

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

131 968

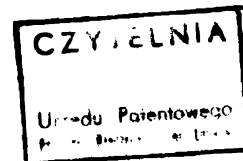
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 11 03 /P. 233 664/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 05 09

Opis patentowy opublikowano: 1986 06 30



Int. Cl.³ C08G 14/08

Twórcy wynalazku: Halina Jasińska, Krystyna Starzyńska, Kazimierz Majdak,
Robert Zborowski, Józef Dołba, Ryszard Grunik,
Jan Szczurek, Jerzy Motyczynski

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA ŻYWIC FENOLOWO-MOCZNIKOWO-FORMALDEHYDOWYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokoreaktywnej żywicy fenolowo-mocznikowo-formaldehydowej o obniżonej zawartości azotu.

Znaną ogólnie własnością ciekłych rezolowych żywic fenolowych jest ich mała reaktywność. Proces utwardzania tych żywic przebiega w obecności dużego stężenia jonów wodorowych lub na gorąco pod wpływem działania wysokiej temperatury. Żywice fenolowe nie zawierają azotu a po utwardzeniu są odporne na działanie wilgoci i wysokiej temperatury. Przez zmieszanie żywicy fenolowej ze znacznie bardziej reaktywną żywicą mocznikową uzyskuje się kompozycję o skróconym w stosunku do żywicy fenolowej czasie utwardzania. Wyższy procentowy udział składnika mocznikowego w kompozycji powoduje większą reaktywność żywicy fenolowo-mocznikowo-formaldehydowej.

Przez zwiększenie udziału składnika mocznikowego zwiększa się jednak zawartość azotu w kompozycji, zmniejsza się jej odporność na działanie wysokiej temperatury i wilgoci. Reaktywność kompozycji fenolowo-mocznikowej zależy nie tylko od udziałów składnika fenolowego i mocznikowego, ale także od sposobu ich otrzymywania i własności.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 1 212 757 wysokoreaktywne kompozycje fenolowo-mocznikowo-formaldehydowe otrzymuje się przez zmieszanie ciekłej rezolowej żywicy fenolowej otrzymanej jednostopniowo - przy stałym stosunku molowym fenolu do formaldehydu i żywicy mocznikowej o zawartości azotu 24-30% wagowych. Wymagana w procesie przetwórczym reaktywność kompozycji otrzymanej według tego sposobu osiąga się wtedy, kiedy udział żywicy mocznikowej w kompozycji wynosi co najmniej 30% wagowych, a korzystnie 50% wagowych. Żywica fenolowo-mocznikowa zawiera wtedy 7÷15% wagowych azotu, a przy najkorzystniejszych własnościach przetwórczych 12-15% wagowych.

Dotychczas nie otrzymano żywicy fenolowo-mocznikowo-formaldehydowej o zawartości azotu poniżej 5% wagowych, a jednocześnie o wysokiej reaktywności pozwalającej na jej szybkie utwardzenie. Okazało się, że można uzyskać kompozycję fenolowo-mocznikowo-formaldehydową o krótkim czasie utwardzania zawierającą, jedynie 3-5 procent wagowych azotu przez zastosowanie sposobu wytwarzania żywicy według wynalazku.

Sposobem według wynalazku żywicę fenolowo-mocznikowo-formaldehydową wytwarza się przez zmieszanie żywicy fenolowej i żywicy mocznikowej w stosunku wagowym 65-95% wagowych żywicy fenolowej korzystnie 71-72% wagowych i 5-35% wagowych żywicy mocznikowej, korzystnie 28-29% wagowych.

Żywicę fenolową otrzymuje się w dwustopniowej, alkalicznej kondensacji fenolu z formaldehydem - przy zmierzonym stosunku molowym fenolu do formaldehydu wyjściowym od 1:3 do 1:4 a końcowym od 1:2,5 do 1:3,5. Żywicę fenolową modyfikuje się związkami reagującymi z wolnym formaldehydem i ewentualnie dodaje środki powierzchniowo czynne.

Żywicę mocznikową o zawartości 10-13% wagowych azotu otrzymuje się w dwuetapowej kondensacji mocznika z formaldehydem w środowisku alkalicznym i kwasowym przy stałym stosunku molowym mocznika do formaldehydu od 1:2,0 do 1:2,2.

Żywicę fenolową sposobem według wynalazku otrzymuje się dwustopniowo. W pierwszym etapie ogrzewa się fenol z formaliną w temperaturze 80°C przez 30 do 80 minut w stosunku molowym fenolu do formaldehydu od 1:3 do 1:4, a następnie w drugim etapie dodaje się fenol do końcowego stosunku molowego od 1:2,5 do 1:3,5 i podnosi temperaturę do wrzenia. We wrzeniu dodaje się substancje wiążące wolny formaldehyd, po czym żywicę chłodzi do 60°C i rozpoczyna destylację próżniową do otrzymania produktu o lepkości 3000-4500 mPas.

Żywicę mocznikową wytwarza się w dwuetapowej kondensacji mocznika z formaldehydem przy stałym stosunku molowym mocznika do formaldehydu. W pierwszym etapie kondensuje się mocznik z formaliną w stosunku molowym od 1:2,0 do 1:2,2 w temperaturze wrzenia przy pH 7,2-7,8 przez 20-30 minut. Następnie obniża się pH mieszaniny reakcyjnej do pH 4-5,5 i kondensuje żywicę do lepkości 15-50 mPas. Po zakalizowaniu żywicy do pH 7,2-7,8 żywicę chłodzi się otrzymując gotowy półprodukt.

Żywicę fenolową i mocznikową miesza się w dowolnej temperaturze nie wyższej jednak niż 60°C w stosunku wagowym 65-95% wagowych żywicy fenolowej i 35-5% wagowych żywicy mocznikowej.

Tak otrzymana kompozycja zawiera nie więcej niż 5% azotu a reaktywność określona czasem żelowania w 150°C wynosi 140-160 sekund. Ze względu na dużą zawartość żywicy fenolowej kompozycja po utwardzeniu jest odporna na wilgoć i działanie wysokiej temperatury. W celu zmniejszenia napięcia powierzchniowego na granicy faz żywicy i wypełniacza do żywicy fenolowej lub do żywicy mocznikowej lub do gotowej kompozycji fenolowo-mocznikowej mogą być wprowadzone substancje powierzchniowo-czynne a w szczególności alkilosulfoniany lub alkilobenzenosulfoniany metali alkalicznych szczególnie gdy metalem jest sód albo potas, a grupa alkilowa ma od 8 do 20 atomów węgla.

Jako substancje obniżające zawartość wolnego formaldehydu mogą być stosowane mocznik, melamina, dwujonodwuamid oddzielnie lub w mieszaninie.

P r z y k ł a d I. 94 g fenolu i 243,2 cm³ 37% formaliny ogrzewa się do temperatury 40°C, dodaje 3 cm³ 30% wodorotlenku sodowego. Po wymieszaniu surowców podnosi się temperaturę do 80°C i w tej temperaturze prowadzi kondensację przez 80 minut. Następnie dodaje się 0,6 cm³ 30% wodorotlenku sodowego oraz 4,7 g fenolu i podnosi temperaturę do wrzenia. Po 5 minutach wrzenia dodaje się 0,6 cm³ 30% wodorotlenku sodowego i 6 g mocznika. Po 10 minutach wrzenia rozpoczyna się chłodzenie do 60°C i odwadnianie produktu pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze nie wyższej niż 60°C do zawartości suchej substancji 85-80% i lepkości 4500-3000 mPas.

P r z y k ł a d II. 94 g fenolu i 324,3 cm³ 37% formaliny ogrzewa się do temperatury 40°C i dodaje 3 cm³ 30% wodorotlenku sodowego. Po wymieszaniu fenolu z formaliną i katalizatorem podnosi się temperaturę do 80°C i w tej temperaturze prowadzi się kondensację przez 40 minut. Następnie dodaje się 0,6 cm³ 30% wodorotlenku sodowego oraz 4,7 g fenolu i podnosi temperaturę do wrzenia. Po 5 minutach wrzenia dodaje się 0,6 cm³ 30% wodorotlenku sodowego i 8 g mocznika. Po 10 minutach wrzenia chłodzi się żywicę do temperatury 60°C i odwadnia pod zmniejszonym ciśnieniem do zawartości suchej substancji 85-80% i lepkości 4500-3000 mPas i dodaje 2 g soli sodowej kwasu alkilobenzenosulfonowego.

P r z y k ł a d III. 170 cm³ 37% formaliny alkalizuje się 1 n wodorotlenkiem sodowym do pH 7,2-7,5, dodaje 60 g mocznika i ogrzewa do wrzenia. Po 20 minutach wrzenia żywicę zakwasza się 1-n kwasem solnym do pH 4,2-4,5. Żywicę kondensuje się do uzyskania lepkości 20 mPas. Następnie żywicę alkalizuje się 1-normalnym wodorotlenkiem sodowym do pH 7,2 i chłodzi do 20°C.

P r z y k ł a d IV. 70 g żywicy fenolowej otrzymanej według przykładu I i 30 g żywicy mocznikowej otrzymanej według przykładu III miesza się w temperaturze otoczenia przez 20 minut i dodaje 0,5 g soli potasowej kwasu alkilosulfonowego. Otrzymana żywica fenolowo-mocznikowo-formaldehydowa zawiera 4,8% azotu, a czas żelowania w temp. 150°C wynosi 150 sekund.

P r z y k ł a d V. 90 g żywicy fenolowej otrzymanej według przykładu II i 10 g żywicy mocznikowej otrzymanej według przykładu III miesza się w temperaturze 40°C przez 10 minut. Otrzymana żywica fenolowo-mocznikowo-formaldehydowa zawiera 2% azotu, a czas żelowania w 150°C wynosi 150 sekund.

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 o obniżonej zawartości azotu otrzymanej przez połączenie odrębnie otrzymanej żywicy fenolowej i żywicy mocznikowej, z n a m i e n n y t y m, że żywicę fenolową dodaje się do żywicy mocznikowej w stosunku wagowym 65-95% korzystnie 71-72% wagowych żywicy fenolowej i 5-35% korzystnie 28-29% wagowych żywicy mocznikowej, przy czym żywicę fenolową otrzymuje się dwustopniowo to jest przy zmiennym stosunku molowym fenolu do formaldehydu wyjściowym od 1:3 do 1:4 i końcowym od 1:2,5 do 1:3,5 z dodatkiem substancji wiążących wolny formaldehyd, a żywicę mocznikową o zawartości 10-13% azotu otrzymuje się w dwuetapowej kondensacji mocznika z formaldehydem to jest przy zmiennym pH alkalicznym i kwasowym przy stałym stosunku molowym mocznika do formaldehydu od 1:2,0 do 1:2,2