



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.06.79 (P. 216421)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.01.81

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1984

Int. Cl.⁸

C08G 8/08

C08G 8/20

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polska 8 - 01 (Warszawa)

Twórcy wynalazku: Andrzej Lendzion, Julian Wanat, Janusz Kozakiewicz,
Ryszard Koziak, Andrzej Kupiec, Maciej Kiedyk,
Teodor Bek

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

Sposób wytwarzania termoutwardzalnych żywic dianowo-formaldehadowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termoutwardzalnych żywic dianowo-formaldehadowych przez kondensację z formaliną odpadowych produktów ubocznych powstałych przy produkcji dianu metodą jonitową.

Żywice te charakteryzują się małą zawartością wolnego fenolu i nadają się do produkcji klejów do klejenia drewna i zaklejania płyt pilśniowych lub płyt z tworzyw drzewnych.

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 57 393 sposób wytwarzania termoutwardzalnych żywic z ługów pokrystalicznych otrzymywanych jako produkt uboczny w produkcji dianu na katalizatorach kwaśnych, według którego poddaje się kondensacji z formaliną ługi pokrystaliczne zawierające 70—80% wagowych fenolu, a ponadto 10—15% wagowych związków izomerycznych dianu oraz produkty rozkładu katalizatorów użytych do syntezy dianu.

Otrzymane w ten sposób żywice charakteryzują się wprawdzie małą zawartością wolnego fenolu i nadają się do produkcji klejów, lecz ich stabilność podczas przechowywania jest bardzo ograniczona ze względu na silną tendencję do wzrostu lepkości w czasie.

W toku dalszych badań nad procesem otrzymywania termoutwardzalnych żywic klejowych nieoczekiwanie stwierdzono, że żywice o tej samej lub nawet lepszej jakości odznaczające się zwiększoną stabilnością podczas przechowywania moż-

2

na otrzymać stosując w procesie kondensacji obok formaliny jako surowiec wyjściowy — użyty w postaci wodnego roztworu alkalicznego — odpadowy produkt uboczny z produkcji dianu metodą jonitową. Ten produkt odpadowy korzystnie poddaje się uprzednio obróbce przez rozkład katalityczny wobec silnych zasad lub podfosforynów metali alkalicznych, przy czym na 100 części wagowych odpadowego produktu ubocznego stosuje się od 100 do 200 części wagowych formaliny.

Przeciętny skład odpadowego produktu ubocznego z produkcji dianu metodą jonitową jest następujący:

Składnik	Zawartość składnika % wagowych	
	przed rozkładem katalitycznym	po rozkładzie katalitycznym
fenol	0,1—10	0,01—5
p,p-dian	1—40	0,1—25
o,p-dian	0,1—10	0,1—5
kodimer	5—20	5—20
suma składników wyżej wrzających od p,p-dianu	10—30	10—30
suma składników niżej wrzających od p,p-dianu	1—10	1—10
części smoliste	10—40	30—70

Stwierdzono ponadto, że do przygotowywania alkalicznego roztworu wodnego odpadowego produktu ubocznego z produkcji dianu metodą jonitową można zamiast wody korzystnie stosować odpadową zafenolowaną wodę ściekową.

Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku można zagospodarować odpadowy produkt uboczny z produkcji dianu metodą jonitową, który obecnie jest spalany jako bezużyteczny, zaoszczędzając jednocześnie znaczne ilości cennego surowca — czystego fenolu, na którym oparte są głównie produkowane obecnie termoutwardzalne żywice klejowe. Ponadto zastosowanie w sposobie według wynalazku odpadowej zafenolowanej wody ściekowej umożliwia znaczne poprawienie stanu gospodarki wodno-ściekowej eliminując zanieczyszczenie ścieków fenolem — wyjątkowo groźną dla ochrony środowiska.

Otrzymane sposobem według wynalazku żywice termoutwardzalne charakteryzują się małą lepkością i bardzo dobrą stabilnością podczas przechowywania, co w znacznym stopniu ułatwia ich magazynowanie i transport. Dzięki tym cechom oraz dobrej rozcieńczalności wodą i małej zawartości wolnego fenolu żywice te nadają się zwłaszcza do zaklejania płyt pilśniowych lub płyt z tworzyw drzewnych. Roztwory tych żywic w rozpuszczalnikach organicznych można stosować jako kleje do drewna i materiałów drewnopochodnych utwardzane na gorąco lub na zimno przy zastosowaniu odpowiednich znanych katalizatorów.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej poj. 2000 ml zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną umieszczono 600 g 15% roztworu NaOH, ogrzano do temperatury 70°C i wiano do niego stale mieszając 360 g odpadowego produktu ubocznego z produkcji dianu metodą jonitową zawierającego 8,2% wagowych fenolu, 35,6% wagowych p,p-dianu i 7,9% wagowych o,p-dianu ogrzewanego do temperatury 180°C.

258 g otrzymanego w ten sposób alkalicznego roztworu odpadowego produktu ubocznego umieszczono w kolbie trójszyjnej poj. 1000 ml zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną i dodano 175 g formaliny. Całość podgrzano do wrzenia (90—95°C) i utrzymywano w tej temperaturze do uzyskania odpowiedniej lepkości (ok. 15 minut). Następnie do kolby wiano 4 g formaliny i 8 g wody i rozpoczęto chłodzenie.

