

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 128569

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 03 31. /P.230468/

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl³ C08G 8/10

Zgłoszenie ogłoszono: 82 10 11

Opis patentowy opublikowano: 1985 06 28

Twórcy wynalazku: Marian Gryta, Henryk Wojtaś, Marian Pepera,
Jerzy Majchrzak, Krzysztof Węgrzyn, Genowefa Czarnecka,
Tadeusz Żyła

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

SPOSÓB WYTWARZANIA ŻYWIC NOWOLAKOWYCH DO TŁOCZYW

Przedmiotem wynalazku jest **sposób** wytwarzania żywic nowolakowych do tłoczyw poprzez kondensację fenolu z formaldehydem w obecności kwasów organicznych jako katalizatorów.

Żywice fenolowo-formaldehadowe typu nowolakowego są stosowane do produkcji tłoczyw ze względu na swe korzystne własności fizyko-chemiczne. Poszczególne rodzaje żywic przeznaczonych do tłoczyw różnią się między sobą głównie temperaturą topnienia, czasem utwardzania oraz zawartością nieprzereagowanego fenolu. Parametry te wpływają w istotny sposób na warunki przetwórstwa oraz fizykochemiczne własności tłoczyw wykonanych z tych żywic, takie jak czas prasowania, płynność, wytrzymałość cieplna, własności dielektryczne.

W związku z tym producenci tłoczyw stawiają żywicom nowolakowym ściśle określone wymagania jakościowe.

Typowy proces otrzymywania żywic nowolakowych do tłoczyw opisany w literaturze /E.I.Barg "Technologia tworzyw sztucznych" PWT Warszawa 1957, s.402-7, Encyclopedia of Polymer Science 1969, vol. 10, s.50-1/ polega na tym, że kilkugodzinną kondensację fenolu z formaldehydem prowadzi się w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, pod ciśnieniem atmosferycznym, w obecności kwasów nieorganicznych lub organicznych, a odwadnianie i obróbkę cieplną żywicy prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 100-180° C.

Jak wynika z opisu patentowego St.Zj.A.P. nr 3687 896 otrzymanie w tych warunkach kolejnych szereg żywic nowolakowej o ściśle określonych i powtarzalnych własnościach jest sprawą trudną. Dla uzyskania żywicy nowolakowej o odpowiednich własnościach próbowano zmienić warunki procesu kondensacji.

W sposobie według opisu patentowego PRL nr 92 901 żywice nowolakową o powtarzalnych parametrach własności fizykochemiczne otrzymuje się poprzez kondensację fenolu z trioksanem przy użyciu kwasu solnego jako katalizatora. Jednakże stosowanie trioksanu jest przy produkcji masowej nieopłacalne, ponadto kwas solny wymaga specjalnej aparatury ze względu na jego działanie korozyjne.

W sposobie znanym z opisu patentowego RFN nr 1.301 549 żywicę nowolakową o powtarzalnych własnościach otrzymuje się przy użyciu kwasu solnego jako katalizatora w temp. ok. 185°C , przy podwyższonym ciśnieniu oraz przy użyciu paraformaldehydu.

Z kolei w rozwiązaniu znanym z opisu patentowego PRL nr 99 635 żywicę nowolakową do tłoczyn otrzymuje się poprzez modyfikację klasycznego kondensatu nowolakowego poliestere oligomerycznym o masie cząsteczkowej 400–6000 w ilości do 15 % wag.

Ogólnie sposoby te wymagają bądź specjalnej aparatury do prowadzenia procesu kondensacji bądź też wprowadzania do żywicy dodatków modyfikujących.

Celem wynalazku jest otrzymywanie żywicy nowolakowej o ściśle określonych powtarzalnych własnościach, takich jak temperatura topnienia $85\text{--}95^{\circ}\text{C}$, czas żelowania 70–95 s i zawartość nieprzereagowanego fenolu max 5,5 % wag, przeznaczonej do produkcji wybranych rodzajów tłoczyn fenolowych.

Istota wynalazku polega na tym, że kondensację fenolu z formaldehydem prowadzi się w temperaturze wrzenia mieszniny reakcyjnej przy stosunku molowym fenolu do formaldehydu 0,8 – 0,9 : 1, w obecności kwasu szczawiowego jako katalizatora, użytego w ilości 0,3 – 1,4 % wag., korzystnie 0,6 – 0,8 % wag. w przeliczeniu na masę fenolu. Proces kondensacji prowadzi się aż do momentu uzyskania kondensatu o współczynniku załamania światła $n_D^{30} = 1,605 \pm 0,006$, po czym produkt odwadnia się pod zmniejszonym ciśnieniem znanym sposobem.

Sposobem według wynalazku do reaktora wprowadza się fenol i formalinę techniczną w określonym stosunku molowym oraz całą porcję katalizatora. Następnie uruchamia się mieszanie i ogrzewa mieszaninę reakcyjną do wrzenia, to jest do temperatury minimum 96°C w ciągu około 1 h. Po czym kondensację prowadzi się aż do uzyskania współczynnika refrakcji kondensatu $n_D^{30} = 1,605 \pm 0,006$, zwykle trwa to 2–3 h. A później odwadnia żywicę pod zmniejszonym ciśnieniem znanym sposobem.

Własności żywicy oznacza się następująco:

- temperaturę topnienia - na mikrosparacie Boetiusa znanym sposobem ;
- czas żelowania - lg żywicy nowolakowej rozdrabnia się w moździerzu i dokładnie miesza z 0,1 g heksametyleno-czterosiliny, a następnie wysypuje się na płytkę /sporządzoną wg BN-75/6311-17/, stabilizowaną w temperaturze $150 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ i miesza krzyżowymi ruchami wygiętą pałeczką metalową, aż do momentu zrywania się powstających nitok, czas mierzy się stoperem od momentu umieszczenia kompozycji na płytce do zakończenia mieszania ;
- zawartość wolnego fenolu - chromatograficznie znanym sposobem;
- współczynnik refrakcji kondensatu - na refraktometrze Abbego znanym sposobem.

P r z y k ł a d I. Do trójszyjnej kolby reakcyjnej o pojemności 500 ml wyposażonej w mieszadło i termometr wprowadzono 141,1 g /1,5 mola/ fenolu oraz 111 g /1,35 mola/ formaliny technicznej, zawierającej 36,5 % wag. formaldehydu. Uruchomiono mieszadło i wdozowano 5,4 g 15 % wodnego roztworu kwasu szczawiowego. Ciągłe mieszając podgrzano mieszaninę reakcyjną do wrzenia w ciągu 60 min. Następnie kondensowano we wrzeniu przez 2 godz. do uzyskania współczynnika refrakcji kondensatu 1,598. Następnie obniżono temperaturę kondensatu do 80°C i przelano go do kolby destylacyjnej.

Destylację próżniową prowadzono przy ciśnieniu 0,02 MPa w temperaturze $60\text{--}140^{\circ}\text{C}$ w ciągu 6 godzin. Po zakończeniu procesu otrzymano 150 g żywicy nowolakowej o następujących własnościach: czas żelowania w 150°C , s - 74; temperatura topnienia $^{\circ}\text{C}$, - 80 - 85; zawartość wolnego fenolu, % wag. - 5,4.

P r z y k ł a d II. Analogicznie jak w przykładzie I żywicę kondensowano przez 3 godziny do uzyskania produktu o współczynniku refrakcji 1,604. Postępując dalej jak w przykładzie I otrzymano 150 g żywicy nowolakowej o następujących własnościach: czas żelowania w 150°C, s - 84; temperatura topnienia, °C - 92-95; zawartość wolnego fenolu, % wag. - 3,9.

P r z y k ł a d III. Do kolby, jak w przykładzie I wprowadzono 141,1 g /1,5 mola/ fenolu, 111 g/1,25 mola/ 36,5 % formaliny technicznej oraz 9,4 g 15 % wodnego roztworu kwasu szczawowego.

Mieszaninę reakcyjną podgrzano do wrzenia w ciągu 60 min i dalej proces kondensacji prowadzono w stanie wrzenia przez 4,5 h do uzyskania kondensatu o współcz. refrakcji 1,614. Następnie postępując jak w przykładzie I otrzymano 150 g żywicy nowolakowej o następujących własnościach: czas żelowania w 150°C, s - 70; temperatura topnienia, °C - 96-98; zawartość wolnego fenolu, % wag. - 3,2.

P r z y k ł a d IV. Postępując jak w przykładzie III kondensację prowadzono przez 5 h do uzyskania kondensatu o współczynniku refrakcji 1,617. Otrzymana żywica posiadała następujące własności: czas żelowania w 150°C, s - 65; temperatura topnienia, °C - 96-103; zawartość wolnego fenolu, % wag. - 3,0.

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

Sposób wytwarzania żywic nowolakowych do tłoczyw na drodze kondensacji fenolu z formaldehydem w środowisku kwaśnym, z n a m i e n n y t y m, że kondensację prowadzi przy stosunku molowym fenolu do formaldehydu jak 0,8-0,9:1 w obecności kwasu szczawowego jako katalizatora, użytego w ilości 0,3 - 1,4 % wag. korzystnie 0,6 - 0,8 % wag. w stosunku do zawartości fenolu, przy czym proces kondensacji prowadzi się w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej aż do momentu uzyskania produktu o współczynniku załamania światła, $n_D^{30} = 1,605 \pm 0,006$, po czym przerywa się proces kondensacji i otrzymaną żywicę odwadnia w znany sposób pod obniżonym ciśnieniem.