



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57872

65, 9/08

Kl. 39

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 27.IV.1965 (P 108 570)

Pierwszeństwo:

MKP C 08 g

9/08

Opublikowano: 25.VIII.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Ryszard Tadeusz Sikorski, prof. inż. Tadeusz Ignacy Rabek, dr inż. Zygmunt Wirpsza

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania żywic aminowych

1

Przedmiotem wynalazku jest periodyczny sposób otrzymywania żywic aminowych stosowanych zwłaszcza do produkcji tworzyw konstrukcyjnych powłokowych, klejowych i impregnacyjnych.

Mocznik, melamina i inne związki aminoplastowe reagują ze związkami karbonylowymi na przykład z aldehydami jak to formaldehydem tworząc początkowo pochodne metylołowe, a następnie żywice o cennych właściwościach użytkowych i szerokim wachlarzu zastosowań.

Reakcje te prowadzone są dotychczas na ogół w obecności małowartościowych katalizatorów kwasów lub zasad, w celu uzyskania wymaganego odczynu środowiska reakcji. Katalizatory te po zakończeniu reakcji pozostają w produkcie powodując pogorszenie właściwości użytkowych gotowych wyrobów np. stabilności żywicy, jej właściwości dielektrycznych itp. Wad tych unika się stosując zamiast małowartościowych kwasów i zasad jonogenne katalizatory wielkowartościowe zwane jonitami. Jonity te mogą odszczepiać jony wodorowe w kationitach lub wodorotlenowe w anionitach katalizujące przebieg reakcji. Nierozpuszczalne jonity mogą być w stosunkowo prosty sposób mechanicznie usunięte w odpowiednim momencie ze środowiska reakcji np. po jej zakończeniu. Dzięki temu produkty reakcji uzyskane wobec jonitów nie są zanieczyszczone związkami ubocznymi np. solami i posiadają lepsze właściwości od produktów otrzymywanych w obecności katalizatorów małowartościowych.

2

W przeciwieństwie do katalizatorów małowartościowych jonity mogą być stosowane wielokrotnie bez istotnego zużycia.

Przebieg reakcji addycji formaldehydu do związków aminowych oraz dalszej polikondensacji powstałych związków metylołowych zależy jednak w bardzo wielkim stopniu od wartości pH kwasowości lub zasadowości środowiska. Nawet niewielkie zmiany pH mają bardzo duże znaczenie i mogą powodować bądź uzyskanie dobrego produktu, bądź też jego nieodwracalne zepsucie np. żelowanie, utwardzanie, wytrącanie osadu (gdyż zależą w sposób jakościowy od rodzaju jonitu i siły jego grup jonowych).

Wymienione wady usuwa sposób według wynalazku którego istotą polega na zastosowaniu jonitowego układu katalitycznego zawierającego jednocześnie grupy kwasowe i zasadowe zamiast oddzielnego stosowania anionitów lub kationitów. Taki jonitowy układ katalityczny stanowi albo mieszaninę składającą się z anionitu w formie wodorotlenowej i kationitu w formie wodorowej albo amfolity to jest jonity zawierające jednocześnie grupy kwasowe i zasadowe. Jonity stosuje się również w postaci rozpuszczalnych polielektrolitów.

Przy użyciu jonitowego układu katalitycznego zawierającego jednocześnie grupy kwasowe i zasadowe możliwe staje się przeprowadzenie syntezy żywicy w jednym układzie reakcyjnym jednocześnie w środowisku kwasowym i zasadowym czego nie

można dokonać żadnym innym sposobem. Otrzymywane w ten sposób żywice mają znacznie lepsze własności takie jak większa stabilność i reaktywność niż przy użyciu kolejno anionitu i kationitu. Zastosowanie mieszaniny anionitu i kationitu lub amfolitu pozwala na dowolne subtelne ilościowe regulowanie wynikowego pH roztworu, czego nie można uzyskać przy stosowaniu anionitu i kationitu oddzielnie. Przez odpowiedni dobór siły poszczególnych jonitów, anionitu i kationitu, ich stopnia usieciowania, wielkości ziarna oraz wzajemnych stosunków równoważnikowych zapewnia się reakcji najbardziej korzystne, optymalne warunki.

