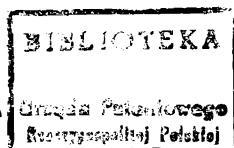


Warszawa, dnia 20 września 1952 r.

C089 P/32



## **POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ**

# **OPIS PATENTOWY**

Nr 34984

Kl. 39 <sup>65,9/32</sup>  
~~e, 5~~

**British Industrial Plastics Limited**

(Londyn, Wielka Brytania)

### **Sposób wytwarzania termoutwardzalnych żywic**

Zgłoszono: 31 sierpnia 1946 r.

Udzielono: 18 stycznia 1952 r.

Pierwszeństwo 1 marca 1944 r. (Wielka Brytania)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania termoutwardzalnych żywic przez kondensację, pod działaniem ciepła, aldehydu mrówkowego z mocznikiem, tiomocznikiem lub produktami polimeryzacji cyjanamidu, pojedynczo lub w mieszaninie, albo przez kondensację pochodnych metylolowych tych związków.

Znane są dwa rodzaje takich aminoplastów w zależności od tego, czy kondensacja została dokonana w obecności czy też w nieobecności rozpuszczalników organicznych. Rozpuszczalniki organiczne zwykle stosowane zawierają alkohole jednowodorotlenowe lub inne substancje zawierające grupy wodorotlenowe, przy czym służą one do eteryfikowania grup metylolowych produktów kondensacji pierwotnej. Dzięki temu procesowi eteryfikacji uzyskiwane substancje żywiczne stają się rozpuszczalne w licznych rozpuszczalnikach organicznych i łącznie z wielo-

ma innymi syntetycznymi i naturalnymi żywicami rozpuszczalnymi w rozpuszczalnikach organicznych, nadają się dobrze do wytwarzania lakierów, utwardzanych przez podgrzanie. Patenty angielskie nr nr 280253, 261029, 266752 i 296361 opisują sposoby wytwarzania roztworów takich żywic w rozpuszczalnikach organicznych przez zastosowanie w znacznym nadmiarze rozpuszczalników posiadających grupę wodorotlenową, a patenty nr nr 327673 i 332634 opisują sposoby oddzielania żywic od nie związanego nadmiaru takich rozpuszczalników.

W nieobecności alkoholowych lub innych organicznych wodorotlenowych rozpuszczalników żywiczne produkty kondensacji zachowują złożoną budowę metylenometylolową, a w początkowych stadiach kondensacji są rozpuszczalne w wodzie, natomiast ich rozpuszczalność w cieczach organicznych jest bardzo nieznaczna. Roztwory wod-

ne tych produktów kondensacji w połączeniu z kwaśnymi czynnikami utwardzającymi znajdując szerokie zastosowanie jako kleiwo zestalające się na zimno; odpowiednio odwodnione substancje żywiczne nadają się do wyrobu artykułów kształtowanych przez odlewanie lub tłoczenie na ciepło, a całkowicie wysuszone lub spolimerizowane odznaczają się odpornością na działanie zwykle stosowanych rozpuszczalników.

Według wynalazku termoutwardzalne żywice o ulepszonej plastyczności wytwarza się przez kondensację na gorąco aldehydu mrówkowego z mocznikiem, tiomocznikiem lub produktami polimeryzacji cyjanamidu, oddzielnie lub w mieszaninie, albo przez kondensację pochodnych metylołowych tych związków z dodatkiem lub bez dodatku jednego lub kilku z nich w nieobecności wody, lecz w obecności jednego lub większej liczby jednoeterów alkoholów wielowodorotlenowych o 3 lub więcej niż 3 alkoholowych grupach wodorotlenowych. W eterach tych w grupie  $-CH_2OR$ , R oznacza rodnik aryłowy, aralkylowy lub alkylowy zawierający nie mniej niż 4 atomy węgla w cząsteczce, przy czym całkowita ilość takich jednoeterów wynosi nie więcej niż  $\frac{1}{3}$  mola na każdy mol aldehydu mrówkowego lub na każdą równoważną grupę metylołową. Przykładami odpowiednich jednoeterów do stosowania w tym procesie jako środki uplastyczniające są etery jedno *n*-butylowe, jednofenylowe, jednokrezyłowe i jednobenzylowe glicerolu.

Żywice uplastycznione można stosować jako tworzywo podstawowe do wytwarzania mas dających wytłaczać się na ciepło, do których można dodawać materiałów wypełniających, barwników i materiałów przyspieszających zestalenie. Żywice można również rozpuścić w wodzie lub w wodnych roztworach, np. w rozcieńczonej formalinie lub w mieszaninach wodno-alkoholowych w celu uzyskania lepkich syropów, lub past które można stosować jako kleiwo zestalające się na zimno lub które można tłoczyć na ciepło w połączeniu z odpowiednimi czynnikami utwardzającymi, wypełniającymi lub rozluźniającymi. Żywice te można także stosować jako tworzywo podstawowe do wyrobu żywic lakierowych, np. przez oddziaływanie na nie dostateczną ilością alkoholu jednowodorotlenowego w celu całkowitego zeteryfikowania pozostałych grup metylołowych.

Ilość jednoeteru jaka może być stosowana zmienia się w zależności od zastosowania końcowego produktu kondensacji. Tak mały dodatek jak  $\frac{1}{100}$  —  $\frac{1}{50}$  mola jednoeteru na mol aldehydu

mrówkowego lub na równoważną grupę metylołową powoduje wyraźne ulepszenie właściwości plastycznych proszków formierskich lub w przypadku uzyskania żywicy o właściwościach standardowych umożliwia dalsze odwodnienie żywicy oraz związane z tym zmniejszenie ilości substancji lotnych, co powoduje zmniejszenie kurczenia się kształtek.

Do uplastycznienia żywic, stosowanych jako kleiwo do drzewa, skóry lub innych materiałów, potrzeba  $\frac{1}{10}$  —  $\frac{1}{5}$  mola środka uplastyczniającego na 1 mol aldehydu mrówkowego lub na jedną grupę metylołową. Stosunek środka uplastyczniającego dodawanego nie powinien wynosić więcej niż  $\frac{1}{5}$  mola na każdy mol aldehydu mrówkowego (lub grupy metylołowej), w przeciwnym bowiem razie żywice ulegną niepożądanemu zmianie. Przy zachowaniu takiego stosunku, nawet w przypadku wzajemnego oddziaływania na siebie środka uplastyczniającego i produktu kondensacji, co prowadzi do częściowej eteryfikacji tego ostatniego, pozostaje w produkcie dostateczna liczba lub nawet przewaga grup metylołowych, które nie weszły w reakcję, dzięki czemu produkt ten, w połączeniu z kwaśnymi czynnikami utwardzającymi, posiada właściwości zestalania się na zimno i może być z dobrym skutkiem utwardzany w wyższej temperaturze i pod ciśnieniem w zamkniętych formach.

Kondensację składników tworzących żywicę w obecności środka uplastyczniającego przeprowadza się na ciepło, ewentualnie z nieznacznymi ilościami kwaśnych lub alkalicznych dodatków kondensacji, lub przy łącznym stosowaniu ciepła i ciśnienia. Materiały wypełniające lub inne dodatki można dodawać podczas kondensacji lub później. Całkowita ilość stosowanego środka uplastyczniającego może być dodana na początku do całej ilości składników tworzących żywicę, albo też część tych ostatnich można poddać kondensacji wstępnej z całością środka uplastyczniającego, a resztę wprowadzić lub dodać później.

Przykład I. Mieszaninę składającą się z 40 części dwumetylołomocznika, 10 części tiomocznika i 5 części eteru jednobenzylowoglicerolowego miesza się z 40 częściami błonnika drzewnego o wielkości ziarn przechodzących przez sito o 150—200 oczkach, 4 częściami litoponu i 1 częścią stearynianu cynku, następnie całość miesza się w gniotowniku walcowym w temperaturze wynoszącej około 110°C do chwili otrzymania jednolitej masy plastycznej. Masę wygarnia się z gniotownika, ochładza i rozdrabnia w celu uzyskania ziarnistego materiału

formierskiego do prasowania na gorąco, oznaczającego się nieznaczną zawartością składników lotnych, oraz dobrą ruchliwością podczas wytłaczania.

Kształtki wytworzone są wodoodporne i wykazują bardzo nieznaczne kurczenie się podczas starzenia się.

Przykład II. 50 części dwumetylolomocznika dodaje się w 5 mniej więcej równych porcjach do 25 części technicznego eteru jednokrezyloglicerolowego, utrzymując temperaturę 120 — 130° C, przy czym ogrzewa się do chwili zwiększenia się lepkości mieszaniny reakcyjnej, gdy wzięta próba po ochłodzeniu została się na masę dającą się rozdrabniać. Mieszaninę reakcyjną ochładza się szybko, a produkt rozdrabnia się na proszek, który daje się dobrze przechowywać. 3—5 części tego proszku rozrobionego z 1 częścią wody gorącej, po ochłodzeniu stanowi ciągliwą masę, której lepkość można regulować, zmieniając wyżej wymienione proporcje.

Z dodatkiem wynoszącym 5 % wagowych 15%-owego roztworu kwasu fosforowego ciekły klej otrzymany w ten sposób została się szybko w temperaturze zwykłej i nadaje do sklejania drzewa, a także do sklejania skóry.

Miejsca sklezione odznaczają się odpornością na działanie w wodzie i na skutek starzenia się nie pękają.

Przykład III. Mieszaninę składającą się z 20 części mocznika, 10 części melaminy, 20 części paraformaldehydu i 5 części eteru jednobenzylowoglicerolowego miesza się z 40 częściami suchego błonnika drzewnego o wielkości ziarn przechodzących przez sito o 150-200 oczkach, 4 częściami litoponu i 1 częścią stearynianu cynku, następnie całość miesza się w gniotowniku walcowym w temperaturze około 110° C do chwili otrzymania jednolitej masy plastycznej. Masę tę wygarnia się, ochładza i rozdrabnia w celu uzyskania materiału ziarnistego dającego się kształtować przez wytłaczanie na gorąco.

Przykład IV. 50 części mocznika dwumetylolowego miesza się z 30 częściami eteru jednobenzylowoglicerolowego sposobem opisanym w przykładzie II.

Sproszkowany produkt rozpuszcza się na ciepło w 100 częściach alkoholu *n*-butylowego z dodatkiem 0,5 części kwasu mrówkowego, który to roztwór daje przezroczyste gładkie błonki, twardniejące szybko przy podgrzewaniu.

## Zastrzenia patentowe

1. Sposób wytwarzania termoutwardzalnych żywic przez kondensację na gorąco aldehydu mrówkowego z mocznikiem, tiomocznikiem lub produktami polimeryzacji cyjanamidu, oddzielnie lub w mieszaninie, albo przez kondensację pochodnych metylołowych tych związków z dodatkiem lub bez dodatku jednego lub kilku z nich, znamieny tym, że kondensację przeprowadza się w środowisku bezwodnym w obecności środka uplastyczniającego w postaci jednego lub kilku jednoeterów alkoholów wielowodorotlenowych, przy czym całkowita ilość takich jednoeterów wynosi nie więcej niż  $\frac{1}{2}$  mola na każdy mol aldehydu mrówkowego lub każdą równoważnościową grupę metylołową użytą do kondensacji.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się jednoetery glicerolu.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się etery jedno-*n*-butylowe, jednofenylowe, jednokrezyłowe, i (lub) jednobenzylowe.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że kondensację przeprowadza się przez stopienie na gorąco materiałów.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że podczas kondensacji dodaje się materiału wypełniającego.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że aldehyd mrówkowy i mocznik, tiomocznik lub produkty polimeryzacji cyjanamidu, lub ich pochodne metylołowe dodaje się do jednoeteru w ciągu kondensacji w kolejnych porcjach.
7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tym, że produkty kondensacji poddaje się dodatkowo reakcji z alkoholem jednowodorotlenowym.
8. Sposób według zastrz. 7, znamieny tym, że stosuje się ilość alkoholu jednowodorotlenowego dostateczną do całkowitego zeteryfikowania pozostałych grup metylołowych produktów kondensacji.

British Industrial Plastics  
Limited

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych