

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66152

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁵,9/32

Zgłoszono: 20.IV.1967 (P 120 122)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08g 9/32

Opublikowano: 31.VII.1972

CZYTELNIA

UKD
Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Maria Piwińska, Zygmunt Wirpsza, Jerzy Rejdych

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania modyfikowanych żywic aminowo-formaldehadowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania modyfikowanych żywic aminowo-formaldehadowych przeznaczonych zwłaszcza do formowania pod obniżonym ciśnieniem, przez wprowadzenie modyfikatora do gotowej żywicy, lub w dowolnym stadium jej otrzymywania. Modyfikowane żywice używa się do wyrobu tłoczyw i laminatów.

Tłoczywa prasuje się zwykle pod ciśnieniami rzędu 300—350 kG/cm² a laminaty pod ciśnieniem 40—100 kG/cm². Ciśnienia takie są konieczne po to, aby stopiona w podwyższonej temperaturze żywica płynęła, wypełniając formę w wypadku tłoczywa, lub tworząc gładką zamkniętą powierzchnię w wypadku laminatów.

Zwiększenie płynności żywicy umożliwia prasowanie tłoczyw i laminatów pod niższym ciśnieniem niż nominalne. W wypadku tłoczyw oznacza to możliwość prasowania na tej samej prasie większych i głębszych przedmiotów, mniejsze ścieranie formy, ewentualnie możliwość prasowania wtryskowego lub przetłocznego. W wypadku laminowanych płyt wiórowych przy obniżeniu ciśnienia laminowania unika się zbytniego zwiększania ciężaru właściwego płyt, polepsza ich własności izolacyjne, zmniejsza zużycie drewna.

Stosowane dotychczas metody zwiększania płynności żywic aminowych mają swoje wady, gdyż stosowane modyfikatory albo są hydrofilowe (np. gliceryna, glikole, uretan etylowy) i na skutek tego pogarszają wodoodporność utwardzonej

2

żywicy, albo są zbyt hydrofobowe (np. parafina, ftalan dwubutylo itp.) i mieszają się z żywicą tylko w ograniczonych ilościach, wypacając się podczas prasowania.

5 Celem wynalazku jest otrzymywanie żywicy o zwiększonej płynności, nie posiadającej wyżej wymienionych wad. Sposób według wynalazku polega na wprowadzeniu modyfikatora — żywicy amidowo-uretanowo-formaldehadowej, lub amidowo-uretanowo-amoniakowo-formaldehadowej w ilości 0,1—10% do żywicy aminowo-formaldehadowych. Modyfikator wprowadza się do gotowej żywicy, lub w dowolnym stadium jej otrzymywania. Modyfikator otrzymuje się na drodze kondensacji formaliny z amidami kwasów karboksylowych i estrami kwasu karbaminowego oraz ewentualnie z amoniakiem. Żywica amidowo-uretanowo-formaldehadowa zawiera na końcach łańcucha grupy — NH₂ lub — NH-CH₂OH poprzez które może wbu-
10 dować się w cząsteczkę żywicy aminowo-formaldehadowej. Jeśli modyfikator jest otrzymywany w obecności amoniaku to zawiera w łańcuchu grupy — CH₂-NH-CH₂ — które mogą również reagować z żywicą. Zależnie od stosunków molowych reagentów uzyskuje się tu dowolną hydrofobowość modyfikatora i dowolną mieszalność z modyfikowanymi żywicami aminowymi, przy stosunkach optymalnych własności te mogą osiągać wartości optymalne. Obecność w modyfikatorze rodników hydrofobowych np. butylowych z karbaminianu

butylowego równoważy obecność rodników hydrofilowych np. acetylowych z acetamidu, lub iminowych z NH_3 .

W przypadku modyfikacji żywicy melaminowej, modyfikator zalkalizowany do pH 8—11 dodaje się w trakcie otrzymywania żywicy melaminowej, po rozpuszczeniu melaminy w formalinie, a przed osiągnięciem tolerancji wodnej żywicy (tzn. gdy próbka żywicy melaminowej jest nieskończenie rozpuszczalna w wodzie), po czym prowadzi się reakcję kondensacji w temperaturze 80—100°C, aż do uzyskania tolerancji wodnej żywicy w granicach 40—200% korzystnie 80—120%. Modyfikator wprowadza się do żywicy w postaci roztworu w alkoholu alifatycznym korzystnie metanolu lub etanolu.

Modyfikowane takim plastyfikatorem żywice aminowe uzyskują znaczny wzrost płynności bez istotnego pogorszenia wodoodporności po utwardzeniu. Jeśli wymagana jest zwiększona szybkość utwardzania plastyfikowanych żywic, to można wprowadzić do nich odpowiednie katalizatory kwasowe, najlepiej utajone (nieczynne w temperaturze pokojowej), które przyspieszają utwardzanie żywicy w temperaturach podwyższonych, korzystnie zawierające ugrupowania chlorowco-hydrynowe.

