



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.IV.1968 (P 126 582)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.XII.1972

Kl. 39b⁵,7/00

MKP C08g 7/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Zofia Pokorska, Kazimierz Frączek, Jerzy Polaczek, Edward Grzywa, Henryk Ryszawy, Roman Jezior, Jan Zygałło, Zygmunt Kobiński, Jerzy Padowicz

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

Sposób wytwarzania żywic przez polikondensację węglowodorów aromatycznych lub ich mieszanin z formaldehydem

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termoplastycznych żywic na drodze polikondensacji węglowodorów aromatycznych z formaldehydem.

W dotychczas stosowanych sposobach wytwarzania żywic węglowodorowo-formaldehadowych surowcem jest formalina, będąca wodnym roztworem formaldehydu i jego niskocząsteczkowych polimerów a reakcję prowadzi się w obecności kwasu siarkowego o stężeniu 30—70%. W przypadku stosowania formaliny następuje rozcieńczenie kwasu siarkowego, co powoduje tworzenie się dużych ilości trudnych do wykorzystania produktów ubocznych na przykład na 1 tonę otrzymanej żywicy przypada powyżej 1 tony rozcieńczonego kwasu siarkowego zawierającego formaldehyd i składniki organiczne, co zmniejsza konwersję surowców prawie o 30%. Reakcja polikondensacji przebiega bardzo wolno rzędu kilku do kilkunastu godzin a konwersja formaldehydu jest niska i waha się w granicach 40—70%.

Znany jest również dwustopniowy sposób prowadzenia procesu polikondensacji węglowodorów aromatycznych z formaldehydem stosowanym w postaci formaliny wobec kwasu siarkowego, w którym w pierwszym stopniu procesu stosuje się warstwę wodną z drugiego stopnia, a w drugim stopniu stosuje się świeżą mieszaninę formaliny i kwasu siarkowego. Metoda ta pozwala na zwiększenie konwersji formaldehydu powyżej 90% przez zmniejszenie ilości formaldehydu w warstwie kwasowej,

2

a jednocześnie skracając czas reakcji do 2—5 godzin (patent nr 54173).

Do innych znanych metod polikondensacji węglowodorów aromatycznych z formaldehydem, w którym również stosuje się kwas siarkowy jako katalizator, należy proces H. Kokiuchi i H. Sato (patent USA nr 3 303 167). W procesie tym paraformaldehyd i α -, β -, γ , i δ — polioksymetyleny są surowcami formaldehydu, który dozowany jest w ilości 1,1 do 1,8 mola na 1 mol węglowodoru aromatycznego. Metoda ta wydatnie skracając czas reakcji polikondensacji węglowodorów słabo reaktywnych jak benzen i toluen.

Wadą wymienionych procesów w których stosuje się formalinę są duże ilości rozcieńczonego kwasu siarkowego jako produktu ubocznego oraz duży udział formaldehydu w tworzeniu żywicy o około 60% wagowych; co spowodowane jest tym, że w roztworach wodnych formaldehyd występuje w postaci niskocząsteczkowych polioksymetylenów wbudowyjących się w całości do końcowego produktu.

Wadą procesu polikondensacji, w którym stosuje się paraformaldehyd i polioksymetyleny jest konieczność stosowania drogich polimerów, znaczny udział formaldehydu w tworzeniu żywicy (przeszło 50% wagowych) oraz możliwość powstawania nierozpuszczalnych mikrodyspersyjnych polimerów formaldehydu zawieszonych w żywicy.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie dużych ilości rozcieńczonego kwasu siarkowego powstają-

cego w procesie, zmniejszenie udziału formaldehydu w tworzeniu żywicy, zastosowanie tanich substratów, wyeliminowanie możliwości powstawania nierozpuszczalnych polimerów formaldehydu. Cel ten zrealizowano przez zastosowanie roztworów surowego trioksanu w węglowodorach aromatycznych używanych do procesu polikondensacji oraz przez użycie nadmiaru molowego węglowodorów w stosunku do formaldehydu.

W sposobie według wynalazku surowcem do wytwarzania żywicy jest trioksan, pierścieniowy trózcząsteczkowy polimer formaldehydu powstający przez polimeryzację formaldehydu wobec 5% kwasu siarkowego, który rozpuszcza się w węglowodorach aromatycznych korzystnie ciekłych metylowych pochodnych benzenu i naftalenu takich jak toluen, ksylen, solwentnafta i frakcja metylonaftalenowa wydzielona z pozostałości po destylacji naftalenu w zakresie temperatur wrzenia od 229—260°C pod wpływem stosowanych kwaśnych katalizatorów rozkłada się w warunkach reakcji z wydzielaniem wolnego formaldehydu. Tworzący się w ten sposób w środowisku reakcji formaldehyd wykazuje jak stwierdzono wyższą reaktywność w polikondensacji w stosunku do formaldehydu wprowadzonego w postaci formaliny i zmniejsza udział formaldehydu w tworzeniu żywicy do 40% wagowych.

Sporządzony sztucznie lub uzyskany w procesie wytwarzania trioksanu, roztwór trioksanu w węglowodorach aromatycznych zawierający najwyżej 25% wagowych trioksanu poddawany jest w aparacie mieszanikowym działaniu kwasu siarkowego o stężeniu 30—70% wagowych w temperaturze 70—120°C w czasie 1—5 godzin, w zależności od rodzaju użytego węglowodoru. Mieszanina poreakcyjna po oddzieleniu kwasu siarkowego i zawróceniu go do procesu polikondensacji, neutralizowana jest rozcieńczonymi roztworami węglanów lub wodorotlenków alkalicznych i poddawana destylacji odpędowej z parą wodną lub pod zmniejszonym ciśnieniem. Nie przereagowane węglowodory aromatyczne zawierające trioksan i formaldehyd zawracane są do procesu.

Otrzymane żywice są jasnożółtymi oleistymi cieczami lub ciałami stałymi o temperaturze mięknienia 40—110°C w zależności od użytego węglowodoru oraz warunków polikondensacji i charakteryzują się dobrą odpornością na działanie kwasów i alkali oraz wody, dzięki czemu żywice fenolowe modyfikowane żywicami węglowodorowo-formaldehadowymi posiadają lepszą odporność na kwasy, alkalia i wodę oraz większą odporność elektryczną i termiczną niż typowe żywice fenolowe. Pozwala to na stosowanie tych żywic do wyrobu wysokojakościowych materiałów elektroizolacyjnych. Ponadto żywice węglowodorowo-formaldehadowe otrzymane sposobem według wynalazku nadają się jako plastyfikatory wyrobów z polichlorku winylu.

Zastosowanie w sposobie według wynalazku roztworów trioksanu w węglowodorach aromatycznych jako surowca umożliwia znaczne podwyższanie konwersji formaldehydu do 98% wagowych oraz na

uciąglenie procesu w systemie jednostopniowym. Pozwala na wielokrotne wykorzystywanie użytego jako katalizator kwasu siarkowego dzięki temu, że nie jest on rozcieńczony wodą wprowadzaną wraz z formaldehydem jak w rozwiązaniach dotychczasowych.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady:

Przykład I. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło i płaszcz grzejny wprowadza się 215 g 14% toluenowego roztworu trioksanu i 100 g 57% roztworu wodnego kwasu siarkowego. Zawartość reaktora miesza się w temperaturze 100°C w ciągu 3 godzin, a następnie oddziela warstwę wodną, zawierającą 1,7% formaldehydu i 55% kwasu siarkowego, którą po zateżeniu stężonym kwasem siarkowym używa się powtórnie do reakcji polikondensacji. Z warstwy górnej po przemyciu 5% roztworem sody i oddestylowaniu toluenu z parą wodną uzyskuje się 77 g jasnożółtej ciekłej żywicy toluenowo-formaldehadowej. Otrzymana żywica posiada ciężar cząsteczkowy 310, lepkość 500 cP (w 25°C) i 12% tlenu.

Przykład II. 247 g 15% ksylenowego roztworu trioksanu przerabia się jak w przykładzie I i uzyskuje się 98 g jasnożółtej ciekłej żywicy ksylenowo-formaldehadowej. Otrzymana żywica posiada ciężar cząsteczkowy 427, lepkość 2000 cP (w 25°C) i 13,5% tlenu.

Przykład III. 300 g 10% roztworu trioksanu w solwentnaftcie o temperaturze wrzenia 135—200°C zawierającej około 40% wagowych pseudokumenu przerabia się jak w przykładzie I. Uzyskuje się 85 g jasnożółtej żywicy o ciężarze cząsteczkowym 470, temperaturze mięknienia 47°C, lepkości 3200 cP (50°C) i zawierającej 14% tlenu.

Przykład IV. 230 g 10% roztworu trioksanu we frakcji metylonaftalenowej wydzielonej z pozostałości po destylacji naftalenu (zakres temperatury wrzenia od 229 do 260°C) zawierającej 62% wagowych izomerów metylo-naftalenu przerabia się jak w przykładzie I. Uzyskuje się 75 g jasnobrązowej żywicy o ciężarze cząsteczkowym 535, temperaturze mięknienia 78°C, lepkości 6500 cP (50°C) i zawierającej 12% tlenu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic przez polikondensację węglowodorów aromatycznych lub ich mieszanin z formaldehydem, przy użyciu kwasu siarkowego jako katalizatora polikondensacji, **znamienny tym**, że jako surowiec stosuje się roztwór trioksanu w czystych węglowodorach aromatycznych lub ich mieszaninach.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako węglowodory aromatyczne stosuje się ciekłe metylowe pochodne benzenu i naftalenu zwłaszcza takie jak toluen, ksyleny, solwentnafta i frakcja metylonaftalenowa, wydzielona z pozostałości po destylacji naftalenu o zakresie temperatury wrzenia 229—260°C.