Gotowy produkt — żywica dianowo-formaldehadowa — miał postać kleju o wiśniowo-brązowym zabarwieniu i następujących własnościach:

Lepkość, m·Pa·s	125
Sucha pozostałość, %	38,7
Zawartość wolnego fenolu, %	<0,05
Stabilność podczas przechowywania w temperaturze pokojowej	>4 miesiące

Przykład II. 258 g otrzymanego tak, jak w przykładzie I alkalicznego roztworu odpadowego produktu ubocznego z produkcji dianu metodą jonitową poddanego uprzednio obróbce przez rozkład katalityczny wobec wodorotlenku sodu i zawierającego 0,1% wagowych fenolu, 0,15% wagowych p,p-dianu, 0,2% wagowych o,p-dianu

umieszczono w kolbie trójszyjnej wyposażonej tak, jak w przykładzie I i po podgrzaniu do 40°C wiano 100 g formaliny. Następnie prowadzono proces kondensacji tak, jak w przykładzie I. Własności otrzymanej żywicy były następujące:

Lepkość, m·Pa·s	670
Sucha pozostałość, %	39,4
Zawartość wolnego fenolu, %	<0,05
Stabilność podczas przechowywania w temperaturze pokojowej	>4 miesiące

Przykład III. W kolbie trójszyjnej wyposażonej tak, jak w przykładzie I umieszczono: 490 g odpadowej zafenolowanej wody ściekowej i dodano stale mieszając 210 g 40% roztworu NaOH. Do otrzymanego roztworu ogrzanego do temperatury 85—90°C wsypywano powoli stale mieszając 360 g odpadowego produktu ubocznego z produkcji dianu metodą jonitową poddanego uprzednio obróbce przez rozkład katalityczny wobec podfosforynu sodu i zawierającego 0,75% wagowych fenolu, 1,5% wagowych p,p-dianu i 0,6% wagowych o,p-dianu.

258 g tak przygotowanego alkalicznego roztworu odpadowego produktu ubocznego umieszczono w kolbie wyposażonej tak, jak w przykładzie I i po ogrzaniu całości do 40°C wiano stale mieszając 150 g formaliny.

Następnie prowadzono proces kondensacji tak jak w przykładzie I otrzymując żywicę o następujących własnościach:

Lepkość, m·Pa·s	250
Sucha pozostałość, %	39,0
Zawartość wolnego fenolu, %	<0,05
Stabilność podczas przechowywania w temperaturze pokojowej	>4 miesiące

Przykład IV. W reaktorze poj. 2000 l wyposażonym w płaszcz grzejno-chłodzący, mieszadło, chłodnicę zwrotną i regulację temperatury umieszczono 916 kg odpadowej zafenolowanej wody ściekowej i dodano stale mieszając 396 kg 40% roztworu NaOH. Do otrzymanego roztworu ogrzanego do temperatury 70°C wiano powoli stale mieszając 752 kg stopionego odpadowego produktu ubocznego z produkcji dianu metodą jonitową poddanego uprzednio obróbce przez rozkład katalityczny wobec podfosforynu sodu i zawierającego 0,01% wagowych fenolu, 19,7% wagowych p,p-dianu i 2,7% wagowych o,p-dianu.

645 kg tak przygotowanego alkalicznego roztworu odpadowego produktu ubocznego umieszczono w reaktorze poj. 2000 l wyposażonym w płaszcz grzejno-chłodzący, mieszadło, chłodnicę zwrotną i regulację temperatury i wiano powoli 30 kg 40% roztworu NaOH i 310 kg formaliny. Po osiągnięciu w reaktorze temperatury 80°C dokonano pierwszego pomiaru lepkości określonej czasem wypływu 4 ml żywicy z pipety szklanej poj. 5 ml i średnicy otworu wypływowego 3 mm. Ogrzewanie zawartości reaktora kontynuowano aż do wrzenia i utrzymywano temperaturę wrzenia aż do osiągnięcia lepkości odpowiadającej 6 sekundom wypływu żywicy z kapilary. Wówczas proces kondensacji przerwano wlewając do reaktora 10 l formaliny i 16 l wody i rozpoczęto chłodzenie.

5

Po osiągnięciu temperatury 40°C reaktora wla-
no 10 l 25% wody amoniakalnej.

Własności otrzymanej żywicy dianowo-formal-
dehydowej były następujące:

Lepkość, m·Pa·s	190
Sucha pozostałość, %	39,1
Zawartość wolnego fenolu, %	<0,05
Stabilność podczas przechowywania	

w temperaturze pokojowej >4 miesiące

Żywicę tę rozcieńczono wodą w stosunku 1:10
i zastosowano do zaklejania płyt pilśniowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania termoutwardzalnych ży-
wic dianowo-formaldehydowych przez kondensację
z formaliną produktów odpadowych powstających

6

przy produkcji dianu, **znamienny tym**, że konden-
sacji z formaliną poddaje się użyty w postaci
wodnego roztworu alkalicznego odpadowy produkt
uboczny z produkcji dianu metodą jonitową za-
wierający od 0,01 do 10% wagowych fenolu, od
0,1 do 40% wagowych p,p-dianu i od 0,1 do 10%
wagowych o,p-dianu korzystnie poddany uprzed-
nio obróbce przez rozkład katalityczny wobec sil-
nych zasad lub podfosforynów metali alkalicz-
nych, przy czym na 100 części wagowych odpa-
dowego produktu ubocznego stosuje się od 100
do 200 części wagowych formaliny.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
do przygotowania wodnego roztworu alkalicznego
odpadowego produktu ubocznego stosuje się za-
miast wody odpadową zafenolowaną wodę ście-
kową.