



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 30.04.76 (P. 189203)

Pierwszeństwo: 30.04.75 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 14.03.77

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1980

CZYTELNIJA

Urząd Patentowy  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.:

CO8G 12/32

CO8G 14/12

Twórcy wynalazku: Jean Paul Meunier, Jacky Charles Joseph Joachim,  
Bernard Luis Kafka

Uprawniony z patentu: Saint — Gobain Industries, Neuilly Sur Seine  
(Francja)

### Sposób wytwarzania wodnego roztworu eteryfikowanej żywicy melaminowo-formaldehadowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodnych roztworów żywicy melaminowo-formaldehadowej o zwiększonej trwałości i małej zawartości wolnego formaldehydu.

Znane są sposoby wytwarzania takich żywic, zwłaszcza z opisu patentowego RFN nr 2005166, według którego prowadzi się kondensację alkaaliczną melaminy z formaldehydem w obecności polioliu. Formaldehyd używa się w postaci stałego paraformaldehydu. Stosowanie paraformaldehydu stanowi poważną niedogodność ze względu na koszty, np. cena 1 kg bezwodnego paraformaldehydu jest 2—3 razy wyższa od ceny roztworu wodnego.

Według tego znanego sposobu otrzymuje się eteryfikowane cztero/hydroksymetylo/melaminy praktycznie bezwodne lub w roztworze alkoholowym.

Z opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. nr 2577767 znany jest sposób wytwarzania eteryfikowanych żywic melaminowo-formaldehadowych według którego przeprowadza się kondensację tych dwóch monomerów w obecności polioliu i hydroksylowanej aminy takiej jak trójetanoloamina. Środowisko reakcji zakwasza się, zanim ulegnie ono zmętnieniu, do pH zawartego w granicach 0,5—2,0 a następnie neutralizuje do około pH 6. Formaldehyd stosuje się w dużym nadmiarze; wskazano zakres stosunków molo-

2

wych 7,5—12. Stosunek molowy glicenol/melamina wynosi 3—4.

Znanymi sposobami otrzymywano żywice, które ze względu na zbyt dużą zawartość wolnego formaldehydu nie wszędzie mogły być stosowane. Podjęto zatem prace nad opracowaniem sposobu, którym można uzyskać eteryfikowaną żywicę melaminowo-formaldehadową o zwiększonej trwałości i małej zawartości wolnego formaldehydu. W tym celu opracowano ulepszenie sposobu polegające na wprowadzeniu etapu dojrzewania wodnego roztworu, redukcji formaldehydu przez dodanie mocznika i zmianę parametrów w trakcie sporządzania roztworu wodnego eteryfikowanej żywicy melaminowo-formaldehadowej.

Sposobem według wynalazku w pierwszej fazie poddaje się reakcji melaminę z formaldehydem przez stopniowe dodawanie przy mieszaniu melaminy w postaci stałej do roztworu otrzymanego przez zmieszanie roztworu zawierającego 30—50%, korzystnie około 36% formaldehydu w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu formaldehydu do melaminy jak 5—11, korzystnie 6,5—10, z jednym lub kilkoma polioliu w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu polioliu do melaminy jak 3—5, korzystnie 3,5—4,0 oraz z trójetanoloaminą w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu trójetanoloaminy do melaminy jak 0,2—0,6 korzystnie 0,3—0,4 w temperaturze 60—70°C, ko-

rzystnie 63—68°C, przy pH po wprowadzeniu melaminy wynoszącym 8,5—9,5, korzystnie 8,8—9,2 i na zatrzymaniu reakcji przez gwałtowne ochłodzenie do temperatury 20—40°C, korzystnie 33—37°C, gdy temperatura zmętnienia wynosi 40—65°C, korzystnie 45—55°C. W drugiej fazie prowadzi się eteryfikację przez zmniejszanie pH mieszaniny reakcyjnej uzyskanej w pierwszej fazie do wartości 1,5—3,0 na drodze stopniowego dodawania kwasu w postaci czystej lub w postaci stężonego roztworu wodnego utrzymując podczas tej operacji warunki temperatury i pH zawarte w granicach między 20°C dla pH 1,5 a 40°C dla pH 3, korzystnie 33°C dla pH 1,8 a 37°C dla pH 2,2. Po zakończeniu reakcji eteryfikacji zobojętnia się otrzymany roztwór przez dodatek zasady do wartości pH roztworu wynoszącej 7,0—7,5. W fazie trzeciej przeprowadza się dojrzewanie roztworu otrzymanego po zakończeniu fazy drugiej przez okres 2—5 godzin, w temperaturze 50—90°C, korzystnie 70—85°C i w czwartej fazie do otrzymanego roztworu dodaje się mocznik w postaci stałej, w ilości 0,6—1,6 korzystnie 0,8—1,2 mola na mol wyjściowej melaminy.

Żywice otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się szczególnie wysokim stosunkiem molowym formaldehydu do melaminy oznaczonym poniżej jako stosunek F/M, dobrą rozcieńczalnością wodą, okresem konserwacji w temperaturze pokojowej równym co najmniej 2 miesiące i zawartością wagową wolnego formaldehydu niższą od 6%.

Przez rozcieńczalność wodą rozumie się maksymalną ilość wody, wyrażoną w jednostkach objętości i odniesioną do 100 objętości roztworu wodnego żywicy, jaką można dodać do żywicy utrzymywanej w temperaturze 25°C przy mieszaniu, bez pojawienia się zmętnienia.

Przez okres konserwacji w temperaturze pokojowej rozumie się, że wodne roztwory żywicy konserwowane po wytworzeniu w temperaturze 15—25°C zachowują lepkość, mierzoną w temperaturze 25°C, niższą od 800 cP i rozcieńczalność wodą równą przynajmniej 1200.

Graniczne wartości odpowiednie dla dwóch podanych wyżej cech charakterystycznych są zachowane dla wodnych roztworów żywic, będących przedmiotem wynalazku, w okresie przechowywania przynajmniej 2 miesiące, co umożliwia ich zastosowanie przemysłowe w tym okresie. Zastosowanie to dotyczy zwłaszcza środków wiążących dla powłok z włókna szklanego w połączeniu z innymi produktami, przy czym całość jest klejem dla wymienionych włókien.

Roztwory wodne żywicy wytworzonej sposobem według wynalazku nadają powłokom z włókna szklanego doskonałą odporność na rozciąganie i zginanie.

Poniżej wykazano różnice między żywicą wytworzoną znanym sposobem i sposobem według wynalazku, wykazujące w sposób jednoznaczny korzyści wynikające ze stosowania tego ostatniego.

|  | Żywica wytworzona sposobem według wynalazku                               | Żywica według opisu patentowego RFN nr. 2.005.166 |                                                       |
|--|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
|  | Stosunek F/M                                                              | 5:11, korzystnie 6,5:10                           | 2:6                                                   |
|  | Stosunek liczby cząsteczek diolu do liczby cząsteczek melaminy            | 3:5, korzystnie 3,5:4,0                           | 0,4:1,2 — korzystnie 0,7:1,1                          |
|  | Stosunek liczby cząsteczek trójetanoloaminy do liczby cząsteczek melaminy | 0,2:0,6, korzystnie 0,3:0,4                       | w zastrzeżeniach nie sprecyzowany 0,037 (przykład II) |
|  | Temperatura kondensacji alkalicznej                                       | 60—70°C, korzystnie 63—68°C                       | 80—140°C, korzystnie 85—100°C                         |

Z zestawienia tego wynika, że żywice wytworzone sposobem wynalazku mają więcej grup hydroksymetylowych na cząsteczkę melaminy i są znacznie silniej eteryfikowane poliiolem. Opis patentowy RFN nr 2.005.166 przewiduje utrzymywanie podczas kondensacji alkalicznej niskiego stężenia polioliu i przeciwnie, dodanie w fazie eteryfikacji znacznej ilości (ponad 6 a szczególnie 8—20 cząsteczek) cząsteczkę melaminy niższego monoalkoholu, na przykład metanolu. Oznacza to, że w opisie patentowym RFN nr 2.005.166 nie polioli lecz właśnie niższy monoalkohol jest właściwym czynnikiem eteryfikującym.

