



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 41401

Kl. 12 p, 10

VEB Stickstoffwerk Piesteritz

Lutherstadt Wittenberg - Piesteritz,

Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania pochodnych metylolowych

Patent trwa od dnia 15 września 1956 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dobrze krystalizujących i łatwo sącących się pochodnych metylolowych związków tworzących żywice i zawierających azot, zwłaszcza melaminy, mocznika, tiomocznika, dwucyanodwuamidu, jak też ich mieszanin.

Znane jest poddawanie reakcji wymienionych substancji z wodnymi roztworami formaldehydu w niskich temperaturach. Jako katalizatory stosuje się przy tym ługi albo ich alkalicznie reagujące sole, a reakcja przebiega w środowisku alkalicznym przy pH powyżej 7,0. Po zużyciu zastosowanej ilości formaldehydu mieszaniny reakcyjne oziębia się do temperatury pokojowej w celu wydzielenia związku metylolowego i pozostawia je na przeciąg kilku dni. Związki metylolowe przerabia się zwykle dalej w stanie wilgotnym, można je jednak również uwolnić od przeważającej ilości wody przez suszenie w podwyższonej temperaturze. W celu uniknięcia wysokiej zawartości wody w produkcie końcowym, stosowano

niekiedy również polimery formaldehydu, do wytwarzania pochodnych metylolowych.

Według innych sposobów wytwarzania sztucznych żywic przeskakuje się stopień związków metylolowych w ten sposób, że po początkowo alkalicznej reakcji, natychmiast po zużyciu zastosowanej ilości formaldehydu, nastawia się pH poniżej 7,0, a wodę usuwa się z mieszaniny reakcyjnej na drodze destylacji azeotropowej z alkoholem. Sposób ten nie nadaje się do wytwarzania czystych związków metylolowych.

Otrzymanie czystych związków metylolowych według opisanych znanych sposobów jest w większości przypadków niemożliwe albo trudno osiągalne, ponieważ przy sposobie wymienionym na wstępie, według którego rzeczywiście udaje się otrzymać związki metylolowe oddzielenie wody napotyka na trudności, przez to, że otrzymany związek metylolowy tworzy z wodą niedającą się odsączyć masę o konsystencji pasty, która po kilku dniach kamienieje.

Usuwanie wody drogą suszenia w podwyższonej temperaturze wywołuje najczęściej dalszą kondensację produktu przez co staje się on nierozpuszczalny i nieodpowiedni do dalszej przeróbki.

Według innych sposobów otrzymuje się najczęściej tylko takie produkty kondensacji, które uległy częściowo dalszej kondensacji. Z tego wynika, że ażeby nie dopuścić do uprzednio wymienionych wad konieczne jest uzyskanie ściśle określonych substancji.

Wiadomo, że dodawanie niższych alkoholi do masy reakcyjnej powoduje dalszą kondensację z wytworzeniem odpowiednich eterów alkilowych, przy czym nie powstaje związek metyloowy, wiadomo również, że nie powinno się stosować dodatku alkoholi przy otrzymywaniu związków metyloowych, ażeby nie dopuścić do eteryfikacji. W przeciwieństwie do tego wskazane jest dodawanie niższych alkoholi w celu lepszego odwodnienia związku metyloowego. Chcąc zatem stosować alkohol do odwodnienia związku metyloowego należy znaleźć takie warunki, w których nie weźmie on udziału w reakcji.

Stwierdzono nadspodziewanie, że przy dodawaniu do mieszaniny reakcyjnej niższych alkoholi jej wartość pH znacznie szybciej spada, aniżeli w roztworach wodnych i przez to następuje bardzo szybko tworzenie się eterów alkilowych i polikondensacja.

Przez nastawienie odpowiedniej wartości pH i otrzymywanie mieszaniny reakcyjnej w odpowiednich granicach alkaliczności, można udział alkoholu w reakcji zahamować i wykorzystać tylko jego działanie polegające na wiązaniu wody.

W ten sposób otrzymuje się czyste związki metyloowe, które wolne od polikondensatów wypadają z mieszaniny reakcyjnej w postaci kryształów dobrze wykształconych i które można łatwo oddzielić od mieszaniny alkoholu i wody przez sączenie.

Sposób według wynalazku polega więc na tym, że stosuje się dodatki niższych alkoholi do mieszaniny wymienionych wyżej związków z roztworami formaldehydu i alkalicznymi substancjami działającymi katalitycznie.

