

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64105

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.V.1968 (P 127 006)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.XI.1971

Kl. 39 b⁵, 5/06

MKP C 08 g, 5/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: Józef Marzec, Wanda Koszel, Tadeusz Turkiewicz, Jan Kołodziej, Józef Kramza, Zenon Przybycień

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Gamrat”, Jasło (Polska)

Sposób wytwarzania fenolowych żywic nowolakowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fenolowych żywic nowolakowych o zmniejszonej ilości wód pokondensacyjnych zawierających minimalną ilość nie przereagowanych fenoli.

Znany sposób otrzymywania fenolowych żywic nowolakowych polega na tym, że fenole (fenol, krezole, ksylenole) kondensuje się jednostopniowo z 30% lub 37%-owym wodnym roztworem formaldehydu, wobec katalizatora kwasowego w temperaturze wrzenia masy reakcyjnej, a następnie oddestylowuje wody poreakcyjne. Celem zmniejszenia w żywicy zawartości substancji ulegających bromowaniu, a określanym jako wolne fenole, żywicę dodatkowo destyluje się z parą wodną.

Wadą tego sposobu produkcji jest powstawanie dużych ilości wód pokondensacyjnych o znacznym stężeniu fenoli oraz długi czas produkcji. Dla wyprodukowania jednej tony żywicy o niskiej zawartości wolnych fenoli i wysokiej temperaturze topnienia, czas ten dochodzi nawet do 40 godzin. Znane i stosowane metody chemicznego i biologicznego odfenolowywania wód pokondensacyjnych są kosztowne i wymagają dużych nakładów robocizny, urządzeń i materiałów. Z tego też względu zmierza się do wydawnego ograniczenia ilości wód pokondensacyjnych oraz zmniejszenia w nich zawartości wolnych fenoli do minimum.

Znane są również z literatury jednostopniowe sposoby produkcji fenolowych żywic nowolakowych z fenolu i paraformaldehydu stałego. W praktyce nie

2

prowadzi się jednak kondensacji fenolu z paraformaldehydem stałym w środowisku kwaśnym, ze względu na techniczne trudności opanowania procesu pod względem reżimu temperaturowego i zapobiegania stratom paraformaldehydu do otoczenia.

Wady znanych i podanych wyżej metod usuwa sposób według wynalazku, pozwalający na otrzymywanie fenolowych żywic nowolakowych o zmniejszonej ilości wód pokondensacyjnych zawierających minimalne ilości wolnych fenoli, jeżeli jako surowce zawierające aldehyd mrówkowy stosuje się stałą lub stopioną formalinę 60%-ową lub równorzędną mieszaninę formaliny 37%-owej z paraformaldehydem albo 60%-ową wodną zawiesinę paraformaldehydu i paraformaldehyd stały, a ich kondensację z fenolami wobec katalizatora kwasowego prowadzi się dwustopniowo, najpierw kondensując fenole z formaliną 60%-ową lub równorzędną mieszaniną formaliny 37%-owej z paraformaldehydem lub z 60%-ową wodną zawiesiną paraformaldehydu i paraformaldehydem stałym w stosunku molowym 1 : 0,1 — 0,3 : 0,2 — 0,4 w temperaturze 90—110°C przez okres 1—3 godzin, a następnie po obniżeniu temperatury masy reakcyjnej do 80—70°C i zdozwaniu drugiego namiaru paraformaldehydu stałego w takiej ilości, by stosunek molowy fenoli do sumarycznego wsadu aldehydu mrówkowego wynosił 1 : 0,7 — 0,98 prowadzi się drugi etap kondensacji w temperaturze 90—110°C przez okres 2—5 godzin,

oddestylowuje wody poreakcyjne. Proces produkcji prowadzi się w sposób następujący:

Do reaktora dozuję się kolejno namiar fenolu, kwasu fosforowego 80%-owego, formaliny 60%-owej lub równorzędnej mieszaniny formaliny 37%-owej z paraformaldehydem lub 60%-owej wodnej zawiesiny paraformaldehydu i pierwszego wsadu paraformaldehydu stałego. Masę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 90—110°C i w tej temperaturze prowadzi pierwszy etap kondensacji przez okres 1—3 godzin. Następnie zawartość reaktora ochładza się do temperatury 80—70°C i dozuję drugi namiar paraformaldehydu stałego, po czym masę reakcyjną ponownie podgrzewa się do temperatury 90—110°C i w tej temperaturze prowadzi drugi etap kondensacji przez okres 2—5 godzin. Po zakończeniu kondensacji oddestylowuje się niewielką ilość wód poreakcyjnych pod ciśnieniem otoczenia lub ciśnieniem zmniejszonym w temperaturze 140—170°C. Końcowy stosunek molowy reagentów oraz czas trwania obydwu etapów kondensacji ustala się indywidualnie dla danego asortymentu żywicy w zależności od żądanej zawartości w niej wolnych fenoli i jej temperatury topnienia.

Sposób wytwarzania fenolowych żywic nowolakowych według wynalazku zapewnia łagodny przebieg procesu kondensacji, 100%-we przereagowanie surowców, nieznaczną ilość wód pokondensacyjnych z minimalną zawartością wolnych fenoli co ma istotne znaczenie przy ich dalszej obróbce na drodze biologicznej. Łączny czas produkcji jednej tony żywicy wytworzonej sposobem według wynalazku nie przekracza 50% czasu produkcji żywicy o analogicznych właściwościach, wytworzonej według dotychczas znanych sposobów. Zwiększa się również o ca 40% wsad surowcowy do reaktora oraz znacznie zmniejsza zużycie czynników energetycznych i robocizny na jedną tonę wytworzonej żywicy nowolakowej. Najistotniejszym jest to, że na jedną tonę żywicy wytworzonej sposobem według wynalazku otrzymuje się co najwyżej do 0,2 m³ wód poreakcyjnych zawierających wolne fenole w ilości nie większej jak 10 g/l co ma zasadnicze znaczenie dla dalszej ich obróbki chemicznej i biologicznej. Wielokrotnie mniejszym niż dotychczas nakładem robocizny, urządzeń i materiałów uzyskuje się znacznie wyższy stopień odfenolowania wód pokondensacyjnych co ma zasadnicze znaczenie dla życia biologicznego wód otwartych.

Przykłady wytwarzania fenolowych żywic nowolakowych.

Przykład I. Do aparatu zaopatrzonego w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną dozuję się 1000 części wagowych fenolu, 10 części wagowych 80%-owego kwasu fosforowego, 100 części wagowych formaliny 60%-owej i 100 części wagowych paraformaldehydu, po czym całość miesząc podgrzewa się do temperatury 100—110°C (wrzenia) i w tej temperaturze prowadzi się kondensację wstępną przez okres 1 godziny. Następnie zawartość reaktora ochładza się do temperatury 80—70°C i poprzez właz dozuję 140 części wagowych paraformaldehydu stałego. Właz reaktora zamyka się i podgrzewa mieszaninę reakcyjną do temperatury 100—110°C. W temperaturze 100—110°C prowadzi się

kondensację przez okres 3 godzin. Po kondensacji chłodnicę nastawia się na bieg destylacyjny i w temperaturze 150—170°C oddestylowuje się 150 litrów wody poreakcyjnej. Odwodnioną żywicę spuszcza się z reaktora na tace, chłodzi, rozdrabnia i pakuje do beczek drewnianych lub worków.

Otrzymana w powyższy sposób żywica zawiera nie więcej niż 3% substancji ulegających bromowaniu i ma temperaturę mięknięcia powyżej 100°C. Znajduje ona zastosowanie w przemyśle odlewniczym do produkcji rdzeni, w przemyśle farb i lakierów oraz do produkcji tarcz ściernych.

Przykład II. Do aparatu jak w przykładzie I dozuję się 500 części wagowych fenolu, 500 części wagowych metakrezolu, 8 części wagowych 80%-owego kwasu fosforowego, 100 części wagowych formaliny 60%-owej i 100 części wagowych paraformaldehydu. Następnie w warunkach analogicznych jak w przykładzie I prowadzi się kondensację wstępną, po czym zawartość reaktora chłodzi się do temperatury 80—70°C i poprzez właz dozuję 70 części wagowych paraformaldehydu. Po wykonaniu tej czynności zawartość reaktora podgrzewa się do temperatury 90—100°C i prowadzi kondensację przez okres 2 godzin. Po kondensacji oddestylowuje się w sposób analogiczny jak w przykładzie I 150 l wody poreakcyjnej. Dalej postępuje się w sposób identyczny jak w przykładzie I. Otrzymana w powyższy sposób żywica zawiera nie więcej niż 5% substancji ulegających bromowaniu i ma temperaturę mięknięcia w granicach 75—85°C. Znajduje ona zastosowanie do produkcji tłoczyw fenolowych, farb drukarskich itp.

Przykład III. Do aparatu jak w przykładzie I dozuję się 1000 części wagowych fenolu, 10 części wagowych 80%-owego kwasu fosforowego, 120 części wagowych formaliny 60%-owej lub 120 części wagowych mieszaniny formaliny 37%-owej z paraformaldehydem lub 120 części wagowych 60%-owej wodnej zawiesiny paraformaldehydu i 100 części wagowych stałego paraformaldehydu. Następnie w warunkach analogicznych jak w przykładzie I prowadzi się kondensację wstępną, po czym zawartość reaktora chłodzi się do temperatury 80—70°C i poprzez właz dozuję 80 części wagowych paraformaldehydu stałego. Po wykonaniu tej czynności zawartość reaktora podgrzewa się do temperatury 90—100°C i prowadzi kondensację przez okres 2 godzin. Po kondensacji oddestylowuje się 160 litrów wody poreakcyjnej w sposób analogiczny jak w przykładzie I. Również dalszy tok postępowania jest analogiczny jak w przykładzie I. Otrzymana żywica zawiera nie więcej niż 4% substancji bromujących, posiada temperaturę mięknięcia w granicach 80—85°C i znajduje zastosowanie do produkcji farb drukarskich itp.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fenolowych żywic nowolakowych o zmniejszonej ilości wód pokondensacyjnych zawierających nieznaczne ilości wolnych fenoli, przez kondensację fenoli: fenolu, krezoli i ksilenoli oddzielnie lub w mieszaninie z aldehy-

dem mrówkowym w środowisku kwaśnym, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się dwustopniowo najpierw fenoli z formaliną 60%-ową lub równorzędną mieszaniną formaliny 37%-owej z paraformaldehydem albo 60% wodną zawiesiną paraformaldehydu i paraformaldehydem stałym w stosunku molowym 1 : 0,1 — 0,3 : 0,2 — 0,4 w temperaturze 80—110°C w ciągu 1—3 godzin w obecności co najmniej 2 części wagowych 100% katalizatora kwasowego na 1000 części wagowych fenoli, a następnie po obniżeniu temperatury masy reakcyjnej do temperatury 80—50°C, zdozowaniu drugiej porcji paraformaldehydu stałego i ponownym podgrzaniu zawartości reaktora do temperatury 80—110°C, z paraformaldehydem stałym w stosunku molowym fenoli do sumarycznego wsadu aldehydu mrówkowego 1 : 0,7 — 0,98 w ciągu 2—5 godzin w temperaturze 80—110°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pierwszy etap kondensacji kwaśnej fenoli z aldehy-

dem mrówkowym rozpoczyna i prowadzi się w obecności wody doprowadzonej do mieszaniny reakcyjnej z zewnątrz wraz z surowcami, a drugi etap kondensacji z paraformaldehydem stałym zdozowanym do mieszaniny reakcyjnej zawierający już wodę z pierwszego etapu kondensacji.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie kondensacji na 1000 części wagowych fenoli przypada co najwyżej 160 części wagowych formaliny 60%-owej lub równorzędnej mieszaniny formaliny 37%-owej z paraformaldehydem albo 60%-owej wodnej zawiesiny paraformaldehydu.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że obydwie etapy kondensacji prowadzone są w obecności co najmniej 2 części wagowych 100% katalizatora kwasowego, najkorzystniej kwasu fosforowego lub kwasu szczawiowego na 1000 części wagowych fenoli.