



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 82809

(13) C2

(51) МПК (2006)

C08G 12/00

C08L 61/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОПТИЧНО ПРОЗОРОГО МЕЛАМІНО-ФОРМАЛЬДЕГІДНОГО ОЛІГОМЕРУ

1

2

(21) а200707834

(22) 11.07.2007

(24) 12.05.2008

(46) 12.05.2008, Бюл.№ 9, 2008 р.

(72) АВРАМЕНКО В'ЯЧЕСЛАВ ЛЕОНІДОВИЧ, UA,
ЛЄБЄДЄВ ВОЛОДИМИР ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA,
СЕНЧИШИН ВІТАЛІЙ ГЕОРГІЙОВИЧ, UA, ТИЦЬКА
ВАЛЕНТИНА ДМИТРІВНА, UA(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", UA

(56) JP 4068012, 03.03.1992

JP 56070017, 11.06.1981

GB 1 343 188, 09.01.1974

US 4 093 579, 06.06.1978

US 4 046 937, 03.09.1977

DE 19915002 A1, 05.10.2000

US 2 358 276, 12.09.1944

US 5 086 085, 04.02.1992

(57) Спосіб одержання оптично прозорого меламіно-формальдегідного олігомеру, який включає поліконденсацію меламіну і формальдегіду, відгін води, структурування олігомеру, який **відрізняється** тим, що поліконденсацію меламіну і формальдегіду ведуть у присутності поліолу в одну стадію при 80-100°C протягом 45 хвилин, а відгін води здійснюють при 110°C протягом 60 хвилин з наступним структуруванням одержаного олігомеру при 110-120°C протягом 6 годин.

Винахід відноситься до технології пластичних мас і може бути використаний для отримання виробів з високими оптичними властивостями, заливочних і просочувальних композицій, клеїв та ін. для застосування в різних галузях промисловості.

Відомі способи отримання прозорих меламіноформальдегідних олігомерів шляхом:

1. Змішування меламіну, формальдегіду і метанолу та проведення реакції між ними при рН 4.0-6.0 та температурі 40-80°C протягом 1-2 годин;

- видалення метанолу, води і формальдегіду, що не прореагували, під зниженим тиском і температурі не вище 110°C до вмісту сухого залишку в олігомері не менше 80%;

- додавання метанолу і проведення реакції при температурі 25-50°C протягом 1-2 годин;

- додавання гідроксида натрію до встановлення заданого рН;

- видалення метанолу, води, формальдегіду, що не прореагував, до вмісту сухого залишку в олігомері не менше 90%;

- додавання інших спиртів до олігомеру і транс-етерифікації на протязі 3 годин;

- фільтрування олігомеру від солей натрію;

- структурування отриманого меламіноформальдегідного олігомеру при 130-150°C на протязі 3 годин [1].

Цей спосіб дозволяє отримати прозорий меламіноформальдегідний олігомер, але йому притаманні такі недоліки:

- низькі оптичні властивості меламіноформальдегідного олігомеру.

- складність і досить висока тривалість процесу отримання, який включає в себе 8 основних стадій та час до 7 годин;

- значне виділення формальдегіду зі структурованого олігомеру;

2. Проведенням реакції між меламіном та гліциділовим ефіром етиленгліколя на протязі 3 годин при 100°C шляхом [2]:

- додавання формальдегіду та проведення реакції на протязі 1 години при 70-90°C;

- змішування отриманого меламіноформальдегідного олігомеру з целюфаном;

- додавання консерванта і антиадгезива;

- структурування меламіноформальдегідного олігомеру пресуванням при 150°C під тиском 10МПа.

Даний винахід дозволяє отримати прозорий меламіноформальдегідний олігомер, але він має такі недоліки:

- низькі оптичні властивості;

- необхідність застосування додаткових компонентів (консервантів та антиадгезивів);

(13) C2

(11) 82809

(19) UA

- обмеження в геометричних розмірах виробів, які можуть бути отриманні;

Відомий також спосіб отримання прозорого мелаїноформальдегідного олігомеру, який є найближчим аналогом заявляемого за суттю [3]:

Спосіб - прототип включає:

- змішування та проведення реакції мелаїну з формальдегідом та 5-8 членним аліфатичним поліолом з не менш ніж однією первинною гідроксильною групою при рН 1.0-3.0 та і 80-100°C на протязі 1-2 годин;

- доведення рН реакційної маси до 7.5-10.0;

- додавання формальдегіду та порційне мелаїну до відповідного молярного співвідношення;

- проведення реакції при 80-100°C на протязі 1 години;

- відгін води з отриманого мелаїноформальдегідного олігомеру до вмісту сухого залишку 95-97% під зниженим тиском і температурі 110°C;

- структурування отриманого олігомеру пресуванням під тиском 20МПа при 150°C;

Відомий спосіб дозволяє отримати прозорий мелаїноформальдегідний олігомер, але йому притаманні такі недоліки:

- недостатня оптична прозорість;

- складний процес отримання (тривалий час поліконденсації (до 3 годин) та необхідність використання підвищених температур і спеціального обладнання (прес-машини, вакуум-сушарні));

Задачею даного винаходу є підвищення оптичної прозорості мелаїноформальдегідного олігомеру та спрощення процесу його отримання.

Поставлена задача досягається тим, що в способі, який включає поліконденсацію мелаїну і формальдегіду, відгін води, структурування олігомеру, поліконденсацію мелаїну і формальдегіду ведуть у присутності поліолів в одну стадію при 80-100°C на протязі 45 хвилин, а відгін води здійснюють при 110°C на протязі 60 хвилин з наступним

структуруванням отриманого олігомеру при 110-120°C на протязі 6 годин.

Принциповими відмінностями заявляемого способу від відомого є проведення поліконденсації мелаїну і формальдегіду в одну стадію і здійснення відгону води при звичайних умовах. Вказані відмінності забезпечують перебіг процесу отримання мелаїноформальдегідного олігомеру в «м'яких умовах», що виключає протікання деструктивних і окислювальних процесів при поліконденсації і забезпечує тим самим високу оптичну прозорість мелаїноформальдегідного олігомеру.

З іншого боку, щадний режим наступного структурування отриманого олігомеру виключає виникнення в ньому залишкових напруг, що також в значній мірі сприяє досягненню високої оптичної прозорості виробів, бо відомо, що наявність залишкових напруг у виробках, різко знижує їх оптичну прозорість за рахунок структурної неоднорідності, яка виникає при структуруванні олігомеру.

Мелаїноформальдегідний олігомер отримують таким чином:

В круглодонну трьохгорлу колбу, яка має мішалку, зворотний холодильник, термометр, завантажують формалін і додають при перемішуванні 10% розчин NaOH до рН 7-8, а потім завантажують мелаїн та поліол. Суміш кип'ятять на протязі 40-60 хвилин. Потім з реакційної суміші відгоняють воду до вмісту вологи 2-4% масових. Отриману зневоднену мелаїноформальдегідну смолу заливають у форми і структурують при:

- 110°C - на протязі однієї години;

- 115-120°C - на протязі 4-х годин;

- 110°C - на протязі однієї години.

При цьому швидкість нагріву та охолодження форми становить 2-3°C на хвилину.

Реалізація способу ілюструється наступними прикладами (табл. 1):

Таблиця 1

Номер приклади	Технологічний режим		
	Температура конденсації, °C / час конденсації, хвилин	Температура відгону води, °C / час відгону води, хвилин	Температура структурування, °C / час структурування, годин
1	100/45	110/60	110-120/6
2	90/45	110/60	110-120/6
3	80/45	110/60	110/6
4	110/40	130/40	130/2,5
5	70/60	90/120	100/12

Отримані таким чином зразки мелаїноформальдегідного олігомеру випробувались за показниками, наведеними в табл. 2. Оптичну прозорість визначали по об'ємній довжині затухання світла (BAL) лазерною спектрометрією за допомогою He-Сd лазера з довжиною хвилі 441нм, величину внутрішніх напруг визначали тензометричним методом з використанням мосту постійного струму та тензорезисторів ПКП-15-200. Основні фізико-

механічні показники визначали за наступними ГОСТами: руйнівну напругу при вигині (σ_B) - ГОСТ 9550; ударну в'язкість (α) - ГОСТ 4647. Одночасно за цими ж показниками випробували зразки мелаїноформальдегідного олігомеру, які отримані по способу-прототипу.

Дані випробувань зведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Показники властивостей	Спосіб-прототип	Заявляємий спосіб за прикладами				
		1	2	3	4	5
Об'ємна довжина затухання світла VAL, см	8	12	10	10	3	2
Рівень залишкових напруг, МПа	180	70	90	100	450	550
a , кДж/м ²	30	70-80	70-75	65-70	25-30	21-22
σ_b , МПа	4,0	11,0	9,7	9,4	3,64	2,23

З табл. 2 видно, що зразки структурованого меламіноформальдегідного олігомеру, отримані по заявляемому способу перевищують за цільовими властивостями зразки, отримані по способу прототипу:

Оптична прозорість: на 2-4см;

Спрощується процес отримання олігомеру за рахунок скорочення часу поліконденсації та проведення відгону води при звичайних умовах.

Крім того, підвищуються такі важливі характеристики:

Ударна в'язкість: на 40-45кДж/м² ;

Руйнівна напруга при вигині: на 5,7-7МПа.

Рівень залишкових напруг у зразках, отриманих по заявляемому способу нижче ніж у отриманих по способу-прототипу на 80-110МПа.

Виходити за межі заявляємих режимів (приклад 4, 5) недоцільно, тому що цільові показники оптичної прозорості зменшуються.

Техніко-економічними перевагами запропонованого способу в порівнянні з відомими, є:

- підвищення оптичної прозорості меламіноформальдегідного олігомеру.

- спрощення процесу отримання меламіноформальдегідного олігомеру за рахунок зменшення часу поліконденсації та проведення відгону води при нормальних умовах;

- нема необхідності в використанні складного обладнання при структуруванні полімеру.

Заявляємий спосіб пройшов апробацію при виготовленні пластмасових скінтіляторів - виробів де потрібна висока оптична прозорість.

Джерела інформації:

1. Патент KR20020043072 по кл. C08G12/32;C08G12/00, 2002р.

2. Патент JP4068053 по кл. C08L1/08; C08L1/00, 1992р.

3. Патент JP4068012 по кл. C08G12/32; C08G12/00, 1992р.