

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

99658

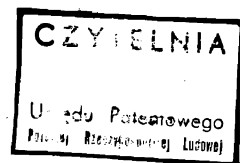
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.09.75 (P. 183179)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.03.77

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1978



Int. Cl.²
C08G 12/42

Twórcy wynalazku: Dominik Nowak, Zygmunt Hehn, Jan Pethe

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

Sposób wytwarzania żywicy melaminowej przeznaczonej do produkcji lakierów termoutwardzalnych

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania butylowanej żywicy melaminowej przeznaczonej do produkcji lakierów termoutwardzalnych. Lakiety te są powszechnie stosowane w przemyśle motoryzacyjnym, maszyn rolniczych, obrabiarek i narzędzi.

W praktyce przemysłowej uwzględniającej różnorodne życzenia odbiorców produkuje się lakiery termoutwardzalne przystosowane do szlifowania, lakiery z półpołyskiem, lub lakiery o specjalnym stopniu rozdrobnienia. Wszystkie warianty recepturowe zawierają obok żywicy ftalowych, pigmentów i wypełniaczy żywicę aminową lub fenolową. Wszystkie lakiery poza szczególnymi wymogami powinny charakteryzować się dobrą przyczepnością do malowanego podłoża, krótkim czasem schnięcia w podwyższonych temperaturach oraz niską zawartością wolnego formaldehydu.

Znany sposób otrzymywania żywicy melaminowej stosowanej w lakierach termoutwardzalnych polega na kondensacji w środowisku alkalicznym 1 mola melaminy z 6 molami formaldehydu i eteryfikacji 6 molami butanolu w środowisku kwaśnym pochodzącym od kwasów organicznych. Wodę wprowadzoną w formalinie i wodę powstałą w reakcjach kondensacji i eteryfikacji odprowadza się ze środowiska reakcji najczęściej w procesie azeotropowej destylacji. Tak otrzymana żywica posiada zdolność ulegania procesowi polikondensacji w podwyższonej temperaturze ale powłoki lakiernicze uzyskane z jej udziałem posiadają niską odporność mechaniczną, a zawartość wolnego formaldehydu wynosi 3–4%. Wysoka zawartość wolnego formaldehydu wpływa stąd, że w warunkach kondensacji melaminy z formaliną tylko pięć moli formaldehydu wchodzi w reakcję z molem melaminy zaś szósty występuje w postaci wolnego formaldehydu w żywicy i w wodzie oddestylowanej w czasie procesu wytwarzania.

Istotą wynalazku jest zastosowanie w sposobie wytwarzania żywicy melaminowej przeznaczonej do produkcji żywic lakierniczych termoutwardzalnych procesu polegającego na kondensacji przy pH 7–7,5 1 mola melaminy z 4–5,5 molami formaldehydu w temperaturze 80–95°C, eteryfikacji 7–12 molami butanolu w środowisku kwaśnym wobec kwasów organicznych w temperaturze wrzenia z jednoczesnym odprowadzaniem wody ze

środowiska reakcji, po czym butanolewy roztwór żywicy poddaje się dalszej eteryfikacji butanolem w obecności mocnych kwasów mineralnych najlepiej kwasu siarkowego, solnego lub fosforowego a wodę powstałą z dalszej eteryfikacji oddziela się przez destylację najlepiej azeotropową, po czym kwas mineralny zobojętnia się ługiem lub węglanami a gotowy produkt rozcieńcza dożądanego stężenia najczęściej 50% toluenem, ksylenem lub frakcją węglowodorów.

Obniżenie stosunku molowego formaliny do melaminy z 1:6 na 1:4,5–1:5,5 spowodowało, że uzyskiwana sposobem według wynalazku żywica melaminowa ulega jeszcze łatwiej procesowi polikondensacji w podwyższonej temperaturze, a zwiększona ilość butanolu zapobiega polikondensacji w procesie wytwarzania.

Dzięki zastosowaniu dwuetapowego zakwaszania środowiska kwasami o różnej mocy uzyskano wysoki stopień zetyfikowania żywicy co odzwierciedla zawartość substancji żywicznej w produkcie.

Metodą znaną uzyskiwano stężenie substancji żywicznej rzędu 48–50% a sposobem według wynalazku uzyskuje się stężenie 60–65%, przy zawartości wolnego formaldehydu 0,6–0,8%.

Prowadzenie według wynalazku procesu dwuetapowej eteryfikacji w proporcjach melaminy : formaldehydu : butanolu jak 1:6:6 nie prowadzi do uzyskania żywicy termoutwardzalnej gdyż produkt tak otrzymany w kompozycji lakierniczej w temperaturze utwardzania 105–120°C nie schnie nawet przy wydłużonym czasie utwardzania.

Sposobem według wynalazku żywicę otrzymuje się w wyniku kondensacji 1 mola melaminy z 4,5–5,5 molami formaldehydu prowadzonej w środowisku wodnym przy pH 7–7,7 w temperaturze 80–95°C i eteryfikacji grup hydroksymetylowych 7–12 molami butanolu. Eteryfikacja prowadzona jest w środowisku kwaśnym pochodzącym od kwasów organicznych i połączona jest z jednoczesnym odprowadzeniem wody ze środowiska reakcji. Wodę odprowadzić można stosując częściowe jej oddzielenie po odstaniu żywicy i dokładne oddzielenie przez destylację azeotropową w obecności czynnika azeotropującego takiego jak benzen, toluen lub ksylen. Po odprowadzeniu wody do odwodnionej żywicy lub zawierającej jeszcze małe ilości wody, wprowadza się stężony kwas mineralny w ilości 1,5–2,5 g najlepiej kwas siarkowy lub fosforowy i w temperaturze wrzenia prowadzi się doeteryfikowanie żywicy, odprowadzając jednocześnie azeotropowo wodę powstałą w reakcji. Po zakończeniu tego procesu kwasy głównie mineralne zobojętnia się ługiem lub węglanami. Uzyskany w ten sposób produkt zawiera 60–65% substancji żywicznej. a rozcieńczony ksylenem, toluenem lub frakcją węglowodorów do stężenia 50% zawiera 0,6–0,8% wolnego formaldehydu. Żywica taka w kompozycji lakierniczej w podwyższonych temperaturach łatwo ulega procesowi polikondensacji i daje powłoki o wysokiej odporności mechanicznej.

Przykład I. 375 g (4,5 mola) formaliny 36% zobojętniono 25% wodą amoniakalną do pH 7,0, a następnie urotropiną do pH 7,3, po czym dodano 126 g (1 mol) melaminy i ogrzewano w kolbce z chłodnicą zwrotną utrzymując przez 10 minut temperaturę w zakresie 82–85°C. Następnie dodano 673 g (9,1 mola) butanolu zakwaszając jednocześnie bezwodnikiem kwasu ftalowego do pH 5,5. Eteryfikację prowadzono przez 15 minut w temperaturze wrzenia wynoszącej 92–93°C, po tym czasie pozostawiono żywicę do odstania, a po oddzieleniu się wody od żywicy dolną warstwę wodną spuszczone, a górną warstwę żywiczną poddano destylacji azeotropowej z dodatkiem ksylenu. Po oddestylowaniu wody dodano 1,7 g kwasu siarkowego i utrzymując zawartość kolby we wrzeniu odprowadzono wodę powstającą przy głębszej eteryfikacji. Po zakończeniu procesu eteryfikacji co objawiło się zanikiem wody w destylacie produkt zawierał 62% substancji żywicznej. Po rozcieńczeniu ksylenem do zawartości 50% produkt zawierał 0,6% formaldehydu. Taka żywica w kompozycji lakierniczej w temperaturze 110°C uległa procesowi polikondensacji do bardzo twardej powłoki.

Przykład II. 333 g (4 mole) formaliny 36% zobojętniono 25% wodą amoniakalną do pH 7,0, po czym dodano 126 g (1 mol) melaminy i ogrzewano w kolbce z chłodnicą zwrotną utrzymując przez 10 minut temperaturę w zakresie 80–82°C. Następnie dodano 518 g (7 moli) butanolu i 30 g toluenu zakwaszając do pH 5,2 bezwodnikiem kwasu ftalowego. Eteryfikację prowadzono z jednoczesnym azeotropowym odprowadzeniem wody. Po oddestylowaniu wody dodano 1,5 g kwasu fosforowego i utrzymując zawartość kolby we wrzeniu odprowadzono jednocześnie wodę powstającą przy dalszej eteryfikacji. Po odwodnieniu produkt zawierał 65% substancji żywicznej, a po rozcieńczeniu toluenem do 50% roztwór zawierał 0,6% formaldehydu. 50% żywica w kompozycji lakierniczej w temperaturze 110°C uległa polikondensacji do twardej powłoki.

Przykład III. 458 g (5,5 mola) formaliny 36% zobojętniono 25% wodą amoniakalną do pH 7,0, a następnie urotropiną do pH 7,5, po czym dodano 126 g (1 mol) melaminy i ogrzewano w kolbce z chłodnicą zwrotną utrzymując przez 10 minut temperaturę w zakresie 82–85°C. Następnie dodano 888 g (12 moli) butanolu zakwaszając jednocześnie bezwodnikiem kwasu ftalowego do pH 5,5. Eteryfikację prowadzono przez 15 minut w temperaturze wrzenia, po tym czasie pozostawiono żywicę do odstania, a po oddzieleniu się wody od żywicy dolną warstwę wodną spuszczone, a górną warstwę żywiczną poddano destylacji azeotropowej z dodatkiem ksylenu. Po oddestylowaniu wody, dodano 2,5 g kwasu solnego i utrzymując zawartość kolby we wrzeniu

odprowadzono wodę powstającą przy głębszej eteryfikacji. Po zakończeniu procesu eteryfikacji, co objawiło się zanikiem wody w destylacie produkt zawierał 60% substancji żywicznej. Po rozcieńczeniu do 50% frakcją węglowodorów o temperaturze wrzenia od 100–160°C roztwór zawierał 0,8% formaldehydu. 50% żywica w kompozycji lakierniczej w temperaturze 110°C uległa polikondensacji do twardej powłoki.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywicy melaminowej przeznaczonej do produkcji lakierów termoutwardzalnych przez kondensację melaminy z formaldehydem i eteryfikację grup hydroksymetylowych butanolem wobec kwasów organicznych oraz odprowadzanie wody ze środowiska reakcji, z n a m i e n n y t y m, że 4–5,5 mola formaldehydu kondensuje się przy $\text{pH} = 7-7,5$ w temperaturze 80–95°C z 1 molem melaminy, po czym przeprowadza się eteryfikację 7–12 molami butanolu w środowisku kwaśnym wobec kwasów organicznych z jednoczesnym odprowadzaniem wody ze środowiska reakcji, po czym butanolewy roztwór żywicy poddaje się dalszej eteryfikacji butanolem w obecności mocnych kwasów mineralnych najlepiej kwasu siarkowego, solnego lub fosforowego, a wodę powstałą z dalszej eteryfikacji oddziela się przez destylację najkorzystniej azeotropową po czym kwas głównie mineralny zobojętnia się ługami lub węglanami a gotowy produkt rozcieńcza się dożądanego stężenia najczęściej 50% toluenem, ksylenem lub frakcją węglowodorów.