

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

72885

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Kl 39b<sup>5</sup>, 9/32

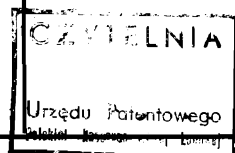
Zgłoszono: 20.11.1970 (P. 144527)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

MKP C08g 9/32

Zgłoszenie ogłoszono: 30.12.1972

Opis patentowy opublikowano: 20.12.1974



Twórca wynalazku: Zygmunt Wirpsza

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

## Sposób wytwarzania żywic aminowych o małej zawartości wolnego formaldehydu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic aminowo-formaldehadowych o małej zawartości wolnego formaldehydu, które mogą być modyfikowane alkoholami lub polidami zawierającymi grupę ketonową lub aldehydową.

Znane dotychczas żywice mocznikowo-formaldehadowe modyfikowane alkoholami jedno- lub wielowodorotlenowymi zawierającymi grupę ketonową lub aldehydową otrzymuje się przez wprowadzenie tych alkoholi w pierwszym etapie reakcji (pat. 59288). Otrzymana w ten sposób żywica zawiera dość znaczną (4—7%) ilość wolnego formaldehydu. Żywice mocznikowe o zmniejszonej zawartości wolnego formaldehydu otrzymuje się przez wprowadzenie dodatkowych ilości mocznika w III etapie kondensacji i obniżenie w ten sposób stosunku molowego formaldehydu do mocznika.

Ta dodatkowa ilość mocznika, którą trzeba wprowadzić w nadmiarze w stosunku do wolnego  $\text{CH}_2\text{O}$  zawartego w żywicy pozostaje częściowo niezwiązana, gdyż reakcja przyłączania  $\text{CH}_2\text{O}$  do mocznika ma charakter równowagowy. Wolny mocznik obecny w żywicy pogarsza jej własności wytrzymałościowe i wodoodporność po utwardzeniu.

Znane są żywice melaminowo-formaldehadowe modyfikowane acetonem (pat. 54562) jednakże aceton reaguje tam z żywicą w temperaturze wrzenia i w tych warunkach ustala się normalna równowaga grup metylolowych z wolnym formaldehydem a gotowa żywica zawiera jak zwykle kilka procent wol-

2

nego formaldehydu. Niezbyt wysokie pH (maks. 10,5) nie sprzyja ponadto szybkiemu wiązaniu acetonu przez żywicę.

Należało znaleźć sposób wytwarzania plastyfikowanych żywic aminowych, który by umożliwiał wyeliminowanie tych wad.

Stwierdzono, że modyfikowane żywice aminowo-formaldehadowe o dowolnie małej zawartości wolnego formaldehydu i nie obniżonym stosunku formaldehydu do monomeru aminowego można uzyskać przekształcając zawarty w skondensowanej już żywicy aminowo-formaldehadowej, np. mocznikowej, wolny formaldehyd w alkohole jedno- lub wielowodorotlenowe w reakcji z acetonem lub aldehydem.

W tym celu do skondensowanej do określonej tolerancji żywicy aminowo-formaldehadowej zawierającej kilka procent wolnego formaldehydu w temperaturze pokojowej wprowadza się aceton lub acetaldehyd w ilości równej w przybliżeniu molowo lub większej od ilości wolnego formaldehydu w żywicy, silnie alkalizuje i po zajściu reakcji, co trwa kilkanaście do kilkudziesięciu minut, żywicę zobojętnia do pH wyjściowego, po czym ewentualnie nadmiar acetonu lub aldehydu można łatwo oddestylować pod normalnym ciśnieniem a w żywicy pozostają alkohole jedno- lub wielowodorotlenowe zawierające grupę ketonową lub aldehydową.

W wypadku użycia dużego nadmiaru acetonu lub acetaldehydu uzyskuje się ketobutanol lub 1-hydrok-

na całkowicie oddestylować z mieszaniny reakcyjnej. Po dodaniu katalizatora utwardzania (np. kwas fosforowy, chlorek amonowy) obecne w żywicy alkohole przereagowują w kwaśnym środowisku z grupami metylołowymi żywicy modyfikując ją i zwiększając jej elastyczność.

Efekt modyfikacji można uzyskać również zakwaszając alkaliczną żywicę silnie na kilkanaście — kilkadziesiąt minut w temperaturze pokojowej i następnie zobojętniając ją. Żywice takie są stabilne i nadają się do przechowywania.

Zwiększając ilość acetonu lub acetaldehydu można praktycznie całkowicie związać wolny formaldehyd, gdyż jest to reakcja nieodwracalna. Stosując niedomiar tych związków można związać tylko część wolnego formaldehydu, natomiast zbędne staje się usuwanie ich nadmiaru.

Zalety opisanego sposobu postępowania są następujące:

Możliwość związania praktycznie całej ilości wolnego formaldehydu w żywicy na cenne alkohole i poliole służące do jej modyfikacji. Zwiększenie w ten sposób wydajności żywicy i uniknięcie strat surowca.

Możliwość związania praktycznie całej ilości wolnego formaldehydu na alkohol jednowodorotlenowy i usunięcie go z żywicy, z ewentualnym wykorzystaniem jako cennego surowca ubocznego.

Możliwość łatwego usunięcia nadmiaru związku wiążącego wolny formaldehyd. Nie jest konieczne obniżanie stosunku molowego formaldehydu do monomeru aminowego.

Otrzymuje się stabilne modyfikowane żywice aminowe o małej zawartości wolnego formaldehydu.

Przykład I. 2,0 mola 37%-owej formaliny zobojętnia się wodorotlenkiem sodowym do pH 7—7,5, dodaje 1 mol mocznika, rozpuszcza, mieszając ogrzewa do wrzenia, zakwasza 10%-owym kwasem mrówkowym do pH 4,7 i prowadzi reakcję w temperaturze 95—100°C z chłodnicą zwrotną do osiągnięcia tolerancji 2 ml wody/g żywicy. Po osiągnięciu wymaganej tolerancji żywicę zobojętnia się roztworem wodorotlenku sodowego do pH 7—7,5 chłodzi do 20°C, dodaje 24 g acetonu i alkalizuje 1 ml 50%-owego wodorotlenku sodowego.

Po upływie 1 godziny żywicę zobojętnia się 10%-owym roztworem kwasu solnego do pH 7—7,5 ogrzewa do 60°C, zbiera oddestylowane w tych warunkach kilka gramów acetonu (który zawraca się do następnej partii żywicy) po czym włącza próżnię oddestylowuje z żywicy nadmiar wody pod próżnią aż do uzyskania stężenia 60% suchej masy. Tak otrzymana żywica zawiera 0,4% wolnego formaldehydu w porównaniu do 5—6% w żywicy otrzymywanej bez dodatkowego wiązania wolnego formaldehydu. Utwardzona wobec kwasu 30 min. w 60°C błona takiej żywicy wytrzymuje zginanie na przecie o śred-

dnicy 30 mm w porównaniu do zwykłej niemodyfikowanej żywicy, która nie wytrzymuje nawet 100 mm.

Przykład II. Postępowanie podobnie jak w przykładzie I z tym, że alkaliczną żywicę po reakcji z acetonem zakwasza się do pH 4 na 10 minut po czym zobojętnia do pH 7—7,5.

Przykład III. Postępowanie podobne jak w przykładzie I z tym, że zamiast acetonu stosuje się acetaldehyd.

Przykład IV. 3 mole formaliny zobojętnia się roztworem wodorotlenku sodowego do pH 8—9 wprowadza 1 mol (126 g) melaminy, ogrzewa do wrzenia mieszając aż do rozpuszczenia i utrzymuje w temperaturze 80—96°C do osiągnięcia tolerancji wodnej 1 ml wody/1 ml żywicy. Wówczas żywicę chłodzi się do 20°C wprowadza 20 g acetonu, dodaje 2 ml 50%-owego roztworu NaOH i miesza 30 minut po czym doprowadza 10-procentowym roztworem kwasu solnego do pH 9—10. Otrzymuje się żywicę o znikomej zawartości wolnego formaldehydu i zwiększonej elastyczności i odporności na pękanie po utwardzeniu w stosunku do żywicy niemodyfikowanej.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic aminowych o małej zawartości wolnego formaldehydu, **znamienny tym**, że do roztworu żywicy aminowo-formaldehadowej zawierającej wolny formaldehyd, w temperaturze 0—60°C, korzystnie 10—30°C wprowadza się aceton lub acetaldehyd, roztwór alkalizuje do pH powyżej 10,5, korzystnie 11—13, a po związaniu wolnego formaldehydu pH obniża do poziomu zapewniającego żywicy stabilność podczas przechowywania, korzystnie 7—7,5 dla żywicy mocznikowej i 9—10 dla żywicy melaminowej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się żywice mocznikowo-formaldehadowe, melaminowo-formaldehadowe, melaminowo-mocznikowo-formaldehadowe, zwykle lub modyfikowane.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że po związaniu wolnego formaldehydu w żywicy utworzony alkohol i/lub nadmiar acetonu lub acetaldehydu usuwa się przez destylację.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że po związaniu wolnego formaldehydu przez aceton lub acetaldehyd żywicę zakwasza się w temperaturze 0—60°C, korzystnie 10—30°C do pH poniżej 7 dla żywicy mocznikowej i poniżej 8 dla żywicy melaminowej po czym po zakończeniu reakcji, korzystnie po upływie 10—60 minut doprowadza do pH zapewniającego żywicy stabilność podczas przechowywania, korzystnie 7—7,5 dla żywicy mocznikowej i 9—10 dla żywicy melaminowej.