

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59287

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.VII.1965 (P 109 892)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.II.1970

Kl. 39 ^{65, 9/10}

MKP C 08 g ^{9/10}

UKD

Twórca wynalazku: mgr inż. Krystyna Starzyńska

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania modyfikowanej alkoholem furfurylowym bezzapachowej żywicy mocznikowo-formaldehadowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania modyfikowanej alkoholem furfurylowym bezzapachowej żywicy mocznikowo-formaldehadowej.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania żywic mocznikowo-formaldehadowych modyfikowanych alkoholem furfurylowym polegają na dwu, a najczęściej na jednostopniowej kondensacji mocznika i formaldehydu, koncentratu mocznikowo-formaldehadowego, dwumetylolomocznika w roztworze wodnym z alkoholem furfurylowym.

Inny sposób otrzymywania żywic mocznikowo-formaldehadowych modyfikowanych alkoholem furfurylowym polega na zmieszaniu koncentratu mocznikowo-formaldehadowego lub mocznika i formaldehydu z alkoholem furfurylowym i poddaniu działaniu podwyższonej temperatury. Znane i opisane metody wytwarzania żywic są nieekonomiczne, część formaldehydu pozostaje niezwiązana w procesie kondensacji, a gotowe żywice zawierają duży nadmiar wolnego formaldehydu stwarzając bardzo uciążliwe warunki przy ich stosowaniu.

Znany jest również sposób otrzymywania żywic mocznikowo-formaldehadowej na drodze trójetapowej kondensacji, przebiegającej kolejno w środowisku alkalicznym, kwaśnym i alkalicznym, przy czym proces destylacji prowadzi się w środowisku obojętnym po zakończeniu trzeciego etapu kondensacji. Otrzymane w powyższy sposób żywice mocznikowo-formaldehadowe wykazują po utwardzeniu stosunkowo niską wodoodporność, duży skurcz, są

2

nieodporne na dłuższe działanie podwyższonych temperatur.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że jeżeli kondensację mocznika z formaldehydem prowadzi się w obecności alkoholu furfurylowego, trójetapowo, to jest w środowisku alkalicznym, kwaśnym i alkalicznym, przy czym alkohol furfurylowy wprowadza się w dowolnym etapie kondensacji, to otrzymuje się żywice bezzapachowe, które po utwardzeniu posiadają wysoką wodoodporność, niski skurcz oraz są odporne na dłuższe działanie podwyższonych temperatur.

Dobre rezultaty otrzymuje się również przy wprowadzeniu alkoholu furfurylowego po zakończeniu trzeciego etapu kondensacji. W przypadku tym unika się strat alkoholu furfurylowego w trakcie destylacji.

Proces kondensacji sposobem według wynalazku prowadzi się w pierwszym etapie w środowisku alkalicznym, najkorzystniej przy pH 7,0—8,5 i temperaturze wrzenia przy stosunku molowym mocznika do formaldehydu 1:1,9—2,5, w drugim etapie w środowisku kwaśnym, a najkorzystniej przy pH 4,5—5,9 i w temperaturze wrzenia, przy stosunku molowym mocznika do formaldehydu, jak 1:1,7 — 2,2 i w trzecim etapie w środowisku alkalicznym, a najkorzystniej przy pH 7,5—9,0, w temperaturze 60°—80°C i przy stosunku molowym mocznika do formaldehydu 1:1,4 — 1,8. Alkohol furfurylowy wprowadza się w ilości

0,1–2,0 moli na ogólną ilość mocznika, przy czym można go wprowadzić w dowolnym etapie kondensacji lub po jej zakończeniu.

Obniżenie stosunku molowego formaldehydu do mocznika przeprowadza się w trzecim lub drugim i trzecim etapie kondensacji. Otrzymaną masę poddaje się procesowi destylacji. W czasie destylacji następuje częściowe odprowadzenie wody zawartej w substratach oraz powstałej w czasie kondensacji. Celem zwiększenia stabilności układu wprowadza się sole buforujące organiczne, lub nieorganiczne, a zwłaszcza boraks. Sole buforujące dodaje się szczególnie przed wprowadzeniem alkoholu furfurylowego po zakończeniu kondensacji. Stwierdzono, że do kondensacji sposobem według wynalazku można stosować roztwór formaliny stabilizowany mocznikiem tak zwany koncentrat mocznikowo-formaldehydowy oraz zamiast części formaldehydu-furfural oraz paraformaldehyd.

Sposób otrzymywania modyfikowanej bezzapachowej żywicy według wynalazku wyjaśniają szczegółowo podane przykłady.

Przykład I. 172,1 części wagowych formaliny (40% objętościowo) alkalinizuje się roztworem NaOH do pH 7,6, dodaje 60 części wagowych mocznika, 15 części wagowych alkoholu furfurylowego i ogrzewa do wrzenia. Po 20 minutach we wrzeniu roztwór zakwasza się 2%-owym kwasem solnym do pH 5,4 kondensując żywicę do uzyskania lepkości 24 Cp. Następnie żywicę alkalinizuje się do pH 7,8, dodaje 24 części wagowe mocznika i kondensuje jeszcze 20 minut w temperaturze 78°C. Następnie żywicę chłodzi się i poddaje destylacji próżniowej do uzyskania 66% suchej substancji oznaczonej metodą suszenia próbki w temperaturze 120°C w ciągu 2 godzin.

Przykład II. 157,5 części wagowych formaliny (40% objętościowo) i 15 części wagowych furfuralu alkalinizuje się według przykładu I, dodaje 60 części wagowych mocznika, 30 części wagowych alkoholu furfurylowego i ogrzewa do wrzenia. Po 40 minutach wrzący roztwór zakwasza się 5%-owym kwasem fosforowym do pH 5,7 i żywicę kondensuje się do uzyskania lepkości 18 Cp. Następnie żywicę alkalinizuje się do pH 7,6, dodaje 24 części wagowych mocznika i kondensuje jeszcze 10 minut w temperaturze 70°C. Tak otrzymaną żywicę chłodzi się i poddaje destylacji próżniowej do uzyskania lepkości 300 Cp.

Przykład III. 172,1 części wagowych formaliny (40% objętościowo) alkalinizuje się jak według przykładu I do pH 7,3, dodaje się 60 części wagowych mocznika i ogrzewa do wrzenia. Po 30 minutach wrzący roztwór zakwasza się 2%-owym kwasem solnym do pH 4,5 i kondensuje dalej do uzyskania lepkości 35 Cp. Następnie żywicę alkalinizuje się jak według przykładu I i dodaje 24 części wagowych mocznika i kondensuje jeszcze 10 minut w temperaturze 75°C. Żywicę chłodzi się i poddaje procesowi destylacji do uzyskania lepkości 3000 Cp, po czym do mieszaniny wprowadza się 98 części wagowych alkoholu furfurylowego i 0,5 części wagowych boraksu.

Przykład IV. 172,1 części wagowych formaliny (40% objętościowo) alkalinizuje się według przykładu I do pH 8,0, dodaje 60 części wagowych mocznika i ogrzewa do wrzenia. Po 10 minutach wrzący roztwór zakwasza się jak według przykładu I do pH 5,9 i żywicę kondensuje się w ciągu 20 minut. Roztwór chłodzi się do 80°C dodaje 4 części wagowe mocznika i kondensuje 10 minut. Następnie żywicę alkalinizuje się jak według przykładu I do pH 8,2, dodaje 20 części wagowych mocznika i postępuje dalej jak według przykładu III.

Przykład V. 120 części wagowych formaliny (30% wagowo) i 27 części wagowych paraformaldehydu alkalinizuje się według przykładu I do pH 7,0, dodaje 60 części wagowych mocznika, 30 części wagowych alkoholu furfurylowego i postępuje dalej jak w przykładzie II.

Przykład VI. 111,0 części wagowych roztworu formaliny stabilizowanej mocznikiem (o zawartości: formaldehydu 57% wagowo i mocznika 23% wagowo), 37 części wagowych mocznika, 40 części wagowych alkoholu furfurylowego miesza się i alkalinizuje roztworem NaOH do pH 8,5. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia. Po 15 minutach wrzący roztwór zakwasza się 5%-owym kwasem fosforowym do pH 5,6 i kondensuje w ciągu 20 minut. Następnie roztwór alkalinizuje się jak według przykładu I do pH 8,2, chłodzi do temperatury 70°C, dodaje 7 części wagowych mocznika, ogrzewa 10 minut, chłodzi do temperatury 20°C i dodaje 1,0 część wagową trójetanolaminy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikowanej alkoholem furfurylowym bezzapachowej żywicy mocznikowo-formaldehydowej, **znamienny tym**, że kondensację mocznika z formaldehydem prowadzi się trójetapowo, początkowo w środowisku alkalicznym, a najkorzystniej przy pH 7,0–8,5, przy stosunku molowym mocznika do formaldehydu 1:1,9–2,5, potem w środowisku kwaśnym, a najkorzystniej przy pH 4,5–5,9 i przy stosunku molowym mocznika do formaldehydu 1:1,7–2,2, a następnie w środowisku alkalicznym, a najkorzystniej przy pH 7,5–9,0 i przy stosunku molowym mocznika do formaldehydu 1:1,4–1,8, przy czym do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się w dowolnym etapie kondensacji lub po jej zakończeniu alkohol furfurylowy w ilości 0,1–2,0 moli na mol mocznika.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do alkoholu furfurylowego wprowadza się dodatkowo sole buforujące organiczne i/lub nieorganiczne zwłaszcza boraks.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, **znamienny tym**, że mocznik uzupełnia się w trzecim lub w drugim i trzecim etapie kondensacji.

4. Sposób według zastrz. 1, 2, 3, **znamienny tym**, że zamiast części formaldehydu stosuje się paraformaldehyd, furfural.

5. Sposób według zastrz. 1, 2, 3, 4, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór formaliny stabilizowany mocznikiem.

6. Sposób według zastrz. 1, 2, 3, 4, 5, **znamienny tym**, że pierwszy etap kondensacji prowadzi się, 5
najkorzystniej w temperaturze wrzenia masy kon-

densującej, drugi w temperaturze 60—100°C, a trzeci w temperaturze 60—80°C.

7. Sposób według zastrz. 1, 3, 4, 5, 6, **znamienny tym**, że wodę wprowadzoną oraz pozostałą w czasie kondensacji usuwa się częściowo w procesie destylacji.