

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY 131992

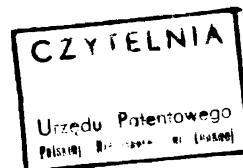
Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 81 06 16 /P. 231744/

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 82 12 20

Opis patentowy opublikowano: 1987 06 30



Int. Cl.<sup>3</sup> C08G 8/28

Twórcy wynalazku: Marian Gryta, Jan Nowak, Krzysztof Kozubski,  
Maria Kuźnicka, Gabriela Jarocka

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

## SPOSÓB WYTWARZANIA DISPERSYJNYCH ŻYWIC FENOLOWO-FORMALDEHYDOWYCH TYPU REZOLOWEGO

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic fenolowo-formaldehydowych typu rezolowego o przeznaczeniu ogólnym w szczególności znajdujących zastosowanie jako podstawowy składnik lepiszcza do produkcji wyrobów z wełny mineralnej lub szklanej.

Żywice fenolowo-formaldehdowe typu rezolowego znajdujące zastosowanie jako lepiszcze do wełny mineralnej lub szklanej wytwarzane są w dwu odmianach: jako żywice rozpuszczalne w wodzie lub jako żywice tworzące w wodzie trwałe dyspersje. Ten podział jest konsekwencją konieczności znacznego rozrzedzenia żywic wodą dla zwiększenia równomierności naniesienia ich na włókna mineralne lub szklane.

Żywice wodorozcieńczalne otrzymywane są najczęściej przy użyciu wodorotlenków metali ziem alkalicznych, takich jak  $\text{Ca}/\text{OH}/_2$ ,  $\text{Mg}/\text{OH}/_2$  oraz  $\text{Ba}/\text{OH}/_2$  lub ich mieszanin. Zasadniczą wadą tych sposobów wytwarzania żywic, jak to wynika z polskiego opisu patentowego nr 89 649, jest konieczność przedłużenia procesu, przebiegającego w temperaturach poniżej  $70^\circ\text{C}$  a korzystnie nawet poniżej  $50^\circ\text{C}$ , aż do kilkunastu godzin, co utrudnia kontrolę temperatury tego egzotermicznego procesu w przypadku chłodzenia reaktora przemysłowego wodą z powodu tylko nieznacznej różnicy temperatur między wodą a chłodzonym medium.

Innym mankamentem jest konieczność użycia w procesie kondensacji znacznych ilości katalizatora, sięgających 3-5,5% wag. w przeliczeniu na masę fenolu, przy czym katalizator po zakończeniu procesu należy usunąć ze środowiska reakcji w postaci nierozpuszczalnych soli. Powstałą przy neutralizacji katalizatora sól oddziela się przez odstawanie lub odwirowanie. Niekiedy dla otrzymania odpowiedniej wodorozpuszczalnej żywicy proces trzeba prowadzić wieloetapowo. Wszystko to powoduje, że synteza żywicy staje się procesem czasochłonnym a mimo to uzyskuje się produkt zawierający do 4% wag. fenolu, który w procesie przetwórstwa żywicy emitowany jest do atmosfery, stwarzając zagrożenie dla naturalnego środowiska.

Zastosowanie w miejsce katalizatorów nieorganicznych - katalizatorów organicznych, jak np. trzeciorzędowej aminy alifatycznej, jak w opisie patentowym PRL nr 74 107, pozwala co prawda na podwyższenie temperatury kondensacji do 70-80°C ale uzyskuje się przy tym produkt tylko ograniczenie mieszający się z wodą w granicach 1:2-3, a w dodatku zawierający znaczne ilości nieprzereagowanego fenolu, bo około 5,8% wag. Stwarza to określone problemy przy przetwórstwie, związane z ochroną środowiska. Dodatkowym mankamentem jest konieczność stosowania dużych ilości drogiego katalizatora - trójetanoloaminy, która używana jest w ilości do 5% wag.

W procesie wytwarzania samoemulgujących się rezolowych żywic fenolowo-formaldehadowych, przeznaczonych do impregnacji materiałów włóknistych, jak wynika z opisu patentowego RFN nr 1 745 192, fenol przereagowuje z formaldehydem w obecności katalizatora, którym są zasady organiczne, zawierające grupy aminowe. Zasady te posiadają grupy aminowe trzeciorzędowe i pierwszorzędowe i/lub drugorzędowe, przy czym stosunek trzeciorzędowych grup aminowych do pierwszorzędowych i/lub drugorzędowych zawarty jest pomiędzy 1:1,5 - 2,5. Widać z tego, że zasadniczą rolę w otrzymywaniu żywic samoemulgujących się odgrywa katalizator a także uwiadacznia się mankament tego sposobu, polegający na użyciu złożonego i stosunkowo drogiego katalizatora.

Według sposobu przedstawionego w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3 878 136 można otrzymać samoemulgujące się wodne dyspersje żywic fenolowo-formaldehadowych typu rezolowego przez reakcje fenolu, podstawionych fenoli, posiadających 1-4 podstawników i co najmniej jeden atom węgla w pierścieniu zdolny do reakcji z formaldehydem, z formaldehydem lub donorem formaldehydu i w obecności drugorzędowej aminy i kwasu. Zasadniczym mankamentem jest tu konieczność stosowania bardzo dużych ilości aminy, bo sięgających 50 do 200% molowych. Ponadto dla uzyskania trwałej dyspersji wprowadza się dodatkowo polialkohol winylowy o określonym stopniu zmydlenia i ewentualnie hydroksymetylocelulozę. Dodatkowe wady tego sposobu, to jego złożoność oraz wieloetapowość.

W opisie patentowym RFN nr 1 595 038 przedstawiono sposób otrzymywania rezolowych żywic fenolowo-formaldehadowych w postaci emulsji. Wadą tego rozwiązania jest niski stopień kondensacji fenolu z formaldehydem, czego wynikiem jest wysoka zawartość nieprzereagowanych substratów w produkcie finalnym. Co więcej emulsyjne żywice fenolowo-formaldehadowe otrzymywane według tego sposobu są tak kruche, że wymagają użycia dodatku plastyfikatora, którym jest oleamid. Użycie plastyfikatora jest niedogodne ze względu na występowanie zjawiska migracji plastyfikatora w procesie przetwórstwa.

Istota wynalazku polega na użyciu w procesie kondensacji mieszaniny katalizatorów nieorganicznych, razem lub kolejno, to jest wodorotlenku sodu w postaci stałej lub roztworu wodnego oraz amoniaku w postaci gazu lub roztworu wodnego w stosunku molowym 1:0,5-2,0, a sumaryczna zawartość obu składników katalizatora, liczona w postaci bezwodnej w stosunku do masy żywicy nie przekracza 0,90% wagowych, przy czym kondensację prowadzi się w temperaturach powyżej 50°C, przy stosunku molowym fenolu i/lub jego pochodnej do formaldehydu w zakresie 1:2,5-4,5 ewentualnie z udziałem kopolimeru bezwodnik maleinowy-styren, który sporządza się według następującej procedury. Do szklanego reaktora o pojemności 1 dm<sup>3</sup>, zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło wprowadza się 746,5 g fenolu, 205,8 g styrenu oraz 49,6 g bezwodnika maleinowego. Całość ogrzewa się do temperatury 150-160°C i utrzymuje aż do spadku zawartości nieprzereagowanego styrenu poniżej 1% wag., co trwa zwykle około 4 godzin. Po upływie tego czasu produkt schładza się do temperatury pokojowej otrzymując fenolowy roztwór kopolimeru bezwodnik maleinowy-styren. Stwierdzono bowiem nieoczekiwanie, że mieszanina tych dwu katalizatorów przy odpowiednio niskim stężeniu - poniżej 0,5% wag. w przeliczeniu na masę żywicy, steruje reakcją kondensacji fenolu z formaldehydem w taki sposób, że uzyskuje się trwałe dyspersje wodne otrzymanej żywicy.

P r z y k ł a d y I-VI. W reaktorze szklanym o pojemności 1 dm<sup>3</sup>, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło umieszcza się 111,8 g roztworu fenolowego kopolimeru bezwodnik maleinowy - styren, 179,5 g fenolu, 679 g formaliny /37%-owej/ oraz odpowiednią

ilość katalizatora. Następnie całość ogrzewa się do temperatury 70°C i utrzymuje w niej w ciągu około 3 godzin. Ilość ługu sodowego i amoniaku oraz ich proporcje molowe zamieszczono w tabeli 1. Własności otrzymanych żywic zebrano w tabeli 2. Jak widać odpowiednie żywice uzyskuje się jedynie w przypadku zachowania odpowiednich proporcji katalizatora. Stosowanie samego amoniaku lub dużej ilości amoniaku i niewielkich ilości ługu sodowego /przykłady I i II/ powoduje, że żywica rozwarstwia się w trakcie kondensacji lub jej mieszalność w wodzie jest ograniczona. Natomiast gdy stosuje się niewielką ilość amoniaku w mieszaninie z ługiem lub tylko sam ług, w procesie utwardzania żywica jest bardzo krucha i nie nadaje się do aplikacji. Dobre własności żywicy uzyskuje się gdy stosunki molowe NaOH : NH<sub>3</sub> wynoszą 1:0,77 i 1:1,77. W celu poprawy ochrony środowiska przed aplikacją żywicę poddaje się przereagowywaniu ze związkami wiążącymi formaldehyd np. z mocznikiem lub melaminą.

**P r z y k ł a d VII.** Wykonano w sposób identyczny jak w przykładzie V z tą różnicą, że zwiększono o 50% ilości katalizatora. Tak więc użyto 18 g roztworu wodorotlenku sodowego oraz 10,5 g roztworu amoniaku. W tym przypadku sumaryczna zawartość wodorotlenku sodu i amoniaku w przeliczeniu na 100%-owe składniki wyniosła 1,07% wag. Otrzymano żywicę mieszającą się z wodą w każdym stosunku lecz w trakcie utwardzenia w temperaturze 150°C żywica pieniała się a po utwardzeniu była bardzo krucha.

T a b e l a 1

Ilość i proporcje układu katalitycznego NaOH-NH<sub>3</sub> do kondensacji dyspersyjnej żywicy fenolowo-formaldehadowej

| Nr przy-<br>kładu | Udział składników w układzie katalitycznym * |                           |                      | Sumaryczne stężenie<br>NaOH i/lub NH <sub>3</sub> w<br>żywicy % wag. |
|-------------------|----------------------------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------------|
|                   | NaOH, g/mole/                                | NH <sub>3</sub> , g/mole/ | stosunki mo-<br>lowe |                                                                      |
| I                 | 0 -                                          | 16,8 /0,247/              |                      | 0,43                                                                 |
| II                | 4,2 /0,047/                                  | 14,0 /0,206/              | 1:4,38               | 0,55                                                                 |
| III               | 7,7 /0,087/                                  | 10,5 /0,154/              | 1:1,77               | 0,62                                                                 |
| IV                | 11,9 /0,134/                                 | 7,0 /0,103/               | 1:0,77               | 0,72                                                                 |
| V                 | 15,4 /0,173/                                 | 3,5 /0,051/               | 1:0,30               | 0,79                                                                 |
| VI                | 19,6 /0,220/                                 | 0                         |                      | 0,89                                                                 |

\* NaOH stosowano w postaci 45%-owego roztworu wodnego, NH<sub>3</sub> stosowano w postaci 25%-owego roztworu wodnego

T a b e l a 2

Własności wybranych żywic dyspersyjnych

| Własności                              | Nr przykładu            |      |      |      |      |       |
|----------------------------------------|-------------------------|------|------|------|------|-------|
|                                        | I                       | II   | III  | IV   | V *  | VI ** |
| Mieszalność z wodą                     | żywica rozwarstwiła się | 1:2  | 1:00 | 1:00 | 1:00 | 1:00  |
| Zawartość suchej substancji, % wag.    | -                       | 29,6 | 36,0 | 37,8 | 38,2 | 40,6  |
| Zawartość wolnego fenolu, % wag.       | -                       | 7,0  | 4,2  | 3,1  | 2,4  | 2,6   |
| Zawartość wolnego formaldehydu, % wag. | -                       | 19,2 | 13,1 | 11,0 | 10,2 | 7,2   |
| Lepkość wg kubka Porda nr 4, s         | -                       | 12,3 | 14,2 | 14,5 | 14,2 | 13,1  |

\* żywica w trakcie utwardzania, w temperaturze 150°C, pieni się i jest krucha

\*\* żywica w trakcie utwardzania, w temperaturze 150°C, pieni się i jest bardzo krucha

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

1. Sposób wytwarzania dyspersyjnych żywic fenolowo-formaldehydowych typu rezolowego z udziałem kopolimeru bezwodnik maleinowy-styren przy użyciu mieszaniny katalizatorów nieorganicznych, z n a m i e n n y   t y m, że jako układ katalityczny stosuje się mieszaninę wodorotlenku sodu i amoniaku wziętych w stosunku molowym 1:0,5-2,0, przy czym sumaryczna ilość obu składników, to jest wodorotlenku sodu oraz amoniaku, liczonych w postaci bezwodnej w stosunku do masy żywicy, nie przekracza 0,90% wag., zaś kondensację prowadzi się w temperaturach powyżej 50°C przy stosunku molowym fenolu i/lub jego pochodnych do formaldehydu w zakresie 1:2,5-4,5.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y   t y m, że wodorotlenek sodu i amoniak stosowane są w postaci roztworów wodnych, wprowadzanych do mieszaniny reakcyjnej łącznie lub w dowolnej kolejności.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y   t y m, że wodorotlenek sodu wprowadzany jest w postaci stałej, a amoniak w postaci roztworu wodnego.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y   t y m, że wodorotlenek sodu wprowadzany jest w postaci wodnego roztworu a amoniak w postaci gazowej.