

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

109 500

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.10.77 (P.201848)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.08.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Int. Cl².

CO8G 8/28

CO8L 61/14

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego
Polski, Warszawa, 01-00001

Twórcy wynalazku: Zygmunt Wirpsza, Krystyna Rocznik

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Świętokrzyska,
Kielce (Polska)

Sposób wytwarzania modyfikowanych żywic i tłoczyw fenolowo-formaldehadowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania modyfikowanych żywic i tłoczyw fenolowo-formaldehadowych mających po utwardzeniu zwiększoną wytrzymałość na ścinanie, zginanie oraz zwiększoną udurowienie.

Znane dotychczas żywice fenolowo-formaldehadowe stosowane jako chemo- lub termoutwardzalne kleje do drewna lub jako składniki tłoczyw mają ograniczoną wytrzymałość mechaniczną z powodu znacznej kruchości i pęknięcia usieciowanego polimeru. Stwierdzono, że poprzez zmodyfikowanie żywic fenolowo-formaldehadowych białkiem kolagenowym zawartym w niegarbowanych skórkach zwierzęcych otrzymuje się produkty o zwiększonej elastyczności i wytrzymałości mechanicznej.

Modyfikację według wynalazku przeprowadza się w ten sposób, że w 100 częściach wagowych fenolu lub mieszaniny fenoli w temperaturze 20–200°C, korzystnie 90–180°C rozpuszcza się 10–300, korzystnie 80–120 części wagowych niegarbowanych naturalnych skór zwierzęcych przy czym zachodzi fenoliza. Produkt fenolizy kondensuje się z 30–300, korzystnie 20–100 częściami wagowymi formaldehydu użytego w postaci roztworu wodnego, wodno-alkoholowego, paraformaldehydu lub trioksanu w temperaturze 20–150°C, korzystnie 55–130°C, zwykle wobec katalizatora reakcji, aż do uzyskania żywicy o wymaganych własnościach mierzonych zwykle lepkością lub temperaturą mięknienia produktu.

Jako katalizatory reakcji mogą służyć kwasy lub zasady, korzystnie 0,2–1,0 części wagowych stężonego kwasu solnego na 100 części wagowych fenolu do otrzymywania nowolaków lub 3–17 części wagowych wodorotlenku sodowego (w postaci roztworu wodnego) na 100 części wagowych fenolu – do otrzymywania rezolu.

Otrzymane według wynalazku żywice są bardziej elastyczne, zawierają mniej wolnego fenolu oraz mają lepsze wytrzymałości mechaniczne od żywic niemodyfikowanych kolagenem pochodzącym z niegarbowanych, naturalnych skór zwierzęcych. Żywice te można stosować jako kleje i spoiwa lub otrzymywać z nich tłoczywa zawierające napełniacz, środek smarny i ewentualnie inne środki pomocnicze.

Szczególnie korzystne jest wykorzystanie do modyfikacji żywic fenolowych według wynalazku odpadów niegarbowanych, naturalnych skór zwierzęcych.

Przykład I. Do reaktora wprowadza się 1000 części wagowych fenolu oraz 1000 części wagowych niegarbowanych, surowych skór zwierzęcych w postaci kawałków o powierzchni nie większej niż kilkanaście

cm² każdy. Substraty ogrzewa się do temperatury 100°C pod chłodnicą zwrotną równocześnie mieszając zawartość reaktora. Proces fenolizy prowadzi się do momentu całkowitego rozpuszczania skór i uzyskania homogennego produktu. Następnie tak otrzymany produkt chłodzi się do temperatury otoczenia.

Do 846 kg otrzymanego jak wyżej produktu fenolizy zawierającego 423 części wagowe fenolu i 423 części wagowe niegarbowanych, surowych skór zwierzęcych dodaje się 600 kg 37-procentowej formaliny, 42 kg ϵ -kapolaktamu po czym mieszając, ostrożnie wkrapla się 290 kg 19,3-procentowego roztworu wodnego NaOH. Proces polikondensacji przebiega 2 godziny w temperaturze 65°C. Następnie podnosi się temperaturę do 75±5°C i kontynuuje w tej temperaturze reakcję do momentu uzyskania żądanej lepkości, np. 150 sekund według kubka Forda nr 4, po czym chłodzi do temperatury pokojowej. Produkt polikondensacji jest termoutwardzalną żywicą klejową do drewna o zawartości wolnego fenolu 1,2 procent i zawartości suchej substancji 65,5 procent. Wytrzymałość na ściskanie spoiny klejowej utwardzanej 1 godzinę w temperaturze 150°C po 24 godzinach sezonowania wynosi 107 kG/cm², w porównaniu do 97 kG/cm² w podobnej spoinie z żywicy niemodyfikowanej.

