

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

54562

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16. V. 1966 (P 114 592)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20. I. 1968

65, 9/32
Kl. 39. ~~39.01~~

MKP C 08 g, 9/32

**CZYTELNIJA
UKD**

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Maria Piwińska, dr inż. Zygmunt Wirsza

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania modyfikowanych żywic melaminowo-formalde- hydowo-acetonowych i mieszanych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania modyfikowanych żywic melaminowo-formaldehydowo-acetonowych i mieszanych zawierających dodatkowo inne substraty kondensujące z formaldehydem.

Żywice melaminowo-formaldehydowe posiadają szereg cennych właściwości, ale po utwardzeniu są kruche i dlatego zastosowanie ich jest uwarunkowane użyciem odpowiedniego środka uelastyczniającego (napelnacza celulozowego, plastyfikatora np. żywicy alkidowej itp.). Drugą wadą żywic melaminowych przy zastosowaniu ich do produkcji tworzyw wzmacnianych włóknem szklanym jest niedostateczna adhezja żywicy do szkła, co w połączeniu z jej kruchością powoduje powstanie w gotowym tworzywie siatki pęknięć na styku żywicy z włóknem.

Wad tych można uniknąć modyfikując żywice melaminowo-formaldehydowe acetonem. Modyfikacja żywicy melaminowej acetonem polepsza jej elastyczność i nadaje jej zwiększoną przyczepność do szkła. Znane są żywice melaminowo-formaldehydowo-acetonowe otrzymywane z mieszaniny reagentów melaminy, formaldehydu i acetonu (opis patentowy NRF 1090855). Stabilność takich żywic nie przekracza kilku dni, a wydajność żywicy jest niedostateczna ze względu na niepełne przereagowanie surowców

Stwierdzono, że stabilne żywice melaminowo-formaldehydowo-acetonowe i mieszane o dosko-

2

nałych właściwościach, po utwardzeniu elastyczne, przyczepne do szkła i wodoodporne uzyskuje się modyfikując acetonem w środowisku alkalicznym zagęszczony uprzednio prekondensat melaminowo-formaldehydowy. Dla uzyskania dobrych wyników stopień polikondensacji melaminy z formaldehydem powinien być możliwie niski, a odwodnienie mieszaniny reakcyjnej możliwie duże. W tym celu prowadzi się reakcję melaminy z formaliną w temperaturze 75°–100°C w środowisku alkalicznym do chwili, gdy żywica uzyskawszy minimalny stopień polikondensacji nie mętnieje co najmniej 5 minut po ochłodzeniu do temperatury 20°C. Wówczas obniża się ciśnienie i oddestylowuje z mieszaniny reakcyjnej możliwie maksymalną ilość wody, przynajmniej w ilości 30% wody wprowadzonej z formaliną, w temperaturze dostatecznie niskiej aby reakcja nie przebiegała dalej. Do zatężonego roztworu prekondensatu wprowadza się aceton i prowadzi dalej reakcję w temperaturze wrzenia aż do uzyskania pożądanego stopnia przereagowania. Ze względu na duże stężenie reagentów stopień ich przereagowania jest większy niż w innych metodach, a żywica jest stabilna powyżej 1 miesiąca i daje tworzywo o doskonałych właściwościach. Dla obniżenia stosunku molowego formaldehydu do melaminy można do żywicy melaminowej wprowadzić dodatkowo melaminę. Stosunek molowy formaldehydu do melaminy nie może być niższy

niż 3:1, gdyż inaczej mieszaniny reakcyjnej nie można odvodnić ze względu na zbyt dużą jej lepkość. Stosunek ten nie powinien też być wyższy od 8:1 gdyż otrzymuje się wówczas żywice zbyt słabo reaktywne, utwardzające się powoli. Najlepsze wyniki uzyskuje się w granicach stosunków molowych formaldehydu do melaminy 3-8:1. W analogiczny sposób otrzymuje się żywice mieszane, zawierające inne składniki kondensujące z formaldehydem jak mocznik, dwucyjano-dwuamid, tiomocznik, fenol, krezol. Dodatek takich składników, które same tworzą żywice zdolne do utwardzania, w ilości nie przekraczającej 10% wagowych składnika podstawowego — melaminy nie wpływa w sposób istotny na własności żywicy, może dawać natomiast pewne korzyści, związane z niższą ceną tych składników. Ilość mocznika wprowadzonego bez istotnych zmian własności żywicy może sięgać nawet 25% wagowych.

