



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.12.75 (P. 185589)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.06.77

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1980

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
P. O. Box 1000, 00-100 Warszawa

Int. Cl.² B29G 3/00

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: British Industrial Plastics Limited, Manchester
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania wyrobów z tworzyw termoutwardzalnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wyrobów z tworzyw termoutwardzalnych, polegający na udoskonaleniu dotychczasowego sposobu prasowania tłoczyw termoutwardzalnych.

Podstawowym problemem produkcji tych tłoczyw jest wstępna mastykacja (plastyfikacja mechaniczna) żywcowatego termoutwardzalnego tworzywa (użytego jako utwardzalne podłoże) z wypełniaczem (lub wypełniaczami), w wyniku której powinno nastąpić pełne i całkowite połączenie się składników na drodze powleczenia i nasycenia wypełniacza żywcowatym tworzywem. Można to osiągnąć albo w warunkach „suchych”, gdy stałe tworzywo zostaje stopione lub zmiekczone poprzez plastyfikację mechaniczną, albo w obecności rozpuszczalnika lub innego ciekłego czynnika, usuwanego następnie na drodze suszenia. Tak uzyskane tłoczywo przerabia się w oddzielnym stadium na utwardzone produkty gotowe, metodą prasowania lub wylączania.

W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3746489 podano sposób otrzymywania wyrobów prasowanych wzmocnionych włóknem szklanym, polegający na zmieszaniu włókna i ciekłej żywicy termoutwardzalnej w celu otrzymania lepkiej, ciastowatej mieszaniny, którą kieruje się następnie w sposób ciągły do urządzenia wtryskującego zaopatrzonego w dyszę, poprzez którą następuje wtrysk do gniazda formy, gdzie w wyniku reakcji powstają utwardzone wypraski. Celem tej wcześ-

2

niejszej metody było ułatwienie operowania włóknem szklanym, dla zapewnienia odpowiedniego jego rozproszenia w żywicy oraz zachowanie takiej długości włókna, aby nie występowało znaczące obniżenie jego własności. Dla osiągnięcia tych celów zaproponowano specjalny sposób mieszania włókna z żywicą oraz urządzenie do stosowania tego sposobu.

10 Ciastowate tworzywo wprowadzane bezpośrednio z mieszalnika do urządzenia wtryskującego było w zasadzie jednorodną mieszaniną włókna i żywicy i aby zapobiec uszkodzeniu włókna, należało ograniczyć do minimum mieszanie składników w urządzeniu wtryskującym.

15 Stwierdzono, że wtryskarki i wylączarki można użyć dla ostatecznego wymieszania wstępnie przygotowanych zestawów składających się z żywicy termoutwardzalnych i wypełniaczy oraz do bezpośredniego otrzymywania z tych kompozycji utwardzonych wyrobów gotowych, bez uprzedniego przygotowania jednorodnej zawiesiny wypełniacza w żywicy i bez użycia specjalnie zaprojektowanego mieszalnika.

20 W zawiesinie jednorodnej, cząstki wypełniacza (lub tworzywa wzmocniającego) są dokładnie wymieszane z żywicą oraz całkowicie nią powleczone i nasyczone. W mieszankach niejednorodnych, takich jakie zostały użyte w sposobie według wynalazku, wypełniacz w niewielkim stopniu jest powleczoney i nasyczoney żywicą. Dokładne wymiesza-

nie następuje wyłącznie w wylączarce lub we wtryskarce.

Sposób według wynalazku dotyczy wytwarzania wyrobów gotowych, prasowanych z tworzywa syntetycznych metodą ciągłego wytłaczania bądź wtryskiwania, polegająca na tym, że do wtryskarki ślimakowej lub wylączarki ślimakowej podaje się niejednorodną mieszkę wypełniacza i tworzywa termoutwardzalnego w postaci granulatu, i tak steruje wtryskarką lub wylączarką aby w cylindrze wtryskarki lub wylączarki nastąpiło przekształcenie niejednorodnej mieszanki w zmiękczoną dokładnie ujednorodnioną kompozycję, po czym kompozycję tę bezpośrednio kieruje do głowicy wylączarki lub wtryskarki, i utwardza ją.

