



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43404

Kl. 12 p, 10

VEB Stickstoffwerk Piesteritz

Lutherstadt Wittenberg-Piesteritz, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania czystych monomerycznych związków metylolowych melaminy

Patent trwa od dnia 15 września 1958 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania czystych monomerycznych związków metylolowych z melaminy i formaldehydu.

Znany jest sposób wytwarzania związków metylolowych melaminy przez reakcję melaminy z wodnym roztworem formaldehydu w niskiej temperaturze w alkalicznym obszarze wartości pH, przede wszystkim przy wartości $\text{pH} = 8 - 9$.

Próby eteryfikowania wykazują, że otrzymane w ten sposób produkty nie są czyste, lecz stanowią produkty początkowej kondensacji. Wydzielają się one dopiero po paru dniach, najczęściej w postaci pasty, trudnej do odsączenia. Również przy ostrożnym suszeniu w ciągu długiego czasu, trudno uniknąć

dalszej kondensacji, już częściowo skondensowanych związków metylolowych.

Określoną dobrze krystalizującą sześciometylolomelaminę otrzymuje się w silnie kwaśnym obszarze wartości pH. Ponieważ reakcję należy prowadzić w temperaturze pokojowej, melamina rozpuszcza się dopiero po paru godzinach, aczkolwiek działa się znacznym nadmiarem formaldehydu. Niekorzystnym jest prócz tego, że roztwór musi być lekko alkaliczny, zanim produkt po wielogodzinnym staniu wydzieli się.

Ogrzewano również 1 mol melaminy z 8 molami formaldehydu, przy wartości $\text{pH} = 8$, w ciągu 10 minut do temperatury 90°C i potem zadawano taką samą ilością alkoholu i oziębiano. Wydzieliła się wówczas substancja krystalizująca w postaci igieł, która jednakże nie jest czystym produktem.

Dodawanie alkoholu do mieszaniny reakcyj-

Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Albert Bahmann, Gerhard Köhler i Franz Runge.

nej zawierającej melaminę, formaldehyd i ług sodowy, nastawionej na wartość $\text{pH} = 8-8,4$ i następne ogrzewanie również nie daje dobrych wyników. Otrzymywane roztwory reakcyjne, muszą często stać całymi dniami, zanim osiągnie się dostateczne wydzielenie produktu i nie otrzymuje się czystych związków metyloolowych. Niekorzystne jest poza tym, że przy stosowaniu tego sposobu w skali technicznej alkohol musi być regenerowany.

Celem wynalazku jest uniknięcie tych niedogodności i wytworzenie sposobem prostym, w przeciągu krótkiego czasu i bez kosztownej, specjalnej aparatury czystych, dokładnie zdefiniowanych i dobrze krystalizujących związków metyloolowych melaminy, dających się łatwo odsączać.

Sposób według wynalazku polega na wprowadzaniu melaminy w temperaturze $65-80^{\circ}\text{C}$ do słabego, około 10—20%-owego wodnego roztworu formaldehydu, o wartości $\text{pH} = 8,5-11$, który zawiera formaldehyd w ilości odpowiadającej pożądanemu produktowi końcowemu lub w małym nadmiarze. Melamina rozpuszcza się przy tym w ciągu krótkiego czasu, około 3—5 minut i przereagowuje z formaldehydem, zależnie od jego ilości, na odpowiedni związek metyloolowy. Przy stopniowym oziębianiu roztworu reakcyjnego w ciągu 1—3 godzin wydziela się metyloolomelamina w postaci grubokrystalicznej, a przy oziębianiu w ciągu kilku minut — w postaci drobno-krystalicznej, przy czym w obu przypadkach daje się łatwo odsączyć.

Sposób według wynalazku odznacza się w odróżnieniu od znanych sposobów tym, że umożliwia pracę w stosunkowo szerokim obszarze alkalicznym bez ostrego nastawiania wartości pH . Pracuje się przy tym bez stosowania alkoholu i konieczności regenerowania go. Sposób zapobiega zapoczątkowaniu kondensacji i dalszej kondensacji powstałej monomerycznej metyloolomelaminy, przy czym otrzymuje się metyloolomelaminę o wysokim stopniu czystości i z dużą wydajnością. Otrzymana metyloolomelamina wydziela się w postaci kryształów, łatwych do odsączenia i suszenia. Wytrącanie się jej nie wymaga stosowania jakichkolwiek specjalnych środków.

W sposobie według wynalazku możliwe jest również stosowanie wodnych roztworów formaldehydu o wyższej niż podane procentowości np. 30%. Przy tym jednakże wartości pH musi być nastawiona na 9—10 i natychmiast, po rozpuszczeniu melaminy musi nastąpić

szybkie oziębienie roztworu reakcyjnego poniżej temperatury 50°C , przy czym celowym jest przeprowadzenie oziębienia w ten sposób, że roztwór reakcyjny wprowadza się do wody z lodem, wówczas metyloolomelamina wydziela się natychmiast w postaci drobniejszych kryształów.

Do wytwarzania sześciometyloolomelaminy stosuje się nadmiar formaldehydu, około 7—8 moli na 1 mol melaminy.