W sposobie według wynalazku przeciwnie polioli jest głównym środkiem eteryfikującym, inne związki hydroksylowe jak trójetanoloamina występują w ilości dużo mniejszej; metanol może być obecny w małej ilości w wodnym roztworze formaldehydu. Nie dodaje się zwłaszcza żadnego innego alkoholu niż polioli lub poliole użyte początkowo. Żywica według wynalazku zawiera znaczną ilość trójetanoloaminy przyłączonej do /hydroksymetylo/melamin w fazie eteryfikacji. Obecność tych reszt trójetanoloaminowych w cząsteczce gotowej żywicy zwiększa jej rozpuszczalność w wodzie; w przeciwieństwie do tego, trójetanoloamina stosowana w bardzo małej ilości w opisie patentowym DAS 2.005.166 służy tylko dla uzyskania pH potrzebnego dla reakcji kondensacji alkalicznej.

Dodatek trójetanoloaminy po eteryfikacji podwyższa jeszcze rozcieńczalność roztworu.

Według wynalazku, wyjściowy formaldehyd stosuje się w postaci wodnego roztworu około 36%, dostępnego w handlu po cenach korzystniejszych od stałego paraformaldehydu.

Sposób prowadzenia każdej z czterech faz procesu według wynalazku opisano szczegółowo poniżej.

Faza pierwsza. Stosowana melamina może mieć jakość techniczną, jednakże musi zawierać przynajmniej 99% wagowych melaminy a 99% wagowych cząstek musi mieć średnicę poniżej 160  $\mu$ . Większe cząstki utrudniają rozpuszczanie melaminy w środowisku reakcji.

Formaldehid winien być stosowany w roztworze wodnym o stężeniu 30–50% wagowych; ze względu na ogólną dostępność korzystnie jest stosować roztwór wodny 36%. Roztwory te nie mogą jednak zawierać ponad 10% wagowych metanolu. Dla uniknięcia obecności grup metoksyowych w eteryfikowanej żywicy korzystnie jest, gdy zawartość metanolu jest niższa od 1%. Dla zwiększenia do maksimum rozcieńczalności wodą, korzystnie jest prowadzić eteryfikację za pomocą polioli lub trójetanoloaminy.

Stosunek F/M będzie wynosił 5:11, korzystnie 6,5:10. Wartości niższe od 5 powodują pogorszenie właściwości powłok z widoczną szklaną, złączną odporności na rozciąganie. Ponadto żywica wykazuje zbyt słabą rozcieńczalność wodą. Wartość F/M wyższe od 10 powodują, że końcowa roztwory wodne mają małe suche wyciągi, mało interesujące w przemyśle. Kolejne wartości stosunku F/M 5, 8,5, 10 i 11 odpowiadają suchym wyciągiem odpowiednio 52, 50, 44 i 41%, gdy jako źródło formaldehydu używa się roztwór wodny o stężeniu 36% wagowych.

Reakcję kondensacji alkalicznej prowadzi się przy pH 8,5:9,2. Wartość tę uzyskuje się przez dodanie trójetanoloaminy do środowiska reakcji. Ilość trójetanoloaminy wynosi 0,2:0,6, korzystnie 0,3:0,4 mola/mol melaminy. Stosunek ten będzie oznaczony niżej jako stosunek TEA/M. Ilości te są znacznie wyższe od potrzebnych do utrzymania wartości pH na żądanym poziomie. Jak już powiedzieliśmy, trójetanoloamina ma nadąć żywicom będącym przedmiotem wynalazku dobrą rozpuszczalność w wodzie.

Sposób prowadzenia reakcji jest następujący: Miesza się najpierw wymagane ilości wodnego roztworu formaldehydu, polioli, trójetyloaminy i mieszaninę tę ogrzewa się przy mieszaniu do temperatury reakcji, która wynosi 60–70°C, korzystnie 62–68°C. W temperaturze niższej od 60°C rozpuszczanie melaminy w środowisku reakcji jest zbyt powolne. Następnie dodaje się stopniowo melaminę w ciągu 10–15 minut, utrzymując tę temperaturę i mieszanie w ciągu 30–90 minut.

Reakcję kończy się przez ochłodzenie do temperatury 20–40°C, korzystnie 33–37°C.

Reakcję zatrzymuje się przez gwałtowne ochłodzenie w określonym momencie, wyznaczonym temperaturą zmetnienia mieszaniny reakcyjnej, którą mierzy się i śledzi w trakcie przebiegu reakcji.

Temperatura zmetnienia charakteryzuje stan kondensacji alkalicznej. Mierzy się ją przez sukcesywne pobieranie próbek mieszaniny reakcyjnej i w równych odstępach czasu. Próbkę tę oziębia się przy mieszaniu i notuje się temperaturę, w której pojawia się zmetnienie. Temperatura ta, stosunkowo niska na początku reakcji, wzrasta w miarę jej przebiegu.

Reakcję kondensacji alkalicznej zatrzymuje się więc przez gwałtowne ochłodzenie, gdy temperatura zmetnienia wynosi 40–65°C, korzystnie 45–55°C, co ma miejsce po upływie wymienionego już okresu 30–90 minut.

Jeśli reakcję przerywa się przy temperaturze zmetnienia poniżej 40°C, wówczas mieszanina reakcyjna ma wysoką lepkość, co bardzo utrudnia zachowanie jej jednorodności przy mieszaniu. Odwrotnie, nie można osiągnąć punktu zmetnienia wyższego od temperatury reakcji, gdyż mieszanina reakcyjna staje się metną w tej temperaturze. Również gdyby temperatura reakcji wynosiła 70°C, byłoby bardzo trudne zmierzyć temperaturę zmetnienia wyższą od 65°C, ponieważ różnica temperatur byłaby zbyt mała.

Należy jeszcze zaznaczyć, że wyższa od 70°C temperatura reakcji nie pozwoliłaby na pomiar temperatury zmetnienia i śledzenie dużej szybkości reakcji w tej temperaturze.

Faza druga — eteryfikacja. Jest to faza eteryfikacji otrzymanych w pierwszej fazie /hydroksymetylo/melamin za pomocą polioli lub polioli wprowadzonych już do środowiska reakcji. Mogą to być następujące poliole: glikole etylenowe, glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy, gliceryna, sacharoza, D-glukoza. Jednak najbardziej użytecznym poliolem pod względem ceny i dostępności jest glikol etylenowy.

Można tu zasygnalizować również korzyści wynikające ze stosowania mieszaniny polioli. Mieszaniny o różnym stosunku glikolu etylenowego i sacharozy pozwalają na regulację lepkości żywicy finalnej, przy czym sacharoza ma tendencję do podwyższania lepkości.

Całkowita ilość użytego polioli lub polioli winna wynosić 3,0–5,0, a korzystnie 3,5–4,0 części na cząsteczkę melaminy, stosunek ten będzie oznaczony niżej jako P/M. Niewystarczająca ilość polioli obniża rozcieńczalność żywicy wodą. Z drugiej strony, nadmiar polioli jest bezużyteczny, gdyż nie powoduje już zwiększenia rozcieńczalności.

Kwas stosowany do obniżania pH pierwszej fazy do pH fazy drugiej winien być korzystnie czysty lub w stężonym roztworze wodnym tak, aby nie zmniejszać niepotrzebnie końcowego suchego wyciągu roztworu wodnego żywicy. Można stosować następujące kwasy: siarkowy, solny, ortofosforowy, azotowy, mrońkowy, chloroocetowy.

Jak już powiedzieliśmy, bezpośrednio po kondensacji alkalicznej całość oziębia się i utrzymując uzyskaną temperaturę zalewając do wartości pH odpowiadającej wybranej temperaturze. Są to te warunki temperatury i pH, w których prowadzi się reakcję eteryfikacji. Warunki te winny mieścić się w następujących granicach: od 20°C dla pH 1,5 do 40°C dla pH 3,0 lub korzystnie od 33°C dla pH 1,8 do 37°C dla pH 2,2.

Powyższe warunki są konieczne. Istotnie, jeśli eteryfikację prowadzi się przy pH i/lub w temperaturze zbyt wysokiej, żywica posiada za dużą lepkość, wzrastającą szczególnie podczas przechowywania, co w granicznym przypadku wyklucza jakiejkolwiek zastosowanie, nawet wkrótce po wy-

tworzeniu. I odwrotnie, jeśli pH i/lub temperatura estryfikacji są zbyt niskie, lepkość żywicy jest mała, jej rozcieńczalność wodą bardzo dobra, lecz dla osłon z włókna szklanego uzyskuje się za słabe, nieinteresujące, wartości odporności na rozciąganie.

Po wprowadzeniu kwasu i po upływie czasu zmieniającym się w funkcji temperatury punktu zmetnienia stwierdza się, że mieszanina reakcyjna, uprzednio mętna, staje się przejrzysta. Reakcję estryfikacji prowadzi się jeszcze przez pewien czas w tej samej temperaturze przed zatrzymaniem jej za pomocą neutralizacji.

Poniżej będą nazywane odpowiednio „fazą mętną” i „fazą klarowną” estryfikacji okresu czasu przed i po momencie, gdy mieszanina reakcyjna staje się klarowna.

W fazie estryfikacji należy przestrzegać następujących warunków: kwas musi być doprowadzany bardzo regularnie, w ciągu 25–35 minut, a korzystnie 28–32 minuty.

Stwierdzono, że przy stałym całkowitym czasie estryfikacji skrócenie czasu doprowadzania kwasu powodowało znaczne zwiększenie lepkości końcowej wodnego roztworu żywicy. Z drugiej strony, kwas musi być doprowadzany powoli, aby można było utrzymać stałą temperaturę pomimo spowodowanego tym wydzielania się ciepła z mieszaniny reakcyjnej.

Łączny czas estryfikacji liczony od początku doprowadzania kwasu aż do neutralizacji, winien wynosić 50–180 minut dla temperatury zmetnienia odpowiednio 40–65°C, a korzystnie 105–135 minut dla temperatury zmetnienia odpowiednio 45–55°C. Te granice czasowe są oczywiście aktualne dla zdefiniowanych poprzednio wartości pH i temperatury.

Dla wyżej wymienionych wartości temperatury zmetnienia, pH i temperatury stwierdza się w istocie, że minimalny czas trwania fazy mętnej wynosi 50 minut, licząc od początku wprowadzania kwasu.

Z drugiej strony, jeśli dla wymienionych wyżej wartości temperatury zmetnienia, pH i temperatury łączny czas estryfikacji przekracza 180 minut, stwierdza się, że lepkość żywicy stała się zbyt duża i że jej rozcieńczalność wodą jest wyraźnie niższa od 1200 i to natychmiast po wytworzeniu.

Ponadto stwierdzono, że przy konserwowaniu takiej żywicy w temperaturze pokojowej następuje gwałtowny wzrost jej lepkości i równie szybko zmniejszenie rozcieńczalności wodą.

Żywice sporządzone sposobem według wynalazku wykazują bezpośrednio po wytworzeniu lepkość mierzoną w temperaturze 25°C w granicach 30–200 cP, a więc stosunkowo niską.

Z drugiej strony, należy przypomnieć, że minimalny okres konserwacji 2 miesięcy dla tej żywicy oznacza, że na początku tego okresu jej lepkości nie powinna być wyższa od 800 cP a jej rozcieńczalność wodą nie powinna być niższa od 1200. Wiadomo, że normalne starzenie żywicy przebiega ze wzrostem jej lepkości i zmniejszeniem rozcieńczalności wodą.

Zasadą stosowaną do neutralizacji jest, jak dla pierwszej fazy, tylko trójetanoloamina lub przynajmniej trójetanoloamina w ilości  $\frac{1}{3}$  cząsteczki na cząsteczkę melaminy, a resztę stanowi roztwór NaOH o stężeniu 50% wagowych. Stwierdzono, że pełna neutralizacja wodorotlenkiem sodowym prowadzi do żywicy źle rozcieńczalnych wodą, a w granicznym przypadku do wytrącenia osadu przy neutralizacji. Celem dodatku nowej ilości trójetanoloaminy jest tutaj ułatwianie rozpuszczalności żywicy w wodzie. W ten sposób osiąga się pH 7,0–7,5 odpowiadające dokładnie stanowi obojętnemu.

Faza trzecia. Jest to faza dojrzewania, bardzo ważna dla żywicy. Dojrzewanie poprawia dwie własności powłok z włókna szklanego klejonych środkiem wiążącym sporządzonym z wodnych roztworów żywicy według wynalazku.

Stwierdzono, że przedłużenie czasu trwania fazy dojrzewania powoduje zmiany w tym samym kierunku współczynnika giętkości powłok i włókna szklanego oraz ich odporności na rozciąganie.

Definicja i pomiar współczynnika giętkości.

Z powłoki z włókna szklanego wycina się 60 prostokątnych próbek o wymiarach 25×5 cm. Dla 30 z tych próbek mierzy się odporność na rozciąganie i oblicza się średnią z tych pomiarów.

30 pozostałych próbek umieszcza się pojedynczo w składarce w następujący sposób: płytka metalowa o długości 25 cm, szerokości 5 cm i grubości 2 mm jest zaopatrzona w dwie zawiasy, które pozwalają ją rozłożyć na dwie pół-płytki o długości 12,5 cm każda. Każdą próbkę powłoki umieszcza się na płask na takiej płytce nie zamkniętej i na to kładzie się dwie inne płytki o wymiarach 12,5 cm × 5 cm. Płytki są więc ściśnięte płasko pomiędzy płytką zaopatrzoną w zawiasy i dwoma pół-płytkami. Całość składa się o 180° wokół zawiasy. Odległość pomiędzy dwoma połówkami próbki po złożeniu wynosi 10 mm, przy czym próbka jest stale utrzymywana pomiędzy płytkami, jak to już opisano.

Mierzy się odporność na rozciąganie 30 próbek, które były złożone i wyznacza się średnią z tych pomiarów. Następnie oblicza się w procentach stratę odporności na rozciąganie po złożeniu.

Współczynnik giętkości jest liczbą od 0 do 10 i wynosi odpowiednio:

| Strata odporności na rozciąganie po złożeniu, % | Współczynnik giętkości |
|-------------------------------------------------|------------------------|
| 0–4                                             | 10                     |
| 4–10                                            | 9                      |
| 10–20                                           | 8                      |
| 20–30                                           | 7                      |
| 30–40                                           | 6                      |
| 40–50                                           | 5                      |
| 50–60                                           | 4                      |
| 60–70                                           | 3                      |
| 70–80                                           | 2                      |
| 80–90                                           | 1                      |
| 90–100                                          | 0                      |

W fazie dojrzewania obserwuje się niewielkie obniżenie zawartości procentowej wolnego formaldehydu w wodnym roztworze żywicy i stopniowy wzrost jej lepkości.

Aby nie podwyższyć zbyttno lepkości ze szkodą dla możliwego okresu dalszego magazynowania roztworu żywicy przed użyciem, należy w fazie dojrzewania przestrzegać następujących warunków: mieszaninę reakcyjną po zakończeniu drugiej fazy, po neutralizacji, ogrzewa się do temperatury 50–90°C, korzystnie 70–85°C, bez zmiany pH i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 2–5 godzin. W tych warunkach wodny roztwór żywicy nadaje się do rozcieńczania wodą w ilości przynajmniej 12 objętości wody na objętość wodnego roztworu żywicy.

Jeśli czas dojrzewania przekracza 5 godzin dla podanych wyżej temperatur, lepkość żywicy staje się nadmierna. I odwrotnie, jeśli przerwie się dojrzewanie przy wymienionym okresie temperatur przed upływem dwóch godzin, nie otrzyma się podwyższenia giętkości osłony z włókna szklanego.

Faza czwarta. Zawartość procentowa wolnego formaldehydu w wodnych roztworach żywicy jest po fazie dojrzewania o tyle większa, o ile był początkowo wyższy stosunek F/M. Zawartość ta wynosi 6–12% a nawet więcej. Takie stężenia wolnego formaldehydu przeszkadzają w stosowaniu żywicy, gdyż wydzielane pary podrażniają oczy i drogi oddechowe pracowników. Zasadniczym więc celem czwartej fazy jest zredukowanie do poniżej 6% zawartości wolnego formaldehydu w wodnych roztworach żywicy. Takie stężenie powoduje emitowanie w powietrze drażniących par w ilości tolerowanej przez pracujących.

Operacja ta daje ponadto dwie inne korzyści. Pierwszą jest podwyższenie odporności na rozciąganie powłok z włókna szklanego, a drugą — zmniejszenie szybkości wzrostu lepkości wodnych roztworów żywicy przy przechowywaniu i w związku z tym wpływ na wydłużenie dopuszczalnego okresu magazynowania. Ta czwarta i ostatnia faza polega na dodaniu do wodnego roztworu żywicy, w temperaturze końca trzeciej fazy, mocznika w ilości 0,6:1,6, korzystnie 0,8:1,2 mola/mol melaminy, przy czym ilość ta zależy od początkowego stosunku F/M, a w związku z tym od zawartości w mieszaninie reakcyjnej wolnego formaldehydu po zakończeniu fazy 3. Stosunek molarowy mocznika do melaminy oznaczono niżej jako stosunek U/M.

Mocznik stosuje się w formie stałej w granulach, ponieważ jego endotermiczne rozpuszczenie w wodzie zawartej w środowisku reakcji obniża temperaturę mieszaniny reakcyjnej, a także po to, aby nie zmniejszać ilości suchego wyciągu z produktu końcowego, jak to by miało miejsce z wodnym roztworem mocznika.

Następnie przed magazynowaniem lub stosowaniem pozostawia się produkt na 12–24 godziny dla naturalnego osiędzenia.

W poniższych przykładach, stężenia podano w procentach wagowych, wartość lepkości mierzono w temperaturze 25°C wiskozymetrem Brookfielda, rozcieńczalność mierzono w temperaturze 25°C i

wyrażono w objętościach wody na 100 objętości żywicy.

**Przykład I. Faza I.** Do reaktora o pojemności 1 litra, wyposażonego w chłodnicę zwrotną, mieszadło i termometr, wprowadza się 562 g wodnego roztworu formaldehydu o stężeniu 36% zawierającego 0,5% metanolu, 248 g glikolu etylowego i 49,5 g trójetanolaminy. Następnie, przy mieszanii, podnosi się temperaturę mieszaniny do 65°C. Po osiągnięciu tej temperatury dodaje się 126 g melaminy w ciągu 12 minut. Kondensację w temperaturze 65°C prowadzi się do otrzymania temperatury zmętnienia 50°C, po czym obniża się szybko temperaturę do 35°C.

**Faza II.** Wprowadza się równomiernie, w ciągu 30 minut, 56 g kwasu siarkowego stężonego do uzyskania pH 2, po czym prowadzi się dalej eteryfikację w temperaturze 35°C w ciągu 1,5 godz.

**Faza III.** Po zakończeniu eteryfikacji doprowadza się pH mieszaniny reakcyjnej do wartości 7,2 za pomocą 49,5 g trójetanolaminy i 50 g roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 50%. Następnie podnosi się temperaturę do 70°C i utrzymuje ją w ciągu 5 godzin.

**Faza IV.** Po upływie wymienionych 5 godzin wprowadza się 48 g mocznika przy ochłodzeniu żywicy do temperatury około 60°C.

Otrzymana żywica ma następującą charakterystykę: stosunek F/M = 6,75; stosunek P/M = 4; stosunek TEA/M = 0,33; liczba cząsteczek trójetanolaminy dodanych po eteryfikacji, w stosunku do cząsteczek melaminy: 0,33; stosunek U/M = 0,8; suchy wyciąg = 50,1%; lepkość 94 cP; zawartość wolnego formaldehydu: 1,9%; rozcieńczalność nieograniczona (>2000); pH = 7,2; po 2 miesiącach przechowywania: rozcieńczalność nieograniczona (>2000), lepkość 160 cP.

Sporządzenie kleju. Krochmal amidonowy: sporządza się wodną dyspersję amidonu z ziemniaka modyfikowanego działaniem tlenu etylenu; stężenie wynosi 8% w przeliczeniu na bezwodny amidon. Przez dyspersję tę barbotuje się parę do uzyskania temperatury 98°C. Przepuszczenie pary kontynuuje się jeszcze przez 20 minut i pozostawia całość do ostygnięcia. Kiedy temperatura opadnie do 25–30°C, krochmal jest gotowy do użycia. Do 110 kg krochmalu dodaje się ilość wodnego roztworu żywicy melaminowo-formaldehidowej odpowiadającą 1,2 kg substancji suchej.

Z drugiej strony odważa się 1,378 kg emulsji o stężeniu 58% suchego homopolimeru polioctanu winylu plastyfikowanego 50% ftalanu dwubutylu w przeliczeniu na ilość polimeru, którą rozcieńcza się taką samą wagowo ilością wody. Taką rozcieńczoną emulsję dodaje się do poprzedniej mieszaniny. Całość homogenizuje się przez wymieszanie w ciągu 10 minut, otrzymując stężony klej.

W momencie użycia stężony klej rozcieńcza się taką ilością wody aby klej wyjściowy do stosowania zawierał 2,2% suchego wyciągu.

Wytwarzanie powłoki z włókna szklanego.

Stosuje się podkład z włókien szklanych nie ciągłych i nie połączonych, zwany niżej „szkieletem powłoki”. Podkład ten otrzymano przez równomierne rozprowadzenie na taśmie transportera z

siatki metalowej włókien szklanych nie ciągłych, otrzymanych przez rozciągnięcie nad parą nitkę ze stopionego szkła, które wpłynęły przez otwory umieszczone w wewnętrznej części platynowej filierki. Otrzymane włókna szklane mają przeciętną średnicę około 16 mikronów. Stosowana podstawa powłoki ma ciężar  $80 \pm 5 \text{ g/m}^2$ .

Szkielet powłoki w postaci ciągłej wstęgi umieszczonej między dwoma taśmami transportera z siatki metalowej zanurza się w kleju sporządzonym poprzednio.

Nadmiar kleju zatrzymany przez szkielet powłoki odciąga się w sposób ciągły za pomocą komory z podciśnieniem umieszczonej pod wewnętrzną taśmą. Podciśnienie w komorze reguluje się tak, by po wysuszeniu zawierała 20% wagowych środka wiążącego suchego w stosunku do łącznego ciężaru szkła i środka wiążącego suchego. Szkielet powłoki, skleiony i odcisnięty, przepuszcza się następnie w sposób ciągły w ciągu 2 minut przez suszarkę z przepływem powietrza ogrzaną do temperatury  $145^\circ\text{C}$ .

Gotowa powłoka posiada odporność na rozciąganie  $5,5 \text{ kg/cm}$ , współczynnik giętkości 7.

Przykład II. Sporządza się żywicę melaminowo-formaldehydową postępując jak w przykładzie I, lecz używając następujące ilości reagentów: formaldehyd 36% 666 g, glikol etylenowy 248 g, trójetanolamina 49,5 g, melamina 126 g, kwas siarkowy stężony 56 g, wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 50% 50 g, mocznik 48 g, trójetanolamina 49,5 g.

Otrzymana żywica ma następujące własności: stosunek F/M — 8,0; stosunek P/M — 4,0; stosunek TEA/M — 0,33; liczba cząsteczek trójetanolaminy wprowadzonych do eteryfikacji, w przeliczeniu na cząsteczkę melaminy — 0,33, stosunek U/M — 0,8, wyciąg suchy 47,8%, lepkość  $70 \text{ cP}$ , zawartość wolnego formaldehydu 4,0%, rozcieńczalność nieograniczona ( $>2000$ ), pH 7,2. Po 2 miesiącach przechowywania: rozcieńczalność nieograniczona (powyżej 2000), lepkość  $130 \text{ cP}$ .

Z otrzymanej żywicy sporządza się klej który nanosi się na szkielet powłoki, którą następnie suszy się w suszarce postępując jak w przykładzie I.

Gotowa powłoka posiada odporność na rozciąganie  $5,6 \text{ kg/cm}$  i współczynnik giętkości 7.

Przykład III. Sporządza się żywicę melaminowo-formaldehydową postępując jak w przykładzie I, lecz stosując następujące ilości reagentów: formaldehyd 36%—750 g; glikol etylenowy 248 g; trójetanolamina 49,5 g; melamina 126 g; kwas siarkowy stężony 56 g; trójetanolamina 49,5 g; wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 50% 50 g; mocznik 48 g.

Otrzymana żywica ma następującą charakterystykę: stosunek F/M — 9,0; stosunek P/M — 4; stosunek TEA/M — 0,33; liczba cząsteczek trójetanolaminy dodana po eteryfikacji, w przeliczeniu na cząsteczkę melaminy — 0,33; stosunek U/M — 0,8; wyciąg suchy 45,6%; lepkość  $52 \text{ cP}$ , zawartość wolnego formaldehydu 5,4%; rozcieńczalność nieograniczona ( $>2000$ ); pH 7,2. Po dwóch miesiącach przechowywania rozcieńczalność

żywicy jest nieograniczona ( $>2000$ ), lepkość wynosi  $100 \text{ cP}$ .

Z otrzymanej żywicy sporządza się klej i nanosi się go na podstawę powłoki postępując jak w przykładzie I.

Otrzymana powłoka ma odporność na rozciąganie  $5,9 \text{ kg/cm}$  i współczynnik giętkości 8.

Przykład IV. Sporządza się żywicę melaminowo-formaldehydową postępując jak w przykładzie I, lecz stosując następujące ilości reagentów: formaldehyd 36% — 666,5 g; glikol etylenowy 198,5 g; trójetanolamina 39,5 g; melamina 101 g; kwas siarkowy stężony 45 g; trójetanolamina 39,5 g; wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 50% — 40 g; mocznik 38,5 g.

Charakterystyka otrzymanej żywicy jest następująca: stosunek F/M — 10,0; stosunek P/M — 4,0; stosunek TEA/M — 0,33; liczba cząsteczek trójetanolaminy dodanych po eteryfikacji, w przeliczeniu na cząsteczkę melaminy — 0,33; stosunek U/M — 0,8; wyciąg suchy 43,2%; lepkość  $44 \text{ cP}$ ; zawartość wolnego formaldehydu 5,7%; rozcieńczalność nieograniczona ( $>2000$ ), pH 7,2. Po dwóch miesiącach przechowywania rozcieńczalność żywicy pozostaje nieograniczona ( $>2000$ ), a jej lepkość wynosi  $92 \text{ cP}$ .

Z otrzymanej żywicy sporządza się klej, a następnie sporządza się powłokę postępując jak w przykładzie I. Powłoka ta ma odporność na rozciąganie  $6,2 \text{ kg/cm}$ , a współczynnik giętkości 7.

Jeśli porówna się odporność na rozciąganie powłok otrzymanych w przykładach I, II, III i IV stwierdza się wzrost tej odporności ze wzrostem stosunku F/M.

| Nr przykładu | F/M  | odporność osłon na rozciąganie w $\text{kg/cm}$ |
|--------------|------|-------------------------------------------------|
| I            | 6,75 | 5,5                                             |
| II           | 8,0  | 5,6                                             |
| III          | 9,0  | 5,9                                             |
| IV           | 10,0 | 6,2                                             |

Przykład V. W reaktorze wyposażonym w sprawne mieszadło i ogrzewanie prowadzi się w temperaturze  $68^\circ\text{C}$  kondensację alkaliczną formaldehydu i melaminy stosując następujące ilości reagentów: glikol etylenowy 248 g (4 mole), trójetanolamina 49,5 g (0,33 mola), melamina 126 g (1 mol), formaldehyd w ilościach zaznaczonych poniżej.

W reaktorze umieszcza się wodny roztwór formaldehydu o stężeniu 36% zawierający 0,5% metanolu, następnie dodaje się glikol i trójetanolaminę i ogrzewa się całość do temperatury reakcji. Następnie dodaje się melaminę w ciągu 12 minut.

Dla zwiększających się ilości wodnego roztworu formaldehydu stwierdza się następujące zależności.

Stosunek F/M = 2,5: nawet po 3 godzinach w temperaturze  $65^\circ\text{C}$  mieszanina reakcyjna pozostaje mętna, a dalsze jej ogrzewanie prowadzi do zestalenia się żywicy.

Stosunek F/M = 2,9: po upływie 90 minut ogrzewania w temperaturze 65°C mieszanina reakcyjna jest przezroczysta. Prowadzi się operacje odpowiadające fazom 2, 3 i 4 postępując jak w przykładzie I. Otrzymana żywica ma rozcieńczalność zerową.

