



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.01.1972 (P. 152744)

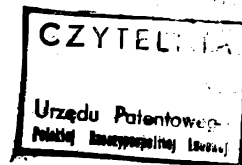
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1975

Kl. 39b⁵,9/32

MKP C08g 9/32



Twórcy wynalazku: Zygmunt Wimpsha, Anna Machowska

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

Sposób wytwarzania reaktywnych aminowych środków powłokowych

1

Przedmiotem wynalazku, jest sposób wytwarzania reaktywnych aminowych środków powłokowych o małej zawartości wolnego formaldehydu, małej lepkości i znacznej hydrofobowości.

Stan techniki. Zwykle chemoutwardzalne środki powłokowe z eteryfikowanych n-butanolem lakierniczych żywic aminowych są niedostatecznie reaktywne i utwardzają się zbyt powoli w temperaturze pokojowej. Szybkość utwardzania jest proporcjonalna do ilości grup alkoholowych w żywicy aminowej oraz do reaktywności tych grup. Obecnie ewentualnie w żywicy reaktywne grupy hydroksymetylowe, w roztworze butanolemym, po wprowadzeniu kwasowego katalizatora utwardzania ulegają prawie natychmiastowemu zeteryfikowaniu butanolem i nie polepszają reaktywności żywicy. Stwarzało to tylko ograniczone możliwości polepszenia reaktywności żywic najwyżej o 50%, gdyż nie można w ten sposób wprowadzić dostatecznie dużej ilości grup alkoksylowych.

Znany jest więc sposób zwiększania reaktywności butylowanych żywic aminowych (patent PRL 49872) polegający na tym, że reakcję syntezy żywicy butylowanej zakańcza się przed całkowitym zeteryfikowaniem istniejących w niej grup hydroksymetylowych, po czym oddestylowuje butanol całkowicie lub częściowo, zastępuje go metanolem lub etanolem i przeprowadza doeteryfikowanie w temperaturze podwyższonej wobec kwasowości własnej żywicy lub w temperaturze pokojowej w la-

2

kierze wobec grup kwasowych plastyfikatora lub wobec silnego kwasu użytego jako katalizator utwardzania. Przerywanie reakcji przed całkowitym zakończeniem polikondensacji daje jednak żywicę aminową o zmniejszonym stopniu polikondensacji, tworzącą mniej elastyczne powłoki. W celu usunięcia z początku butanolu, a następnie wody poreakcyjnej i nadmiaru metanolu lub etanolu konieczne jest stosowanie destylacji próżniowej, co wymaga stosowania dodatkowej aparatury i nie zawsze jest możliwe do przeprowadzenia. Jeśli przeprowadzać doeteryfikowanie w lakierze to pozostające w nim niskowrzące rozpuszczalniki, jak metanol lub etanol, powodują tzw. gazowanie lakieru i powstawanie wad powłoki.

Znany jest również sposób zwiększania reaktywności eteryfikowanych lakierniczych żywic aminowych (patent PRL 54944) polegający na tym, że praktycznie całkowicie odwodniony polikondensat aminowo-aldehydowy, w którym wszystkie lub prawie wszystkie grupy hydroksymetylowe zostały zeteryfikowane alkoholem jedno- lub wielowodorotlenowym, najlepiej butanolem, poddaje się reakcji z formaldehydem lub formaldehydem oraz z alkoholem niższym niż ten, którego używa się w pierwszym etapie eteryfikacji, na przykład metanolem lub etanolem. Wadą tego sposobu jest wprowadzenie dodatkowych ilości wolnego formaldehydu do żywicy co wprowadzi rozszerza możliwości zwiększenia jej reaktywności, ale jednocze-

śnie pogarsza warunki BHP przy pracy ze środkami powłokowymi wywołując niechęć użytkowników do tego rodzaju produktów. Nawet dotychczasowa zawartość wolnego formaldehydu w lakierniczych żywicach aminowych niedoetyfikowanych, wynoszące 3—4% jest uważana za zbyt wysoką i hamuje rozszerzenie ich zbytu.

Innymi wadami dotychczasowych chemoutwardzalnych środków powłokowych są: niedostatecznie duża oporność dielektryczna, zwłaszcza w obecności kwasowych katalizatorów utwardzania, co utrudnia nanoszenie powłok metodą natrysku elektrostatycznego oraz zbyt duża lepkość przy stosunkowo małej zawartości substancji błonotwórczej co zwiększa zużycie drogich rozpuszczalników organicznych.

