



OPIS PATENTOWY 109 718

PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.01.78 (P. 203761)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.³. C08G 12/40

Zgłoszenie ogłoszono: 18.12.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Twórcy wynalazku: Zygmunt Wirpsza, Jerzy Janas

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Świętokrzyska, Kielce (Polska)

Sposób wytwarzania modyfikowanych żywic mocznikowo-formaldehadowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic mocznikowo-formaldehadowych modyfikowanych.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania żywic mocznikowo-formaldehadowych polegają na dwu lub trójstopniowej reakcji mocznika z formaldehydem ewentualnie wraz z melaminą. Otrzymana z tych żywic spoina klejowa odznacza się wprawdzie dobrą wytrzymałością na ścinanie, jest jednak krucha i nie przepuszcza powietrza. Odpady skór naturalnych niegarbowanych, a zwłaszcza garbowanych są uciążliwymi odpadami nie znajdującymi dotychczas szerszego zastosowania i zanieczyszczającymi środowiska.

Celem wynalazku jest wykorzystanie odpadów skóry do modyfikowania żywic mocznikowo-formaldehadowych.

Stwierdzono, że odpady skór naturalnych niegarbowanych a nieoczekiwanie również i garbowanych roztwarzają się w stopionym moczniku oraz jego roztworach wodnych. Otrzymane w ten sposób roztwory można kondensować z formaldehydem, korzystnie w postaci formaliny, otrzymując żywice mocznikowo-formaldehadowe modyfikowane kolagenem lub produktami jego rozkładu. Otrzymane tym sposobem żywice tworzą spoiny klejowe o większej wytrzymałości na ścinanie i większej elastyczności niż żywice mocznikowo-formaldehadowe nie modyfikowane a ponadto wykazują pewną przepuszczalność powietrza, co umożliwia „oddychanie” sklejonnych powierzchni.

Podstawą korzyści techniczno-ekonomicznej sposobu według wynalazku jest wykorzystanie uciążliwych odpadów skór naturalnych do wytwarzania modyfikowanych klejów mocznikowych o właściwościach lepszych niż dotychczasowe.

Odpady skóry garbowanej lub niegarbowanej w ilości 5–300 części wagowych rozpuszcza się w 100 częściach wagowych mocznika stopionego lub w postaci roztworu wodnego o stężeniu powyżej 50% otrzymując ciało stałe lub o konsystencji pastowej, lub o stężeniu nie przekraczającym 50% otrzymując roztwór ciekły. Całkowite rozpuszczenie następuje zwykle w ciągu 2–3 godzin w temperaturze około 100°C. W temperaturze