Jako alkohole można stosować wszystkie alkohole mieszkające się z wodą, jak też ich mieszaniny, które posiadają niższe temperatury wrzenia i są łatwo lotne. Ilości alkoholu dodawane do mieszaniny reakcyjnej zależą od zawartości wody w formaldehydzie oraz od te-

go jak wielka liczba grup metyloowych połączona jest w cząsteczce związku metyloowego. Niższe alkohole, jak metanol, należy dodawać w większych ilościach niż wyższe alkohole.

Przykład I. 63 g melaminy miesza się ze 158,5 g 28,5%-owego wodnego roztworu formaldehydu, dodaje 80 cm³ 0,5 n ługu sodowego i 70 g alkoholu metyloowego. Mieszaninę tę ogrzewa się na łaźni wodnej do temperatury 50°C, przy ciągłym mieszaniu. Początkowa wartość pH=8,4, spada przy tym do 8,0. Po około 1-godzinnym ogrzewaniu w temperaturze 50°C i przy równoczesnym mieszaniu, mieszanina zaczyna stopniowo robić się klarowna. Po osiągnięciu całkowitej klarowności reakcję przerywa się. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się przez 48 godzin w temperaturze 15–20°C, po czym odsącza się ją na nuczy albo odwirowuje. Dobrze wykrystalizowany związek metyloowy daje się szybko odsączyć. Rozrabia się go ponownie 40 g alkoholu metyloowego i po kilku minutach stania sączy powtórnie. Otrzymaną w ten sposób zwilżoną metanolem mączkę krystaliczną rozpościera się na filtrze i uwalnia od śladów alkoholu metyloowego przez suszenie w ciepłym pomieszczeniu w temperaturze 20–30°C. Otrzymuje się trójmetylomelaminę z 95–98% wydajnością.

Przykład II. W taki sam sposób jak w przykładzie I poddaje się reakcji 315 g surowej melaminy w 1485 cm³ wodnego roztworu formaldehydu, przy czym dodaje się do mieszaniny reakcyjnej 75 cm³ 0,5 n ługu sodowego i 1000 g metanolu.

Po trzydniowym staniu w temperaturze 15–20°C odsącza się wytworzony związek metyloowy, rozrabia go 200 g metanolu i ponownie odsącza. Następnie produkt suszy się w temperaturze pokojowej. Wydajność otrzymanej sześćcio-metylomelaminy wynosi 85–90% wydajności teoretycznej.

Przykład III. 60 g mocznika rozpuszcza się w wodnym roztworze formaldehydu, doprowadzonym za pomocą ługu potasowego do pH=8,5 i zawierającym 60 g CH₂O. Do roztworu tego dodaje się 60 g alkoholu etylowego i doprowadza po upływie około 0,5 godziny zmienioną wartość pH za pomocą tego samego ługu znowu do pH=8,0–8,5, po czym mieszaninę reakcyjną pozostawia się w spokoju na okres 3–5 dni w temperaturze 10–15°C. Wykrystalizowany związek metyloowy łatwy do sączenia, oddziela się od rozpuszczalnika na filtrze próżniowym. Odsączony produkt rozrabia się 40 g alkoholu i odsącza ponownie.

Rozpostarty w ciepłym pomieszczeniu związek metylołowy wysycha w ciągu niewielu godzin.

Otrzymuje się dwumetylolomocznik z wydajnością 80—90% wydajności teoretycznej.

Zawartość azotu oznaczona metodą Kjedahla jest równa wartości teoretycznej.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania pochodnych metylołowych lub ich bezwodników, związków tworzących żywicę i zawierających azot, zwłaszcza melaminy, mocznika, tiomocznika, dwucyjanodwuamidu jak też ich mieszanin, znamienny tym, że poddaje się kondensacji mieszaniny reakcyjne złożone z tych sub-

stancji, z wodnego roztworu formaldehydu i niższych alkoholi albo ich mieszanin, przy czym pH mieszaniny doprowadza się do wartości powyżej 7,0, zwłaszcza 8,0—10,0, za pomocą substancji alkalicznych, np. ługu sodowego, albo ich alkalicznie reagujących soli.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zastosowany niższy alkohol lub niższe alkohole, najkorzystniej C_1 — C_4 , albo miesza się z jednym ze składników reakcji albo dodaje do mieszaniny reakcyjnej przed albo bezpośrednio po rozpoczęciu reakcji.

V E B S t i c k s t o f f w e r k P i e s t e r i t z

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych