

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59288

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.I.1966 (P 112 396)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.II.1970

Kl.

39

b5, 9/10

MKP C 08 g

9/10

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Zygmunt Wirpsza, Charlotte Andry-
siewicz

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania modyfikowanych żywic mocznikowych
i mocznikowo-melaminowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania modyfikowanych żywic mocznikowych i mocznikowo-melaminowych o zwiększonej elastyczności.

Znane są żywice mocznikowe modyfikowane różnymi alkoholami na przykład metanolem, etanolem, butanolem, glikolem, gliceryną, cukrami. Wszystkie te modyfikacje mają na celu stabilizację żywicy lub ich uplastycznienia względnie nadanie im mieszalności z plastifikatorami. Eteryfikacja alkoholami jednowodorotlenowymi od propylowego wzwyż nadaje żywicom zdolność do jednorodnego wymieszania z plastifikatorami hydrofobowymi, natomiast estryfikacja alkoholami wielowodorotlenowymi plastyfikuje je bezpośrednio, utrzymując przy tym ich rozcieńczalność w wodzie.

Plastyfikowanie żywic mocznikowych alkoholami wielowodorotlenowymi zmniejsza jednak znacznie ich szybkość utwardzania i wodoodporność, do tego stopnia, że nawet po utwardzeniu w wysokich temperaturach są nieodporne na zimną wodę. Żywice modyfikowane alkoholami wielowodorotlenowymi, otrzymywane są zwykle przy nadmiarze formaldehydu i z tego powodu zawierają znaczną ilość niezwiązanego wolnego formaldehydu.

Stwierdzono, że żywice mocznikowe i mocznikowo-melaminowe modyfikowane alkoholami jedno- lub wielowodorotlenowymi zawierającymi grupę ketonową lub aldehydową, utwardzają się znacznie łatwiej i mają większą wodoodporność, niż

2

żywice modyfikowane alkoholami nie zawierającymi tych grup.

Sposobem według wynalazku wytwarza się żywicę na drodze kondensacji mocznika i formaliny lub mocznika, melaminy i formaliny z alkoholami jedno lub wielowodorotlenowymi zawierającymi grupę aldehydową lub ketonową przy stosunku molowym formaliny do mocznika wyjściowym 2-2,5 : 1 a końcowym 1,75—2,3 : 1 i stosunku wagowym hydroksyketonów lub hydroksyaldehydów do mocznika 0,10—10 : 1. Poniżej stosunku 0,1 : 1 wpływ modyfikatora na właściwości żywicy jest nieodczuwalny. Powyżej stosunku 10 : 1 nie otrzymuje się żywicy, kondensacja nie zachodzi. Reakcję syntezy prowadzi się dwu lub trójetapowo.

Hydroksyketon (y) lub hydroksyaldehyd (y) wprowadza się do reakcji w pierwszym etapie procesu kondensacji, a mocznik w pierwszym — przy syntezie dwuetapowej lub pierwszym i trzecim etapie przy syntezie trójetapowej. Kondensację prowadzi się w pierwszym etapie przy pH nie niższym niż 6, a w drugim etapie przy pH 3 do 6. Przy kondensacji trójetapowej w trzecim etapie wprowadza się dodatkową porcję mocznika i prowadzi w pH 6,5—9.

Ponadto po zakończeniu reakcji można przeprowadzać odwodnienie żywicy przez destylację próżniową, podczas której temperatura nie powinna przekraczać 60—70°C. Temperatura kondensacji wynosi 60—100°C, a najkorzystniej 90—100°C, w

pierwszym etapie, 60–100°C, a najkorzystniej 90–100°C, na początku, a 80–90°C przy końcu drugiego etapu i 20–100°C ewentualnie w trzecim etapie przy czym czas trzeciego etapu jest tym krótszy im wyższa temperatura.

Jako alkohole zawierające grupy ketonowe stosuje się 4-hydroksy-butanon-2 : 4-hydroksy -3-hydroksymetylo-butanon-2; 4-hydroksy 3-bis (hydroksymetylo) butanon-2; 1,5-bis (hydroksy) 4,4-bis (hydroksymetylo) pentanon-3, ich mieszaniny lub produkty reakcji między sobą, otrzymywane przez reakcję formaldehydu i acetonu w środowisku alkalicznym.

Jako alkohole zawierające grupy aldehydowe stosuje się 3-hydroksypropanal-1; 3-hydroksy -2-hydroksymetylo propanal-1; 3-hydroksy -2,2-bis (hydroksymetylo) propanal-1, ich mieszaniny lub produkty reakcji między sobą otrzymywane przez reakcję formaldehydu i acetaldehydu w środowisku alkalicznym.

W reakcji dwuetapowej otrzymuje się żywice klarowne o zawartości wolnego formaldehydu 3–6%. W reakcji trójetapowej otrzymuje się żywice o zawartości wolnego formaldehydu 0,5–1,0% mające jednak skłonność do mętnienia a przy obniżeniu końcowego stosunku molowego formaldehydu do mocznika poniżej 2,0–2,1 : 1 — nawet do wytrącania osadu. W tym ostatnim przypadku wzrasta również kruchość żywicy po utwardzeniu. Zależnie od przeznaczenia żywicy otrzymuje się w kondensacji dwu- lub trójetapowej. Opalizujące lub mętne żywice otrzymane w kondensacji trójetapowej lepiej nadają się do impregnacji drewna a klarowne — otrzymywane w kondensacji dwuetapowej — do powlekania powierzchniowego.

W obecności silnych lub średnio silnych kwasów, modyfikowane żywice utwardzają się nawet w temperaturze pokojowej, a utwardzone żywice są dostatecznie elastyczne, wodoodporne i nie pękają z upływem czasu.

Przy użyciu do modyfikacji hydroksyketonów lub hydroksyaldehydów w ilości przekraczającej dwukrotną ilość mocznika, żywice mocznikowe uzyskują ponadto cenną własność utwardzania się w środowisku alkalicznym, której to cechy nie wykazują zwykłe żywice mocznikowe. Cecha ta jest szczególnie cenna przy utwardzaniu żywic na wyrobach metalowych, gdyż pozwala uniknąć korodującego działania kwaśnych katalizatorów.

Żywice mocznikowe według wynalazku mogą być oczywiście modyfikowane różnymi innymi związkami aminowymi reagującymi z formaldehydem: np. melaminą, lub jej żywicami. Modyfikacja może być przeprowadzona przez współkondensację monomerów z formaldehydem, przez dodatek gotowej żywicy modyfikującej do środowiska reakcji żywicy mocznikowej, albo wreszcie przez wymieszanie gotowych żywic.

Przykład I. 2,3 mola formaliny 37%-owej zobojętnia się po pH około 7 za pomocą ługu sodowego, rozpuszcza się mieszając 1 mol mocznika i ogrzewa do wrzenia. Przy wrzeniu do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się 37g mieszaniny 4-hydroksy-3-hydroksymetylo-butanonu-2 i 4-hydroksy-3,3-bis (hydroksymetylo)-butanonu-2 i całość utrzy-

muje przy wrzeniu przez 15 minut (I etap reakcji). Następnie mieszaninę zakwasza się 1 n kwasem solnym do pH 4,5–4,7 i prowadzi nadal reakcję w temperaturze wrzenia aż do osiągnięcia tolerancji dwukrotnej względem 30%-owego roztworu octanu sodu (II etap reakcji).

Po osiągnięciu wymaganej tolerancji żywicę natychmiast alkalizuje się roztworem ługu sodowego do pH 7,0–7,5, wprowadza się 6 g mocznika i utrzymuje roztwór przy wrzeniu przez 5 minut (III etap reakcji) po czym oddestylowuje pod próżnią nadmiar wody do uzyskania stężenia żywicy 60%. Błona takiej plastyfikowanej żywicy utwardzona wobec 2% 28%-owego H_3PO_4 jako katalizatora przez 30 minut w 70° wytrzymuje zgięcie na przecie o średnicy 20–30 mm i jest odporną w ciągu 24 godzin na działanie wody w temperaturze pokojowej, podczas gdy błony z żywic nieplastyfikowanych nie wytrzymują zgięcia na przecie o średnicy nawet 100 mm, zaś plastyfikowane, równą ilością na przykład gliceryny — są nieodporne na wodę.

Przykład II. 2,4 mola formaliny 37%-owej zobojętnia się do pH około 7 za pomocą ługu sodowego, rozpuszcza w niej mieszając 1 mol mocznika i ogrzewa do wrzenia. Do wrzącej mieszaniny reakcyjnej wprowadza się 70 g mieszaniny 4-hydroksy-3-hydroksymetylobutanonu-2 i 4 hydroksy-3,3-bis (hydroksymetylo)butanonu-2.

Mieszaninę utrzymuje się przy wrzeniu przez 15 minut a następnie zakwasza 1 n kwasem solnym do pH 4,5 i kontynuuje reakcję w temperaturze wrzenia, aż do osiągnięcia tolerancji żywicy 200 procentowej względem 30%-owego roztworu octanu sodu. Po osiągnięciu wymaganej tolerancji żywicy alkalizuje się roztworem ługu sodowego do pH 7,0–7,5, oddestylowuje nadmiar wody pod próżnią w temperaturze nie przekraczającej 60°C, dodaje się 12 g mocznika i pozostawia do dalszej reakcji w temperaturze pokojowej. Błona żywicy po utwardzeniu wytrzymuje zgięcie na przecie o średnicy 12–20 mm.

Przykład III. 3,3 mola formaliny 37%-owej zobojętnia się do pH około 7 za pomocą ługu sodowego, w niej rozpuszcza mieszając 1 mol mocznika, ogrzewa do 80°C, dodaje 12,6 g melaminy, po rozpuszczeniu melaminy ogrzewa do wrzenia i do wrzącej mieszaniny reakcyjnej wprowadza się 176 g mieszaniny 4-hydroksy-butanonu-2 i 4-hydroksy-3-hydroksy-metylo-butanonu-2. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze wrzenia przez 15 minut zakwasza 1 n kwasem solnym do pH około 4–4,5. Kondensację prowadzi się do uzyskania pierwszej tolerancji wodnej, alkalizuje mieszaninę reakcyjną roztworem NaOH do pH 7,2–7,5, chłodzi i odstawia. Żywica daje się utwardzać przy pomocy katalizatorów zasadowych.

Przykład IV. 2,3 mola formaliny 37%-owej zobojętnia się do pH 7 za pomocą ługu sodowego, rozpuszcza mieszając 1 mol mocznika i ogrzewa do wrzenia. Po osiągnięciu temperatury 80°C do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się 15 g mieszaniny metyloacetaldehydów otrzymanej przez reakcję 2 moli formaliny z 1 molem acetaldehydu w środowisku zasadowym od ługu sodowego i od-

destylowanie części lotnych w temperaturze 60—70°C po próżni 85%.

Mieszanie reakcyjną utrzymuje się przy wrzeniu przez 15 minut po czym zakwasza 1 n kwasem solnym do pH 4,5 i prowadzi reakcję w temperaturze wrzenia. Po osiągnięciu pierwszej tolerancji temperaturę obniża się do 80—90°C i prowadzi reakcję aż do uzyskania tolerancji dwukrotnej względem 30%-owego roztworu octanu sodu. Po uzyskaniu wymaganej tolerancji żywicę natychmiast zobojętnia się roztworem ługu sodowego do pH 7—7,5 po czym oddestylowuje pod próżnią w temperaturze nie przekraczającej 65°C nadmiar wody do uzyskania stężenia około 60%.

Żywica utwardza się w środowisku kwaśnym a po utwardzeniu ma elastyczność zwiększoną w stosunku do żywicy niemodyfikowanej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikowanych żywic mocznikowych i mocznikowo-melaminowych na drodze kondensacji dwu lub trójetapowej, **znamienny tym**, że proces kondensacji prowadzi się w obecności alkoholi jedno- lub wielowodorotleno-

wych zawierających grupę ketonową lub aldehydową użytych w stosunku wagowym do mocznika 0,1—10,0 : 1, w pierwszym etapie przy pH nie niższym niż 6 w temperaturze 60—100°; a najkorzystniej 80°—97°C; w drugim etapie przy pH 3—6 w temperaturze 60—100°C, najkorzystniej 80°—95°C, a ewentualny trzeci etap w zakresie pH 6,5—9,0, w temperaturze 20°—100°C, przy czym hydroksyketon (y) lub hydroksyaldehyd (y) wprowadza się w pierwszym etapie reakcji a mocznik w pierwszym lub pierwszym i trzecim etapie reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohole zawierające grupy ketonowe stosuje się 4-hydroksy-butanon-2, 4-hydroksy-3-hydroksymetylobutanon-2, 4-hydroksy -3-bis(hydroksymetylo)butanon- 2 i 1,5 bis(hydroksy(4,4-bis (hydroksymetylo) pentanon-3, ich mieszaniny, lub produkty reakcji między sobą.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohole zawierające grupy aldehydowe stosuje się 3-hydroksypropanal- 1 : 3-hydroksy-2-hydroksymetylopropanal-1; 3-hydroksy-2,2-bis (hydroksymetylo)-propanal-1, ich mieszaniny lub produkty reakcji między sobą.