Żywice mieszane otrzymuje się wprowadzając drugi składnik kondensujący razem z melaminą na początku reakcji w dowolnej fazie kondensacji żywicy lub po jej zakończeniu. Szczególnie korzystne jest wprowadzenie związku aminowego jak np. mocznik do gotowej żywicy gdyż obniża to dodatkowo zawartość w niej wolnego formaldehydu wiązanego przez wprowadzony związek. Ilość formaldehydu wprowadzonego w stosunku do składników dodatkowych powinna wynosić przeciętnie od 0 do 0,5 mola na wodór reaktywny.

Przykład I. 5 moli formaliny zobojętnia się 25% wodnym roztworem amoniaku do pH 7,5-7,7 ogrzewa do 60°C i dodaje 1 mol melaminy. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 82-84°C i kondensuje do momentu gdy prekondensat nie mętnieje co najmniej 5 minut po oziębieniu do 20° (pierwszy etap). Z prekondensatu oddestylowuje się pod próżnią w temperaturze nie przekraczającej 60°C 180 g destylatu (drugi etap).

Do zagęszczonego prekondensatu dodaje się 1,5 mola acetonu i doprowadza do pH = 10 ± 0,5 za pomocą 2n NaOH. Kondensację prowadzi się w temperaturze wrzenia 70-75°C do uzyskania tolerancji wodnej żywicy wynoszącej 80-60% (trzeci etap). Następnie żywicę doprowadza się do pH 9-9,5. Uprzednio można ją rozcieńczyć dożądanego stężenia. Stabilność żywicy wynosi powyżej 1 miesiąca. Powłoka żywicy po utwardzeniu wytrzymuje zgięcie na pręcie o średnicy 30 mm.

Przykład II. Sposób postępowania jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast 1,5 mola dodaje się 1 mol acetonu.

Przykład III. Sposób postępowania jak w przykładzie I i II z tą różnicą, że w drugim etapie oddestylowuje się 140 ± 10 g destylatu a następnie w trzecim etapie wprowadza się 1,0; 1,25 albo 1,5 mola acetonu i kondensuje do tolerancji wodnej 60-100%. Żywica taka posiada stabilność rzędu kilku dni.

Przykład IV. Sposób postępowania jak w

przykładzie I z tą różnicą, że do gotowej żywicy dodaje się 31,5 g melaminy i mieszając ogrzewa 10 min w 80°C. Żywica po ochłodzeniu może posiadać lekką opalescencję i ma stabilność nie mniejszą niż 2 tygodnie.

Przykład V. Sposób postępowania jak w przykładzie I z tą różnicą, że do gotowej żywicy dodaje się 25 g mocznika i miesza aż do rozpuszczenia. Żywica ma własności analogiczne do żywicy z przykładu I.

Przykład VI. Sposób postępowania jak w przykładzie I z tą różnicą, że obok melaminy wprowadza się 0,1 mola (9,4 g) fenolu. Żywica ma własności podobne jak w przykładzie I jedynie nieco ciemniejsze zabarwienie.

Przykład VII. Sposób postępowania jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast 5 moli bierze się 5,3 mola formaliny a do żywicy po zakończeniu prekondensacji a przed rozpoczęciem destylacji wprowadza się 12,6 g dwucyjanodwuamidu i rozpuszcza mieszając. Stabilność żywicy zwiększa się do 1,5 miesiąca, pozostałe własności bez istotnych zmian.

Przykład VIII. Sposób postępowania jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast 5 moli bierze się 6 moli formaliny a obok melaminy również 0,5 mola (38 g) tiomocznika. Własności żywicy są analogiczne jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic melaminowo-formaldehadowo-acetonowych i mieszanych przez reakcje w środowisku alkalicznym formaliny i acetonu z melaminą i innymi związkami zdolnymi do reakcji z formaldehydem, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się trójeta-powo, przy czym w I etapie reakcji otrzymuje się z melaminy, lub melaminy z dodatkiem innych składników, i formaliny w temperaturze 75-100°C prekondensat, który nie mętnieje co najmniej 5 minut po oziębieniu do 20°C, w II etapie odwadnia prekondensat przez destylację próżniową do usunięcia przynajmniej 30% wody wprowadzonej z formaliną, a w III etapie wprowadza aceton i prowadzi reakcję do uzyskania pożądanego stopnia polikondensacji żywicy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obok melaminy jako substraty stosuje się tiomocznik, dwucyjanodwuamid, fenol lub krezol, w ilości nie większej niż 10%, albo mocznik w ilości nie większej niż 25% wagowych w stosunku do melaminy.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że ogólny stosunek molowy formaldehydu do melaminy wynosi 3-8:1, a acetonu do melaminy 0,1-5:1.
4. Sposób według zastrz. 1, 2 i 3, **znamienny tym**, że melaminę i inne związki reagujące z formaliną wprowadza się również w III etapie reakcji lub po jego zakończeniu.