Tak otrzymane metyloolomelaminy można bez trudności suszyć, ponieważ większą część zatrzymanej wody wskutek ich dobrych właściwości krystalicznych można łatwo usunąć przez odsączenie, odprasowywanie lub odwirowywanie. Można naturalnie także metyloolomelaminy rozbełtać w środowisku rozpuszczającym wodę, na przykład w metanolu i następnie jeszcze raz odsączyć.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek.

Przykład I. 360 części wagowych 16%-owego roztworu formaldehydu doprowadza się ługiem sodowym do wartości $\text{pH} = 9,5$ i ogrzewa do temperatury 70°C . Mieszając dodaje się 63 części wagowe melaminy, która w ciągu około 5 minut rozpuszcza się. Przy oziębianiu w ciągu jednej godziny wydziela się czterometyloolomelamina w postaci łatwej do odsączenia. Odfiltrowuje się ją, przemywa wodą amoniakalną i suszy w temperaturze pokojowej. Wydajność wynosi 115 części wagowych, co odpowiada 94% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na melaminę.

Przykład II. 60 części wagowych wodnego 16%-owego roztworu formaldehydu doprowadza się ługiem sodowym do wartości $\text{pH} = 10$ i grzewa do temperatury $65-70^{\circ}\text{C}$. Mieszając wprowadza się 63 części wagowe melaminy, która przechodzi do roztworu w przeciągu 3—5 minut. Przy stopniowym oziębianiu, przez pozostawienie roztworu, po 2—3 godzinach wydziela się pięciometyloolomelamina w postaci krystalicznej. Kryształy te można łatwo odsączyć i po przemyciu wodnym roztworem amoniaku w celu usunięcia zatrzymanego formaldehydu, suszy się je w temperaturze pokojowej. Wydajność wynosi 125 części wagowych, co w przeliczeniu na melaminę stanowi 90% wydajności teoretycznej.

Przykład III. 720 części wagowych wodnego 16%-owego roztworu formaldehydu doprowadza się ługiem sodowym do wartości $\text{pH} = 10,5$ i ogrzewa do temperatury $75-80^{\circ}\text{C}$. Wprowadza się 63 części wagowe mela-

miny, która rozpuszcza się przy mieszaniu w ciągu 3 — 5 minut. Z klarownego roztworu przy oziębianiu przez pozostawienie roztworu, wydzielają się w ciągu 2 — 3 godzin duże kryształy, które przemywa się wodą amoniakalną i suszy na powietrzu. Wydajność wynosi 145 części wagowych sześciometylolomelaminy, co odpowiada w odniesieniu do melaminy 95% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. 360 części wagowych wodnego 33%-owego roztworu formaldehydu doprowadza się ługiem sodowym do wartości $\text{pH} = 9$ i ogrzewa do temperatury 75°C . Wprowadza się 63 części wagowe melaminy, która rozpuszcza się przy mieszaniu w ciągu 3 — 5 minut. Bezpośrednio po tym wprowadza się gorący roztwór reakcyjny do wody z lodem, przy czym natychmiast wydziela się sześciometylolomelamina w postaci drobnokrystalicznej. Po przemyciu wodą amoniakalną suszy się ją na powietrzu. Wydajność wynosi 140 części wagowych, co w odniesieniu do melaminy odpowiada 92% wydajności teoretycznej.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładach I — III, jednakże roztwór reakcyjny oziębia się w ciągu 3 — 5 minut w urządzeniu chłodniczym. Otrzymuje się takie same ilości metylolomelamin jak w przykładach I — III, tylko bardziej drobnokrystaliczne. Kryształy te można łatwo odsączyć.

Jako kryterium monomolekularności otrzymywanych związków metylolowych służyła czystość ich eterów: metylowego i etylowego. Eter sześciometylolowy oczyszcza się przez krystalizację w eterze naftowym, a eter sze-

ścietylowy przez wytrącenie z metanolu za pomocą wody.

Surowy eter etylowy związku metylolowego z przykładu IV wykazuje zawartość grup etoksylowych 53,7% (teoretycznie 57%), podczas gdy eter z przykładu III po jednorazowym wytrąceniu z metanolu wykazał zawartość grup etoksylowych 56,7%.

Etery sześciometylolowe związków sześciometylolowych z przykładów IV i III wykazują po jednorazowym przekrystalizowaniu w eterze naftowym zawartości grup metoksylowych 47,2% oraz 47,4% (teoretycznie 47%). Eter etylowy związku czterometylolowego z przykładu I wykazuje zawartość grup etoksylowych 49,5% (teoretycznie 50,2%).

Zastrzeżenia patentowe:

1. Sposób wytwarzania czystych monomerycznych związków metylolowych melaminy z formaldehydu i melaminy, znamieny tym, że melaminę rozpuszcza się i poddaje reakcji w ciągu 3 — 5 minut w nastawionym na wartość $\text{pH} = 8,5 - 11$ roztworze wodnym formaldehydu, zawierającym formaldehyd w stosunku molowym odpowiadającym produktowi końcowemu, w temperaturze $65 - 80^{\circ}\text{C}$, po czym roztwór reakcyjny chłodzi się.
2. Sposób według zastr. 1, znamieny tym, że stosuje się 10 — 20%-owe, zwłaszcza 15%-owe roztwory formaldehydu.

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: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy