

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 140356

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 84 04 27 /P. 247432/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 11 05

Opis patentowy opublikowano: 88 05 31

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁴ C08G 12/12

Twórcy wynalazku: Krystyna Starzyńska, Alicja Krystosik, Andrzej Burzyński,
Magdalena Stanisławska, Janusz Zbroiński, Irena Gierlińska,
Edward Jasiński, Czesław Skupnik, Stanisław Wilaszek,
Jan Siedlecki, Jerzy Zapart, Maria Gil, Jan Czarnecki
Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa; Zakłady Tworzyw
Sztucznych "Erg", Pustków /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA ŻYWIC MOCZNIKOWO-FORMALDEHYDOWYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic mocznikowo-formaldehydowych o niskiej zawartości wolnego formaldehydu i podwyższonej stabilności w czasie przechowywania. Żywice te otrzymuje się w procesie wieloetapowej /korzystnie trójetapowej/ kondensacji przy zmieniającej się temperaturze i wartości pH środowiska reakcji.

Z opisu patentowego nr 72 108 znany jest sposób otrzymywania żywic mocznikowo-formaldehydowych w procesie trójetapowej kondensacji przy zastosowaniu 37 % roztworu wodnego formaldehydu. Żywice otrzymywane tym sposobem charakteryzują się w początkowym etapie kondensacji niskim stopniem przereagowania substratów i niską zawartością suchej masy. Również z przytoczonego opisu patentowego znany jest sposób otrzymywania żywic mocznikowo-formaldehydowych przy zastosowaniu formaliny o stężeniu 58 % stabilizowanej mocznikiem. Niedogodnością tej metody jest wprowadzenie dodatkowej operacji technologicznej polegającej na dodawaniu mocznika w celu stabilizacji formaliny.

Sposób według wynalazku polega na wieloetapowej /korzystnie - trójetapowej zasada-kwas-zasada/ kondensacji, przy ogólnym stosunku molowym mocznika do formaldehydu jak 1:1,2-3,0 przy zmieniającym się pH środowiska i ewentualnie przy zagęszczaniu pod zmniejszonym ciśnieniem, przy czym zawartość suchej substancji w mieszaninie reakcyjnej po kondensacji kwasowej powinna wynosić co najmniej 50 % wagowych. Żywice sezonuje się po obniżeniu stosunku molowego mocznika do formaldehydu jak 1:1,1-1,7 w środowisku zasadowym co najmniej 15 minut w temp. 90-80°C /korzystnie 1,5 h w temp. 60°C/. Nieoczekiwanie stwierdzono, że zastosowanie formaliny o stężeniu powyżej 44 % wagowych formaldehydu, stabilizowanej termicznie, zwiększa stopień przereagowania substratów, co daje obniżenie zawartości wolnego formaldehydu, a sezonowanie żywicy poprawia jej stabilność. Obrazuje to następujące zestawienie.

Etap kondensacji	Formalina 50 % wagowych CH ₂ O			Formalina 36 % wagowych CH ₂ O		
	ilość przereag. CH ₂ O %		zawartość suchej substancji	ilość przereag. CH ₂ O %		zawartość suchej substancji
	wolny CH ₂ O	-CH ₂ OH-		wolny CH ₂ O	-CH ₂ OH-	
I	11,7 $\pm$ 1,4	71 $\pm$ 5	54 %	19 $\pm$ 5	55 $\pm$ 7	42 %
II	14,5 $\pm$ 0,7	40 $\pm$ 2	56 %	21 $\pm$ 3	35 $\pm$ 7	44 %
III	2,1 $\pm$ 0,4	51 $\pm$ 5	61 %	4 $\pm$ 1	48 $\pm$ 5	48 %

Otrzymane tym sposobem żywice charakteryzują się niską zawartością wolnego formaldehydu, podwyższoną stabilnością w czasie przechowywania i mogą być stosowane do spajania rozdrobnionych substancji, np. piasków formierskich.

Sposobem według wynalazku żywice mocznikowo-formaldehidowe otrzymuje się na drodze wieloetapowej kondensacji przy stosunku molowym mocznika do formaldehydu 1:1,2–1,7 przy zmieniającym się pH środowiska, ewentualnie przy zagęszczaniu pod zmniejszonym ciśnieniem. W procesie stosuje się termicznie stabilizowaną formalinę o stężeniu 44–70 % wagowych formaldehydu i zawartości metanolu 1–15 % wagowych przy czym kondensację w pierwszym etapie prowadzi się do uzyskania suchej masy żywicy co najmniej 45 % wagowych w drugim etapie do uzyskania suchej masy żywicy co najmniej 50 % wagowych i lepkości co najmniej 150 mPa.s, a w trzecim etapie po uzyskaniu stosunku molowego mocznika do formaldehydu 1:2,5:1,5, lepkości co najmniej 100 mPa.s. Żywicę sezonuje się od pół godziny do trzech godzin w temperaturze od 30° do 80°C, /korzystnie 1 godzinę w temperaturze 40°C/, po czym ewentualnie dodaje się środek buforujący /korzystnie boraks w ilości od 0,05 do 1,0 % wagowych/.

P r z y k ł a d I. 126 części wagowych formaliny 48,5 % o temperaturze 55°C alkaliczuje się ługiem sodowym do pH = 7,5, dodaje 60 części wagowych mocznika i mieszaninę ogrzewa się do wrzenia. Mieszanina reakcyjna w tym etapie zawiera 50 % suchej substancji. Po 20 minutach mieszaninę zakwasza się 2 % kwasem solnym do pH = 4,8 i kondensuje się do uzyskania mieszalności z wodą 1:3, neutralizuje się ługiem sodowym do pH = 8,2. Otrzymana żywica ma lepkość 240 mPa.s i suchą masę 56 %. Następnie dodaje się 35 części wagowych mocznika, po czym otrzymaną żywicę schładza się do 60°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 1,5 godziny a następnie schładza się do 25°C. Otrzymana żywica charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- lepkość 200 mPa.s
- zawartość suchej substancji 60 %
- zawartość wolnego CH₂O < 0,3 %
- mieszalność z wodą 1:1
- czas żelowania w temperaturze 100°C 55 sek
- pH 8,4.

P r z y k ł a d II. Żywicę otrzymaną wg przykładu I poddaje się destylacji próżniowej pod ciśnieniem 0,1 w 0,980665.10⁵ Pa w temperaturze 58°C, do uzyskania lepkości 350 mPa.s. Własności tak otrzymanej żywicy są następujące:

- lepkość 350 mPa.s
- zawartość suchej substancji 64 %
- zawartość wolnego CH₂O 0,2 %
- mieszalność z wodą 1:1
- czas żelowania w temp. 100°C 55 sek
- pH 8,4.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób otrzymywania wysokoreaktywnych żywic mocznikowo-formaldehydowych o podwyższonej stabilności, na drodze wieloetapowej /korzystnie trójetapowej zasada-kwas-zasada/ kondensacji przy ogólnym stosunku molowym mocznika do formaldehydu jak 1:1,2-3,0 przy zmieniającym się pH środowiska i ewentualnie przy zagęszczaniu pod zmniejszonym ciśnieniem z n a m i e n - n y t y m, że w I etapie prowadzi się kondensację do uzyskania co najmniej 45 % wagowych, suchej masy w drugim etapie do uzyskania co najmniej 50 % wagowych suchej masy i lepkości co najmniej 150 mPa·s a w trzecim etapie do uzyskania stosunku molowego mocznika do formaldehydu jak 1:1,2-1,7 i lepkości co najmniej 100 mPa·s, po czym żywicę sezonuje się od 0,15 do 3 godzin w temperaturze od 30°C do 80°C, korzystnie 1,5 godziny w temperaturze 60°C, przy czym stosuje się stacjonaryzowaną termicznie formalinę o stężeniu 44-70 % wagowych formaldehydu i zawartości metanolu 1-15 % wagowych.