



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.06.75 (P. 181365)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.01.77

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1978

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C08G 8/10

Twórcy wynalazku: Kazimierz Frączek, Adam Fidelus, Mieczysław Walkowicz, Jerzy Majchrzak, Bogdan Szczepaniak, Ewa Andrysiak, Jan Nowak, Manfred Stajszczyk, Zdzisław Olszowy

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania wysokoreaktywnych wodorozpuszczalnych żywic rezolowych

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokoreaktywnych wodorozpuszczalnych żywic rezolowych poprzez wielostopniową kondensację fenolu z formaldehydem w obecności wodorotlenków metali jednowartościowych jako katalizatora.

Według znanych dotychczas sposobów wodorozpuszczalne żywice rezolowe o wysokiej reaktywności stosowane do klejenia tworzywa drzewnego metodą bez podsuszania otrzymuje się w wyniku kondensacji fenolu z nadmiarem formaldehydu wynoszącym od 1,5—3,5 mola, przy czym formaldehyd dozuje się jednorazowo w postaci wodnego roztworu.

Najczęściej stosowanymi w tym procesie katalizatorami są wodorotlenki NaOH i NH₄OH. Proces prowadzi się początkowo w niższych temperaturach do 75°C sprzyjających otrzymywaniu wysokometyloowanych cząsteczek, posiadających dużą reaktywność, a następnie w celu zapewnienia odpowiedniego udziału w końcowym produkcie cząsteczek wyżej skondensowanych podnosi się temperaturę reakcji do temperatury wrzenia (ok. 100°C) na okres około 30 minut. W końcowym etapie zwiększa się udział katalizatora, obniża temperaturę do około 80°C i kondensuje do wymaganej lepkości.

W opisie patentowym USA nr 3342776 przedstawiono sposób wytwarzania wodorozpuszczalnych żywic rezolowych o wysokiej reaktywności polega-

2 jący na metyloowaniu fenolu formaldehydem w środowisku alkalicznym w obecności wodorotlenku sodu i wody jako rozpuszczalnika, przy czym formaldehyd w postaci wodnego roztworu wprowadza się jednorazowo w ilości 2,6 mola na 1 mol fenolu. 5 Etap metyloowania prowadzi się w temperaturze 60—74°C aż do spadku zawartości wolnego formaldehydu poniżej 10% wagowych, po czym podnosi się temperaturę do temperatury wrzenia, utrzymując na tym poziomie przez okres około 30 minut. Następnie mieszaninę schładza się do 10 temperatury 72°C dodając drugą porcję wodorotlenku sodu i prowadząc w tych warunkach proces do chwili uzyskania lepkości około 370 cP w 15 20°C. Otrzymana tym sposobem żywica charakteryzuje się niską zawartością suchej masy, co wymaga stosowania podczas wytwarzania kleju specjalnych dodatków w rodzaju aktywnych wypełniaczy, np. mączki kokosowej oraz powoduje konieczność 20 stosowania przy produkcji sklejk fornirowanych o niskiej wilgotności. Żywice otrzymane tym sposobem posiadają stosunkowo wysoką zawartość wolnego formaldehydu, bo około 4% wagowych, co w znacznym stopniu pogarsza jakość żywicy ze względu na jej stosunkowo dużą toksyczność. 25

Proponowany w omawianym opisie patentowym sposób wytwarzania żywicy zawiera w sobie niebezpieczeństwo niekontrolowanego przebiegu reakcji, która rozpoczyna się z chwilą jednorazowego 30 załadunku wszystkich surowców wraz z katalizato-

rem. Stwarza to możliwość przegrzania mieszaniny wskutek nakładania się efektów cieplnych procesu tworzenia się fenolanu oraz reakcji metylolowania. Wynika z tego konieczność stosowania znacznej ilości wody spełniającej rolę rozpuszczalnika o dużej pojemności cieplnej, ale powoduje to obniżenie zawartości suchej masy w końcowym produkcie.

Drugim niebezpiecznym momentem jest etap prowadzenia procesu w temperaturze wrzenia w której to zachodzi możliwość przekondensowania żywicy.

Celem wynalazku jest sposób otrzymywania wysokoreaktywnej żywicy rezolowej o niskiej zawartości wolnego fenolu i formaldehydu służącej do wytwarzania klejów fenolowych do klejenia tworzywa drzewnego metodą bez podsuszania, nie wymagających stosowania aktywnych wypełniaczy.

Istota wynalazku polega na tym, że wstępnie przygotowany fenolan metalu alkalicznego kondensuje się z formaldehydem dwukrotnie dozowanym w postaci ok. 37% go roztworu wodnego w takiej ilości, aby sumaryczny stosunek molowy formaldehydu do fenolu nie przekroczył 2,0—2,4 : 1 do chwili spadku zawartości wolnego fenolu poniżej 2% wag., a następnie prowadzi obróbkę cieplną żywicy w temperaturze nie przekraczającej 90°C.

Sposób otrzymywania żywicy wg wynalazku polega na otrzymaniu fenolanu sodu poprzez dodanie do całkowitej ilości fenolu ok. 0,6 przewidzianej ilości wodorotlenku sodu. Do tak przygotowanego fenolanu sodu wprowadza się pierwszą porcję formaldehydu w ilości od 1,5 do 1,8 mola na 1 mol fenolu, następnie utrzymuje się temperaturę w zakresie 40—60°C, korzystnie 50—55°C i prowadzi proces przez około 3 godzin. Po czym dodaje się następną porcję formaldehydu w takiej ilości, aby sumaryczny stosunek molowy formaldehydu do fenolu nie przekroczył 2,4 i kondensuje dalej w tej samej temperaturze przez 2—4 godz. aż do chwili obniżenia zawartości wolnego formaldehydu poniżej 1,5% wag., a wolnego fenolu poniżej 2% wag. Po uzyskaniu tych parametrów żywicę poddaje się obróbce cieplnej polegającej na prowadzeniu kondensacji w podwyższonej temperaturze nie przekraczającej 90°C aż do momentu uzyskania żądanej lepkości w zakresie 200—400 cP mierzonej w temperaturze 20°C. W trakcie obróbki cieplnej dodaje się pozostałą część wodorotlenku sodu.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie żywicy rezolowej o wysokiej zawartości suchej

substancji nie wymagającej dodawania aktywnych wypełniaczy podczas przyrządzania i stosowania masy klejowej. Przyrządzona masa klejowa jest przydatna do przerobu forniru o wyższej wilgotności. Otrzymana żywica rezolowa charakteryzuje się niską zawartością wolnego fenolu i formaldehydu na poziomie poniżej 1% wag., co w znacznym stopniu poprawia warunki bezpieczeństwa pracy w zakładach stosujących żywicę. Równocześnie dzięki rozdzielaniu efektów cieplnych na dwie oddzielne fazy istnieje możliwość stosowania w tej technologii wielkotonażowych reaktorów.

Przykład I. Do 3 kg fenolu dodano 0,918 kg 50% NaOH, co odpowiada 1 mol fenolu — 0,36 mola NaOH. Otrzymany fenolan schłodzone do temperatury 30°C i wdozowano 4,19 kg formaliny, 36,5% (1 mol fenolu — 1,6 mola formaliny), proces kondensacji prowadzono w temperaturze 50°C przez okres 2,5 godz. Następnie dodano 1,70 kg formaliny 36,5%, co odpowiada 1 mol fenolu — 0,65 formaliny i prowadzono dalszą kondensację w temperaturze 50°C do chwili uzyskania zawartości wolnego fenolu i formaliny poniżej 1,5%. Po przeprowadzeniu pierwszego etapu kondensacji podniesiono temperaturę do 80°C, dodano 0,612 kg 50% NaOH (1 mol fenolu — 0,24 mola NaOH) i prowadzono dalszą kondensację aż do uzyskania lepkości 250 cP/20°C. Następnie produkt szybko schłodzono do temperatury 20°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wysokoreaktywnych, wodorozpuszczalnych żywic rezolowych, przez wielostopniową kondensację fenolu z formaldehydem w temperaturze podwyższonej oraz w obecności wodorotlenków metali jednowartościowych, znamienny tym, że do uprzednio przygotowanego fenolanu metalu jednowartościowego wprowadza się w dwóch porcjach formaldehyd w takiej ilości, aby sumaryczny stosunek molowy formaldehydu do fenolu wynosił 2,0—2,4 : 1, a proces kondensacji prowadzi się w temperaturze 40—60°C, korzystnie 50 do 55°C, aż do spadku zawartości wolnego formaldehydu i fenolu w mieszaninie reakcyjnej odpowiednio poniżej 1,5% wagowych oraz 2% wagowych, po czym dodaje się drugą porcję wodorotlenku metalu jednowartościowego i podgrzewa do temperatury 75—85°C kondensując w tych warunkach do chwili uzyskania lepkości żywicy w zakresie 200—400 cP/20°C.