

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59324

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.XII.1966 (P 112 525)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.II.1970

Kl. 39 c, 12/10

MKP C 08 g

9/32

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Zygmunt Wirpsza, mgr inż. Maria Piwińska

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania modyfikowanych żywic
melaminowo-formaldehadowych
i melaminowo-aminowo-formaldehadowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania modyfikowanych żywic melaminowo-formaldehadowych i melaminowo-aminowo-formaldehadowych o zwiększonej elastyczności.

Czyste żywice melaminowo-formaldehadowe po utwardzeniu się są krucho i dla nadania im odpowiednich właściwości użytkowych i wytrzymałościowych wymagają uelastycznienia np. przez wprowadzenie odpowiednich plastifikatorów. W szczególności, od żywic do produkcji laminatów warstwowych, wymaga się zwiększonej elastyczności, aby podczas starzenia laminatu pod wpływem naprężeń termicznych i mechanicznych nie występowały w tworzywie pęknięcia.

Żywice plastyfikuje się albo przez wbudowanie między cząsteczki melaminy elastycznych łańcuchów, albo przez zmniejszenie gęstości lub szybkości usieciowania żywicy. Stosowane do tego celu plastyfikatory powinny zawierać grupy reaktywne $-NH_2$, $-NH$ lub $-OH$. Plastyfikatory muszą łączyć się dobrze z żywicą melaminowo-formaldehdową, nie mogą być jednak zbyt hydrofilowe, by nie pogorszyć wodoodporności gotowych wyrobów. Modyfikowana żywica lub mieszanina żywicy melaminowo-formaldehdowej z plastifikatorem, powinna być rozpuszczalna w wodzie, lub w roztworach wodno-alkoholowych. Ważna jest przy tym stabilność tych żywic w roztworach. Na ogół czyste żywice melaminowo-formaldehdowe są trwałe tylko w stanie wysuszonym, w roztworach zaś proces

2

reakcji polikondensacji przebiega dalej, cząsteczki żywicy stają się coraz bardziej hydrofobowe, wytrącają się z roztworu, a w efekcie końcowym tworzą żele. Znany jest też sposób zwiększania stabilności żywicy melaminowej poprzez eteryfikowanie jej grup metylołowych.

Stwierdzono, że elastyczność żywicy melaminowej i opartych na niej laminatów można znacznie polepszyć stosując do wytwarzania żywicy jako modyfikator alkoholowy roztwór polikaprolaktamu zawierającego nie mniej niż 5% podstawników, takich, jak grupy metylołowe i (lub) alkoksylowe, a w szczególności metoksylowe, nadających mu rozpuszczalność w alkoholach.

Proces polikondensacji prowadzi się w środowisku alkalicznym. Ilość alkoksylowanego polikaprolaktamu powinna wynosić 0,1—10% w stosunku do ciekłej żywicy melaminowej. Mniejsza ilość modyfikatora nie wpływa w sposób odczuwalny na własności żywicy, a wprowadzenie go w ilości ponad 10% wymaga użycia zbyt dużych ilości rozpuszczalnika i nie polepsza dalej w sposób istotny właściwości żywicy — jest więc nieekonomiczne.

Podczas polikondensacji żywicy melaminowej polikaprolaktam przereagowuje z nią, przy czym powstaje jednorodna, plastyfikowana żywica, dająca po utwardzeniu tworzywo o zwiększonej elastyczności. Reaktywne grupy $-NH$ lub $-CH_2OH$ polikaprolaktamu reagują tu z grupami $-NH_2$ lub $-CH_2OH$ cza-

stek żywicy melaminowej, łącząc je elastycznymi łańcuchami węglowodorowymi. Stosowany jako modyfikator polikaprolaktam jest hydrofobowy, co dodatnio wpływa na wodoodporność gotowych wyrobów. Stwierdzono, że dodatek nawet niewielkiej ilości polikaprolaktamu znacznie polepsza elastyczność tworzywa.

Alkoksylowany, na przykład metoksylowany polikaprolaktam wprowadza się do żywicy melaminowo-formaldehdowej w postaci roztworu w alkoholu, alifatycznym np. metanolu, w celu jednorodnego rozpuszczenia i wymieszania. Alkohol eteryfikując grupy metylolowe żywicy wywiera na nią działanie stabilizujące. W efekcie otrzymuje się stabilne wodno-alkoholowe roztwory modyfikowanych żywic melaminowo-formaldehdowych o zwiększonej elastyczności. Polikaprolaktam można wprowadzić w różnych fazach reakcji, zarówno do zobojętnionej formaliny, roztworu melaminy w formalinie, roztworu utworzonych już metylolomelamin jak i podkondensowanej już nieco żywicy melaminowej (nie mętniejącej po ochłodzeniu). Oprócz „czystych” żywic melaminowo-formaldehdowych metoksylowanym polikaprolaktamem można też modyfikować mieszane żywice melaminowe, zawierające w swym składzie inny monomer aminowy w ilości nie wpływającej w sposób istotny na własności produktu. Mogą to być np. żywice melaminowo-mocznikowe, zawierające mocznik w ilości nie większej niż 33% wag. W żywicach tych melamina stanowi co najmniej 66% ogólnej ilości surowców aminowych.

Przykład I. 3,0 mole formaliny 36%-owej zobojętnia się do pH 9,2-9,4 2n ługiem sodowym, rozpuszcza w niej mieszając 1 mol melaminy i ogrzewa do temperatury 80°C. Po całkowitym rozpuszczeniu melaminy dodaje się 2 g metylolowanego lub metoksylowanego polikaprolaktamu rozpuszczonego w 16 metanolu, podnosi temperaturę do 85-90°C i prowadzi kondensację do osiągnięcia tolerancji żywicy 80% względem wody. Po osiągnięciu żądanej tolerancji żywicę alkaliczkuje się do pH 9,0-9,5 i rozcieńcza wodą do stężenia 50%. Otrzymana żywica po utwardzeniu w czasie 30 minut w temperaturze 150°C w cienkiej warstwie nie pęka przy zginaniu na krzywiznie o promieniu 25 mm, podczas gdy niemodyfikowana nie wytrzymuje 50 mm.

Przykład II. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, z tą różnicą że polikaprolaktam rozpuszcza się w 18,0 g etanolu zamiast w metanolu. Żywica ma własności analogiczne jak w przykładzie I, natomiast manipulacja roztworem polikaprolaktamu jest bezpieczniejsza.

Przykład III. 3,0 mole formaliny 36%-owej zobojętnia się do pH 9,2-9,4 2n ługiem sodowym, dodaje 3 ml stężonego amoniaku rozpuszcza się mieszając 1 mol melaminy i ogrzewa do temperatury 80°C. Po całkowitym rozpuszczeniu melaminy dodaje się 4,0 g metylolowanego lub metoksylowanego polikaprolaktamu, rozpuszczonego w 32 g metanolu, temperaturę podnosi do 85-90°C i kondensację prowadzi do osiągnięcia tolerancji żywicy wynoszącej 80-85% względem wody. Po osiągnięciu żądanej tolerancji żywicę doalkalizowuje się do pH 9,0-9,5 i rozcieńcza wodą do stężenia 50%. Żywica taka po utwardzeniu w czasie 30 minut w temperaturze 150°C w cienkiej warstwie jest odporna na wrzącą wodę i wytrzymuje zginanie na krzywiznie o promieniu 20 mm.

Przykład IV. 2,0 mole formaliny 36%-owej zobojętnia się do pH 7,0-7,3 2n ługiem sodowym, dodaje 1 mol mocznika, ogrzewa do wrzenia i utrzymuje we wrzeniu w czasie 15 minut. Następnie dodaje 3,0 mola formaliny 36%-owej zobojętnionej 2n ługiem sodowym do pH 9,0-9,5 i 1 mol melaminy. Po rozpuszczeniu się melaminy dodaje 4 g metylolowanego lub metoksylowanego polikaprolaktamu rozpuszczonego w 32 g alkoholu posulfitowego i prowadzi reakcję syntezy w temperaturze 85-90°C do uzyskania tolerancji żywicy 110-120% względem wody. Po osiągnięciu tej tolerancji, żywicę się chłodzi i alkaliczkuje do pH 9,0-9,5. Otrzymana żywica po utwardzeniu w czasie 30 minut w temperaturze 150°C w cienkiej warstwie wytrzymuje zginanie na krzywiznie o promieniu 28 mm i jest dostatecznie odporna na wrzącą wodę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikowanych żywic melaminowo-formaldehdowych i melaminowo-amino-formaldehdowych, o zwiększonej elastyczności do produkcji wyrobów prasowanych, **znamienny tym**, że proces wytwarzania żywicy prowadzi się w środowisku alkalicznym w obecności roztworu w alkoholu alifatycznym polikaprolaktamu, zawierającego grupy metylowe i(lub) alkoksylowe, zwłaszcza metoksylowe.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się polikaprolaktam, zawierający nie mniej niż 5% wagowych grup alkoksylowych.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że polikaprolaktam dodaje się do formaliny, lub do mieszaniny reakcyjnej w dowolnej fazie reakcji przed jej zakończeniem w ilości 0,1-10% wagowych.