

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 103232

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.06.77 (P. 199171)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.78

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1981

Int. Cl.². C08G 12/32
C08L 61/28

Int. Cl.³. C08G 12/32
C08L 61/28

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polska Rzeczpospolita Ludowa

Twórcy wynalazku: Zygmunt Wirpsza, Jan Piechna, Andrzej Komosa,
Stanisław Płocharski

Uprawniony z patentu: Politechnika Świętokrzyska,
Kielce (Polska)

Sposób wytwarzania żywic i tłoczyw melaminowo-formaldehydowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic i tłoczyw melaminowo-formaldehydowych o małej zawartości wolnego formaldehydu, dających wypraski o małej ekstrakcji formaldehydu. Reakcja melaminy z formaldehydem jest reakcją równowagową i w żywicy zawsze znajduje się w równowadze pewna ilość wolnego formaldehydu. Taki wolny formaldehyd pozostaje częściowo również w tłoczywie melaminowym i zostaje zaprasowany w otrzymanych wypraskach. W utwardzonych wypraskach znajdują się również nieprzereagowane całkowicie grupy metylolowe. Pod działaniem wody, zwłaszcza gorącej, grupy metylolowe odszczepiają wolny formaldehyd, który jest ekstrahowany łącznie z wolnym formaldehydem zaprasowanym w wyprasce. Jest to szczególnie szkodliwe w wypadku wyrobów, które mają stykać się z produktami żywnościowymi, naczyniami stołowymi, gdyż formaldehyd psuje smak żywności oraz ma działanie toksyczne i drażniące.

W produkowanych dotychczas melaminowych naczyniach stołowych ekstrakcja wolnego formaldehydu wynosiła 2–5 mg ($\text{CH}_2\text{O/litr}$) 100 cm^2 , co wielokrotnie przekracza normę (0,5 mg $\text{CH}_2\text{O/l}$).

Znane dotychczas sposoby zmniejszania zawartości wolnego formaldehydu w żywicach aminowych, przede wszystkim mocznikowych, polegają na wprowadzeniu do gotowej żywicy związków wiążących wolny formaldehyd, takich jak mocznik (udoskonalenie techniczne 78/58 w ZTS Pustków), metanol, melamina (Z. Wirpsza, Polimery 17, 417 (1972), estry glikoli i jednometylolomelaminy (opis patentowy nr 70052), aceton (opis patentowy nr 72885), amoniak (opis patentowy St. Zjedn. Am. 3321418), hydrazyna (opis patentowy brytyjski 1121849), siarczyny. Opisano zmniejszenie zawartości wolnego formaldehydu w lakierniczych żywicach melaminowych przez dodatek melaminy i oddzielanie trudnorozpuszczalnych metylolomelamin oraz przez dodatek melaminy do żywic mocznikowych (Z. Wirpsza, Polimery 17, 417–419 (1972)). Ilość melaminy, którą można przy tym wprowadzić do takiej żywicy jest ograniczona zawartością w niej wolnego formaldehydu.

W stosunku do tłoczywa melaminowego proponowano obniżenie ekstrakcji formaldehydu przez dodatek około 0,5% fenoli wielowodorotlenowych, na przykład rezorcyny (opis patentowy japoński 7376992).

Stwierdzono, że zawartość wolnego formaldehydu w żywicy i ekstrakcję go z wyprasek melaminowych można poważnie zmniejszyć prowadząc reakcję melaminy z formaldehydem przy stosunku molowym formalde-

hydu do melaminy zmieniającym się stopniowo, co najmniej w dwu, korzystnie w trzech etapach lub w sposób ciągły przy czym na początku stosunek ten jest nie niższy niż 4 : 1, korzystnie 6 : 1, a przy końcu nie przekracza 3,1 : 1.

W przeciwieństwie do innych sposobów zmniejszania zawartości wolnego formaldehydu w żywicy i tłoczywie postępowanie według wynalazku nie wymaga dodatku specjalnych substancji wiążących wolny formaldehyd a polega jedynie na zmianie przebiegu polikondensacji żywicy. Reakcję rozpoczyna się przy stosunku molowym formaldehydu do melaminy znacznie większym niż zwykle stosowany, aby ta pierwsza porcja melaminy została możliwie maksymalnie zmetylowana. Przy stosunku molowym CH_2O : melamina = 6 : 1 stopień podstawienia melaminy wynosi około 4,5, podstawiane są zarówno wodory grup aminowych $-\text{NH}_2$ jak i mniej reaktywne wodory grup iminowych $-\text{NH}-$ melaminy. We wprowadzonych następnie porcjach melaminy reagują z formaldehydem już tylko grupy aminowe, z których około połowa zostaje nieprzereagowaną, ponieważ znajdują się w nadmiarze w stosunku do obecnego w żywicy wolnego formaldehydu. Ilość melaminy wprowadzonej do reakcji w drugiej i dalszych porcjach nie jest ograniczona zawartością wolnego formaldehydu w żywicy. Otrzymane z takich żywic tłoczywa dają wypraski wykazujące tylko nieznaczną ekstrakcję wolnego formaldehydu, ponad 10 razy mniejszą niż z żywic melaminowo-formaldehadowych otrzymywanych w sposób konwencjonalny, jednoetapowo. Przy wyjściowym stosunku molowym formaldehydu do melaminy niższym niż 4 : 1 albo końcowym stosunku molowym wyższym niż 3,1 : 1 otrzymuje się żywice nie zapewniające ekstrakcji wolnego formaldehydu z wyprasek poniżej 0,5 mg/l.

