I.

Przykład IV. Do kolby jak w przykładzie I, po dodaniu formaliny, trójetanoloaminy i melaminy wprowadza się 19 g (15% wag.) ϵ -kaprolaktamu i 9,5 g (7,5% wagowych) alkoholu furfurylowego. Dalszy tok postępowania jak w przykładzie I.

Przykład V. Do kolby, jak w przykładzie I po dodaniu formaliny, trójetanoloaminy i melaminy wprowadza się 6,3 g (5% wagowych) ϵ -kaprolaktamu i 38,0 g (30% wagowych) alkoholu furfurylowego. Dalszy tok postępowania jak w przykładzie I.

Przykład VI. Do kolby jak w przykładzie I, po dodaniu formaliny, trójetanoloaminy, melaminy wprowadza się 6,3 g (5% wagowych) ϵ -kaprolaktamu i 19 g (15% wagowych) alkoholu furfurylowego, dalej proces polikondensacji prowadzi się jak w przykładzie I. Do mieszalnika Wernera-Pfleiderera po dodaniu żywicy i celulozy wprowadzono 60 g azbestu. Dalszy ciąg postępowania jak w przykładzie I.

Przykład VII. Do kolby jak w przykładzie I, po dodaniu formaliny, trójetanoloaminy, melaminy, dodaje się 38 g (30% wagowych) ϵ -kaprolaktamu i 19 g (15% wagowych) alkoholu furfurylowego. Dalszy tok postępowania jak w przykładzie I.

Przykład VIII. Do kolby jak w przykładzie I, po dodaniu formaliny, trójetanoloaminy wprowadza się 19 g (15% wagowych) ϵ -kaprolaktamu i 25,2 (20% wagowych) aldehydu furfurylowego i 1 mol melaminy. Dalszy tok postępowania jak w przykładzie I.

Przykład IX. Do mieszalnika Wernera-Pfleiderera wlewa się żywicę otrzymaną według przykładu I, dodaje 5,4 g stearynianu magnezu, 4,0 g bieli tytanowej i miesza 10 minut. Następnie dodaje 300 g włókna szklanego ciętego, o długości 5 mm i ugniata 1 godzinę. Mokre tłoczywo suszy w strumieniu powietrza o temperaturze 100–120°C, do uzyskania części lotnych poniżej 0,8% w razie konieczności rozdrabniania.

Przykład X. Do mieszalnika Wernera-Pfleiderera wlewa się żywicę, otrzymaną według przykładu VI, dodaje 5,0 g stearynianu magnezu, 4,0 g bieli tytanowej i miesza 10 minut. Następnie dodaje 325 g włókna szklanego ciętego, o długości 5 mm i ugniata, a następnie suszy.

Przykład XI. Żywicę otrzymuje się jak w przykładzie I, z tym, że ilość ϵ -kaprolaktamu wynosi 12,6 g (10% wagowych), a ilość alkoholu furfurylowego 19 g (15% wagowych). Tak otrzymaną żywicę wlewa się do mieszalnika Wernera-Pfleiderera i dodaje 5,4 g stearynianu magnezu, 4,0 g bieli tytanowej, miesza 10 minut, a następnie wprowadza się 370 g włókna szklanego, ugniata i suszy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Tłoczywo na podstawie produktów kondensacji melaminy i formaldehydu składające się z 40 do 80% wagowych żywicy, 20 do 40% wagowych wypełniaczy, 2 do 15% wagowych dodatków, z n a m i e n n e t y m, że jako żywicę zawiera produkt reakcji melaminy i formaldehydu w środowisku wodnym w obecności 15–50% wagowych, korzystnie 30%, ϵ -kaprolaktamu i alkoholu lub aldehydu furfurylowego (licząc w stosunku do melaminy), użytych w ilościach melaminy od 100 do 150 części wagowych, formaldehydu od 60 do 120 części wagowych alkoholu lub aldehydu furfurylowego od 8 do 35 części wagowych, ϵ -kaprolaktamu od 7 do 35 części wagowych.

2. Tłoczywo według zastrz. 1, z n a m i e n n e t y m, że stosuje się żywicę, przy której wytwarzaniu ϵ -kaprolaktam i alkohol lub aldehyd furfurylowy wprowadza się w dowolnym etapie kondensacji, korzystnie po rozpuszczeniu się melaminy w formaldehydzie.