

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Egz. SŁUŻBOWY
OPIS PATENTOWY 128 167

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 07 03 /P. 225489/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 01 04

Opis patentowy opublikowano: 1985 06 28

Int. Cl.³ C08G 14/08

Twórcy wynalazku: Hanna Adamowicz, Zofia Pokorska, Krystyna Wypych,
Edward Oleksy, Mieczysław Walkowicz, Jan Czarniecki,
Jerzy Zapart, Edward Jasiński

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Błachownia",
Kędzierzyn-Koźle /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA ŻYWIC FENOLOWO-MOCZNIKOWO-FORMALDEHYDOWYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termoutwardzalnych żywic fenolowo-mocznikowo-formaldehydowych, stosowanych w postaci roztworów alkoholowych do nasycania nośników papierowych, stanowiących, po utwardzeniu w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem rdzeń płyt dekoracyjnych.

Znane jest zastosowanie do tych celów żywic fenolowych typu rezolowego otrzymywanych przy stosunku molowym formaldehydu do fenolu i/lub krezoli jak 1,1 : 1. 60 % roztwory tych żywic w alkoholu zawierają około 15-16 % wagowych wolnych fenoli. Wysoka zawartość wolnych fenoli stanowi wadę tych żywic, gdyż stwarza duże zagrożenie naturalnego środowiska podczas jej stosowania i ponadto jest źródłem strat podczas suszenia nasączonych tymi żywicami nośników, gdyż część wolnych fenoli odparowując wraz z rozpuszczalnikiem osadza się na powierzchniach grzejnych urządzeń powlekających. Obniżenie zawartości wolnych fenoli jest możliwe przez przedłużenie czasu kondensacji żywicy lub silniejsze katalizowanie tego procesu. Tak otrzymana żywica ma jednak większą lepkość i trudniej nasycza nośniki, co najważniejsze, jest mniej stabilna. Znane są również rezole otrzymane przy dużym nadmiarze formaldehydu do fenolu. Rezole te charakteryzują się niską zawartością wolnych fenoli /4-6 %/, ale jako związki niskocząsteczkowe nie nadają się do wytwarzania warstwowych wyrobów prasowanych.

Z literatury patentowej znane są sposoby kondensacji fenolu z formaldehydem i z aminami, stosowane zwłaszcza dla obniżenia zawartości wolnego formaldehydu w niskocząsteczkowych wodorozcieńczalnych żywicach. Żywice te stosowane są jako lepiszcze do wełny mineralnej.

Znany jest, z francuskiego opisu patentowego nr 2228803, sposób otrzymywania żywicy fenolowo-mocznikowo-formaldehdowej przez dwustopniową kondensację, gdzie w pierwszym etapie kondensuje się fenol z formaldehydem przy stosunku molowym reagentów od 1:1 do 1:2,5 w obecności alkalicznego katalizatora w temperaturze 30-70°C, a w drugim etapie kondensuje się otrzymaną żywicę fenolowo-formaldehdową z mocznikiem przy stosunku molowym mocznika do wolnego formaldehydu od 1:0,8 do 1:2,3 prowadząc kondensację w temperaturze 30-90°C.

Znany jest również, z polskiego opisu patentowego nr 109966, sposób wytwarzania żywicy fenolowo-formaldehydowo-mocznikowej z żywicy fenolowo-formaldehydowej i mocznika przez dwustopniową kondensację. W pierwszym etapie kondensuje się fenol z formaldehydem przy stosunku molowym reagentów od 1:2,8 do 1:4,5 w obecności tlenku wapnia jako katalizatora wprowadzonego w ilości do 0,5 % wagowych w stosunku do substratów. Kondensację prowadzi się w temperaturze 70-96°C, a z chwilą, gdy zawartość wolnego formaldehydu w żywicy fenolowo-formaldehydowej spadnie do 1-20 % wagowych wprowadza się w drugim etapie mocznik w ilości 5-40 % wagowych w stosunku do masy żywicy. Kondensację w drugim etapie prowadzi się aż do obniżenia zawartości wolnego formaldehydu poniżej 2 % wagowych, po czym produkt schładza się poniżej 25°C i dodaje kwasu mineralnego lub jego soli amonowych dla obniżenia pH do 8 ± 1 . Żywicę otrzymaną tym sposobem stosuje się jako lepiące do włókien mineralnych i szklanych.

Istota sposobu wytwarzania żywic fenolowo-mocznikowo-formaldehydowych przez dwustopniową kondensację w środowisku alkalicznym, gdzie w pierwszym etapie kondensuje się fenol z nadmiarem formaldehydu, a w drugim etapie do kondensatu z pierwszego etapu dodaje mocznika i kondensuje do uzyskania wymaganej żywicy, według wynalazku polega na tym, że w pierwszym etapie kondensuje się formaldehyd z fenolami przy nadmiarze formaldehydu 2,5 do 1,5 mola, korzystnie 1,85 mola, na 1 mol fenoli, do przereagowania co najmniej 50 % wagowych ale nie więcej niż 85 % wagowych fenoli, a w drugim etapie do kondensatu z pierwszego etapu dozjuje się 0,5 do 3,0 mola mocznika na 1 mol wolnych fenoli i kondensuje dalej w czasie od 20 do 100 minut, przy czym kondensację w obu etapach prowadzi się w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, a otrzymany roztwór żywicy odwadnia się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze nie wyższej niż 85°C.

Otrzymana sposobem według wynalazku żywica charakteryzuje się dobrą stabilnością w czasie magazynowania, niską lepkością pozwalającą na stosowanie roztworów o dużej zawartości części stałych, a tym samym mniejszej zawartości alkoholu, co zmniejsza straty rozpuszczalnika. Ponadto charakteryzuje się niską zawartością wolnych fenoli wynoszącą 4-6 % wagowych, co również wpływa na zmniejszenie strat i zagrożenia środowiska.

P r z y k ł a d I. Do 200 g 36 % formaliny /2,40 mola CH_2O /, alkalizowanej ługiem sodowym do pH $9,5 \pm 0,5$, dodaje się 120 g /1,28 mola/ fenolu i ogrzewa do wrzenia. Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną do chwili osiągnięcia w roztworze 11,0 % wagowych wolnego fenolu, co odpowiada przereagowaniu około 71 % wagowych pierwotnej ilości fenolu. W tym samym momencie zawartość wolnego formaldehydu wynosiła 4,2 % wagowych, co odpowiada przereagowaniu 81 % wagowych pierwotnej ilości formaldehydu.

Do tej mieszaniny reakcyjnej w następnym etapie dodaje się 35 g /0,58 mola/ mocznika i kondensuje dalej w temperaturze wrzenia. Po 45 minutach kondensacji otrzymaną żywicę odwadnia się pod zmniejszonym ciśnieniem tak, aby temperatura w reaktorze nie przekraczała 85°C. Po odwodnieniu żywicę zalewa się 75 g alkoholu metylowego i schładza mieszając w ciągu 1 godziny. Otrzymany alkoholowy roztwór żywicy ma lepkość, oznaczoną kubkiem Forda numer 4, w temperaturze 20°C, równą 75 sekund, czas utwardzania w temperaturze 150°C równy 180 sekund, zawartość suchej substancji 72 % wagowych i zawiera 6 % wagowych wolnego fenolu.

P r z y k ł a d II. Do 200 g 36 % formaliny /2,4 mola CH_2O /, alkalizowanej ługiem sodowym do pH $9,5 \pm 0,5$, dodaje się 60 g /0,64 mola/ fenolu i 69 g /0,64 mola/ krezoli zawierających 36 % wagowych m-krezolu i ogrzewa do wrzenia. Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną do chwili osiągnięcia zawartości 8,1 % wagowych wolnego fenolu co stanowi około 79 % wagowych przereagowania fenoli, po czym w następnym etapie do reaktora dodaje się 17 g /0,28 mola/ mocznika i kondensuje dalej w temperaturze wrzenia przez 30 minut. Po tym czasie żywicę poddaje się destylacji próżniowej w temperaturze nie wyższej niż 83°C. Po odwodnieniu, żywicę zalewa się 75 g

alkoholu etylowego i schładza mieszając w ciągu 1 godziny. Alkoholowy roztwór żywicy ma lepkość, oznaczoną kubkiem Forda numer 4, w temperaturze 20°C, równą 80 sekund, czas utwardzania w temperaturze 150°C około 170 sekund, zawiera 5 % wagowych wolnego fenolu i zawiera 71 % wagowych suchej substancji.

P r z y k ł a d III. Do 200 g 36 % formaliny /2,4 mola CH_2O /, alkalizowanej ługiem sodowym do pH 9,5 $\pm$ 5, dodaje się 138 g /1,28 mola/ krezoli, zawierających 35 % wagowych m-krezolu i ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze wrzenia do chwili osiągnięcia zawartości 15,8 % wagowych wolnych krezoli, co stanowi około 55 % wagowych pierwotnej ilości krezoli. Równoczesna analiza wykazała, że roztwór zawiera 8,5 % wagowego wolnego formaldehydu. Do tej mieszaniny reakcyjnej w następnym etapie dodaje się 60 g /1 mol/ mocznika i kondensuje dalej w temperaturze wrzenia przez 20 minut. Otrzymaną żywicę odwadnia się przez destylację próżniową nie przekraczając temperatury 80°C. Odwodnioną żywicę zalewa się 75 g alkoholu metylowego. Alkoholowy roztwór żywicy ma lepkość, oznaczoną kubkiem Forda numer 4, w temperaturze 20°C, równą 90 sekund, zawiera około 7 % wagowych wolnych krezoli i 75 % wagowych suchej substancji oraz na czas utwardzania w temperaturze 150°C 180 sekund.

P r z y k ł a d IV. Do 250 g 36 % formaliny /3,0 mola CH_2O /, alkalizowanej ługiem sodowym do pH 9,5 $\pm$ 0,5, dodaje się 60 g /0,64 mola/ fenolu i 78 g /0,64 mola/ ksylenoli, zawierających 20 % wagowych 3,5 ksylenolu i ogrzewa do wrzenia. Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze wrzenia do przereagowania 58,2 % wagowych fenoli, to jest do chwili gdy ich stężenie w roztworze wyniesie 14,8 % wagowych. W następnym etapie do mieszaniny dodaje się 95 g /1,6 mola/ mocznika i kondensuje w temperaturze wrzenia przez 45 minut. Otrzymaną żywicę odwadnia się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze nie wyższej niż 85°C. Po odwodnieniu żywicę zalewa się 80 g acetonu i schładza. Acetonowy roztwór żywicy ma lepkość, oznaczoną kubkiem Forda numer 4, w temperaturze 20°C, równą 100 sekund, czas utwardzania w temperaturze 150°C 200 sekund i zawiera 9,5 % wolnych fenoli i 75 % wagowych suchej substancji.

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

Sposób wytwarzania żywic fenolowo-mocznikowo-formaldehydowych przez dwustopniową kondensację w środowisku alkalicznym, gdzie w pierwszym etapie kondensuje się fenol z nadmiarem formaldehydu, a w drugim etapie do kondensatu z pierwszego etapu dodaje się mocznik i kondensuje do uzyskania żywicy, z n a m i e n n y t y m, że w pierwszym etapie kondensuje się formaldehyd z fenolami przy nadmiarze formaldehydu 2,5 do 1,5 mola, korzystnie 1,85 mola na 1 mol fenoli do przereagowania co najmniej 50 % wagowych ale nie więcej niż 85 % wagowych fenoli a w drugim etapie do kondensatu z pierwszego etapu dodaje się 0,5 do 3,0 mola mocznika na mol wolnych fenoli i kondensuje dalej w czasie 20-100 minut przy czym kondensację w obu etapach prowadzi się w temperaturze wrzenia, a otrzymany roztwór żywicy odwadnia się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze nie wyższej niż 85°C.