



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.12.78 (P. 212 144)

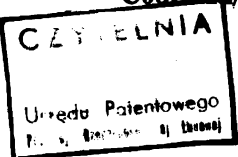
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.80

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1983

Int. Cl.³

C08G 14/04



Twórcy wynalazku: Zofia Pokorska, Hanna Adamowicz, Mieczysław Walkowicz, Leon Studencki, Edward Oleksy, Edward Jasiński, Stanisław Wolski, Aleksander Szczepański, Krystyna Wypych

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-chownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

**Sposób wytwarzania żywic fenolowo-toluenowo-formaldehdy-
wych, krezolowo-formaldehdydowych i fenolowo-krezolowo-tolue-
nowo-formaldehdydowych**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarza-
nia termoutwardzalnych żywic fenolowo-tolueno-
wo-formaldehdydowych, fenolowo-krezolowo-tolue-
nowo-formaldehdydowych i krezolowo-toluenowo-
formaldehdydowych przez kondensację fenolu lub
krezolu, lub ich mieszaniny z formaldehydem i
żywicą toluenowo-formaldehydową.

Znane dotychczas metody wytwarzania żywic
fenolowo-węglowodorowo-formaldehdydowych, w
tym żywic fenolowo-toluenowo-formaldehdydowych
i fenolowo-ksylenowo-formaldehdydowych polegają
na reakcji kondensacji w środowisku kwaśnym
żywic węglowodorowo-formaldehdydowych o za-
wartości tlenu powyżej 8% wagowych z fenolem
lub w środowisku zasadowym żywic węglowodo-
rowo-formaldehdydowych o zawartości tlenu po-
niżej 8% wagowych z fenolem i formaldehydem.
(Encyklopedia of Polymer Science, vol 7, wyd.
1967 str. 539—555 i vol 8 wyd. 1968 str. 136 opis
patentowy USA nr 3.303.167 i 3.372.147 opis paten-
towy PRL 100159).

Warunki reakcji kondensacji umożliwiają uzys-
kiwanie żywicy typu nowolaku lub typu miesza-
nego nowolakowo-rezolowego, które w produkcji
tworzyw warstwowych stosuje się z utwardzacza-
mi lub katalizatorami sieciującymi żywice.

Znana jest zależność między reaktywnością ży-
wic węglowodorowo-formaldehdydowych i zawar-
tością tlenu w żywicy, jednakże do tej pory nie
opracowano sposobu wytwarzania na ich bazie

2

żywic termoutwardzalnych rozpuszczalnych w al-
koholach o niskim czasie utwardzania i niskiej
lepkości roztworów alkoholowych o zawartości
suchej masy powyżej 60% wagowych.

Wadą dotychczasowych sposobów była koniecz-
ność uzyskiwania żywic węglowodorowo-formalde-
hdydowych o dużej zawartości tlenu około 8—16%
wagowych, co wiązało się z wysokimi kosztami,
gdyż żywice takie otrzymuje się na ogół z po-
lioksymetyleny lub paraformaldehydu.

Istota wynalazku polega na tym, że termo-
utwardzalne żywice fenolowo-toluenowo-formalde-
hdydowe, krezolowo-toluenowo-formaldehdydowe,
i fenolowo-krezolowo-toluenowo-formaldehdydowe
wytwarza się przez dwustopniową kondensację
fenolu lub krezoli z formaldehydem i żywicą to-
luenowo-formaldehydową, przy czym w pierw-
szym stopniu kondensacji reakcję prowadzi się w
środowisku zasadowym, w temperaturze 70 do
100°C przy stosunku molowym fenolu lub krezoli
do formaldehydu do żywicy toluenowo-formalde-
hdydowej jak 1 mol:1—2 moli:0,01—1 mola w
ciągu 40 do 150 minut, natomiast w drugim sto-
pniu kondensacji reakcję prowadzi się jednocześ-
nie z odbiorem wody w temperaturze 50 do 95°C
pod próżnią 5,4 do 40 kPa w ciągu 120 do 300 mi-
nut.

