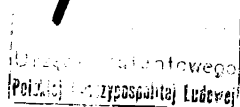


396⁵, 13/00
0089, 13/00
Opis wydano drukiem dnia 2 stycznia 1964 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 47929

39c, 12/10
Kl. 39c, 12/10
Kl. internat. C 08 g

Zakłady Chemiczne „Pronit“ *)

Pionki, Polska

Sposób wytwarzania żywicy termoutwardzalnej

Patent trwa od dnia 27 października 1961 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywicy mocznikowofenolowo-melaminowo-formaldehydowej przeznaczonej do wyrobu tłoczyw, które przetwarzają się na wypraski techniczne, w tym także elektrotechniczne.

Ogólnie znane są różne metody wyrobu tłoczyw termoutwardzalnych z żywicy fenolowo-formaldehydowych, mocznikowo-formaldehydowych z wypełniaczami mineralnymi lub organicznymi. Każde z wymienionych rodzajów tłoczyw ma wady, które ograniczają zakres ich zastosowań: jedną z wad tłoczyw fenolowych jest ciemne zabarwienie wyprasek, tłoczywa mocznikowe są wprowadzone tanie, ale mało odporne na wodę, zwłaszcza w podwyższonych temperaturach, natomiast tłoczywa melaminowe odznaczają się możliwością barwienia na pastelowe ko-

lory i na biało, dobrymi własnościami elektrycznymi (zwłaszcza odpornością na prądy pelzające) i odpornością na wrzącą wodę, ale wysoka cena ogranicza zakres ich stosowania.

Znane są także sposoby uszlachetniania tłoczywa z żywicy mocznikowej przez częściowe zastąpienie mocznika w żywicy fenolem lub melaminą. Jednakże takie tłoczywa: melaminowo-mocznikowe i fenolowo-mocznikowe wykazują także szereg spośród wymienionych wad i nie nadają się do wielu bardziej odpowiedzialnych celów. Stwierdzono, że tłoczywo o dobrych własnościach mechanicznych i elektrycznych oraz dobrej odporności na wrzącą wodę można uzyskać przez zastosowanie żywicy, którą otrzymuje się z mocznika, fenolu i melaminy oraz formaldehydu, prowadząc syntezę żywicy dwustopniowo, przy czym w pierwszym stadium kondensuje się mocznik z formaldehydem przy $\text{pH} = 6,7-7,2$, a w drugim stadium — przy $\text{pH} = 7,5-9,0$ fenol i melaminę z otrzymanym w pierwszym stadium prekondensatem moczni-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: inż. Władysław Brzózka, mgr inż. Piotr Penczek i inż. Mieczysław Tytko.

kowo-formaldehadowym i dodatkową ilością formaldehydu, wprowadzoną w postaci nadmiaru do pierwszego stadium kondensacji lub uzupełnioną przed drugim stadium.

Żywicę wytwarza się według wynalazku w następujący sposób. Do 37%-owego roztworu wodnego formaldehydu, zobojętnionego 30%-owym wodnym roztworem urotropiny do pH = 6,7–7,2, dodaje się 20–50 kg mocznika. Po rozpuszczeniu mocznika pH na ogół rośnie; można je obniżyć do 6,7–7,2 przez dodanie kwasu szczawiowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się stopniowo, mieszając, do temperatury 45–55°C i wygrzewa się w tej temperaturze. Następnie alkalizuje się mieszaninę do pH = 7,5–9,0 przez dodanie wodnego roztworu NaOH, Ca(OH)₂ lub Ba(OH)₂, po czym wprowadza się stopiony fenol w ilości 15–40 kg i melaminę w ilości 10–60 kg i ewentualnie dodatkową ilość formaliny.

Formalinę wprowadza się albo w całości w pierwszym stadium kondensacji, albo w dwóch porcjach, w ilościach obliczonych odpowiednio dla każdego stadium kondensacji. Ilość formaldehydu oblicza się na podstawie ilości moli użytego do reakcji mocznika, fenolu i melaminy (1,5 mola CH₂O na 1 mol mocznika, 1,2 mola CH₂O na 1 mol fenolu i 3 mole CH₂O na 1 mol melaminy).

Zalkalizowaną mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze około 80°C. Po osiągnięciu strącalności około 3 : 1 żywicę chłodzi się. W celu otrzymania tłoczywa nasycy się wypełniacz organiczny lub mineralny, zwłaszcza włókno celulozowe, żywicą otrzymaną sposobem według wynalazku, a po wymieszaniu produkt suszy się i rozdrobnia. Tłoczywo otrzymane z żywicy wytworzonej sposobem według wynalazku ma własności mechaniczne i elektryczne zbliżone do tłoczywa melaminowego, jest odporne na wrzącą wodę, ma dobre własności przetwórcze, nawet przy stosunkowo większej zawartości wypełniacza, i nadaje się do barwienia na pastelowe kolory i na białe.

