



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208749

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 08 G 8/10

(22) Přihlášeno 10 05 78
(21) (PV 2991-78)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 13 05 77
(P-198117) Polská lidová republika

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 15 08 84

(72) Autor vynálezu

(73) Majitel patentu

GRYTA MARIAN, KEDZIERZYN, PEPERA MARIAN, JASZO, BORKIEWICZ JERZY,
PAZUBICKI ROMUALD, KATOVICE, PISARZEWSKA EVA, RICHTER RAJMOND,
KEDZIERZYN (PLR)
INSTYTUT CHEMII SYNTETY ORGANICZNEJ "BLACHOWNIA", KEDZIERZYN (PLR)

(54) Způsob výroby ve vodě ředitelných fenolických resolových pryskyřic

1

Vynález se týká způsobu výroby ve vodě ředitelných fenolických resolových pryskyřic kondenzací fenolu s vodným roztokem formaldehydu za přítomnosti bazických katalyzátorů, zejména hydroxidů alkalických kovů a/nebo hydroxidů kovů alkalických zemin. Tyto pryskyřice se používají k lepení skla a minerálních vláken například při výrobě lepenky, plstěné lepenky, rohoží, tepelných izolací, profilů a podobně.

Podle známých způsobů výroby jsou fenol-formaldehydové pryskyřice resolového typu, určené pro uvedené výrobky, vyráběny kondenzací fenolu s vodným, zpravidla 36% roztokem formaldehydu při molárním poměru fenolu k formaldehydu 1:1,5 až 1:3,0. Katalyzátory, používanými při výrobě takovýchto pryskyřic, jsou alkalické hydroxidy jako NaOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Ba(OH)₂ a rovněž organické sloučeniny, například aminy, a kondenzace se provádí při teplotě cca 50 až 70 °C. Tímto postupem se získají pryskyřice, které jsou ředitelné ve vodě při poměru alespoň 3 dílů vody na 1 díl pryskyřice.

Způsob výroby fenol-formaldehydových pryskyřic popsáný v polském patentovém spisu číslo 89 649 spočívá v postupné kondenzaci fenolu a formaldehydu, přičemž v prvním stupni výroby kondenzuje fenol a formaldehyd při molárním poměru ne větším než 1:1,3 až 1:1,8. Poté co nasezený formaldehyd zreagoval na stupeň odpovídající snížení jeho obsahu v reakční směsi na úroveň 4 až 7 hmotnostních procent, přidá se další dávka formaldehydu v takovém okamžiku, aby se dosáhlo celkového molárního poměru 1:2,1 až 1:2,5.

Nevýhoda známých postupů spočívá v příliš vysokém obsahu volného formaldehydu, jak to například vyplývá z francouzského patentového spisu č. 2 094 099. Pryskyřice podle tohoto patentu obsahuje asi 16 % volného formaldehydu, což ztěžuje konečné zpracování této pryskyřice vytvrzováním za horka.

Nedostatek jiných fenolových pryskyřic spočívá v jejich částečné mísitelnosti s vodou. Tak například podle polského patentového spisu č. 74 107 je mísitelnost těchto pryskyřic s vodou v poměru 1:2 až 1:3. Pro praktické použití je však takováto mísitelnost v mnoha případech příliš nízká, a to zejména tam, kde se používá vodných roztoků pryskyřic zředěných na vyšší stupeň.

Fenol-formaldehydové pryskyřice připravené známými způsoby obsahují relativně velké množství fenolu, to jest asi 4 hmotnostní %, jak je uvedeno například v polském patentovém spisu č. 89 649. To má za následek uvolňování velkých množství volného fenolu do ovzduší a tím znečišťování okolí, zejména kde pryskyřice, používané při výrobě produktů ze skla a minerálních vláken, se vytvrzuje za zvýšené teploty cca 200 °C v proudě vzduchu. Při použití čistících zařízení, která mají potlačit nežádoucí účinky uvolňovaného fenolu na životní prostředí, značně stoupají celkové výrobní náklady. Je proto mimořádně důležité, aby se množství volného fenolu v pryskyřicích co nejvíce snížilo.

Účelem vynálezu je proto vypracování způsobu výroby fenol-formaldehydových pryskyřic, které by obsahovaly méně než 2 hmotnostní % fenolu a byly zcela rozpustné ve vodě.

Podstata způsobu výroby ve vodě ředitelných fenolických resolových pryskyřic kondenzací fenolu s vodným roztokem formaldehydu za přítomnosti hydroxidů alkalických kovů a/nebo hydroxidů kovů alkalických zemin jako katalyzátorů podle vynálezu spočívá v tom, že kondenzace fenolu s formaldehydem se provádí ve dvou nebo třech stupních, přičemž první stupeň probíhá za přítomnosti 0,025 až 0,05 molu katalyzátoru na 1 mol fenolu, při teplotě 55 ± 5 °C a za molárního poměru fenolu k formaldehydu 1:2,2 až 1:2,8, druhý stupeň kondenzace probíhá za přítomnosti 0,035 až 0,1 molu katalyzátoru na 1 mol fenolu při molárním poměru fenolu k formaldehydu 1:2,6 až 1:3,2 za teploty 60 ± 5 °C, načež třetí stupeň probíhá za přítomnosti 0,075 až 0,15 molů katalyzátoru na 1 mol fenolu při molárním poměru fenolu k formaldehydu 1:3,0 až 1:3,6 při teplotě 65 ± 5 °C.

První stupeň kondenzace je s výhodou ukončen, když obsah volného formaldehydu klesne pod 12 hmotnostních procent počítáno na hmotnost pryskyřice, zatímco druhý stupeň je ukončen, když kondenzace volného formaldehydu klesne pod 8 hmotnostních procent.

