



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C08g 37/20
C08g 37/38

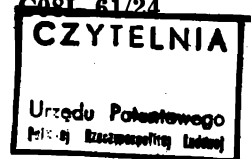
Zgłoszono: 25.01.75 (P. 177 560)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² C08L 61/10
C08L 61/24

Zgłoszenie ogłoszono: 28.08.76

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1978



Twórcy wynalazku: Krystyna Starzyńska, Jan Harpula, Antoni Polak, Stanisław Wilaszek, Adolf Maczużak, Grzegorz Derecki, Mieczysław Dębski, Alicja Krystosik, Andrzej Popławski, Jerzy Motyczyński

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

Sposób wytwarzania żywic mocznikowo-fenolowo- -formaldehydowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic mocznikowo-fenolowo-formaldehydowych o małej toksyczności stosowanych jako spoiwa do masy rdzeniowej i formierskiej utwardzanej na gorąco.

Znany jest między innymi z opisu patentowego PRL nr 68 454 oraz 72 108, sposób otrzymywania żywic mocznikowo-formaldehydowych o małej zawartości wolnego formaldehydu, w drodze trójeta-powej kondensacji to jest alkalicznej, kwaśnej i alkalicznej, zagęszczanych pod próżnią w środowisku alkalicznym.

Żywice otrzymywane według wyżej wymienionych opisów patentowych wykazują zadawalającą stabilność w czasie, jedynie w przypadku silnie zaawansowanego procesu kondensacji i gdy mieszalność żywicy z wodą nie przekracza 3 części wagowych wody na 1 część wagową żywicy. W przypadku żywic mniej skondensowanych, polikondensat zawiera nieprzereagowany mocznik i jego metylołowe pochodne, powodujące znaczne obniżenie stabilności żywic i w wielu przypadkach uniemożliwiają jego przechowywanie.

Znany jest również sposób otrzymywania żywic fenolowych typu rezolu wobec katalizatorów alkalicznych, przy stosunkach molowych formaldehydu do fenoli powyżej 1:1. Żywica rezolowa charakteryzująca się dużą stabilnością przy jednocześnie wysokiej zawartości suchej substancji zawiera 10—20% wagowych wolnego fenolu, co z kolei

2

stwarza duże zagrożenie naturalnego środowiska podczas jej stosowania.

Według wynalazku, żywice mocznikowo-formaldehydowe o niskiej zawartości wolnego formaldehydu otrzymywane w kondensacji trójeta-powej to jest alkalicznej, kwaśnej i alkalicznej przy ogólnym stosunku molowym mocznika do formaldehydu jak 1:1,0+2,5, zagęszczone pod próżnią, mieszają się w stosunku wagowym 0,1:1 do 1:0,1 z żywicami fenolowymi typu rezolu otrzymanymi przy stosunkach molowych formaldehydu do fenoli powyżej 1:1 wobec katalizatorów alkalicznych i zagęszczonych pod próżnią. Tak sporządzone żywice mocznikowo-fenolowo-formaldehydowe posiadają dużą stabilność w czasie składowania, niską zawartość wolnego formaldehydu oraz małą zawartość wolnych fenoli.

Zawartość suchej substancji jest wyższa niż to wynika z ilości suchej substancji obu komponentów. Zawarty w żywicy mocznikowo-formaldehdowej wolny mocznik reaguje z metylo-fenolami, obecnymi w żywicach fenolowych zwiększając stabilność żywic w czasie składowania oraz obniżając ich toksyczność. Również zawarte w żywicy mocznikowo-formaldehdowej metylołowe pochodne mocznika oraz wolny formaldehyd reagują z wolnym fenolem powodując obniżenie toksyczności gotowego produktu.

Powstałe związki chemiczne zarówno metylołofenoli z mocznikami jak i metylołomoczników z fe-

nolem zwiększając zawartość suchej substancji w gotowym produkcie.

Ponadto przeprowadzone badania wykazały, że można otrzymać żywice mocznikowo-fenolowo-formaldehydowe o małej toksyczności na drodze wymieszania żywic mocznikowo-formaldehydowych o niskiej zawartości wolnego formaldehydu z żywicami fenolowymi typu rezolu, a następnie poprzez zagęszczanie pod obniżonym ciśnieniem, najkorzystniej do lepkości 300 cP korzystnie do zawartości substancji suchej $>60\%$ wagowych.

Powstały w procesie zagęszczania żywic destylat można po ochłodzeniu zagęszczać produktami destylacji żywic poprzez zawracanie go.

Również korzystnie jest stosować destylat do rozpuszczania mocznika wprowadzanego w trzecim etapie kondensacji żywic mocznikowych.

Stwierdzono również, że destylat przed lub po jego zagęszczeniu można stosować do chemicznego oczyszczania ścieków powstałych przy produkcji żywic fenolowych a otrzymane produkty stosować do produkcji żywic fenolowych.

Żywice mocznikowo-fenolowo-formaldehydowe sporządzone sposobem według wynalazku posiadają dużą stabilność w czasie składowania, niską zawartość wolnego formaldehydu oraz małą zawartość wolnych fenoli.

Żywice otrzymane sposobem według wynalazku znajdują zastosowanie jako spoiwo do masy rdzeniowej i formierskiej utwardzanej na gorąco.

Żywice według wynalazku sporządza się przykładowo w następujący sposób:

Przykład I. 157,5 części wagowych 40%-wej formaliny alkalizuje się 5% ługiem sodowym do $\text{pH}=7,2$ po czym dodaje się 60 części wagowych mocznika i ogrzewa do wrzenia.

Po 20 minutach wrzenia roztwór zakwasza się 3% kwasem solnym do $\text{pH}=4,2$. Żywice kondensuje się do uzyskania lepkości 20 cP. Następnie żywicę alkalizuje się do $\text{pH}=7,5$, chłodzi do 80°C , dodaje 20 części wagowych mocznika, destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem do lepkości 250 cP i schładza. Zawartość wolnego formaldehydu wynosi 0,3% wagowych.

Przykład II. 108 części wagowych formaliny (40%) alkalizuje się 5%-wym węglanem sodu do $\text{pH}=7,0$, dodaje 85 części wagowych fenolu i ogrzewa do wrzenia. Po 15 minutach wrzenia prowadzi się destylację pod zmniejszonym ciśnieniem do lepkości 40 sekund według kubka Forda $\varnothing 4$ i schładza. Zawartość wolnego fenolu w żywicy wynosi 14% wagowych, a wolnego formaldehydu 2% wagowych.

Przykład III. 50 części wagowych żywicy według przykładu I i 50 części wagowych żywicy według przykładu II, miesza się w temperaturze 30°C przez okres 2 godzin i schładza. Żywica zawiera 0,5% wagowych wolnego formaldehydu i 5% wagowych wolnego fenolu.

Przykład IV. 100 części wagowych żywicy mocznikowej otrzymanej według przykładu I i 100 części wagowych żywicy fenolowej otrzymanej według przykładu II przed destylacją, miesza się i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem do lepkości 400 cP i schładza. Żywica zawiera 0,3% wagowych wolnego formaldehydu i 4% wagowych wolnego fenolu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic mocznikowo-fenolowo-formaldehydowych, o małej toksyczności, stosowanych jako spoiwo do masy rdzeniowej i formierskiej, **znamienny tym**, że żywice mocznikowo-formaldehydowe o niskiej zawartości wolnego formaldehydu otrzymane w kondensacji trój etapowej to jest alkalicznej-kwaśnej-alkalicznej, przy stosunku molowym mocznika do formaldehydu jak 1:1,0 — 2,5 miesza się w stosunku wagowym 0,1:1 do 1:0,1 z żywicami fenolowymi rezolowymi otrzymanymi przy stosunkach molowych formaldehydu do fenoli powyżej 1:1.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że żywice przed ich zmieszaniem i/lub po ich zmieszaniu, zagęszcza się pod obniżonym ciśnieniem, korzystnie do zawartości suchej substancji powyżej 60% wagowych.