



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.VII.1964 (P 105 163)

Pierwszeństwo: _____

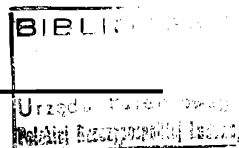
Opublikowano: 7.XI.1966

Kl. ~~39 b, 22/04~~

39 b⁵, 51/78

MKP C 08 g 51/78

UKD



Twórca wynalazku: dr inż. Zygmunt Wirpsza

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób utwardzania żywic kondensacyjnych z grupy aminoplastów i fenoplastów za pomocą katalizatora kwasowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób utwardzania żywic i tłoczyw termoutwardzalnych z grupy aminoplastów i fenoplastów za pomocą katalizatora kwasowego.

Dotychczas do utwardzania żywic aminowych stosowano takie katalizatory, jak chlorek amonu, kwas fosforowy, szczawian urotropiny i inne. Wszystkie znane dotychczas kwasowe katalizatory utwardzania żywic i tworzyw kondensacyjnych pozostają po utwardzeniu w tworzywie, powodując niepożądane zjawiska przyspieszonego starzenia, w wyniku którego zachodzi kruszenie i pękanie utwardzonej żywicy. Zjawiska te występują szczególnie wyraźnie w żywicach utwardzonych w temperaturze pokojowej na przykład w klejach i lakierach, gdy wymagane są stosunkowo duże ilości kwaśnych katalizatorów. Zjawisko to występuje również, co prawda w znacznie słabszym stopniu, w żywicach i tworzywach utwardzonych w temperaturze podwyższonej, gdy wymagany jest dodatek stosunkowo mniejszej ilości kwasowego katalizatora.

Z drugiej strony znany jest fakt, że istnieją kwasy, które samorzutnie przechodzą w obojętną formę izomeryczną. Są to kwasy nitronowe, w których grupa kwasowa = NOOH związana jest z węglem alifatycznym. Kwasy te stanowią izomeryczną postać związków nitrowych z których można je otrzymać. Obie formy izomeryczne znajdują się w równowadze, która jest przesunięta bardzo w stronę nitrozwiązku, lecz ustala się powoli. Sole kwasu nitrono-

2

wego — nitroniany otrzymuje się przez działanie zasadą na przykład ługiem sodowym na nitrozwiązek zawierający grupę nitrową przy alifatycznym węglu CH. Kwas nitronowy można otrzymać znanymi sposobami przez wyparcie kwasu nitronowego z jego soli kwasami silniejszymi na przykład solnym, siarkowym lub jonami wodorowymi silnego kationitu. Stwierdzono, że niepożądanego zjawiska starzenia się i pękania utwardzonej żywicy w procesie jej użytkowania, można uniknąć, stosując w charakterze katalizatorów, alifatyczne lub alifatyczno-aromatyczne kwasy nitronowe o wzorze $R_1R_2C=NOOH$ w którym R_1 i R_2 oznaczają wodór, chlorowiec, grupę nitrową albo dowolny inny rodnik alifatyczny lub aromatyczny.

Po wprowadzeniu do żywicy kondensacyjnej kwasu nitronowego, katalizuje on reakcję polikondensacji i doprowadza do utwardzenia żywicy. W miarę upływu czasu kwas nitronowy zanika, przekształcając się w obojętny, nieaktywny związek nitrowy. Jeśli użyty nitrozwiązek jest wystarczająco lotny, to odparuje z utwardzonego tworzywa i reakcja równowagowa przesunie się do końca w stronę nitrozwiązku, a kwas nitronowy zostaje usunięty ilościowo.

W wypadku konieczności użycia silnego kwasu stosuje się związki posiadające dwie lub trzy grupy nitrowe przy jednym atomie węgla na przykład dwunitrometan, przy czym jednak należy pamiętać, iż związki trójnitrowe są zwykle wybuchowe.

Kwas nitronowy można otrzymać, wprowadzając równoważną ilość kwasu, na przykład solnego, do obojętnego roztworu lub stałej soli kwasu nitronowego albo przepuszczając roztwór nitronianu przez kolumnę wymienniczą kationowego w formie wodorowej.

Wymienione kwasy nitronowe można stosować przede wszystkim do utwardzania żywic klejowych i powłok lakierniczych, ale także żywic lanych, papierniczych, włókienniczych i innych. Najbardziej odpowiednimi związkami nitrowymi, których izomery nitronowe mogą służyć jako katalizatory, są nitrometan, 1,1-dwunitropropan i α — dwunitrotoluen. Nitrometan (najdostępniejszy) tworzy kwas metylenonitronowy, słaby o mocy zbliżonej do mocy kwasu octowego, który można stosować przy utwardzaniu na gorąco; 1,1-dwunitropropan daje kwas 1-nitropropyleno-1-nitronowy, stosunkowo silny, nadający się do katalizy nawet w niższych temperaturach. α -Dwunitrotoluen tworzy kwas α -nitrotolueno- α -nitronowy szczególnie odpowiedni do stosowania w rozpuszczalnikach organicznych. Stosować można oczywiście także inne związki nitroalfatyczne.

Przykład I. 13,4 g 1,1-dwunitropropanu miesza się z 2,3 g dokładnie rozdrobnionego ługu sodowego po czym masa w temperaturze pokojowej przereagowuje powoli na sól sodową kwasu 1-nitropropyleno-1-nitronowego i zastyga. Po upływie kilku dni preparat nadaje się do stosowania. 5g 1-Nitropropyleno-1-nitronianu sodu miesza się dokładnie z 1,8 g stężonego kwasu solnego, po czym wprowadza się do 100 części wagowych lakieru mocznikowego, otrzymanego przez zmieszanie 50 części 50 procentowego roztworu eteryfikowanej żywicy mocznikowej z 50 częściami 50%-owego roztworu

żywicy alkidowej, dokładnie homogenizuje i ewentualnie odsącza od wytrąconej soli. Lakier nakłada się w znany sposób i utwardza w temperaturze 20—80°C. Kwas nitronowy po kilku dniach zamienia się w 1,1-dwunitropropan i ułatnia z powłoki, która po utwardzeniu nie zawiera już kwasu.

Przykład II. Sposób postępowania jak w przykładzie I z tą różnicą, że kwas 1-nitropropyleno-1-nitronowy ekstrahuje się z mieszaniny z NaCl przy pomocy alkoholu na przykład butylowego i w tej samej ilości wprowadza się do lakieru w postaci roztworu w alkoholu.

Przykład III. 0,5 g soli sodowej kwasu metylenodwunitronowego, otrzymanego w znany sposób z nitrometanu i ługu sodowego rozpuszcza się w 6 ml 1-normalnego kwasu solnego i wprowadza do 100 g 60-procentowego kleju mocznikowo-formaldehydowego.

Po dokładnym wymieszaniu klej nadaje się do stosowania na ciepło lub gorąco.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób utwardzania żywic i tłoczyw kondensacyjnych z grupy aminoplastów i fenoplastów za pomocą katalizatora kwasowego otrzymanego z jego soli przez wymianę kationu na jon wodorowy, zwłaszcza przez zadanie wyżej wymienionej soli kwasem lub przepuszczenie jej roztworu przez kolumnę kationitową w formie wodorowej, najkorzystniej bezpośrednio przed rozpoczęciem utwardzania, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się alifatyczny lub alifatyczno-aromatyczny kwas nitronowy o wzorze $R_1R_2C=NOOH$, w którym R_1 i R_2 oznaczają wodór, chlorowec, grupę nitrową albo dowolny rodnik alifatyczny, lub aromatyczny.

