

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

53229

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

Zgłoszono: 26. VIII. 1963 (P 102 447)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 20. VI. 1967

Kl. 39 <sup>65, 5/18</sup>

MKP C 08 g <sup>5/18</sup>

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Friedrich Wolf, Klaus Häupke

Właściciel patentu: VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka Republika Demokratyczna)

## Sposób wytwarzania żywic kationitowych zawierających grupy karboksylowe

1

Znane jest wytwarzanie słabo kwaśnych żywic kationitowych przez przekształcenie jednego z fenoli, na przykład fenolu, krezolu, lub rezorcyny względnie innych, w wodnym alkalicznym roztworze z jednym z aldehydów lub z jego roztworem, na przykład z formaliną, w wielkocząsteczkowy żel, który utwardza się działaniem ciepła, a następnie działaniem kwasu chlorowcotłuszczowego w alkalicznych warunkach wprowadza się do żelu grupy karboksylowe. Sposób ten wymaga co najmniej czterech operacji, a mianowicie: sporządzenia roztworu fenolowego, polikondensacji z aldehydem, utwardzania żelu i wprowadzanie grup karboksylowych. Z tego względu korzystniejsze pod względem technicznym są znane już również sposoby, według których grupy karboksylowe wprowadza się do monomerów przed kondensacją, a więc do fenolu lub do rozpuszczalnej jeszcze mieszaniny kondensacyjnej fenolu i aldehydu, ponieważ wymagają one tylko trzech operacji, mianowicie przygotowania roztworu fenolu, alkalii i kwasu chlorowcotłuszczowego, polikondensacji z aldehydem, oraz utwardzania żelu.

Najważniejszym procesem jest polikondensacja, podczas której pod wpływem sieciującego działania aldehydu na roztwór związku fenolowego powstaje, żel, który można utwardzić do substancji nierozpuszczalnej i nietopliwej. Przeprowadzenie reakcji polikondensacji w skali technicznej jest jednak trudne, ponieważ nagłe spiętrzenie ciepła

2

reakcji przy jej zbyt szybkim przebiegu wywołuje wzrost temperatury, powodujący oderwanie grup karboksylowych i tworzenie się niepożądanych pęcherzyków w żelu. Z tego względu w przypadku znanych wymiennaczy jonowych zawierających grupy karboksylowe polikondensację prowadzi się tak, że dopiero pod wpływem długotrwałego działania podwyższonej temperatury (30 min do kilku godzin) tworzy się żel, jak to opisano w brytyjskim opisie patentowym 805 322 i niemieckim opisie patentowym 14 529. Proces ten wiąże się jednak z szeregiem technicznych niedogodności. Naczynie, w którym przeprowadza się polikondensację, musi mieć określony kształt, w celu należytego wykorzystania energii użytej do ogrzewania. Nie może to być na przykład zbyt płaski pojemnik, chociaż zastosowanie naczynia o takim kształcie byłoby korzystne z uwagi na łatwiejsze opróżnianie naczynia z gotowego żelu. Poza tym naczynie musi mieć spirale grzewcze lub inne wymienniki ciepła, które również utrudniają opróżnienie naczynia. Inną wadą jest zużycie energii oraz to, że naczynie do kondensacji jest zajęte przez stosunkowo długie okresy czasu, co powoduje pogorszenie wydajności na jednostkę czasu i przestrzeni. Niezależnie od tego istnieje niebezpieczeństwo, że w wyniku długotrwałego działania podwyższonej temperatury w środowisku alkalicznym, zastosowany do sieciowania aldehyd ulegnie reakcji Cannizarro,

co niekorzystnie wpływa na jego działanie sieciujące.

W brytyjskim opisie patentowym 598 130 podano przykład, z którego wynikają korzyści stosowania taniny jako związku fenolowego. Stosowanie tego sposobu w przypadku innych fenoli, na przykład rezorcyny nie jest jednak możliwe, ponieważ w opisanych warunkach przebieg reakcji byłby tak szybki, że nie można zapewnić właściwego rozprówdzenia formaliny, a ciepło reakcji byłoby nie do opanowania.

Obniżenie temperatury w czasie dodawania formaliny również nie przyniosłoby żądanych wyników. Nie znaleziono bowiem takiego zakresu temperatur, w którym alkaliczny roztwór produktu reakcyjnego rezorcyny i kwasu jednochlorooctowego z formaliną daje się polikondensować do żelu z uniknięciem niepożądanego gwałtownego przebiegu reakcji niektórych partii produktu, w czasie której w wyniku oderwania się grup karboksylowych powstają niejednorodności produktu, pęcherzyki, oraz niepożądane produkty uboczne. Starając się uniknąć tych niedogodności otrzymywano w wyniku reakcji polikondensacji zaledwie jeszcze płynny produkt, który dopiero po ogrzaniu można było po upływie pewnego czasu przeprowadzić w żel.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania słabo kwaśnych żywic kationitowych przez polikondensację produktu reakcyjnego rezorcyny i kwasu jednochlorooctowego w ośrodku alkalicznym z formaldehydem, przy równoczesnym zapewnieniu takiego przebiegu reakcji tworzenia się żelu, który eliminuje opisane wady. Cel ten osiągnięto w następujący sposób.

Rezorcynę poddaje się w znany sposób reakcji z kwasem jednochlorooctowym. Powstała mieszaninę reakcyjną, która zawiera 1—10% molowych nie zeteryfikowanych fenolowych grup wodorotlenowych, pozostałych w wyniku niecałkowitego przereagowania, lub w wyniku dodatku rezorcyny do mieszaniny, ogrzewa się do temperatury 60°C, a jej wartość pH nastawia na 9—10, po czym dodaje się wodny roztwór formaldehydu o temperaturze pokojowej. Tworzący się żel wyłamuje się w znany sposób, rozdrabnia wstępnie i utwardza przez ogrzewanie.

Według wynalazku należy dokonać następujących czynności. Wartość pH roztworu zawierającego zdolną do kondensacji substancję należy nastawić na 9—10. Wartość ta po dodaniu roztworu aldehydu nie ulegnie znaczniejszej zmianie. W przypadku gdyby roztwór aldehydu zawierał jeszcze inne składniki wpływające na zmianę wartości pH, wartość pH roztworu aldehydu nastawia się ewentualnie na 7.

Należy przestrzegać stopnia przereagowania związku fenolowego z kwasem chlorooctowym, ponieważ w wyniku całkowitej reakcji mieszaniny rezorcyny i kwasu jednochlorooctowego otrzymuje się związek trudniejszy do polikondensacji niż czysta rezorcyna. Korzystne jest nie dopuścić do całkowitego przereagowania, tak żeby w partii pozostała reszta wolnej rezorcyny. Osiąga się to przez ograniczenie czasu reakcji od 20—60 minut w temperaturze 60—90°C przy czym wartość pH 9—10

utrzymuje się podczas reakcji przez bieżące dodawanie partiami alkali. Istnieje również możliwość zastosowania rezorcyny w ilości nieznacznie przekraczającej ilość wynikającą z stosunków stechiometrycznych, przy czym nadwyżkę tę dodaje się korzystnie dopiero bezpośrednio przed dodaniem aldehydu stosowanego do polikondensacji.

Zastosowanie sposobu według wynalazku pozwala osiągnąć spiętrzenie ciepła reakcji w czasie polikondensacji, które przy stopniowym wzroście temperatury powoduje w ciągu 2—15 minut utworzenie się żelu w opisanych korzystnych warunkach technicznych. Szczególne znaczenie ma przy tym utrzymanie wartości pH roztworu przygotowanego do polikondensacji. Osiąga się przez dodanie do roztworu partiami alkalicznie reagujących substancji, korzystnie alkali żrących. Kwas jednochlorooctowy można oczywiście stosować również w postaci zubożonej. Proces ten przeprowadza się według wynalazku w ten sposób, że alkalia w ilości odpowiadającej 40—90% ogólnej ilości alkali potrzebnych w odniesieniu do stosunków stechiometrycznych, daje się przed wprowadzeniem kwasu jednochlorooctowego do roztworu rezorcyny i do chwili wprowadzenia aldehydu bieżąco sprawdza się wartość pH partii, którą utrzymuje się na poziomie 9—10 przez stopniowe dodawanie pozostałej ilości alkali.

Sposób według wynalazku pozwala na osiągnięcie następującej korzyści.

Można stosować do kondensacji naczynia o korzystnym kształcie, na przykład płaskie naczynie bez grzejników, które pozwalają na łatwe wyłamanie żelu. Również zużycie energii, jak i stopień wykorzystania urządzeń kształtuje się korzystniej. Poza tym szybki przebieg kondensacji zapewnia stale równą jakość żywicy, ponieważ nie zachodzą niepożądane reakcje uboczne, jak na przykład straty aldehydu spowodowane reakcją Cannizzaro.

Sposób według wynalazku objaśniono bliżej na podstawie przykładu.

Przykład. 36 części rezorcyny rozpuszcza się w 126 częściach wody i zadaje w temperaturze 50°C 32 częściami 50-cio procentowego ługu sodowego. Następnie temperaturę podnosi się do 80°C i w tym czasie dodaje 31,5 części kwasu jednochlorooctowego. Bezpośrednio po tym dodaje się dalsze 15 części 50-cio procentowego ługu sodowego i całość miesza w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 80°C. Podczas mieszania bada się na bieżąco wartość pH roztworu i w przypadku spadku tej wartości poniżej 9, dodaje małe porcje ługu sodowego, utrzymując wartość pH 9—10. W tym celu zużyto 7 części 50-cio procentowego NaOH. Po 1/2 godzinie ogrzewania w temperaturze 80°C ogrzewanie wyłącza się i całość ochładza do temperatury 60°C. W czasie chłodzenia ponownie bada się wartość pH i dodatkiem 5 części 50-cio procentowego NaOH nastawia na wartość 9—10. Po osiągnięciu temperatury 60°C, dodaje się 49,5 części 30-to procentowej formaliny o temperaturze 20°C i wartość pH wyższej niż 5, po czym ciągle mieszając oczekuje się na utworzenie się żelu, co następuje po upływie około 5 minut. Przezroczysty, czerwono-brązowy, miękki żel łamie się po czę-

5

ściowym ochłodzeniu na grube bryły i poddaje końcowemu procesowi kondensacji w ciągu dwóch dni w temperaturze 90—110°C. Wymieniacz jonowy miele się później do żądanej grubości ziarna.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywic kationitowych, zawierających grupy karboksylowe, przez reakcję fenoli z kwasami chlorowcotłuszczowymi i polikondensację produktów reakcji z aldehydami, **znamienny**

6

tym, że otrzymany w wyniku reakcji rezorcyny z kwasem jednochlorooctowym produkt, zawierający jeszcze 1—10% molowych nie zeteryfikowanych fenolowych grup wodorotlenowych, otrzymywanych w wyniku niecałkowitego przereagowania lub wskutek późniejszego dodania rezorcyny, zadaje się przy wartości pH 9—10 w temperaturze 60°C wodnym roztworem formaldehydu o temperaturze pokojowej i tym samym poddaje reakcji polikondensacji, a otrzymany żel rozdrabnia wstępnie i utwardza działaniem ciepła.