Tworzywo termoutwardzalne winno zawierać substancję zdolną do tworzenia utwardzonego podłoża na drodze kondensacji (określoną dalej jako substancja termoutwardzalna), w której możliwe jest rozprowadzenie powszechnie stosowanych dodatków jak katalizator, środek smarujący, stabilizator lub zmiękczac. Dodatki te można stosować w postaci proszku lub granulatu.

Jako substancję termoutwardzalną korzystnie stosuje się stały produkt reakcji pomiędzy formaldehydem i prekursorem, którym mogą być moczniki, amino-s-trójszyny i fenole, jak na przykład dwumetylolomocznik, dwumetylolomelamina lub żywica melaminowo-formaldehdyowa oraz ich pochodne takie jak alkiłowana sześciometylolomelamina. Jako prekursorzy stosuje się również mieszaniny wymienionych substancji oraz produkty kondensacji mieszanej tych związków między sobą lub z innymi substancjami termoutwardzalnymi, jak na przykład stały produkt kondensacji melaminy i nienasyconego poliestru.

Substancjami termoutwardzalnymi są korzystnie żywice: mocznikowoformaldehdyowa, melaminowo-formaldehdyowa lub fenolowo-formaldehdyowa. Można je w razie potrzeby mieszać lub kondensować z innymi substancjami termoutwardzalnymi takimi jak ftalan allilu lub żywica epoksydowa.

Jako substancję termoutwardzalną korzystnie stosuje się żywicę termoutwardzalną, częściowo skondensowaną, która w przypadku braku odpowiedniej ilości wody i rozpuszczalników jest zasadniczo ciałem stałym w temperaturze otoczenia. Plastifikator ciekły, jak na przykład woda, eter monokrezyloglicerylowy lub inny ciekły związek, należy użyć w takiej ilości, aby tworzywo termoutwardzalne nie było w stanie ciekłym ani (korzystnie) wyraźnie mokre. Korzystne jest użycie wody lub innego rozpuszczalnika w ilości nie większej niż 10% wagowych w stosunku do masy substancji termoutwardzalnej.

Korzystne jest podczas mieszania składników w cylindrze odciągnąć wszystkie lotne ciecz użyte wcześniej do przyrządzenia niejednorodnej mieszanki. Żywice stosowane jako surowiec oraz te które powstają bezpośrednio w cylindrze są typu kondensacyjnego. Stąd podczas mieszania tworzywa termoutwardzalnego z wypełniaczem, może nastąpić wydzielenie wody, bądź innych lotnych substancji.

Dlatego korzystne jest stosować wypełniacz

zdolny do absorpcji związków lotnych lub odciągać je z cylindra.

Prawie całkowicie skondensowane tworzywo wychodzące z wylotu cylindra, prasuje się natychmiast przez bezpośredni wtrysk do formy (lub tak zwaną techniką wtryskowo-tłoczną) albo przez bezpośrednie wprowadzenie do ogrzewanej głowicy wylączarki i tym sposobem utwardza.

Mieszanki niejednorodne przygotowuje się różnymi metodami, jak na przykład:

wstępne wymieszanie napelniacza z tworzywem termoutwardzalnym w mieszarce albo mieszalniku, a następnie przeniesienie tej kompozycji do zasobnika wtryskarki lub wylączarki;

załadowanie do zasobnika napelniacza i tworzywa termoutwardzalnego lub napelniacza i substancji termoutwardzalnej wraz z dodatkami, a następnie wstępne wymieszanie ich w zasobniku;

załadowanie do osobnych zasobników napelniacza i tworzywa termoutwardzalnego, a następnie równoczesne wprowadzenie ich do wnętrza cylindra, gdzie w jego części początkowej powstaje mieszanina niejednorodna.

Samo tworzywo termoutwardzalne może już częściowo zawierać wypełniacz, nim zostanie użyte do przygotowania niejednorodnej mieszanki w sposób opisany powyżej.

Korzystne jest stosować wtryskarki lub wylączarki jednoślismakowe. W celu uzyskania odpowiednich właściwości surowca obudowa ślimaka (to jest cylindra) tych urządzeń musi być w odpowiedni sposób rowkowana od wewnątrz, w zależności od rozmiarów cząstek stosowanego wypełniacza lub od rodzaju tworzywa termoutwardzalnego. Dotyczy to szczególnie tworzyw termoutwardzalnych stosowanych w postaci subtelnych proszków.

Odpowiednie wypełniacze, jak sproszkowana celuloza, mączka drzewna, talk, CaCO_3 , sproszkowane szkło i tym podobne, oraz utwardzone i rozdrobnione tworzywa aminowe, zostały opisane w belgijskich opisach patentowych nr 796232 oraz nr 799052.

Tworzywa termoutwardzalne można również wypełnić lub wzmocnić sposobem według wynalazku przy użyciu takich materiałów włóknistych jak celuloza, włókna szklane, azbestowe i węglowe. Mogą one zawierać wszystkie powszechnie stosowane dodatki i środki pomocnicze jak środki smarujące, utwardzacze lub barwniki. Zwłaszcza barwnik można wprowadzić równocześnie z rozdrobnionym wypełniaczem podczas wstępnego wymieszania tworzywa termoutwardzalnego.

Następujące przykłady ilustrują korzystne odmiany wynalazku.

Przykład I i II. Użyto wtryskarkę typu BIPEL 155/150 (BIPEL jest znakiem towarowym) z dwoma modyfikacjami:

- a) cylinder znormalizowany (obudowa ślimaka) zastąpiono cylindrem zawierającym podłużne wyłobienia rozmieszczone obwodowo na jego wewnętrznej ścianie, zasadniczo na całej długości,
- b) zasobnik zaopatrzono w mieszadło, w celu ciągłego mieszania jego zawartości.

W obydwu przykładach (tablica 1) wszystkie składniki załadowano do mieszarki łopatkowej typu Baker-Perkins Z i następnie mieszano od 10 do 30 minut, w celu otrzymania niejednorodnej mieszanki, która składała się z tworzywa syntetycznego BL35 (żywica melaminowo-formaldehydowa suszona rozpyłowo), napełniacza oraz innych składników. Otrzymaną w ten sposób „wstępną”

mieszanke ładowano do zasobnika, uruchamiano urządzenie w celu wymieszania zawartości zasobnika, następnie wprowadzano ją do cylindra w celu uzyskania mieszanki niejednorodnej i wytworzenia próbných wyprasek.

Parametry pracy urządzenia oraz uwagi dotyczące uzyskanych wyników przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 1

Przykład	Składniki	Części wagowe	
I	BL 35	1956	} tworzywo termoutwardzalne
	eter monokrezyloglicerynowy	148,5	
	sześciometyloenoczeroamina	14,9	
	Brooksite IM5	55,6	
	środek smarujący	30,0	
II	mączka drzewna	1000	} napełniacz
	BL 35	2220	
	jednostearynian	10,8	} tworzywo termoutwardzalne
	gliceryna		
	środek smarujący	9,0	
	błękit GLSR ¹⁾	22,0	} barwnik
	błękit RS2 ²⁾	9,0	
	czerni D.C. 70 ³⁾	1,5	} „
	biel RH42 ⁴⁾	1,2	
	sproszkowana celuloza	1000	} napełniacz

Uwaga:

- 1) Ciba Geigy (U.K.) Ltd
- 2) Reckitts Colours Ltd
- 3) Blythe Colours Ltd
- 4) TiO₂ — Laporte Industries Ltd.

Tablica 2

Przykład	Temperatura cylindra °C	Temperatura formy		Prędkość wtrysku sekundy	Ciśnienie wtrysku MN/m ²	Prędkość ślimaka obroty na minutę	Czas powrotu ślimaka sekundy	Skok ślimaka mm	Ciśnienie MN/m ²	Czas wtrysku sekundy	Czas cyklu prasowalczego sekundy	Uwagi
		część nieruchoma °C	część ruchoma °C									
I	80	148	148	2	137,9	60	5	34,92	4,8	5	45	Wypryski o zwartej strukturze Zadawałające rozproszenie barwnika Dobra wypraski
II	80	148	148	2	137,9	60	6	34,93	4,8	25	125	
IV	90	165	165	2,5	165,5	60	6	35,5	9,6	10	55	

Przykład III. Na bazie żywicy fenolowej wytworzono tłoczywo z następujących składników:

żywica nowolakowa (temperatura topnienia 70°C)	100 części	} tworzywo termo- utwardzalne
sześciometylenocztwor- amina	12 „	
środek smarujący	2 „	
barwnik brązowy	2 „	
mączka drzewna	110 „	wypełniacz

Składniki mieszane przez 10 minut w mieszarce typu Baker-Perkins, w temperaturze otoczenia i

Przykład IV

BL 35	2220	części wagowych	} tworzywo termo- utwardzalne
środek			
smarujący	20	„	
katalizator	3,2	„	
sproszkowa- na celuloza	900	„	} napełniacz „
BaSO ₄	100	„	

10 żyły do wykonania mieszanek niejednorodnych z wypełniaczami w sposób opisany w przykładach I—III. Parametry pracy wtryskarki podano w tablicy 3, natomiast w tablicy 4 zebrano własności gotowych wyprasek.

