



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203735

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 14/04

(22) Přihlášeno 13 03 79
(21) (PV 1639-79)

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 05 83

(75)

Autor vynálezu

ŠNUPÁREK JAROMÍR ing. CSc., ŠÍMA MILAN ing.,
ADAMOVSKEÝ ZDENĚK ing. a PAVLÍK KAREL ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy vodných roztoků fenolformaldehydových pryskyřic rezolového typu

1

Vynález se týká technologického postupu přípravy vodných roztoků fenolformaldehydových rezolů, vhodných především pro impregnaci celulózových materiálů při výrobě lisovaných vrstvených hmot a lisovacích fólií.

Vodné roztoky fenolformaldehydových rezolových pryskyřic mají velmi široký rozsah použití. Přípravují se pro jednotlivé aplikace o různých koncentracích, o různé viskozitě a s různými reakčními vlastnostmi. Fenolické rezolové pryskyřice se tvoří reakcí fenolu s formaldehydem v alkalickém prostředí. V prvním reakčním stupni dochází k adici formaldehydu na fenol za vzniku fenolalkoholů (metylfenolů), které v dalším stupni navzájem reagují za tvorby vícejaderných sloučenin, obsahujících reaktivní metylolové skupiny, které způsobují tvrditelnost pryskyřice. Změnou podmínek reakce při přípravě rezolových pryskyřic lze dosáhnout různých vlastností produktu. Tak například podle druhu a množství použitého alkalického katalyzátoru je možno dosáhnout větší či menší rozpustnosti reakčního produktu ve vodě, na obsahu formaldehydu v reakční směsi závisí množství reaktivních metylolových skupin v reakčním produktu a tím i stupeň reaktivnosti pryskyřice, dobou a teplotou reakce lze o-

2

vlivňovat molekulovou hmotnost reakčního produktu, resp. jeho viskozitu, stupněm odvodnění lze konečný produkt upravit na potřebnou koncentraci pryskyřice.

Jako katalyzátory reakce se při přípravě ve vodě rozpustných rezolů používají nejčastěji hydroxidy alkalických kovů, zvláště NaOH a KOH, nebo jejich uhličitany či siřičitany a dále hydroxidy nebo kysličníky kovů žiravých zemin, především Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 , CaO , MgO .

Používaný molární poměr fenolu k formaldehydu se pohybuje v širokém rozmezí, a to od 1 : 1,1 až do 1 : 3. Pro nízkomolekulární produkty o nízké viskozitě, které jsou v širokém poměru ředitelné vodou, se aplikuje vysoký molární přebytek formaldehydu, pro výšemolekulární rezoly o vyšší viskozitě a s omezenou mísitelností s vodou, připravované obvykle ve vyšších koncentracích, se používá molární přebytek formaldehydu menší. Čím menší je molární přebytek formaldehydu, tím je zpravidla obsah volného nezreagovaného fenolu v konečném produktu vyšší. Tvrditelná pryskyřice — rezol — vzniká reakcí v alkalickém prostředí i při molárním poměru fenolu k formaldehydu v reakční směsi větším než 1. I v takovém případě se váže více než 1 mol formaldehydu na 1 mol fenolu, tzn., že ur-

čítá část fenolu nezreaguje a zůstává v reakčním produktu. Protože ve zcela vytvrzeném rezolu, kdybychom předpokládali vazbu mezi jednotlivými aromatickými kruhy metylénovými můstky, by mohlo být vázáno teoreticky maximálně 1,5 molu formaldehydu na 1 mol fenolu, není z ekonomického hlediska žádoucí připravovat rezoly s nadměrně vysokým obsahem vázaného formaldehydu, protože ten se při vytvrzování z větší části uvolňuje a bez užítu ztrácí. Naproti tomu technické důvody, např. požadavek dosažení nízké viskozity a vysoké rozpustnosti ve vodě nebo požadavek nízkého obsahu volného fenolu, vyšší reaktivity apod., si často vynucují použití vyššího molárního přebytku formaldehydu. Konkrétní podmínky přípravy v jednotlivých případech proto představují zpravidla kompromis mezi oběma uvedenými tendencemi.

