



Patent dodatkowy
do patentu nr 49314

Zgłoszono: 28.05.1973 (P. 162924)

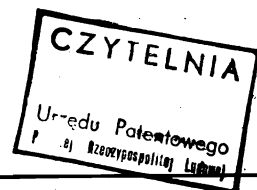
Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.1975

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1977

MKP C08g 9/34

Int. Cl.² C08G 12/42



Twórcy wynalazku: Dominik Nowak, Zygmunt Hehn, Gertruda Staniec

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania żywicy melaminowej

1

Sposób wytwarzania żywicy melaminowej w procesie prowadzonej dwukrotnie na przemian kondensacji i eteryfikacji melaminy z formaldehydem i metanolem wg patentu PRL nr 49 314 polegający na modyfikacji otrzymanego produktu w temperaturze 80—140°C w czasie 15 minut do 3 godzin oraz dodatku 1—5% wagowych wody.

Przedmiotem patentu nr 49 314 jest sposób wytwarzania żywicy melaminowej kationowo-czynnej do hydrofobowej impregnacji tkanin przez kondensację 1 mola melaminy z 5—8 moli formaldehydu w temperaturze 80—90°C przy pH równym 8—9 w czasie 5—20 minut i następną eteryfikację otrzymanej polimetylolomelaminy alkoholem metylowym w wodnym środowisku w temperaturze 40—65°C przy pH równym 5—6,5 w ciągu 20—30 minut po czym zeteryfikowaną żywicę kondensuje się z formaldehydem stosując na 1 część wagową żywicy 0,2—2 części wodnego 36%-owego roztworu formaldehydu w temperaturze 60—90°C przy pH równym 8—9 w czasie 5—30 minut, następnie odparowuje się z kondensowanej żywicy wodę i nieprzereagowany formaldehyd a bezwodną żywicę w ilości 1 części wagowej miesza się z 0,5—6 części wagowej metanolu, zakwasza kwasem solnym do pH poniżej 2 i całość miesza się w normalnej temperaturze lub nieprzekraczającej 50°C w czasie od 5—60 minut po czym powstającą żywicę po zobojętnieniu i oddzieleniu lotnych składników i po ewentualnym powtórzeniu eteryfikacji w podanych warunkach jako

2

eter polimetylolowanej żywicy melaminowej estryfikuje się kwasem wyżej cząsteczkowym lub mieszaniną kwasów wyżej cząsteczkowych stosując 1 część żywicy na 0,6—1,4 części kwasu, zmniejszone ciśnienie i temperaturę 160—200°C aż do liczby kwasowej poniżej 10 po czym 10 części estru ogrzewa się z 0,1—0,3 częściami trójetanolaminy w temperaturze 100—140°C w czasie poniżej 2 godzin. Produkt końcowy stosowany jest do wodoodpornej impregnacji tkanin zaś półprodukt stanowiący eter metylowy polimetylolowanej żywicy melaminowej otrzymany po dwu kondensacjach i eteryfikacjach, jakkolwiek jest pełnowartościowym półproduktem do dalszej przeróbki w procesach estryfikacji nie był zupełnie przydatny jako substancje błonotwórcze w produkcji lakierów. Główną jego wadą to niska reaktywność oraz wysoka zawartość wolnego formaldehydu. W trakcie dalszych badań stwierdzono, że jest możliwe usunięcie obu tych wad i eter metylowy polimetylolowanej żywicy melaminowej może znaleźć zastosowanie do produkcji lakierów tzw. chemoutwardzalnych.

Sposób według wynalazku polega na usunięciu wolnego formaldehydu z eteru metylowego polimetylolowanej żywicy melaminowej otrzymanej wg patentu 49 314 pod próżnią w temperaturze 80—140°C w czasie 15 minut do 3 godzin, po czym do produktu dodaje się wodę w ilości 1—5% najkorzystniej zaś 2—3% wody. Tym sposobem możliwe jest usunięcie wolnego formaldehydu do poziomu

0,5% wagowych i znaczne podniesienie reaktywności produktu. Uzyskany produkt stanowi jednorodną, bezzapachową klarowną ciecz o dużej viskoźności. Produkt taki wprowadzony do wyrobów lakiernych podnosi ich wartości użytkowe w sensie poprawy stabilności lakierów w czasie magazynowania i po zmieszaniu z katalizatorem; lakiery wykazują wysoką reaktywność w cienkich warstwach tj. po naniesieniu na powierzchnię, oprócz tego lakiery są praktycznie wolne od zapachu formaldehydu.

