



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45402

Kl. 39 ^{b⁵, 5/18} ~~e, 2~~

Zakłady Tworzyw Sztucznych „Puszków”*)

Puszków, Polska

Sposób wytwarzania żywicy fenolowo-terpenowej

Patent trwa od dnia 2 marca 1959 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania żywicy fenolowo-terpenowej, stosowanej do wyrobu lakierów, używanych jako powłoki antykorozyjne, zwłaszcza w przemyśle budowy okrętów. Lakiery te posiadają dużą odporność na działanie elektrolitów, a w szczególności na działanie wody morskiej.

Żywice fenolowo-terpenowe wytwarza się przez kondensację fenolu z limonenem lub dwupentenem, stanowiącym optycznie nieaktywną formę limonenu.

Limonen lub dwupenten występuje w krajowych olejkach terpentynowych, tak balsamicznych jak i ekstrakcyjnych, w niewielkich ilościach, a ich wydzielanie z olejków na drodze dokładnej destylacji frakcyjnej jest kosztowne, wskutek czego otrzymywane są drogą limonen lub dwupenten są drogie, co pociąga za sobą wysokie koszty wytwarzania żywicy fenolowo-terpenowej.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są doc. dr inż. Mieczysław Bułala, mgr Jan Błaszczewicz i mgr Edward Oleksy.

Teoretycznie żywice fenolowo-terpenowe można wytwarzać również przy stosowaniu innych jednopierścieniowych węglowodorów terpenowych $C_{10}H_{16}$, np. przy stosowaniu α -, β -, γ -terpinenów lub terpinolenu, lecz z uwagi na jeszcze mniejszą ich zawartość w naturalnych olejkach terpenowych, a tym samym trudniejsze ich wydzielanie przez destylację frakcyjną, te węglowodory terpenowe nie wchodzą w rachubę jako surowiec do wytwarzania żywic fenolowo-terpenowych. Powoduje to zbyt wysoką cenę tych surowców, a tym samym i wytwarzanych z nich żywic.

Wytwarzanie zaś jednopierścieniowych węglowodorów terpenowych na drodze syntetycznej przez zastosowanie katalitycznych procesów izomeryzacji dwupierścieniowych węglowodorów terpenowych jest bardzo skomplikowane, a tym samym bardzo kosztowne, tak iż praktycznie biorąc do wytwarzania żywic fenolowo-terpenowych stosuje się wyłącznie limonen lub dwupenten.

Stwierdzono, że wytwarza się żywice fenolowo-terpenowe, jeżeli zamiast limonenu lub dwupentenu wykorzystuje się tanie produkty

odpadowe uzyskiwane przy produkcji kamfory syntetycznej. Podczas produkcji syntetycznej kamfory stosuje się katalityczną izomeryzację α - pinenu do kamfenu, przy czym po wydzieleniu z mieszaniny reakcyjnej kamfenu pozostałość stanowi produkt odpadowy, który poddaje się zwykłej destylacji, w celu oddzielenia od nielotnych produktów polimeryzacji, otrzymany zaś destylat składa się z mieszaniny jednopięścieniowych węglowodorów terpenowych, a mianowicie z limonenu, dwupentenu, terpinenów, terpinolenu oraz z bliżej niezidentyfikowanego jednopięścieniowego węglowodoru terpenowego $C_{10}H_{16}$. Mieszanina ta posiada następujące właściwości: temperatura wrzenia pod ciśnieniem 760 mm wynosi 175–190°C; $n_D^{20} = 1,4750$ – 1,4950; $d_4^{20} = 0,8450$ – 0,8700; $L_L =$ około 0°.

Ostatni z wyżej wymienionych węglowodorów terpenowych występuje w otrzymanej mieszaninie w znacznych ilościach, jednak reaktywność jego jest stosunkowo mała. Przy stosowaniu tej mieszaniny do wytwarzania żywicy fenolowo-terpenowej otrzymuje się niską jej wydajność i dopiero jej uaktywnienie umożliwia osiągnięcie wysokiej wydajności otrzymanej żywicy.

Sposób według wynalazku polega na tym, że mieszaninę jednopięścieniowych węglowodorów terpenowych, stanowiących destylat produktu odpadowego otrzymywanego podczas wytwarzania kamfory syntetycznej, wysyca się suchym gazowym chlorowodorem, w celu użyskania ich chlorowodorów odznaczających się wysoką reaktywnością, po czym wytworzone chlorowodorki kondensuje się z fenolem w obecności katalizatora $ZnCl_2$ i otrzymuje się żywicę fenolowo-terpenową o właściwościach równorzędnych z żywicami fenolowo-terpenowymi wytwarzanymi przy użyciu limonenu lub dwupentenu.

Przykład. 200 części wagowych destylatu, otrzymywanego z produktu odpadowego tworzącego się przy produkcji kamfory syntetycznej, zawierającego jednopięścieniowe węglowodory terpenowe $C_{10}H_{16}$, wysyca się suchym chlorowodorem, a otrzymane chlorowodorki terpenowe kondensuje się w obecności 1,5 części wagowych katalizatora $ZnCl_2$ z 100 częściami wagowymi stopionego fenolu. Dozowanie dodawanych chlorowodorów terpenowych regu-

luje się tak, aby temperatura masy reakcyjnej nie przekraczała 75°C.

Po dodaniu do stopionego fenolu całej ilości chlorowodorów terpenowych do mieszaniny reakcyjnej dodaje się nafty, jako rozpuszczalnika, w ilości 100 części wagowych i utrzymuje masę reakcyjną w ciągu 18–20 godzin w temperaturze nie przekraczającej 75°C. Po zakończeniu procesu kondensacji z mieszaniny reakcyjnej wymywa się wodą katalizator oraz wydzielający się w przebiegu kondensacji chlorowódor, po czym po oddzieleniu od warstwy wodnej produkt reakcji poddaje się destylacji, przy czym oddestylowuje się naftę i nieprze-reagowane węglowodory terpenowe. Początkowo destyluje się pod ciśnieniem normalnym, a następnie pod ciśnieniem zmniejszonym, przy czym w zależności od stopnia oddestylowania lotnych składników uzyskuje się żywicę fenolowo-terpenową o temperaturze mięknięcia w granicach 50–70°C.

Wytwarzana sposobem według wynalazku żywica fenolowo-terpenowa po rozpuszczeniu w odpowiednim rozpuszczalniku wraz z innymi koniecznymi dodatkami tworzy lakier dający powłoki odznaczające się większą wytrzymałością mechaniczną i odpornością na korozyjne działanie roztworów chlorku sodowego w porównaniu z żywicami fenolowo-terpenowymi wytwarzanymi przy użyciu limonenu lub dwupentenu. Należy podkreślić, że żywica wytwarzana sposobem według wynalazku jest około trzykrotnie tańsza od znanych żywic fenolowo-terpenowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywicy fenolowo-terpenowej przez kondensację fenolu z jednopięścieniowymi węglowodorami terpenowymi w obecności katalizatora, znamienny tym, że jednopięścieniowe węglowodory terpenowe, stanowiące destylat produktów odpadowych, wytwarzających się podczas produkcji kamfory syntetycznej, wysyca się suchym chlorowodorem, po czym wytworzone chlorowodorki terpenowe kondensuje się z fenolem w obecności katalizatora kwaśnego znanymi metodami.

Zakłady Tworzyw Sztucznych
„Pustków”