Ze względu na obecność wolnych grup aminowych tłoczywa według wynalazku są jednak dość reaktywne i dlatego płynność ich do szeregu zastosowań może być niewystarczająca.

W celu polepszenia płynności można do nich wprowadzać 0,05–5,0% związków o temperaturze wrzenia powyżej 200°C . korzystnie zawierających co najmniej jedno wiązanie estrowe, na przykład ftalany i adypiniany dwualkilowe lub benzoesany glikolu etylenowego. W ten sposób uzyskiwać można tłoczywa melaminowe o małej ekstrakcji wolnego formaldehydu i praktycznie dowolnej płynności.

Przykład I. 487,2 g 37 procentowej formaliny (6 moli CH_2O) alkalizuje się wodorotlenkiem sodu do pH 8,5, dodaje 100,8 g (0,8 mola) melaminy i ogrzewa mieszając do rozpuszczenia. Reakcję prowadzi się w temperaturze wrzenia z chłodnicą zwrotną aż do uzyskania pierwszej tolerancji wodnej. Wówczas dodaje się 75,6 g (0,6 mola) melaminy, rozpuszcza mieszając i prowadzi dalej reakcję w temperaturze $85-90^\circ\text{C}$, do uzyskania tolerancji wodnej 300%, po czym dodaje znowu 88,2 g (0,7 mola) melaminy o ziarnistości nie większej niż 0,2 mm rozpuszcza mieszając i prowadzi reakcję w temperaturze $80-90^\circ\text{C}$ do uzyskania tolerancji wodnej żywicy 200%. Wówczas żywicę chłodzi się do temperatury $30-50^\circ\text{C}$ i nasycy ją w mieszalniku 240 g celulozy siarczynowej bielonej. Nasyconą celulozę suszy się w prądzie gorącego powietrza w temperaturze nie przekraczającej 100°C do wilgotności 2–4%, po czym miele z początku na młynku udarowym, a następnie kulowym dotąd, aż 95% tłoczywa przechodzi przez sito o średnicy oczek 0,2 mm. W młynie do tłoczywa dodaje się 0,5% stearynianu magnezu. Wypraski z tego tłoczywa prasowane 1,5 min/mm grubości pod ciśnieniem $350 \cdot 980665$ Pa wykazują ekstrakcję wolnego formaldehydu 0,2 mg (1) 100 cm^2 w porównaniu do 3 mg (1) 100 cm^2 w analogicznie prasowanych wypraskach z tłoczywa wytwarzanego w sposób konwencjonalny, jednoetapowo. Pozostałe własności obu typów wyprasek nie różnią się w sposób istotny.

Przykład II. Do tłoczywa otrzymanego jak w przykładzie I dodaje się w młynie kulowym 0,5% wagowych adypinianu dwuoktylowego, otrzymując tłoczywo o płynności 185 mm i identycznych pozostałych własnościach.

Przykład III. 500 g 36 procentowej formaliny (6 moli CH_2O) alkalizuje się wodorotlenkiem sodu do pH 9, ogrzewa do temperatury 90°C z chłodnicą zwrotną i mieszając wprowadza stopniowo w ciągu 45 minut 252 g (2 mole) melaminy, tak aby w ciągu 5–15 minut od wprowadzenia całej ilości melaminy uzyskać końcową tolerancję wodną żywicy 220%. Tak otrzymaną żywicę chłodzi się do temperatury 40°C i nasycy ją w mieszalniku 240 g celulozy siarczynowej bielonej. Zaimpregnowaną celulozę suszy się w prądzie gorącego powietrza w temperaturze nie przekraczającej 100°C , do wilgotności 2–4%, po czym miele, z początku na młynku udarowym, następnie kulowym dotąd, aż 99% tłoczywa przechodzi przez sito 0,4 mm. W młynie kulowym do tłoczywa dodaje się 0,5% stearynianu magnezu. Tłoczywo ma płynność 70 mm Raschiga. Wypraski z tego tłoczywa prasowane 1,5 min/mm grubości pod ciśnieniem $300 \cdot 980665$ Pa po zalaniu wrzątkiem na 2 godziny wykazują ekstrakcję wolnego formaldehydu 0,12 (1) 100 cm^2 w porównaniu z 2–5 mg (1) 100 cm^2 w analogicznie prasowanych wypraskach z tłoczywa melaminowego wytwarzanego w sposób konwencjonalny. Pozostałe własności obu rodzajów wyprasek nie różnią się między sobą.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic i tłoczyw melaminowo-formaldehydowych o małej zawartości wolnego formaldehydu przez kondensację melaminy z formaldehydem w środowisku wodnym lub wodno-alkoholowym w temperaturze 60–100°C, nasycenie żywicą napełniacza, korzystnie celulozy siarczynowej bielonej, suszenie i mielenie tłoczywa, z n a m i e n n y t y m, że żywicę melaminowo-formaldehydową otrzymuje się przy stosunku molowym formaldehydu do melaminy zmniejszanym stopniowo co najmniej w dwu, korzystnie w trzech etapach lub w sposób ciągły, przy czym na początku stosunek ten jest nie niższy niż 4 : 1, korzystnie 6 : 1 a przy końcu nie przekracza 3,1 : 1.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do żywicy lub otrzymanego z niej tłoczywa wprowadza się 0,05–5% związku lub związków o temperaturze wrzenia powyżej 200°C, korzystnie zawierających wiązania estrowe.