

POŁSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

71 002

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 31.03.1970 (P. 139698)

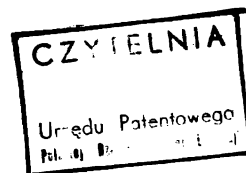
Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 01.12.1975

Kl. 39b⁵,5/06
39b⁵,7/00

MKP C08g 5/06
C08g 7/00



Twórca wynalazku: —

Uprawniony z patentu: Nauchno-Issledovatel'sky Institut
Plasticheskikh Mass, Moskwa
(Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób wytwarzania żywic aryleno-fenolowo-formaldehydowych nadających się do wytwarzania tłoczyw

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic aryleno-fenolowo-formaldehydowych nadających się do wytwarzania tłoczyw. Żywice aryleno-fenolowo-formaldehydowe zalicza się do grupy żywic termoreaktywnych, które mogą być utwardzane, przechodząc w trójwymiarowe nietopliwe, nierozpuszczalne substancje.

Znane są sposoby wytwarzania żywic aryleno-fenolowo-formaldehydowych. Sposoby te przedstawione są w świadectwach autorskich ZSRR nr 166 487, nr 178 100 i nr 183 381 oraz opisach patentowych: francuskim nr 1298265, RFN nr 1024367 oraz japońskich nr 2191/62 i 3137/62.

Znane sposoby składają się z dwóch etapów, a mianowicie: syntezy półproduktów, którą przeprowadza się za pomocą kondensacji węglowodorów aromatycznych z formaldehydem w silnie kwaśnych środowiskach (stężenie kwasu siarkowego 25–45%) i następnej syntezy żywic aryleno-fenolowo-formaldehydowych, polegającej na kondensacji odmytych neutralizowanych półproduktów z fenolem i dodatkową ilością formaldehydu.

Znany jest także sposób otrzymywania żywic aryleno-fenolowo-formaldehydowych za pomocą kondensacji mieszanej zdolnych do reakcji węglowodorów aromatycznych z fenolem i formaldehydem. Proces przeprowadza się w obecności kwasu siarkowego lub solnego, których stężenie przy końcu reakcji powinno wynosić nie mniej niż 15–20%.

Powyższe sposoby wykazują jednak szereg wad, takich jak konieczność stosowania ogromnych ilości odpadkowego kwasu siarkowego, konieczność odmycia i neutralizacji półproduktów, a także konieczność zastosowania specjalnych urządzeń oraz połączeń kwasoodpornych dla dwuetapowego i dla jednoetapowego sposobu, a ponadto niemożliwość zastosowania węglowodorów wielopierścieniowych o wysokiej temperaturze topnienia w stanie czystym. Takie węglowodory zwykle stosuje się w postaci roztworów w płynnych węglowodorach aromatycznych.

Celem niniejszego wynalazku jest usunięcie wyżej wymienionych wad i opracowanie nowych warunków technologicznych dla przeprowadzenia sposobu otrzymywania żywic aryleno-fenolowo-formaldehydowych, polegającego na polikondensacji węglowodorów aromatycznych z fenolem i formaldehydem w obecności kwaśnego katalizatora.

Według wynalazku, postawione zadanie wykonano w ten sposób, że jako węglowodory aromatyczne stosuje się eutektyczne lub naturalne polieutektyczne mieszaniny wymienionych węglowodorów.

Zdolność reakcyjna wymienionych mieszanin zbliżona jest do zdolności reakcyjnej fenolu, jak wskazuje badanie początkowych szybkości oddziaływania tych mieszanin z formaldehydem.

Bliskość szybkości reakcji eutektycznych i naturalnych polieutektycznych mieszanin węglowodorów i fenolu z formaldehydem pozwala przeprowadzić proces jednoetapowo z pominięciem etapu wydzielienia półproduktu.

Oprócz tego, sposób według wynalazku pozwala znacznie zmniejszyć zużycie kwaśnego katalizatora, a także stosować wysokotopliwe aromatyczne węglowodory i mieszaniny przemysłowe aromatycznych węglowodorów (naturalne polieutektyczne mieszaniny), które dotychczas nie mają zastosowania.

