



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 540

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl.⁵
C 08 G 12/32
C 08 G 12/42

(21) PV 171-89.Y
(22) Přihlášeno 10 01 89

(40) Zveřejněno 12 07 90
(45) Vydáno 10 02 92

(75) Autor vynálezu
BRABEC JAN ing.,
SMRČKA JINDŘICH ing., PARDUBICE,
MACHOVSKÝ STANISLAV ing., ÚSTÍ NAD LABEM,
KAŠE JOSEF ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy melaminformaldehydových pryskyřic
etherifikovaných isobutanolem

(57) Pryskyřice se připravují současnou reakcí melaminu, vodného formaldehydu a isobutanolu ve stanovených molárních poměrech nejprve v alkalickém prostředí při teplotě 80 až 90 °C a potom v prostředí kyselém při teplotě 88 až 110 °C. Pryskyřice jsou vhodné pro výrobu teplem tvrditelných nátěrových hmot. Podstata spočívá v tom, že po 30 až 60 minutách reakce v alkalickém prostředí se pH reakční směsi sníží přidávkou specifikovaných kyselin v závislosti na předpokládané rychlosti odvodňování reakčního produktu, a to při době odvodňování 180 až 300 minut na hodnotu 6,3 až 6,6, při době odvodňování 300 až 600 minut na hodnotu 6,6 až 6,9 a při době odvodňování 600 až 900 minut na hodnotu 6,9 až 7,1. Po dosažení požadovaného stupně kondenzace a etherifikace se pryskyřičný roztok zahustí destilací za specifikovaných podmínek.

Vynález se týká technologického postupu přípravy vysoce reaktivních melamin-formaldehydových pryskyřic, používaných především pro výrobu tepelně tvrditelných náterových hmot.

Příprava etherifikovaných melaminformaldehydových pryskyřic je známa (např. Šňupárok J., Černý J., Aminoplasty, SNTL, Praha 1963, str. 91 až 93, čs. patent č. 117 218, pol. pat. č. 72 884, pat. NSR č. 1595 224, franc. pat. č. 1469 769, rum. pat. č. 75 703, maď. pat. č. 27 924 a další). Pro přípravu vysoce reaktivních pryskyřic, tvrditelných v kombinaci s alkydovými pryskyřicemi při teplotách 80 až 100 °C se využívá postupů, kterými se získají aminopryskyřice s vysokým obsahem methylolových skupin, jejichž obsah spolu se stupněm kondenzace a etherifikace, kterou je v průběhu přípravy možno orientačně sledovat měřitelností odvodněné pryskyřice s alifatickými uhlovodíky, má rozhodující vliv na reaktivitu těchto pryskyřic, neboť při uvedených vytvrzovacích teplotách se síťování účastní alkoxyly blokované methylolové skupiny jen minimálně. Při přípravě lékařských aminopryskyřic ve fázi etherifikace i ve fázi úpravy koncentrace produktu probíhá současně kondenzace i etherifikace methylolových skupin, vytvořených adicí formaldehydu na melamin. Pro tyto simultánní reakce platí, že stupeň kondenzace se zvyšuje zejména s dobou reakce, stupeň etherifikace je nepřímo závislý na obsahu vody v reakční směsi. Rychlost obou reakcí se zvyšuje s teplotou a je závislá na pH reakčního prostředí. Proto příprava vysoce reaktivních pryskyřic tohoto typu vychází převážně z paraformaldehydu, čímž se podstatně zkrátí doba, potřebná k odstranění vody z reakčního prostředí a omezí se rozsah kondenzačních reakcí. V případě užití vodného formaldehydu je doba etherifikace spojená s azeotropickým odstraňováním vody zkrácena např. azeotropickým odvodněním vodného formaldehydu v přítomnosti uhlovodíků před reakcí s melaminem a etherifikačním alkoholem nebo separací vodné fáze, případně vysolením vodné fáze z reakční směsi v průběhu etherifikace. Nevýhodou těchto postupů je však zvýšené znečištění odpadních vod, spojené s vysokými ztrátami eurovin při výrobě.

Uvedené problémy řeší předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy melaminformaldehydových pryskyřic etherifikovaných isobutanolem současnou reakcí melaminu, vodného formaldehydu a isobutanolu v molárním poměru 1 : 5,5 až 6,5 : 7 až 10 nejprve v alkalickém prostředí při teplotě 80 až 90 °C a pak v prostředí kyselém při teplotě 88 až 110 °C, v přítomnosti pomocných rozpouštědel ze skupiny níževroucích aromatických uhlovodíků, za současného azeotropického odvodňování až do stupně kondenzace a etherifikace, vyjádřeného snášlivostí pryskyřice s lakovým benzinem, 10 g pryskyřice na 25 až 50 ml lakového benzínu a konečnou úpravou koncentrace vzniklého pryskyřičného roztoku oddestilováním těkavých podílů. Podstatá vynálezu spočívá v tom, že pH reakční směsi, upravené na počátku reakce na hodnotu 10,0 až 11,0 se po 30 až 60 minutách od dosažení reakční teploty 80 °C sníží přidávkou středně silných nebo slabých anorganických kyselin nebo organických mono- až dikarboxylových kyselin a počtem uhlíkových atomů 1 až 8 nebo jejich anhydridů v závislosti na předpokládané rychlosti odvodňování, a to při době odvodňování 180 až 300 minut na hodnotu 6,3 až 6,6, při době odvodňování 300 až 600 minut na hodnotu 6,6 až 6,9 a při době odvodňování 600 až 900 minut na hodnotu 6,9 až 7,1. Po dosažení požadovaného stupně kondenzace a etherifikace se pryskyřičný roztok zahustí destilací za subatmosférického tlaku při teplotě 50 až 70 °C nebo po úpravě pH anorganickými nebo organickými bázemi na hodnotu 8,0 až 10,0 za subatmosférického tlaku při teplotě 50 až 90 °C nebo za atmosférického tlaku.

Technickou výhodou uvedeného postupu je snížení znečištění odpadních vod ve srovnání s postupy, u nichž je prováděna separace vodné fáze oddělené z reakční směsi, a možnost přípravy vysoce reaktivních pryskyřic i na zařízeních, na nichž není možno provést azeotropické oddestilování vody z reakční směsi v době kratší než 300 minut.

Pro úpravu pH reakční směsi je možno jako báze používat z anorganických bází zejména hydroxid sodný a draselný, uhličitán sodný a draselný, z organických bází terciární aminy nebo kvarterní aminiové báze. Jako kyselé látky lze z anorganických

kyselin používat např. kyselinu fosforečnou nebo boritou, z organických kyselin kyselinu mravenčí nebo octovou, kyselinu šťavelovou, kyselinu maleinovou nebo její anhydrid a kyselinu ftalovou nebo její anhydrid.

Pryskyřice podle vynálezu se připravují společnou kondenzací všech základních složek reakčního systému, tj. melaminu, vodného formaldehydu a isobutanolu v mol. poměru 1 : 5,5 až 6,5 : 7 až 10, v zásadité oblasti pH, dosažené přidavkem anorganických nebo organických zásad, při teplotě 80 až 90 °C a pH 10,0 až 11,0 po dobu 30 až 60 minut od dosažení reakční teploty 80 °C. Potom se pH reakční směsi upraví přidáním roztoku minerální nebo karboxylové kyseliny, případně anhydridu dikarboxylové kyseliny, ve směsi toluenu nebo xylenu a isobutanolu na hodnotu 6,3 až 7,0 a azeotropickou cirkulační destilací se oddestilovává vodná fáze za současně probíhající etherifikace methylolových skupin přítomným isobutanolem. S klesajícím podílem vody v reakční směsi vzrůstá teplota varu reakční směsi a při dosažení teploty 95 °C se odebere první vzorek pryskyřice ke stanovení mísitelnosti s lakovým benzinem, případně se další vzorky odebírají v 1/2 hodinových intervalech.

Tato fáze přípravy je ukončena při dosažení mísitelnosti 25 až 50 ml lakového benzínu s 10 g pryskyřice. Obvykle je této hodnoty dosaženo po 360 až 600 minutách. Protože další kondenzace a etherifikace methylolových skupin je nežádoucí, je nutno omezit ve fázi zahušťování pryskyřičného roztoku vliv vyšších teplot, zejména při pH 7,0. Proto se pryskyřice zahustí bez úpravy pH nad hodnotu 7,0 oddestilováním vratných rozpouštědel za subatmosférického tlaku při teplotě 50 až 70 °C nebo po úpravě pH alkalickými hydroxidy nebo terc. aminy oddestilováním vratných rozpouštědel za atmosférického tlaku, případně opět za subatmosférického tlaku při teplotě 50 až 70 °C.

Průběh a ukončení zahušťování se sleduje množstvím vydestilovaných vratných rozpouštědel. Po ukončení zahušťování se pryskyřice při 50 až 70 °C přefiltruje. Rozmezí hodnot pH 6,3 až 7,1 při etherifikaci je nutno při přípravě pryskyřic požadovaných vlastností dodržet, protože při nižším pH než 6,3 se příliš zvyšuje stupeň kondenzace a etherifikace, poklesne obsah methylolových skupin a výsledný produkt je méně reaktivní. Naopak při pH vyšším než 7,1 obsahují konečné pryskyřice sice vysoký podíl methylolových skupin, ale nemají dostatečnou mísitelnost s alifatickými uhlovodíky a v kombinaci s lakydovou pryskyřicí v nátěrových systémech poskytují příliš tvrdé a křehké filmy.

Příklad 1

Směs 486 g 37,1% vodného formaldehydu, 126 g melaminu a 542 g isobutanolu se za míchání upraví 20% vodným roztokem louhu sodného na pH 10,4 a vyhřeje se na 80 °C během 45 minut. Po 30 minutách od dosažení uvedené teploty se pH reakční směsi upraví roztokem 0,05 ml 85% kyseliny fosforečné ve 100 g směsi isobutanol : toluen 1 : 1 na hodnotu 6,8 a teplota se zvýší k varu. Azeotropickou cirkulační destilací se odstraňuje voda z pryskyřičného roztoku za vzrůstající teploty varu. Při teplotě varu 100 °C, dosažené po 8 hodinách etherifikace a dosažení mísitelnosti pryskyřičného roztoku s lakovým benzinem v poměru 10 g/35 ml se za subatmosférického tlaku oddestiluje 300 ml vratných rozpouštědel při teplotě 65 až 70 °C a získá se 52,5% roztok pryskyřice s viskozitou 580 mPa.s, obsahující 4,3 % hmot. methylolových skupin.

Příklad 2

Směs 482 g 37,1% vodného formaldehydu, 113 g melaminu a 488 g isobutanolu se upraví triethylaminem na pH 10,1 a vyhřeje se na 80 °C v průběhu 25 minut. Po 40 minutách od dosažení teploty 80 °C se přidá 0,06 ml kyseliny mravenčí se 45 g isobutanolu a 45 g xylenu, čímž pH poklesne na 6,9. Po šesti hodinách azeotropického odstraňování vody se při teplotě 97 °C dosáhne mísitelnosti pryskyřice s lakovým benzinem 10g/30 ml, načež se pryskyřičný roztok ochladí na teplotu 65 °C a pH se upraví přidavkem 1 ml 20% NaOH na hodnotu 8,6. Oddestilováním 330 ml vratných rozpouštědel za atmosférického tlaku se získá 55% roztok pryskyřice s viskozitou 900 mPa.s, obsahující 4,8 % hmot. methylolových skupin.

Příklad 3

Směs 456 g 37,5% vodného formaldehydu, 126 g melaminu a 605 g isobutanolu se upraví přidavkem 20% NaOH na pH 10,2 a vyhřeje se na 80 °C. Po 60 minutách se reakční směs okyselí 0,15 g anhydridu kyseliny ftalové, rozpuštěného v 50 g toluenu a 50 g izobutanolu, čímž pH poklesne na 6,6. Reakční směs se vyhřeje k varu a po 10 hodinách etherifikace za současného odstraňování vody azeotropickou destilací se při konečné teplotě 98 °C dosáhne mísitelnosti pryskyřičného roztoku s lakovým benzinem 10 : 50. Pryskyřice se ochladí na 62 °C a přidavkem 4 ml triethylaminu se upraví pH na 8,3. Za subatmosférického tlaku se oddestiluje 400 ml vratných rozpouštědel při teplotě 60 až 70 °C a získá se roztok pryskyřice o koncentraci 51,6 % hmot. s viskozitou 620 mPa.s a s obsahem methylolových skupin 3,4 % hmot.

Příklad 4

Násada 486 g 37,1% vodného formaldehydu, 126 g melaminu a 542 g isobutanolu se za míchání upraví roztokem Na_2CO_3 na pH 10,2 a vyhřeje se na 80 °C. Po 45 minutách od dosažení teploty 80 °C se pH reakční směsi upraví přidavkem směsi 50 g isobutanolu, 50 g toluenu a 0,03 ml kyseliny mravenčí na pH 7,1 a azeotropickou cirkulační destilací se odstraňuje z reakční směsi voda. Po 15 hodinách varu se při teplotě varu 105 °C dosáhne snášlivosti pryskyřičného roztoku s lak. benzinem v poměru 10 : 30 ml, pryskyřičný roztok se ochladí na 63 °C, přidavkem 0,5 ml 20% roztoku KOH se pH upraví na 8,8 a atmosférickým oddestilováním 340 ml vratných rozpouštědel se získá 55,2% roztok pryskyřice s viskozitou 1 120 mPa.s, obsahující 4,1 % hmot. methylolových skupin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy melaminformaldehydových pryskyřic etherifikovaných isobutanolem současnou reakcí melaminu, vodného formaldehydu a isobutanolu v molárních poměrech 1 : 5,5 až 6,5 : 7 až 10 nejprve v alkalickém prostředí při teplotě 80 až 90 °C a potom v prostředí kyselém při teplotě 88 až 110 °C v přítomnosti pomocných rozpouštědel ze skupiny nízkovroucích aromatických uhlovodíků za současného azeotropického odvodňování až do stupně kondenzace a etherifikace, vyjádřeného snášlivostí pryskyřice s lakovým benzinem, 10 g pryskyřice na 25 až 50 ml lakového benzínu a konečnou úpravou koncentrace vzniklého pryskyřičného roztoku oddestilováním těkavých podílů, vyznačující se tím, že pH reakční směsi, upravené na počátku reakce na hodnotu 10,0 až 11,0, se po 30 až 60 minutách od dosažení reakční teploty 80 °C sníží přidavkem středně silných nebo slabých anorganických kyselin nebo organických mono- až dikarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 1 až 8 nebo jejich anhydridů v závislosti na předpokládané rychlosti odvodňování, a to při době odvodňování 180 až 300 minut na hodnotu 6,3 až 6,6 při době odvodňování 300 až 600 minut na hodnotu 6,6 až 6,9 a při době odvodňování 600 až 900 minut na hodnotu 6,9 až 7,1, a po dosažení požadovaného stupně kondenzace a etherifikace se pryskyřičný roztok zahustí destilací buď za subatmosférického tlaku při teplotě 50 až 70 °C nebo po úpravě pH anorganickými nebo organickými bázemi na hodnotu 8,0 až 10,0 za subatmosférického tlaku při teplotě 50 až 90 °C nebo za atmosférického tlaku.