

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49872

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.IV.1964 (P 104 336)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 11.IX.1965

Kl. 39 ~~6~~ 5

MKP C 08 g

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: dr inż. Zygmunt Wirpsza

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania reaktywnych butylowanych żywic aminowo-formaldehadowych

1

Produkowane dotychczas butylowane lakiernicze żywice mocznikowe i melaminowe posiadają reaktywność zależną od ich składu i budowy, na ogół niezbyt wielką. Grupami reaktywnymi w żywicach butylowanych są grupy butoksyłowe i metylolowe. Grupy butoksyłowe — $\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ ze względu na duży rodnik butylowy są bardzo słabo reaktywne.

Zawartość grup metylolowych w kwaśnym roztworze butanolowym żywicy aminowej jest znikoma. Grupy te nadające żywicy reaktywność są bardzo niestabilne. Żywice aminowe zawierające większą ilość grup metylolowych mają skłonność do żelowania, a odszczepiający się formaldehyd pogarsza warunki BHP. Metody zwiększenia reaktywności żywic, polegające np. na obniżaniu stosunku molowego formaldehydu do mocznika lub melaminy, zastosowaniu niższego alkoholu — propanolu zamiast butanolu, polepszają wprawdzie reaktywność, pogarszają natomiast inne własności żywic i powłok.

Znany jest fakt, że grupy — CH_2OR rozszczepiają się tym łatwiej im mniejszy jest rodnik R. Niestety fakt ten daje się wykorzystywać przy syntezie reaktywnych żywic aminowych eteryfikowanych niższymi alkoholami tylko w bardzo ograniczonym zakresie, z dwóch powodów:

Po pierwsze — niższe alkohole doskonale mieszają się z wodą (kondensacyjną lub z formaliny)

2

i trudno je zregenerować z destylatu przy odwadnianiu żywicy.

Po drugie — żywice, z których usuwa się wodę kondensacyjną (np. przez destylację azeotropową z butanolem) wydzielającą się podczas reakcji, dzięki przesunięciu równowagi eteryfikacji osiąga wyższy stopień polikondensacji niż żywice, których kondensację prowadzi się w obecności niezmiennych a nawet zwiększających się ilości wody. Większy stopień polikondensacji, większa długość cząsteczki żywicy oznaczają lepsze własności mechaniczne tworzywa po utwardzeniu.

Stwierdzono, że dla polepszenia reaktywności żywicy nie wszystkie grupy alkoksylowe muszą mieć mały rodnik R. Większość grup metylolowych może być eteryfikowana butanolem z utworzeniem grup butoksyłowych, a wystarczy by tylko nieznaczna część grup metylolowych została eteryfikowana niższym alkoholem. W warunkach utwardzenia (wysoka temperatura, niskie pH) rozszczepieniu ulegać będą przede wszystkim te niższe grupy alkoksylowe i żywica jako całość będzie się utwardzała tak jak gdyby była eteryfikowana wyłącznie niższym alkoholem. Dodatkową zaletą takiej żywicy powłokowej zawierającej grupy alkoksylowe o rodnikach różnej wielkości jest fakt, że po utwardzeniu — które przebiega w mniej ostrych warunkach niż w żywicach zawierających wyłącznie grupy butoksyłowe — w powłoce pozostaje więcej hydrofobowych grup butoksyłowych. Po-

lepsza to zarówno wodoodporność jak i elastyczność powłoki. Ulepszone żywice wytworzone sposobem według wynalazku posiadają szybkość utwardzania charakterystyczną dla żywic eteryfikowanych niższymi alkoholami a wielkość cząsteczek i własności powłoki charakterystyczne (lub nawet lepsze) niż dla żywic butylowanych.

Znany jest co prawda (opis patentowy polski nr 46768) sposób otrzymywania żywic butylowanych w obecności metanolu, jednakże metanol służy w tym wypadku jedynie do ułatwienia mieszania się prekondensatu z butanolem. Wprowadzone tu ewentualnie początkowo do żywicy grupy metoksylo-
 10 ksylo-
 15 ksylo-
 20 ksylo-
 25 ksylo-
 30 ksylo-
 35 ksylo-
 40 ksylo-
 45 ksylo-
 50 ksylo-
 55 ksylo-
 60 ksylo-
 65 ksylo-
 70 ksylo-
 75 ksylo-
 80 ksylo-
 85 ksylo-
 90 ksylo-
 95 ksylo-
 100 ksylo-
 105 ksylo-
 110 ksylo-
 115 ksylo-
 120 ksylo-
 125 ksylo-
 130 ksylo-
 135 ksylo-
 140 ksylo-
 145 ksylo-
 150 ksylo-
 155 ksylo-
 160 ksylo-
 165 ksylo-
 170 ksylo-
 175 ksylo-
 180 ksylo-
 185 ksylo-
 190 ksylo-
 195 ksylo-
 200 ksylo-
 205 ksylo-
 210 ksylo-
 215 ksylo-
 220 ksylo-
 225 ksylo-
 230 ksylo-
 235 ksylo-
 240 ksylo-
 245 ksylo-
 250 ksylo-
 255 ksylo-
 260 ksylo-
 265 ksylo-
 270 ksylo-
 275 ksylo-
 280 ksylo-
 285 ksylo-
 290 ksylo-
 295 ksylo-
 300 ksylo-
 305 ksylo-
 310 ksylo-
 315 ksylo-
 320 ksylo-
 325 ksylo-
 330 ksylo-
 335 ksylo-
 340 ksylo-
 345 ksylo-
 350 ksylo-
 355 ksylo-
 360 ksylo-
 365 ksylo-
 370 ksylo-
 375 ksylo-
 380 ksylo-
 385 ksylo-
 390 ksylo-
 395 ksylo-
 400 ksylo-
 405 ksylo-
 410 ksylo-
 415 ksylo-
 420 ksylo-
 425 ksylo-
 430 ksylo-
 435 ksylo-
 440 ksylo-
 445 ksylo-
 450 ksylo-
 455 ksylo-
 460 ksylo-
 465 ksylo-
 470 ksylo-
 475 ksylo-
 480 ksylo-
 485 ksylo-
 490 ksylo-
 495 ksylo-
 500 ksylo-
 505 ksylo-
 510 ksylo-
 515 ksylo-
 520 ksylo-
 525 ksylo-
 530 ksylo-
 535 ksylo-
 540 ksylo-
 545 ksylo-
 550 ksylo-
 555 ksylo-
 560 ksylo-
 565 ksylo-
 570 ksylo-
 575 ksylo-
 580 ksylo-
 585 ksylo-
 590 ksylo-
 595 ksylo-
 600 ksylo-
 605 ksylo-
 610 ksylo-
 615 ksylo-
 620 ksylo-
 625 ksylo-
 630 ksylo-
 635 ksylo-
 640 ksylo-
 645 ksylo-
 650 ksylo-
 655 ksylo-
 660 ksylo-
 665 ksylo-
 670 ksylo-
 675 ksylo-
 680 ksylo-
 685 ksylo-
 690 ksylo-
 695 ksylo-
 700 ksylo-
 705 ksylo-
 710 ksylo-
 715 ksylo-
 720 ksylo-
 725 ksylo-
 730 ksylo-
 735 ksylo-
 740 ksylo-
 745 ksylo-
 750 ksylo-
 755 ksylo-
 760 ksylo-
 765 ksylo-
 770 ksylo-
 775 ksylo-
 780 ksylo-
 785 ksylo-
 790 ksylo-
 795 ksylo-
 800 ksylo-
 805 ksylo-
 810 ksylo-
 815 ksylo-
 820 ksylo-
 825 ksylo-
 830 ksylo-
 835 ksylo-
 840 ksylo-
 845 ksylo-
 850 ksylo-
 855 ksylo-
 860 ksylo-
 865 ksylo-
 870 ksylo-
 875 ksylo-
 880 ksylo-
 885 ksylo-
 890 ksylo-
 895 ksylo-
 900 ksylo-
 905 ksylo-
 910 ksylo-
 915 ksylo-
 920 ksylo-
 925 ksylo-
 930 ksylo-
 935 ksylo-
 940 ksylo-
 945 ksylo-
 950 ksylo-
 955 ksylo-
 960 ksylo-
 965 ksylo-
 970 ksylo-
 975 ksylo-
 980 ksylo-
 985 ksylo-
 990 ksylo-
 995 ksylo-
 1000 ksylo-

Stwierdzono, że niższe grupy alkoksylowe do żywicy butylowanej wprowadzić można w ten sposób, że kondensację żywicy butylowanej) w roztworze butanolowym) przerywa się w momencie gdy ta zawiera jeszcze pewną ilość grup metylo-
 20 lowych. Z żywicy takiej oddestylowuje się butanol
 25 i ewentualnie rozpuszczalniki (woda, toluen, po-
 30 czym zastępuje je niższym alkoholem) np. etano-
 35 nolem. W alkoholowym roztworze żywicy przebie-
 40 ga dalsza eteryfikacja grup metylo-
 45 lowych. Eteryfikacja ta następuje szczególnie szybko w obec-
 50 ności związków kwaśnych np. po wymieszaniu żywi-
 55 cy aminowej z plastyfikującą żywicą alkidową
 60 o określonej liczbie kwasowej, lub po dodaniu
 65 kwaśnego katalizatora. Nadmiar wprowadzonego
 70 alkoholu można pozostawić jako rozpuszczalnik,
 75 bądź też oddestylować po osiągnięciu stanu równo-
 80 wagi i zastąpić dowolnym innym rozpuszczalni-
 85 kiem. Przy użyciu etanolu jako niższego alkoholu
 90 dodatkową zaletą jest znaczne zmniejszenie to-
 95 kszyczności oparów rozpuszczalnika.

Postępowanie według wynalazku nie ogranicza się oczywiście jedynie do przedstawionych tu przy-
 100 kładowo żywic mocznikowych i melaminowych, ale
 105 może być rozciągnięte na wszystkie butylowane
 110 żywice aminowo-formaldehadowe a w szczególno-
 115 ści na żywice zawierające grupę —NH lub —NH₂
 120 połączoną z pierścieniem triazynowym lub z grupą
 125 CO.

Przykład I. 6 moli formaliny alkalizuje się amoniakiem do pH 7,5 dodaje 126 g (1 mol) mela-
 130 miny i 6 moli butanolu po czym mieszając ogrzewa
 135 się do wrzenia. Przy wrzeniu zakwasza się kwasem
 140 mrówkowym do pH 5,5 i prowadzi destylację azeo-
 145 tropową z zawracaniem warstwy butanolowej
 150 z rozdzielacza aż do osiągnięcia temperatury mie-
 155 szaniny reakcyjnej 100—110 °C. Po kilku minutach
 160 destylacji do kolby wprowadza się 50 ml toluenu
 165 dla polepszenia rozdzielania azeotropu.

Po osiągnięciu 100—110° C włącza się próżnię i oddestylowuje rozpuszczalnik pod próżnią w tem-
 170 peraturze nie przekraczającej 60—80 °C. Do gęstej
 175 masy żywicy wprowadza się następnie bezwodny
 180 etanol w ilości równej ilości oddestylowanych roz-
 185 puszczalników, miesza się do pełnej homogenizacji
 190 i chłodzi do temperatury pokojowej. Eteryfikacja

swobodnych grup metylo-
 195 lowych przebiega powoli
 200 w temperaturze pokojowej, szybciej po dodaniu
 205 żywicy alkidowej o określonej liczbie kwasowej
 210 a jeszcze szybciej po dodaniu kwasowego kataliza-
 215 tora chemoutwardzalnego.

Przykład II. 2,5 mola formaliny zobojętnia się ługiem sodowym do pH 7, wprowadza 60 g
 220 (1 mol) mocznika i ogrzewa do wrzenia. Przy wrze-
 225 niu dodaje się 2,5 mola butanolu i zakwasza 1,5 g
 230 bezwodnika ftalowego. Po 15 minutach wprowadza
 235 się 15 ml toluenu i prowadzi destylację azeotropo-
 240 wą w temperaturze wrzenia z zawracaniem war-
 245 stwy alkoholowej z rozdzielacza, do osiągnięcia
 250 temperatury 110 °C. Następnie włącza się próżnię
 255 i oddestylowuje rozpuszczalnik w temperaturze nie
 260 wyższej niż 60—70 °C. Po oddestylowaniu roz-
 265 puszczalnika do żywicy wprowadza się etanol bez-
 270 wodny w ilości równej ilości oddestylowanych roz-
 275 puszczalników, miesza do pełnej homogenizacji
 280 i chłodzi do temperatury pokojowej. Eteryfikacja
 285 wolnych grup metylo-
 290 lowych przebiega powoli
 295 w temperaturze pokojowej, szybciej po dodaniu
 300 żywicy alkidowej o określonej liczbie kwasowej
 305 a jeszcze szybciej po dodaniu kwasowego kataliza-
 310 tora chemoutwardzalnego (np. HCl).

Przykład III. Postępowanie analogiczne jak w przykładzie I — albo II, tylko zamiast etanolu
 315 do żywicy dodaje się metanol. Roztwór żywicy
 320 w metanolu ogrzewa się 30 minut do wrzenia, po
 325 czym oddestylowuje metanol przy niewielkim pod-
 330 ciśnieniu w temperaturze 30—60 °C. Oddestylowa-
 335 ny metanol zastępuje się równą wagowo ilością
 340 mieszaniny toluen—butanol (1:1).

Przykład IV. Postępowanie analogiczne jak w przykładzie III z tym, że po dodaniu metanolu
 345 żywicę zakwasza się HCl do pH 3 a po 30 minutach
 350 wrzenia zobojętnia NaOH do pH wyjściowego.

Przykład V. Postępowanie analogiczne jak w przykładzie I albo II z tym, że do roztworu ży-
 355 wicy aminowej w etanolu dodaje się roztwór pla-
 360 styfikującej żywicy alkidowej w węglowodorze
 365 aromatycznym w ilości zależnej od wymaganych
 370 własności powłoki, np. 1 część żywicy alkidowej
 375 na 1 część żywicy mocznikowej, albo 2 części ży-
 380 wicy alkidowej na 1 część żywicy melaminowej.
 385 W obecności grup kwasowych żywicy alkidowej
 390 reakcja eteryfikacji grup metylo-
 395 lowych przez eta-
 400 nol ulega przyspieszeniu.

Przykład VI. Postępowanie jak w przykładzie V z tym, że do roztworu żywicy aminowej plasty-
 405 fikowanej żywicą alkidową dodaje się katalizator
 410 kwasowy np. kwas solny w ilości 2%. Eteryfikacja
 415 grup metylo-
 420 lowych w obecności silnego kwasu
 425 przebiega prawie natychmiast. Lakier z kataliza-
 430 torem wysycha i utwardza się w temperaturze po-
 435 kojowej.

Przykład VII. 4 mole formaliny zobojętnia się NaOH do pH 8, dodaje 1 mol benzoguanaminy,
 440 miesza do wrzenia i dalej postępuje jak w przy-
 445 kładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania reaktywnych butylo-
 450 wanych żywic aminowo-formaldehadowych,
 455 znamieny tym, że z roztworu żywicy aminowo-

- formaldehydowej, w której tylko część grup metylolowych jest zeteryfikowana butanolem oddestylowuje się całkowicie lub częściowo butanol i zastępuje go alkoholem metylowym, etylowym lub propylowym eteryfikującym pozostałe grupy metylolowe, lub ich część.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że eteryfikowaniu poddaje się żywicę mocznikową melaminową lub inną zawierającą grupy aminowe połączone z pierścieniem triazynowym lub grupy amidowe.
 3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że grupy metyloksylowe, etoksylowe lub propo-

- ksylowe wprowadza się do żywicy aminowej już po wymieszaniu jej z plastyfikatorem.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że grupy metyloksylowe, etyloksylowe lub propoksylowe wprowadza się do żywicy wymieszanej z plastyfikatorem po dodaniu katalizatora kwasowego.
 5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym** że nadmiar niższych alkoholi po zeteryfikowaniu wolnych grup metylolowych oddestylowuje się z roztworu żywicy i zastępuje innymi rozpuszczalnikami.