Przykład I. Do reaktora z chłodnicą zwrotną, mieszadłem i termometrem wprowadza się 240 g 30%-owej formaliny (2,4 mola) alkalizuje się 2n NaOH do pH 8,9—9,1 i dodaje 126 g (1 mol) melaminy. Mieszaninę ogrzewa do temperatury 80—82°C i po rozpuszczeniu się melaminy dodaje 10,55 g 60%-owego roztworu alkoholowego żywicy amidowo-uretanowo-amoniakowo-formaldehydowej (produkt kondensacji połączony z destylacją w temperaturze do 120°C 3,25 g karbaminianu butylowego, 1,63 g acetamidu, 1,88 g 25%-owego amoniaku, 7,0 g 37%-owej formaliny i rozcieńczony 4,15 g etanolu), żobojętnionej 2n NaOH do pH 9. Mieszaninę ogrzewa do wrzenia 30 minut, następnie obniża temperaturę do 85°C i dokondensowuje do tolerancji wodnej 100%, po czym mieszaninę się chłodzi do temperatury pokojowej.

Przykład II. Postępowanie analogiczne jak w przykładzie I z tym, że zamiast 10,55 g 60%-owego roztworu alkoholowego żywicy amidowo-uretanowo-amoniakowo-formaldehydowej, dodaje się 15,75 g 80%-owego roztworu alkoholowego żywicy amidowo-uretanowo-formaldehydowej, otrzymanej przez kondensację połączoną z destylacją w temperaturze do 110°C 7,0 g karbaminianu butylowego, 3,5 g acetamidu, 15,0 g 37%-owej formaliny i rozcieńczonego 3,2 g etanolu.

Przykład III. Postępowanie analogiczne jak w przykładzie I lub II z tym, że do kondensacji używa się formalinę o stężeniu około 36%-owym.

Przykład IV. Jak w przykładzie I, II lub III z tym, że stosunek molowy melaminy do formaliny wynosi 1 : 2,75.

Przykład V. Jak w przykładzie I, II lub III, z tym, że stosunek molowy melaminy do formaliny wynosi 1 : 3,0.

Przykład VI. Jak w przykładzie I, II lub III z tym, że stosunek molowy melaminy do formaliny wynosi 1 : 2,2.

Przykład VII. Do reaktora z chłodnicą zwrotną, mieszadłem i termometrem wlewa się 240 g 30%-owej formaliny (2,4 mola) alkalizuje 2n NaOH do pH 8,9—9,1 ogrzewa do 60°C i dodaje 126 g (1 mol) melaminy. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 85°C kondensuje w pH 8,9—9,5 do tolerancji wodnej 120%. Następnie mieszaninę się chłodzi i dodaje 3% wagowo 60%-owego roztworu alkoholowego żywicy amidowo-uretanowo-amoniakowo-formaldehydowej, otrzymanej jak w przykładzie I. Po wymieszaniu pH mieszaniny doprowadza się za pomocą 2n NaOH do pH 9,0—9,5.

Przykład VIII. Jak w przykładzie VII z tym, że do gotowej żywicy melaminowo-formaldehydowej dodaje się 5% wagowo 80%-owego roztworu alkoholowego żywicy amidowo-uretanowo-formaldehydowej otrzymanej jak w przykładzie II.

Przykład IX. Do otrzymanej żywicy jak w przykładzie I—VIII dodaje się 0,4—0,8% katalizatora α -bromohydroksypropanu.

Przykład X. Do żywicy otrzymanej jak w przykładzie I—VIII dodaje się wagowo 0,4—0,8% katalizatora dwuchlorohydryny gliceryny.

Przykład XI. 162 g (2,0 mole) formaliny 37%-owej zobojętnia się do pH 7 2n NaOH, dodaje 60 g (1 mol) mocznika, rozpuszcza mieszając, ogrzewa do wrzenia po czym wprowadza 6 g żywicy amidowo-uretanowo-formaldehydowej, otrzymanej jak w przykładzie II, rozpuszcza i homogenizuje. Następnie zakwasza się mieszaninę reakcyjną do pH 4,7 i prowadzi kondensację do uzyskania tolerancji wodnej 200% po czym zobojętnia 2n NaOH otrzymaną żywicę do pH 7, rozpuszcza 15 g (0,25 mola) mocznika i chłodzi do 20°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania modyfikowanych żywic aminowo-formaldehydowych przeznaczonych zwłaszcza do formowania pod obniżonym ciśnieniem, przez wprowadzenie modyfikatora do gotowej żywicy lub w dowolnym stadium jej otrzymywania, **znamienny tym**, że jako modyfikator stosuje się żywice amidowo-uretanowo-formaldehydowe lub amidowo-uretanowo-amoniakowo-formaldehydowe w ilości 0,1—10%.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że modyfikator zalkalizowany do pH 8—11 dodaje się w trakcie otrzymywania żywicy melaminowej, po rozpuszczeniu melaminy w formalinie, a przed osiągnięciem tolerancji wodnej żywicy, po czym prowadzi się reakcję kondensacji w temperaturze 80—100°C aż do uzyskania tolerancji wodnej w granicach 40—200% korzystnie 80—120%.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że modyfikator do żywicy wprowadza się w postaci roztworu w alkoholu alifatycznym a zwłaszcza metanolu lub etanolu.