

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266069

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.
C 08 G 12/32
C 09 D 3/49

(21) PV 641-BH.C

(22) Přihlášeno 02 02 88

(40) Zveřejněno 14 03 89

(45) Vydáno 13 06 90

(75)

Autor vynálezu

BRABEC JAN ing., SMRČKA JINDŘICH ing., KAŠE JOSEF ing., PARDUBICE,
KYSSELICA JOZEF ing., SMOLENICE

(54)

Způsob přípravy melaminformaldehydových pryskyřic etherifikovaných
butanolem

(57) Řešení spočívá v reakci melaminu s paraformaldehydem a butanolem za přítomnosti pomocného rozpouštědla prováděné tak, že roztok vzniklý rozpuštěním a depolymerací paraformaldehydu v přebytku butanolu v alkalické oblasti pH se před přidáním melaminu okyslí minerálními nebo karboxylovými kyselinami. Takto připravená směs se vyhřeje k varu a refluxuje, pak se přidá pomocné rozpouštědlo a za azeotropického odstraňování vodné báze reakce probíhá po určitou dobu, načež se její další průběh omezí úpravou pH pryskyřičného roztoku a pryskyřice se zkoncentruje na obsah netěkavých složek vyšší než 50 % hmot. atmosférickým nebo vakuovým oddestilováním směsi rozpouštědel, případně i vodné báze.

Vynález se týká technologického postupu přípravy melaminformaldehydových pryskyřic etherifikovaných butanolem, používaných především pro výrobu vypalovacích nátěrových hmot.

Příprava etherifikovaných melaminformaldehydových pryskyřic za použití paraformaldehydu jako výchozí aldehydové složky je známa (např. franc. pat. 1 469 768, pat. NSR 1 595 224, maď. pat. 20 997). Paraformaldehyd pro reakci s melaminem ne rozpouští v etherifikačním alkoholu (který současně slouží jako rozpouštědlo pryskyřičného produktu) jak v alkalickém, tak i v kyselém prostředí, obvykle za zvýšené teploty. V alkalickém prostředí se paraformaldehyd rozpouští v alkoholech snadno již při teplotách kolem 50 °C, naproti tomu v kyselém prostředí je nutné zvýšit teplotu nad 80 °C, aby došlo k dostatečně rychlému rozpouštění paraformaldehydu a před přidáním melaminu je obvykle třeba butanolvý roztok formaldehydu (butylhemiformal) ochladit a upravit jeho pH do slabě kyselé oblasti, aby nedocházelo k nežádoucím kondenzačním reakcím v dalším stupni přípravy. Přidáním melaminu, k alkalickému roztoku formaldehydu v etherifikačním alkoholu dochází k vypadávání málo rozpustných methylo-melaminových kondenzátů a reakci je obvykle třeba vést v přítomnosti určitého množství vody, která zvyšuje rozpustnost uvedených methylo-melaminů. Současně se tím ale zvyšuje množství nežádoucích odpadních vod. Při postupech přípravy butanolem etherifikovaných melaminformaldehydových pryskyřic, využívajících rozpouštění paraformaldehydu v zásaditém roztoku etherifikačního alkoholu a jeho okyselení před přidáním melaminu, může docházet především při nízkém molárním poměru formaldehydu a melaminu, k tvorbě zákalů pryskyřic, které jsou obtížně filtrovatelné.

Tyto uvedené problémy řeší předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy melaminformaldehydových pryskyřic etherifikovaných butanolem, reakcí melaminu s paraformaldehydem a butanolem v molárním poměru 1:3,8 až 6,2:5,5 až 7,5 za přítomnosti pomocného rozpouštědla typu níževroucích aromatických uhlovodíků sloužícího k separaci vodné fáze při azeotropické cirkulační destilaci a úpravou koncentrace pryskyřičného roztoku oddestilováním tzv. vratných rozpouštědel. Podstata uvedeného vynálezu spočívá v tom, že roztok vzniklý rozpouštěním a depolymerací paraformaldehydu ve 3 až 4,5násobném hmotnostním přebytku butanolu v alkalické oblasti pH se po 5 až 30 minutách od vyčeření před přidáním melaminu okyselí při teplotě 50 až 60 °C minerálními nebo mono- či dikarboxylovými kyselinami, případně jejich anhydridy, na hodnotu pH 5,7 až 6,3. Po přidání melaminu se reakční směs vyhřeje k varu a refluxuje se 30 až 60 minut od vyčeření reakčního roztoku, poté se přidá pomocné rozpouštědlo a za azeotropické cirkulačního odstraňování vodné fáze se reakce nechá probíhat nejdéle 180 minut, načež se další průběh etherifikačních a kondenzačních reakcí omezí úpravou pH pryskyřičného roztoku při teplotě 60 až 70 °C na hodnotu 6,6 až 8,6 a během 40 až 240 minut se pryskyřice zkoncentruje na obsah netěkavých složek vyšší než 50 % hmot. atmosférickým nebo vakuovým oddestilováním směsi rozpouštědel, případně i vodné fáze, neoddestilované v předchozí fázi přípravy pryskyřice.

Postup přípravy butanolem etherifikovaných melaminformaldehydových pryskyřic podle tohoto vynálezu má ve srovnání s dosud používanými postupy některé výhody. Je to především skutečnost, že v alkalickém prostředí se paraformaldehyd rozpustí v butanolu již při nízkých teplotách, tj. 50 až 60 °C, kdy je možno přidávat melamin do reakce bez rizika nadměrného úniku par butanolu, jak tomu může být při kyselém rozpouštění paraformaldehydu, kdy je nutná vyšší rozpouštěcí teplota, resp. je třeba takto rozpouštěný roztok ochladit, čímž se prodlouží doba operace a zvyšují se energetické nároky na přípravu pryskyřic. Postupem uvedeným v tomto vynálezu lze připravit pryskyřice se širokou škálou reaktivit, která je u takto připravených pryskyřic ovlivněna kromě molárních poměrů výchozích složek i celkovou dobou varu reakční směsi v kyselé oblasti pH, přičemž reakční vodu lze zčásti nebo zcela oddestilovat z reakčního prostředí až po úpravě pH do neutrální oblasti, a tuto fázi přípravy spojit s úpravou koncentrace pryskyřice. Při reakční době vroucí směsi v kyselé oblasti pH 30 až 90 minut a výchozím mol. poměru formaldehydu k melaminu 4 až 5:1 se získají pryskyřice mísitelné s lak. benzinem v poměru 10 g:20 až 40 ml a s reaktivitou vhodnou pro přípravu vypalovacích nátěrových hmot, tvrditelných při teplotách do 100 °C. Probíhá-li reakce v kyselé oblasti pH více než 180 minut, získají se pryskyřice silně etherifikované, dobře tvrditelné při

teplotách 120 °C a vyšších. Při molárních poměrech formaldehyd:melamin 5,5:1 a vyšších se v závislosti na době reakce v kyselé oblasti pH získají pryskyřice středně až málo reaktivní, tj. tvrditelné při teplotách od 120 až 140 °C výše.

Pro přípravu etherifikovaných pryskyřic podle vynálezu je vhodné použít paraformaldehyd v granulované formě s obsahem formaldehydu alespoň 90 % hmot. Použitý melamin může být technické jakosti, měl by však obsahovat alespoň 99 % hmot. melaminu a alespoň 98 % částic v průměru do 160 µm. Molární poměr formaldehydu k butanolu má být v rozmezí 1:0,8 až 1,9, molární poměr formaldehydu k melaminu v rozmezí 3,8 až 6,2:1. Při hodnotách tohoto poměru pod 3,8:1 nemusí již dojít k vyčerpání reakčního roztoku. Je-li naopak molární poměr formaldehydu k melaminu vyšší než 6,2:1, vzniknou málo reaktivní pryskyřice s vysokým obsahem volného formaldehydu. Hodnoty pH pro rozpouštění paraformaldehydu v butanolu leží v rozmezí 7,2 až 8,5, optimální pH je 7,5 až 7,8. Při hodnotách nižších se snižuje rychlost rozpouštění formaldehydu, zvýšení pH nad hodnotu 8,5 již významně neurčuje rozpouštění paraformaldehydu a při dalších úpravách pH dochází k nežádoucímu zvýšení tvorby solí, které je nutno v dalším průběhu přípravy pryskyřic odstranit. Rozpouštěcí teploty paraformaldehydu mají ležet v rozmezí 50 až 60 °C. pH roztoku před přidáním melaminu do reakce má ležet v rozmezí 5,7 až 6,3. Při hodnotách nižších než 5,7 probíhá etherifikace melaminformaldehydového kondenzátu příliš rychle a do vyčerpání reakční směsi etherifikace poskočí natolik, že vzniknou málo reaktivní pryskyřice. Při pH vyšším než 6,3 může naopak dojít k vypadávání methylo-melaminových kondenzátů vlivem nedostatečné rychlosti etherifikace. Doba potřebná k vyhřátí reakční směsi z 50 až 60 °C k teplotě varu by neměla přesáhnout 30 až 40 minut, neboť při teplotách nižších než 90 °C jsou methylo-melaminové dosud nedostatečně etherifikované kondenzáty málo rozpustné a může dojít k jejich nevratnému vypadnutí z roztoku. Butanol pro přípravu etherifikovaných pryskyřic podle tohoto vynálezu může být technické jakosti, nebo jeho část může být přidána do reakce ve formě zpětných rozpouštědel získaných destilací při úpravě koncentrace pryskyřic v předcházejících operacích. Tato zpětná rozpouštědla obsahují 70 až 80 % butanolu, 10 až 15 % pomocného rozpouštědla, 10 až 14 % vody a 3,5 až 5 % formaldehydu. V případě použití zpětných rozpouštědel se kromě návazky butanolu sníží i návazka pomocného rozpouštědla a paraformaldehydu. Zpětná rozpouštědla je výhodnější přidávat do reakce po vyčerpání násady butanolu, paraformaldehydu a melaminu, popřípadě je možno zpětná rozpouštědla použít ihned na začátku reakce k rozpouštění paraformaldehydu ve směsi s butanolem.

Etherifikované pryskyřice připravené postupem podle tohoto vynálezu jsou vhodné zejména jako sítující složky pojiv pro nátěrové hmoty, především na bázi alkydových nebo epoxidových pryskyřic a roztokových akrylových kopolymerů. Nátěrové systémy tohoto typu se vytvrzují tepelně (nátěrové hmoty vypalovací), a to i při teplotách nižších než 100 °C. Předmět vynálezu je dále doložen následujícími příklady provedení.

P ř í k l a d 1

Do čtyřhrdlé baňky opatřené míchadlem, azeotropickým nástavcem s chladičem a teploměrem se za míchání předloží 555 g butanolu, 134 g 90% paraformaldehydu a 0,5 ml 20% vodného roztoku hydroxidu sodného, čímž se nastaví pH na hodnotu 7,8. Teplota směsi se zvýší na 55 °C a po několika minutách dojde k jejímu vyčerpání. Po 30 minutách od vyčerpání směsi se její pH nastaví přidávkou 0,5 ml kyseliny mravenčí na 6,0 a přidá se 126 g melaminu. Během 25 minut se obsah baňky vyhřeje k varu a refluxuje se pod zpětným chladičem 30 minut do vyčerpání reakční směsi a po dalších 30 minutách refluxu se k násadě přidá 50 g toluenu, během 40 minut se azeotropickou cirkulační destilací odstraní 32 ml vodné fáze do mísitelnosti reakčního produktu s lakovým benzinem v poměru 10 g/40 ml. Vzniklý roztok etherifikované pryskyřice se ochladí na 65 °C a zneutralizuje se přidávkou 1,8 ml 20% louhu sodného na pH 6,9. Oddestilováním 330 ml rozpouštědel za normálního tlaku se získá 500 g 60% pryskyřice s viskozitou nižší než 800 mPa.s a s velmi dobrou reaktivitou.

P ř í k l a d 2

V baňce opatřené míchadlem, azeotropickým nástavcem s chladičem a teploměrem se upraví pH 505 g butanolu přidavkem triethylaminu na hodnotu 7,5 a přidá se 150 g 90% paraformaldehydu. Směs se během 15 minut vyhřeje na teplotu 53 °C. Po rozpuštění paraformaldehydu se čirý roztok míchá při teplotě 51 až 58 °C 20 minut, kdy se přidá 0,7 g anhydridu kyseliny ftalové, čímž pH poklesne na 5,7. Po přidání 126 g melaminu se směs vyhřeje během 15 minut k varu, refluxuje se 15 minut do vyčerpání a po dalších 45 minutách refluxního chodu se přidá 40 g xylenu a 20 minut se azeotropicky oddestilovává reakční voda. Po ochlazení na 68 °C se upraví pH směsi 2,0 ml 20% hydroxidu draselného na pH 7,2, načež se azeotropickou cirkulační destilací za varu odstraní zbylé množství reakční vody a pryskyřice se oddestilováním 320 g zpětných rozpouštědel zahustí na koncentraci 58 %. Po ochlazení a filtraci se získá čirý roztok pryskyřice s mísitelností 10 g/40 ml lakového benzínu.

P ř í k l a d 3

K 360 g butanolu, 240 g zpětných rozpouštědel o složení 73% n-butanolu, 12 % xylenu, 4,5 % formaldehydu a 10,5 % vody a 140 g paraformaldehydu se přidá za míchání 0,8 ml čpavku, směs se vyhřeje na 58 °C a depolymeruje se 20 minut od rozpuštění paraformaldehydu. Přidáním 0,2 ml 80% kyseliny fosforečné se upraví pH na 6,2, přidá se 126 g melaminu a násada se vyhřeje k varu. Po 25 minutách refluxu se roztok vyčepí a dalších 30 minut se refluxuje, poté se přidá 21 g xylenu a azeotropickou cirkulační destilací se 180 minut odstraňuje reakční voda. Pryskyřičný roztok se ochladí na 70 °C, zneutralizuje se 20% hydroxidem draselným na pH 7,0, zkoncentruje se vakuovou destilací na 56% a po ochlazení a filtraci se získá 560 g pryskyřice s mísitelností s lakovým benzinem vyšší než 10 g/100 ml.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy melaminformaldehydových pryskyřic etherifikovaných butanolem reakcí melaminu s paraformaldehydem a butanolem v molárním poměru 1:3,8 až 6,2:5,5 až 7,5 za přítomnosti pomocného rozpouštědla typu níževroucích aromatických uhlovodíků pro separaci vodné fáze při azeotropické cirkulační destilaci a úpravou koncentrace pryskyřičného roztoku oddestilováním vratných rozpouštědel, vyznačený tím, že roztok vzniklý rozpouštěním a depolymerací paraformaldehydu ve 3 až 4,5násobném hmotnostním přebytku butanolu v alkalické oblasti pH se po 5 až 30 minutách od vyčerpání před přidavkem melaminu okyslí při teplotě 50 až 60 °C minerálními nebo mono- či dikarboxylovými kyselinami, případně jejich anhydridy, na hodnotu pH 5,7 až 6,3, po přidání melaminu se reakční směs vyhřeje k varu a refluxuje se 30 až 60 minut od vyčerpání reakčního roztoku, poté se přidá pomocné rozpouštědlo a za azeotropického cirkulačního odstraňování vodné fáze se reakce nechá probíhat po dobu nejdéle 180 minut, načež se další průběh etherifikačních a kondenzačních reakcí omezí úpravou pH pryskyřičného roztoku při teplotě 60 až 70 °C na hodnotu 6,6 až 8,6 a během 40 až 240 minut se pryskyřice zkoncentruje na obsah netěkavých složek vyšší než 50 % hmotnostních atmosférickým nebo vakuovým oddestilováním směsi rozpouštědel, případně i vodné fáze neoddestilované v předchozí fázi přípravy pryskyřice.