

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

109 710

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.10.77 (P. 201276)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.05.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1982



Int. Cl.²
C08G16/02

Twórcy wynalazku: Krystyna Starzyńska, Grzegorz Derecki

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

Sposób wytwarzania żywic furfurylo-formaldehadowych o małej toksyczności

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic furfurylo-formaldehadowych o małej toksyczności. Znane są sposoby otrzymywania żywic furfurylo-formaldehadowych na drodze kondensacji alkoholu furfurylowego i formaldehydu.

Kondensację prowadzi się przy stosunku molowym alkoholu furfurylowego do formaldehydu od 0,5:1,0 do 6,0:1,0 w środowisku kwaśnym i alkalicznym.

Produkt kondensacji odwadnia się na drodze destylacji próżniowej. Żywice tego typu, znane między innymi z opisu patentowego RFN 1 816 197, z opisu patentowego RFN 2 010 532, polskiego opisu patentowego 99 558, zawierający wolny i związany aldehyd mrówkowy. Znane są również sposoby wiązania wolnego formaldehydu, obecnego w ilości do 10% w żywicach polikondensacyjnych furfurylo-formaldehadowych, za pomocą dodatków: fenolu, mocznika lub katalizatorów zawierających jony metali. Metody te pozwalają na obniżenie zawartości wolnego formaldehydu poniżej 1% wagowego. Nie zapobiega to jednak definitywnie wydzielaniu toksycznych oparów formaldehydu podczas utwardzania żywic furfurylo-formaldehadowych.

Otrzymywane według znanych sposobów żywice furfurylo-formaldehadowe zawierają dużą ilość wiązań metylenoeterowych — do 20% wagowych.

W szczególnie ostrych warunkach procesu ut-

2

wardzania żywic furfurylo-formaldehadowych (silnie kwaśne środowisko reakcji i podwyższona temperatura) wiązania metylenoeterowe przechodzą łatwo w wiązania metylenowe przy jednoczesnym wydzieleniu cząsteczki formaldehydu.

Z punktu widzenia bezpieczeństwa pracy jest to zjawisko **bardzo szkodliwe**.

Celem niniejszego wynalazku jest obniżenie toksyczności żywic furfurylo-formaldehadowych poprzez odpowiednią modyfikację procesu wytwarzania.

Okazało się, że jeśli prowadzić proces otrzymywania żywicy furfurylo-formaldehadowej przy stopniowo rosnącym stosunku molowym alkoholu furfurylowego do formaldehydu w zakresie od 1—20, korzystnie od 3—14 znacznie maleje ilość wolnego formaldehydu odszczepionego podczas utwardzania polikondensatu.

Stężenie wolnego formaldehydu w powietrzu przy stanowisku pracy — mieszarce żywicy, utwardzacza kwaśnego i piasku wzorcowego produkującej w sposób ciągły masę formierską dla celów odlewniczych, maleje o 60—70%, w wypadku użycia żywicy według wynalazku, w porównaniu z żywicami znanymi.

W praktyce najdogodniej można przeprowadzić proces według wynalazku dodając odpowiednie ilości alkoholu furfurylowego po zakończeniu poszczególnych etapów syntezy np. po kondensacji kwaś-

nej i po destylacji próżniowej (a przed kondensacją alkaliczną).

Pozwala to na uzyskanie żywic zawierających poniżej 7% wiązań metylenoeterowych.

Przykład I. 1 mol alkoholu furfurylowego oraz 1 mol formaldehydu (w postaci triksanu) ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę utrzymuje się we wrzeniu do momentu całkowitego rozpuszczenia formaldehydu, a następnie chłodzi do 60°C i dodaje 0,5 mola toluenu. Następnie mieszaninę zakwasza się dodając 0,02 mola kwasu p-toluenosulfonowego i ogrzewa do wrzenia. Kondensację prowadzi się przez około 90 minut we wrzeniu. Lepkość żywicy wynosi około 240 cP. Kondensację przerywa się alkaliczując żywicę dodatkiem 0,05 mola wodorotlenku sodu. Do żywicy dodaje się 0,5 mola alkoholu furfurylowego, chłodzi do 50°C i destyluje pod próżnią w celu usunięcia wody wydzielonej w procesie kondensacji. Destylację przerywa się po uzyskaniu żywicy o lepkości 5000 cP. Do odwodnionej żywicy dodaje się 3 mole alkoholu furfurylowego, 0,1 g tlenku cynku i ogrzewa do 130°C przez ok. 15 minut. Następnie żywicę chłodzi się do 25°C.

Otrzymana w powyższy sposób żywica furfurylo-formaldehdowa zawiera 4,8% wiązań metylenoeterowych. Stężenie formaldehydu w powietrzu w pobliżu mieszanki produkującej masę formierską na bazie tej żywicy wynosi 0,0006 mg/l powietrza.

Przykład II. 3 mole alkoholu furfurylowego, 1 mol formaldehydu (w postaci paraformaldehydu) i 2 mole ksyleny zakwasza się 30% kwasem octowym od pH 4,5–5,5 i ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę utrzymuje się we wrzeniu przez okres około 20 minut, a potem chłodzi do 60°C. Dodaje się 0,125 mola styrenu. Następnie zakwasza się mieszaninę reakcyjną 25% roztworem wodnym kwasu p-toluenosulfonowego do momentu gdy temperatura wzrasta samorzutnie do wrzenia. Kondensację prowadzi się przez około 2h pod chłodnicą zwrotną. Lepkość żywicy po tym czasie kondensacji wynosi 135 cP. Reakcję kondensacji kwaśnej przerywa się alkaliczując żywicę dodatkiem 0,01 mola trójetanoloaminy. Do żywicy dodaje się 0,6 mola alkoholu furfurylowego, chłodzi do 50°C i destyluje pod próżnią w celu usunięcia wody wydzielonej podczas kondensacji oraz

ksyleny. Po osiągnięciu lepkości 3600 cP destylację przerywa się. Do żywicy dodaje się 2,4 mola alkoholu furfurylowego, 0,2 mola paraformaldehydu, 0,1 g tlenku cynku i ogrzewa do 145°C przez około 15 minut. Po zakończeniu kondensacji alkalicznej żywicę chłodzi się do 25°C. Do schłodzonej żywicy dodaje się 0,4% wagowego γ -aminopropylotrój-etoksyilanu. Otrzymana w powyższy sposób żywica furfurylo-formaldehdowa zawiera 3,7% wiązań metylenoeterowych, a stężenie formaldehydu w powietrzu w pobliżu mieszarko-nasytywarki produkującej masę formierską na bazie tej żywicy nie przekracza 0,0005 mg/l powietrza.

Przykład III. 5 moli alkoholu furfurylowego, 1 mol formaldehydu (w postaci 37% roztworu wodnego) ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę utrzymuje się we wrzeniu przez 10 minut, następnie zakwasza 10% kwasem ortofosforowym do pH 2,5. Po zakwaszeniu mieszaninę kondensuje się we wrzeniu przez 2,5 h. Żywica osiąga lepkość 25 cP. Kondensację przerywa się alkaliczując żywicę wodorotlenkiem sodu do pH 7,0. Następnie do żywicy dodaje się 5 moli alkoholu furfurylowego, chłodzi do 50°C i destyluje pod próżnią do lepkości 11000 cP. Do odwadnianej żywicy dodaje się 10 moli alkoholu furfurylowego, 0,2 mola formaldehydu (w postaci paraformaldehydu), 0,1 g tlenku magnezu i ogrzewa do 150°C. Następnie żywicę chłodzi się do 25°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic furfurylo-formaldehdowych o małej toksyczności na drodze kilkustopniowej kwaśnej i alkalicznej kondensacji alkoholu furfurylowego i formaldehydu, **znamienny tym**, że stosunek molarowy alkoholu furfurylowego do formaldehydu jest zwiększany w następujących po sobie etapach kondensacji w zakresie od 1 do 20, korzystnie od 3 do 14.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek molarowy alkoholu furfurylowego do formaldehydu zwiększa się po kondensacji kwaśnej w zakresie 1 do 10, korzystnie 3 do 6 i po zakończeniu procesu odwodnienia żywicy w zakresie od 2 do 20, korzystnie 3 do 14.