Przykład II. Do 168 kg produktu fenolizy otrzymanego jak w przykładzie I zawierającego 84 części wagowe fenolu i 84 części wagowe niegarbowanych, surowych skór zwierzęcych dodaje się 180 kg 37% formaliny oraz ostrożnie wkrapla się 5 kg 50% roztworu wodnego NaOH. Proces polikondensacji prowadzi się przez 15 minut w temperaturze 85°C. Następnie wkrapla się 50% roztwór wodny kwasu mlekowego do uzyskania pH = 7,5. Żywicę odwadnia się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze nie wyższej niż 60°C. Proces destylacji przerywa się gdy żywica w temperaturze 20°C osiągnie lepkość według kubka Forda nr 4 co najmniej 120–140 sekund. Produkt polikondensacji jest termoutwardzalną żywicą klejową do drewna.

Własności żywicy otrzymanej według przykładu II:

Zawartość wolnego fenolu	1,6%
zawartość suchej substancji	80,7%
gęstość	1,4581 g/cm ³
lepkość według kubka Forda nr 4	156 s
czas żelowania w 150°C	210 sekund
w 170°C	127 sekund
czas utwardzania z kwaśnym katalizatorem:	
w 20°C	59 minut
w 120°C	21 minut

Wytrzymałość na ścinanie spoiny klejowej utwardzanej przez 24 godziny w temperaturze pokojowej wynosi 113 kG/cm², w porównaniu do 101 kG/cm² dla spoiny klejowej z żywicy niemodyfikowanej.

Przykład III. Do 1500 kg produktu fenolizy otrzymanego według przykładu 1, zawierającego 750 części wagowych fenolu i 750 części wagowych niegarbowanych, surowych skór zwierzęcych dodaje się 560 kg 37% formaliny i po zmieszaniu reagentów ostrożnie wkrapla się 4,5 kg stężonego kwasu solnego w taki sposób, aby zawartość reaktora wrzała. W razie potrzeby należy włączyć ogrzewanie. Proces polikondensacji prowadzi się do momentu, gdy pobrana próbka warstwy żywicznej w temperaturze pokojowej jest ciałem stałym. Po oddzieleniu warstwy wodnej, warstwę żywiczną odwadnia się w temperaturze 100–150°C do czasu gdy żywica osiągnie temperaturę topnienia nie niższą niż 65°C. Produkt polikondensacji jest termoplastyczną żywicą fenolową utwardzalną w obecności nadmiaru formaldehydu, stosowaną do wytwarzania tłoczyw powszechnego zastosowania. Żywica zawiera 3,4% wolnego fenolu w porównaniu z 9,5% wolnego fenolu obecnego w żywicy niemodyfikowanej.

Czasy żelowania żywicy otrzymanej według przykładu III i żywicy niemodyfikowanej, w obecności 15 części wagowych sześciometylenoczteroaminy na 100 części żywicy są następujące:

Temperatura °C	Żywica według przykładu III	Żywica niemodyfikowana
120	181 sekund	140 sekund
130	111 sekund	85 sekund
140	69 sekund	59 sekund
150	48 sekund	50 sekund

Żywica modyfikowana według wynalazku ma więc dłuższy czas płynięcia w temperaturze 120–140°C a utwardza się szybciej w temperaturze 150°C niż żywica niemodyfikowana.

Do 700 kg zmielonej żywicy otrzymanej według przykładu III dodaje się 700 kg mączki drzewnej, 100 kg sześciometylenoczteroaminy, 15 kg nigrozyny spirytusowej, 16 kg stearyny, 15 kg MgO i 8 kg czerwieni żelazowej. Po zmieszaniu i zhomogenizowaniu składników znanymi metodami otrzymuje się tłoczywo fenolowe powszechnego zastosowania charakteryzujące się dobrymi własnościami użytkowymi, zwiększoną udarnością i wytrzymałością na zginanie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikowanych żywic i tłoczyw fenolowo-formaldehadowych, z n a m i e n n y t y m, że w 100 częściach wagowych fenolu lub mieszaniny fenoli w temperaturze 20–200°C, korzystnie 90–180°C rozpuszcza się 10–300, korzystnie 80–120 części wagowych niegarbowanych, naturalnych skór zwierzęcych, zwłaszcza odpadów tych skór, następnie wprowadza się 30–300, korzystnie 20–100 części wagowych formaldehydu, po czym prowadzi reakcję w temperaturze 20–150°C, korzystnie 55–130°C a po uzyskaniu wymaganej lepkości lub temperatury topnienia żywicy w miarę potrzeby chłodzi lub odwadnia znanymi sposobami.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję polikondensacji z formaldehydem prowadzi się w środowisku zasadowym, korzystnie wobec 3–17 części wagowych wodorotlenku sodowego w postaci roztworu wodnego.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję polikondensacji z formaldehydem prowadzi się w środowisku kwaśnym, korzystnie wobec 0,2–1,0 części wagowych stężonego kwasu solnego.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako źródło formaldehydu stosuje się wodny lub wodno-alkoholowy roztwór formaldehydu, paraformaldehyd lub trioksan.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że otrzymaną żywicę miesza się z napełniaczem, środkiem smarnym i ewentualnie innymi środkami pomocniczymi otrzymując tłoczywo znanymi sposobami.