



Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr

Int. Cl.<sup>3</sup> C08G 8/28

Zgłoszono: 05.07.79 (P. 216930)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982

**CZYTELNIA**

Urzedu Patentowego

**Twórca wynalazku:** Włodzimierz Szlezyngier

**Uprawniony z patentu tymczasowego:** Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza,  
Rzeszów (Polska)

### **Sposób wytwarzania modyfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic fenolowo-formaldehydowych, służących do otrzymywania tłoczyw do przetwórstwa metodą formowania wtryskowego.

Znane z polskiego opisu patentowego nr 99635 oraz literatury „Zmniejszanie tworzyw sztucznych” autorów: Kalińska D., Płochocka K., WNT Warszawa 1965, tworzywa fenolowo-formaldehydowe przetwarzają się na wyroby gotowe głównie metodą prasowania tłoczego. Sposób ten jest mało ekonomiczny, stąd też prowadzone są próby dostosowania tych tworzyw do przetwórstwa metodą formowania wtryskowego. W tym celu próbowano zwiększyć na przykład udział żywicy w tłoczynie oraz zmniejszyć ilość środka sieciującego. Próbowano także dodawać do tłoczyny większą ilość zewnętrznych środków smarnych. Wymienione próby nie dały jednak zadowalających wyników, gdyż następowało przyklejanie wyprasek do form i przedłużanie się czasu utwardzania, co w efekcie powodowało złą jakość wyprasek.

Również próby adaptacji powszechnie wytwarzanych tworzyw fenolowo-formaldehydowych do bezpośredniego formowania ich metodą wtrysku nie dały pożądaných efektów, ze względu na zbyt krótki czas płynięcia tych tłoczyw. Znaczną poprawę związaną z wydłużeniem okresu pozostawiania tłoczyny w stanie plastyczno-płynnym uzyskano przez modyfikację żywicy fenolowo-formaldehydowej z dodatkiem oligomerycznych polieterów o masie cząsteczkowej od 400 do 600. Czas utwardzania tłoczyny otrzymanego na podstawie tak zmodyfikowanej żywicy jest stosunkowo długi, co w dużym stopniu wpływa na pogorszenie ekonomiczności procesu wtryskowego.

Idealnym więc byłoby tłoczywo o możliwie długim okresie przebywania w stanie plastyczno-płynnym w temperaturze 120°C i możliwie krótkim okresie utwardzania w temperaturze 170°C.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie przytoczonych wad i niedogodności przez opracowanie sposobu wytwarzania modyfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych nadających się do formowania metodą wtryskową.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że cel według wynalazku można uzyskać jeżeli do otrzymanej w znany sposób żywicy fenolowo-formaldehydowej typu nowolakowego wprowadzi się w procesie jej obróbki termicznej w temperaturze 60–80°C liniowy alifatyczny polisiarczek organiczny w ilości 1–25% wagowych w stosunku do użytej żywicy, zawierający 3,51–6,6% grup merkaptanowych, 0,5–2% 1,2,3-tróichloropropanu, do 0,2% wilgoci, o lepkości 80–20 · 10<sup>-1</sup> Pa · s w temperaturze 25°C i podda się go współkondensacji z tą żywicą w temperaturze 140–150°C przez minimum jedną godzinę.

Zastosowanie liniowych alifatycznych polisiarczków organicznych do modyfikowania żywic fenolowo-formaldehydowych umożliwia prawidłowe przetwarzanie otrzymanych na ich podstawie tłoczyw metodą

wtryskową. Zastosowanie z kolei metody wtrysku w miejsce dotychczas stosowanego prasowania tłoczego pozwala na około dwukrotne zwiększenie wydajności formowania gotowych wyrobów, przy zachowaniu dobrej ich jakości użytkowej.

Rozwiązanie problemu przetwarzania tłoczyw fenolowych metodą wtryskową znacznie poprawia ekonomiczność procesu i rozszerza ich zakres stosowania.

Wynalazek objaśnia dokładniej niżej podany przykład jego wykonania.

Przykład. W celu otrzymania 860–920 g zmodyfikowanej według wynalazku żywicy użyto 800 g nowolakowej żywicy fenolowo-formaldehydowej i 64 g, 96 g lub 120 g liniowego alifatycznego polisiarczku organicznego o następujących własnościach:

|                                   |                                               |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------|
| Zawartość grup merkaptanowych     | 4%                                            |
| Srednia masa cząsteczkowa         | 1550 g/mol                                    |
| Lepkość w temperaturze 25°C       | $50 \cdot 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  |
| Gęstość w temperaturze 25°C       | $1,27 \cdot 0,980665 \cdot 10 \text{ KN/m}^3$ |
| Zawartość 1,2,3-tróichloropropanu | 2,0% mol                                      |
| Zawartość wilgoci                 | 0,1%                                          |

W kolbie okrągłodennej, trójszyjnej, zaopatrzonej w termometr o zakresie temperatur do 250°C oraz mieszałko mechaniczne i chłodnicę zwrotną umieszczono 800 g nowolakowej żywicy fenolowo-formaldehydowej i ogrzewano ją do temperatury topnienia żywicy wynoszącej 60–80°C. Z kolei przy wyłączonym mieszałce wprowadzano 64 g, 96 g i 120 g liniowego alifatycznego polisiarczku organicznego i całość ogrzewano do temperatury 140°C, przez jedną godzinę. Tak otrzymaną żywicę chłodzono do temperatury pokojowej i przerabiano w znany sposób na tłoczywo fenolowo-formaldehydowe nadające się do przetwarzania metodą wtryskową.

Zmodyfikowana żywica w przykładowym wykonaniu według wynalazku, przy użyciu 12% wagowych w stosunku do użytej żywicy liniowego alifatycznego polisiarczku organicznego charakteryzuje się następującymi własnościami fizykochemicznymi i reologicznymi.

|                                                         |                                                                |
|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Zakres temperatur mięknienia                            | 341–345 K                                                      |
| Gęstość 50% roztworu w alkoholu etylowym                | $1 \cdot 008 \cdot 10^3 \cdot 0,980665 \cdot 10 \text{ N/m}^3$ |
| Lepkość 50% roztworu w alkoholu etylowym                | $121 \cdot 10^3 \text{ Ns/m}^3$                                |
| Czas utwardzania z dodatkiem 10% wagowych urotropiny    |                                                                |
| w temperaturze 393 K                                    | 290 s                                                          |
| 423 K                                                   | 107 s                                                          |
| Zawartość części nierozpuszczalnych w alkoholu etylowym | 0,158%                                                         |
| Zawartość wolnego fenolu                                | 4,9%                                                           |
| Czas przebywania w stanie plastycznym określony         |                                                                |
| na plastografie Brabendera                              |                                                                |
| w temperaturze 393 K                                    | 1410 s                                                         |
| 443 K                                                   | 180 s                                                          |
| Czas utwardzania określony na plastografie              |                                                                |
| Brabendera                                              |                                                                |
| w temperaturze 393 K                                    | 510 s                                                          |
| 443 K                                                   | 60 s                                                           |

Uzyskane tłoczywo w przykładowym wykonaniu według wynalazku charakteryzuje się następującymi własnościami fizykochemicznymi i reologiczno-wytrzymałościowymi:

|                                                  |                                   |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Maksymalny czas przebywania tłoczywa w cylindrze |                                   |
| wtryskarki typ ENGELAS—150/300                   |                                   |
| o temperaturze w strefie I równej 343 K          |                                   |
| i w strefie II wynoszącej 363 K                  | 970 s                             |
| Minimalny czas przebywania tłoczywa w formie     |                                   |
| w temperaturze 443 K                             | 45 s                              |
| Plastyczność prasowania według PN—79/C—89270     | $189 \cdot 10^{-3} \text{ m}$     |
| Skurcz prasowniczy                               | 0,65%                             |
| Udarność                                         | $6,7 \cdot 10^3 \text{ J/m}^2$    |
| Udarność z karbem                                | $2,5 \cdot 10^3 \text{ J/m}^2$    |
| Wytrzymałość na zginanie                         | $670 \cdot 10^{-5} \text{ N/m}^2$ |
| Wytrzymałość cieplna według Martensa             | 387 K                             |
| Chłonność wody zimnej                            | $26,9 \cdot 10^{-3} \text{ g}$    |

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania modyfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych służących do otrzymywania tłoczyw stosowanych do przetwórstwa metodą wtryskową, **znamienny tym**, że do żywicy fenolowo-formaldehydowej typu nowolakowego wprowadza się w procesie jej obróbki termicznej w temperaturze 60–80°C liniowy alifatyczny polisiarczek organiczny w ilości 1–25% wagowych w stosunku do użytej żywicy, zawierający 3,51–6,6% grup merkaptanowych, 0,5–2% 1,2,3-tróchloropropanu, do 0,2% wilgoci, o lepkości  $80\text{--}20 \cdot 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  w temperaturze 25°C i współkondensuje się go z tą żywicą w temperaturze 140–150°C przez minimum jedną godzinę.