Przykład I. Do reaktora z chłodnicą zwrotną i mieszałem, zaopatrzonego w układ grzejny i chłodniczy, wprowadza się 45,4 kg 37%-owej formaliny zobojętnionej do pH = 7,2 przez dodanie około 0,5 l 30%-owego roztworu urotropiny, a następnie – 4,6 kg mocznika. Zawartość reaktora ogrzewa się przy ciągłym mieszaniu do temperatury 45°C, a następnie wygrzewa w ciągu 1 godziny w 45–55°C. Na-

stępnie dodaje się 0,75 l nasyconego roztworu wodorotlenku barowego; pH rośnie do 8,8. Do zalkalizowanej mieszaniny wprowadza się 4,8 kg stopionego fenolu i 16,1 kg melaminy, ogrzewa do 75–80°C i utrzymuje w tej temperaturze do osiągnięcia strącalności 3 : 1, co trwa około 1 godziny. Następnie żywicę chłodzi się. 60 l (72 kg) otrzymanej żywicy miesza się z 30 kg rozwióknionej celulozy, rozdrabnia i suszy.

Przykład 2. Do reaktora jak w przykładzie 1 wprowadza się 12,16 kg 37%-owej formaliny zobojętnionej do pH = 7,0–7,2 przez dodanie 30%-owego roztworu urotropiny, a następnie – 60 kg mocznika. Po osiągnięciu temperatury 45°C ogrzewa się mieszaninę w dal- szym ciągu przez 40 min, przy czym temperatura nie powinna przekroczyć 55°C. Następnie podwyższa się pH do 8,5–8,8 przez dodanie 20%-owego roztworu Ba(OH)₂, po czym wprowadza się 188 kg stopionego fenolu i 19,46 kg 37%-owego roztworu formaldehydu, zobojętnio- nego za pomocą urotropiny. Po dokładnym rozprowadzeniu fenolu w mieszaninie reakcyj- nej dodaje się 63,0 kg melaminy i 121,6 kg zo- bojętnionej 37%-owej formaliny. W czasie rozpuszczania się melaminy ogrzewa się za- wartość reaktora do wrzenia.

Od chwili rozpuszczenia się melaminy należy kontrolować przebieg kondensacji na podstawie próby strącalności wodą. Po osiągnięciu strą- calności 5 : 1 ochładza się szybko mieszaninę do 40°C, po czym żywicę miesza się z wypeł- niaczem celulozowym i przerabia na tłoczywo jak w przykładzie 1.

Przykład 3. Do reaktora jak w przykład- dzie 1 wprowadza się 165,4 kg 37%-owej for- maliny zobojętnionej do pH = 7,2 za pomocą u- rotropiny oraz 24 kg mocznika. Zawartość reak- tora ogrzewa się mieszając do 45°C i utrzymu- je się poniżej 55°C w ciągu 40 min. Następnie alkalizuje się mieszaninę do pH = 8,8 za po- mocą 20%-owego NaOH i dodaje się 18,8 kg fenolu i 50,4 kg melaminy, po czym ogrzewa się zawartość reaktora prawie do wrzenia do o- sięgnięcia strącalności 4 : 1. Ochłodzona żywi- ca nadaje się do wyrobu laminatów papiero- wych.

Zastrzeżenia patentowe

I. Sposób wytwarzania żywicy termoutwar- dzalnej przeznaczonej zwłaszcza do wyrobu tłoczyw, znamiennej tym, że mocznik, mela-

minę i fenol w stosunkach molowych 20—50 : 15—40 : 10—60 podaje się dwustopniowej kondensacji z formaldehydem, przy czym najpierw kondensuje się z formaldehydem mocznik przy $\text{pH} = 6,7\text{--}7,2$ w temperaturze $45\text{--}55^\circ\text{C}$, a następnie dodaje się fenol i melaminę i ewentualnie dodatkową ilość formaldehydu i kondensuje przy $\text{pH} = 7,5\text{--}9,0$ w temperaturze $70\text{--}100^\circ\text{C}$.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienity tym, że najpierw kondensuje się w środowisku obojętnym mocznik z całą ilością formaldehydu obliczoną na podstawie łącznej ilości mocznika, fenolu i melaminy, a następnie dodaje się fenol i melaminę i prowadzi się kondensację w środowisku alkalicznym. —

Zakłady Chemiczne „Pronit“