Stosunek F/M = 4: mieszanina reakcyjna po kondensacji alkalicznej staje się klarowna po upływie 50 minut ogrzewania w temperaturze 65°C. Dalej postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymana żywica ma rozcieńczalność wodą równą zaledwie 1000.

Z żywicy tej sporządza się klej i wytwarza się powłokę z włókna szklanego według przepisu podanego w przykładzie I. Odporność tej powłoki na rozciąganie wynosi zaledwie 4,2 kg/cm.

Przykład ten wskazuje na niedogodności stosowania stosunku F/M < 5,0: brak rozcieńczalności żywicy wodą i osłabienie odporności na rozciąganie powłoki z włókna szklanego.

Przykład VI. Sporządza się trzy żywice postępując jak w przykładzie I, z tym, że temperatura zmetnienia wynosi dla wszystkich 12°C, a reakcję kondensacji alkalicznej prowadzi się w trzech różnych temperaturach. Otrzymuje się następujące rezultaty.

**Żywica I:** temperatura kondensacji 60°C, czas kondensacji 45 minut. Otrzymana żywica ma lepkość 14 cP i rozcieńczalność powyżej 2000.

**Żywica II:** temperatura kondensacji 65°C, czas kondensacji 35 minut. Żywica ma lepkość 12 cP i rozcieńczalność powyżej 2000.

**Żywica III:** temperatura kondensacji 70°C, czas kondensacji 23 minuty. Żywica ma lepkość 11 cP i rozcieńczalność powyżej 2000.

Po zaledwie 15 dniach przechowywania lepkość wszystkich tych żywic tak wzrosła, że przyjęły one konsystencję żelu.

Przykład ten wskazuje na konieczność użytkowania wystarczająco wysokich wartości temperatury zmetnienia dla otrzymania korzystnego okresu konserwacji żywicy. Należy także odnotować, przez porównanie z przykładem I, obniżenie lepkości spowodowane obniżeniem temperatury punktu zmetnienia.

Przykład VII. Sporządza się żywicę melaminowo-formaldehydową postępując jak w przykładzie IV, lecz stosując następujące ilości reagentów: formaldehyd 36% — 666,5 g; glikol etylenowy 198,5 g; trójetanoloamina 39,5 g; melamina 101 g; kwas siarkowy stężony 45 g; trójetanoloamina 39,5 g; wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 50% — 40 g; mocznik 57,5 g. Sposób postępowania różni się jednak od opisanego w przykładzie IV tym, że kondensację alkaliczną prowadzi się do uzyskania temperatury zmetnienia 62°C zamiast 50°C oraz tym, że czas eteryfikacji wynosi 3 godz. 10 minut zamiast 2 godzin, a także tym, że faza dojrzewania trwa 3 godziny w temperaturze 85°C zamiast 5 godzin w temperaturze 70°C.

Własności otrzymanej żywicy są takie same jak żywicy z przykładu IV, z wyjątkiem następują-

cych: stosunek U/M — 1,2; wyciąg suchy 43,3%, lepkość 80 cP, zawartość wolnego formaldehydu 4,9%; rozcieńczalność 1900. Po 2 miesiącach przechowywania rozcieńczalność żywicy wynosi 1400 zaś jej lepkość 210 cP.

Z otrzymanej żywicy sporządza się klej i stosuje go do wytworzenia powłoki postępując jak w przykładzie I. Powłoka posiada odporność na rozciąganie 6,7 kg/cm a współczynnik giętkości 6.

Przykład ten wskazuje na możliwość wytworzenia żywicy według wynalazku przez zatrzymanie kondensacji alkalicznej przy temperaturze zmetnienia 62°C, a także na konieczność adjustacji łącznego czasu eteryfikacji w funkcji temperatury zmetnienia.

Przykład VIII. Sporządza się żywicę według przepisów z przykładu IV, z tym, że tylko w czasie kondensacji alkalicznej stosuje się stosunek TEA/M = 0,1 zamiast 0,33. Otrzymana żywica ma rozcieńczalność praktycznie zerową (< 50) a lepkość 275 cP.

Przykład ten dobrze ilustruje, przez porównanie z przykładem IV, niedogodność stosowania w czasie kondensacji alkalicznej zbyt małego stosunku TEA/M, tzn. ważną rolę trójetanoloaminy w nadaniu żywicy dobrej rozpuszczalności w wodzie i wysokiej rozcieńczalności wodą.

Przykład IX. Sporządza się żywicę postępując zasadniczo jak w przykładzie IV, lecz stosując do kondensacji alkalicznej wodorotlenek sodu jako katalizator zamiast trójetanoloaminy. Używa się następujące ilości reagentów: formaldehyd 36% 666,5 g (8 moli), glikol etylenowy 198,5 g (3,2 mola), wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 50% 1 mol, melamina 101 g (0,8 mola), kwas siarkowy stężony 10 ml, trójetanoloamina 39,5 g (0,264 mola), wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 50% — 7 ml.

Żywica otrzymana po eteryfikacji i zobojętnieniu ma rozcieńczalność wodą prawie zerową (< 100). Jeśli prowadzi się dojrzewanie przez ogrzewanie w warunkach podanych w przykładzie IV, żywica przekształca się w żel.

Przykład ten, podobnie jak przykład VIII, wskazuje na ważną rolę trójetanoloaminy wprowadzonej w fazie kondensacji alkalicznej, polegającej na nadaniu żywicy dobrej rozpuszczalności w wodzie i dobrej rozcieńczalności wodą, co w tym przykładzie nie mogło być osiągnięte przy stosowaniu wodorotlenku sodu.

Przykład X. Przykład ten ilustruje stosowanie w syntezie żywicy według wynalazku niektórych polioli innych niż glikol etylenowy.

Preparaty sporządzono postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie I, lecz stosując różne poliole, których charakterystykę, ilość i pewne cechy szczególne podano w poniższej tabelicy.

| Rodzaj i ilość polioliu, mole                | Cechy szczególne syntezy preparatów                                                 | Wyniki i obserwacje                                                               |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Gliceryna, 4 mole                            | 3 godz. dojrzewania w temperaturze 75°C (faza III)                                  | Rozcieńczalność: > 2000 lepkość: 90 cP trwały podczas 2 miesięcy przechowywania.  |
| Glikol dwuetylenowy, 4 mole                  |                                                                                     | Rozcieńczalność: > 2000 lepkość: 94 cP trwały podczas 2 miesięcy przechowywania.  |
| d-glukoza, 0,4 mola glikol etylenowy, 3 mole | temperatura zmętnienia 47°C otrzymana po 70 minutach w temperaturze 65°C (faza I).  | Rozcieńczalność: > 2000 lepkość: 112 cP trwały podczas 2 miesięcy przechowywania. |
| glikol trójetylenowy, 4 mole                 | temperatura zmętnienia 47°C otrzymana po 120 minutach w temperaturze 65°C (faza I). | Rozcieńczalność: > 2000 lepkość: 98 cP trwały podczas 2 miesięcy przechowywania.  |

Przykład XI. Sporządza się trzy preparaty żywicy melaminowo-formaldehadowych stosując podane niżej ilości reagentów i postępując zasadniczo w sposób opisany w poprzednich przykładach: formaldehyd 36% — 583,3 g (7 moli); trójetanolamina 49,5 g (0,33 mola); melamina 126 g (1 mol); kwas siarkowy stężony 56 g; trójetanolamina 49,5 g (0,33 mola); wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 50% — 50,0 g; mocznik 48,0 g (0,8 mola). Kondensacje alkaliczne prowadzi się w temperaturze 65°C i przerywa przy temperaturze zmętnienia 52°C. Eteryfikacje prowadzi się przy pH 2,0 i w temperaturze 30°C.

Te trzy preparaty różnią się stosunkiem poszczególnych składników w użytej mieszaninie polioli:

|    | preparaty          | A                  | B     | C           |
|----|--------------------|--------------------|-------|-------------|
| 25 | mieszanina polioli | cukier (sacharoza) | 342 g | 171 g 86 g  |
| 30 |                    | glikol etylenowy   | 0     | 124 g 186 g |

Żywica A była eteryfikowana tylko 40 minut, ponieważ jej lepkość była już duża, zaś żywice B i C eteryfikowano w łącznym czasie 90 minut.

Trzy preparaty ogrzewano po neutralizacji w ciągu 5 godzin w temperaturze 70°C; w czasie ogrzewania żywicy A trzeba było dodać 95 g wody na skutek jej zagęstnienia.

Otrzymane żywice mają następującą charakterystykę.

|                                                                                                 |                           | A      | B      | C      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|--------|--------|--------|
| Stosunek F/M                                                                                    |                           | 7,0    | 7,0    | 7,0    |
| stosunek molowy                                                                                 | cukier                    | 1,0    | 0,5    | 0,25   |
|                                                                                                 | melamina glikol etylenowy |        |        |        |
|                                                                                                 | melamina                  |        | 2,0    | 3,0    |
| stosunek MEA/M                                                                                  |                           | 0,33   | 0,33   | 0,33   |
| liczba cząsteczek trójetanolaminy dodana po eteryfikacji, w przeliczeniu na cząsteczkę melaminy |                           | 0,33   | 0,33   | 0,33   |
| stosunek U/M                                                                                    |                           | 0,8    | 0,8    | 0,8    |
| wyciąg suchy, w %                                                                               |                           | 57,3 * | 55,6   | 54,0   |
| lepkość, w cP                                                                                   |                           | 2100   | 1100   | 125    |
| rozcieńczalność                                                                                 |                           | 1800   | > 2000 | > 2000 |

\* biorąc pod uwagę ilość wody dodaną podczas dojrzewania.



Przykład ten wskazuje na możliwość otrzymania żywic o bardzo różnych lepkościach, dających się dowolnie regulować, przez wpływanie na względne stosunki cukru i glikolu etylenowego. Przy ustalaniu względnych stosunków dwóch polioli w trzech przytoczonych żywicach A, B i C stwierdzono, że cukier zawierający osiem grup hydroksylowych alkoholowych w cząsteczce należy użyć w ilości czterokrotnie niższej niż ilość diolu. Wreszcie jest oczywiste, że przy użyciu małej ilości cukru można uzyskać żywice o interesujących własnościach.

Przykład XII. Sporządza się trzy preparaty żywicy postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie I i stosując ilości reagentów z tego przykładu, z wyjątkiem ilości glikolu etylenowego.

W pierwszym preparacie stosunek P/M wynosi zaledwie 2,0. W czasie fazy eteryfikacji stwierdza się zestalenie żywicy, której nie można rozpuścić przez dodanie wody.

W drugim preparacie stosunek P/M = 2,5. W czasie fazy eteryfikacji nie zachodzi zestalenie żywicy, ale gotowa żywica ma rozcieńczalność wodą tylko 1000.

W trzecim preparacie stosunek P/M = 3,0. Nie napotyka się żadnych trudności w sporządzeniu żywicy, która ma nieograniczoną rozcieńczalność wodą (> 2000).

Przykład ten wskazuje na potrzebę używania stosunku P/M przynajmniej równego 3 dla zapewnienia dobrej rozcieńczalności wodą żywic według wynalazku.

Przykład XIII. Sporządza się dwa preparaty żywicy postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie I i w warunkach z przykładu I z wyjątkiem wartości pH i temperatury w fazie eteryfikacji.

W pierwszym preparacie eteryfikację prowadzi się przy pH 4 i w temperaturze 40°C. Otrzymana żywica ma nazajutrz po wytworzeniu normalną lepkość i rozcieńczalność wodą, jednak po 20 dniach lepkość żywicy tak wzrasta, że przekształca się ona w temperaturze pokojowej w rodzaj żelu.

W drugim preparacie eteryfikację prowadzi się przy pH 1,5 i w temperaturze 20°C. Następnego dnia po wytworzeniu żywica ma rozcieńczalność wodą powyżej 2000 i lepkość 15 cP. Po dwóch miesiącach przechowywania rozcieńczalność wodą jest nadal wyższa od 2000 a lepkość 40 cP. Z tej drugiej żywicy sporządza się klej, który następnie używa się do wytworzenia powłoki z włókna szklanego według przepisów podanych w przykładzie I. Odporność tej powłoki na rozciąganie wynosi tylko 4,0 kg/cm.

Niniejszy przykład przy porównaniu z wynikami z przykładu I, wskazuje na niedogodności napotykane przy odejściu w fazie eteryfikacji od zdefiniowanych w teście niniejszego patentu wartości pH i temperatury.

Przykład XIV. Sporządza się dwie żywice postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie IV, lecz stosując inne czasy trwania fazy eteryfikacji.

W pierwszym preparacie łączny czas eteryfika-

cji, wraz z czasem wprowadzenia kwasu, wynosi tylko 60 minut dla temperatury zmętnienia 50°C zamiast 90 minut dla tej samej temperatury. Lepkość końcowa tej żywicy wynosi zaledwie 23 cP, a rozcieńczalność wodą jest wyższa od 2000. Z żywicy tej sporządza się klej, a następnie powłokę z włókna szklanego według przepisu podanego w przykładzie I. Odporność otrzymanej powłoki na rozciąganie wynosi zaledwie 4,9 kg/cm.

W drugim preparacie eteryfikację prowadzi się w łącznym czasie 180 minut dla temperatury zmętnienia stale 50°C. Otrzymana żywica ma lepkość 285 cP i rozcieńczalność wodą 1500. Po 2 miesiącach przechowywania rozcieńczalność żywicy wynosi 600, a lepkość 1050 cP.

Przykład ten, przy porównaniu z rezultatami z przykładu IV, wskazuje na niedogodności wynikające z niestosowania się do podanych w patencie granic dla łącznego czasu eteryfikacji przy podanej temperaturze zmętnienia.

Przykład XV. Sporządza się żywicę postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie IV, lecz stosując 60 g wodnego roztworu kwasu solnego o stężeniu 35,5% zamiast 45 g stężonego kwasu siarkowego.

Charakterystyka tej żywicy, oprócz stosunków molowych różnych reagentów podanych w przykładzie IV, jest następująca: wyciąg suchy 43,3%, lepkość 35 cP, zawartość wolnego formaldehydu 5,5%, rozcieńczalność nieograniczona (>2000), lepkość 30 cP. Po 2 miesiącach przechowywania rozcieńczalność żywicy pozostaje nieograniczona (> 2000), a jej lepkość wynosi 55 cP. Żywicę tę używa się do wytworzenia kleju, a następnie powłoki z włókna szklanego według przepisów podanych w przykładzie I. Powłoka ta wykazuje odporność na rozciąganie 6,0 kg/cm a współczynnik giętkości 7.

Analogiczne rezultaty otrzymuje się przy zastąpieniu kwasu solnego kwasami: ortofosforowym, azotowym, mrówkowym lub chlorooctowym, przy tym samym sposobie postępowania i w tych samych stosunkach stechiometrycznych.

Przykład ten wykazuje, że w sposobie według wynalazku można stosować bez różnicy wymienione kwasy lub kwas siarkowy.

Przykład XVI. Sporządza się żywicę postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie IV, lecz prowadząc zobojętnianie po eteryfikacji do pH 7,2 za pomocą wyłącznie wodnego 50% roztworu wodorotlenku sodu zamiast 0,33 mola trójetanoloaminy a potem 40 g wodnego roztworu wodorotlenku sodu. W fazie dojrzewania w temperaturze 70°C (faza III) żywica zestala się po upływie 2 godzin. Żywicy tej nie można następnie rozpuścić w wodzie.

Przykład ten wskazuje na konieczność stosowania, przynajmniej częściowo, trójetanoloaminy do zobojętniania żywicy po fazie eteryfikacji. Przez porównanie z przykładami VIII i IX, przykład ten podkreśla zasadniczą rolę trójetanoloaminy dla rozpuszczalności żywicy w wodzie nie tylko w fazie I (katalizator kondensacji alkalicznej) lecz także po zakończeniu fazy II (eteryfikacja) podczas jej neutralizacji.

Przykład XVIII. Przykład ten wskazuje na polepszenie własności żywicy za pomocą dojrzewania (faza III).

Sporządza się cztery żywice postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie I, lecz stosując dla wszystkich preparatów temperaturę eteryfikacji 30°C zamiast 35°C. Ponadto dojrzewanie

tych żywic (faza III) prowadzi się we wzrastających okresach czasu. Z każdej żywicy sporządza się klej, a następnie wytwarza powłokę z włókna szklanego według przepisów podanych w przykładzie I.

Otrzymuje się rezultaty zestawione w poniższej tabelicy.

|                                                            | żywica z zerowym okresem dojrzewania | żywica z 1-godzinnym okresem dojrzewania | żywica z 4-godzinnym okresem dojrzewania | żywica z 5-godzinnym okresem dojrzewania |
|------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| odporność powłok z włókna szklanego na rozciąganie w kg/cm | 4,2                                  | 4,6                                      | 4,8                                      |                                          |
| współczynnik giętkości powłok z włókna szklanego           | 5                                    | 6                                        | 8                                        |                                          |
| lepkość wodnych roztworów żywicy po wytworzeniu w cP       | 41                                   | 53                                       | 115                                      | 245                                      |

Przykład ten wskazuje ponadto na bardzo szybki wzrost lepkości po około 4 godzinach dojrzewania. Operację tą powinno się więc prowadzić w czasie ograniczonym, aby żywice nadawały się do wykorzystania w praktyce przemysłowej.

Przykład XVIII. Przykład ten wskazuje na poprawę własności żywic przez dodanie mocznika po fazie dojrzewania.

Sporządza się żywice postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie IV, lecz nie dodając mocznika po sporządzeniu. Z otrzymanej żywicy sporządza się klej, a następnie powłokę z włókna szklanego według przepisów podanych w przykładzie I.

|                                                              | Zywica z przykładu IV | Taka sama żywica bez dodatku mocznika |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| Zawartość wolnego formaldehydu, w %                          | 5,7                   | 11,0                                  |
| odporność na rozciąganie powłoki z włókna szklanego, w kg/cm | 6,2                   | 5,7                                   |
| lepkość po sporządzeniu, w cP                                | 44                    | 55                                    |
| lepkość po 2 miesiącach od sporządzenia, w cP                | 92                    | 185                                   |

Otrzymuje się, przy porównaniu z żywicą z przykładu IV, następujące rezultaty.

Zywice otrzymane sposobem według wynalazku nadają się do łączenia cienkich włókien szklanych, zwłaszcza o grubości poniżej 4 mm, którym dodają dobrą giętkość i wytrzymałość na rozciąganie.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wodnego roztworu eteryfikowanej żywicy melaminowo-formaldehadowej o zawartości wolnego formaldehydu nie przekraczającej 6% wagowych przez kondensację w roztworze alkalicznym formaldehydu i melaminy w obecności polioliu i aminy jak trójetanolaminy, następującą po niej eteryfikację przy obniżonym pH i neutralizację, znamienny tym, że w pierwszej fazie prowadzi się reakcję melaminy z formaldehydem stopniowo dodając i mieszając melaminę w postaci stałej do roztworu otrzymanego przez zmieszanie roztworu zawierającego 30—50%, korzystnie około 36% formaldehydu, w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu formaldehydu do melaminy 5—11, korzystnie 6,5—10, z jednym lub kilkoma polioliu w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu polioliu do melaminy 3—5, korzystnie 3,5—4,0 i z trójetanolaminą w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu trójetanolaminy do melaminy 0,2—0,6, korzystnie 0,3—0,4, w temperaturze 60—70°C, korzystnie 63—68°C, przy pH wynoszącym po wprowadzeniu melaminy 8,5—9,5, korzystnie 8,8—9,2 i zatrzymując reakcję przez gwałtowne ochłodzenie do temperatury 20—40°C, korzystnie 33—37°C, gdy temperatura

21

zmętnienia wynosi 40–65°C, korzystnie 45–55°C; w drugiej fazie prowadzi się eteryfikację zmniejszając pH mieszaniny reakcyjnej pochodzącej z pierwszej fazy do pH 1,5–3,0 przez stopniowy dodatek kwasu czystego lub wodnego roztworu stężonego, utrzymując podczas tej operacji warunki temperatury i pH zwarte w granicach między 20°C dla pH 1,5 a 40°C dla pH 3, korzystnie 33°C dla pH 1,8 a 37°C dla pH 2,2 a po zakończeniu reakcji eteryfikacji zobojętnia się otrzymany roztwór przez dodatek zasady do wartości pH roztworu wynoszącej 7,0–7,5, następnie w trzeciej fazie prowadzi się dojrzewanie roztworu otrzymanego po zakończeniu fazy drugiej, przez okres 2–5 godzin w temperaturze 50–90°C, korzystnie 70–85°C i w czwartej fazie do otrzymanego roztworu dodaje się mocznik w postaci stałej w ilości 0,6–1,6 korzystnie 0,8–1,2 mola na mol wyjściowej melaminy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że melaminę wprowadza się w fazie pierwszej przez 10–15 minut.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako poliole stosuje się glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy, glicerynę, sacharozę lub d-glikozę.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że jako poliol stosuje się glikol etylenowy.

22

5. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że stosuje się mieszaninę glikolu etylenowego i sacharozy.

5 6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w drugiej fazie do zakwaszania stosuje się kwas siarkowy, solny, ortofosforowy, azotowy, mrówkowy, chlorooctowy.

15 7. Sposób według zastrz. 6, znamienny tym, że kwas wprowadza się w ciągu 25–35 minut, korzystnie w ciągu 28–32 minut, tak aby utrzymać dokładnie stałą temperaturę.

15 8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że eteryfikację prowadzi się od momentu wprowadzenia kwasu do początku zobojętnienia przez 50–180 minut dla temperatury punktu zmętnienia odpowiednio 40–65°C, i korzystnie 105–135 minut dla temperatury punktu zmętnienia odpowiednio 45–55°C.

30 9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w fazie drugiej po zakończeniu reakcji eteryfikacji zobojętnianie prowadzi się za pomocą trójetanolaminy.

25 10. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zobojętnianie po zakończeniu fazy eteryfikacji prowadzi się częściowo za pomocą trójetanolaminy w ilości 1/3 mola na mol melaminy a kończy się za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 50% wagowych.