niższej czas rozpuszczania ulega przedłużeniu. Modyfikowaną żywicę mocznikowo-formaldehydową otrzymuje się w ten sposób, że roztwór odpadów skóry w 100 częściach wagowych mocznika miesza się od 75 + NS do 125 + 2,2 NS formaldehydu, korzystnie w formalinie o odczynie obojętnym lub zasadowym. Formaldehyd używa się w ilości 1,5–2,5 mola na mol użytego mocznika i 0,5 – 1,1 mola na gramorównoważnik azotu wprowadzonego ze skórą, stąd ilość wagowa F formaldehydu użytego na 100 g mocznika mieści się w granicach od $F = 75 + NS$ do $F = 125 + 2,2 NS$ gdzie N oznacza procentową zawartość azotu w odpadach skóry roztworzonych w moczniku S oznacza ilość części wagowych odpadów skór roztworzonych w moczniku. Po wymieszaniu składników mieszaninę zakwasza się i reakcję w środowisku kwaśnym prowadzi się do uzyskania pożądanego stopnia polikondensacji żywicy, po czym żywicę zobojętnia lub alkalizuje. Do zobojętnionej żywicy można wprowadzić dodatkową porcję 1–80 części wagowych mocznika na 100 części wagowych mocznika wprowadzonego w postaci stopu lub roztworu do formaliny aby zwiększyć stopień przereagowania formaldehydu. Nadmiar wody z żywicy oddestylowuje się w miarę potrzeby znanymi sposobami. Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. 54 g odpadów niegarbowanej skóry z warsztatu mokrego miele się i wprowadza do 250 g 50 – procentowego roztworu wodnego mocznika i ogrzewa do temperatury 100°C mieszając przez 2 godziny aż do rozpuszczenia. Do 100 g otrzymanego w ten sposób produktu, będącego cieczą w temperaturze 100°C, wprowadza się 201 g 37,2 – procentowej zobojętnionej do pH 7–7,5 formaliny, utrzymując 20 minut w temperaturze 80°C, zakwasza kwasem mrówkowym do pH 4,5 i kondensuje w temperaturze 85–95°C do uzyskania tolerancji wodnej 200%. Następnie zobojętnia się roztworem wodorotlenku sodowego do pH 7–7,2 i w tak otrzymanym roztworze żywicy rozpuszcza się 27,4 g mocznika. Otrzymany roztwór żywicy zagęszcza się oddestylowując wodę pod próżnią w temperaturze nie przekraczającej 65°C do uzyskania żywicy o lepkości 960–1000 cP zawierającej 74% suchej masy. Czas żelowania 100 g żywicy z dodatkiem 2,5 cm³ 20-procentowego roztworu chlorku amonowego wynosi 4 godziny 25 minut, a w temperaturze 80°C 3 godziny 40 minut. Spoina otrzymana z tej żywicy ma wytrzymałość na ścinanie na sucho 140 KG/cm² podczas gdy przy użyciu żywic niemodyfikowanych uzyskuje się 120 kG/cm².

Przykład II.

56,2 g strużyn chromowych, z operacji strugania maszynowego przed dogarbowaniem, wprowadza się do 350 g 50-procentowego roztworu wodnego mocznika i ogrzewa do temperatury 120°C mieszając przez 3 godziny, aż do rozpuszczenia. Do 100 g produktu otrzymanego w wyżej wymieniony sposób będącego cieczą w temperaturze 100°C, wprowadza się 219 g 37,2 – procentowej zobojętnionej do pH 7 – 7,5 formaliny utrzymując całość 20 minut w temperaturze 80°C, zakwasza kwasem mrówkowym do pH 4,5 i kondensuje w temperaturze 85–95°C do uzyskania tolerancji wodnej 200%. Następnie zobojętnia się roztworem wodorotlenku sodowego do pH 7–7,2 i w tak otrzymanym roztworze żywicy rozpuszcza 30,25 g mocznika. Otrzymany roztwór żywicy zagęszcza się oddestylowując wodę pod próżnią w temperaturze nie przekraczającej 65°C, do uzyskania lepkości żywicy 960–1000 cP.

Własności otrzymanych żywic są podobne jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikowanych żywic mocznikowo-formaldehydowych, z n a m i e n n y t y m, że w 100 częściach wagowych mocznika stopionego lub w postaci roztworu wodnego, korzystnie 50-procentowego rozpuszcza się, korzystnie w temperaturze wrzenia, 5–300 (S) części wagowych odpadów skór naturalnych niegarbowanych i garbowanych, tak otrzymany roztwór miesza się z 75 NS do 125 + 2,2 NS formaldehydu, korzystnie w postaci roztworu wodnego-formaliny, gdzie N oznacza procentową zawartość azotu w odpadach skóry, a S ilość części wagowych tych odpadów po czym prowadzi kondensację znanymi sposobami kolejno w środowisku obojętno-zasadowym, kwaśnym, obojętno-zasadowym do uzyskania niezbędnego stopnia polikondensacji żywicy i ewentualnie oddestylowuje nadmiar wody.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do obojętnego lub zasadowego roztworu żywicy wprowadza się dodatkowo 1–80 części wagowych mocznika.