Użycie jonitowego układu katalitycznego zawierającego jednocześnie grupy kwasowe i zasadowe pozwala przeprowadzić praktycznie jednocześnie w jednej operacji, jedna po drugiej reakcje addycji i kondensacji. W szczególności staje się możliwe przeprowadzenie reakcji syntezy żywic aminowo — formaldehydowych na zimno lub ciepło, co dotychczas było niewykonalne, ponieważ metylolomelaminy i metylolomoczniki — produkty addycji formaldehydu do monomeru aminowego są na zimno nierozpuszczalne (w przypadku metylolomelaminy nierozpuszczalne poniżej 60°C) i wytrącają się z roztworu w postaci krystalicznej. Syntezę żywic z nich można było dotychczas prowadzić tylko w temperaturach 80—100°C.

Przy syntezie na mieszaninie anionitu i kationitu metylolomelaminy powstałe na anionicie np. w pokojowej temperaturze zanim zdążą się wytrącać reagują dalej na kationicie tworząc żywice rozpuszczalne już w wodzie. Żywice takie mają specyficzną budowę i własności których nie można uzyskać prowadząc syntezę w podwyższonych temperaturach a stopień przereagowania surowców (formaldehydu) jest tym wyższy w im niższej temperaturze prowadzi się reakcję. To samo dotyczy prowadzenia syntezy żywicy mocznikowo-formaldehydowej w temperaturze pokojowej, gdyż metylolomoczniki w tej temperaturze wytrącają się z roztworu.

Analogiczny proces prowadzi się przy użyciu jonitów amfoterycznych, amfolitów posiadających w jednej cząsteczce grupy zasadowe i kwasowe, albo wobec wymienionych jonitów w postaci rozpuszczalnych polielektrolitów. Po zakończeniu reakcji żywicę można odwadniać przez dystalację zwykłą lub częściowo próżniową. W celu zabezpieczenia się przed niepotrzebnym blokowaniem katalizatorów obecnymi jonami najlepiej stosować surowce zdeminalizowane. Z formaliny usuwa się obecny w niej kwas mrówkowy poprzez przepuszczenie jej przez kolumnę wypełnioną anionitem w formie wodorotlenowej.

Dzięki temu zubożenie lub alkalizowanie formaliny staje się zbędne. Przy stosowaniu zdeminalizowanych surowców żywotność jonitu katalizatora jest praktycznie nieograniczona. Przy używaniu niezdeminalizowanych lub tylko częściowo zdeminalizowanych surowców katalizatory-jonity okresowo od czasu regeneruje się. Jonity używane do wymienionych celów nie powinny reagować ze składnikami mieszaniny reakcyjnej, powinny być niewrażliwe na działanie podwyższonej

temperatury (do 100°C) i być trwałe mechanicznie. Są to na przykład kationity polistyrenowo-sulfonowe, silnie zasadowe anionity polistyrenowe. Jonity stosuje się jako katalizatory nie tylko przy reakcji mocznika lub melaminy z formaliną ale także przy innych związkach aminowych jak tiomocznik, guanidyna, dwumocznik, pochodne mocznika, uretany, sulfamidy, melamina, różne aminiatriazyny itp. Żywice mogą być modyfikowane również innymi związkami reagującymi z formaliną jak fenolami, aniliną itp. Oprócz formaliny stosuje się inne związki karbonylowe jak aldehyd octowy, akroleina inne aldehydy oraz aceton, furfuroł, cykloheksanon i inne ketony.

