

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

79 016

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 39b⁵, 9/32

Zgłoszono: 13.12.1972 (P. 159503)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08g 9/32

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1973

Opis patentowy opublikowano: 14.07.1975

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Rzeczypospolitej Polskiej

Twórcy wynalazku: Zygmunt Wirpsza, Anna Machowska, Grażyna Cynkowska,
Jerzy Ręjdych

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania reaktywnych lakierniczych żywic melaminowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania reaktywnych lakierniczych żywic melaminowych mieszających się jednorodnie z żywicami alkidowymi na chemoutwardzalne środki powłokowe.

Zwykłe butylowane żywice melaminowe są zbyt mało reaktywne, aby można z nich było otrzymywać chemoutwardzalne środki powłokowe melaminowo-alkidowe. Takie szybko schnące środki powłokowe można otrzymywać jedynie przy użyciu żywic melaminowych o znacznie zwiększonej reaktywności. Tylko takie środki powłokowe zawierające maksymalnie możliwą zawartość żywicy melaminowej tworzą powłoki chemoutwardzalne o najlepszych możliwych do osiągnięcia w powłokach tego typu, właściwościach. Lakiernicze żywice melaminowe o dużej reaktywności w chemoutwardzalnych aminowo-alkidowych środkach powłokowych, na przykład żywice podwójnie eteryfikowane butanolem i metanolem, otrzymywane wobec silnych kwasów są jednak tak bardzo hydrofobowe (mają nieograniczoną tolerancję benzynową), że nie mieszają się ze stosowanymi powszechnie jako plastyfikatory żywicami alkidowymi, zwłaszcza chudymi co uniemożliwia przygotowanie z nich farb i lakierów. Wynika to prawdopodobnie stąd, że te reaktywne żywice melaminowe nie zawierają, lub zawierają zbyt mało, wolnych, hydrofilowych grup metyloolowych lub iminowych, które są w znacznym stopniu podstawione grupami alkoksylowymi. Żywice takie mieszają się jednorodnie z żywicami alkidowymi dopiero w obecności kwasowego katalizatora utwardzania który jednak może być wprowadzany do środka powłokowego dopiero bezpośredni przed naniesieniem powłoki. Tak więc zbyt duża hydrofobowość wysoce reaktywnych lakierniczych żywic melaminowych uniemożliwia lub co najmniej utrudnia wykorzystanie ich do wytwarzania chemoutwardzalnych środków powłokowych najwyższej jakości.

Należało znaleźć sposób nadania reaktywnym lakierniczym żywicom melaminowym mieszalności z żywicami alkidowymi aby umożliwić otrzymywanie z nich jednorodnych środków powłokowych.

Stwierdzono, że mieszalność reaktywnych lakierniczych żywic melaminowych z alkidowymi można polepszyć wbudowując do żywic melaminowych związki lub substancje zawierające grupy hydrofilowe, zmniejszające hydrofobowość żywicy, korzystnie kwasy sulfonowe w szczególności kwas hydroksymetanosulfonowy, aminometanosulfonowy, lub ich sole, aminy alifatyczne zawierające przynajmniej jeden aktywny atom wodoru lub ich

sole oraz poliole a w szczególności estry kwasów dwuzasadowych z alkoholami wielowodorotlenowymi. Takie modyfikatory powinny mieć grupę hydrofilową, która będzie zmniejszać hydrofobowość żywicy oraz co najmniej jeden atom wodoru przy azocie lub tlenie, który umożliwi przereagowanie modyfikatora z cząsteczką żywicy. Grupami hydrofilowymi są grupy sulfonowe (w kwasach hydroksymetanosulfonowym i aminometanosulfonowym), azot aminowy w aminach oraz grupy wodorotlenowe i ewentualnie tlen eterowy, w poliolach. Grupami umożliwiającymi wiązanie się z żywicą są grupy wodorotlenowe w kwasie hydroksymetanosulfonowym i poliolach oraz grupy NH w aminach i kwasie aminometanosulfonowym.

Kwasy i aminy korzystnie jest stosować w postaci soli, gdyż po pierwsze nie zakłócają wówczas w sposób istotny – poprzez zmianę pH środowiska – przebiegu polikondensacji żywicy, po drugie aminy alifatyczne są zwykle lotne i ulatniałyby się z mieszaniny reakcyjnej w podwyższonej temperaturze reakcji, po trzecie sole są bardziej hydrofilowe od związków niejonowych lub słabo zjonizowanych i ich działanie hydrofilizujące jest bardziej efektywne.

Kwasy sulfonowe lub ich sole można bądź wprowadzać gotowe do żywicy bądź też otrzymywać je w roztworze żywicy. I tak jeśli wprowadzać SO_2 do żywicy to reaguje on z resztkami wody i formaldehydu tworząc kwas hydroksymetanosulfonowy. Jeśli do żywicy korzystnie jej wodno-alkoholowego roztworu, wprowadzić kwaśny siarczyn lub pirosiarczyn sodowy to powstaje hydroksymetanosulfonian sodowy.

Kwasy sulfonowe wprowadzone do żywicy, powinny być w toku procesu technologicznego zubożone. Jest to korzystne również w odniesieniu do kwasu aminometanosulfonowego, który tworzy sól wewnętrzną.

Aminy alifatyczne zawierające aktywny atom wodoru można również wprowadzać gotowe do żywicy, korzystnie w postaci soli, albo też mogą powstawać w żywicy podczas jej syntezy. Takim związkiem z którego mogą powstawać podczas syntezy żywicy aminy alifatyczne zawierające grupę NH jest urotropina, która rozkłada się pod działaniem kwasów katalizujących syntezę żywicy na amoniak i dalej na metyloaminy.

Kwasy sulfonowe lub ich sole należy wprowadzać do żywicy w ilości od 0,1 do 5% w przeliczeniu na suchą masę żywicy. Ilości mniejsze od 0,1% nie dają wyników odczuwalnych, większe od 5% nadają żywicy zbyt dużą hydrofilowość i powodują wytrącanie się osadów soli w lakierze po dodaniu katalizatora utwardzania. Urotropinę, aminy alifatyczne zawierające co najmniej jeden aktywny atom wodoru lub ich sole wprowadza się w ilości 0,2–10% na wagę suchej masy żywicy. Ilości mniejsze od 0,2% nie dają wyników odczuwalnych a większe od 10%, działając buforująco, wymagają zużycia do utwardzania lakieru zbyt dużych ilości kwasowego katalizatora.

Zdolność hydrofilizująca niejonowych poliolei jest słabsza od związków jonowych, dlatego poliole należy wprowadzać w ilościach od 0,5 do 30% na wagę suchej masy żywicy. Ilości mniejsze od 0,5% nie dają wyników odczuwalnych, a większe od 30% mogą powodować powstawanie zbyt lepkich żywic i są nieuzasadnione ekonomicznie.

Jeśli poliolami są estry, na przykład ftalan dwuglicerynowy to mogą one zawierać pewną ilość wolnych grup kwasowych, które działają wówczas katalitycznie na reakcję syntezy żywicy. Katalitycznie na reakcję syntezy żywicy mogą również działać sole kwasów sulfonowych i amin jeśli kation i anion różnią się bardzo kwasowością (zasadowością).

Związki i substancje modyfikujące żywicę można do niej wprowadzać w każdym momencie jej syntezy, przy czym moment ten najczęściej określany jest przez wynikające z tego korzyści technologiczne.

I tak np. wprowadzanie hydrofilizujących modyfikatorów do formaliny lub prekondensatu melamino-wo-formaldehadowego przed oddzieleniem warstwy wodnej jest w zasadzie niecelowe gdyż mogło by zwiększyć utłamek żywicy melaminowej wydzielany z warstwą wodną. Jeśli jednak modyfikatorem jest sól dostępna i tania np. pirosiarczyn sodu to można ją wprowadzić w tym etapie w pewnym nadmiarze. Wprowadzona sól nie przereaguje z żywicą ilościowo, a jej nieprzereagowana część przechodząc do warstwy wodnej wysoli odpowiednią ilość żywicy rekompensując nawet z nadwyżką wzrost hydrofilowości żywicy melaminowej.

Najkorzystniej jest na ogół wprowadzić hydrofilizujący modyfikator po oddzieleniu warstwy wodnej żywicy, gdyż uzyskuje on wówczas dostatecznie długi czas na przereagowanie z żywicą ma to miejsce przede wszystkim w wypadku stosowania jako modyfikatorów poliolei lub amin i ich soli. Ten tryb postępowania jest niewskazany wówczas jeśli modyfikator ma silne działanie kwasowo-zasadowe i zakłócałby przebieg polikondensacji i estryfikacji żywicy.

Celowe może się okazać wprowadzanie modyfikatora pod koniec syntezy żywicy, jednak jest to możliwe tylko w odniesieniu do takich modyfikatorów, które są rozpuszczalne w prawie bezwodnym butanolowo-ksylenowym (toluenowym) roztworze żywicy. W żywicach do eteryfikowanych niższym alkoholem wprowadzenie modyfikatora może mieć miejsce jednocześnie lub po wprowadzeniu silnego kwasu (na przykład siarkowego) katalizującego doeteryfikowanie. W ten sposób można wprowadzać na przykład kwas aminometanosulfonowy lub pirosiarczyn sodu.

Zaletą wynalazku jest możliwość otrzymania wysoce reaktywnych lakierniczych żywic melaminowych z których można wytwarzać jednorodne, chemoutwardzalne melaminowo-alkidowe środki powłokowe najwyższej jakości.

Przykład I. 7 moli formaliny 37-procentowej (568 g) zobojętnia się do pH 7 urotropiną, ogrzewa do 80°C, dodaje 1 mol (126 g) melaminy, ogrzewa mieszając do wrzenia i w tej temperaturze z chłodnicą zwrotną utrzymuje przez 5 minut. Następnie utrzymując cały czas temperaturę powyżej 80°C wkrapla się 6 moli (444 g) n-butanolu po czym utrzymuje w temperaturze wrzenia 10 minut. Następnie wkrapla się ciągle mieszając 9 ml 10-procentowego kwasu mrówkowego, utrzymuje w temperaturze wrzenia aż do chwili zmętnienia i jeszcze 10 minut, po czym zobojętnia roztworem ługu sodowego do pH 7, dodaje 120 g toluenu, wyłącza mieszadło, a po odstaniu oddziela warstwę wodną. Następnie do warstwy alkoholowej żywicy wkrapla się 7 ml 10-procentowego kwasu mrówkowego i prowadzi destylację azeotropową pod ciśnieniem atmosferycznym z zawracaniem warstwy alkoholowej do 108°C. W 108°C dodaje się 0,63 g CaCO₃ i prowadzi dalej destylację bez zawracania dotąd, aż destylat nie oddziela warstwy wodnej. Wówczas kończy się destylację bez zawracania.

Do tak otrzymanej żywicy podstawowej wprowadza się mieszając 2 mole metanolu, 2 ml 50-procentowego kwasu siarkowego, miesza 30 minut w temperaturze pokojowej, dodaje 0,02 mola (2,22 g) kwasu aminometanosulfonowego i miesza dalsze 30 minut w temperaturze 40°C. Następnie dodaje się 5,5 g węgla wapnia i oddestylowuje nadmiar metanolu, po czym prowadzi destylację aż do odwodnienia żywicy, zawracając warstwę alkoholową destylatu jeśli ten wydziela warstwę wodną. Otrzymuje się reaktywną lakierniczą żywicę melaminową eteryfikowaną butanolem i metanolem mieszającą się z chudymi żywicami alkidowymi. Wydajność w przeliczeniu na suchą masę wynosi 470 g. Lepkość 50-procentowego roztworu tej żywicy w butanolu-ksylenie wynosi 14 sekund na kubku Forda 4, zawartość wolnego formaldehydu 0,1% oporność $5 \cdot 10^7$ om · cm, tolerancja benzynowa — nieograniczona. Otrzymany z niej lakier chemoutwardzalny z żywicą alkidową schnie na szkłe z 10% 12-procentowego HCl 10 minut do praktycznie całkowitego wyschnięcia (mając przy tym żywotność 5 dob) w porównaniu do 35–60 minut przy użyciu zwykłych niereaktywnych butylowanych żywic lakierniczych.

Przykład II. Do 650 g podstawowej bezwodnej butylowanej melaminowej żywicy lakierniczej Melolak B wprowadza się 0,05 mola (3,1 g) SO₂, 2 mole (64 g) metanolu, 0,5 moli (40,6g) 37-procentowej formaliny i 1 cm³ 50% H₂SO₄ miesza 30 minut w temperaturze pokojowej, dodaje 5 g CaCO₃ i 3,2 g Na₂CO₃ jako środków zobojętniających, po czym oddestylowuje pod ciśnieniem atmosferycznym nadmiar metanolu i wody kondensacyjnej aż do uzyskania bezwodnej żywicy, którą rozcieńcza się mieszaniną butanolu i ksyleny do 50%. Otrzymuje się żywicę o lepkości 41 sek. na kubku Forda 4, o tolerancji benzynowej 23 ml/g, o oporności $5 \cdot 10^7$ om · cm. mieszającą się klarownie z żywicą alkidową Ftalak R-45. Lakier 1 : 2,4 z żywicą alkidową i 10% katalizatora utwardzania 12-procentowego HCl schnie na szkłe w temperaturze pokojowej 12 minut do praktycznie całkowitego wyschnięcia w porównaniu do 30 minut przy użyciu żywicy wyjściowej, a żywotność mieszanki z katalizatorem wynosi 10 dob w temperaturze pokojowej.

Przykład III. 6 moli (500 g) 36-procentowej formaliny zobojętniono urotropiną do pH 7, dodano 0,1 mola (19 g) pirosiarczynu sodowego, ogrzewano do 80°C mieszając dodano 1 mol (126 g) formaliny, w temperaturze wrzenia wkraplano kolejno 6 moli n-butanolu i 10 ml 10-procentowego roztworu HCOOH, a gdy żywica zmętniała po 10 minutach dodano ponadto 120 g ksyleny. Po odstaniu i oddzieleniu warstwy wodnej, warstwę żywiczną zakwaszono 5,6 ml 10% HCOOH i prowadzono destylację azeotropową z zawracaniem warstwy alkoholowej aż do odwodnienia. Otrzymano 728 g 50-procentowego roztworu żywicy melaminowej o lepkości 22 sek. na kubku Forda 4, nieograniczonej tolerancji benzynowej, oporności $2 \cdot 10^8$ om · cm, mieszającej się klarownie bez katalizatora, chudymi żywicami alkidowymi na przykład R-45 lub TRE. Lakier melaminowo-alkidowy (1 : 2,4) z 10% 12-procentowego HCl schnie praktycznie całkowicie na szkłe 14 minut w temperaturze pokojowej a ma żywotność 22 doby.

