

**POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA**



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

# **O P I S   P A T E N T O W Y**

**85 316**

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

**MKP C08g 9/32**

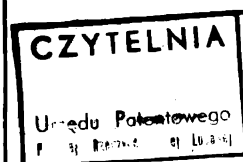
Zgłoszono:      17.07.73 (P. 164126)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

**Int. Cl.<sup>2</sup> C08G 12/40**

Zgłoszenie ogłoszono:      01.08.74

Opis patentowy opublikowano:      15.12.1977



**Twórcy wynalazku: Danuta Lichota, Maria Piwińska**

**Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)**

## **Sposób wytwarzania modyfikowanej kompozycji melaminowo-formaldehydowej**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania modyfikowanej kompozycji melaminowo-formaldehydowej, do otrzymywania wyrobów pracujących w klimacie o dużej wilgotności, przez kondensację melaminy z aldehydem mrówkowym w środowisku alkalicznym w obecności modyfikatorów.

Dotychczasowe metody wytwarzania modyfikowanych żywic melaminowo-formaldehydowych polegały na wprowadzeniu modyfikatorów, które wpływały na poprawę własności samej żywicy i uzyskanych z niej wyrobów. Niemodyfikowana żywica melaminowa ma szereg wad, utrudniających stosowanie jej: ma ograniczoną trwałość i jest mało elastyczna. Wprowadzone modyfikatory powodują zmianę własności utwardzonych produktów i własności żywicy w czasie utwardzania np. modyfikatory dodaje się dla polepszenia płynięcia żywicy w czasie utwardzania, a w innych przypadkach do polepszania stabilności wymiarów, obrabialności, elastyczności, wodoodporności, odporności termicznej.

Żywice melaminowo-formaldehydowe z dodatkiem dwucyjanodwuamidu mają zwiększoną wodorochłonność, co uniemożliwia stosowanie do wyrobów dla elektrotechniki pracujących w klimacie o dużej wilgotności.

Jednym z modyfikatorów kompozycji melaminowo-formaldehydowej stosowanej do wyrobów elektroizolacyjnych, a zwłaszcza laminatów i tłoczyw szkło-melaminowych jest alkohol furfurylowy. Powoduje on zwiększenie odporności termicznej i własności mechanicznych laminatów i tłoczyw (opis patentowy nr ZSRR 154 395). Jednak wyżej wymienione wyroby nie charakteryzują się wysoką termostabilnością.

Okazało się, że wprowadzenie do modyfikowanej alkoholem furfurylowym żywicy melaminowo-formaldehydowej niewielkich ilości dwucyjanodwuamidu znacznie poprawia termostabilność. Równoczesna modyfikacja dwucyjanodwuamidem i alkoholem furfurylowym żywicy melaminowej eliminuje wady wyrobów wytworzonych z zastosowaniem każdego z tych modyfikatorów oddzielnie. Żywica wytworzona sposobem według wynalazku ma wyjątkowo dobrą przyczepność do włókna szklanego, dzięki czemu kompozycje z włóknem szklanym mają wysokie własności mechaniczne, dużą odporność termiczną oraz bardzo niską wodorochłonność, co zapewnia wyjątkowo dobre własności dielektryczne po moczeniu w wodzie.

W sposobie otrzymywania żywicy według wynalazku reakcję prowadzi się dwuetapowo: w pierwszym etapie prowadzi się kondensację dwucyjanodwuamidu z formaldehydem i ewentualnie melaminą, a w drugim

etapie reakcja przebiega między powstałą żywicą, alkoholem furfurylowym i melaminą. Równocześnie z melaminą można wprowadzać mocznik w ilości do 20 cz. wag. na 100 części melaminy. Pierwszy etap reakcji przebiega w środowisku kwaśnym lub alkalicznym (przy pH 3–10). W przypadku prowadzenia reakcji w środowisku kwaśnym odpowiednie pH uzyskuje się przez dodatek słabego kwasu np. kwasu szczawiowego. Jeżeli reakcję prowadzi się w środowisku alkalicznym uzyskanie odpowiedniego pH wymaga dodatku słabej zasady: np. aminy alifatycznej takiej jak dwuetanoloamina, trójetanoloamina, polialkilenopoliamina.

Stosunek molowy formaldehydu do melaminy jest typowy dla żywic melaminowych i wynosi od 2,5 do 6 moli formaldehydu na mol melaminy. Dwucyjanodwuamid wprowadza się w ilości od 1 do 30 cz. wag. licząc na 100 cz. melaminy. Reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze przez czas od 15 min do 4 godzin w zależności od stosunku molowego reagentów, pH środowiska i temperatury reakcji. Drugi etap reakcji przebiega przy pH od 7 do 10 które uzyskuje się przez wprowadzenie w.w. słabych zasad.

Alkohol furfurylowy wprowadza się w ilości od 1 do 30 cz. wag. licząc na 100 cz. melaminy. Reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze do momentu uzyskania odpowiedniego stopnia skondensowania żywicy, który określa się przez pomiar tolerancji wodnej żywicy. Reakcję przerywa się w momencie uzyskania tolerancji wodnej w granicach 40–300%, najkorzystniej 60–150%. Żywicę otrzymaną sposobem według wynalazku można stosować do otrzymywania kompozycji termoutwardzalnych, w których są wymagane doskonałe własności dielektryczne, termostabilność i praca w warunkach o zwiększonej wilgotności.

**Przykład I.** Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr, włącz i wziernik wsypuje się 7 kg (0,08 kmola) dwucyjanodwuamidu i wlewa 700 kg (8,4 kmoli) formaliny 36% zalkalizowanej za pomocą trójetanoloaminy do pH 9,4–9,8. Całość kondensuje się w temperaturze wrzenia około 15 minuc. Następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury ok. 60°C i wprowadza się 350 kg (2,78 kmoli) melaminy oraz 3,5 kg (0,36 kmoli) alkoholu furfurylowego. Całość kondensuje się w temperaturze 80–85°C do tolerancji 90%. Po uzyskaniu właściwej tolerancji żywicę chłodzi się do temperatury pokojowej.

**Przykład II.** Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się 3,5 kg (0,42 kmoli) dwucyjanodwuamidu, 37,5 kg (0,2 kmoli) benzoguanaminy i wlewa 630 kg (7,8 kmola) formaliny 37% zakwaszonej 5% kwasem szczawiowym do pH – 4,0. Całość kondensuje się w temperaturze wrzenia przez 0,5 godz. Następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury 50°C i alkalizuje trójetanoloaminą do pH 8,5. Do tak przygotowanej mieszaniny wprowadza się 388 kg (3,1 kmola) melaminy i wlewa 50 kg (0,51 kmola) alkoholu furfurylowego i całość kondensuje się w temperaturze wrzenia do tolerancji 60%. Po uzyskaniu właściwej tolerancji żywicę chłodzi się do temperatury 60°C i wprowadza 3 kg (0,02 mola) trójetanoloaminy.

**Przykład III.** Do reaktora jak w przykładzie I wsypuje się 28 kg (0,33 kmola) dwucyjanodwuamidu, 300 kg (2,38 kmoli) melaminy, a następnie wlewa się 700 kg (8,4 kmoli) formaliny 36%, zalkalizowanej dwuetanoloaminą do pH 9,0. Całość kondensuje się w temperaturze 80–90°C przez 4 godz. Następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury 60°C i wlewa 14,7 kg (0,15 kmoli) alkoholu furfurylowego. Całość kondensuje się w temperaturze 80–90°C do uzyskania tolerancji 80%.

**Przykład IV.** Reakcję przeprowadzono w warunkach jak w przykładzie I, z tym, że z melaminą wprowadzono 35 kg (0,58 kmoli) mocznika.

**Przykład V.** Jak przykład I, z tym że żywicę kondensuje się do uzyskania tolerancji 15 : 1 i wprowadza 35 kg (0,28 kmoli) melaminy. Reakcję prowadzi się dalej do uzyskania tolerancji 70%.

**Przykład VI.** Jak w przykładzie I z tym, że nie dodano dwucyjanodwuamidu.

**Przykład VII.** Żywicami otrzymanymi w przykładach I–VI nasycano tkaninę ze szkła bezalkalicznego do uzyskania naniesienia 35–40% i części lotnych 3–4,5%. Arkusze nasyconej tkaniny prasowano na laminaty o grubości ok. 1 mm w temperaturze 140–150°C pod ciśnieniem 60 kG/cm<sup>2</sup> przez 0,5 godz.

Własności otrzymanych laminatów przedstawiono w tabeli

| Własności                                                                                           | Laminat z żywicą wg przykładu |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------|------|------|------|------|
|                                                                                                     | 1                             | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
| Wodochłonność, mg                                                                                   | 21                            | 30   | 25   | 90   | 40   | 150  |
| Wytrzymałość na zginanie kG/cm <sup>2</sup>                                                         | 5000                          | 4520 | 4550 | 4100 | 4090 | 3160 |
| w temp. 155°C, kG/cm <sup>2</sup>                                                                   | 3970                          | 3980 | 3420 | 2920 | 3150 | 1550 |
| po klimatyzacji w temp. 155°C przez 3 doby, kG/cm <sup>2</sup>                                      | 3870                          | 4020 | 3270 | 2630 | 3270 | 1410 |
| Współczynnik strat dielektrycznych tg δ, po moczeniu w H <sub>2</sub> O przez 24 godz. w temp. 20°C | 0,03                          | 0,04 | 0,04 | 0,08 | 0,03 | 0,18 |

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikowanej kompozycji melaminowo-formaldehydowej przez kondensację aldehydu mrówkowego z melaminą ewentualnie z dodatkiem mocznika i/lub benzenoguanaminy w temperaturze podwyższonej w obecności modyfikatorów, z n a m i e n n y t y m, że jako modyfikatory stosuje się dwucyjano-  
dwuamid i alkohol furfurylowy, a reakcję prowadzi się w dwóch etapach, przy czym dwucyjanodwuamid w ilości 1–30 cz. wag. na 100 cz. melaminy, przy pH 3–10 wprowadza się w pierwszym etapie do środowiska reakcji, a alkohol furfurylowy w ilości 1–30 cz. wag. na 100 cz. melaminy przy pH 7–10 w drugim etapie otrzymywania żywicy.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w czasie trwania procesu, po uzyskaniu tolerancji minimum 300% wprowadza się melaminę w ilości do 20% całkowitej ilości i/lub trójetanoloaminę w ilości do 10 cz. wag. licząc na 100 cz. melaminy.