

**POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA**



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

## **OPIS PATENTOWY**

**99657**

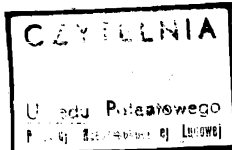
Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 06.09.75 (P. 183177)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 28.03.77

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1978



Int. Cl.<sup>2</sup>.

C08G 12/42

Twórcy wynalazku: Dominik Nowak, Zygmunt Hehn, Jan Pethe

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,  
Kędzierzyn (Polska)

### **Sposób wytwarzania żywic mocznikowych przeznaczonych do produkcji lakierów chemoutwardzalnych**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania reaktywnych wysoko zeteryfikowanych butanolem żywic mocznikowych, przeznaczonych do produkcji lakierów chemoutwardzalnych.

Udział wagowy mocznikowych żywic butylowanych w lakierach chemoutwardzalnych jest wysoki, dlatego bardzo istotne są własności tych żywic, zwłaszcza zawartość wolnego formaldehydu i ich reaktywność chemiczna.

Znane metody otrzymywania tych żywic polegają na kondensacji w roztworze wodnym 1 mola mocznika z 2–3 molami formaldehydu w środowisku alkalicznym w temperaturze 60–98°C i eteryfikacji powstałych grup hydroksymetylowych 2–3 molami butanolu w środowisku lekko kwaśnym powstałym po wprowadzeniu kwasów organicznych lub ich bezwodników. Wodę wprowadzoną wraz z formaliną oraz wodę powstałą w procesie odprowadza się azeotropowo podwyższając temperaturę żywicy w miarę ubywania wody do osiągnięcia 118–120°C. Otrzymana tym sposobem żywica jest 48–50% roztworem butanolem, w której zawartość wolnego formaldehydu wynosi 2–4%, a reaktywność chemiczna w kompozycji lakierniczej z żywicą melaminową i alkidową (ftalową) oraz utwardzaczem mierzona czasem wysychania powłoki do uzyskania pierwszego stopnia twardości waha się w granicach 20–22 minuty. Wysoka zawartość wolnego formaldehydu w lakierach chemoutwardzalnych jest niepożądana gdyż pogarsza warunki pracy i stwarza zagrożenie toksyczne zwłaszcza przy lakierowaniu metodą taśmową.

Celem wynalazku było obniżenie zawartości wolnego formaldehydu w butylowanej żywicy mocznikowej przy zachowaniu innych własności użytkowych.

Istota wynalazku polega na tym, że żywicę mocznikową butylowaną otrzymaną w procesie alkalicznej kondensacji mocznika z formaldehydem i eteryfikacji grup hydroksymetylowych butanolem w obecności kwasów organicznych, po odprowadzeniu wody ze środowiska reakcji poddaje się procesowi dokondensowania formaldehydem zawartym w żywicy i procesowi doeteryfikowania butanolem w temperaturze wrzenia w środowisku kwa-

śnym pochodzącym od stężonych kwasów mineralnych takich jak kwas siarkowy, solny lub fosforowy, z jednoczesnym odprowadzeniem wody powstałej w reakcji najkorzystniej azeotropowo. Następnie zubożętnia się kwasy mineralne wodorotlenkiem lub węglanem sodu względnie potasu, a otrzymany produkt rozcieńcza rozpuszczalnikami węglowodorowymi takimi jak ksylen, toluen lub frakcja naftowa aromatyczno-alifatyczna.

Najkorzystniej według wynalazku przeprowadza się kondensację stosując formalinę zalkalizowaną wodą amoniakalną do pH 7–7,5 w ilości 2–3 moli formaldehydu na 1 mol mocznika w temperaturze 60–65°C w czasie 1–1,5 godziny, następnie stopniowo wprowadza się 2–3 moli butanolu 0,3–1,0 g bezwodnika ftalowego i 5–15 g toluenu. Dozowanie butanolu powinno przebiegać z taką prędkością, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej wynosiła minimum 60°C. Reakcję eteryfikacji przeprowadza się z jednoczesnym odprowadzaniem wody najkorzystniej azeotropowo. Po osiągnięciu temperatury 118°C produkt reakcji jest bezwodny lub zawiera śladowe jej ilości, znajduje się w nim 5–10% wolnego formaldehydu w stosunku do masy żywicy. Do takiego produktu dodaje się 0,2–0,6 g stężonego kwasu siarkowego nadal odprowadzając azeotropowo wodę powstałą w wyniku reakcji. Po odprowadzeniu wody, do produktu dodaje się ług sodowy w ilości równomolowej w stosunku do użytego kwasu mineralnego. Powstały produkt zawiera od 60 do 70% substancji żywicznej i rozcieńcza się go do zawartości 50% ksylenem lub toluenem lub frakcją naftową aromatyczno-alifatyczną. Tak otrzymana żywica zawiera 0,2–0,4% wolnego formaldehydu a jej reaktywność chemiczna w kompozycji lakierniczej z żywicą melaminową alkidową (ftalową) i utwardzaczem mierzona czasem utwardzania powłoki do uzyskania pierwszego stopnia twardości wynosi od 18 do 19 minut.

Zastosowanie dwuetapowego zakwaszania środowiska reakcji kwasami o różnej mocy prowadzi nie tylko do wyższego zeteryfikowania żywicy mocznikowej, dzięki czemu uzyskuje się wyższą zawartość substancji żywicznej, ale również prowadzi do wyższego podstawienia formaldehydu co obniża zawartość wolnego formaldehydu w żywicy.

Zastosowanie kwasów mineralnych w miejsce kwasów organicznych w jednoetapowej eteryfikacji nie prowadzi do takich samych efektów, otrzymuje się bowiem produkt bardzo wysoko skondensowany, nieprzydatny do produkcji lakierów.

Stwierdzono, że sposobem według wynalazku można poprawić własności użytkowe butylowanych żywic mocznikowych otrzymanych różnymi sposobami na przykład powstałych w wyniku kondensacji mocznika z formaliną w rozcieńczonych roztworach dokondensowanych formaliną po zatężeniu i zeteryfikowanych butanolem w środowisku kwaśnym od kwasu organicznego.

**P r z y k ł a d I.** 746 g formaliny 36% zalkalizowanej wodą amoniakalną do pH = 7,2 i 218 g mocznika ogrzewano w temperaturze 60–65°C przez 1,5 godziny. Następnie dodano stopniowo 673 g butanolu, 2,2 g bezwodnika kwasu ftalowego i 12 mililitrów toluenu, utrzymując przez cały czas dozowania butanolu temperaturę 60–62°C. Po wdozowaniu butanolu zawartość kolby ogrzewano stopniowo odbierając jednocześnie azeotropowo wodę, po uzyskaniu w kolbie 118°C dodano 1,2 g stężonego kwasu siarkowego i nadal odprowadzano azeotropowo wodę. Po odwodnieniu żywicę zubożętniono ługiem sodowym, otrzymano 763 g 65% żywicy o zawartości 0,3% wolnego formaldehydu, którą rozcieńczono 227 g ksylenu. Otrzymany produkt zawierał 0,2% wolnego formaldehydu, 50% substancji błonotwórczej a jej reaktywność chemiczna w kompozycji lakierniczej z żywicą melaminową, alkidową (ftalową) i utwardzaczem mierzona czasem utwardzania powłoki do uzyskania pierwszego stopnia twardości powłoki wynosiła 18 minut.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywic mocznikowych przeznaczonych do produkcji lakierów chemoutwardzalnych otrzymanych w wyniku alkalicznej kondensacji mocznika z formaldehydem i eteryfikacji grup hydroksymetylowych butanolem w obecności kwasów organicznych, z n a m i e n n y t y m, że po odprowadzeniu wody ze środowiska reakcji żywicę poddaje się procesowi dokondensowania wolnym formaldehydem zawartym w żywicy i procesowi doeteryfikowania butanolem w temperaturze wrzenia w środowisku kwaśnym pochodzącym od stężonych kwasów mineralnych takich jak kwas siarkowy, solny lub fosforowy, z jednoczesnym odprowadzeniem wody powstałej w reakcji najkorzystniej azeotropowo, a następnie zubożętnia się kwasy mineralne wodorotlenkiem lub węglanem sodu względnie potasu, a otrzymany produkt rozcieńcza się rozpuszczalnikami węglowodorowymi.