Tablica 3

Przykład		IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Temperatura cylindra	°C	95	95	90	90	50	100	95
Temperatura formy	°C	165	165	150	150	165	165	165
Ciśnienie wtrysku	MN/m ²	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Docisk	MN/m ²	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Czas wtrysku	sekundy	10	10	10	10	10	10	10
Całkowity czas cyklu prasowniczego	sekundy	40	40	20	20	40	40	50

Tablica 4

Przykład		IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Wytrzymałość na zginanie	MN/m ²	77	66	87	95	48	84	59
Moduł sprężystości przy zginaniu	GW/m ²	4,8	6,0	4,8	5,5	4,5	5,4	5,4
Udarność	kJ/m ²	618	363	788	820	256	654	322
Ugięcie przy złamaniu	mm	1,6	1,1	1,8	1,7	1,1	1,6	1,1
Chłonność wody wrzącej	mg/g	22	23	25	50	10	17	21
Oporność izolacji	$\Omega \times 10^{10}$	1,3	3,3	27	1,6	43	30	5,3

załadowano wstępnie przygotowaną mieszanekę do wyposażonego w mieszadło zasobnika wtryskarki typu BIPEL 70/31. Urządzenie pracowało w warunkach podanych w tablicy 2, dając wypraski próbne z formy według DIN, podobnie jak w poprzednich przykładach.

W poniższych przykładach, z podanych substancji termoutwardzalnych oraz dodatków przygotowano odpowiednie tworzywa. Tworzywa te posłu-

Przykład V

tworzywo
termo-
utwardzalne z przy-
kładu IV

2543,2 części wagowych

sproszko- wana ce- luloza	700	"	"	} napelniaacz
włókno szklane				
3,2 mm (1/8)	300	"	"	
BaSO ₄	100	"	"	

Przykład VI

żywica mo- cznikowo- formalde- hydowa	1400	części wagowych	} tworzywo termo- utwar- dżalne
środek			
smarujący	10	"	
zmiękczac	40	"	
katalizator	1,4	"	} napelniaacz
sproszkowa- na celuloza	4,76	"	
BaSO ₄	133	"	

Zywicę mocznikowo-formaldehydową otrzymano w wyniku reakcji dwumetylolomocznika z mocznikiem wziętych w stosunku wagowym 10:1.

Przykład VII

żywica me- laminowo- -moczni- kowo- -formal- dehydowa	1600	części wagowych	} tworzywo termo- utwar- dżalne
stabilizator	67	"	
środek			
smarujący	27	"	
mączka drzewna	1070	"	} napelniaacz

Zywicę melaminowo-mocznikowo-formaldehydową wykonano poprzez zmieszanie:

żywicy melaminowo- -formaldehydowej	100	części wagowych
żywicy mocznikowo- -formaldehydowej	200	"
formaldehydu	165	"
zmiękczacza	40	"

Przykład VIII

stały alkidal
zastosowany
w żywicy
poliestro-
wej
BEETLE
4128¹⁾ 1000 części wagowych

¹ BEETLE jest znakiem towarowym. W celu otrzymania w utwardzonych wyrobach struktury mieszanej, żywicę melaminowo-formaldehydową sieciuje się żywicą alkidową.

BL 35	1000	"	"	} tworzywo termo- utwar- dżalne
ftalan allilu	100	"	"	
III-rz. bu- tylu nad- tlenek	50	"	"	
silanowy czynnik sprzęgający	13	"	"	
środek				
10 smarujący	70	"	"	
sproszko- wana ce- luloza	1200	"	"	
„Millicarb”				
15 CaCO ₃	1000	"	"	
kaolin	780	"	"	
				} napelniaacz

Przykład IX.

