



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241729
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 14/12

(22) Přihlášeno 02 04 84
(21) [PV 2471-84]

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

MAREK PETR ing., ČELÁKOVICE; KONDELÍKOVÁ JAROSLAVA ing. CSc.,
PRAHA; SVOBODA EMANUEL ing., VARNSDORF;
FRIMLOVÁ BLANKA ing., PARDUBICE; DVOŘÁK VLADIMÍR;
KRÁLÍČEK JAROSLAV prof. ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob výroby fenoplastů modifikací novolaků

1

2

Vynález se týká způsobu výroby fenoplastů modifikací novolaků s bodem měknutí 70 až 110 °C polyamidy při teplotách od 80 do 150 °C v jedné operaci ve vzhledu za přítomnosti plniv, mazadel a barviv. Jako modifikantu se použije polyamidu připraveného polymerací a/nebo kopolymerací laktamů ω -aminokyselin iniciovanou od 1 do 10 procent mol. bezvodé kyseliny fosforečné, nebo polymerací laktamů ω -aminokyselin iniciovanou ekvimolární sloučeninou laktamů s 1 až 10 % mol. bezvodé kyseliny fosforečné v množství od 10 do 40 % hmotnostních na hmotnost novolaku. Získají se fenoplasty pro vstřikování o viskozitě od 4,9 do 1,14 . 10⁵ Pa . s při 120 °C a 120 MPa o vytvrzovací entalpii od 30 do 70 J/g.

Vynález se týká způsobu výroby fenoplastů modifikací novolaků polyamidy připravenými polykondenzací za přítomnosti kyseliny fosforečné.

Fenoplasty jsou teplem tvrditelné reaktoplasty, které jsou zpracovatelné všemi zpracovatelskými technologiemi a umožňují aplikace na výrobky techniky náročné. Jsou známy postupy, kdy za účelem zlepšení reologických vlastností a dosažení větší pružnosti sítě je používáno k modifikaci fenolformaldehydové pryskyřice polyamidů připravených alkalickou či hydrolytickou polymerací, eventuálně polykondenzací dikarboxonových kyselin s diaminy a podobně. Vzhledem k odlišnému chemickému chování modifikantu a rozdílné molekulové hmotnosti však v uvedených případech dochází pouze ke slabé metylolaci amidových skupin polyamidu, a tím k nízkému stupni zabudování použitého modifikantu do polymerní sítě.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby fenoplastů modifikací novolaků podle vynálezu. Fenoplasty se vyrábí modifikací novolaků s bodem měknutí 70 až 110 °C polyamidy při teplotách od 80 do 150 °C v jedné operaci ve vznosu za přítomnosti plniv, mazadel a barviv. Podstata spočívá v tom, že jako modifikant se použije polyamid připravený polymerací a/nebo kopolymerací laktamů ω -aminokyselin iniciovanou od 1 do 10 procent mol. bezvodé kyseliny fosforečné, nebo připravených polymerací laktamů ω -aminokyselin iniciovanou ekvimolární sloučeninou laktamů s 1 až 10 % mol. bezvodé kyseliny fosforečné v množství od 10 do 40 % hmotnostních na hmotnost novolaku.

Fenoplasty vyráběné podle předmětu vynálezu jsou charakterizovány výbornými reologickými vlastnostmi, optimální vytvrzovací entalpií a zvýšenou pružností sítě, bod skelného přechodu je cca při teplotě 60 °C. Jejich vlastnosti je předurčují zejména jako vstřikovací materiály pro náročná provedení technických výrobků.

Příklad 1

Do míchaného fluidního reaktoru se za teploty 85 °C vnesou následující složky:

novolak o bodu měknutí 70 °C, obsahu 6,1 % hmot. volného fenolu a 1,9 % hmot. vody	200 g
polyamid připravený polymerací 12-laurolaktamu iniciovanou 10 % mol. kyseliny fosforečné	20 g
36% vodný roztok formaldehydu	64 g
oxid hořečnatý	1 g
hexametyléntetramin	32 g
oxid vápenatý	8 g
dřevitá moučka	250 g
stearan zinečnatý	4 g

Během 40 minut dojde k vytvoření polymerní sítě, výsledný fenoplast se vysuší 10 minut za vakua 0,05 MPa a materiál ve for-

mě granulí je připraven k dalšímu použití. Je charakterizován vytvrzovací entalpií 31 J/g, viskozitou 4,93 · 10³ Pa.s při teplotě 120 stupňů Celsia a vstřikovací tlaku 120 MPa a vrubovou houževnatostí 0,23 J/cm² po vytvrzení.

