

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66858

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 39b⁵, 51/74

Zgłoszono: 17.III.1969 (P 132 386)

Pierwszeństwo:

MKP C08g 51/74

Opublikowano: 20.XII.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Zygmunt Wirpsza, Henryk Klebko, Józef Marzec, Jan Kołodziej, Wiesława Słodkowska, Józef Kramza

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób utwardzania aminoplastów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób utwardzania aminoplastów w podwyższonej temperaturze przy użyciu katalizatorów przyspieszających utwardzanie.

Dotychczas jako katalizatory utwardzania żywic, tłoczyw i laminatów aminowych, zwłaszcza mocznikowych, w podwyższonej temperaturze stosowano sole amonowe (np. chlorek amonu), urotropiny (np. szczawian urotropiny), sole trójetanoloaminy (np. fosforan) i szereg innych. Sole te stabilne w temperaturze pokojowej, w podwyższonej temperaturze utwardzania hydrolizowały lub dysocjowały 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. Wartość pH ustalona w obecności urotropiny nie jest stabilna i obniża się szybko nawet w nieznacznie podwyższonej temperaturze np. 60–80°C co utrudnia szybkie wysuszenie tłoczywa.

Działanie katalityczne soli trójetanoloaminy jest stosunkowo słabe. Trójetanoloamina jest dla wielu celów zbyt silną zasadą (stała dysocjacji powyżej 10⁵), poza tym jest stosunkowo droga i deficytowa.

Znane jest też stosowanie jako katalizatorów utwardzania siarczynu cynku i chlorku cynku. Siarczyn cynku pozwala na uzyskanie tłoczyw o dobrej prasowalności jednakże jest nietrwały i na powietrzu utlenia się do siarczynu, który hydrolizuje z wydzieleniem kwasu w temperaturze pokojowej powodując stratę płynności tło-

2

czywa. Utwardzone w obecności siarczynu cynku wypraski mocznikowe, w gorącej wodzie pokrywają się ponadto dużą ilością drobnych pęcherzyków, pochodzących przypuszczalnie z zaabsorbowanego przez wypraskę dwutlenku siarki.

Chlorek cynku stosowany jest jako katalizator w proszkowanych klejach aminowych t.zw. samohartujących, t.zn. 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.

Stwierdzono, że doskonałe wyniki daje zastosowanie jako katalizatorów utwardzania aminoplastów, soli cynkowych trwałych, jedno lub wielozasadowych mocnych i średnio mocnych kwasów organicznych lub średnio mocnych kwasów nieorganicznych o stałej dysocjacji nie niższej niż 10⁻⁶, a nie wyższej 10⁻¹ na przykład ftalanu, benzoesanu, mleczanu, soli kwaśnych fosforanów alkiłowych lub aryłowych. Zaletą ich jest że w temperaturze pokojowej, ze względu na znikomy stopień hydrolizy, sole takie są praktycznie obojętne i nieograniczenie stabilne, nawet w roztworze żywicy aminowej i wobec wolnego formaldehydu. W podwyższonej temperaturze, zwłaszcza powyżej 100°C, ulegają znacznej hydrolizie, przy czym następuje zakwaszenie środowiska i utwardzanie tłoczywa. Dodatkową zaletą powyższych katalizatorów jest to, że dodatek ich chociaż przyspiesza utwardzanie, jednak nie obniża płynności żywicy w tłoczywie lub laminacie. Należy to przypisać przypuszczalnie temu, że istotny wzrost kwasowości bezwod-

nego środowiska wypraski, na skutek hydrolizy soli cynkowych, następuje dopiero w wysokiej temperaturze, zbliżonej do temperatury formy (120—150°C), którą to temperaturę osiąga tłoczywo już po zakończeniu płynięcia i zestaleniu.

Katalizatory według wynalazku stosuje się w ilości 0,01—10%, korzystnie 0,1—2% w stosunku do suchej masy żywicy tłoczywa lub laminatu. Stosować je można zależnie od potrzeby pojedynczo lub w postaci mieszaniny kilku z nich.

Rozpuszczalność katalizatorów według wynalazku zależy od rodzaju użytego kwasu i od temperatury. Rozpuszczalność ich na ogół rośnie ze wzrostem temperatury.

Katalizatory można wprowadzać podczas procesu produkcyjnego do reaktora w czasie prekondensacji, do gotowego prekondensatu lub żywicy w gniotownikach lub wannach impregnacyjnych albo do tłoczywa w młynach kulowych.

Jako katalizator stosuje się między innymi ftalan cynku, którego rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 20°C wynosi około 1,5%, mlecza cynku rozpuszczalność około 1,7%, mrówczan cynku, chlorooctan cynku, benzoesan cynku oraz sole cynkowe kwaśnych fosforanów alkilowych lub arylowych. Zależnie od wymaganej żywotności mieszanki tłoczywa z katalizatorem, wymaganej szybkości utwardzania i innych czynników stosować można sole cynkowe kwaśne, obojętne lub zasadowe. Katalizatory te można stosować zarówno do utwardzania żywicy jak i wyrobów prasowanych mocznikowych, melaminowych oraz mieszanych np. mocznikowo-melaminowych lub mocznikowo-benzoguanaminowych itp.

Przykład I. Do 100 części tłoczywa mocznikowego otrzymanego znanymi sposobami z mocznika, formaliny, urotropiny i celulozy dodaje się w młynie kulowym 1 część obojętnego ftalanu cynku i miele około 3 godzin do uzyskania jednorodnego stopnia rozdrobnienia. Tłoczywo takie ma doskonałe własności prasownicze, płynność nie mniejszą niż bez katalizatora a wypraski z tego tłoczywa o grubości 4 mm prasowane w temperaturze 145°C w zakresie czasów od 4 do 13 minut mają dobry wygląd zewnętrzny i nie ulegają zmianom po 30 minutach działania wrzącej wody.

Przykład II. Postępowanie analogiczne jak w przykładzie I z tym, że zamiast ftalanu cynku do tłoczywa

czywa dodaje się 0,25% benzoesu cynku i 0,5% mlecza cynku. Tłoczywo ma własności podobne jak w przykładzie I.

Przykład III. Do 1,5 mola formaliny dodaje się urotropinę w takiej ilości, aby uzyskać pH 7 i rozpuszcza się w niej mieszając 1 mol mocznika. Całość ogrzewa się 90 minut w 45°C, dodaje się 1,2 g ftalanu cynku i nasycza 40 g celulozy siarczanowej bielonej, a następnie suszy w strumieniu gorącego powietrza do wilgotności 2—4%. Tłoczywo to prasuje się analogicznie jak w przykładzie I i jest wodoodporne.

Przykład IV. Postępowanie jak w przykładzie III z tym, że zamiast 40 g celulozy siarczynowej bielonej używa się 45 g mączki drzewnej, a zamiast 1,2 g ftalanu cynku 1,5 zasadowego ftalanu cynku.

Przykład V. Do 100 części tłoczywa melaminowego otrzymanego sposobami ogólnie znanymi dodaje się podczas mielenia w młynie kulowym 0,3% fosforanu cynku. Tłoczywo takie jest stabilne w temperaturze pokojowej, a przy prasowaniu w $150 \pm 5^\circ$ utwardza się dwukrotnie szybciej niż normalnie.

Przykład VI. Do 50-procentowego roztworu żywicy mocznikowo-formaldehidowej otrzymanej sposobami ogólnie znanymi dodaje się 0,5% obojętnego chlorooctanu cynku, żywicą nasycza papier siarczanowy lub bielony. Papier sprasowuje się pod ciśnieniem 60 kg/m² w temperaturze 140—150°, 1,5 min./mm grubości otrzymując laminat odporny na wrzącą wodę.

Przykład VII. W 100 częściach wagowych 60% roztworu żywicy mocznikowo-formaldehidowej 120 rozpuszcza się 1,2 części wagowe mrówczanu cynkowego. Żywica taka jest stabilna w temperaturze pokojowej, a w temperaturze 100°C żeluje 10 razy szybciej niż bez katalizatora.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób utwardzania aminoplastów z zastosowaniem katalizatora utwardzania, **znamienny tym**, że jako katalizatory utwardzania stosuje się sole cynkowe trwałych w stanie czystym jedno- lub wielozasadowych kwasów organicznych lub nieorganicznych o stałej dysocjacji nie niższej niż 10^{-6} , a nie wyższej niż 10^{-1} .