

BIBLIOTECZKA
2
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57871

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.IV.1965 (P 108 568)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.IX.1969

65 9/08
Kl. 39 ~~4~~

MKP C 08 g 9/08

UKD

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

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania eteryfikowanych żywic aminowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania eteryfikowanych żywic aminowych w jedno-etapowym periodycznym procesie. Żywice te znajdują zastosowanie do wyrobu cennych lakierów, apretur, klejów. Ze względu na możliwość wprowadzenia dowolnych grup alkoksylowych eteryfikowane żywice aminowe mogą być stosowane w połączeniu z dowolnymi niemal żywicami i polimerami.

Eteryfikowane żywice aminowe otrzymuje się przez reakcję związków zawierających grupy aminowe jak na przykład mocznik, melamina i ich pochodne z aldehydami jak na przykład formaldehyd i alkoholami jedno lub wielowodorotlenowymi.

Najprostszym znanym sposobem otrzymywania żywicy jest prowadzenie reakcji od początku we wspólnym roztworze związku aminowego, aldehydu i alkoholu. W roztworze takim przebiegają kolejno lub równocześnie reakcje addycji do związku aminowego, oraz polikondensacji i eteryfikacji alkoholem utworzonych adduktów, połączone często z odwadnianiem na drodze destylacji azeotropowej. Reakcje te prowadzi się zwykle w obecności małowodnorodnych katalizatorów kwasowych lub zasadowych jak na przykład kwas mrówkowy, solny, wodorotlenek sodowy, amoniak itp. Katalizatory te rozpuszczalne w środowisku reakcji są po jej zakończeniu nie tylko bezpowrotnie stracone ale pozostają, w gotowych żywicach

2

eteryfikowanych, obniżając ich własności dielektryczne, stabilność itp. Szczególnie w bezwodnych roztworach eteryfikowanych żywic aminowych w rozpuszczalnikach organicznych utworzone sole, na przykład mrówczany mogą ulegać wytrąceniu, nieraz z opóźnieniem, tworząc szkodliwe znieczyszczenia i trudne do usunięcia osady.

Wad tych można uniknąć stosując zamiast małowodnorodnych kwasów i zasad jonogenne katalizatory wielkocząsteczkowe zwane jonitami. Jonity w postaci kationitów odszczepiają jony wodorowe a jako anionity jony wodorotlenowe, katalizując przebieg reakcji. Nierozpuszczalne jonity mogą być w stosunkowo prosty sposób usunięte mechanicznie ze środowiska reakcji, np. po jej zakończeniu. Dzięki temu produkty reakcji uzyskane wobec jonitów nie są zanieczyszczone związkami ubocznymi np. solami i posiadają lepsze własności od produktów otrzymanych w obecności katalizatorów małowodnorodnych. W przeciwieństwie do katalizatorów małowodnorodnych jonity mogą być stosowane wielokrotnie bez istotnego zużycia.

Tam gdzie wymagane jest środowisko kwaśne stosuje się kationity w formie wodorowej a tam gdzie wymagane jest środowisko zasadowe stosuje się anionity w formie wodorotlenowej. Przebieg reakcji metylolowania, polikondensacji i eteryfikacji zależy w znacznym stopniu od wartości pH, kwasowości lub zasadowości środowiska. Na-

wet niewielkie zmiany pH mają bardzo duże znaczenie i mogą wpływać bądź na uzyskanie dobrego produktu bądź też na jego nieodwracalne zepsucie a nawet zniszczenie np. żelowanie. Dobór odpowiedniej wartości pH reakcji przy prowadzeniu syntezy przy użyciu pojedynczo anionitu i kationitu jest trudny, gdyż zależy w sposób jakościowy od rodzaju jonitu i siły jego grup jonowych.

Sposób według wynalazku polega na zastosowaniu jonitowego układu katalitycznego zawierającego jednocześnie grupy kwasowe i zasadowe zamiast oddzielnego stosowania anionitów lub kationitów, w jednoetapowym procesie otrzymywania eteryfikowanej żywicy aminowej, w którym reakcję addycji związku karbonylowego do aminowego oraz kondensacji, polikondensacji i eteryfikacji alkoholem hydroksylowego związku addycyjnego prowadzi się jednocześnie. Jako taki układ stosuje się mieszaninę składającą się z kationitu w formie wodorowej i anionitu w formie wodorotlenowej, lub amfolitu zawierającego jednocześnie grupy kwasowe i zasadowe. Jonity stosuje się również w postaci rozpuszczalnych polielektrolitów. Zastosowanie mieszaniny kationitu i anionitu pozwala na przeprowadzenie syntezy żywicy jednocześnie w środowisku kwaśnym i zasadowym oraz na dowolne, subtelne regulowanie wynikowego pH roztworu, czego nie można uzyskać przy stosowaniu jonitów rozdzielnie. Reakcję otrzymywania eteryfikowanych żywicy aminowych prowadzi się w zakresie temperatury 40–120°C.

Jednocześnie użycie anionitu i kationitu pozwala przeprowadzić praktycznie jednocześnie jedną po drugiej reakcje addycji i kondensacji co nie zawsze jest możliwe w oddzielnych operacjach. W szczególności staje się możliwe przeprowadzenie reakcji syntezy eteryfikowanych żywicy np. melaminowo-formaldehadowej lub eterów metylołopochodnych na zimno lub na ciepło co dotychczas było niewykonalne, ponieważ metylołomelamin — produkty przyłączenia formaldehydu do melaminy są praktycznie nierozpuszczalne w temperaturze poniżej 70°C i wytrącają się z roztworu w postaci krystalicznej. Syntezę tych żywicy można prowadzić tylko w temperaturach 70–100°C. Przy syntezie na mieszaninie anionitu i kationitu metylołomelamin powstałe na anionicie np. w pokojowej temperaturze zanim zdążą się wytrącić reagują dalej na kationicie tworząc pochodne alkoksylowe i żywice rozpuszczalne w wodzie lub alkoholach. Żywice takie mają specyficzną budowę i własności, których nie można uzyskać prowadząc syntezę w podwyższonych temperaturach a stopień przereagowania surowca formaldehydu jest tym wyższy w im wyższej temperaturze prowadzi się reakcję. To samo w zbliżonym stopniu dotyczy prowadzenia syntezy żywicy mocznikowych w temperaturze pokojowej, gdyż metylołomoczniki w tej temperaturze wytrącają się z roztworu. Najodpowiedniejsze do stosowania są mieszaniny kationitów silnie kwaśnych za anionitami silnie zasadowymi.

Analogicznie prowadzi się proces przy użyciu jonitów amfoterycznych-amfolitów posiadających w jednej drobnie grupy zasadowe i kwasowe.

Reakcję w temperaturze wrzenia prowadzi się albo z chłodnicą zwrotną albo przy jednoczesnej destylacji z chłodnicą destylacyjną albo kolejno najpierw pod chłodnicą zwrotną, a następnie destylacyjną.

Kondensację wobec jonitów prowadzi się ewentualnie w połączeniu z destylacją zwłaszcza próżniową lub azeotropową i zwracaniem warstwy uwodnionego alkoholu szczególnie przy otrzymywaniu żywicy aminowych eteryfikowanych butanolem. Stosowane jonity powinny być odporne na podwyższoną temperaturę reakcji i działanie formaldehydu lub innego aldehydu.

Przy produkcji żywicy aminowych w obecności jonitów surowce, a zwłaszcza formalinę należy uprzednio zdejonizować, co umożliwia przedłużenie okresu pracy jonitów bez ich regeneracji. Formalinę najlepiej zdejonizować przepuszczając ją przez kolumnę anionitową w formie wodorotlenowej.

Sposób według wynalazku znajduje zastosowanie do wytwarzania żywicy aminowych nie tylko z ogólnie znanych związków aminowych jak mocznik i melamina, ale także z wszelkich innych związków zawierających grupy aminowe jak na przykład tiomocznik, guanidyna, sulfamidy, aryłomoczniki, uretany, guanaminy i inne aminotriazyny, dwucyjanodwuamid, ich pochodne i związki pokrewne. Jako składnik karbonyłowy stosuje się aldehydy i ketony a w szczególności formaldehyd, furfurol, acetaldehyd, aceton, cykloheksanon. Jako alkohole eteryfikujące stosuje się wszystkie związki jedno lub wielowodorotlenowe, a szczególnie metanol, etanol, propanol, butanol i glikole.

Przykład I. W 2,5 mola formaliny 37%-owej o pH 7, odkwaszonej na anionicie rozpuszcza się 1 mol mocznika, po czym dodaje się 185 g butanolu. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po 10 minutach wrzenia do roztworu wprowadza się 20 g silnie kwasowego kationitu polistyrenowego w formie wodorowej oraz 5 g średnio zasadowego anionitu w formie wodorotlenowej i intensywnie mieszając rozpoczyna destylację azeotropową w temperaturze wrzenia rozdzielając destylat i zwracając do kolby warstwę alkoholową. Po 15 minutach destylacji do kolby dodaje się 20 g ksylenu. Destylację prowadzi się aż do całkowitego odwodnienia żywicy, to jest do osiągnięcia przez nią temperatury 120°C, gdy destylat już się nie rozdziela. Gotową żywicę zlewa się z nad mieszaniny jonitów i chłodzi. Stosuje się ją do wyrobu lakierów. Jonity przemycia się butanolem, który następnie zwraca się do reakcji. Oddzieloną mieszaninę kationitu i anionitu stosuje się przy syntezie następnej partii żywicy.

Przykład II. Do 6 moli 37%-owej formaliny o pH 7 odkwaszonej na anionicie dodaje się 10 g silnie zasadowego anionitu polistyrenowego w formie wodorotlenowej i intensywnie mieszając dodaje się 1 mol melaminy, ogrzewa do 90°C aż do rozpuszczenia, po czym wkrapla się 6 moli butanolu, zwracając uwagę, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie opadła poniżej 85°C. Następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury wrze-

nia pod chłodnicą zwrotną, po czym wprowadza się 20 g silnie kwaśnego kationitu w formie wodorowej. Reakcję prowadzi się w temperaturze wrzenia z chłodnicą destylacyjną. Skropliny destylatu rozdziela się zwracając warstwę alkoholową z powrotem do reakcji. Po 15 minutach destylacji do kolby dodaje się 50 g ksylenu. Destylację prowadzi się do odwodnienia to jest do osiągnięcia temperatury 120°C w kolbie. Gotową żywicę odsącza się od mieszaniny jonitów i chłodzi. Jonity przemywa się butanolem, rozdziela na podstawie różnicy ciężarów właściwych i stosuje przy syntezie następnej partii żywicy. Otrzymaną wysokiej jakości żywicę stosuje się do wyrobu lakierów.

Przykład III. W 2,3 mola 37%-owej formaliny o pH 7, odkwaszonej i zdeminalizowanej uprzednio na jonitach rozpuszcza się 1 mol mocznika dodaje 185 g butanolu i intensywnie mieszając w temperaturze 20—40° wprowadza się 20 g nierozpuszczalnego amfolitu zawierającego $\frac{3}{4}$ zdolności wymiennej w postaci grup fosforanowych w formie wodorowej i $\frac{1}{4}$ zdolności wymiennej w postaci amin III rzędowych. Po upływie 16 godzin w 30°C amfolit usuwa się z mieszaniny reakcyjnej i roztwór odparowuje pod próżnią w temperaturze nie przekraczającej 80°C otrzymując krystaliczny dwubutoksymetylomocznik.

Przykład IV. Do 6 moli 37%-owego roztworu odkwaszonej i zdeminalizowanej uprzednio formaliny o pH 7 dodaje się 444 g butanolu, mieszając ogrzewa z chłodnicą zwrotną do temperatury wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze 10 minut. Następnie dodaje się mieszając do kolby roztwór wodny 15 g amfolitycznego polielektrolitu polistyrenowego zawierającego jednocześnie grupy fosforanowe w formie wodorowej i IV rzędowe grupy aminowe w formie wodorotlenowej. Mieszaninę reakcyjną otrzymuje się w temperaturze wrzenia aż do chwili zmętnienia po czym dodaje 60 g ksylenu i chłodzi do temperatury około 60°. Następuje rozwarstwienie się mieszaniny reakcyjnej. Dolną warstwę wodną zawierającą część polielektrolitu oddziela się, zagęszcza przez destylację próżniową odsącza od resztek żywicy i zwraca do następnej partii. Górną warstwę żywiczną

zawierającą pozostałą część polielektrolitu odwadnia się przez destylację azeotropową z zwracaniem warstwy alkoholowej aż do osiągnięcia temperatury 120°C. Wytrącony podczas odwadniania polielektrolit odwirowuje i zwraca do następnej partii żywicy. Żywicę używa do wyrobu lakierów o wysokiej jakości najlepiej w połączeniu z żywicami alkidowymi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania eteryfikowanych żywic aminowych w jednoetapowym periodycznym procesie ze związków z grupą aminową w szczególności mocznika, tiomocznika, guanidyny, dwucyjanoamidu, uretanów, sulfamidów, melaminy, aminotriazyn i aminodwuzyn lub ich pochodnych i mieszanin, oraz ze związków karbonylowych jak ketony lub aldehydy, a szczególnie z formaldehydu oraz z alkoholi jedno lub wielowodorotlenowych, a szczególnie z butanolu, **znamienny tym**, że reakcję addycji związku karbonylowego do aminowego oraz kondensacji, polikondensacji i eteryfikacji alkoholem hydroksylowego związku addycyjnego prowadzi się jednocześnie w obecności jonitowego układu katalitycznego zawierającego równoległe grupy kwasowe i zasadowe, przy czym ewentualnie reakcje prowadzi się jednocześnie z destylacją zwłaszcza próżniową lub azeotropową w temperaturze 40—120°C, a następnie 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, szczególnie silnie kwasowego, w formie wodorowej, i anionitu szczególnie silnie zasadowego w formie wodorotlenowej.

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

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