Przykład IV. 6 moli (500 g) formaliny 36-procentowej zobojętnia się urotropiną do pH 7, dodaje 1 mol (126 g) melaminy, ogrzewa się mieszając do wrzenia, wkrapla 6 moli n-butanolu tak, aby temperatura nie opadła poniżej 80°C, utrzymuje przy wrzeniu przez 15 minut, zakwasza 9 ml 10% HCOOH i utrzymuje przy wrzeniu aż do zmętnienia i jeszcze 10 minut. Następnie zobojętnia roztworem NaOH do pH 7, dodaje 120 g ksyleny, oddziela w 80°C warstwę wodną żywicy. Następnie do pozostałości wprowadza 11,4 g dwuetyloaminy, 30 g dwuchloroetanu i zakwasza kwasem mrówkowym do pH 5,3. Prowadzi się destylację azeotropową z zawracaniem warstwy wodnej pod ciśnieniem atmosferycznym aż do uzyskania bezwodnej żywicy. Od temperatury 120°C prowadzi się destylację bez zawracania. Bezwodną żywicę rozcieńcza się mieszaniną butanol-ksylen do 50% i sący. Otrzymuje się żywicę o lepkości 43 sek na kubku Forda 4, tolerancji benzynowej 30 ml/g, oporności $4 \cdot 10^7$ om · cm i zawartości wolnego formaldehydu 1,2%. Żywica miesza się klarownie z chudymi żywicami

alkidowymi. Przyrządzony z niej lakier melaminowo-alkidowy (1 : 2,4) z 10% katalizatora 12-procentowego HCl schnie na szkle 14 minut do praktycznie całkowitego wyschnięcia i ma żywotność 6 dni.

Przykład V. 6,5 mola (542 g) 36-procentowej formaliny zobojętnia się urotropiną do pH 7, dodaje 1 mol (126 g) melaminy, ogrzewa mieszając do wrzenia, wkrapla 6 moli n-butanolu, tak aby temperatura nie opadła poniżej 80°C, utrzymuje przy wrzeniu przez 10 minut, zakwasza 9 ml 10% HCOOH i utrzymuje przy wrzeniu aż do zmętnienia. Następnie zobojętnia roztworem NaOH do pH 7–7,5 dodaje 120 g ksylenu i oddziela po odstaniu w 80°C warstwę wodną żywicy. Do warstwy alkoholowej żywicy wprowadza się 63 g ftalanu dwuglicerynowego o liczbie kwasowej 16,7 po czym prowadzi destylację azeotropową w temperaturze wrzenia z zawracaniem warstwy wodnej aż do uzyskania bezwodnej żywicy w temperaturze 120–125°C. Żywicę rozcieńcza się do 50% mieszaniną butanol-ksylen. Otrzymuje się 770 g 50-procentowego roztworu żywicy o lepkości 30 sek. na kubku Forda 4, nieograniczonej tolerancji benzynowej, oporności $3 \cdot 10^7$ om · cm, zawartości wolnego formaldehydu 1% i mieszającej się klarownie bez katalizatora z chudą żywicą alkidową modyfikowaną dehydratyzowanym olejem rycynowym. Lakier melaminowo-alkidowy (1 : 2) z tej żywicy z 10% 12-procentowego HCl jako katalizatora schnie na szkle 11 minut w 25° do praktycznie całkowitego wyschnięcia zachowując żywotność zależnie od rodzaju użytej żywicy alkidowej od 2 do 60 dób.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania reaktywnych lakierniczych żywic melaminowych mieszających się jednorodnie, bez katalizatora utwardzania, z żywicami alkidowymi na chemoutwardzalne środki powłokowe, znamienny tym, że podczas syntezy żywicy wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej związku lub substancje zawierające grupy hydrofilowe, korzystnie kwasy sulfonowe lub ich sole, w szczególności kwas hydroksymetanosulfonowy, aminometanosulfonowy lub ich sole, w ilości 0,1–0,5%, urotropinę lub aminy alifatyczne zawierające co najmniej jeden atom wodoru lub ich sole, w ilości 0,2–10% albo poliole, a w szczególności estry kwasów dwuzasadowych z alkoholami wielowodorotlenowymi, w ilości 0,5–30% na wagę suchej masy żywicy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że kwas hydroksymetanosulfonowy lub jego sole wprowadza się do roztworu żywicy dodając do niej dwutlenek siarki lub sól kwasu siarkowego korzystnie kwaśny siarczyn sodowy zaś kwas aminometanosulfonowy, wprowadzony dodając lub jego sole do żywicy ponadto aminy, korzystnie amoniaku.