Chemická reakce poskytující fenolformaldehydové rezolové pryskyřice, tj. polykondenzace, patří k reakcím postupným se stabilními produkty, tzn., že reakci je možno v kterémkoli stadiu zastavit, případně jen přerušit a pak v ní opět pokračovat. Proces polykondenzace potřebuje energii zvenčí, provádí se proto v praxi zahříváním reakční směsi. Snížením teploty (ochlazením) reakční směsi se reakce zpomalí, popř. z praktického hlediska zastaví. Volbou teploty a doby reakce lze tedy získávat produkty o rozličné průměrné molekulové hmotnosti, s rozdílnou viskozitou.

Mechanismus tvorby rezolové pryskyřice zahrnuje dva základní typy reakce, a to jednak adici formaldehydu na fenol a jednak kondenzaci vzniklých fenolalkoholů navzájem nebo s fenolem za odštěpení vody. Při nižších reakčních teplotách je podporována více adice, při vyšších teplotách naopak kondenzace. Teplota, při níž je reakce vedena, má tedy také vliv na kvalitativní průběh tvorby pryskyřice, tzn. na chemickou strukturu a z toho plynoucí vlastnosti pryskyřice.

V patentové literatuře se uvádí celá řada různých způsobů a postupů přípravy fenolformaldehydových pryskyřic, směřujících k dosažení takových vlastností produktů, které jsou vyžadovány pro jednotlivé aplikace, nebo k dosažení výhodnější ekonomické stránky výroby. Patenty se týkají zejména nejrozličnějších obměn postupů při syntéze (např. pat. NSR č. 1 089 970, 1 182 428, 1 240 274, 1 570 377 a 1 720 591, franc. pat. č. 1 416 472 a 2 057 858, švýc. pat. č. 346 697 a 366 670), hlavně reakčních podmínek (například pat. SSSR č. 116 938, NSR číslo 2 001 103, USA č. 3 485 797, franc. pat. číslo 1 307 292), sledu přidávaných reakčních komponent (čs. pat. č. 84 506, franc. pat. č. 1 221 797, brit. pat. č. 835 548 aj.), druhů katalyzátorů a jejich kombinace (například pat. SSSR č. 170 655 a 171 264, brit. pat. č. 1 023 881, austral. pat. č. 212 077), čištění a stabilizace produktu (například pat. SSSR

č. 174 354, 193 056, NSR č. 1 927 254, USA č. 3 546 153, franc. pat. č. 2 043 775), intenzifikace výroby (například franc. pat. číslo 1 412 255, 2 074 054, pat. NSR č. 2 063 245) atd.

Mezi jednotlivými parametry přípravy fenolformaldehydových pryskyřic ovlivňujícími vlastnosti pryskyřic existuje ovšem vzájemná závislost, takže jejich variabilnost z hlediska dosažitelnosti požadovaného komplexu hodnot vlastností je omezena. Proto v častých případech může být potřebných vlastností dosahováno pouze dodatečnou úpravou předtím připraveného pryskyřičného produktu, jako je například odstraňování nezreagovaných komponent nebo katalyzátorů například čs. pat. č. 96 929), zvýšení reaktivity přidavkem urychlovačů vytvrzování (pat. SSSR č. 108 714, USA č. 3 186 960), úprava viskozity přidavkem vhodných látek apod.

Uvedené technické i ekonomické nedostatky dosavadních postupů přípravy vodných roztoků fenolformaldehydových rezolů řeší předkládaný vynález. Jeho předmětem je způsob přípravy vodných roztoků fenolformaldehydových pryskyřic rezolového typu, vhodných zejména k impregnaci celulózových materiálů především pro vrstvené hmoty a lisovací fólie. Příprava probíhá reakcí 1 molu fenolu s 1 až 2,8 molu formaldehydu v přítomnosti alkalického katalyzátoru při teplotě 90 až 110 °C, s výhodou při bodu varu reakční směsi po dobu potřebnou k dosažení požadované viskozity reakčního produktu a případně následujícím odvodněním roztoku na žádanou koncentraci pryskyřice a/nebo přidavkem do 10 hmot. %, vztaženo na obsah pryskyřice, látek upravujících fyzikální vlastnosti roztoku. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že vodný roztok formaldehydu se přidává ke směsi fenolu s katalyzátorem, zahřívání na reakční teplotu, postupně, s výhodou kontinuálně, a tak, aby hodnota molárního poměru fenolu k formaldehydu v reakční směsi byla v každém okamžiku reakce až do zreagování nejméně 80 hmot. % použitého množství fenolu větší než 1,1, s výhodou větší než 1,5. Fenol lze částečně nebo zcela nahradit jednotlivými homology fenolu nebo jejich směsmi, vodný roztok formaldehydu částečně polymery formaldehydu.

Vyšší účinnost tohoto postupu přípravy ve vodě rozpustných rezolů v porovnání s dosud známými způsoby spočívá v tom, že vedením reakce při stálém vysokém molárním přebytku fenolu v reakční směsi jsou reakční podmínky méně příznivé pro tvorbu polymetolfenolových sloučenin. Proto je ve výsledném reakčním produktu molární poměr mezi formaldehydem vázaným ve formě metylénových můstků a formaldehydem vázaným ve formě dimetylénerových můstků a/nebo metylolových skupin větší, než je tomu u známých a aplikovaných způsobů přípravy rezolů za molárního přebytku formal-

dehydu ve výchozí reakční směsi. Důsledkem toho je nižší obsah volného fenolu v reakčním produktu a jeho nižší viskozita, vztaženo na srovnatelnou hodnotu molárního poměru celkově vsazených reakčních komponent a srovnatelný obsah tuhých látek (pryskyřice). Takový pryskyřičný produkt má podstatně lepší způsobilost k pronikání do celulózových materiálů, jako je například papír, takže může být k impregnaci takových materiálů použito roztoků o vyšší koncentraci, tj. s menším obsahem vody, oproti pryskyřičným produktům získaným konvenčním způsobem, což představuje výrazný ekonomický efekt. Významným znakem technologie přípravy rezolové pryskyřice nově navrhovaným postupem je malý obsah nezreagovaných komponent i nízkomolekulárních, s vodní parou těkavých látek v reakční směsi na konci procesu přípravy, takže destilační voda odpadající při zahušťování produktu destilací za sníženého tlaku je čirá a zůstává čirá i po mnoha dnech skladování, což představuje rovněž význačný ekonomický přínos.

Další výhodou navrženého postupu je možnost bezpečně vést reakci i v provozním měřtku na velkoobjemových reaktorech při ekonomicky výhodné teplotě bodu varu reakční směsi, vzhledem ke stejnoměrnému rozložení vývoje reakčního tepla v průběhu procesu přípravy pryskyřice.

Vyšší účinek způsobu podle vynálezu v porovnání se způsobem dosud aplikovaným je patrný z příkladů, uvádějících postupy pří-

pravy a příslušné vlastnosti produktu při srovnatelných základních podmínkách přípravy. Příklad 1 se vztahuje na konvenční postup přípravy vodného roztoku fenolformaldehydového rezolu s molárním přebytkem formaldehydu v násadě, příklad 2 na postup podle vynálezu se stálým velkým molárním přebytkem fenolu v reakční směsi.

Příklad 1

Do tříhrdlé sulfurační baňky obsahu 1500 ml, opatřené teploměrem, míchadlem, zpětným a destilačním chladičem se předloží:

376 g fenolu
565 g formalinu (37,2%)
7,5 g louhu sodného

a tato reakční směs se během 20 minut uvede zahřátím na teplotu bodu varu, při níž se udržuje při zapojení zpětného chladiče po dobu 52 minut, kdy je dosaženo kondenzačního stupně reakčního produktu, odpovídající mísitelnosti směsi reakčního produktu s metanolem ve hmotnostním poměru 1 : 5 s vodou v objemovém poměru 1 : 13. Reakční produkt je ochlazen a podroben destilací za sníženého tlaku $9,06 \cdot 10^{-2}$ MPa oddestiluje se 280 g destilátu. U vzorků reakční směsi, odebíraných v 5–10minutových intervalech v průběhu reakce za teploty bodu varu reakční směsi bylo analyticky zjištěno její složení v jednotlivých okamžicích reakce:

	složení násady	doba reakce 5	při 10	teplotě varu, min. 20	30	40	52
obsah fenolu molů	4,0	1,06	0,83	0,58	0,46	0,40	0,37
obsah formaldehydu molů	7,0	2,16	1,57	0,90	0,57	0,40	0,33
okamžitý mol. poměr fenol/formaldehyd	0,57	0,49	0,53	0,64	0,80	1,00	1,12

Výsledný pryskyřičný produkt má tyto vlastnosti:

index lomu $n_D/20^\circ\text{C}$	1,5386
viskozita MPa . s/20 °C	2020
obsah bromovatelných látek, hmot. v %	4,1
obsah vody, hmot. %	23,1
želat. doba při 150 °C na desce, s	82

Příklad 2

Do trojhrdlé sulfurační baňky obsahu 1500 ml, opatřené teploměrem, míchadlem, zpětným a destilačním chladičem se předloží

376 g fenolu
161 g formalinu (37,2%)
7,5 g louhu sodného

a tato reakční směs se uvede během 10 mi-

nut na teplotu bodu varu. Jakmile je této teploty dosaženo, přikapává se k reakční směsi za stálého varu formalin takovou stejnoměrnou rychlostí, aby 401 g formalinu bylo přikapáno během 50 minut. Po dalších 13 minutách je dosaženo kondenzačního stupně reakčního produktu, odpovídající mísitelnosti směsi reakčního produktu s metanolem ve hmotnostním poměru 1 : 5 s vodou v objemovém poměru 1 : 13. Reakční produkt se ochladí a podrobí destilací za sníženého tlaku $9,06 \cdot 10^{-2}$ MPa, oddestiluje se 280 g destilátu.

U vzorků reakční směsi, odebíraných v 5 až 10minutových intervalech v průběhu reakce za teploty bodu varu reakční směsi bylo analyticky zjištěno její složení v jednotlivých okamžicích reakce

7	8							
	složení náklady	5	10	doba reakce při bodu varu, min				
				20	30	40	50	63
obsah fenolu molů	4,0	2,5	1,8	0,96	0,61	0,45	0,34	0,25
obsah formal- dehydu molů	2,0	0,35	0,53	0,52	0,46	0,42	0,40	0,30
okamžitý mol. po- měr fe- nol/form- aldehyd	2,0	7,2	4,5	2,4	1,53	1,12	0,85	0,83

Výsledný pryskyřičný produkt má tyto vlastnosti:

index lomu $n_D/20^\circ\text{C}$	1,5380	obsah formaldehydu, hmot. %	0,7
viskozita mPa.s/20 °C	1350	obsah vody, hmot. %	23,0
obsah bromovatelných látek, hmot. %	3,4	želat. doba při 150 °C, na desce, s	81

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy vodných roztoků fenolformaldehydových pryskyřic rezolového typu, vhodných zejména k impregnaci celulóзовých materiálů především pro vrstvené hmoty a lisovací fólie, reakcí 1 molu fenolu s 1 až 2,8 molu formaldehydu v přítomnosti alkalického katalyzátoru při teplotě 90 až 110 °C, s výhodou při bodu varu reakční směsi, po dobu potřebnou k dosažení požadované viskozity reakčního produktu a případně následujícím odvodněním roztoku na žádanou koncentraci pryskyřice a/nebo přidavkem do 10 hmot. %, vztaženo na obsah pryskyřice, látek upravujících fyzikální vlastnosti roztoku, vyznačený tím, že vodný roztok formaldehydu se přidává ke smě-

si fenolu s katalyzátorem, zahříváné na reakční teplotu, postupně, s výhodou kontinuálně, a tak, aby hodnota molárního poměru fenolu k formaldehydu v reakční směsi byla v každém okamžiku reakce až do zreagování nejméně 80 hmot. % použitého množství fenolu větší než 1,1, s výhodou větší než 1,5.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že vodný roztok formaldehydu se případně částečně nahradí polymery formaldehydu.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že fenol se případně částečně nebo zcela nahradí jednotlivými homology fenolu nebo jejich směsmi.