



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) 263860

(13) B1

(51) Int. Cl. 4
C 08 G 12/42
C 08 G 12/32

(21) PV 5375-87.Z
(22) Přihlášeno 15.07.87

(40) Zveřejněno 16.09.88
(45) Vydáno 15.07.89

(75)
Autor vynálezu

BRABEC JAN ing., SMRČKA JINDŘICH ing., KAŠE JOSEF ing.,
PARDUBICE, SURAN PAVOL ing., TRNAVA

(54) Způsob přípravy melaminformaldehydových
pryskyřic etherifikovaných isobutanolem

(57) Způsob přípravy melaminformaldehydových pryskyřic etherifikovaných isobutanolem spočívá v reakci melaminu s paraformaldehydem a isobutanolem v molárním poměru 1 : 4,2 až 7,2 : 5,5 až 8,5 za přítomnosti pomocného rozpouštědla typu níževroucích aromatických uhlovodíků. Příprava probíhá bez předchozího rozpuštění paraformaldehydu v isobutanolu tak, že pH násady obsahující výše uvedené složky se upraví minerálními nebo mono- či dikarboxylovými kyselinami, případně jejich anhydridy na určitou hodnotu pH, pak se přidají pomocná rozpouštědla pro separaci vodné lázně při azeotropické cirkulační destilaci a závěrem se upraví koncentrace pryskyřičného roztoku oddestilováním vratných rozpouštědel.

Vynález se týká technologického postupu přípravy melaminformaldehydových pryskyřic etherifikovaných isobutanolem, používaných především pro výrobu vypalovacích nátěrových hmot.

Příprava etherifikovaných melaminformaldehydových pryskyřic za použití paraformaldehydu jako výchozí aldehydové složky je známa (např. franc. pat. 1 469 768, pat. NSR 1 595 224, maďarský patent 20 997). Paraformaldehyd pro reakci s melaminem se rozpouští v etherifikačním alkoholu (který současně slouží jako rozpouštědlo pryskyřičného produktu) jak v alkalickém, tak i v kyselém prostředí, obvykle za zvýšené teploty. V alkalickém prostředí se paraformaldehyd rozpouští v alkoholech snadno již při teplotách kolem 50 °C, naproti tomu v kyselém prostředí je nutné zvýšit teplotu nad 80 °C, aby došlo k rozpouštění paraformaldehydu v dostatečně krátké době. Rozpouštění paraformaldehydu ve vroucím isobutanolu, tj. při teplotě 107 °C a pH 3 trvá asi 40 minut a před přidáním melaminu do reakce je nutno vzniklý roztok formaldehydu v alkoholu ochladit na 60 až 80 °C, případně upravit pH a tím potlačit nežádoucí kondenzační reakce v dalším stupni přípravy. Přidáním melaminu k alkalickému roztoku formaldehydu v etherifikačním alkoholu dochází k vypadávání málo rozpustných methylolmelaminů a je obvykle nutné vést přípravu pryskyřice v přítomnosti určitého množství vody, která zvyšuje rozpustnost uvedených methylolmelaminů.

Tyto uvedené problémy řeší předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy melaminformaldehydových pryskyřic etherifikovaných isobutanolem, reakcí melaminu s paraformaldehydem a isobutanolem v molárním poměru 1 : 4,2 až 7,2 : 5,5 až 8,5 za přítomnosti pomocného rozpouštědla typu níževroucích aromatických uhlovodíků sloužícího k separaci vodní fáze při azeotropické cirkulační destilaci a úpravou koncentrace pryskyřičného roztoku oddestilováním tzv. vratných rozpouštědel.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že příprava pryskyřice probíhá bez předchozího rozpouštění paraformaldehydu v isobutanolu tak, že pH násady isobutanolu, paraformaldehydu a melaminu se upraví minerálními nebo mono- či dikarboxylovými kyselinami, případně jejich anhydridy na hodnotu 5,5 až 6,0 a takto vzniklá reakční směs se v průběhu 30 až 90 minut vyhřeje k varu, po jejím vyčerení se přidá pomocné rozpouštědlo a za azeotropického odstraňování vodné fáze se reakce nechá probíhat 60 až 240 minut od počátku varu reakční směsi, načež se další průběh etherifikačních a kondenzačních reakcí omezí úpravou pH pryskyřičného roztoku při teplotě 60 až 70 °C na hodnotu 7,5 až 8,5 a během dalších 40 až 240 minut se pryskyřice zkondenzují na obsah netěkavých složek vyšší než 50 % hmot. atmosférickým nebo vakuovým oddestilováním směsi roz-

pouštědel, případně i vodné fáze neoddestilované v první fázi přípravy pryskyřice. Postup přípravy isobutanolem etherifikovaných melaminformaldehydových pryskyřic podle tohoto vynálezu má ve srovnání s dosud používanými postupy některé výhody. Je to především skutečnost, že melamin je nasazován do suspenze paraformaldehydu a isobutanolu za normální teploty a není nutno upravovat pH před přidáním melaminu, jako je tomu u způsobu, kdy je nejprve paraformaldehyd rozpouštěn ve slabě alkoholickém prostředí a poté je nutno snížit pH na takovou hodnotu, aby nedocházelo k vypadávání nerozpustných methylolmelaminů, případně je nutné potlačit uvedený efekt přidáním určitého množství vody, která zvyšuje rozpustnost vznikajících methylolmelaminů. Ve srovnání s postupy využívajícími kyselou depolymerace paraformaldehydu není u postupu podle tohoto vynálezu třeba upravovat pH a chladit vroucí roztok alkoholického formaldehydu před přidáním melaminu, což je výhodné především z hlediska provozní výroby, kde je nebezpečí úniku par rozpouštědel při teplotách blízkých bodu varu. Postupem uvedeným v tomto vynálezu lze připravit pryskyřice se širokou škálou reaktivit. Reaktivita takto připravených pryskyřic je kromě molárních poměrů výchozích složek ovlivňována dobou varu reakční směsi v kyselé oblasti pH, přičemž není nutné odstraňovat vodu z reakčního prostředí tak rychle, aby byla reakce vedena prakticky v bezvodém prostředí. Voda neoddestilovaná v kyselé fázi přípravy se v takovém případě oddestiluje až při úpravě koncentrace pryskyřice. Při reakční době v kyselé oblasti pH 60 minut se po konečné úpravě získají pryskyřice s mísitelností s jakovým benzinem v poměru 10 g : 20 až 35 ml a s reaktivitou vhodnou pro přípravu vypalovacích nátěrových hmot tvrditelných při teplotách nižších než 100 °C. Probíhá-li reakce v kyselé oblasti 180 až 240 minut, získají se pryskyřice silně etherifikované, tvrditelné při teplotách 130 °C a vyšších. Pro přípravu etherifikovaných pryskyřic podle vynálezu je vhodné použít paraformaldehyd v granulované formě s obsahem formaldehydu alespoň 90 % hmot. Použitý melamin může být technické jakosti, měl by však obsahovat alespoň 99 % hmot. melaminu a alespoň 98 % částic o průměru do 160 μm. Molární poměr formaldehydu k isobutanolu má být v rozmezí 1 : 0,9 až 1,5, molární poměr formaldehydu k melaminu v rozmezí 4,2 až 7,2 : 1. Při hodnotách tohoto poměru pod 4,5 : 1 dochází již k vypadávání nerozpustných kondenzátů. Je-li naopak molární poměr formaldehydu k melaminu vyšší než 7,2 : 1, vzniknou málo reaktivní pryskyřice s vysokým obsahem volného formaldehydu. pH první fáze reakce je nutno nastavit na hodnotu 5,5 až 6,0, při odlišném nastavení pH dochází ke tvorbě zákalů vlivem tvorby

nerozpuštěných methyloformalaminů, je-li pH vyšší než 6. Při pH nižším než 5,5 jsou preferovány kondenzační reakce a vzrůstá viskozita konečného produktu. Doba potřebná k vyhřátí reakční směsi by neměla přesáhnout 90 minut, neboť adice formaldehydu na melamin probíhá nejrychleji při teplotách nad 90 °C a prodloužením doby vyhřívání k varu nad uvedenou hodnotu může dojít ke tvorbě zákalů, případně sraženiny vlivem zvýšené kondenzace a potlačené methyloformalaminové meziproduktů. Isobutanol pro přípravu etherifikovaných pryskyřic podle tohoto vynálezu může být technické jakosti, nebo část isobutanolu může být přidána ve formě tzv. zpětných rozpouštědel získaných destilací při úpravě koncentrace pryskyřic v předcházejících operacích. Tato zpětná rozpouštědla obsahují 75 až 80 % isobutanolu, 10 až 15 % pomocného rozpouštědla, 6 až 7 % vody a 3,5 až 4,5 % formaldehydu. V případě použití zpětných rozpouštědel se kromě navážky isobutanolu sníží i navážka pomocného rozpouštědla a paraformaldehydu.

Etherifikované produkty připravené postupem podle tohoto vynálezu jsou vhodné zejména jako síťující složky pojiv pro nátěrové hmoty, především na bázi alkydových nebo epoxidových pryskyřic a roztokových akrylátových kopolymerů. Nátěrové systémy tohoto typu se vytvrzují tepelně (nátěrové hmoty vypalovací), a to i při teplotách nižších než 100 °C.

Příklad 1

Do čtyřhrdlé sulfonační baňky opatřené míchadlem, azeotropickým nástavcem s chladičem a teploměrem se předloží 555 g isobutanolu, 180 g 90% paraformaldehydu, 126 gramů melaminu a pH směsi se za míchání upraví přidávkou 0,6 ml 85% kyseliny fosforečné na hodnotu 5,8. Násada se během 60 minut vyhřeje k varu. Po 15 minutách varu se násada vyčerpá, během 5 minut se přidá 50 g toluenu a azeotropickou refluxní destilací se z reakčního prostředí odstraňuje voda. Po hodině varu se vzniklý pryskyřičný roztok ochladí na 60 °C a jeho pH se upraví přidávkou 20% vodného roztoku hydroxidu sodného na hodnotu 7,8. Oddestilováním 270 ml rozpouštědel a 25 ml vodní fáze za atmosférického tlaku a maximální teploty bodu varu 115 °C v průběhu 150 minut se získá 580 g pryskyřičného roztoku o koncentraci 54,3 % hmot. netěkavých složek a mísitelností s lak. benzinem 10 g : 35 ml.

Příklad 2

V baňce opatřené míchadlem, azeotropickým nástavcem s chladičem a teploměrem se upraví pH směsi 592 g isobutanolu, 170 gramů paraformaldehydu a 126 g melaminu přidávkou 1 g ftalanhydridu na hodnotu 5,9. Po vyhřátí násady k varu během 40 minut dojde po dalších 20 minutách k vyčerpání reakční směsi, kdy se přidá 35 g toluenu a azeotropickou refluxní destilací se oddestilovává voda. Po 180 minutách varu se pryskyřice ochladí na 65 °C a zneutralizuje se roztokem 28% hydroxidu draselného na pH 8,1. Vakuovým oddestilováním 180 ml rozpouštědel a 20 ml vodní fáze za tlaku 10,8 až 14,2 kPa a max. teploty 61 °C během 70 minut se získá 540 g pryskyřice o koncentraci 57,2 % hmot. s mísitelností s lak. benzinem 10 g : 150 ml.

Příklad 3

K 385 g isobutanolu, 225 g zpětných rozpouštědel o složení 75,5 % isobutanolu, 13,8 procenta toluenu, 3,9 % formaldehydu a 6,8 procenta vody, 170 g paraformaldehydu a 126 g melaminu se za míchání přidá 0,7 ml kys. mravenčí, čímž se nastaví pH na hodnotu 5,7. Po 65 minutách vyhřátí k varu a po vyčerpání násady po 17 minutách varu se během 5 minut přidá k vroucí směsi 15 g toluenu a azeotropicky se oddestilovává voda. Po 75 minutách varu se obsah baňky ochladí na 67 °C, pH se upraví pomocí 20% roztoku sodného na hodnotu 8,3. Oddestilováním 250 mililitrů rozpouštědel a 75 ml vody za normálního tlaku a max. teploty 117 °C během 210 minut se získá 570 g reaktivní pryskyřice s obsahem netěkavých složek 53,4 % hmot. a s mísitelností 10 g : 30 ml lak. benzínu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy melaminformaldehydových pryskyřic etherifikovaných isobutanolem reakcí melaminu s paraformaldehydem a isobutanolem v molárním poměru 1 : 4,2 až 7,2 : 5,5 až 8,5 za přítomnosti pomocného rozpouštědla typu níževroucích aromatických uhlovodíků pro separaci vodní fáze při azeotropické cirkulační destilaci a úpravou koncentrace pryskyřičného roztoku oddestilováním vratných rozpouštědel, vyznačující se tím, že příprava pryskyřice probíhá bez předchozího rozpuštění paraformaldehydu v isobutanolu tak, že pH násady isobutanolu, paraformaldehydu a melaminu se upraví minerálními nebo mono- či dikarboxylovými kyselinami, případně jejich anhydri-

dy na hodnotu 5,5 až 6,0 a takto vzniklá reakční směs se v průběhu 30 až 90 minut vyhřeje k varu, po jejím vyčerpání se přidá pomocné rozpouštědlo a za azeotropického odstraňování vodné fáze se reakce nechá probíhat 60 až 240 minut od počátku varu reakční směsi, načež se další průběh etherifikačních a kondenzačních reakcí omezí úpravou pH pryskyřičného roztoku při teplotě 60 až 70 °C na hodnotu 7,5 až 8,5 a během dalších 40 až 240 minut se pryskyřice zkoncentruje na obsah netěkavých složek vyšší než 50 % hmot. atmosférickým nebo vakuovým oddestilováním směsi rozpouštědel, případně i vodné fáze neoddestilované v první fázi přípravy pryskyřice.