

Warszawa, dnia 15 stycznia 1952 r.

CO89 9/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34585

Kl. 39 ~~6, 12/10~~
65, 9/02

Ciba Societ  Anonyme
(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób wytwarzania sztucznych żywic i olejów schnących z eterowych pochodnych produktów kondensacji aminotr jazy n z formaldehydem

Zg szono 16 czerwca 1942 r.

Udzielono 5 lipca 1951 r.

Pierwszeństwo: 29 lipca 1941 r. (Szwajcaria)

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania utwardzalnych i rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych sztucznych żywic i olejów schnących przez działanie nasyconymi lub nienasyconymi kwasami karbonowymi na pochodne eterowe produktów kondensacji aminotr jazy n, korzystnie melaminy, z formaldehydem.

Proponowano już stapianie mieszaniny eterów produktów kondensacji aminotr jazy n z formaldehydem oraz kalafonii w temperaturze 180  — 220 C. Jednakże oznaczenie liczby kwasowej tej mieszaniny przed stopieniem i po stopieniu nie wykazało żadnej różnicy, co wskazuje, że w tym znanym procesie nie zachodzi reakcja chemiczna.

Obecnie stwierdzono, że przez ogrzewanie mieszaniny eterów produktów kondensacji aminotr jazy n z formaldehydem i kwasów karbonowych zachodzi reakcja, której przebieg można stwierdzi  dzięki spadkowi liczby kwasowej mieszaniny. Ze spadku liczby kwasowej mieszaniny można wyliczy  ilość związanego kwasu karbonowego. Ilość ta wynosi od 0,5 do przeszło 2 cz stekek kwasu na cz stekk  pochodnej eterowej. Również ze zmiany rozpuszczalności udaje się oceni  ilość wytworzonego produktu reakcji.

Jako materiały wyjściowe stosuje się rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach eteru produktów kondensacji aminotr jazy n z formaldehydem, otrzymywane przez reakcj  już

skondensowanej lub jeszcze nieskondensowanej mieszaniny aminotrójazyń i formaldehydu z alkoholami w obecności lub nieobecności kwaśnych środków kondensacyjnych (patent francuski nr 811804 i nr 827014). Szczególnie korzystne są tutaj etery alkyłowe metylolomelamin, np. eter butylowy, mający szerokie zastosowanie w przemyśle lakierów, oraz rozpuszczalny w wodzie eter metylowy. Produkty te posiadają właściwości syntetycznych żywic, przeto nazwano je żywicami eterowymi. Na ogół korzystnie jest stosować żywice eterowe niższych alkoholi, od metylowego do amylowego.

Jako kwasy karbonowe stosuje się nasycone lub nienasycone kwasy szeregu tłuszczowego, korzystnie kwasy o wyższym ciężarze cząsteczkowym, zawierające co najmniej 10 atomów węgla, np. kwas stearynowy, palmitynowy, olejowy, linolowy, rycynolowy, również podstawione kwasy tłuszczowe, kwasy naftenowe, albo kwasy wielozasadowe, jak bursztynowy i sebacynowy. Zamiast wolnych kwasów można stosować ich pochodne, reagujące jak kwasy, np. bezwodniki albo haloidki.

Korzystne jest prowadzenie reakcji w nieobecności wody, która wywołuje przedwczesne żelatynowanie i stwardnienie mieszaniny.

Reakcję prowadzi się korzystnie w temperaturach 80° — 160°C. Przy użyciu chlorków albo bezwodników kwasowych reakcja może zachodzić w niższej temperaturze, np. w pokojowej.

Reakcję można prowadzić w obecności lub w nieobecności organicznych rozpuszczalników, np. alkoholu butylowego, dwupentenu lub benzenu. Przy użyciu haloidków kwasowych korzystny jest dodatek środków, wiążących powstający kwas solny.

Reakcję przerywa się, gdy liczba kwasowa przestanie wykazywać znaczniejszy spadek. Przy dalszym prowadzeniu reakcji następuje żelatynowanie i utwardzenie produktu reakcji.

Otrzymane produkty zależnie od użytego kwasu wykazują bardzo różne właściwości fizyczne. Można otrzymywać produkty oleiste, półpłynne o wysokiej lepkości, smołowate, półstałe i stałe.

Przy użyciu kwasu stearynowego albo podobnych kwasów o wysokim ciężarze cząsteczkowym otrzymuje się produkty, które wiążąc nadmiar kwasu, krzepną na substancje woskowate i mogą być zastosowane jako woski.

Nadmiar użytego kwasu daje się łatwo usunąć zwykłymi sposobami. Otrzymuje się wtedy czyste produkty, które można charakteryzować za pomocą liczby kwasowej, liczby zmydlenia

i liczby eterowej. Produkty te ulegają rozszczepianiu pod wpływem gotowania w alkoholowym łągu.

Rozpuszczalność czystych produktów, jak wspomniano na wstępie, zmienia się w zależności od ilości i rodzaju użytego kwasu. Otrzymane produkty są łatwo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach lakierów, jak benzen, toluen, solvent nafta, terpentyna, octan butylu, alkohol butylowy, benzyna, a także w oleju lnianym i w wielu żywicach, natomiast są trudno rozpuszczalne lub nierozpuszczalne w alkoholu metylowym i słabo rozpuszczalne w alkoholu etylowym.

Produkty te, w zależności od użytych jako materiały wyjściowe eterów produktów kondensacji aminotrójazyń i formaldehydu, są przeważnie dobrze utwardzalne. Przez zastosowanie ciepła i (albo) przyspieszczaków, a nawet przez samo tylko dłuższe stanie, przechodzą one w stan nierozpuszczalny. Jednak produkty te w roztworach w wyżej wymienionych rozpuszczalnikach lakierów są znacznie odporniejsze na samorzutne twardnienie i dlatego mogą być bez zastrzeżeń stosowane w tej formie do wyrobu lakierów.

Przy użyciu kwasów nienasyconych, np. kwasów olejów pól schnących lub schnących, otrzymuje się produkty, wykazujące zdolność wysychania w powietrzu, np. przy użyciu kwasu linolowego uzyskuje się produkt szybciej schnący niż sam olej lniany. Zdolność wysychania można znacznie przyspieszyć przez dodanie zwykłych sykatywów, co ma duże znaczenie w przemyśle lakierniczym.

Barwa otrzymanych produktów zależy od stopnia czystości oraz od zabarwienia kwasu, ponieważ aminotrójazyń można z łatwością otrzymać bardzo jasno zabarwione, a nawet bezbarwne. Odpowiednio do tego można otrzymywać produkty końcowe o barwie brunatnej lub żółtawej do bezbarwnych.

Nowe produkty objęte wynalazkiem posiadają różne właściwości w zależności od użytych surowców i mogą znaleźć najrozmaitsze zastosowanie, np. jako surowce do wytwarzania lakierów twardniejących pod działaniem temperatury lub lakierów wysychających w powietrzu, jako środki zmiękczejące i wiążące, jako substancje powierzchniowo czynne lub hydrofobowe itd.

W poniższych przykładach symbole LK, LZ i LE oznaczają odpowiednio: liczbę kwasową, liczbę zmydlenia i liczbę estrową.

Przykład I. 270 części wagowych żywicy butylo-eterowej, wytworzonej według przykładu IX patentu francuskiego nr 811804 z melaminy, aldehydu mrówkowego i alkoholu butylowego w postaci około 83%-owego roztworu, najpierw odwadnia się całkowicie, rozcieńczając około 100 częściami objętościowymi alkoholu butylowego i poddając destylacji pod próżnią w kąpeli olejowej. Otrzymuje się około 145 części objętościowych destylatu, w którym 45 części stanowi alkohol butylowy i woda, zawarta pierwotnie w żywicy. Pod koniec destylacji temperatura wzrasta do około 100°C.

Do pozostałości dodaje się 20 części objętościowych alkoholu butylowego oraz 340 części wagowych kwasu stearynowego i mieszaninę, której LK wynosi 123, stapia się mieszając i dalej ogrzewając. Następnie wytwarza się próżnię i stopniowo w ciągu 2 — 3 godzin podwyższa się temperaturę z 80°C do 130°C. Po skończonej reakcji otrzymuje się 81 części objętościowych destylatu oraz pozostałość, wynoszącą około 500 części wagowych. LK pozostałości wynosi 73, zawiera więc ona jeszcze dużo niezwiązane kwasu stearynowego, który usuwa się w większej części przez wielokrotne wymywanie alkoholem metylowym w temperaturze około 40°C. Po oddestylowaniu resztek alkoholu metylowego, zawartego w przemytej pozostałości, otrzymuje się jasną półstałą żywicę łatwo rozpuszczalną w zwykłych rozpuszczalnikach, nierozpuszczalną w alkoholu metylowym i wodzie o następujących właściwościach: $LK=8$, $LZ=151$, $LE=143$. Może ona znaleźć zastosowanie jako sztuczna żywica, zwłaszcza w przemysle lakierniczym.

Po odparowaniu wyciągów w alkoholu metylowym otrzymuje się 150 części wagowych prawie czystego kwasu stearynowego, który może być ponownie użyty.

Zupełnie podobne produkty otrzymuje się, jeżeli zamiast żywicy butylo-eterowej stosuje się inne alkylo-eterowe żywice melaminowo-formaldehydowych produktów kondensacji, np. rozpuszczalną w wodzie żywicę metylo-eterową.

Tak samo przebiega reakcja w obecności środków rozcieńczających, np. dwupentenu, benzenu albo alkoholu butylowego, które ułatwiają odwadnianie produktu wyjściowego.

Jeżeli reakcję prowadzi się w warunkach niedostatecznego odwodnienia, to następuje zżelatynowanie i stwardnienie produktu.

Przykład II. 135 części wagowych żywicy (patrz przykład I) odwadnia się przy użyciu 50 części objętościowych alkoholu butylowego

i stapia z dodatkiem 170 części wagowych kwasu linolowego. Podczas gdy temperatura wzrasta w ciągu 1 — 2 godzin do 140°C, LK spada ze 132 na 95. Otrzymuje się 274 części wagowe lepkiego syropu, który w celu usunięcia nadmiaru kwasu linolowego oczyszcza się w taki sam sposób, jak opisano w przykładzie I. Ostatecznie otrzymuje się 155 części wagowych produktu, wykazującego następujące charakterystyczne właściwości: $LK=10$, $LZ=71$, $LE=61$. Kwas linolowy otrzymany po odparowaniu alkoholu metylowego jest prawie czysty i może być ponownie użyty (131 części wagowych).

Produkt reakcji jest bardzo lepkim jasnym olejem, łatwo rozpuszczalnym w rozpuszczalnikach lakierów, nierozpuszczalnym w alkoholu metylowym i wodzie. Jego roztwory po odparowaniu pozostawiają powłokę, która nawet bez sykatywu szybciej wysycha w powietrzu niż olej lniany. Produkt ten można również utwardzać w wyższej temperaturze. Dlatego też może on znaleźć zastosowanie zarówno do wytwarzania powłok schnących w powietrzu, jak też jako środek wiążący do utwardzanych na gorąco emalii itd.

Zamiast kwasu linolowego można z podobnym wynikiem stosować inne kwasy olejów schnących lub półschnących, np. kwas otrzymany z oleju makowego, z oleju bawełnianego, drzewnego itd.

Przykład III. 107 części wagowych żywicy wytworzonej według przykładu III patentu francuskiego nr 833281 i uwolnionej pod próżnią od domieszki alkoholu metylowego miesza się ze 170 częściami wagowymi kwasu stearynowego i przez ogrzewanie pod próżnią stapia się na jednorodną mieszaninę. Początkowo LK tej mieszaniny wynosi 122. Łagodnie ogrzewając w ciągu 3 — 4 godzin stopniowo podwyższa się temperaturę mieszaniny od 100°C do 135°C, przy czym liczba kwasowa spada do 62. Wydajność: 239 części wagowych.

W celu otrzymania technicznie czystego produktu reakcji rozpuszcza się mieszaninę poreakcyjną w 120 częściach objętościowych benzenu i ekstrahuje się wielokrotnie 500 częściami objętościowymi alkoholu metylowego. Po odpędzeniu benzenu otrzymuje się 138 części wagowych produktu wykazującego następujące właściwości: $LK=5$, $LZ=105$, $LE=100$.

Po odparowaniu alkoholu metylowego można odzyskać około 103 części wagowe prawie czystego kwasu stearynowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania sztucznych żywic i olejów schnących z eterowych pochodnych produktów kondensacji aminotrójazyn z formaldehydem, znamieny tym, że na powyższe związki, korzystnie pochodne eterowe produktów kondensacji melamin z formaldehydem, działa się w temperaturze podwyższonej nasyconymi albo nienasyconymi kwasami karbonowymi.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się etery alkylowe metylołomelamin, otrzymane z alkoholi o 1 — 5 atomach węgla.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako kwasy karbonowe stosuje się nasycone albo nienasycone kwasy tłuszczowe o co najmniej 10 atomach węgla.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że reakcję przeprowadza się w temperaturze 80° — 160°C.

C i b a S o c i é t é A n o n y m e

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy

