



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 20.I.1965 (P 107 046)

Pierwszeństwo: 21.I.1964 Francja

Opublikowano: 31.X.1968

Kl. 39 c, 30

MKP C 08 g, 23/00

UKD

Twórca wynalazku: Ives Labat

Właściciel patentu: Société Nationale des Petroles d'Aquitaine, Paryż  
(Francja)

## Sposób wytwarzania żywic fenolowych zawierających siarkę

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania żywic fenolowych zawierających siarkę.

Wytwarzanie polikondensatów z fenoli, formaldehydu i siarkowodoru jest od dawna znane. Jednakże te produkty zawierające w swej cząsteczce siarkę nie są dokładnie zbadane i nie znalazły praktycznego zastosowania.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się żywice termoutwardzalne o właściwościach porównywalnych z właściwościami żywic fenolowo-formaldehydowych. Są to żywice topliwe, częściowo rozpuszczalne w powszechnie znanych rozpuszczalnikach organicznych i w roztworach alkalicznych.

Sposób według wynalazku polega na kondensacji dwutiopolitioeteru typu  $HS(CH_2S)_nH$ , w którym  $n=2$  do 7, korzystnie 3 do 4 z jednym lub kilkoma fenolami przy stosunku 0,25 : 1,5 mola dwutiopolitioeteru, najkorzystniej 0,5 mola na 1 mol fenolu w obecności zasady jako katalizatora w temperaturze  $45^\circ-180^\circ C$  z wydzielaniem się siarkowodoru.

Stosowane w sposobie według wynalazku dwutiopolitioetery są ciekłymi oligomerami, mniej lub więcej gęstymi w zwykłej temperaturze o ciężarze cząsteczkowym bliskim 190.

Kondensację przeprowadza się w środowisku bezwodnym w postaci stopionej mieszaniny w obecności katalizatora, którego zawartość wynosi od 0,1—10% wagowo w stosunku do mieszaniny.

Jako katalizatory stosuje się zasady, najkorzyst-

2

niej słabe zasady organiczne, zwłaszcza drugorzędowe aminy alifatyczne.

Tak jak przy wytwarzaniu produktów kondensacji fenolu z formaldehydem tak i według wynalazku stosuje się rozmaite fenole, ale przede wszystkim te, których pozycje orto i/lub para są wolne, niepodstawione, jak hydroksybenzen, m-krezol, p-krezol, alkilofenole, których alkil zawiera od 2 do 4 atomów węgla, takie jak etylofenol, propylofenol, butylofenol i rezorcynę.

Szczególnie korzystne jest prowadzenie reakcji z nieznacznym nadmiarem fenolu lub z ilością oligomeru najwyżej równą ilości stechiometrycznej fenolu, biorąc pod uwagę wszystkie pozycje reagujące fenolu, to znaczy niepodstawione pozycje orto, para i/lub meta. W ten sposób przy końcu reakcji unika się zbyt dużej ilości fenolu, który nie wszedł w reakcję i usuwa się niebezpieczeństwo otrzymania produktów zawierających łańcuchy homopolimeryzowanego oligomeru, a także niebezpieczeństwo tworzenia się trójwymiarowej siatki. Stosowanie nieznacznego tylko nadmiaru fenolu usuwa zatem warunki sprzyjające tworzeniu się produktów nie nadających się do przetwórstwa.

Przy nieznacznym nadmiarze fenolu najkorzystniejszymi proporcjami są: od 1 do 2 moli oligomeru dwutiopolitioeteru na 2 mole fenolu.

Proces kondensacji przerywa się wówczas, gdy od 80—85% fenolu przereaguje. Jeżeli prowadziłoby się tę reakcję poza tę granicę, to otrzyma-

łoby się termoutwardzalną żywicę tężejącą na masę w reaktorze. Produkt końcowy nie zawiera wcale oligomeru, nawet jeżeli jego początkowa zawartość procentowa jest równa lub większa od wartości procentowej fenolu. Miara czasu trwania reakcji kondensacji jest ilość wydzielanego siarkowodoru. Wydzielanie  $H_2S$  ustaje, gdy reakcja końcowych grup  $-SH$  oligomeru z wodorem pierścienia fenolu jest całkowicie przeprowadzona.

Utwardzanie siarkowych fenoplastów, uzyskanych sposobem według wynalazku przeprowadza się za pomocą analogicznych środków jak w przypadku utwardzania żywic fenolo-formaldehadowych. W szczególności przeprowadza się sieciowanie za pomocą wielometylenowieloamin, a zwłaszcza sześciometylenoczeroaminy.

Korzystnym może się również okazać kilkakrotnie dodawanie dwutiopolitioeteru do środowiska reakcyjnego. Kondensację prowadzi się więc w kilku etapach, przy czym każdy etap stanowi dodawanie nowej porcji dwutiopolitioeteru do fenolu.

Produkty polikondensacji dwutiopolitioeteru  $HS(CH_2S)_nH$  z fenolem odpowiadają wzorowi przedstawionemu na rysunku, w którym  $X$  i  $n$  oznaczają wartości liczbowe. Składniki te nie zawierają nie związanej funkcji  $-SH$ , przy czym każda cząsteczka jest zakończona dwoma pierścieniami fenolowymi jednopodstawionymi. Liczba  $X$  może przybierać znaczne wartości, ale na ogół zawiera się w granicach od 1 do 6, zależnie od stopnia kondensacji.

Liczba  $(n-1)$  grup  $-CH_2S-$  we wspomnianej jednostce powtarzalnej wynosi od 1 do 6, gdy wychodzi się z oligometrów, których  $n$  równa się od 2 do 7 i gdy kondensacja odbywa się z jednym tylko wodorem fenolu bez homopolimeryzacji oligomeru. Gdy w reakcji biorą udział inne pozycje fenolu, zwłaszcza para i/lub meta i to w przypadku homopolimeryzacji dwutiopolitioeteru — co zachodzi zazwyczaj, gdy ten ostatni jest w nadmiarze w stosunku do fenolu — to liczba grup  $-CH_2S-$  przypadających na jednostkę powtarzalną może być o wiele większa, na przykład od 7 do 32.

Odpowiednio do rodzaju fenolu wyjściowego lub fenoli wyjściowych i odpowiednio do zastosowanego dwutiopolitioeteru, żywice występują pod postacią wosku więcej lub mniej twardego, lub też pod postacią twardych mas żywicznych ulegających przeważnie łatwo rozdrobnieniu.

Dla wartości  $X$  stosunkowo małych, żywice są topliwe i częściowo rozpuszczalne w stosowanych powszechnie rozpuszczalnikach organicznych. Zawartość siarki może wynosić od 15 do 40% wagowych, odpowiednio do stopnia kondensacji i zawartości procentowej dwutiopolitioeteru zastosowanego do kondensacji.

Żywice wytwarzane sposobem według wynalazku mogą być stosowane do wytwarzania przedmiotów wytłaczanych, politur itd., przy czym można mieszać je z wypełniaczami lub innymi środkami pomocniczymi stosując do tego zwykle sposoby.

Przykład I. W reaktorze, zaopatrzonym w pionową chłodnicę i w rurociąg dla przepływu

strumienia aortu, miesza się 2 mole fenolu (188 g) i 1 mol ciekłego oligomeru (190 g) o temperaturze  $45^\circ C$ . Następnie dodaje się dwuetyloaminę w ilości 3% w stosunku do fenolu i całość powoli doprowadza się do temperatury około  $160^\circ C$ ; w ciągu 3 godzin wydziela się od 1,7 do 1,8 mola  $H_2S$ . Ilość przemienionego fenolu wynosi 62%. Następnie nie związany fenol usuwa się za pomocą destylacji w próżni. Uzyskana żywica jest jasno żółta i zawiera 28% siarki. Może ona być sieciowana za pomocą sześciometylenoczeroaminy.

Przykład II. W tych samych warunkach jak w przykładzie I, ale z podwójną ilością katalizatora, to znaczy 6% w stosunku do fenolu wydziela się od 1,80 do 1,90 moli  $H_2S$  w ciągu 4 godzin. Ilość przemienionego fenolu wynosi 70%. Otrzymaną żywicę drobno zmieloną miesza się z 10% sześciometylenoczeroaminy i mieszaninę formuje tłocznie w temperaturze  $170^\circ C$  pod ciśnieniem  $250 \text{ kg/cm}^2$ . Wytłoczone przedmioty są nie topliwe, mają barwę jasno żółtą i są bez zapachu. Nie roztwarzają się ani w stosowanych zazwyczaj rozpuszczalnikach, ani też w kwasach. Jeżeli chodzi o zasady, to tylko 10% soda absorbowana jest przez te przedmioty w ilości 1,5% w ciągu 10 dni.

Przykład III. Prowadzi się kondensację według przykładu I z 2 molami fenolu i 1 molem oligomeru w obecności 6% dwuetyloaminy w stosunku do fenolu. Reakcja odbywa się w temperaturze od  $45$  do  $160^\circ C$  w ciągu 2 godzin i 30 minut. W tych warunkach wydziela się 1,6 moli  $H_2S$ , a ilość przereagowanego fenolu wynosi 62%. Następnie obniża się temperaturę mieszaniny do  $80-90^\circ C$  i dodaje mol oligomeru, a następnie zwiększa się stopniowo temperaturę do  $160-165^\circ C$ . Reakcja zostaje przerwana po 6 godzinach i 30 minutach. Ogółem wydziela się 3,5 mola  $H_2O$ . Ilość przereagowanego fenolu wynosi 85%. Otrzymana żywica jest jasno żółta i łatwo ulega rozdrobnieniu.

Postępując według przykładu II, otrzymuje się z żywicy przedmioty tłocznie formowane odporne na zwykłe środki chemiczne.

#### Przykłady IV—VII.

| Przykład | Katalizator   | Fenol<br>mole | Oligomer<br>w całości<br>mole | $H_2S$ ogółem<br>w ciągu 6 godzin<br>mole | Ilość przereago-<br>wanego fenolu<br>% | Zawartość<br>siarki w żywicy<br>% |
|----------|---------------|---------------|-------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------|
| IV       | Dwuetyloamina | 2             | 1,5                           | 2,5                                       | 80                                     | 31                                |
| V        | Dwuetyloamina | 2             | 2,5                           | 3,3                                       | 88                                     | 39                                |
| VI       | Dwuetyloamina | 2             | 3                             | 4,2                                       | 88                                     | 40                                |
| VII      | Dwuetyloamina | 2             | 2                             | 3,5                                       | 87                                     | 38                                |

Przytoczone przykłady są realizowane zgodnie ze sposobem postępowania opisanym w przykładzie III.

Przykład VIII. Zastępuje się 2 mole fenolu (hydroksybenzen) dwoma molami metakrezolu i nie zmienia się innych warunków roboczych. Reakcja przebiega w sposób identyczny. Wydziela się 3,5 mola  $H_2S$ . Ilość przereagowanego fenolu wynosi 87%. Uzyskuje się jasną żywicę zawierającą 37% siarki. Z żywicy tej wyrabia się przedmioty tłocznie formowane sposobem podanym w przykładzie II, które wykazują również zadowalające właściwości.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic fenolowych zawierających siarkę, **znamienny tym**, że kondensuje się dwutiolopolitioeter o wzorze  $HS(CH_2S)_nH$ , w którym  $n = 2$  do 7, korzystnie 3 do 4, z jednym lub kilkoma fenolami przy stosunku 0,1 do 1,5 mola, najkorzystniej 0,5 mola dwutiolopolitioeteru na 1 mol fenolu, w obecności za-

sady jako katalizatora, w temperaturze  $45^\circ$  do  $180^\circ C$ .

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dwutiolopolitioetery o ciężarze cząsteczkowym rzędu 190.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się fenol niepodstawiony w co najmniej jednej pozycji orto i/lub para.
4. Sposób według zastrz. 1 i 3, **znamienny tym**, że jako fenol stosuje się: hydroksybenzen, m-krezol, p-krezol, etylofenol, propylofenol, butylofenol i rezorcynę.
5. Sposób według zastrz. 1-4, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w środowisku bezwodnym.
6. Sposób według zastrz. 1-5, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się drugorzędową aminę alifatyczną w ilości od 0,1 do 10% wagowych.
7. Sposób według zastrz. 1-6, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w kilku etapach, dodając dwutiolopolitioeter w każdym etapie.