20 BL 35	1400	części wagowych	} tworzywo termo- utwar- dżalne
żywica fe- nolowa	700	"	
środek			
smarujący	20	"	
25 katalizator	2	"	} napelniaacz
mączka drzewna	1000	"	
BaSO ₄	150	"	

30 Przykład X

żywica fe- nolowo- -formalde- hydowa	950	części wagowych	} tworzywo termo- utwar- dżalne
sześciome- tyleno- czteroamina	75	"	
środek			
40 smarujący	32	"	
mączka drzewna	950	"	} napelniaacz
talk	150	"	

45 W przykładach od IV do IX otrzymano kształtki w postaci odpowiednio wygiętego pręta. Wykazywały one wystarczającą jakość powierzchni, wytrzymałość mechaniczną oraz miały odpowiednie własności fizyczne. Specjaliści mogą łatwo dobrać parametry pracy wtryskarki (lub wytłaczarki). Dla urządzeń ogólnego typu, opisanych powyżej, zaleca się następujące warunki pracy:

- temperatura cylindra od 80 do 110°C
- " formy od 140 do 170°C
- 55 — ciśnienie wtrysku do 138 MN/m²
- całkowity czas cyklu prasowania od 15 do 130 sekund.

Podane warunki można zmieniać w zależności od typu użytych tworzyw oraz od rodzaju wytwarzanych wyprasek. Wytłaczarka powinna być zaopatrzona w głowicę ogrzaną do temperatury wystarczającej do utwardzania wytłaczanego tworzywa.

Dotychczas, producenci wyrobów prasowanych 65 zmuszeni byli zamawiać tłaczywa zawierające od-

powiednie typy i ilości napełniacza, z przeznaczeniem do poszczególnych aktualnie produkowanych wyrobów. Powodowało to często konieczność magazynowania przez producentów tłoczyw pełnego asortymentu różnych kompozycji opartych na tym samym tworzywie, lecz zawierających różne ilości lub różne rodzaje jednorodnie rozproszonego napełniacza. Stąd dla prawidłowego przechowywania takiego asortymentu wymagana była odpowiednia przestrzeń.

Obecny wynalazek umożliwi producentom tłoczyw wytwarzanie syntetycznych tworzyw termoutwardzalnych, nie zawierających napełniacza lub częściowo napełnionych, dla zaopatrzenia producentów wyrobów prasowanych, którzy bez specjalnych nakładów pracy i kapitałów mogą we własnym zakresie mieszać wstępnie tworzywa termoutwardzalne z wymaganą ilością oraz żądanym typem napełniacza, w celu wytworzenia mieszanki niejednorodnej w sposób wyżej opisany.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób formowania wtryskowego wyrobów z termoutwardzalnych tworzyw aminoformaldehydowych, **znamienny tym**, że suche tworzywo aminoformaldehydowe częściowo skondensowane lecz stałe w temperaturze otoczenia i oddzielnie wypełniacz lub bezpośrednio w postaci niejednorodnej mieszanki wprowadza się do ogrzewanego cylindra wtryskarki wyposażonego w ślimak obrotowy, ruchomy osiowo w cylindrze, który obraca-

jąc się zasila cylinder na całej długości równocześnie tworzywem i wypełniaczem, tworzywo poddaje się kondensacji i uplastycznianiu, a wypełniacz uplastycznianiu tworzywem, uzyskując jednorodną mieszankę, którą przesuwają się od wlotu wtryskarki w kierunku formy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się tworzywo termoutwardzalne zawierające dodatki oraz substancję termoutwardzalną będącą stałym produktem reakcji formaldehydu z prekursorem, takim jak moczniki i amino-s-trójązyny, pochodne tych produktów, jak również mieszaniny lub produkty kondensacji mieszanej tych dwóch związków lub ich pochodnych z innymi produktami lub innymi substancjami termoutwardzalnymi.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wypełniacz stosuje się sproszkowaną celulozę, mączkę drzewną, takl, węglan wapniowy, sproszkowane szkło, utwardzone i rozdrobnione tworzywo aminowe oraz tworzywa włókniste.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszankę niejednorodną przygotowuje się w temperaturze otoczenia.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że forma na wylocie cylindra wtryskarki utrzymywana jest w temperaturze odpowiedniej do zapoczątkowania utwardzania jednorodnej mieszanki.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pigment wprowadza się do mieszanki w pierwszym etapie oddzielnie lub jako składnik mieszanki niejednorodnej.