

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

72884

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.11.1970 (P. 144526)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.12.1972

Opis patentowy opublikowano: 20.12.1974

Kl. 39b⁵,9/34

MKP C08g 9/34

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Zygmunt Wirpsza, Anna Machowska

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

Sposób wytwarzania eterifikowanych żywic aminowo-formaldehadowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób szybkiego wytwarzania eterifikowanych żywic aminowo-formaldehadowych zwiększający możliwość regulacji ich własności.

Najbardziej ekonomiczne, najlepsze jakościowo eterifikowane lakiernicze żywice aminowo-formaldehadowe otrzymywano dotychczas prowadząc reakcję syntezy w kwaśnym środowisku, w temperaturze wrzenia, przy jednoczesnym odwodnieniu mieszaniny reakcyjnej na drodze destylacji azeotropowej z zawracaniem do mieszaniny reakcyjnej warstwy alkoholowej lub węglowodorowo-alkoholowej destylatu. Niedogodnością tego sposobu jest stosunkowo długi czas reakcji, ograniczony przez szybkość odwadniania żywicy na drodze destylacji i związane z tym ograniczenia dotyczące jakości żywicy. Długi czas reakcji, zwłaszcza w fazie początkowej, w obecności dużej ilości wody pochodzącej z formaliny, określa stopień polikondensacji i eterifikacji żywicy, uniemożliwiając jego regulację.

Należało znaleźć sposób skrócenia procesu syntezy żywicy oraz umożliwienia tą drogą regulacji jej stopnia polikondensacji i eterifikacji.

Stwierdzono, że odwodnienie mieszaniny reakcyjnej można przyspieszyć usuwając z niej większą część wody nie przez destylację a przez wysalanie. Po wprowadzeniu do mieszaniny reakcyjnej odpowiedniej soli korzystnie kwasu siarkowego powstają dwie fazy: wodny roztwór soli i alkoholowy roztwór żywicy. Między warstwami tymi, w danej tempera-

2

turze, ustala się równowaga. Przy dalszym prowadzeniu reakcji cała wydzielająca się woda kondensacyjna przechodzi natychmiast do warstwy wodnej i jest w ten sposób usuwana ze strefy reakcji tj. z warstwy żywicznej, w której zachodzą podstawowe reakcje polikondensacji, eterifikacji i syntezy żywicy.

Odwodnienie przez mało sprawną destylację azeotropową, której szybkość jest ograniczona intensywnością ogrzewania reaktora i sprawnością chłodnicy a wydajność obniżona tym, że oddziela się, stanowiąca tylko niewielki ułamek destylatu, warstwę wodną, zostaje całkowicie lub w znacznej mierze zastąpione przez niejako automatyczne, natychmiastowe wydzielanie się warstwy wodnej bezpośrednio z mieszaniny reakcyjnej w toku reakcji, nie zależnie od szybkości destylacji. Skracą to znacznie czas trwania procesu produkcyjnego i umożliwia polepszenie jakości żywicy.

W warstwie alkoholowej mieszaniny reakcyjnej, o zwiększonym stężeniu alkoholu (zmniejszonym rozcieńczeniu wodą) uzyskuje się żywice o większym stopniu zeteryfikowania i mniejszej lepkości. Regulując rodzaj i ilość soli, można przy tej samej pozostajej recepturze otrzymywać żywice o różnych własnościach. Żywice o niezmiennym stopniu zeteryfikowania i polikondensacji można natomiast otrzymać przy mniejszym zużyciu surowców, np. alkoholu.

Po ustaleniu się równowagi eterifikacji warstwę

wodną soli można oddzielić mechanicznie usuwając w ten sposób znaczną większość wody.

Aby nie zanieczyszczać solą żywicy należy do wysalania użyć takiej soli, która rozpuszcza się w wodzie a nie rozpuszcza w alkoholu i żywicy. Sól taka powinna ponadto być dostatecznie tania aby operacja była ekonomicznie uzasadniona. Stwierdzono, że jako takiej soli można użyć zwłaszcza siarczanu sodowego.

W celu zwiększenia ilości oddzielonej warstwy wodnej a zmniejszenia lub zapobieżenia ewentualnie rozpuszczeniu w żywicy dających się zauważyć ilości soli wskazane jest wprowadzanie do mieszaniny reakcyjnej węglowodoru np. toluenu lub ksylenu.

Jednoczesne z wysalaniem usuwanie wody przez destylację azeotropową do chwili oddzielenia warstwy wodnej, praktycznie nie skraca procesu produkcyjnego, gdyż oddestylowywana zostaje woda, która i tak została by oddzielona z warstwą wodną. Wysoka temperatura reakcji (temperatura wrzenia) nie jest więc tu czynnikiem warunkującym przebieg procesu. Im niższa temperatura tym równowaga między reakcjami metylolowania, polikondensacji i eteryfikacji ustala się korzystniej dla reakcji eteryfikacji, co jest dodatkowym czynnikiem sprzyjającym uzyskiwaniu żywic o wysokim stopniu zeteryfikowania. Ponieważ jednak w niższej temperaturze reakcja przebiega powolniej należy wówczas odpowiednio obniżyć pH mieszaniny reakcyjnej aby uzyskać dostatecznie dużą szybkość reakcji.

Kwas użyty do zakwaszenia żywicy należy zobojętnić przed usunięciem warstwy wodnej aby nie wpływał na stabilność żywicy w dalszej podwyższonej temperaturze syntezy lub w procesie składowania produktu. Do obniżenia pH należy więc użyć kwasu, który po zobojętnieniu utworzy sole również rozpuszczalne w wodzie a nie rozpuszczalne w alkoholu lub żywicy.

Wysalanie wody z mieszaniny reakcyjnej można prowadzić jednorazowo lub bardziej efektywnie, kilkakrotnie, wprowadzając za każdym razem, po usunięciu warstwy wodnej, świeżą porcję soli doprowadzając w ten sposób nawet do praktycznie całkowitego odwodnienia żywicy. Kilkakrotnego dodawania soli można uniknąć wprowadzając odpowiednią sól w takiej ilości aby z warstwą wodną tworzyła stale roztwór nasycony, a nadmiar jej usunąć w końcu przez odsączenie.

Odwadnianie przez wysalanie można przeprowadzić albo całkowicie albo, co może być bardziej ekonomiczne, tylko częściowo, usuwając resztki wody na drodze destylacji.

Odwadnianie przez wysalanie umożliwia otrzymanie bezwodnych żywic aminowych eteryfikowanych również niższymi alkoholami (etanol i propanol), których to żywic stosowaną dotychczas metodą destylacji azeotropowej nie dałoby się otrzymać w ogóle ze względu na trudności w rozdzielaniu skropelin destylatu i duże straty alkoholu w warstwie wodnej.

Wprowadzenie soli jest tu szczególnie cenne, gdyż zmniejsza znacznie zawartość żywicy (nawet hydrofilowej) i alkoholu (nawet nieograniczenie mieszającego się z wodą) w warstwie wodnej mieszaniny reakcyjnej.

Możliwe staje się również otrzymywanie żywic aminowych i eterów alkoksymetylowych aminoplastów przy stosunkach molowych formaldehydu i alkoholu niższych od stosowanych dotychczas w praktyce, co obniża koszty syntezy i umożliwia otrzymywanie produktów o zwiększonej reaktywności.

Najlepsze efekty daje wysalanie przy odwadnianiu eteryfikowanych żywic melaminowych, może jednak być stosowane również przy odwadnianiu eteryfikowanych żywic mocznikowych i guanaminowych.

Przykład I. 6 moli 37%-owej formaliny alkalinizuje się 10% roztworem NaOH do pH 9—10, dodaje 1 mol (126 g) melaminy i ogrzewa mieszając do wrzenia. Po 10 min. wrzenia do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się 6 moli (360 g) n-propanolu z taką szybkością aby temperatura nie opadała poniżej 80°C. Po 5 minutach od chwili zakończenia wkrapiania n-propanolu zakwasza się mieszaninę reakcyjną przez dodatek 6 ml 10%-owego kwasu mrówkowego i po dalszych 10 minutach w temperaturze wrzenia wprowadza 60 g toluenu. Po wymieszaniu z toluenem do reaktora wysypuje się 10 g siarczanu sodu i prowadzi reakcję w temperaturze 85—89°C przez 60 minut po czym schładza mieszaninę reakcyjną do 75—80°C i wyłącza mieszadło.

Gdy mieszanina reakcyjna się rozwarstwi oddziela się dolną warstwę wodną, pozostałość ogrzewa do wrzenia i prowadzi destylację azeotropową z zawracaniem warstwy alkoholowej destylatu aż do osiągnięcia w kolbie temperatury 92°C. Wówczas przerywa się zawracanie i oddestylowuje rozpuszczalnik aż do osiągnięcia temperatury mieszaniny reakcyjnej 100°C. Otrzymuje się 60%-owy roztwór n-propyloowanej żywicy melaminowo-formaldehidowej o lepkości mierzonej kubkiem Forda 4 w 20°C 30 sek. i nieograniczonej praktycznie tolerancji benzynowej (co świadczy o ich dużym stopniu zeteryfikowania).

Przykład II. 6 moli 37%-owej formaliny alkalinizuje się roztworem NaOH do pH 9,5—10,5, wprowadza mieszając 1 mol (126 g) melaminy i ogrzewa do wrzenia. Po 10 minutach wrzenia do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się 6 moli (360 g) n-propanolu zakwaszonego 6 ml 10%-owego HCOOH z taką szybkością aby temperatura nie opadała poniżej 80°C a następnie 120 g toluenu i 1 g bezwodnego siarczanu sodu. Po rozpuszczeniu soli mieszadło wyłącza się i w 75° oddziela warstwę wodną w ilości 190 ml.

Następnie dodaje się 3 g bezwodnego siarczanu sodu i po wymieszaniu w 80°C oddziela dalsze 60 ml warstwy wodnej. Następnie dodaje się 6 g bezwodnego siarczanu sodu utrzymuje w temperaturze wrzenia (84°C) 30 minut, po czym chłodzi do 75°C i oddziela dalsze 41 ml warstwy wodnej (po 90 min. w temperaturze wrzenia oddziela się 65 ml). Po oddzieleniu wody prowadzi się destylację azeotropową z zawracaniem warstwy alkoholowej aż do odwodnienia żywicy co trwa tylko około 2 godzin przy czym zawartość wody w żywicy jest tak mała, że w toku destylacji następuje już ciągły wzrost temperatury. Azeotropowo oddestylowuje 82 ml warstwy wodnej. Otrzymuje się żywice w postaci 50%-owego roztworu o tolerancji benzynowej 330% i lepkości 45 sek. mierzony kubkiem Forda 4, tworzącą szybko schnące lakiery.

Przykład III. 6 moli 37%-owej formaliny alkali-
lizuje się 10%-owym roztworem wodorotlenku sodo-
wego do pH 9—10, wprowadza mieszając 1 mol me-
laminę i ogrzewa do wrzenia. Po 10 minutach wrze-
nia do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się 5 moli
(300 g) n-propanolu tak aby temperatura nie opadła
poniżej 80°C. Po wkropleniu alkoholu utrzymuje się
mieszaninę w temperaturze wrzenia przez 10 minut
po czym wkrapla 1 mol (60 g) propanolu z 4 ml
50%-owego H_2SO_4 i schładza do 20°C.

Po 30 min. od chwili zakwaszenia kwas w żywicy
zobojętnia się roztworem wodorotlenku sodowego,
do pH 9—10, dodaje 120 g toluenu, ogrzewa miesza-
jąc do 70°C i wyłącza mieszadło i po odstaniu od-
dziela 300 ml warstwy wodnej. Następnie zakwasza
się żywicę 10%-owym roztworem kwasu mrówkowe-
go do pH 5 i prowadzi destylację azeotropową z za-
wracaniem aż do odwodnienia. Destylacja trwa około
3 godzin w porównaniu do 6—8 godzin przy desty-
lacji zwykłej, oddestylowuje 115 ml warstwy wodnej.
Otrzymuje się 50%-owy roztwór propylowanej ży-
wicy melaminowej o tolerancji benzynowej 200%
i lepkości 43 sek. mierzonej kubkiem Forda 4.

Przykład IV. Postępowanie według przykładu
I z tym, że zamiast 10 g siarczanu sodowego wpro-
wadza się taką jego ilość aby część pozostała nie-
rozpuszczona, prowadzi reakcję w temperaturze
82—87°C przez 60 minut po czym schładza miesza-
ninę reakcyjną oddziela warstwę wodną i dalej postę-
puje analogicznie jak poprzednio.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania eteryfikowanych, żywic
aminowo-formaldehadowych, **znamienny tym**, że do
5 wodno-alkoholowego, zawierającego ewentualnie
węglowodór, roztworu mieszaniny reakcyjnej przed
jej całkowitym lub częściowym odwodnieniem,
wprowadza się rozpuszczalne w wodzie a nie roz-
puszczalne w alkoholu i w żywicy sole, najkorzyst-
niej kwasu siarkowego a w szczególności siarczan
10 sodowy, prowadzi reakcję w układzie dwufazowym:
wodny roztwór soli — alkoholowy roztwór żywicy,
po czym oddziela warstwę wodną a pozostały roz-
twór zeteryfikowanej żywicy aminowej przerabia
15 znanymi metodami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
rozpuszczalne w wodzie a nierozpuszczalne w alko-
holu i żywicy sole wprowadza się do mieszaniny
reakcyjnej jednokrotnie lub wielokrotnie, a po każ-
20 dym ich wprowadzeniu usuwa się wydzieloną war-
stwę wodną.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że
rozpuszczalną w wodzie a nierozpuszczalną w alko-
holu sól wprowadza się do wodno-alkoholowego roz-
tworu mieszaniny reakcyjnej w takim nadmiarze
25 aby utworzyć w oddzielającej się warstwie wodnej
stale nasycony roztwór soli.

4. Sposób według zastrz. 1, 2 lub 1, 2 i 3, **zna-
mienny tym**, że wysalającą warstwę wodną sól otrzy-
muje się całkowicie lub częściowo w mieszaninie
30 reaktywnej przez kolejne wprowadzenie kwasu i za-
sady.