



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

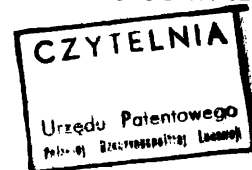
Zgłoszono: 83 04 12 (P. 241476)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 84 03 12

Opis patentowy opublikowano: 1986 05 31

Int. Cl.³ C08G 12/40
C08G 79/02



Twórcy wynalazku: Zofia Lisiewska, Stanisław Cichomski, Bronisław Zyska,
Jerzy Kulawski, Jan Wachowicz, Aldona Stencel

Uprawniony z patentu tymczasowego: Główny Instytut Górnictwa,
Katowice (Polska)

Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej żywicy aminowo-formaldehadowej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej żywicy aminowo-formaldehadowej, zwłaszcza do przeciwogniowego zabezpieczania materiałów.

Znane są liczne sposoby wytwarzania żywic aminowo-formaldehadowych, polegające na kondensacji karbamidu lub melaminy z formaldehydem, bądź na prowadzeniu reakcji kwasu fosforowego z formaldehydem według opisu patentowego RFN nr 1957491, czy też na prowadzeniu reakcji kwasu fosforowego z żywicami fenolowo-formaldehadowymi według opisu patentowego ZSRR nr 269476. Wytworzone tymi sposobami żywice charakteryzują się na ogół krótką stabilnością w roztworach wodnych, a także małą skutecznością w uniepalnianiu materiałów, zwłaszcza stosowanych w podziemiach kopalń.

Stabilność metylolowych związków można znacznie zwiększyć modyfikując wysoko skondensowane żywice aminowe przez przyłączenie grup hydrofilowych-aminowych, kationowych lub obojętnych, bądź też przechowując je w postaci suchej. Kationowe żywice melaminowe produkowane są w postaci tak zwanego kwaśnego koloidu, na przykład zgodnie z opisem patentowym USA nr 2345543. Przy prowadzeniu reakcji melaminy z formaldehydem od razu w środowisku silnie kwaśnym (pH 1–3) otrzymuje się tutaj początkowo klarowny roztwór, który następnie przekształca się stopniowo w hydrofilowy roztwór koloidalny. Lepkość tego kwaśnego roztworu wzrasta, staje się on hydrofobowy i w końcu ulega żelowaniu.

Stosowane w górnictwie podziemnym wyroby z materiałów palnych na przykład włókien syntetycznych i naturalnych lub drewna, muszą charakteryzować się wysokim stopniem trudnopalności, trwałością właściwościami i odpornością na warunki zwiększonej wilgotności. Znane żywice aminowo-formaldehadowe stosowane do przeciwogniowego zabezpieczania materiałów, utwardzane w warunkach podwyższonej temperatury, nie mają dostatecznej odporności termicznej i ulegają rozkładowi z wydzielaniem wolnego formaldehydu, który stanowi poważne zagrożenie zdrowia pracowników.

Powyższe wady i niedogodności udało się usunąć za pomocą sposobu wytwarzania wodorozcieńczalnej żywicy amino-formaldehadowej według wynalazku.

Istota wynalazku polega na prowadzeniu reakcji związku aminowego z aldehydem, korzystnie formaldehydem in statu nascendi w środowisku stężonego kwasu fosforowego lub/i kwasu polifosforowego, stosując temperaturę 40–120°C oraz 0,1–1 mola związku aminowego na 1 mol formaldehydu i 0,2–3 mole formaldehydu na 1 mol kwasu. Jako związek aminowy stosuje się korzystnie karbamid lub tiokarbamid.

Wytwarzanie żywicy aminowo-formaldehidowej in statu nascendi w środowisku kwasu fosforowego lub/i polifosforowego pozwala na otrzymanie roztworu nadającego się zwłaszcza do przeciwogniowego zabezpieczania materiałów. Sposób według wynalazku pozwala na wytwarzanie żywic aminowo-formaldehidowych zawierających fosfor, które są stabilne w roztworach wodnych o pH 0,3–3 i stężeniu 50–80% oraz mogą być przechowywane w dowolnym interwale czasowym i są odporne termicznie przy utwardzaniu znanymi metodami dla żywic otrzymywanych w środowisku kwaśnym.

Przedmiot wynalazku jest dokładniej przedstawiony w poniższych przykładach.

Przykład I. Do reaktora ze stali kwasoodpornej o pojemności 1 m³, wyposażonego w mieszadło mechaniczne kwasoodporne oraz termometr, wprowadza się 100 kg 85 procentowego kwasu fosforowego i dodaje ciągle mieszając 12,5 kg związku aminowego w postaci karbamidu. Następnie do roztworu dodaje się 15 kg sześciometylenoczteroaminy i miesza zawartość reaktora do całkowitego rozpuszczenia się karbamidu i sześciometylenoczteroaminy w ciągu 1 godziny. Po dodaniu 2/3 części wagowych użytej ilości sześciometylenoczteroaminy, reakcja przebiega autotermicznie osiągając maksymalną temperaturę 80–90°C. Otrzymany roztwór żywicy aminowo-formaldehidowej ma postać ciężkiej, oleistej cieczy o lepkości 37,81 Pa·s i gęstość 1677,6 kg/m³. Żywica zawiera: 21% fosforu, 9% azotu, 9% wody.

Przykład II. Do reaktora ze stali kwasoodpornej o pojemności 1 m³, wyposażonego w mieszadło mechaniczne kwasoodporne oraz termometr, wprowadza się 60 kg 85 procentowego kwasu fosforowego i dodaje ciągle mieszając 7,8 kg związku aminowego w postaci karbamidu. Następnie do roztworu dodaje się 14,6 kg sześciometylenoczteroaminy i miesza zawartość reaktora do całkowitego rozpuszczenia się karbamidu i sześciometylenoczteroaminy w ciągu 1 godziny. Po dodaniu 2/3 części wagowych użytej ilości sześciometylenoczteroaminy, reakcja przebiega autotermicznie osiągając maksymalną temperaturę 70–90°C. Po zakończeniu reakcji, do reaktora dodaje się 30 kg wody. Otrzymany roztwór stabilnej żywicy aminowo-formaldehidowej zawierającej fosfor, ma lepkość średnio 0,5 Pa·s

Przykład III. Do reaktora ze stali kwasoodpornej o pojemności 1 m³, wyposażonego w mieszadło mechaniczne kwasoodporne oraz termometr, wprowadza się 80 kg 85 procentowego kwasu ortofosforowego i dodaje ciągle mieszając 12,2 kg związku aminowego w postaci tiokarbamidu. Następnie do roztworu dodaje się 12 kg sześciometylenoczteroaminy i miesza zawartość reaktora do całkowitego rozpuszczenia się tiokarbamidu i sześciometylenoczteroaminy w ciągu 1 godziny. Po dodaniu 2/3 części wagowych użytej ilości sześciometylenoczteroaminy, reakcja przebiega autotermicznie osiągając maksymalną temperaturę 70–90°C.

Przykład IV. Do reaktora ze stali kwasoodpornej o pojemności 1 m³, wyposażonego w mieszadło mechaniczne kwasoodporne oraz termometr, wprowadza się 60 kg 85 procentowego kwasu fosforowego i dodaje ciągle mieszając 12,1 kg sześciometylenoczteroaminy. Następnie do roztworu dodaje się 5,3 kg melaminy i miesza zawartość reaktora do całkowitego rozpuszczenia melaminy. Do tak otrzymanej mieszaniny wprowadza się 10 kg karbamidu i miesza zawartość reaktora w ciągu 1 godziny. Reakcja przebiega autotermicznie osiągając temperaturę 80–90°C. Po zakończeniu reakcji, do reaktora dodaje się 15 kg wody. Otrzymany roztwór żywicy aminowo-formaldehidowej jest stabilny i może być przechowywany w pojemnikach kwasoodpornych w dowolnym interwale czasowym.

Przykład V. Do reaktora ze stali kwasoodpornej o pojemności 1 m³, wyposażonego w mieszadło mechaniczne kwasoodporne oraz termometr, wprowadza się 30 kg 85 procentowego kwasu fosforowego i dodaje ciągle mieszając 6,1 kg sześciometylenoczteroaminy. Następnie roztwór rozcieńcza się 22 kg wody. Do otrzymanego roztworu wprowadza się kolejno ciągle mieszając następujące ilości związków aminowych: 4,4 kg karbamidu, 2,6 kg melaminy i 0,8 kg dwucjanodwuamidu. Zawartość reaktora miesza się w ciągu 1 godziny do całkowitego rozpuszczenia się wszystkich substratów. Reakcja przebiega autotermicznie osiągając temperaturę 70–90°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej żywicy aminowo-formaldehydowej, zwłaszcza do przeciwogniowego zabezpieczania materiałów, polegający na prowadzeniu reakcji związku aminowego z aldehydem, **znamienny tym**, że reakcję związku aminowego z aldehydem, korzystnie formaldehydem in statu nascendi prowadzi się, w środowisku stężonego kwasu fosforowego lub/i kwasu polifosforowego, stosując temperaturę 40–120°C oraz 0,1–1 mola związku aminowego na 1 mol formaldehydu i 0,2–3 mole formaldehydu na 1 mol kwasu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek aminowy stosuje się karbamid.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek aminowy stosuje się tiokarbamid.