



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224435
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 12/32

(22) Přihlášeno 02 10 81
(21) (PV 7200-81)

(40) Zveřejněno 25 03 83

(45) Vydáno 01 12 85

(75)

Autor vynálezu

MAREK OLDŘICH ing., PARDUBICE, MAREK PETR ing., ČELÁKOVICE,
TATÍČEK JAROSLAV, PARDUBICE

(54) Způsob výroby modifikované melaminoformaldehydové hmoty

Vynález se týká způsobu výroby modifikované melaminoformaldehydové hmoty zvláště vhodné pro vstřikování, přetlačování a lisování s nízkým dodatečným smrštěním, vyznačující se odolností vůči stárnutí a praskání. Jako modifikantů se používá laktamů, nebo ω -aminokarbonové kyseliny za přítomnosti silných kyselin o disociační konstantě $K \geq 1 \cdot 10^{-4}$.

Amidoformaldehydové modifikované reaktoplasty jsou v podstatě teplem tvrditelné pryskyřice, které volbou vhodných systémů splňují i vysoce náročné aplikační požadavky při výrobě technických výlisků.

Při použití laktamů jako modifikační složky se pracuje dle francouzského patentu 1 576 969 za přítomnosti melaminu, formaldehydu a sody jako katalyzátoru, obdobně jako u NSR patentu 1 595 368, 1 720 269, 1 576 969. Pracuje se tedy při PH vyšším než 8. Technologické postupy dle těchto patentů jsou zdoluhavé a pracné, vytvářejí nejprve po několika hodinové kondenzaci pryskyřice, kterými se pak provádí impregnace plniv v následujících operacích.

Progresivní technologický způsob výroby dle čs. autorského osvědčení 212873 kondenzuje melamin s formaldehydem za přítomnosti 10 až 100 % hmotnostních laktamů a/nebo ω -aminokarboxylové kyseliny za přítomnosti iontů žíravých zemin

přidávaných ve formě solí anorganických kyselin. Při všech těchto způsobech výroby přechází kaprolaktam na kyselinu ω -aminokapronovou, jejíž $-NH_2$ skupina je schopna reakce s formaldehydem, a tím umožňuje zabudování modifikantu do makromolekuly.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby modifikované melaminoformaldehydové hmoty kondenzací laktamu nebo ω -aminokarbonové kyseliny s melaminem v množství 1 až 100 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost melaminu, při teplotě od 60 °C do 120 °C, za přítomnosti formalínu, celulózy anorganických plniv, mazadel, regulátoru PH a po případě barviv, který je předmětem vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se polykondenzace provádí za současné přítomnosti silné organické nebo anorganické kyseliny, jejich anhydridů nebo kyselých solí o disociační konstantě $K \geq 1 \cdot 10^{-4}$, po dobu od 1 do 30 minut.

Podle vynálezu může být postupováno též tak, že se laktam nebo ω -aminokarbonová kyselina nejprve podrobí předkondenzaci s formalínem nebo směsí formalínu a melaminu za přítomnosti silné organické nebo anorganické kyseliny, po případě jejich anhydridů nebo kyselých solí o disociační konstantě $K \geq 1 \cdot 10^{-4}$.

Podle vynálezu bylo zjištěno, že modifikuje-li se

aminoplast za přítomnosti silné kyseliny (anorganické i organické), katalyzuje tato okamžitá štěpení laktamů za tvorby N-substituovaného amidu silné kyseliny typu $X-NH-(CH_2)_nCOOH$, kde $n = 3$ až 12 a X je zbytek silné kyseliny, který pak ihned reaguje se základními reakčními složkami. Bylo zjištěno, že kondenzace hlavních reakčních složek podle výše uvedených zahraničních patentů trvá více než 1 hodinu, dle čs. autorského osvědčení č. 212873 trvá cca 30 minut, podle tohoto vynálezu pak běžně jen 2 až 10 minut, přičemž se dosáhne stejného kondenzačního stupně, který byl stanovován obsahem metylolů a hodnotou reakční entalpie vzniklého reaktoplastu metodami diferenciální termické analýzy. Předností způsobu výroby podle vynálezu je, že byl vypracován dosud nejrychlejší způsob kondenzace modifikovaného melaminoformaldehydového reaktoplastu, který zajišťuje až o 30 % vyšší fyzikálně-mechanické a tepelné vlastnosti plastu při zachování vynikajících reologických a zpracovatelských vlastností plastu. Další výraznou předností tohoto systému modifikace je, že zajišťuje nízké dodatečné smrštění, které se nemění se stupněm vytvrzení, resp. přetvrzení. Při použití modifikantů na bázi fenolu (typ 180, 181 dle DIN) stoupá dosmrštění při prodloužení vytvrzovací doby ze 3 na 4 minuty při 175 °C, o cca 40 %, ze 3 na 5 minut o cca 70 %. Výlisky z hmoty podle vynálezu nevykazují za uvedených podmínek vzestup dodatečného smrštění, čímž je zajištěna vysoká pevnost ve svárových a tokových spojkách vlivem stárnutí a tepelných expozic.

V příkladech provedení uvedená % formalínu se rozumí hmotností %.

Příklad 1

Do intenzivně míchaného reaktoru se vnesou reakční složky v následujícím pořadí:

Melamin	50, – kg
Kaprolaktam	35, – kg
Formalín 36,5 %	80, – kg
Trietanolamin	4, – kg
Kyselina p-toluensulfonová	1, – kg
Celulóza osiková	35, – kg
Slída mletá	40, – kg
Stearan zinečnatý	2, – kg

Kondenzace probíhá při 100 °C po dobu 7 minut, načež se vzniklé granule hmoty vysuší za vakua 7,5 kPa a teploty 90 °C. Výsledný produkt je charakterizován pevností v ohybu 70 MPa, rázovou houževnatostí 0,55 J/cm², entalpií vytvrzovacího exotermu 110 J/g, nulovým obsahem oligomerních polykondenzačních produktů a viskozitou 5,4 · 10³ Pa · s při vstřikovacím tlaku 150 MPa a teplotě 120 °C.

Příklad 2

Do vyhřátého a intenzivně míchaného reaktoru se předloží složky v následujícím pořadí:

Melamin	50, – kg
Kaprolaktam	15, – kg
Formalín 36,5 %	60, – kg

Trietanolamin	2,5 kg
Kyselina ortofosforečná	1,5 kg
Dřevitá moučka	20, – kg
Celulóza buková	20, – kg
Uhličitan vápenatý	40, – kg
Stearin	1, – kg
Ftalocyaninová zeleň	1, – kg

Polykondenzace reakčních složek proběhne v reaktoru během 2 minut při teplotě 80 °C. Poté se vzniklé granule rychle vysuší při teplotě reaktoru 125 °C za vakua 15 kPa. Hotový produkt se ochladí a použije, nebo se rozele a je použitelný pro další zpracování. Výsledný produkt je charakterizován pevností v ohybu 95 MPa, rázovou houževnatostí 0,76 J/cm², entalpií vytvrzovacího exotermu 87 J/g, nulovým obsahem oligomerních polykondenzačních produktů a viskozitou 2,1 · 10³ Pa · s při vstřikovacím tlaku 150 MPa a teplotě 120 °C.

Příklad 3

V míchaném reaktoru se předkondenzují při teplotě 90 °C během 5 minut složky v následujícím pořadí:

Melamin	50, – kg
Kys. ω-aminokapronová	20, – kg
Formalín 36,5 %	85, – kg
Kyselý fosforečnan sodný	3, – kg

Vzniklý předkondenzát se přepustí do míchaného reaktoru, kde jsou předloženy složky:

Celulóza osiková	30, – kg
Uhličitan vápenatý	25, – kg
Litopon	20, – kg
Guanidínstearát	3, – kg

Po promísení všech komponent se produkt usuší při teplotě 70 °C, ochladí a rozele. Výsledný produkt je charakterizován pevností v ohybu 120 MPa, rázovou houževnatostí 0,87 J/cm², entalpií vytvrzovacího exotermu 132 J/g, nulovým obsahem oligomerních polykondenzačních produktů a viskozitou 3,4 · 10³ Pa · s při vstřikovacím tlaku 150 MPa a teplotě 120 °C.

Příklad 4

Do míchaného reaktoru se nadávkuje složky v následujícím pořadí:

Kaprolaktam	40, – kg
Formalín 36,5 %	80, – kg
Maleinanhydrid	4, – kg

Kondenzace těchto složek proběhne během 10 minut při teplotě 75 °C, načež se vzniklý předkondenzát přepustí do intenzivně míchaného reaktoru obsahujícího směs následujících surovin:

Melamin	50, – kg
Celulóza buková	35, – kg
Kaolin	25, – kg
Stearan zinečnatý	2,5 kg
Titanová běloba	2, – kg

Následná kondenzace všech reakce schopných složek proběhne během 2 minut při teplotě 95 °C, načež se produkt vysuší při teplotě 95 °C za vakua 70 kPa. Výsledný produkt je charakterizován

pevností v ohybu 87 MPa, rázovou houževnatostí 0,70 J/cm², entalpií vytvrzovacího exotermu 90 J/g, nulovým obsahem oligomerních polykondenzačních produktů a viskozitou 2,3 · 10³ Pa · s při vstřikovacím tlaku 150 MPa a teplotě 120 °C.

Příklad 5

Do reaktoru vyhřátého na 135 °C se za intenzivního míchání vnesou následující složky v tomto pořadí:

Melamin	50, – kg
Kaprolaktam	15, – kg
Kyselina ω-aminokapronová	5, – kg
Ftalanhydrid	4, – kg
Celulóza smrková	25, – kg

Litopon	20, – kg
Vosk montání	1, – kg
Ftalocyaninová modř	0,5 kg
Formalín 36,5 %	80, – kg

Polykondenzace proběhne během 3 minut při teplotě systému 95 °C. Produkt se ihned vysuší při teplotě 100 °C, za současného vakua 80 kPa, poté se ochladí a rozele. Výsledný produkt je charakterizován pevností v ohybu 110 MPa, rázovou houževnatostí 10,83 J/cm², entalpií vytvrzovacího exotermu 75 J/g, nulovým obsahem oligomerních polykondenzačních produktů a viskozitou 1,9 · 10³ Pa · s při vstřikovacím tlaku 150 MPa a teplotě 120 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby modifikované melaminofomaldehydové hmoty kondenzací laktamu nebo ω-aminokarboxylové kyseliny s melaminem v množství 1 až 100 hmotnostních %, vztaženo na hmotnost melaminu, při teplotě od 60 °C do 120 °C, za přítomnosti formalínu, celulózy, anorganických plniv, mazadel, regulátoru pH a po případě barviv, vyznačený tím, že se polykondenzace provádí za současné přítomnosti silné organické nebo anorganické kyseliny, jejich anhydridů

nebo kyselých solí o disociační konstantě $K \geq 1 \cdot 10^{-4}$, po dobu od 1 do 30 minut.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se laktam nebo ω-aminokarbonová kyselina nejprve podrobí předkondenzaci s formalínem nebo směsí formalínu a melamínu za přítomnosti silné organické nebo anorganické kyseliny po případě jejího anhydridu nebo kyselých solí o disociační konstantě $K \geq 1 \cdot 10^{-4}$.