



УКРАЇНА

(19) UA (11) 93334 (13) C2

(51) МПК  
C08G 12/32 (2011.01)  
C08L 61/28 (2011.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОПТИЧНО ПРОЗОРОГО МЕЛАМІНО-ФОРМАЛЬДЕГІДНОГО ПОЛІМЕРУ

1

2

(21) a201005985

(22) 18.05.2010

(24) 25.01.2011

(46) 25.01.2011, Бюл.№ 2, 2011 р.

(72) ЛЕБЕДЕВ ВОЛОДИМИР ВОЛОДИМИРОВИЧ,  
АВРАМЕНКО ВЯЧЕСЛАВ ЛЕОНІДОВИЧ, МІШУ-  
РОВ ДМИТРО ОЛЕКСІЙОВИЧ, ТИЦЬКА ВАЛЕН-  
ТИНА ДМИТРІВНА

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) UA, 82809, C2, 12.05.2008

JP 4068012, 03.03.1992

SU, 306144, A, 11.06.1971

UA, 67299, C2, 15.06.2004

GB 1 343 188, 09.01.1974

US 4 430 494, 07.02.1984

(57) Спосіб одержання оптично прозорого меламіно-формальдегідного полімеру, який включає поліконденсацію меламіну і формальдегіду в присутності поліолів, відгін води, структурування олігомеру, який **відрізняється** тим, що відгін води ведуть при 160-170 °С до вмісту сухого залишку 88-90 % мас. з наступним додаванням до зневодненого меламіно-формальдегідного олігомеру 5-7 % мас. диметилсульфоксиду.

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 меламіно-формальдегідних полімерів шляхом:

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

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

- додавання метанолу і проведення реакції при температурі 25-50 °С впродовж 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 впродовж 3 годин;

- фільтрування олігомеру від солей натрію;

- структурування отриманого меламіно-формальдегідного олігомеру при 130-150 °С впродовж 3 годин [1].

Цей спосіб дозволяє отримати прозорий меламіно-формальдегідний олігомер, але йому притаманні такі недоліки:

- низькі оптичні властивості меламіно-формальдегідного полімеру.

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

- значне виділення формальдегіду зі структурованого полімеру;

2. - шляхом змішування та проведення реакції меламіну з формальдегідом та 5-8 членним аліфатичним поліолом з не менш ніж однією первинною гідроксильною групою при рН 1.0-3.0 та при 80-100 °С впродовж 1-2 годин;

- доведення рН реакційної маси до 7.5-10.0;

- додавання формальдегіду та порційно меламіну до відповідного молярного співвідношення;

- проведення реакції при 80-100 °С впродовж 1 години;

- відгину води з отриманого меламіно-формальдегідного олігомеру до вмісту сухого залишку 95-97 % під зниженим тиском та температурі 110 °С;

- структурування отриманого олігомеру пресуванням під тиском 20 МПа та температурі 150 °С [2].

Даний винахід дозволяє отримати меламіно-формальдегідний полімер з покращеними оптичними властивостями, але йому притаманні такі недоліки:

- недостатня оптична прозорість;

(13) C2

(11) 93334

(19) UA

- складний процес отримання (тривалий час поліконденсації (до 3 годин) та необхідність використання підвищених температур та спеціального обладнання (пресу, вакуум-сушарки));

Відомий також спосіб отримання оптично прозорого меламіно-формальдегідного полімеру, який є найближчим до заявляемого за суттю [3]:

Спосіб - прототип включає:

- змішування та проведення реакції меламіну з формальдегідом та поліолом при рН 7-8 та при 80-100 °С впродовж 40-60 хвилин;

- відгін води з отриманого меламіно-формальдегідного олігомеру до вмісту сухого залишку 96-98 % при температурі 110 °С; .

- структурування отриманого олігомеру при 110-120 °С впродовж 6 годин.

Відомий спосіб дозволяє отримати оптично прозорий меламіно-формальдегідний полімер з покращеними оптичними властивостями, але йому притаманні такі недоліки:

- низька оптична прозорість;

- низькі міцнісні властивості.

Задачею даного винаходу є підвищення оптичної прозорості та міцнісних властивостей меламіно-формальдегідного полімеру.

Поставлена задача досягається тим, що в способі, який включає поліконденсацію меламіну і формальдегіду в присутності поліолів, відгін води, структурування олігомеру, відгін води здійснюють при 160-170 °С до вмісту сухого залишку 88-90 % мас. з наступним додаванням до зневодненого меламіно-формальдегідного олігомеру 5-7 % мас. диметилсульфоксиду.

