



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46768

Kl. 39 ^{65, 9/34}
Kl. internat. C 08 g**Zbigniew Rawicz-Dębicki**

Warszawa, Polska

Andrzej Miętka

Warszawa, Polska

Włodzimierz Piotrowski

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania modyfikowanej żywicy mocznikowo-formaldehydowej stosowanej jako spoiwo do lakierów

Patent trwa od dnia 9 lutego 1962 r.

Znane są żywice mocznikowo-formaldehydowe modyfikowane na przykład butanolem, stosowane jako spoiwa do lakierów. Żywice te otrzymuje się zwykle przez zmieszanie w reaktorze mocznika z formaldehydem i z wodorotlenkiem sodowym ogrzanie mieszaniny do około 70°C, w wyniku czego zachodzi kondensacja prowadząca do powstawania dwumetylolomocznika, a następnie przez poddanie reakcji w temperaturze nieco ponad 90°C otrzymanego metylolomocznika z butanolem w obecności bezwodnika ftalowego jako kwaśnego katalizatora.

Jak wykazały badania, powyższe sposoby nie prowadzą w pełni do wytworzenia żywicy całkowicie zmodyfikowanej. W otrzymanych produktach znajduje się bowiem zawsze pewna ilość żywicy, która nie przereagowała z butano-

lem, co poważnie obniża wartość produktu w zastosowaniu jako spoiwa do lakierów.

Ten ujemny efekt spowodowany jest tym, że powstająca w wyniku kondensacji żywica zbija się w drobne grudki, które opadają do znajdującej się przy dnie reaktora warstewki wody, a zatem w najlepszym przypadku reagują z butanolem powierzchniowo, a niektóre z nich nie reagują wcale.

Stwierdzono, że niedogodności tych można uniknąć, jeżeli reakcję dwumetylolomocznika otrzymanego opisanym na wstępie sposobem z butanolem wobec kwaśnego katalizatora prowadzi się w obecności alkoholu metylowego i przy niewielkiej tylko ilości wody (którą uprzednio wprowadza się wraz z NaOH).

Dzięki dodatkowi alkoholu metylowego powstająca żywica mocznikowo-formaldehadowa w dużym stopniu upłynnia się i następnie emulguje w butanolu, co umożliwia przereagowanie jej z butanolem w całej masie, a nie tylko powierzchniowo.

Drugą korzystną i istotną funkcją alkoholu metylowego jest ułatwienie reakcji modyfikowania żywicy n-butanolem. Wiadomo bowiem, że reakcja eteryfikowania żywicy n-butanolem zachodzi dość trudno w przeciwieństwie do eteryfikowania niższymi alkoholami, w danym przypadku metanolem. Bardzo łatwo natomiast zachodzi wymiana grup metoksyłowych na butoksyłowe, co zostało wykorzystane w sposobie według wynalazku. Po wprowadzeniu alkoholu metylowego do żywicy podstawiają się najpierw grupy metoksyłowe z alkoholu metylowego, które następnie w czasie podgrzewania zostają łatwo wymienione na grupy butoksyłowe.

Wprowadzenie alkoholu metylowego do środowiska reakcji łączy więc w sobie dwa korzystne efekty. Z jednej strony ułatwia rozproszenie modyfikowanej żywicy, a co za tym idzie zwiększa powierzchnię zetknięcia reagentów, z drugiej zaś strony, jak wykazano wyżej, ułatwia reakcję chemiczną żywicy z n-butanolem. W efekcie uzyskuje się znaczne skrócenie czasu reakcji, bardzo dobre jej wydajności oraz unika się stosowania dużych ilości drogiego butanolu.

Ponadto, jak stwierdzono, proces przebiega szybciej, jeżeli część wody wprowadzonej z NaOH odpędzi się przed poddaniem reakcji dwumetylolomocznika z butanolem. Jako kwaśny katalizator stosuje się według wynalazku najkorzystniej ester butylosiarkowy, przy czym dozuje się go do obniżenia pH mieszaniny reakcyjnej do 3. Można również prowadzić proces w obecności znanych katalizatorów, na przykład bezwodnika ftalowego.

Otrzymaną według wynalazku żywicę oddziela się od masy reakcyjnej na drodze destylacji azeotropowej (butanol — woda).

Wydzieloną i odwodnioną żywicę można po rozcieńczeniu rozpuszczalnikami, na przykład benzenem, butanolem, ksylenem, toluenem i ich mieszaninami, stosować jako wysokowartościowe spoiwo lakiernicze, które można oczywiście mishać z innymi spoiwami, na przykład z żywicą gliptalową.

Błony z żywicy otrzymanej sposobem według wynalazku są trwałe, nie odpadają od podłoża, nie ulegają wpływowi atmosferycznym, są twarde i błyszczące.

Przykład. Do kolby o pojemności 250 ml wlewa się 1,6 mola formaldehydu w postaci 37% roztworu wodnego i dodaje się 0,63 mola mocznika. Po wymieszaniu doprowadza się pH roztworu do wartości 9—10. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się następnie do temperatury 85°C i utrzymuje się ją w tej temperaturze w czasie 1 godziny, korygując w czasie całego procesu pH mieszaniny do wyżej podanej wartości.

Otrzymaną masę zagęszcza się pod próżnią w temperaturze nie wyższej niż 50°C do zawartości wody wynoszącej około 10%. Następnie mieszając dodaje się 0,4 mola metanolu i po utworzeniu się jednorodnej mieszaniny wlewa się 1,75 mola n-butanolu.

W czasie dodawania n-butanolu kolbę ogrzewa się tak, ażeby temperatura masy wynosiła nie mniej niż 50—60°C, po czym obniża się pH masy wartości równej 3 dodając butanolowego roztworu estru butylosiarkowego. Zawartość kolby miesza się w temperaturze 60°C przez około 15 minut i następnie podnosi się temperaturę wrzenia masy i w stanie wrzenia utrzymuje się masę do czasu jej całkowitego sklarowania się, to znaczy przez około 15—20 minut, przy czym jednocześnie oddestylowuje się dodany uprzednio metanol. Następnie pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się azeotrop butanol-woda w temperaturze 50°C, aż do zupełnego odwodnienia mieszaniny reakcyjnej. W efekcie otrzymuje się 170 g 60%-owego butanolowego roztworu żywicy mocznikowo-formaldehadowej modyfikowanej n-butanolem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikowanej żywicy mocznikowo-formaldehadowej jako spoiwa do lakierów przez kondensację mocznika z formaldehydem w obecności roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie poddanie reakcji otrzymanego dwumetylolomocznika z butanolem wobec kwaśnego katalizatora i w podwyższonej temperaturze, znamieny tym, że reakcję dwumetylolomocznika z butanolem prowadzi w obecności alkoholu metylowego i niewielkich ilości wody, przy pH mieszaniny reakcyjnej wynoszącym około 3.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako kwaśny katalizator stosuje się ester butylosiarkowy.

Zbigniew Rawicz-Dębicki
Andrzej Miętka

Włodzimierz Piotrowski

Zastępca: inż. Zbigniew Kamiński
rzecznik patentowy