

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Opis. SŁUŻBOWY
OPIS PATENTOWY

66154

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.IV.1969 (P 133 189)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.VII.1972

Kl. 39b⁵,9/10

MKP C08g 9/10

UKD

Współtwórcy wynalazku: Zygmunt Wirpsza, Henryk Klebeko

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania żywic mocznikowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania żywic mocznikowych, utwardzających się w podwyższonej temperaturze, przez polikondensację mocznika z formaldehydem w obecności katalizatora.

Dotychczas jako katalizatory utwardzania żywic mocznikowych w podwyższonej temperaturze stosowano sole amonowe kwasów nieorganicznych (np. chlorek amonu), sole urotropiny (np. szczawian urotropiny) lub chlorek cynkowy.

Sole te w warunkach podwyższonej temperatury utwardzania hydrolizują lub dysocjują, zakwaszając środowisko i utwardzając żywicę aminową lub tłoczywo.

Wszystkie te katalizatory mają jednak swoje wady. Sole amonowe nie pozwalają na uzyskanie środowiska obojętnego w temperaturze pokojowej gdyż reagują natychmiast z wolnym formaldehydem z wydzieleniem kwasu. Również pH ustalone w obecności urotropiny nie jest stabilne i obniża się szybko nawet w nieznacznie podwyższonej temperaturze np. 50—80°C co utrudnia bardzo np. szybkie wysuszenie tłoczywa.

Chlorek cynku stosowany jest jako katalizator w proszkowych klejach aminowych tzw. samohartujących tzn. utwardzających się samorzutnie po rozpuszczeniu w wodzie. Chlorek cynku jest jednak kwaśny i nie nadaje się do ciekłych żywic lub tłoczyw przeznaczonych do dłuższego przechowywania.

2

Znany jest również siarczyn cynku stosowany do utwardzania tłoczyw mocznikowych, jednakże jest on nietrwały i na powietrzu utlenia się do siarczanu, który hydrolizuje z wydzieleniem kwasu w temperaturze pokojowej powodując stratę płynności żywic w tłoczywie.

5 Sam proces otrzymywania żywicy mocznikowej wymaga kolejnego alkalizowania, zakwaszania i znów alkalizowania, przy czym powstają w żywicy bezużyteczne sole, które mogą pogarszać jej własności użytkowe np. działając jako bufony lub wykazując efekt solny.

10 Stwierdzono, że doskonałe wyniki daje zastosowanie jako katalizatorów polikondensacji i utwardzania żywic mocznikowych soli cynkowych trwałych, w stanie czystym jedno lub wielozasadowych kwasów nieorganicznych lub organicznych o stałej dysocjacji od 10^{-6} do 10^{-1} . Sole takie są obojętne i nieograniczenie stabilne w temperaturze pokojowej, nawet w obecności żywicy aminowej i wolnego formaldehydu. Katalizator stosuje się w ilości od 0,01—5%.

15 W podwyższonej temperaturze, sole te ulegają hydrolizie przy czym następuje zakwaszenie środowiska, polikondensacja i w końcu utwardzenie żywicy lub tłoczywa.

20 Obecność katalizatora według wynalazku w mieszaninie reakcyjnej mocznika z formaliną umożliwia prowadzenie reakcji polikondensacji w podwyższonej temperaturze (np. przy wrzeniu) bez

konieczności specjalnego zakwaszenia mieszaniny reakcyjnej, gdyż zakwaszenie takie następuje samorzutnie na skutek hydrolizy soli cynkowej. Po osiągnięciu wymaganego stopnia przereagowania zakończenie reakcji może nastąpić bez zobojętnienia, wyłącznie na skutek obniżenia temperatury żywicy co automatycznie zmniejsza hydrolizę i prowadzi do wzrostu pH. Katalizator utajony pozostaje nadal w żywicy będąc potencjalnie gotowym do jej utwardzenia przy podwyższeniu temperatury.

Podczas utwardzania żywicy np. przez prasowanie, katalizator ponownie hydrolizuje, zakwasza środowisko i utwardza żywicę. Katalizator według wynalazku można gotowy wprowadzać do żywicy lub też otrzymywać go podczas reakcji. Na przykład kwas mrówkowy obecny zawsze w formalinie można zobojętniać tlenkiem cynkowym otrzymując w wyniku katalizator mrówczan cynkowy. W tak zobojętnionej formalinie można rozpuszczać mocznik. Zależnie od kwasowości formaliny ilość tak otrzymanego katalizatora w żywicy może być wystarczająca lub wymagać uzupełnienia.

Poważną zaletą postępowania według wynalazku jest wyeliminowanie zbędnych soli z żywicy.

Stosować należy katalizatory rozpuszczalne lub przynajmniej częściowo rozpuszczalne w żywicy. Katalizatorami takimi są na przykład mrówczan cynkowy, mleczan, benzoesan, ftalan, chlorooctan cynkowy, fluorek cynkowy, czteroboran cynkowy.

Żywice zawierające katalizatory według wynalazku można utwardzać bezpośrednio, lub stosować do wytwarzania wyrobów prasowanych.

Katalizatory według wynalazku nadają się przede wszystkim do żywic mocznikowych, które nie utwardzają się praktycznie w środowisku obojętnym lub zasadowym. Mogą jednak być stosowane w razie potrzeby do mieszanych żywic melaminowo-mocznikowych i innych aminowych zawierających mocznik w których wymagane jest skrócenie czasu utwardzania.

Zależnie od przeznaczenia, niezbędnej szybkości reakcji, wymaganej żywotności mieszanki żywicy z katalizatorem, wymaganej szybkości jej utwardzania i innych czynników stosować można sole cynkowe kwaśne, obojętne lub zasadowe.

Przykład I. 164 g 36%-owej formaliny o kwasowości 0,05% zobojętnia się przy pomocy 0,25 g tlenku cynkowego po czym rozpuszcza 1 mol (60 g) mocznika. Po ogrzaniu do temperatury 80—95° pH mieszaniny reakcyjnej obniża się samorzutnie do około 5. W tej temperaturze i pH prowadzi się reakcję polikondensacji aż do osiągnięcia tolerancji wodnej żywicy 200%. Wówczas żywicę chłodzi się do temperatury pokojowej przy czym pH wzrasta

do 6,6. Otrzymuje się 224 g żywicy stabilnej w temperaturze pokojowej, a utwardzającej się dwa razy szybciej niż żywica otrzymana według konwencjonalnej receptury z alkalizowaniem ługiem sodowym i zakwaszeniem kwasem solnym w toku reakcji.

Przykład II. Do 164 g 36%-owej formaliny dodaje się ługu sodowego do uzyskania pH 7 oraz 1 g obojętnego ftalanu cynkowego. Następnie rozpuszcza się 1 mol mocznika, ogrzewa do wrzenia i prowadzi reakcję w temperaturze wrzenia do uzyskania tolerancji wodnej 200%.

Żywicę schładza się do temperatury 20°C dodaje 20 g mocznika i rozpuszcza mieszając. Otrzymuje się około 245 g obojętnej klejowej żywicy mocznikowej.

Żywica taka stabilna w temperaturze pokojowej utwardza się ze znacznie zwiększoną szybkością w temperaturach 100—150°C. Czas żelowania żywicy w próbówce w temperaturze 18—100°C jest 8—17 razy krótszy, niż żywicy bez katalizatora.

Przykład III. 2,3 mola 37%-owej formaliny zobojętnia się przy pomocy tlenku cynkowego do pH 6,5, po czym rozpuszcza się 1 mol mocznika i wprowadza 4 g mleczanu cynkowego. Po ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej prowadzi się reakcję w temperaturze wrzenia z chłodnicą zwrotną, aż do uzyskania 200% tolerancji żywicy względem 30%-owego roztworu wodnego octanu sodu. Następnie żywicę schładza się do 20°C dodaje 6 g mocznika, 3 g melaminy, w miarę potrzeby amoniaku do pH 7 i dokładnie miesza. Otrzymuje się 200 g obojętnej żywicy o nieograniczonej tolerancji wodnej utwardzającej się w temperaturze powyżej 80°C. Czas żelowania żywicy w próbówce wynosi w 80°C 45%, a w 100°C 13% czasu żelowania żywicy bez katalizatora.

Przykład IV. Postępowanie jak w przykładzie II z tym, że zamiast obojętnego ftalanu cynkowego dodaje się 1 g fluorku cynkowego. Otrzymuje się żywicę stabilną w temperaturze pokojowej, a której czas żelowania w temperaturze 100°C jest 10—15 razy krótszy niż żywicy bez katalizatora.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania żywic mocznikowych przez polikondensację mocznika z formaldehydem w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się sole cynkowe trwałych w stanie czystym, jedno lub wielozasadowych kwasów nieorganicznych lub organicznych o stałej dysocjacji od 10^{-6} do 10^{-1} .

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w ilości 0,01—5%.