Принциповими відмінами заявляемого способу від відомого є проведення відгону води при 160-170 °С до вмісту сухого залишку 88-90 % мас. з наступним додаванням до зневодненого меламіно-формальдегідного олігомеру 5-7 % мас. диме-

тилсульфоксиду. Вказані відміни зумовлюють високу ефективність реакції між олігомером і поліолом та зв'язування вільної води в олігомері, які забезпечують зменшення центрів світлорозсіювання та ефективне пластифікування меламіно-формальдегідного полімера і тим самим забезпечують підвищення оптичної прозорості.

З іншого боку, щадний режим структурування олігомеру приводить до зменшення в структурованому меламіно-формальдегідному полімері залишкових напруг, що в значній мірі сприяє покращенню міцнісних властивостей полімеру, а також зумовлює підвищення оптичної прозорості, бо відомо, що наявність залишкових напруг у полімері, різко знижує його оптичну прозорість за рахунок структурної неоднорідності, яка виникає при структуруванні. Таким чином, запропоновані технологічні параметри способу та введення диметилсульфоксиду дозволяють вирішити поставлену задачу.

Меламіно-формальдегідний олігомер отримують таким чином:

В круглодонну трьохгорлу колбу, яка має мішалку, зворотний холодильник, термометр, завантажують формалін і додають при перемішуванні 10% розчин гідроксиду натрію до рН 7-8, а потім завантажують меламін та поліол. Суміш піддають поліконденсації при 95-97 °С впродовж 40-60 хвилин. Потім з реакційної суміші відганяють воду при 160-170 °С до вмісту вологи 10-12 % мас. (88-90 % сухого залишку) і додають до неї 5-7 % мас. диметилсульфоксиду. Отриманий зневоднений меламіно-формальдегідний олігомер заливають у форми і структурують при 115-120 °С впродовж 8-х годин:

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

Реалізація способу ілюструється наступними прикладами (табл.):

Таблиця 1

Номер приклада	Технологічний режим			
	Температура конденсації, °С / час конденсації, хвилин	Температура відгону води, °С / час відгону води, хвилин	Температура структурування, °С / час структурування, годин	Вміст ДМСО, % мас.
1	100/45	170/30	110-120/8	6
2	90/70	160/40	100-110/10	5
3	110/40	180/25	120-130/7	7
4	80/80	150/45	90-100/14	4
5	120/35	190/20	130-140/6	8

Отримані таким чином зразки меламіно-формальдегідного полімеру випробувались за показниками, наведеними в табл.2. Оптичну прозорість визначали по об'ємній довжині затухання світла (BAL) лазерною спектрометрією за допомогою He-Cd лазера з довжиною хвилі 441 нм, величину залишкових напружень визначали тензометричним методом з використанням мосту постійного струму та тензорезисторів ПКП-15-200.

Основні фізико-механічні показники визначали за наступними ГОСТами: руйнівне напруження при вигині ( $\sigma_B$ ) - ГОСТ 9550-81; ударну в'язкість ( $a$ ) - ГОСТ 4647-80. Одночасно за цими показниками випробували зразки меламіно-формальдегідного полімеру, які отримані по способу-прототипу.

Порівняльні дані випробувань зведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Показники властивостей	Спосіб-прототип	Випробуванні зразки				
		1	2	3	4	5
Об'ємна довжина затухання світла BAL, см	12	60	50	45	25	10
Рівень залишкових напруг, МПа	70	15	20	40	45	55
$\sigma_B$ , МПа	75	135	90	70	50	40
$a$ , кДж/м <sup>2</sup>	5,0	7,0	5,7	5,1	3,64	3,23

З табл.2 видно, що властивості зразків структурованого меламіно-формальдегідного полімеру, отримані по заявляемому способу перевищують за цільовими властивостями зразки, отримані по способу-прототипу.

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

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

- підвищена оптична прозорість меламіно-формальдегідного полімеру;
- підвищені міцнісні властивості меламіно-формальдегідного полімеру;
- низька усадка меламіно-формальдегідного полімеру;

- підвищені експлуатаційні властивості (термостабільність, радіаційна стійкість) меламіно-формальдегідного полімеру.

Заявляемий спосіб пройшов апробацію при виготовленні оптичних лінз на АТЗТ «Транссервіс SV» (м. Іркутськ, Російська Федерація) - виробів де потрібна висока оптична прозорість.

Джерела інформації:

1. Патент KR20020043072 по кл. C08G12/32;C08G12/00, 2002 р.
2. Патент JP4068012 по кл. C08G12/32; C08G12/00, 1992 р.
3. Патент UA82809 по кл. C08L61/00; C08G12/00, 2008 р.