



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 10.02.75 (P. 177929)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 25.09.76

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1979

Int. Cl.<sup>8</sup>  
C08G 16/04

Twórcy wynalazku: Krystyna Starzyńska, Zdzisław Wertz,  
Grzegorz Derecki, Jan Harpula,  
Jur Piszak, Alicja Krystosik

Uprawniony z patentu: Instytut Odlewnictwa, Kraków; Instytut Chemii  
Przemysłowej, Warszawa (Polska)

### Sposób wytwarzania żywicy furfurylowo-formaldehdowej

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywicy furfurylowo-formaldehdowej.

Znane są sposoby otrzymywania żywic furfurylowo-formaldehdowych polegające na kondensacji alkoholu furfurylowego i formaldehydu w obecności obojętnego rozpuszczalnika organicznego jak toluen przy różnych stosunkach molowych, przeważnie przy stosunku molowym alkoholu furfurylowego do formaldehydu 0,5:1,0 do 6,0:1,0 i następnym odwodnieniu uzyskanej żywicy na drodze destylacji próżniowej. Katalizatorami reakcji są związki o charakterze kwaśnym. Przykładem procesu otrzymywania żywicy furfurylowo-formaldehdowej jest patent RFN 2010532.

Znane są również sposoby modyfikacji żywic furfurylowo-formaldehdowych mające na celu poprawę ich własności przetwórczych.

Przykładem modyfikacji żywicy furfurylowo-formaldehdowej fenolem jest patent RFN 1816197. Dodatek 3 do 10% wagowych fenolu do polikondensatu furfurylowo-formaldehdowego pozwala w wyniku następnej kondensacji alkalicznej obniżyć zawartość toksycznego wolnego formaldehydu, nie prowadząc do zmniejszenia reaktywności żywicy.

Inny sposób modyfikacji żywicy furfurylowo-formaldehdowej podaje publikacja W. Thury „Budowa utwardzalnych na zimno spoiw syntetycznych i jej wpływ na produkcję odlewów” (Gisseries-Praxis, 14, 1976, str. 205—208). Polega on na

2 dodawaniu do spoiwa furfurylowo-formaldehdowego żywicy fenolowo-formaldehdowej i mocznikowo-formaldehdowej zmieszanych w stosunku wagowym 1,5:1,0. Ilość dodanych żywic modyfikujących dochodzi do 90% wagowych żywicy furfurylowo-formaldehdowej. Dzięki takiej modyfikacji uzyskuje się poprawę reaktywności spoiwa oraz obniżkę kosztów produkcji.

10 Żywice otrzymywane w podany wyżej sposób nie wykazują własności przetwórczych wystarczających do stosowania ich w zmechanizowanych odlewniach jako spoiwa do formowania rdzeni i form odlewniczych.

15 Utwardzanie ich przy pomocy katalizatorów o charakterze kwaśnym nie pozwala na uzyskanie wysokich własności mechanicznych żywic utwardzalnych, przy jednocześnie krótkim czasie utwardzania. Dodatek większej ilości katalizatora, w celu skrócenia czasu utwardzania, powoduje znaczny spadek wytrzymałości mechanicznej żywic utwardzonych, o około 30—40%.

20 Celem wynalazku jest usunięcie powyższej niedogodności poprzez odpowiednią modyfikację procesu syntezy żywic furfurylowo-formaldehdowych.

25 Według przedmiotowego wynalazku, w czasie procesu kondensacji żywicy furfurylowo-formaldehdowej do mieszaniny reakcyjnej dodaje się styren lub jego pochodne takie jak dwuwinylobenzen i stilben w ilości 1—30% wagowych w stosunku do

alkoholu furfurylowego oraz po odwodnieniu żywicy dodaje się 1,0—20% wagowych paraformaldehydu i kondensuje w podwyższonej temperaturze. Styren działa jako składnik sieciujący w żywicy, zapobiegając procesowi sieciowania poprzez wiązania podwójne pierścienia furanowego, który prowadzi do obniżenia własności wytrzymałościowych żywicy.

Dodatkowa kondensacja z paraformaldehydem pozwala na wprowadzenie grup metylolowych w pozycję  $\beta$  pierścienia furanowych, co w połączeniu z sieciującym działaniem styrenu pozwala na skrócenie czasu utwardzania o 50—80%, przy jednoczesnym wzroście wytrzymałości mechanicznej o 20—50%.

Przeprowadzone badania wykazały, że w procesie kondensacji jako obojętny rozpuszczalnik organiczny, może być użyta organiczna część destylatu z poprzednich syntez. Pozwala to uniknąć rektyfikacji destylacji destylatu w celu odzyskania rozpuszczalnika.

Według wynalazku żywicę furfurylowo-formaldehydową przykładowo wykonuje się w następujący sposób:

Przykład I. 500 części wagowych alkoholu furfurylowego, 150 części wagowych paraformaldehydu i 100 części wagowych toluenu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, przy ciągłym mieszaniu, aż do wrzenia. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się we wrzeniu (115°—122°C) do momentu całkowitego rozpuszczenia paraformaldehydu, a następnie chłodzi do 60°C. W temperaturze 60°C do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 10 części wagowych styrenu oraz 1 część wagową 50% roztworu wodnego kwasu p-toluenosulfonowego. Na skutek zachodzącej reakcji egzotermicznej następuje wzrost temperatury do 105°C. Po 4 minutach, temperatura obniża się do temperatury około 100°C, dalszą kondensację prowadzi się ogrzewając mieszaninę reakcyjną do wrzenia. Po wytrzymaniu przez okres około 90 minut w temperaturze wrzenia, lepkość mieszaniny reakcyjnej wynosi 40 cP. Kondensację przerywa się przez alkaliczację z 2-częściami wagowymi trójetanoloaminy.

Zalkaliczowaną i schłodzoną do 50°C mieszaninę reakcyjną destyluje się pod próżnią, w celu usunięcia wydzielonej w procesie kondensacji kwaśnej wody oraz toluenu. Po odebraniu 180 części wagowych destylatu, destylację przerywa się. Uzyskana żywica ma lepkość 390 cP.

Do tak otrzymanej żywicy dodaje się 0,1 części wagowej tlenku ołowiu i około 80 części wagowych paraformaldehydu i ogrzewa się przy intensywnym mieszaniu do temperatury 130°C. Po 10 minutach ogrzewania w temperaturze 130—140°C, proces kończy się szybkim chłodzeniem żywicy do temperatury pokojowej. Otrzymuje się 600 części wagowych żywicy furfurylowo-formaldehydowej o lepkości 610 cP.

Przykład II. 500 części wagowych alkoholu furfurylowego, 150 części wagowych paraformaldehydu, 150 części wagowych warstwy organicznej destylatu z poprzedniej syntezy, 10 części wagowych 30% wodnego roztworu kwasu octowego,

ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, przy ciągłym mieszaniu. Po całkowitym rozpuszczeniu paraformaldehydu, mieszaninę reakcyjną chłodzi się do 60°C, zakwasza 50% wodnym roztworem kwasu p-toluenosulfonowego do pH 1,8—3,5 i dodaje 150 części wagowych styrenu. Temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrasta na skutek reakcji egzotermicznej. Kondensację prowadzi się przez 120 minut w temperaturze wrzenia, następnie mieszaninę reakcyjną alkaliczuje się trójetanoloaminą do pH 7—8 i chłodzi. Otrzymana żywica ma lepkość 88 cP. Wodę wydzieloną w procesie kondensacji i ksylen usuwa się z żywicy na drodze destylacji próżniowej. Po odebraniu 160 części wagowych destylatu destylację przerywa się. Lepkość żywicy wynosi 740 cP.

Do żywicy dodaje się 20 części wagowych paraformaldehydu i ogrzewa reagenty do 130°C. W temperaturze 130°C dodaje się 0,2 części wagowej tlenku cynku. Temperatura rośnie samorzutnie do 142°C. Żywicę chłodzi się do temperatury pokojowej. Otrzymuje się 800 części wagowych żywicy o lepkości 800 cP.

Przykład III. 1000 części wagowych alkoholu furfurylowego, 460 części wagowych formaliny 37%, 200 części wagowych ksyleny, zakwasza się 30% kwasem octowym do pH 4,5—5,0. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia i utrzymuje we wrzeniu przez około 15 minut. Mieszaninę chłodzi się do 60°C, zakwasza 50% roztworem wodnym kwasu p-toluenosulfonowego do pH w zakresie 1,8—3,5 i dodaje 30 części wagowych stibenu. W wyniku reakcji egzotermicznej następuje samorzutny wzrost temperatury. Kondensację prowadzi się przez około 90 minut we wrzeniu. Po uzyskaniu żywicy o lepkości 40 cP, przerywa się kondensację kwaśną przez dodanie 5 części wagowych trójetanoloaminy.

Wodę wydzieloną w procesie kondensacji i ksylen usuwa się z żywicy na drodze destylacji próżniowej. Po odebraniu 500 części wagowych destylatu, destylację przerywa się. Lepkość żywicy wynosi 630 cP.

Do żywicy dodaje się 11 części wagowych paraformaldehydu i ogrzewa do 130°C. Kondensację prowadzi się przez około 10 minut w temperaturze 120°C, a następnie chłodzi żywicę do temperatury pokojowej. Otrzymana żywica ma lepkość 883 cP.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywicy furfurylowo-formaldehydowej na drodze kwasowej kondensacji alkoholu furfurylowego i formaldehydu i następnego odwodnienia uzyskanego produktu, znamieny tym, że w dowolnym etapie kondensacji żywicy dodaje 1—30% wagowych styrenu lub jego pochodnych, korzystnie 2—20% wagowych, oraz po odwodnieniu żywicy dodaje się paraformaldehyd w ilości 1—20% wagowych, korzystnie 2—10% wagowych i kondensuje w podwyższonej temperaturze.