

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

54173

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.VI.1965 (P 109 752)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.X.1967

Kl. 39 ^{65, 7/00} ~~9, 10~~

MKP C 08 g ^{7/00}

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Zofia Pokorska, mgr inż. Kazimierz Frączek, doc. dr Zygmunt Lisicki, mgr inż. Jerzy Polaczek

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania termoplastycznych żywic przez polikondensację węglowodorów aromatycznych z formaldehydem

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termoplastycznych żywic przez polikondensację węglowodorów aromatycznych z formaldehydem w postaci wodnego roztworu.

W dotychczas stosowanych sposobach wytwarzania żywic polikondensacyjnych z węglowodorów aromatycznych i formaldehydu jako surowce stosuje się zazwyczaj czyste składniki lub ich mieszaniny, charakteryzujące się stosunkowo niewielką zdolnością do kondensacji. Polikondensacja tych mieszanin z formaldehydem w środowisku wodnym przy użyciu kwasu siarkowego jako katalizatora wymaga stosowania wysokich stężeń kwasu siarkowego i wysokich temperatur, które obniżają reaktywność wytwarzanego produktu i powodują jednocześnie powstawanie dużych ilości żywic nietopliwych i nierozpuszczalnych o stosunkowo niskiej przydatności, co obniża wydajność wysokowartościowej żywicy termoplastycznej.

Równocześnie konieczne jest stosowanie formaliny o stężeniu co najmniej 30%, a szybkość reakcji przy tym jest tak mała, że dla uzyskania właściwego stopnia przereagowania, czas reakcji przekracza często 10 godzin, a pomimo tego w mieszaninie poreakcyjnej traci się duże ilości nieprzereagowanego formaldehydu. Stosowanie formaldehydu w postaci paraformaldehydu, polioksymetyleny lub gazowego formaldehydu i specjalnych katalizatorów takich jak kwas mrówkowy, kompleksy fluorku boru, ciekły fluorowodór lub kwasy chlorooctowe

2

poprawia wydajność i szybkość polikondensacji, jednakże równocześnie powoduje dodatkowe trudności przy usuwaniu zużytego katalizatora ze środowiska reakcji.

5 Stwierdzono, że można znacznie zwiększyć selektywność reakcji w kierunku wysokoreaktywnej termoplastycznej żywicy przez użycie nadmiaru formaldehydu i jednocześnie obniżenie stężenia kwasu siarkowego w mieszaninie reakcyjnej, zapewniając równocześnie bardzo wysoki stopień przereagowania formaldehydu przez poddanie mieszaniny poreakcyjnej zawierającej nieprzereagowany formaldehyd dodatkowej reakcji z dużym nadmiarem węglowodorów.

15 Stwierdzono, że obecność związków nienasyconych w ilości powyżej 0,5% wagowych lub niskocząsteczkowych polimerów w węglowodorach poddawanych polikondensacji z formaldehydem powoduje znaczny wzrost wydajności i zwiększenie szybkości w procesie polikondensacji oraz zmniejszenie ilości tworzących się ubocznie żywic nietopliwych i nierozpuszczalnych.

20 Sposób według wynalazku polega na dwustopniowej polikondensacji formaldehydu w postaci formaliny z mieszaniną węglowodorów aromatycznych zawierających związki nienasycone, zwłaszcza takie jak styren, inden, kumaron i ich metylowe homologi, oraz dwucyklopentadien a także ich mieszaniny oraz frakcje zawierające te związki zwłaszcza frakcję kumaronowo-indenową, frakcję styre-

nową i inne, lub niskocząsteczkowe polimery, zwłaszcza żywice kumaronowo-indenowe i żywice metylostyrenowe, przy użyciu kwasu siarkowego jako katalizatora polikondensacji.

W sposobie według wynalazku w pierwszym stopniu polikondensacji do reaktora zaopatrzonego w mieszkadło, płaszcz grzejny i chłodnicę rurową wprowadza się formaldehyd w postaci roztworu poreakcyjnego z poprzedniej szarży drugiego stopnia i wprowadza się przygotowaną uprzednio mieszaninę węglowodorów aromatycznych zawierającą powyżej 0,5% wagowych związku o charakterze nienasyconym lub niskocząsteczkowe polimery i ogrzewa do temperatury 65 — 120°C. Proces prowadzi się w czasie od 1 do 5 godzin. Po oddzieleniu warstwy wodnej nie zawierającej praktycznie formaldehydu warstwę wstępnie skondensowanych węglowodorów poddaje się w II stopniu polikondensacji reakcji z mieszaniną sporządzoną z 30 — 65%-owej formaliny i 96%-ego kwasu siarkowego w ten sposób, że do reaktora dozuje się najpierw formalinę, potem kwas siarkowy i po dokładnym wymieszaniu zawartości reaktora dozuję się wstępnie skondensowane węglowodory. Proces prowadzić można w sposób ciągły w reaktorach kaskadowych i wtedy mieszaninę formaliny i kwasu siarkowego używaną w drugim stopniu przygotowuje się w osobnym mieszalniku.

Po zakończeniu procesu roztwór żywicy rozcieńcza się nieprzereagowaną warstwą węglowodorów z odpędu żywicy lub toluenem, warstwę wodną zawraca się do polikondensacji wstępnej a warstwę węglowodorową po neutralizacji roztworem węglaanu sodu, albo mieszaniną stałego węglaanu sodu, wapna i ziemi krzemionkowej lub innymi znanymi metodami, poddaje się destylacji odpędowej z parą wodną lub pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność procesu w przeliczeniu na związki aromatyczne wynosi 60—120%. Otrzymane żywice są lepкими cieczami lub ciałami stałymi o temperaturach mięknięcia 40 — 150°C w zależności od rodzaju surowca i stosowanych warunków polikondensacji i mogą być stosowane do dalszego przetwórstwa. Składniki nieskondensowane można zawrócić do procesu lub stosować jako wysokojakościowe rozpuszczalniki.

Prowadzenie polikondensacji w sposób dwustopniowy według wynalazku pozwala na znaczne obniżenie ilości niepożądanych produktów ubocznych a jednocześnie pełne przereagowanie formaldehydu i rozwiązanie problemu ścieków.

Zastosowanie związków o charakterze nienasyconym w sposobie według wynalazku umożliwia znaczne skrócenie czasu polikondensacji oraz uniknięcie powstawania żywicy nierozpuszczalnych i nieopliwych a tym samym znaczne zwiększenie całkowitej wydajności procesu.

Przykład I. Do reaktora metalowego o pojemności 100 l zaopatrzonego w mieszkadło i płaszcz grzejny zawierającego 35 kg rozcieńczonego, kwaśnego 12%-wego (% wagowe) roztworu formaldehydu, stanowiącego warstwę wodną z poprzed-

niej szarży, wprowadza się 10 kg wydzielonej z pozostałości popirolitycznej aromatycznej frakcji wrzącej w zakresie 145 — 195°C zawierającej 5,3% wagowych związków nienasyconych w przeliczeniu na metylostyreny. Zawartość reaktora miesza się w temperaturze 90°C w ciągu 2 godzin, a następnie oddziela się warstwę wodną nie zawierającą już formaldehydu i wprowadza do reaktora mieszaninę 30 kg formaliny 30%-wej i 15 kg stężonego kwasu siarkowego. Zawartość reaktora miesza się w temperaturze 90°C w ciągu 2 godzin. Z warstwy górnej po przemyciu 5%-owym roztworem sodu i oddestylowaniu z parą wodną nieprzereagowanych składników frakcji aromatycznej uzyskuje się 11 kg jasno-żółtej żywicy o temperaturze mięknięcia 81°C.

Przykład II. 12 kg polimeryzatu frakcji kumaronowo — indenowej, zawierającego około 18% żywicy kumaronowo — indenowej przerabia się jak według przykładu I. Otrzymuje się 12,5 kg brązowej żywicy o temperaturze mięknięcia 83°C, dobrze rozpuszczającej się w rozpuszczalnikach polarnych (aceton, octan etylu, metanol).

Przykład III. 10 kg frakcji metyleno-naftaleno-owej wydzielonej z oleju płuczkowego zawierającej 1,7% związków nienasyconych w przeliczeniu na dwumetyloindeny przerabia się jak według przykładu I i otrzymuje 9,5 kg żółtej żywicy o temperaturze mięknięcia 98°C wg Krämer — Sarnowa.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania termoplastycznych żywicy przez polikondensację węglowodorów aromatycznych lub ich mieszanin z formaldehydem w postaci wodnego roztworu przy użyciu kwasu siarkowego jako katalizatora polikondensacji, **znamienny tym**, że polikondensację prowadzi się dwustopniowo, stosując w pierwszym stopniu procesu bardziej rozcieńczony roztwór formaldehydu niż w drugim stopniu a najkorzystniej warstwę wodną z drugiego stopnia, w obecności związków nienasyconych w ilości powyżej 0,5% lub niskocząsteczkowych polimerów.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki nienasycone stosuje się styren, inden, kumaron i ich metylowe homologi, dwucyklopentadien a także ich mieszaniny.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako niskocząsteczkowe polimery o charakterze nienasyconym stosuje się żywice węglowodorowe zwłaszcza metylostyrenowe i kumaronowo — indenowe.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że substraty wprowadza się do reaktora w kolejności: formalina, kwas siarkowy, węglowodory aromatyczne w procesie periodycznym, lub przygotowuje się uprzednio mieszaninę kwasu siarkowego i formaldehydu poza aparatem do polikondensacji w procesie ciągłym.