W przypadku stosowania żywicy toluenowo-for-
maldehydowej o zawartości tlenu powyżej 16%

wagowych, pierwszy stopień kondensacji należy prowadzić przy równomolowym stosunku reagentów, a drugi stopień kondensacji prowadzić nie dłużej niż 200 minut.

Sposobem według wynalazku wytwarzać można żywice termoreaktywne z żywicy toluenowo-formaldehadowych o różnej zawartości tlenu i różnym ciężarze cząsteczkowym, stosując odpowiednie proporcje surowców.

W przypadku stosowania żywicy toluenowo-formaldehadowej o zawartości tlenu do 8% wagowych i o ciężarze cząsteczkowym nie większym niż 250 na 1 mol żywicy korzystnie jest stosować 1 do 100 moli fenolu, 1 do 150 moli krezolu i 1 do 200 moli formaldehydu a pierwszy stopień kondensacji prowadzić w ciągu 50 do 100 minut w temperaturze 85 do 100°C, natomiast drugi stopień kondensacji prowadzić razem z odbiorem wody w temperaturze 50 do 95°C przy ciśnieniu 54—66,5 kP w ciągu dwóch do czterech godzin.

Przy stosowaniu żywicy toluenowo-formaldehadowej o zawartości tlenu powyżej 8% wagowych i o ciężarze cząsteczkowym nie wyższym niż 250 należy na 1 mol żywicy toluenowo-formaldehadowej korzystnie stosować 2 do 10 moli fenolu lub ich mieszaniny w dowolnym stosunku i 1 do 20 moli formaldehydu, przy czasie pierwszego stopnia kondensacji nie dłuższym niż 75 minut w temperaturze od 75°C do 95°C, zaś drugi stopień kondensacji połączony z odpędem wody prowadzić w podobny sposób jak dla żywicy toluenowo-formaldehadowej o mniejszej zawartości tlenu. W obydwu przypadkach i przy stosowaniu żywicy toluenowo-formaldehadowej o niskiej i wyższej zawartości tlenu, jeżeli ciężar cząsteczkowy jest większy niż 250, stosować należy większy nadmiar moli fenolu lub krezoli i formaldehydu.

W sposobie według wynalazku jako katalizator stosuje się 15 do 25% roztwór wodny amoniaku lub 10 do 30% roztwór wodny wodorotlenku potasu lub sodu w ilości od 0,5 do 4% wagowych na wsad mieszaniny reakcyjnej. Formaldehyd jest stosowany w postaci roztworu wodnego 30 do 50%.

Wytworzone sposobem według wynalazku żywice są rozpuszczalne w alkoholach, charakteryzując się niskim czasem utwardzania wynoszącym w temperaturze 150°C 110 do 350 sekund, niską lepkością stężonych roztworów alkoholowych na przykład 62% roztwór butanolowy posiada w 20°C na kubku Forda nr 4 lepkość 40 sekund, 0,75% roztwór lepkość 150 sekund. Zawartość wolnych fenoli w żywicy wynosi od 8 do 16% wagowych a zawartość wody 0—7%.

Zaletą żywicy wytworzonej sposobem według wynalazku jest jej bardzo dobra stabilność, duża zawartość suchej masy w roztworach przy niskiej lepkości tych roztworów. Sposób zapewnia optymalne wykorzystanie reaktorów w których wytwarza się żywice.

Dodatkową zaletą żywicy według wynalazku jest możliwość stosowania metanolu jako rozpuszczalnika przy uzyskaniu dobrej penetracji żywicy w głąb nośników. Penetracja mierzona przez szybkość nasycenia papieru siarczanego o średnicy

krażka 4 cm wynosi od 10 do 100 sek. Wytworzone sposobem według wynalazku żywice nadają się szczególnie do wytwarzania płyt elektroizolacyjnych i konstrukcyjnych.

Przykład I. Do reaktora o pojemności całkowitej 5 m³ ze stali kwasoodpornej zaopatrzonego w mieszadło, w płaszcz grzewczy parowy, chłodnicę zwrotną i chłodnicę do odbioru wody, układ próżniowy złożony z odbieralnika i pomp próżniowych, oprzyrządowania niezbędnego do załadunku i wyładunku reaktora i do pomiaru temperatury i ciśnienia, wprowadza się 1100 kg fenolu zawierającego 10% wagowych wody, 1450 kg 37% formaliny, 50 kg żywicy toluenowo-formaldehadowej zawierającej około 4% wagowych tlenu i o ciężarze cząsteczkowym 210 i 78 kg 25% wody amoniakalnej. Całość ogrzewa się do temperatury 95°C i miesza w ciągu 60 minut, następnie przełącza się chłodnicę zwrotną na chłodnicę do odbioru wody i podłącza układ próżniowy. Odbiór wody i drugi stopień kondensacji prowadzi się w temperaturze 50 do 80°C przy próżni 135 kPa w ciągu 3,5 godzin, dodaje się 800 kg metanolu. Otrzymany roztwór alkoholowy żywicy fenolowo-toluenowo-formaldehadowej jest klarowny o barwie żółto-brązowej, lepkość roztworu żywicy wyznaczona w 20°C na kubku Forda nr 4 wynosiła 70 sek, czas utwardzania oznaczony na płytce grzanej 170 sek, zawartość suchej masy 67% wagowych.

Przykład II. Do reaktora opisanego w przykładzie I wprowadza się 1500 kg trójkrezoli zawierających ok. 37% m-krezolu, 1400 kg 37% formaliny, 50 kg żywicy toluenowo-formaldehadowej takiej jak w przykładzie I, 70 kg 25% wody amoniakalnej. Zawartość reaktora przy włączonym mieszaniną ogrzewa się do temperatury 95°C i w tej temperaturze miesza się zawartość w ciągu 75 minut przy podłączonej chłodnicy zwrotnej. Następnie przełącza się chłodnicę zwrotną na chłodnicę do odbioru wody, włącza układ próżniowy i pod ciśnieniem 105 kPa wygrzewa zawartość reaktora w temperaturze od 50 do 78°C w ciągu czterech godzin. Do żywicy pozbawionej wody wprowadza się 750 kg metanolu i miesza aż do otrzymania klarownego roztworu.

Metanolowy roztwór żywicy krezolowo-toluenowo-formaldehadowy ma barwę jasnowisniową, lepkość w 20°C na kubku Forda nr 4 90 sek, zawartość suchej masy 66% wagowych. Czas utwardzania żywicy wynosił 210 sekund.

Przykład III. Do reaktora opisanego w przykładzie I wprowadza się 1400 kg 37% formaliny, 570 kg fenolu zawierającego 10% wagowych wody, 1050 kg krezoli, 150 kg żywicy toluenowo-formaldehadowej o ciężarze cząsteczkowym 218 i zawartości tlenu na poziomie 6,5% wagowych i 78 kg 25% wody amoniakalnej. Całość miesza się i ogrzewa do temperatury 92°C.

W temperaturze 92°C prowadzi się proces kondensacji w ciągu 25 minut i następnie po podłączeniu chłodnicy do odbioru i układu próżniowego odbiera się wodę. Odparowywanie wody i drugi stopień kondensacji prowadzono w temperaturze od 60 do 75°C przy próżni 120 kPa w ciągu

trzech godzin i następnie wprowadzono 900 kg metanolu. Otrzymany metanолоwый roztwór żywicy jest barwy brązowej i lepkości w 20°C mierzonej na kubku Forda nr 4 50 sekund, czas utwardzania wynosi 195 sekund.

Przykład IV. Do reaktora opisanego w przykładzie I wprowadza się 1200 kg 36% formaliny, 1000 kg fenolu zawierającego 10% wagowych wody, 1000 kg żywicy toluenowo-formaldehdydowej o ciężarze cząsteczkowym 238 i zawartości tlenu na poziomie 9,5% wagowych oraz 80 kg 20% wody amoniakalnej. Zawartość reaktora ogrzewa się przy uruchomionym mieszadle do 85°C i w tej temperaturze miesza się w ciągu 40 minut.

Po pierwszym stopniu kondensacji z uruchomioną chłodnicą zwrotną, włącza się układ próżniowy i chłodnicę do odbioru wody. Drugi stopień kondensacji połączony z odbiorem wody prowadzi się w temperaturze 50 do 80°C, przy próżni 65 kPa, w ciągu dwóch godzin i następnie dodaje 800 kg metanolu. Otrzymany klarowny roztwór żywicy posiadał lepkość w 20°C (na kubku Forda nr 4) 55 sek. Zawartość suchej masy w roztworze żywicy około 76% wagowych a czas utwardzania 205 sek.

Przykład V. Do reaktora opisanego w przykładzie I wprowadza się 1000 kg 35% formaliny, 520 kg trójkrezoli, 1200 kg żywicy toluenowo-formaldehdydowej o zawartości tlenu 11,0% wagowych i ciężarze cząsteczkowym 240 oraz 10 kg 25% roztworu wodnego wodorotlenku sodu. Zawartość reaktora miesza się i ogrzewa do temperatury 95°C, w tej temperaturze miesza się w ciągu 50 minut. Następnie po podłączeniu chłodnicy do odbioru wody i układu próżniowego całość miesza się w ciągu trzech godzin w temperaturze od 50 do 90°C i przy próżni 200 kPa po czym do reaktora wprowadzono 1000 kg metanolu.

Otrzymany roztwór żywicy zawierał 63% wagowych suchej substancji i 90 sek lepkości w 20°C mierzonej na kubku Forda, oraz czas utwardzania 260 sek.

Przykład VI. Do kolby trójszyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w chłodnicę, mieszadło

i termometr wprowadza się 10 g 35% formaliny, 54 g trójkrezoli i 240 g żywicy toluenowo-formaldehdydowej zawierającej około 18,4% wagowych tlenu.

5 Zawartość kolby mieszano w ciągu 60 minut w temperaturze 95°C. Po pierwszym stopniu kondensacji wyłączono chłodnicę zwrotną a podłączono chłodnicę Liebiga z odbieralnikiem i układem próżniowym. W drugim stopniu zawartość 10 kolby mieszano a odbiór wody prowadzono w temperaturze 60 do 85°C w ciągu trzech godzin i przy próżni rzędu 115 kPa. Po upływie trzech godzin do kolby wprowadzono 220 g metanolu a 15 otrzymany roztwór żywicy zawierał około 65% wagowych suchej substancji, lepkość w 20°C (na kubku Forda nr 4) wynosiła około 85 sek. Czas utwardzania żywicy wynosił około 270 sek.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic fenolowo-toluenowo-formaldehdydowych, krezolowo-toluenowo-formaldehdydowych i fenolowo-krezolowo-toluenowo-formaldehdydowych przez kondensację fenolu lub 25 krezoli z formaldehydem i żywicą toluenowo-formaldehdydową, **znamienny tym**, że termoutwardzalne żywice otrzymuje się przez dwustopniową kondensację, przy czym w pierwszym stopniu kondensacji reakcję prowadzi się w środowisku zasadowym w temperaturze 70 do 100°C, przy stosunkowo molowym fenolu, lub krezoli do formaldehydu do żywicy toluenowo-formaldehdydowej jak 1 mol : 1—2 moli : 0,01—1 mola w ciągu 40 do 30 150 minut, natomiast w drugim stopniu kondensacji reakcję prowadzi się razem z odbiorem wody w temperaturze 50 do 95°C pod próżnią 5,4 do 40 kPa w ciągu 120 do 300 minut.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 40 pierwszy stopień kondensacji fenolu lub krezoli, lub ich mieszaniny z formaldehydem i żywicą toluenowo-formaldehdydową o zawartości tlenu powyżej 16% wagowych prowadzi się przy równomolowym stosunku reagentów a drugi stopień 45 kondensacji prowadzi się nie dłużej niż 200 minut.