



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.05.78 (P. 207071)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.02.80

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1982

Int. Cl.²

C08G 12/42

C09D 3/50

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

Twórcy wynalazku: Dominik Nowak, Gertruda Staniec, Jan Gniady, Jan Pethe, Elżbieta Kostrzeba, Bogdan Zarychta

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

Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej lakierniczej żywicy melaminowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej lakierniczej żywicy melaminowej charakteryzującej się średnią termoodpornością.

Znane aminowe żywice lakiernicze charakteryzują się niską lub brakiem rozpuszczalności w wodzie i są stosowane jako składniki lakierów rozpuszczalnikowych. Do produkcji lakierów wodorozcieńczalnych potrzebne są substancje rozpuszczalne w wodzie lub przynajmniej dające się nią rozcieńczać.

Znane są sposoby wytwarzania żywic melaminowych rozpuszczalnych w wodzie. Są to żywice wytworzone z nisko podstawionej grupami metoksyłowymi melaminy. Żywice te nie znajdują zastosowania przy produkcji lakierów wodorozcieńczalnych z tego powodu, że uzyskane z ich udziałem powłoki lakiernicze mają niską trwałość, są kruche i nie spełniają innych wymagań stawianych lakierniczym żywicom. Znane są też modyfikacje sposobów wytwarzania żywic melaminowych.

Przykładem może być sposób wytwarzania lakierniczych żywic melaminowych opisany w polskim opisie patentowym nr 87517. Sposób ten związany jest ze sposobem znanym z polskiego opisu patentowego nr 49314 według którego żywicę melaminową uzyskuje się przez kondensację 1 mola melaminy z 5—8 molami formaldehydu w temperaturze 80—90°C przy pH równym 8—9

2

w czasie 5—20 minut i następną eteryfikację otrzymanej polimetylolamelaminy alkoholem metylowym w wodnym środowisku w temperaturze 40—65°C przy pH równym 5—6,5 w ciągu 20—30 minut, po czym zeteryfikowaną żywicę kondensuje się z formaldehydem stosując na 1 część wagową żywicy 0,2—2 części wodnego 36% roztworu formaldehydu w temperaturze 60—90°C przy pH równym 8—9 w czasie 5—30 minut, następnie odparowuje się z dokondensowanej żywicy wodę i nieprzereagowany formaldehyd a bezwodną żywicę w ilości 1 części wagowej miesza się z 0,5—6 częściami wagowymi metanolu, zakwasza się kwasem solnym do pH poniżej 2 i całość miesza się w normalnej lub nieprzekraczającej 50°C temperaturze w czasie od 5—60 minut, po czym powstają żywicę zobojętnia się i odziera lotne składniki otrzymując eter polimetylolowanej żywicy melaminowej.

Jeśli tak otrzymany eter polimetylolowanej melaminy podda się ogrzewaniu w temperaturze 80—140°C przy pH około 9 w czasie 15 minut do 2 godzin a następnie lekko schładza się i dodaje 0,5—5% wody, uzyskuje się żywicę znaną z opisu patentowego PRL nr 87517 przeznaczoną do produkcji lakierów chemoutwardzalnych. Opisana modyfikacja miała na celu pozbowienie produktu końcowego dużych ilości wolnego formaldehydu oraz podniesienie jego reaktywności chemicznej.

Produkty wytworzone opisanymi sposobami nie

znajdują zastosowania przy produkcji lakierów wodorozcieńczalnych. Sposób wytwarzania modyfikowanych eterów melaminowo—formaldehadowych znajdujących zastosowanie jako składnik reaktywnych lakierów chemoutwardzalnych znany jest z polskiego opisu patentowego nr 77783. Rozpuszczalny w wodzie produkt wytwarza się w ten sposób, że 1 część wagową eteru metylowego lub metylo—butylowego kondensatu formalinowo—melaminowego poddaje się reakcji z 0,2—1,2 częściami wagowymi korzystnie 0,3—0,9 częściami wagowymi glikolu etylenowego lub glikolu polietylenowego w temperaturze 40—90°C w czasie 0,5—1 godziny pod zmniejszonym ciśnieniem. Taki produkt rozpuszcza się w wodzie, posiada dużą reaktywność chemiczną, jednak uzyskane z jego udziałem powłoki lakiernicze są hydrofilne.

Innym rozwiązaniem zmierzającym do uzyskania produktu rozpuszczalnego w wodzie jest sposób wytwarzania łągodnie spolikondensowanej żywicy melaminowo—formaldehadowej znany z polskiego opisu patentowego nr 77 607. Według tego rozwiązania kondensację 1 mola melaminy z 6—9 molami formaldehydu przeprowadza się w temperaturze 75—85°C przy pH równym 8—9 w czasie 15—30 minut, z eteryfikacją otrzymanego kondensatu za pomocą alkoholu metylowego.

Eteryfikację kondensatu żywicy z formaldehydem prowadzi się przy zastosowaniu nadmiaru alkoholu metylowego w środowisku wodnym w temperaturze poniżej 50°C najkorzystniej w temperaturze 20—25°C przy pH równym 1 w czasie 0,5—1,5 godziny, tak zwaną drugą kondensację pozbawioną lotnych składników żywicy z formaldehydem przeprowadza się kondensując 1 część wagową żywicy z 0,5—2 częściami wagowymi wodnego roztworu formaldehydu w temperaturze 75—85°C w czasie 15—30 minut przy pH równym 7,5—9.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu w procesie wytwarzania żywicy melaminowo—formaldehadowej dwóch następujących po sobie eteryfikacji polihydroksymetylomelaminy w ten sposób, że na wytworzoną w znany sposób w wyniku reakcji 1 mola melaminy z 5—8 molami formaldehydu w temperaturze 70—90°C przy pH równym 8—9 polihydroksymetylomelaminę działa się alkoholem metylowym w proporcji 15—30 moli alkoholu na 1 mol melaminy w temperaturze 40—60°C przy pH równym 3,5—5 pochodzącym od kwasu organicznego w czasie 40—90 minut, po czym produkt zateża się całkowicie przez oddestylowanie metanolu, formaldehydu i wody, a 1 część wagową uzyskanego produktu miesza się z 0,5—2,5 częściami wagowymi alkoholu metylowego, zakwasza środowisko reakcji stężonym kwasem solnym do pH równego 2,5—3,5 i prowadzi reakcję w temperaturze 30—60°C w czasie 30—60 minut, po czym produkt zobojętnia się, filtruje i zateża w znany sposób.

Taki sposób prowadzenia eteryfikacji polihydroksymetylomelaminy zapewnia produktowi końcowemu rozpuszczalność w wodzie w granicach 40% do nieskończoności, przy spełnieniu innych wymogów stawianych wodorozcieńczalnym żywicom la-

kierniczym. Uzyskany sposobem według wynalazku produkt może być stosowany jako składnik lakierów wodorozcieńczalnych dla przemysłu samochodowego.

Posiada następujące własności:

- tolerancję wodną — powyżej 40%,
- termoodporność w 240°C — 10—45 minut,
- reaktywność oznaczoną według PN-69/C-81519 — 50—70 minut.

Przykład I. 625 g formaliny zawierającej 7,5 moli formaldehydu alkalinizuje się kwaśnym węglanem sodu nastawia pH na 8,5 wprowadza 126 g (1 mol) melaminy. Zawartość kolby ogrzewa się przy mieszaniu utrzymując w czasie 5 minut temperaturę 72—80°C. Następnie wprowadza się 640 (20 moli) metanolu, chłodzi do temperatury 45°C, zakwasza stężonym kwasem solnym do pH 4,0—4,1, zużycie kwasu wynosi 10—13 g 36% HCl.

Eteryfikację prowadzi się w temperaturze 45—50°C w czasie 40 minut, po czym produkt zobojętnia się sodą bezwodną i oddestylowuje z niego metanol, nieprzereagowany formaldehyd oraz wodę do uzyskania bezwodnej żywicy.

W drugiej eteryfikacji stosuje się na 1 część wagową bezwodnej żywicy 2 części wagowe metanolu, a po dokładnym wymieszaniu wprowadza stężony kwas solny do uzyskania pH = 3, zużycie około 19,7 g 36% HCl. Następnie w temperaturze 45°C w czasie 1 godziny prowadzi się eteryfikację, po czym całość zobojętnia się sodą bezwodną do pH około 8, filtruje i oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem, kończąc z chwilą osiągnięcia temperatury 85°C przy ciśnieniu $60 \cdot 1,333224 \cdot 10^2 \text{ Pw}$.

Do schłodzonego do 30°C produktu wprowadza się 10% wagowych alkoholu metylowego miesza, filtruje i odpędza metanol. Uzyskany produkt posiada w 20°C gęstość 1,22—0,01 g/cm³, zawiera ok. 96% suchej masy, tolerancję wodną — 100%, reaktywność oznaczoną według PN-69/C-81519 — 60 minut, termoodporność w 240° — 30 minut.

Przykład II. Do polihydroksymetylomelaminy, otrzymanej w ten sam sposób jak opisano w przykładzie I z tym, że 1 mol melaminy kondensowano z 7 molami formaldehydu i eteryfikowano 30 molami metanolu, a użyto 126 g (1 mol) melaminy, dodaje się 960 g (30 moli) metanolu, schładza do temperatury 40°C, zakwasza do pH = 3,5, zużycie 10—13 g 36% HCl.

Eteryfikację prowadzi się w temperaturze 40°C w czasie 90 minut. Postępując analogicznie jak w przykładzie I zobojętnia się produkt, oddestylowuje z niego metanol, nieprzereagowany formaldehyd i wodę.

Bezwodny produkt miesza się z metanolem w proporcji takiej, że 1 część wagową produktu miesza się z 15 częściami wagowymi metanolu, zakwasza stężonym kwasem solnym do pH = 2 i w temperaturze 50°C prowadzi reakcję eteryfikacji w czasie 30 minut, po czym końcowe operacje przeprowadza się tak samo jak opisano w przykładzie I.

Uzyskany produkt posiada następujące własności:

- tolerancję wodną — 150%

- reaktywność — 70 minut
- termoodporność — 10 minut

Przykład III. 667,4 g formaliny zawierającej 8 moli formaldehydu alkalizuje się kwaśnym węglanem sodu, nastawia pH na 8,5 wprowadza 126 g (1 mol) melaminy. Zawartość kolby ogrzewa się przy mieszaniu, utrzymując w czasie 5 minut temperaturę 72–80°C. Następnie wprowadza się 480 g (15 moli) metanolu, chłodzi do temperatury 45°C zakwasza stężonym kwasem solnym do pH 5.

Eteryfikację prowadzi się w temperaturze 50–55°C w czasie 60 minut, po czym produkt zobojętnia się sodą bezwodną i oddestylowuje z niego metanol, nieprzereagowany formaldehyd oraz wodę do uzyskania bezwodnej żywicy. Bezwodny produkt miesza się z metanolem w proporcji takiej, że na 1 część wagową produktu miesza się z 2,5 częściami wagowymi metanolu, zakwasza stężonym kwasem solnym do pH 2,5 i temperaturze 30°C, prowadzi reakcję eteryfikacji w czasie 1 godz. po czym końcowe operacje przeprowadza się tak samo jak opisano w przykładzie I.

Uzyskany produkt posiada następujące własności:

- tolerancja wodna — 85%
- reaktywność — 65 minut
- termostabilność — 40 minut

Przykład IV. 417 g formaliny zawierającej 5 moli formaldehydu alkalizuje się kwaśnym węglanem sodu, nastawia pH na 8,5, wprowadza 126 g (1 mol) melaminy. Zawartość kolby ogrzewa się przy mieszaniu w czasie 5 minut w temperaturze 72–80°C.

Następnie wprowadza się 960 g (30 moli) metanolu chłodzi do temperatury 45°C zakwasza stężonym kwasem solnym do pH 3,5. Eteryfikację prowadzi się w temperaturze 45°–50°C w czasie 1 godziny, po czym produkt zobojętnia się sodą bezwodną i oddestylowuje się metanol nieprzereagowany formaldehyd oraz wodę do uzyskania bezwodnej żywicy. Bezwodny produkt miesza się z metanolem w proporcji takiej, że na 1 część wa-

gową produktu miesza się z 2,5 częściami wagowymi metanolu, zakwasza się stężonym kwasem solnym do pH 3 i w temperaturze 45°C prowadzi się reakcję eteryfikacji w czasie 1 godziny po czym końcowe operacje przeprowadza się tak samo jak opisano w przykładzie I.

Uzyskany produkt posiada następujące własności:

- tolerancja wodna — 40%
- reaktywność — 70 minut
- termostabilność — 60 minut

Żywice uzyskane według przykładów I–IV stosuje się do produkcji lakierów wodorozcieńczalnych przeznaczonych dla przemysłu samochodowego.

Zastrzeżenie patentowe

- 20 Sposób wytwarzania wodorozcieńczalnej lakierniczej żywicy melaminowej przez kondensację 1 mola melaminy z 5–8 molami formaldehydu w środowisku wodnym, w temperaturze 70–90°C przy pH równym 8–9 w czasie do 10 minut następnie eteryfikację polihydroksymetylomelaminy w środowisku kwaśnym i w podwyższonej temperaturze, zobojętnianie i zateżanie przez oddestylowywanie metanolu, formaldehydu i wody, **znamienny tym**, że na otrzymaną w wyniku reakcji formaldehydu z melaminą polihydroksymetylomelaminę działa się alkoholem metylowym w proporcji 15–30 moli alkoholu na 1 mol melaminy, prowadząc reakcję w środowisku wodnym w temperaturze 40–60°C przy pH równym 3,5–5 pochodzącym od kwasu organicznego, w czasie 40–90 minut, po czym produkt zateża się całkowicie przez oddestylowanie metanolu, formaldehydu i wody, a 1 część wagową uzyskanego produktu miesza się z 0,5–2,5 częściami wagowymi alkoholu metylowego, zakwasza stężonym kwasem solnym do pH równego 2,5–3,5 i prowadzi reakcję w temperaturze 30–60° w czasie 30–60 minut, po czym produkt reakcji zobojętnia się, filtruje i zateża w znany sposób.