Przykład I. 20 g silnie zasadowego anionitu polistyrenowego o zdolności wymiennej 2,5 mval/g i stopniu usieciowania 5% dwuwinylobenzenu, miesza się z 4 g silnie kwaśnego kationitu polistyrenowo-sulfonowego o stopniu usieciowania 5% i zdolności wymiennej 5 mval/g w formie kwasowej. Mieszaninę jonitów umieszcza się w kolbie reakcyjnej pojemności 150 ml i wlewa do niej 120 ml 35%-owej formaliny. Następnie mieszając zawartość kolby mieszadłem mechanicznym ogrzewa się kolbę na łaźni wodnej do temperatury 80°C, utrzymując mieszaninę pod chłodnicą zwrotną. Następnie dodaje się do kolby porcjami 32 g melaminy i po jej rozpuszczeniu utrzymuje mieszaninę w tej temperaturze przez dalsze 10 minut. Potem wylewa się roztwór żywicy przez sito na którym pozostają jonity. Otrzymany roztwór poddaje się następnie dystalacji próżniowej do otrzymania żywicy np. klejowej. Destyluje się stosując próżnię rzędu 20—40 mm Hg nie przekraczając temperatury 60°C.

Przykład II. Do 120 ml zdeminalizowanej i odkwaszonej uprzednio na jonitach 35%-owej formaliny dodaje się 45 g mocznika po czym mieszając rozpuszcza i ogrzewa do 80°C. Następnie intensywnie mieszając wprowadza 20g usieciowanego amfolitu zawierającego w takiej ilości grupy fosforanowe w postaci wodorowej i IV rzędowe amoniowe w postaci wodorotlenowej, że pojemność wymienna grup fosforowych jest o 0,2 mval/g większa od pojemności grup aminowych, po czym utrzymuje się mieszaninę w temperaturze 80°C przez 10 minut. Następnie gorący roztwór żywicy odsącza się od amfolitu i odparowuje pod próżnią do uzyskania kleju o pożądanym stężeniu.

Oddzielony jonit przemywa się metanolem i po podsuszeniu zwraca do następnej szarży.

Przykład III. W 94 ml (0,6 mola) zdeminalizowanej i odkwaszonej uprzednio na jonitach 35%-owej formaliny rozpuszcza się mieszając w temperaturze 80°C 32,6 g (0,2 mola) melaminy po czym do roztworu wprowadza 36 g 50%-owego roztworu wodnego amfolitycznego polielektrolitu zawierającego jednocześnie grupy kwasowe kwasu akrylowego w formie wodorowej i IV rzędowe grupy aminowe w formie wodorotlenowej. Intensywnie mieszając prowadzi się reakcję w 85—90°C aż do chwili gdy próbka żywicy ochłodzonej do 60°C mętnieje. Wówczas żywicę ochładza się do 20°C, dolną żywiczną warstwę oddziela i przerabia dalej znanymi sposobami np. na walcach. Górną

warstwę zawierającą polielektrolit rozcieńcza dwukrotną ilością wody destylowanej, odsącza wytrącone resztki żywicy dołączając je do partii głównej, zaś roztwór polielektrolitu zatęża przez odparowanie do stężenia około 50% i używa jako katalizatora do następnej partii żywicy.

W podobny sposób, zmieniając proporcję melaminy lub innej składowej aminowej np. mocznika i aldehydu lub ketonu, otrzymuje się inne żywice aminowe. Odznaczają się one wysoką stabilnością i czystością elektrolityczną.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania żywic aminowych przez reakcję mocznika, tiomocznika, guanidyny, melaminy, uretanów ich pochodnych lub innych związków zawierających grupy aminowe ze związkami

karbonylowymi takimi jak aldehydy a szczególnie z formaldehydem lub z ketonami, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności jonitowego układu katalitycznego zawierającego jednocześnie grupy kwasowe i zasadowe a po osiągnięciu wymaganego stopnia przereagowania jonity usuwa się z mieszaniny reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako jonitowy układ katalityczny stosuje się mieszaninę składającą się z kationitu w formie wodorowej i anionitu w formie wodorotlenowej.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako jonitowy układ katalityczny stosuje się amfolyty zawierające jednocześnie grupy kwasowe i zasadowe.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jonity stosuje się w rozpuszczalnej postaci polielektrolitów.