



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.01.75 (P. 177 560)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.08.76

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1978

MKP C08g 37/20
C08g 37/38

Int. Cl.² C08L 61/10
C08L 61/24

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Krystyna Starzyńska, Jan Harpula, Antoni Polak,
Stanisław Wilaszek, Adolf Maczuzak, Grzegorz De-
recki, Mieczysław Dębski, Alicja Krystosik, Andrzej
Popławski, Jerzy Motyczyński

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

Sposób wytwarzania żywic mocznikowo-fenolowo- -formaldehadowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarza-
nia żywic mocznikowo-fenolowo-formaldehadowych
o małej toksyczności stosowanych jako spoiwa do
masy rdzeniowej i formierskiej utwardzanej na
gorąco.

Znany jest między innymi z opisu patentowego
PRL nr 68 454 oraz 72 108, sposób otrzymywania
żywic mocznikowo-formaldehadowych o małej za-
wartości wolnego formaldehydu, w drodze trójetap-
powej kondensacji to jest alkalicznej, kwaśnej i
alkalicznej, zagęszczanych pod próżnią w środo-
wisku alkalicznym.

Żywice otrzymywane według wyżej wymienio-
nych opisów patentowych wykazują zadawalającą
stabilność w czasie, jedynie w przypadku silnie
zaawansowanego procesu kondensacji i gdy mie-
szalność żywicy z wodą nie przekracza 3 części
wagowych wody na 1 część wagową żywicy. W
przypadku żywic mniej skondensowanych, polikon-
densat zawiera nieprzereagowany mocznik i jego
metylolowe pochodne, powodujące znaczne obni-
żenie stabilności żywicy w wielu przypadkach u-
niemożliwiając jego przechowywanie.

Znany jest również sposób otrzymywania żywicy
fenolowych typu rezolu wobec katalizatorów al-
kalicznych, przy stosunkach molowych formaldehy-
du do fenoli powyżej 1:1. Żywica rezolowa cha-
rakteryzująca się dużą stabilnością przy jednocześ-
nie wysokiej zawartości suchej substancji zawiera
10—20% wagowych wolnego fenolu, co z kolei

2

stwarza duże zagrożenie naturalnego środowiska
podczas jej stosowania.

Według wynalazku, żywice mocznikowo-formal-
dehydowe o niskiej zawartości wolnego formalde-
hydu otrzymywane w kondensacji trójetapowej to
jest alkalicznej, kwaśnej i alkalicznej przy ogólnym
stosunku molowym mocznika do formaldehydu jak 1:1,0+2,5, zagęszczane pod próżnią, mie-
sza się w stosunku wagowym 0,1:1 do 1:0,1 z
żywicami fenolowymi typu rezolu otrzymanymi
przy stosunkach molowych formaldehydu do fe-
noli powyżej 1:1 wobec katalizatorów alkalicz-
nych i zagęszczonych pod próżnią. Tak sporządzo-
ne żywice mocznikowo-fenolowo-formaldehadowe
posiadają dużą stabilność w czasie składowania,
niską zawartość wolnego formaldehydu oraz małą
zawartość wolnych fenoli.

Zawartość suchej substancji jest wyższa niż to
wynika z ilości suchych substancji obu komponen-
tów. Zawarty w żywicy mocznikowo-formaldehy-
dowej wolny mocznik reaguje z metylo-fenolami,
obecnymi w żywicach fenolowych zwiększając sta-
bilność żywicy w czasie składowania oraz obniżając
ich toksyczność. Również zawarte w żywicy moc-
znikowo-formaldehadowej metylole pochodne
mocznika oraz wolny formaldehyd reagują z wol-
nym fenolem powodując obniżenie toksyczności go-
towego produktu.

Powstałe związki chemiczne zarówno metylo-
fenoli z mocznikami jak i metylole z mocznikami z fe-

nolem zwiększając zawartość suchej substancji w gotowym produkcie.

Ponadto przeprowadzone badania wykazały, że można otrzymać żywice mocznikowo-fenolowo-formaldehydowe o małej toksyczności na drodze wymieszania żywicy mocznikowo-formaldehydowych o niskiej zawartości wolnego formaldehydu z żywicami fenolowymi typu rezolu, a następnie poprzez zagęszczanie pod obniżonym ciśnieniem, najkorzystniej do lepkości 300 cP korzystnie do zawartości substancji suchej $>60\%$ wagowych.

Powstały w procesie zagęszczania żywicy destylat można po ochłodzeniu zagęszczać produktami destylacji żywicy poprzez zawracanie go.

Również korzystnie jest stosować destylat do rozpuszczania mocznika wprowadzanego w trzecim etapie kondensacji żywicy mocznikowych.

Stwierdzono również, że destylat przed lub po jego zagęszczeniu można stosować do chemicznego oczyszczania ścieków powstałych przy produkcji żywicy fenolowych a otrzymane produkty stosować do produkcji żywicy fenolowych.

Żywice mocznikowo-fenolowo-formaldehydowe sporządzone sposobem według wynalazku posiadają dużą stabilność w czasie składowania, niską zawartość wolnego formaldehydu oraz małą zawartość wolnych fenoli.

Żywice otrzymane sposobem według wynalazku znajdują zastosowanie jako spoiwo do masy rdzeniowej i formierskiej utwardzanej na gorąco.

Żywice według wynalazku sporządza się przykładowo w następujący sposób:

Przykład I. 157,5 części wagowych 40%-wej formaliny alkalizuje się 5% ługiem sodowym do $\text{pH}=7,2$ po czym dodaje się 60 części wagowych mocznika i ogrzewa do wrzenia.

Po 20 minutach wrzenia roztwór zakwasza się 3% kwasem solnym do $\text{pH}=4,2$. Żywice kondensuje się do uzyskania lepkości 20 cP. Następnie żywicę alkalizuje się do $\text{pH}=7,5$, chłodzi do 80°C , dodaje 20 części wagowych mocznika, destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem do lepkości 250 cP i schładza. Zawartość wolnego formaldehydu wynosi $0,3\%$ wagowych.

Przykład II. 108 części wagowych formaliny (40%) alkalizuje się 5%-wym węglanem sodu do $\text{pH}=7,0$, dodaje 85 części wagowych fenolu i ogrzewa do wrzenia. Po 15 minutach wrzenia prowadzi się destylację pod zmniejszonym ciśnieniem do lepkości 40 sekund według kubka Forda $\Phi 4$ i schładza. Zawartość wolnego fenolu w żywicy wynosi 14% wagowych, a wolnego formaldehydu 2% wagowych.

Przykład III. 50 części wagowych żywicy według przykładu I i 50 części wagowych żywicy według przykładu II, miesza się w temperaturze 30°C przez okres 2 godzin i schładza. Żywica zawiera $0,5\%$ wagowych wolnego formaldehydu i 5% wagowych wolnego fenolu.

Przykład IV. 100 części wagowych żywicy mocznikowej otrzymanej według przykładu I i 100 części wagowych żywicy fenolowej otrzymanej według przykładu II przed destylacją, miesza się i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem do lepkości 400 cP i schładza. Żywica zawiera $0,3\%$ wagowych wolnego formaldehydu i 4% wagowych wolnego fenolu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywicy mocznikowo-fenolowo-formaldehydowych, o małej toksyczności, stosowanych jako spoiwo do masy rdzeniowej i formierskiej, **znamienny tym**, że żywice mocznikowo-formaldehydowe o niskiej zawartości wolnego formaldehydu otrzymane w kondensacji trójetapowej to jest alkalicznej-kwaśnej-alkalicznej, przy stosunku molowym mocznika do formaldehydu jak 1:1,0 — 2,5 miesza się w stosunku wagowym 0,1:1 do 1:0,1 z żywicami fenolowymi rezolowymi otrzymanymi przy stosunkach molowych formaldehydu do fenoli powyżej 1:1.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że żywice przed ich zmieszaniem i/lub po ich zmieszaniu, zagęszcza się pod obniżonym ciśnieniem, korzystnie do zawartości suchej substancji powyżej 60% wagowych.