Příklad 2

Do míchaného fluidního reaktoru o teplotě 150 °C se vnesou následující suroviny:

hexametyléntetramin	32 g
novolak o bodu měknutí 89 °C, obsahu volného fenolu 4,7 % hmot. a 1,2 % hmot. vody	200 g
polyamid 6 připravený polymerací 6-kaprolaktamu iniciovanou ekvimolární sloučeninou 6-kaprolaktamu s bezvodou kyselinou fosforečnou (CH ₂) ₆ CONH · H ₃ PO ₄ — 1 % mol.	80 g
36% vodný roztok formaldehydu	64 g
oxid hořečnatý	2 g
oxid vápenatý	8 g
uhlíčitan vápenatý	200 g
celulóza buková	100 g
stearan zinečnatý	12 g
verzálová červec A3B	17 g

Během 15 minut proběhne reakce, výsledný materiál ve formě granulí se vysuší za vakua 0,1 MPa během 15 minut a je připraven k následujícímu zpracování. Fenoplast je charakterizován vytvrzovací entalpií 66,7 J/g, viskozita 5,61 · 10⁴ Pa.s při 120 °C a vstřikovací tlaku 120 MPa a vrubovou houževnatostí 0,25 J/cm² po vytvrzení.

Příklad 3

Do míchaného fluidního reaktoru o teplotě 100 °C se vnesou následující suroviny:

hexametyléntetramin	30 g
novolak o bodu měknutí 106 °C, obsahu volného fenolu 0,8 % hmot. a 0,5 % hmot. vody	200 g
polyamid 6 připravený polymerací 6-kaprolaktamu iniciovanou ekvimolární sloučeninou 6-kaprolaktamu s bezvodou kyselinou fosforečnou (CH ₂) ₆ CONH · H ₃ PO ₄ — 5 % mol.	40 g
36% vodný roztok formaldehydu	60 g
oxid hořečnatý	1,5 g
oxid vápenatý	10 g
slída mletá	100 g
celulóza smrková	150 g
stearan zinečnatý	12 g

Během 25 minut proběhne konverze, výsledný materiál ve formě granulí se vysuší za vakua 0,08 MPa během 10 minut a je připraven k následujícímu zpracování. Fenoplast je charakterizován vytvrzovací ental-

píí 44,3 J/g, viskozitou $7,3 \cdot 10^5$ Pa . s při 120 stupních Celsia a vstřikovacím tlaku 120 MPa a vrubovou houževnatostí 0,15 J/cm² po vytvrzení.

Příklad 4

Do míchaného fluidního reaktoru o teplotě 95 °C se vnesou následující suroviny:
 novolak o bodu měknutí 78 °C,
 obsahu volného fenolu 5,4 % hmot.
 a 2,5 % hmot. vody 200 g
 polyamid 6 připravený kopolymerací
 6-kaprolaktamu a 8-kaprolaktamu
 v mol. poměru 1,1 iniciovanou 1 %
 mol. bezvodé H₃PO₄ 45 g

36% vodný roztok formaldehydu	70 g
oxid hořečnatý	1,5 g
hexametyléntetramin	35 g
oxid vápenatý	10 g
stearan zinečnatý	5 g
celulóza smrková	200 g
křemen mletý	100 g

Během 30 minut proběhne konverze, výsledný materiál ve formě granulí se vysuší za vakua 0,08 MPa během 10 minut. Fenoplast je charakterizován vytvrzovací entalpií 63,5 J/g, viskozitou $1,14 \cdot 10^4$ Pa . s při 120 °C a 120 MPa, vrubovou houževnatostí 0,17 J/cm² po vytvrzení.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby fenoplastů modifikací novolaků s bodem měknutí od 70 do 110 °C polyamidy při teplotách od 80 do 150 °C v jedné operaci ve vztahu za přítomnosti plniv, mazadel a barviv, vyznačený tím, že jako modifikant se použije polyamid připravený kopolymerací a/nebo kopolymerací laktamů ω -a-

minokyselin iniciovanou od 1 do 10 % mol. bezvodé kyseliny fosforečné, nebo připravených polymerací laktamů ω -aminokyselin iniciovanou ekvimolární sloučeninou laktamů s 1 až 10 % mol. bezvodé kyseliny fosforečné v množství od 10 do 40 % hmotnostních na hmotnost novolaku.