



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205 953

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 04 79
(21) PV 2321-79

(51) Int. Cl.¹ C 08 G 8/10
C 08 G 12/12
C 08 G 12/32

(40) Zveřejněno 29 08 80
(45) Vydáno 01 10 83

(75)
Autor vynálezu

ADAMOVSKEÝ ZDENĚK ing. a PAVLÍK KAREL ing., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy reaktoplastické fenolaminoformaldehydové
pryskyřice

1

Vynález se týká způsobu přípravy reaktoplastické fenolaminoformaldehydové pryskyřice vícestupňovou kondensací fenolů a aminosloučenin s formaldehydem. Tyto pryskyřice jsou vhodné k impregnaci papírů používaných při výrobě laminovaných aglomerovaných desek nebo obecně laminátů.

Jako pojiva papírů ze sulfátové nebo sulfitové celulosy se pro vnitřní spojovací vrstvy, podkladové, zábranové nebo vyrovnávací vrstvy používají nejčastěji nemodifikované fenolformaldehydové resoly.

Jéjich typickou nevýhodou je vysoký obsah nezreagovaného fenolu obvykle v rozmezí 3 až 10 % při běžně používaném kondenzačním poměru fenol : formaldehyd 1 : 1 až 2. Z důvodů dobré impregnační schopnosti se používají nejčastěji nízkomolekulární resoly, se kterými souvisí podle zvoleného molárního poměru vyšší obsah jedné nebo obou reagujících látek. Výšmolekulární resoly ztrácí často rozpustnost ve vodě a je nutno používat větší množství rozpouštědel jako metanol, etanol, aceton, což zhoršuje ekologické podmínky při zpracování. Kromě toho je nutno při snaze o dosažení stejné viskosity zvýšit výrazným způsobem množství vody jako rozpouštědla, čímž se sníží rychlost odpařování při impregnaci těmito roztoky.

Je známa příprava fenolmočovinoformaldehydové pryskyřice, kde se docílí výrazně snížený obsah pouze formaldehydu, kdežto volného fenolu obsahují tyto pryskyřice více než

205 853

2 % a kromě toho vzhledem k převažujícímu obsahu močoviny proti fenolu nejsou vhodné pro impregnaci papírů pro zvýšenou navlhavost. Nevýhodou dalšího způsobu přípravy fenolformaldehydových resolů s nízkým obsahem volného fenolu i formaldehydu je nutnost použití mnohastupňové časově náročné kondensace obou složek. Dosažený obsah volného fenolu činí 2 % při viskozitě nevhodné pro impregnaci a kromě toho v důsledku vysokého podílu alkalického katalyzátoru vzniká červenohnědé zabarvení, jehož intenzita se dále zvyšuje při dalším tepelném zpracování.

Příprava fenolformaldehydových resolů s vyšším obsahem zásaditého katalyzátoru jako je NH_3 , nebo jeho vodné roztoky, je sice vhodná pro elektrotechnické účely, ale pryskyřice vykazují velmi špatnou mísitelnost s vodou, tedy nutnost použití organických rozpouštědel a současně velmi nízkou reaktivitu při vysokém obsahu volného fenolu.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy fenolaminoformaldehydové pryskyřice podle tohoto vynálezu, jehož princip spočívá v tom, že v prvním stupni kondensuje fenol s formaldehydem v molárním poměru 1 : 2, 0 až 3,3, přičemž fenolickou složku tvoří fenol, kresol nebo jejich směs, ve druhém stupni se na reakční směs násobí 0,2 až 1 molem močoviny, melaminu nebo jejich směsí, načež se příprava ukončí působením 0,05 až 0,5 molu amoniaku ve formě jeho vodného roztoku nebo alkanolaminu.

Tímto způsobem se připraví při optimálním nastavení molárních poměrů například fenolu, močoviny, formaldehydu, alkalického katalyzátoru a amoniaku pryskyřice s vysokou reaktivitou i při teplotách pod 150°C , nízkým obsahem nezreagovaných a při vytvrzování odštěpovaných složek a velmi dobře mísitelné s vodou. Tyto pryskyřice mají vysokou rychlost sušení i při nízké sušině roztoku a jsou dobře zpracovatelné za nízkých lisovacích tlaků. První stupeň kondensace probíhá při teplotě 60 až 100°C s výhodou při 70°C mezi fenolem a formaldehydem s molárním poměrem 1 : 2,2 až 3,3 za přítomnosti 2 až 10 hmotnostních % alkalického katalyzátoru jako například hydroxidu alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin za vzniku převážně jednojaderných derivátů fenolu. Reakce pokračuje za zvýšené teploty v rozmezí 80 až 100°C za částečného vzniku vícejaderných sloučenin a snižování obsahu volného fenolu. Při vyšší teplotě, tedy v rozmezí 80 až 100°C , je možno pracovat od začátku při zkrácené době, což má za následek částečné zvýšení viskosity roztoku, snížení mísitelnosti s vodou a zvýšení podílu vícejaderných sloučenin. V dalším stupni se provede kondensace nezreagovaného formaldehydu i fenolformaldehydových oligomerů s močovinou v alkalickém prostředí při pH 7,5 až 10 a teplotě 50 až 90°C , čímž se zvýší obsah sušiny, avšak poklesne viskozita. Závěrem se přidá při teplotě 20 až 90°C amoniak nebo jeho vodný roztok nebo amin obsahující nejméně 1 vodík na dusík. Dojde k postupné reakci nejen s volným formaldehydem za vzniku hexametylentetraminu nebo dalších aminosloučenin, ale i s koncovými skupinami pryskyřice například metylolů za vzniku dusíkatých, například dimetylen- a trimetylenaminových místků podílejících se na chemické struktuře vzniklé pryskyřice.

Synergický účinek všech látek ve vhodných molárních poměrech je vyšší než lze dosáhnout přípravou dílčích pryskyřic s jednotlivými látkami. Pokud se použije k modifikaci fenolformaldehydové pryskyřice po prvním stupni například již pouze močovina, nutno aplikovat

zvýšené množství k dosažení stejného obsahu volného fenolu a formaldehydu, což způsobí zhoršení navlhavosti, nasákavosti a snížení reaktivity pryskyřice. Naopak dokončení reakce fenolformaldehydového kondensátu pouze se samotným amoniakem nebo aminy znamená nutnost použití zvýšeného množství a dodatečné ředění vodou nebo rozpouštědly pro dosažení stejné viskozity jakou je možno docílit podle vynálezu.

Amoniak je možno použít i ve formě jeho solí s anorganickými nebo organickými kyselinami nebo i ve směsi. Rovněž je možno použít k úpravě pH dalšího množství kyseliny anorganických nebo organických, na úkor částečného snížení reaktivity lze docílit velmi světlé barvy vzniklé pryskyřice, což je výhodné pro některé aplikace.

Pryskyřici je možno upravit dodatečným přidáním vody nebo rozpouštědel jako například alkoholů, zvláště alifatických, ale i přidavkem dalších pomocných látek jako jsou povrchově aktivní látky, stabilizátory nebo katalyzátory. V případě potřeby aplikace pryskyřice s vyšším obsahem sušiny lze provést vakuovou destilaci, při které vznikají odpadní fenolové vody s polovičním až pětinným obsahem volného fenolu a současně i nízkým obsahem volného formaldehydu.

Vysoká reaktivita připravené pryskyřice dovoluje zkrácení doby při lisování nebo použití nižších teplot. Velmi nízký obsah volných, nezraagovaných látek a charakter tohoto vícesložkového fenolaminoformaldehydového resolu umožňuje zvýšení výtěžku sušiny pryskyřice a snížení ztrát při odpařování roztoků. Velmi příznivě se ovlivňuje množství a škodlivost exhalovaných látek, stejně tak jako zanášení zařízení při sušení.

Pro objasnění podstaty vynálezu jsou uvedeny příklady provedení, jimiž se rozsah vynálezu neomezuje. Uvedené díly a procenta představují jednotky hmotnostní.

Příklad 1

Směs 100 dílů fenolu, 230 dílů formaldehydu 36,5%ního a 5 dílů NaOH v 6 dílech H_2O se zahřívá na teplotu $90^\circ C$, při které se udržuje po dobu 45 minut, ochladí se na $70^\circ C$, přidá se 30 dílů močoviny a kondensuje se při $70^\circ C$ dalších 30 minut. Po této době se dodá 10 dílů 25%ního vodného amoniaku a reakční směs se současně chladí až na $30^\circ C$. Získá se 381 dílů roztoku pryskyřice s obsahem sušiny 41 %, obsahem volného fenolu 0,6 % a reaktivitou 36 s měřenou jako B - čas při $150^\circ C$.

Příklad 2

Směs 100 dílů fenolu, 230 dílů formaldehydu 36,5%ního a 5 dílů NaOH v 6 dílech H_2O se zahřívá na teplotu $70^\circ C$ po dobu 50 minut. Po této době se zvýší teplota na $90^\circ C$ a dále se kondensuje až do dosažení prvního zákalu s vodou při ředění 1 : 15. Přidá se 30 dílů močoviny za současného chlazení. Po dosažení teploty $45^\circ C$ se přidá 39 dílů vodného roztoku 25%ního amoniaku a dále se chladí až na $30^\circ C$. Získá se 410 dílů roztoku pryskyřice s obsahem sušiny 38 %, obsahem volného fenolu 1 %, obsahem volného formaldehydu 0,5 %, reaktivitou 40 s měřenou jako B - čas při $150^\circ C$ a reaktivitou při $100^\circ C$ 35 minut (stanoveno na vodní lázni ve zkumavce jako přechod do gelu) s výtokovým časem 12 s měřeno na pohárku Ford s otvorem 4 mm.

205 853

Příklad 3

Směs 122 dílů fenolu, 230 dílů formaldehydu 36,5%ního a 14 dílů 45%ního vodného roztoku NaOH se udržuje při teplotě 80 °C po dobu 50 minut, pak se přidá 36 dílů močoviny a kondensuje se při teplotě 70 °C dalších 30 minut. Po této době se přidá 6 dílů 25%ního vodného amoniaku a reakční směs se současně chladí až na 30 °C. Získá se roztok pryskyřice s obsahem sušiny 48 %, obsahem volného fenolu 1,85 % a reaktivitou 70 s, měřenou jako B-čas při 150 °C a výtokovým časem 13,3 s, měřeno na pohárku Ford s otvorem 4 mm.

Příklad 4

Složení stejné jako v příkladu 3 s tím rozdílem, že místo fenolu byla použita směs fenolu a kresolu (s obsahem 40 % metaizoméru) v poměru 1 : 1. Získaný roztok pryskyřice měl sušinu 47,5 %, obsah volného fenolu 2,7 % a reaktivitu 75 s, měřenou jako B-čas při 150 °C.

Příklad 5

Složení stejné jako v příkladu 3 s tím rozdílem, že místo močoviny bylo použito stejného množství melaminu a místo vodného amoniaku bylo přidáno 5 dílů 100%ního monoetanolaminu. K hotovému roztoku bylo přidáno 5 % etanolu a 0,05 % neionogenní povrchově aktivní látky. Získaný roztok pryskyřice měl sušinu 48,2 %, obsah volného fenolu 1,91 %, reaktivitu 68 s, měřenou jako B-čas při 150 °C a výtokový čas 12,5 s, měřeno na pohárku Ford s otvorem 4 mm.

Příklad 6

Pryskyřice vyrobená podle příkladu 3 byla upravena přidavkem H_3PO_4 na hodnotu pH 6,5 a zahuštěna evakuací na obsah sušiny 55 %. Byl získán světlý roztok pryskyřice s 1,8 % volného fenolu a reaktivitou 90 s, měřenou jako B-čas při 150 °C.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy reaktoplastické fenolaminoformaldehydové pryskyřice několikastupňovou kondensací fenolů, aminosloučenin a formaldehydu, kde kondenzace je katalyzována alkalickým katalyzátorem, vyznačující se tím, že v prvním stupni se kondensuje fenol s formaldehydem v molárním poměru 1 : 2,0 až 3,3, přičemž fenolickou složku tvoří fenol, kresol nebo jejich směs, ve druhém stupni se na reakční směs působí 0,2 až 1 molem močoviny, melaminu nebo jejich směsí, načež se příprava ukončí působením 0,05 až 0,5 molu amoniaku ve formě jeho vodného roztoku nebo alkanolaminu.