Przykład I. Do kolby okrągłodennej wlewa się 987 g formaliny, zobojętnia ją kwaśnym węglanem sodu i nastawia pH na 7,5–9 po czym wysypuje 250 g melaminy. Zawartość kolby miesza się i ogrzewa do temperatury 80–87°C. Czas kondensacji w tej temperaturze wynosi 5 minut. Następnie produkt reakcji lekko chłodzi się i dodaje 992 g metanolu i 8–15 g kwasu solnego 36%-owego. Eteryfikację prowadzi się w czasie 60 minut w zakresie temperatur 55–60°C przy pH = 4,5–5,5. Po eteryfikacji produkt zobojętnia się za pomocą sody bezwodnej a następnie oddestylowuje z niego metanol, wodę i nieprzereagowany formaldehyd. Po zakończeniu destylacji jedną część wagową żywicy miesza się z 1 częścią wagową wodnego 36%-owego roztworu formaldehydu, nastawia pH na 7,5–9 i całość ogrzewa się przez 15 minut w temperaturze 85°C po czym dokondensowaną żywicę odwadnia się pod próżnią. Przy odpędzaniu wody oddziela się także nadmiar formaldehydu a starannie podgęszczoną żywicę miesza się z metanolem stosując na 1 część żywicy 1,3 części wagowe metanolu dodaje ok. 70 g stężonego kwasu solnego dla uzyskania pH około 1 i w temperaturze otoczenia eteryfikuje w czasie 1 godziny. Potem całość zobojętnia się sodą bezwodną do pH około 8 i po przefiltrowaniu oddestylowuje pod próżnią metanol, kończąc destylację z chwilą osiągnięcia temperatury 85°C. Po uzyskaniu tej temperatury w eterze metylowym polimetylolowanej żywicy melaminowej oznacza się zawartość wolnego formaldehydu a następnie ogrzewa się w temperaturze 85–95°C w czasie około 3 godzin do uzyskania produktu zawierającego maks. 0,5% wagowych wolnego formaldehydu, po czym dodaje się 10% wagowych alkoholu metylowego i filtruje. Przefiltrowany roztwór eteru metylowego polimetylolowanej żywicy melaminowej poddaje się oddestylowaniu metanolu a do

bezwodnego eteru dodaje 3% wagowych wody i 7% monoeteru etylowego glikolu etylenowego i dobrze miesza.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I otrzymuje się roztwór metanolowy eteru metylowego polimetylolowanej żywicy melaminowej, którą uwalnia się od metanolu przez oddestylowanie w próżni do temperatury 85°C. Po oznaczeniu zawartości wolnego formaldehydu eter ogrzewa się szybko do temperatury 120–125°C i w tej temperaturze utrzymuje w czasie ok. 15 minut dodatkowo doprowadzając od dołu kolby strumień azotu. Po tym czasie produkt wykazuje nie więcej niż 0,3% wolnego formaldehydu. Produkt ten ochładza się do temperatury 70–80°C i dodaje 1,5% wagowych wody oraz 8,5% monoeteru etylowego glikolu etylenowego i dobrze miesza.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywicy melaminowej do produkcji lakierów chemoutwardzalnych przez kondensację 1 mola melaminy z 5–8 molami formaldehydu w temperaturze 80–90°C przy pH równym 8–9 w czasie 5–20 minut i następną eteryfikację otrzymanej polimetylolomelaminy alkoholem metylowym w wodnym środowisku w temperaturze 40–65°C przy pH równym 5–6,5 w ciągu 20–30 minut po czym zeteryfikowaną żywicę kondensuje się z formaldehydem stosując na 1 część wagową żywicy na 0,2–2 części wodnego 36%-owego roztworu formaldehydu w temperaturze 60–90°C przy pH równym 8–9 w czasie 5–30 minut, następnie odparowuje się z dokondensowanej żywicy wodę i nieprzereagowany formaldehyd a bezwodną żywicę w ilości 1 części wagowej miesza się z 0,5–6 części wagowych metanolu, zakwasza kwasem solnym do pH poniżej 2 i całość miesza się w normalnej lub nieprzekraczającej 50°C temperaturze w czasie od 5–60 minut, po czym powstałą żywicę zobojętnia się i oddziela lotne składniki otrzymując eter polimetylolowanej żywicy melaminowej według patentu nr 49 314 **znamienny tym**, że otrzymany eter polimetylolowanej żywicy melaminowej poddaje się ogrzewaniu w temperaturze 80–140°C przy pH około 9 w czasie 15 minut do 2 godzin a następnie lekko schładza się i dodaje 0,5–5% wody, najkorzystniej 1,5–3% wagowych wody.