Istota wynalazku. Nieoczekiwanie stwierdzono, że wysoce reaktywne lakiernicze aminowe środki powłokowe o znacznie obniżonej zawartości wolnego formaldehydu otrzymuje się ze znacznie większą niż dotychczas wydajnością jeśli do roztworu żywicy aminowo-aldehydowej, a w szczególności melaminowo-aldehydowej, mocznikowo-formaldehydowej lub mieszaney zawierającej w swym składzie melaminę lub mocznik, eteryfikowanej alkoholem alifatycznym, korzystnie n-butylovym, wprowadza się kwas o stałej dysocjacji nie mniejszej niż 10^{-3} , zdolny do tworzenia nierozpuszczalnych w żywicy soli, korzystnie siarkowy, prowadzi reakcję w zakresie temperatury 0—130°C, po czym zobojętnia częściowo lub całkowicie lub alkalizuje mieszaninę reakcyjną przy użyciu tlenków, wodorotlenków lub soli ze słabymi kwasami, korzystnie węglowym, metali tworzących z obecnym w żywicy kwasem nierozpuszczalne w żywicy sole, korzystnie sodowe, barowe, magnezowe lub wapniowe. Wydajność tak otrzymanej żywicy melaminowej w przeliczeniu na melaminę jest około półtora raza większa, a zawartość wolnego formaldehydu 4—10 razy mniejsza niż w żywicach otrzymywanych metodami dotychczasowymi. Po wymieszanu z plastifikatorami zawierającymi aktywne atomy wodoru, korzystnie chudymi żywicami alkidowymi, tak by ilość plastifikatora wynosiła 30—75% na sumaryczną masę substancji błonotwórczej otrzymuje się środki powłokowe schnące w temperaturze pokojowej wobec kwasowego katalizatora, korzystnie chlorowodoru kwasu siarkowego lub chlorosilanów, użytych w ilości 0,1—5% na masę substancji błonotwórczej, 2—6 razy szybciej od środków powłokowych stosowanych dotychczas. Początkowo syntezę żywicy melaminowej prowadzi się zwykle wobec kwasu mrówkowego (stała dysocjacja rzędu 10^{-4}), a żywicy mocznikowej wobec kwasu ftalowego lub jego kwaśnego estru (stała dysocjacji rzędu 10^{-3}). Kwas o stałej dysocjacji większej niż użyty w pierwszym etapie wprowadza się do żywicy aminowej już po częściowym lub całkowitym jej odwodnieniu. Siła kwasu na ogół powinna być tym większa im bardziej odwodniona jest żywica. Żywica mocznikowa wymaga przy tym dodatku silniejszego kwasem niż melaminowa. Obecność kwasu o stałej dysocjacji nie mniejszej niż 10^{-3} sprawia jednak, że żywica jest niedostatecznie stabilna i podczas przechowywania mo-

głaby żelować. Aby temu zapobiec należy kwas z niej usunąć, najlepiej przez zobojętnienie i oddzielenie powstałych soli.

Niestety, przy bezpośrednim zobojętnianiu kwasu rozpuszczalnymi zasadami, na przykład wodorotlenkiem sodowym wytrąca się koloidalna zawiesina mikrokryształicznego osadu soli, której nie można z roztworu żywicy ilościowo oddzielić przez odsączenie lub odwirowanie. Stwierdzono, że aby osad soli można było łatwo oddzielać należy do zakwaszania żywicy użyć kwas tworzący nierozpuszczalne w żywicy sole, korzystnie szczawiowy lub siarkowy. Do zobojętniania takiego kwasu należy użyć związku, które utworzą z nim sole nierozpuszczalne.

Przykładem takiej soli użytej do zobojętniania może być węglan wapnia.

Zobojętnienie kwasu następujące w bezpośredniej bliskości nierozpuszczalnych w żywicy kryształów węglanu wapnia powoduje, że tworząca przesycony roztwór sól na przykład siarczan wapnia natychmiast krystalizuje na kryształach węglanu jako zarodkach krystalizacyjnych, przy czym powstaje grubokryształiczny osad soli, łatwy do odsączenia. Grubokryształiczność osadu wzrasta jeszcze na skutek uwodnienia jego zarówno wodą pochodzącą z rozkładu kwasu węglowego jak i jej resztek zawartych w żywicy. Stwierdzono, że taki grubokryształiczny, łatwy do usunięcia osad soli powstaje również wówczas jeśli po dodaniu związku nierozpuszczalnego (na przykład węglanu wapnia) wprowadzić do żywicy wodorotlenki lub sole rozpuszczalne, na przykład roztwór wodorotlenku sodowego. Zobojętnianie żywicy przebiega wówczas szybciej i możliwie jest ponadto uzyskanie środowiska zasadowego.

Powstały obojętny osad soli może być z żywicy usunięty albo od razu, albo po zakończeniu cyklu operacji, albo nie usuwany wcale i traktowany jako pigment. Z tak otrzymanego obojętnego lub słabo zasadowego roztworu żywicy można oddestylować pod normalnym ciśnieniem nadmiar zbędnych rozpuszczalników oraz rozcieńczyć roztwór żywicy w miarę potrzeby. Obojętna żywica jest dostatecznie stabilna nawet w temperaturze wrzenia do 130°C. Nierozpuszczalny osad lub zawiesinę soli usuwa się znanymi sposobami, na przykład przez dekantację, odwirowanie lub przefiltrowanie. Jeśli się decyduje na pozostawienie soli w żywicy, to korzystnie jest użyć do zakwaszenia kwasu siarkowego a do zobojętnienia węglanu barowego, uzyskując pigment — siarczan barowy.

Wzrost reaktywności chemoutwardzalnych aminowych środków powłokowych następuje na skutek zwiększenia w żywicy ilości grup alkoksylowych, które reagują powodując usieciowanie powłoki. W związku z tym rośnie masa cząsteczki i wzrasta wydajność żywicy. Maksymalną reaktywność uzyskuje się przy całkowitym podstawieniu melaminy. Znaczne zwiększenie reaktywności środka powłokowego uzyskuje się również wprowadzając do żywicy aminowanej obok grup butoksylowych niższe grupy alkoksylowe na przykład metoksylowe lub etoksylowe. Osiąga się to wprowadzając do żywicy aminowej eteryfikowanej alko-

holem alifatycznym, korzystnie n-butanołem oprócz kwasu o stałej dysocjacji nie mniejszej niż 10^{-3} , alkohol niższy niż ten którego użyto w pierwszym etapie eteryfikacji, korzystnie metanol lub etanol lub ich półformale.

Ilość niższego alkoholu wprowadzanego do żywicy może być dowolna, ale najkorzystniej jest gdy wynosi 50—200% molowych ilości wolnego formaldehydu zawartego w żywicy, w przybliżeniu 0,5—4,0 mola na mol melaminy i 0,2—2,0 mola na mol mocznika. Wprowadzane grupy metoksyłowe lub etoksyłowe czynią chemoutwardzalny środek powłokowy bardziej reaktywnym niż same butoksyłowe.

Niezależnie od powstawania niższych grup alkoksyłowych obecność niższego alkoholu, podobnie zresztą jak w większym jeszcze stopniu wody, zwiększa polarność środowiska, zwiększając tym samym aktywność kwasu katalizującego syntezę żywicy. W bardziej polarnym środowisku ten sam efekt zeteryfikowania uzyskać można przy użyciu mniejszej ilości lub słabszego kwasu.

W obecności kwasu o stałej dysocjacji nie mniejszej niż 10^{-3} praktycznie cała ilość formaldehydu obecnego w roztworze zostaje związana w postaci grup alkoksyłowych dzięki czemu wzrasta reaktywność żywicy (większa ilość grup alkoksyłowych); wydajność substancji błonotwórczej a malarz straty oraz zawartość wolnego CH_2O w produkcie. Zawartość wolnego formaldehydu ulega obniżeniu poniżej 1% a może osiągnąć nawet 0,1%, w porównaniu do 3—4%, w zwykłe produkowanych lakierniczych żywicach aminowych.

Aby dodatkowo umożliwić zwiększenie ilości grup alkoksyłowych można do żywicy aminowej podczas syntezy, oprócz kwasu o stałej dysocjacji nie mniejszej niż 10^{-3} wprowadzać dodatkowo formaldehyd w dowolnej postaci, na przykład gazowej, roztworu wodnego, alkoholowego, wodno-alkoholowego, koncentratu, paraformaldehydu, półformalu, formalu lub trioksanu w ilości nie przekraczającej molowo ilości alkoholu znajdującego się w roztworze. W odpowiednich warunkach cały ten wprowadzony dodatkowo formaldehyd zostaje związany w żywicy.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że w żywicach otrzymanych według wynalazku, pomimo znacznego wzrostu reaktywności następuje znaczne zwiększenie hydrofobowości i będący jej miarą — wzrost tolerancji benzynowej do tego stopnia, że tolerancja benzynowa staje się praktycznie nieograniczona. Należy to przypisać praktycznie całkowitemu podstawieniu wodorów grup aminowych oraz całkowitemu zeteryfikowaniu hydrofilowych grup hydroksymetyłowych. Dotychczas tolerancja benzynowa żywic była przyjmowana za miarę ich reaktywności, reaktywność żywicy była tym większa im mniejsza tolerancja benzynowa. Żywice według wynalazku w jednym typie żywicy oferują żywice o dużej reaktywności i dużej tolerancji benzynowej.

W wypadku stosowania niedostatecznie hydrofobowej chudej żywicy alkidowej jako plastyfikującego składnika środka powłokowego, może się zdarzyć, że mieszalność żywicy alkidowej z aminową

będzie niedostateczna. Wówczas trzeba wprowadzać do żywicy aminowej grupy hydrofilowe aby zmniejszyć jej hydrofobowość albo użyć bardziej hydrofobowe żywice alkidowe. Hydrofilowość reaktywnych żywic aminowych można zwiększyć wbudowując w ich skład grupy sulfonianowe, na przykład przez przereagowanie z hydroksymetano-sulfonianem sodowym, lub aminowe. Nawet jednak najbardziej hydrofobowe reaktywne żywice melaminowe mieszające się z chudymi żywicami alkidowymi tworzą z nimi klarowne i jednorodne lakiery w obecności kwasowego katalizatora utwardzania.

Żywice aminowe otrzymane według wynalazku mają bardzo niską lepkość, co najmniej dwukrotnie niższa niż żywice dotychczas produkowane oraz większą oporność dielektryczną.

Otrzymane według wynalazku reaktywne żywice aminowe stosuje się jako chemoutwardzalne środki powłokowe w połączeniu z plastifikatorami, korzystnie żywicami alkidowymi, tak by ilość plastifikatora wynosiła 30—75% na masę substancji błonotwórczej. Jako plastyfikatory mogą służyć również inne polimery lub kopolimery na przykład winylowe, korzystnie zawierające grupy z aktywnymi atomami wodoru.

W skład środków powłokowych obok plastifikatora wchodzi jedna lub więcej żywic aminowych. Przed nanoszeniem, do roztworu środka powłokowego dodaje się kwasowego katalizatora utwardzania, korzystnie chlorowodoru, kwasu solnego, siarkowego lub substancji rozkładającej się z wydzielaniem silnego kwasu, korzystnie chlorosilanu w ilości 0,1—5% na masę substancji błonotwórczej. Ilość katalizatora powinna być tym mniejsza im wyższa jest temperatura utwardzania powłoki, a tym większa im słabszego kwasu używa się jako katalizatora.

Mieszanka środka powłokowego z katalizatorem utwardzania ma żywotność zwykle rzędu kilka dni a nawet tygodni, w temperaturze pokojowej, znacznie większą niż u chemoutwardzalnych środków powłokowych o tej samej szybkości schnięcia dotychczas stosowanych.

Środki powłokowe według wynalazku mogą być oczywiście barwione lub pigmentowane znanymi sposobami oraz zawierać środki pomocnicze, na przykład substancje antywspienające — w miarę potrzeby.

Sposób według wynalazku można stosować do wyrobu różnych chemoutwardzalnych aminowych środków powłokowych, zarówno melaminowych jak i mocznikowych lub mieszanych zawierających w swym składzie melaminę lub mocznik.

Zalety postępowania według wynalazku są następujące:

a. Otrzymuje się chemoutwardzalne środki powłokowe schnące wielokrotnie szybciej niż środki powłokowe dotychczas wytwarzane. Czas do praktycznie całkowitego wyschnięcia w temperaturze pokojowej, z 10% dwunastoprocentowego kwasu solnego, środka powłokowego według wynalazku, jest zwykle 4—6 razy krótszy niż środków powłokowych dotychczas produkowanych i zbliża się do teoretycznej granicy szybkości schnięcia, określa-

nej przez szybkość odparowywanie rozpuszczalnika z naniesionej powłoki.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się melaminowe środki powłokowe schnące równie szybko jak mocznikowe. Umożliwia to stosowanie melaminowo-alkidowych chemoutwardzalnych środków powłokowych o maksymalnej możliwej elastyczności, twardości i odporności chemicznej powłoki przy równie dużej szybkości schnięcia jak uzyskiwano dotychczas w mocznikowo-alkidowych lub mocznikowo-melaminowo-alkidowych środkach powłokowych, które tworzą jednak powłoki o znacznie gorszej jakości.

Melaminowo-alkidowe chemoutwardzalne środki powłokowe według wynalazku, obok dużej szybkości schnięcia mają bardzo dużą żywotność z katalizatorem utwardzania, nawet rzędu tygodni, co pozwala stosować je do nanoszenia wysoce ekonomicznymi metodami polewania i maczania, wymagającymi, stosowania na raz dużej ilości środka powłokowego. Dotychczas produkowane melaminowo-alkidowe środki powłokowe nie mogą być stosowane jako chemoutwardzalne do nanoszenia tymi metodami pomimo również dużej żywotności z katalizatorem utwardzania, gdyż szybkość ich schnięcia w temperaturze pokojowej jest niedostateczna.

b. Zawartość wolnego formaldehydu jest w środku powłokowym kilkakrotnie mniejsza niż w środkach dotychczas wytwarzanych. Wynika to stąd, że w warunkach postępowania według wynalazku w temperaturze pokojowej i silnie kwaśnym środowisku prawie cały wolny formaldehyd, obecny w ilości kilku procent w żywicy, reaguje z żywicą i alkoholem tworząc grupy alkoksylowe. W żywicy pozostaje tylko ułamek procenta wolnego formaldehydu, zwykle 0,4—0,8%. Zawartość wolnego formaldehydu w plastyfikowanych środkach powłokowych otrzymanych sposobem według wynalazku wynosi zawsze poniżej 1%, zwykle 0,2—0,6% co eliminuje drażniące działanie CH_2O podczas nanoszenia i rozszerza rynki zbytu produktu.

c. Lepkość środka powłokowego, zwłaszcza melaminowego maleje 2—4-krotnie co umożliwia stosowanie go w większych stężeniach i zmniejszenie zużycia rozpuszczalników organicznych. Lepkość żywicy maleje na skutek praktycznie całkowitego zeteryfikowania w warunkach postępowania według wynalazku wolnych grup hydroksymetylowych tworzących wiązania wodorowe.

d. Wzrasta znacznie tolerancja (mieszalność) benzynowa żywic, zwłaszcza melaminowych, otrzymywanych sposobem według wynalazku co pozwala stosować do środka powłokowego szerszy asortyment tanich hydrofobowych rozpuszczalników na przykład alifatycznych. Otrzymuje się żywice nawet o nieograniczonej mieszalności z benzyną, bardziej hydrofobowe od plastyfikatorów alkidowych. Środki powłokowe według wynalazku tworzą więc powłoki bardziej hydrofobowe, a więc o zwiększonej wodoodporności.

e. Zobojętnione żywice można podgęszczać przez zwykłą destylację nawet do zawartości 80% suchej masy w porównaniu do 48—60% w żywicach dotychczas produkowanych. Przy użyciu destylacji próżniowej można je zagęścić nawet do zawartości

90—98% suchej masy. Pozwala to obniżyć koszty transportu i umożliwia szerszy dobór rozpuszczalników do środków powłokowych otrzymanych sposobem według wynalazku. Żywice są także bardziej stabilne i mogą być przechowywane prawie nieograniczenie długo bez pogorszenia ich własności.

f. Na skutek wyeliminowania najbardziej polarnych grup hydroksymetylowych wzrasta znacznie oporność dielektryczna żywic nawet do 10^9 om.cm, w porównaniu do ok. 10^7 om.cm w dotychczas produkowanych żywicach, co ma podstawowe znaczenie w środkach powłokowych наносzonych metodą natrysku elektrostatycznego. Żywica melaminowa staje się mniej polarna od rozpuszczalników aromatycznych, którymi może być dowolnie rozcieńczona bez obawy o jej stabilność.

g. Na skutek pełniejszego podstawiania wodorów grup aminowych wzrasta znacznie wydajność żywicy, w przeliczeniu na manomer aminowy. Wydajność ta w reaktywnych melaminowych żywicach powłokowych może wzrosnąć nawet o powyżej 50%.

Przykłady:

Przykład I. Do 6 moli formaliny 26-procentowej (500 g) wprowadza się 20,8 g kwaśnego siarczynu sodowego i doprowadza pH do 7,5 przez dodatek w razie potrzeby roztworu wodorotlenku sodowego lub kwasu mrówkowego. Następnie dodaje się 1 mol melaminy i ogrzewa mieszając aż do rozpuszczenia w temperaturze wrzenia. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się przez 20 minut przy lekkim wrzeniu z chłodnicą zwrotną, po czym skrapla 222 g n-butanolu z taką szybkością aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie opadła poniżej 85°C. Następnie wkrapla się dalsze 222 g n-butanolu jednocześnie z 9 ml 10-procentowego kwasu mrówkowego, po czym utrzymuje układ w temperaturze wrzenia przez 15 minut. Po upływie tego czasu zobojętnia się mieszaninę reakcyjną roztworem NaOH do pH 7—7,5, włącza ogrzewanie i mieszało po czym spuszcza oddzieloną dolną warstwę wodną.

Po oddzieleniu warstwy wodnej (około 270 g) układ zakwasza się przy użyciu 5 ml 10-procentowego kwasu mrówkowego do pH około 5, wprowadza 220 g mieszaniny zawierającej 55% toluenu i 45% n-butanolu i prowadzi destylację azeotropową z zawracaniem warstwy alkoholowej destylatu aż do osiągnięcia temperatury 95°C. W tej temperaturze do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się roztwór 0,5 ml 50-procentowego kwasu siarkowego w 157 g n-butanolu i kontynuuje destylację z zawracaniem aż do osiągnięcia temperatury 106°C. Po osiągnięciu temperatury 105°C do reaktora wprowadza się 1,5 g węglanu wapnia.

Gdy destylat przestaje się rozwarstwiać, co następuje po osiągnięciu temperatury około 107°C rozpoczyna się destylację rzutową, bez zawracania aż do uzyskania oporności roztworu żywicy 5—6 · 10^7 om.cm co osiąga się w temperaturze 117—120°C. W temperaturze 115°C wprowadza się uprzednio 4,7 ml 2 n roztworu wodorotlenku sodowego w metanolu w celu całkowitego zobojętnię-

nia żywicy. Odwodnioną żywicę rozcieńcza się ksylenem do stężenia 60% i odwirowuje od zawiesiny soli. Otrzymuje się 375 g 60-procentowego roztworu reaktywnej lakierniczej żywicy melaminowej do chemoutwardzalnych środków powłokowych. Lepkość żywicy wynosi 35 sek. na kubku Forda 4, oporność $7 \cdot 10^7$ om.cm a zawartość wolnego formaldehydu 0,5%. Do tak otrzymanej żywicy dodaje się 830 g 60-procentowego roztworu chudej żywicy alkilowej modyfikowanej dehydratyzowanym olejem rycynowym i dokładnie miesza. Tak otrzymany środek powłokowy jest nieograniczenie trwały i zawiera tylko 0,15% wolnego formaldehydu. Przed użyciem dodaje się do niego 48 g 33-procentowego roztworu butoksymetylodwuchlorosilanu w ksylenie i rozcieńcza mieszaninę butanol-ksylen do lepkości roboczej. Oporność środka powłokowego z tym katalizatorem utwardzania wynosi $5 \cdot 10^6$ om.cm, a żywotność 4—7 dób. Naniesiony na drewno w temperaturze pokojowej schnie 4 minuty do pyłosuchości, a 12 minut do trzeciego stopnia wyschnięcia tworząc twarde i elastyczne powłoki odporne na czynniki atmosferyczne. Żywotność środka powłokowego z katalizatorem wynosi 5 dób.

Dla porównania środki powłokowe ze zwykłych żywic melaminowych zawierają około 1% wolnego formaldehydu i schną 4—5-krotnie dłużej.

Przykład II. 6 moli formaliny 36-procentowej (500 g) zobojętnia się urotropiną do pH 7, po czym mieszając dodaje 1 mol (126 g) melaminy, ogrzewa do wrzenia z chłodnicą zwrotną, wkrapla 6 moli (444 g) n-butanolu w ten sposób aby temperatura nie opadła poniżej 80°C, po czym zakwasza 9 ml 10-procentowego kwasu mrówkowego do pH = 5,5 i utrzymuje układ przy wrzeniu, aż do wystąpienia zmętnienia (około 5—10 minut). Następnie dodaje się 120 g ksylenu i prowadzi przez 10 minut destylację azeotropową z zawracaniem warstwy alkoholowej rozpuszczalników, po czym zobojętnia mieszaninę reakcyjną 20-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego do pH 7, wyłącza mieszadło i po rozwarstwieniu układu oddziela (spuszcza) dolną warstwę wodną. Pozostałą w roztworze warstwę żywiczną zakwasza się ponownie 9 ml 10-procentowego kwasu mrówkowego i prowadzi destylację azeotropową z zawracaniem górnej warstwy alkoholowej destylatu, aż do prawie całkowitego odwodnienia żywicy w temperaturze 110—115°C, po czym prowadzi się destylację zwykłą bez zawracania, aż do osiągnięcia przez żywicę temperatury 120°C. Następnie żywicę chłodzi się do temperatury 20°C, otrzymując 650 g produktu, który rozdziela się na dwie równe części.

a) Do 325 g otrzymanego jak wyżej roztworu żywicy dodaje się 0,5 mola (16 g) metanolu po czym mieszając zakwasza 1 ml 50-procentowego wodnego roztworu kwasu siarkowego.

b) 325 g otrzymanego jak poprzednio roztworu żywicy zakwasza się 1 ml 50-procentowego wodnego roztworu kwasu siarkowego. Mieszając utrzymuje się oba układy w tych warunkach, w temperaturze pokojowej przez 30 minut po czym zobojętnia za pomocą wodorotlenku wapniowego do

pH 7—8 wobec błękitu bromotymolowego. Nadmiar nieprzereagowanego metanolu (Ia) i resztki wody oddestylowuje się pod ciśnieniem atmosferycznym do osiągnięcia przez żywicę temperatury 120°C po czym chłodzi się żywicę do temperatury pokojowej, rozcieńcza ksylenem do zawartości 50% suchej substancji i sączy.

Ila — Otrzymuje się 380 g 50-procentowego roztworu w butanolu — ksylenie żywicy melaminowej o lepkości 44 (71) sek. na kubku Forda 4, tolerancji benzynowej powyżej 6000% (340), zawartości wolnego formaldehydu 1,0% (3,4) i oporności $1 \cdot 10^8$ om.cm (10^7 om.cm). Po wymieszaniu z 760 g 60-procentowego roztworu w ksylenie modyfikowanej olejem rycynowym gliceroftalowej żywicy alkidowej (R-45) otrzymuje się lakier o oporności $5 \cdot 10^8$ om.cm, który z dodatkiem 10% 12-procentowego kwasu solnego (w n-butanolu) ma żywotność 12 dób (powyżej 50) w temperaturze pokojowej i schnie 3 (3) minuty do pyłosuchości i 11 (43) minut do praktycznie całkowitego wyschnięcia. W nawiasach podane odpowiednie liczby dla wyjściowej butylowanej żywicy melaminowej.

Ilb — Otrzymuje się 368 g 50-procentowego roztworu w butanolu — ksylenie żywicy melaminowej o lepkości 35,5 (71) sek. na kubku Forda 4 tolerancji benzynowej 800% (340), zawartości wolnego formaldehydu 2,5% (3,4). Po wymieszaniu z 735 g 60-procentowego roztworu w ksylenie modyfikowanej olejem rycynowym gliceroftalowej żywicy alkidowej Ftalak R-45 otrzymuje się środek powłokowy, który z dodatkiem 10% 12-procentowego kwasu solnego (w n-butanolu) ma żywotność 15 dób (powyżej 50) w temperaturze pokojowej i schnie 3 (3) minuty do pyłosuchości i 34 (43) minuty do praktycznie całkowitego wyschnięcia.

W nawiasach podano odpowiednie liczby dla wyjściowej żywicy melaminowej.

Przykład III. Postępowanie jak w przykładzie Ia, z tym, że żywicę melaminową zagęszcza się przez oddestylowanie rozpuszczalników pod ciśnieniem atmosferycznym do stężeń 60—80%.

Własności otrzymanych w ten sposób żywic zestawiono w tablicy 1.

Przykład IV. 2,3 mola (191,5 g) formaliny 36-procentowej zobojętnia się 20-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego do pH 7, mieszając dodaje 1 mol (60 g) mocznika, ogrzewa do wrzenia 10 minut, wkrapla 2,3 mola (170,2 g) n-butanolu, utrzymuje przy wrzeniu 10 minut, zakwasza przez dodatek 1,5 g bezwodnika ftalowego, po dalszych 10 minutach wrzenia dodaje 15 g ksylenu, po czym prowadzi destylację azeotropową z zawracaniem warstwy alkoholowej destylatu, aż do całkowitego odwodnienia i osiągnięcia temperatury 120°C. Następnie żywicę chłodzi się do 20—30°C, dodaje 1 mol (32 g) metanolu, zakwasza 1 ml 50-procentowego H_2SO_4 i mieszając utrzymuje w tych warunkach przez 30 minut. Następnie mieszaninę reakcyjną zobojętnia się przy pomocy tlenku wapniowego i odsacza nierozpuszczalny osad. Nadmiar nieprzereagowanego metanolu i resztki wody oddestylowuje się pod ciśnieniem atmosferycznym do osiągnięcia przez żywicę temperatury 120°C po czym chłodzi się żywicę do temperatury pokojowej, rozcieńcza ksylenem do zawartości 50% suchej substancji i sączy.

Tablica 1

Lp.	Zawartość suchej substancji (%)	Własności żywicy nierozcieńczonej		Własności żywicy po rozcieńczeniu ksylenem do 50%				Szybkość schnięcia lakieru w temp. pokojowej (min.)		Żywotność lakieru z 10% katalizatora (doby)
		lepkość na kubku Forda 4 (sek.)	oporność (om.cm)	lepkość na kubku Forda 4 (sek.)	tolerancja benzynowa ml/g	oporność (om.cm)	zawartość wolnego CH_2O (%)	do pyłosuchości	do praktycznie całkowitego wyschnięcia	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	50,6	71	$6 \cdot 10^8$	70	3,4	$7 \cdot 10^8$	3,4	5	22	9
1	60	143	$1,4 \cdot 10^8$	25	20	$1 \cdot 10^8$	1,08	3,5	18	14
2	70	ok. 900	$2 \cdot 10^8$	32	35	$1,2 \cdot 10^8$	1,03	3	14	6
3	80	b. duża	nie mierzono	56	110	$9 \cdot 10^8$	0,42	3	11	6

rycznym i rozcieńcza żywicę butanolem do stężenia 50%. Otrzymuje się 240 g 50-procentowego roztworu żywicy o lepkości 20,8 (28,5) sekund na kubku Forda 4, tolerancji benzynowej 270% (500), zawartości wolnego formaldehydu 0,94% (2,1), tworzącej z żywicą alkidową Ftalak R-45, w stosunku 1:1,2 (w przeliczeniu na suchą masę substancji błonotwórczej) środek powłokowy który z dodatkiem 3% 12-procentowego roztworu HCl w butanolu ma żywotność 12 (24) godzin w temperaturze pokojowej i schnie 4 (5) minut do pyłosuchości, a 16 (18) minut do praktycznie całkowitego wyschnięcia.

W nawiasach podano odpowiednie liczby dotyczące butylowanej żywicy mocznikowej otrzymywanej znanym sposobem.

Przykład V. 2,1 mola (175 g) formaliny 36-procentowej zobojętnia się wodorotlenkiem sodowym do pH 7, dodaje 1 mol (60 g) mocznika i mieszając ogrzewa do wrzenia. Przy wrzeniu dodaje się 2,2 mola n-butanolu, po 10 min. zakwasza przez dodatek 1,5 ml 28-procentowego kwasu fosforowego, a po następnych 10 min. wprowadza 15 ml toluenu, po czym prowadzi destylację azeotropową z zawracaniem warstwy alkoholowej destylatu z rozdzielacza, aż do osiągnięcia temperatury 120°C. Wówczas przerywa się zawracanie i prowadzi dalej destylację, aż do osiągnięcia temperatury 127°C. Następnie mieszaninę reakcyjną cały czas mieszając chłodzi się do 60°C, wprowadza 4 mole metanolu i 1 mol półformalu metylowego, schładza dalej do 20°C i zakwasza 85-procentowym H_3PO_4 do pH 2. Po 20 minutach kwas zobojętnia się przy pomocy nadmiaru CaCO_3 , usuwa metanol przez zwykłą destylację rzutową, a ewentualne resztki wody przez destylację azeotropową z butanolem, a zawracaniem warstwy alkoholowej destylatu. Otrzymuje się butylowano-metylowaną żywicę mocznikowo-formaldehydową o małej lepkości i znacznej reaktywności.

Lakier otrzymywany przez wymieszanie 100 części wagowych 50-procentowego roztworu tej żywicy ze 120 częściami wagowymi 50-procentowego roztworu w ksylenie żywicy gliceroftalowej Ftalak R-45 modyfikowanej olejem rycynowym, po dodaniu 6,6 części wagowych 12-procentowego roztworu chlorowodoru w butanolu schnie praktycz-

nie całkowicie w ciągu 7 minut w porównaniu do 30 min. przy użyciu lakieru z żywicy mocznikowej butylowanej otrzymywanej znanymi metodami.

Przykład VI. Postępowanie jak w przykładzie I z tym, że zamiast roztworu chlorowodoru do lakieru dodaje się 15% 16-procentowego roztworu metylo-tróchlorosilanu w ksylenie i dokładnie miesza. Oporność lakieru z katalizatorem wynosi $3 \cdot 10^7$ om.cm. Lakier taki może być doskonale наносzony metodą natrysku elektrostatycznego i utwardzony w temperaturze 20—80°C. Utwardzona powłoka jest hydrofobowa.

Przykład VII. Postępowanie jak w przykładzie I z tym, że lakier jest zapigmentowany przy pomocy 10-procentowego dodatku bieli tytanowej na białą farbę. Szybkość schnięcia środka powłokowego pozostaje praktycznie bez zmian.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania reaktywnych aminowych środków powłokowych o małej zawartości wolnego formaldehydu, **znamienny tym**, że do roztworu żywicy aminowo-aldehydowej, a w szczególności melaminowo-formaldehydowej, mocznikowo-formaldehydowej lub mieszanej zawierającej w swym składzie melaminę lub mocznik, eteryfikowanej alkoholem alifatycznym, korzystnie n-butylovym, wprowadza się kwas o stałej dysocjacji nie mniejszej niż 10^{-3} , zdolny do tworzenia nierozpuszczalnych w żywicy soli, korzystnie siarkowy, prowadzi reakcję w temperaturze 0—130°C po czym zobojętnia częściowo lub całkowicie lub alkalizuje mieszaninę reakcyjną przy użyciu tlenków, wodorotlenków lub soli słabych lub nietrwałych kwasów, korzystnie węglowego, metali tworzących z obecnym w żywicy kwasem nierozpuszczalne w żywicy sole korzystnie sodowe, wapniowe, lub barowe, a po zakończeniu reakcji oddziela w miarę potrzeby z praktycznie bezwodnej żywicy nierozpuszczalny osad lub zawiesinę znanymi sposobami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do żywicy obok kwasu o stałej dysocjacji nie mniejszej niż 10^{-3} wprowadza się alkohol niższy niż ten, którego używa się w pierwszym etapie eteryfikacji, korzystnie metylowy lub etylowy.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że do żywicy obok kwasu o stałej dysocjacji nie mniejszej niż 10^{-3} wprowadza się dodatkowe ilości formaldehydu w postaci gazowej, roztworu wodnego, alkoholowego lub wodno-alkoholowego, koncentratu, paraformaldehydu, półformalu lub trioksanu, w ilości nie przekraczającej molowo ilości alkoholu obecnego w mieszaninie reakcyjnej.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że przed nanoszeniem żywicy aminowo-aldehydową miesza się z plastyfikatorem, korzystnie żywicą alkidową, tak by ilość plastyfikatora wynosiła 30—75% na sumaryczną masę substancji

błonotwórczej oraz z kwasowym lub potencjalnie kwasowym katalizatorem utwardzania korzystnie chlorowodorem, kwasem siarkowym lub chlorosilanami, w ilości 0,1—5% na masę substancji błonotwórczej.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że przed nanoszeniem żywicy aminowo-aldehydową miesza się z plastyfikatorem, korzystnie żywicą alkidową, tak by ilość plastyfikatora wynosiła 30—75% na sumaryczną masę substancji błonotwórczej oraz z kwasowym lub potencjalnie kwasowym katalizatorem utwardzania, korzystnie chlorowodorem, kwasem siarkowym lub chlorosilanami, w ilości 0,1—5% na masę substancji błonotwórczej.