



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57646

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.III.1967 (P 119 722)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.VII.1969

Kl. 39 ^{65.9/20} ~~45~~

MKP C 08 g, 9/20

UKD

Twórca wynalazku: inż. Jerzy Rejdych

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania żywic amidowo-uretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic amidowo-uretanowych.

Dotychczas kondensowano estry kwasu karbaminowego z formaliną w środowisku kwaśnym oraz amidy z formaliną w środowisku alkalicznym lub kwaśnym. W pierwszym przypadku otrzymywano hydrofobowe żywice o półpłynnej konsystencji lub cykliczne trimery, w drugim przypadku otrzymywano żywice dobrze rozpuszczalne w wodzie. Kondensowano również mieszaniny amidów i mocznika z formaliną otrzymując żywice stosowane jako spoiwa do lakierów.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania żywic amidowo-uretanowych o różnorodnych właściwościach fizycznych zależnie od rodzaju składników azotowych kondensowanych z formaliną, stosunku ich ilości oraz końcowej temperatury destylacji. Właściwości tych żywic można regulować od silnie hydrofobowych do nieograniczenie rozpuszczalnych w wodzie, a lepkość od 10^3 cP do 10^7 cP (w 20°C). Wzrost zawartości amidu, a szczególnie amoniaku powoduje zwiększenie hydrofilowości żywicy. Podwyższenie maksymalnej temperatury destylacji lub dodatek amidu o długim łańcuchu powoduje znaczne zwiększenie lepkości produktu.

Żywice amidowo-uretanowe według wynalazku otrzymuje się przez ogrzewanie formaliny ze składnikami zawierającymi pierwszorzędowy azot w

2

temperaturach od 60°C do 105°C . Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się od 0,1 godziny do 8 godzin, przy czym dłuższe czasy ogrzewania stosuje się przy niższych temperaturach. Molowy stosunek formaldehydu do sumy składników zawierających azot zawiera się w granicach od 0,5 do 3. Stosunek 0,5 odpowiada mieszaninie niskocząsteczkowych połączeń typu metylenodwupodstawionych, natomiast przy stosunku dochodzącym do 3 tworzą się rozgałęzione cząsteczki z grupami dwumetylenoeterowymi.

Jako składniki zawierające azot stosuje się amidy typu RCONH_2 , gdzie R może być wodorem lub dowolnym rodnikiem alifatycznym, estry kwasu karbaminowego typu $\text{H}_2\text{NCOOR}'$, gdzie R' może być dowolnym rodnikiem alifatycznym oraz ewentualnie amoniak. Ilość amoniaku nie powinna przekraczać 60% molowych sumy składników zawierających azot, gdyż powyżej tej wartości amoniak reaguje z formaldehydem tworząc urotropinę, która wytrąca się z żywicy.

Po zakończeniu kondensacji z otrzymanej żywicy oddestylowuje się wodę pod zmniejszonym ciśnieniem. Maksymalna temperatura żywicy w czasie destylacji powinna znajdować się w granicach od 60°C do 200°C , gdyż poniżej 60°C oddestylowywanie wody często staje się mało efektywne, a powyżej 200°C następuje już wyraźny rozkład żywicy. Na zakończenie żywicę w razie potrzeby filtruje się.

Cząsteczka otrzymanej żywicy jest liniowym polimerem mającym łańcuch typu $(-\text{CH}_2-\text{N}-)_n$,

gdzie wolna wartościowość przy azocie wysyciona jest wodorem, grupą acylową lub alkoksycarbonylową. Natomiast przy stosowaniu większych ilości formaliny możliwe jest tworzenie się w łańcuchu ugrupowań typu $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{N}-$.

Żywice amidowo-uretanowe wytworzone sposobem według wynalazku mogą być stosowane jako nielotne i niewypacające się plastyfikatory do tworzyw organicznych, a w szczególności aminowych (mocznikowych i melaminowych), gdyż posiadając drugorzędowy azot w cząsteczce ulegają w kondensowaniu do plastyfikowanej żywicy powodując zwiększenie jej stabilności.

Przykład I. 117 części wagowych karbaminianu butylowego, 59 części wagowych acetamidu i 163 części wagowe 37%-owej formaliny ogrzewa się we wrzeniu w temperaturze 103°C pod chłodnicą zwrotną przez 1 godzinę. Następnie zmienia się chłodnicę zwrotną na destylacyjną i oddestylowuje wodę pod ciśnieniem 50 mm Hg przy końcowej temperaturze destylacji 130°C. Otrzymaną żywicę filtruje się. Otrzymuje się 195 części wagowych jasnożółtej żywicy częściowo rozpuszczalnej w wodzie.

Własności fizyczne żywicy:

Współczynnik załamania

światła w 20°C 1,4650

Lepkość w 20°C 970 cP

Gęstość w 20°C 1,133 g/cm³

Tolerancja

wodna w 20°C 2,8 ml H₂O/5 g żywicy

Przykład II. 117 części wagowych karbaminianu butylowego, 59 części wagowych acetamidu, 68 części wagowych 25%-owego amoniaku i 244 części wagowe 37%-owej formaliny ogrzewa się we wrzeniu w temperaturze 103°C pod chłodnicą zwrotną przez 4 godziny. Następnie zmienia się chłodnicę zwrotną na destylacyjną i oddestylowuje wodę pod ciśnieniem 50 mm Hg do osiągnięcia przez żywicę temperatury 110°C.

Otrzymuje się 220 części wagowych jasnożółtej żywicy częściowo rozpuszczalnej w wodzie.

Własności fizyczne żywicy:

Współczynnik załamania

światła w 20°C 1,4876

Lepkość w 20°C 3,52 · 10⁴ cP

Lepkość w 80°C 1,04 · 10² cP

Gęstość w 20°C 1,149 g/cm³

Tolerancja wodna

w 20°C 2,5 ml H₂O/5 g żywicy

Przykład III. 23,4 części wagowych karbaminianu butylowego, 59,0 części wagowych acetamidu, 54,4 części wagowych 25%-owego amoniaku i 163,0 części wagowych 37%-owej formaliny ogrzewa się we wrznięciu w temperaturze 103°C przez 4 godziny. Następnie oddestylowuje się wodę pod ciśnieniem 50 mm Hg do osiągnięcia przez żywicę temperatury 110°C. Otrzymuje się 110 części wagowych jasnożółtej żywicy rozpuszczalnej nieograniczenie w wodzie.

Własności fizyczne żywicy:

Współczynnik załamania światła w 20°C 1,5067

Lepkość w 20°C 10⁶ cP

Gęstość w 20°C 1,214 g/cm³

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic amidowo-uretanowych, **znamienny tym**, że kondensuje się formalinę z amidami kwasów karboksylowych i estrami kwasu karbaminowego oraz ewentualnie z amoniakiem.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek molowy formaldehydu do sumy składników zawierających azot wynosi od 0,5 do 3, a ilość amoniaku nie przekracza 60% molowych sumy składników zawierających azot.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną ogrzewa się od 0,1 godziny do 8 godzin w temperaturze od 60°C do 105°C, a następnie oddestylowuje się wodę pod ciśnieniem od 10 mm Hg do 760 mm tak, aby maksymalna temperatura żywicy w czasie destylacji wynosiła od 60°C do 200°C.