Ponieważ temperatura topnienia mieszanin eutektycznych jest znacznie niższa niż temperatura topnienia indywidualnych węglowodorów aromatycznych, sposób otrzymywania żywic aryleno-fenolowo-formaldehadowych, według wynalazku, pozwala praktycznie stosować dowolne węglowodory aromatyczne.

Jako mieszaniny eutektyczne można stosować, na przykład, mieszaniny benzofenantrenu i fluorantrenu, benzofenantrenu i naftalenu, benzofenantrenu i koronenu, naftalenu i fenantrenu. Oprócz sztucznych mieszanin można stosować także mieszaniny przemysłowe, które są skomplikowanymi polieutektycznymi systemami, na przykład surowy antracen.

Stosunek eutektycznych lub polieutektycznych mieszanin: fenol, formaldehyd można zmieniać w szerokich granicach. Najbardziej korzystnie stosuje się stosunki wagowe 1 : 1–2 : 0,287–0,575.

Kwaśny katalizator stosuje się w ilości 0,1–2% w stosunku do ogólnej ilości reagentów.

W przypadku zastosowania mieszanin eutektycznych o temperaturze topnienia poniżej 100°C, najkorzystniej stosuje się formaldehyd w postaci 35–38% roztworu wodnego.

W przypadku zastosowania mieszanin eutektycznych o temperaturze topnienia wyższej niż 100°C jako donor formaldehydu korzystnie stosuje się oligomery.

Żywice aryleno-fenolowo-formaldehadowe, otrzymywane sposobem według wynalazku mogą być stosowane do wytwarzania tłoczyw zwykłych (w przypadku zastosowania napełniaczy organicznych, na przykład mączki drzewnej), tak i tłoczyw specjalnych (w przypadku zastosowania napełniaczy mineralnych).

Tłoczywo przygotowuje się według zwykłego przepisu i stosunek składników w tym tłoczywie (materiału wiążącego, organicznych lub mineralnych napełniaczy i czynników utwardzających) stosuje się w ogólnie przyjętych granicach.

Tłoczywo na bazie żywic aryleno-fenolowo-formaldehadowych można przerabiać na wyrcby za pomocą prasowania lub odlewania pod ciśnieniem. Obecność w żywicach aryleno-fenolowo-formaldehadowych węglowodorów aromatycznych z pierścieniami skondensowanymi daje możliwość otrzymywania wyrobów o wysokich dielektrycznych i cieplotfizycznych własnościach.

Własności otrzymanych w przykładach żywic aryleno-fenolowo-formaldehadowych podano w tablicy 1.

Na podstawie żywic aryleno-fenolowo-formaldehadowych, otrzymanych według przykładów I–III, przygotowuje się tłoczywa o następującym składzie (w %): żywica aryleno-fenolowo-formaldehdowa – 42,8, urotropina – 6,5, kaolina – 1,5, nigrozyna – 1,5, tlenek wapniowy – 0,9, stearyna – 0,7, mączka drzewna – 43,2. Tłoczywo walcuje się na walcach, przy czym szczelina między walcami wynosi 1,2 mm. Otrzymane arkusze przewalcowanego materiału rozdrabnia się i prasuje.

Własności otrzymanych tłoczyw podano w tablicy 2.

Sposób według wynalazku może być przeprowadzony bez dodatkowych inwestycji na znanych urządzeniach fabryk po przeróbce mas plastycznych, według istniejących technologicznych schematów. Zastosowanie małych ilości katalizatorów wyklucza konieczność stosowania specjalnych kwasoodpornych urządzeń.

Poniższe przykłady ilustrują sposób wytwarzania żywic aryleno-fenolowo-formaldehadowych według wynalazku.

Przykład I. Do aparatu próżniowego wprowadza się 19,6 części wagowych fluorantrenu, 8,4 części wagowych benzofenantrenu, 42 części wagowych fenolu, 9,6 części wagowych alfa-polioksymetyleny i 0,5 części wagowych ZnCl_2 . Proces kondensacji prowadzi się podczas mieszania w temperaturze 95–100° w ciągu 5 godzin. Gotową żywicę suszy się w próżni i zlewa.

Przykład II. Do kolby z trzema szybkami, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszalnik wprowadza się 22,4 części wagowych koronenu, 5,6 części wagowych benzofenantrenu, 56 części wagowych fenolu, 15 części wagowych alfa-polioksymetyleny i 1 część wagową ZnCl_2 . Proces kondensacji prowadzi się podczas mieszania w temperaturze 105–110°C w ciągu 5 godzin. Gotową żywicę zlewa się do parownika i suszy.

Przykład III. Do aparatu próżniowego wprowadza się 20 części wagowych surowego antracenu, 40 części wagowych fenolu, 35 części wagowych formaliny (36,7%) i 1 część wagową kwasu solnego (ciężar właściwy 1,19). Nieprzerwanie mieszając, masę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia i utrzymuje w temperaturze 95–100°C w ciągu 2 godzin, po czym żywice odwadnia się w próżni i zlewa.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic aryleno-fenolowo-formaldehadowych nadających się do wytwarzania tłoczyw za pomocą polikondensacji węglowodorów aromatycznych z fenolem i formaldehydem w obecności katalizatora kwaśnego, z n a m i e n n y t y m, że jako węglowodory aromatyczne stosuje się ich eutektyczne lub naturalne polieutektyczne mieszaniny.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces polikondensacji przeprowadza się przy stosunku wagowym eutektycznych lub naturalnych polieutektycznych mieszanin węglowodorów aromatycznych, fenolu i formaldehydu, który odpowiednio wynosi 1 : 1,2 : 0,0287–0,575.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że kwaśny katalizator stosuje się w ilości 0,1–2% w stosunku do ilości reagentów.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że w przypadku stosowania eutektycznych lub naturalnych polieutektycznych mieszanin o temperaturze topnienia poniżej 100°C stosuje się formaldehyd w postaci 35–38% wodnego roztworu.

5. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że w przypadku stosowania mieszanin eutektycznych o temperaturze topnienia powyżej 100°C jako donor formaldehydu stosuje się jego oligomer.

T a b l i c a 1

Własności	Żywica aryleno-fenolowo- formaldehadowa na bazie surowego antracenu	Żywica aryleno-fenolowo- formaldehadowa na bazie mie- szaniny eutektycz- nej fluoroantrenu i benzofenantrenu	Żywica aryleno-formalde- hadowa na bazie mieszaniny eutektycz- nej koronenu i benzofenantrenu
Szybkość utwardzania z 10% dodatkiem urotropiny	—	—	—
w temperaturze 150°C, sek.	60–80	80–90	60–70
Ilość ekstrahujących produktów w mieszaninie alkohol-benzen w stosunku 1 : 1%	— 2–3	— 2–3	— 2–3
Liczba koksowa, %	60–63	65–67	70–72
Temperatura mięknięcia według Ubbdohde'a °C	— 110–120	— 104–106	— 110–115
Ubytek ciężaru podczas próby na derywatografie	—	—	—
100°C	0	0	0
200°C	0	0	0
300°C	1,9	1,7	1,1
400°C	5,5	5,3	4,2
500°C	23,7	23,2	20,8

Tablica 2

	Tłoczywo na bazie żywicy z surowego antracenu	Tłoczywo na bazie żywicy z fluotantrenu i benzofenantrenu	Tłoczywo na bazie żywicy z koronenu i benzofenantrenu
Udarność, kG cm/cm ²	6,5	5,5	5,9
Wytrzymałość na zginanie, kG/cm ²	—	—	—
Twardość według Brinella, kG/cm ²	749	758	773
Wytrzymałość cieplna według Martensa, °C	—	—	—
Nasiąkliwość wodna, %	187	186	189
Oporność powierzch- niowa, om	0,018	0,013	0,009
Oporność skrośna, om. cm	$2,9 \cdot 10^{15}$	$2,8 \cdot 10^{15}$	$3,8 \cdot 10^{15}$
Stała dielektryczna	$3,5 \cdot 10^{14}$	$3,7 \cdot 10^{14}$	$4,5 \cdot 10^{14}$
Tangens kąta stratności dielektrycznej	4,5	4,5	4,5
Wytrzymałość na przebiecie, kV/mm	—	—	—
	0,025	0,022	0,017
	14,8	15,3	15,9