Neutralizace produktu až na hodnotu $\text{pH } 7,3 \pm 0,3$ se provádí výhodně kyselinou sírovou, kyselinou fosforečnou, kyselinou p-toluensulfonovou nebo amonnými solemi těchto kyselin.

Při způsobu kondenzace podle vynálezu přidáváním formaldehydu po částech vznikají větší množství trimethylfenolu, nežádanejší složky fenol-formaldehydových resolových pryskyřic. Tím, že se katalyzátor přidává po částech, se umožňuje spolehlivější řízení celého kondenzačního postupu, protože při průběhu kondenzace se hodnota pH snižuje a tím, že se přidá další množství katalyzátoru, upraví se hodnota pH reakční směsi alespoň na původní hodnotu nebo se často hodnota pH ještě zvýší.

Při způsobu kondenzace fenolu s formaldehydem podle vynálezu se při dvoustupňovém postupu sníží obsah fenolu v konečném produktu pod 2 hmotnostní % a při třístupňovém postupu se obsah fenolu sníží pod 1,5 hmotnostních procent. Dále pak pryskyřice vyrobené způsobem podle vynálezu jsou zcela rozpustné ve vodě a mohou být proto použity jako pojivo při výrobě produktů z minerální a skleněné vlny.

Obsah volného formaldehydu může být regulován v rozmezí od 7,5 do 3 hmotnostních %. Zvyšování jeho obsahu způsobuje urychlené stárnutí.

P ř í k l a d 1

Při prvním stupni kondenzace byl reaktor opatřený míchadlem naplněn 300 g fenolu a 700 g vodného roztoku formaldehydu o koncentraci 37 hmotnostních procent, a 40 g

$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Byla získána směs výchozích látek, u nichž molární poměr fenolu k formaldehydu a hydroxidu barnatému činil 1:2,71:0,040.

Poté se reakční teplota směsi zvýšila na 55°C a udržovala se na této výši za stálého míchání, až koncentrace volného formaldehydu klesla na 8,5 hmotnostních procent. Poté se rozjel druhý stupeň kondenzace tím, že se do směsi přidalo 100 g vodného roztoku formaldehydu o koncentraci 37 hmotnostních procent, a 40 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Tím se dosáhlo celkového molárního poměru výchozích látek a katalyzátoru, to jest fenolu k formaldehydu a hydroxidu barnatému 1:3,09:0,0800. Poté se reakční teplota zvýšila na 60°C a kondenzace pryskyřice pokračovala až do té doby, dokud obsah volného formaldehydu neklesl na 7,3 hmotnostních procent. Tím byl ukončen druhý stupeň kondenzace pryskyřice. Získaný roztok byl ochlazen a zneutralizován kyselinou sírovou na hodnotu $\text{pH } 7,3 \pm 0,3$.

Takto připravená pryskyřice měla následující vlastnosti: obsah suché látky 38 hmotnostních %, obsah fenolu 1,68 hmotnostních %, úplná rozpustnost ve vodě.

P ř í k l a d 2

Kondenzace se prováděla obdobným způsobem jako v příkladu 1 až do ukončení druhého stupně kondenzace. Poté bylo přidáno ještě jednou 100 g 37% vodného roztoku formaldehydu spolu se 40 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, takže celkový molární poměr fenolu k formaldehydu a hydroxidu barnatému, počítáno od začátku postupu, byl 1:3,48:0,120. V syntéze se pokračovalo při teplotě 60°C , až obsah volného formaldehydu klesl na 7,0 hmotnostních %. V tomto okamžiku byla kondenzace pryskyřice zastavena.

Pryskyřice byla neutralizována kyselinou p-toluensulfonovou na hodnotu $\text{pH } 7,3 \pm 0,3$. Získaná pryskyřice měla následující vlastnosti: obsah suché látky činil 36 hmotnostních procent, obsah fenolu 1,2 hmotnostních procent a látka byla zcela rozpustná ve vodě.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby ve vodě ředitelných fenolických resolových pryskyřic kondenzací fenolu s vodným roztokem formaldehydu za přítomnosti hydroxidů alkalických kovů a/nebo hydroxidů kovů alkalických zemin jako katalyzátorů, vyznačující se tím, že kondenzace fenolu s formaldehydem se provádí ve dvou nebo třech stupních, přičemž první stupeň probíhá za přítomnosti 0,025 až 0,05 molu katalyzátoru na 1 mol fenolu, při teplotě $55 \pm 5^\circ\text{C}$ a za molárního poměru fenolu k formaldehydu 1:2,2 až 1:2,8, druhý stupeň kondenzace probíhá za přítomnosti 0,035 až 0,1 molu katalyzátoru na 1 mol fenolu při molárním poměru fenolu k formaldehydu 1:2,6 až 1:3,2 za teploty $60 \pm 5^\circ\text{C}$, načež třetí stupeň probíhá za přítomnosti 0,075 až 0,15 molů katalyzátoru na 1 mol fenolu při molárním poměru fenolu k formaldehydu 1:3,0 až 1:3,6 při teplotě $65 \pm 5^\circ\text{C}$.

2. Způsob výroby ve vodě ředitelných fenolických pryskyřic podle bodu 1, vyznačující se tím, že první stupeň je ukončen, když obsah volného formaldehydu klesne pod 12 hmotnostních procent počítáno na hmotu pryskyřice, zatímco druhý stupeň je ukončen, když kondenzace volného formaldehydu klesne pod 8 hmotnostních procent.

3. Způsob výroby ve vodě ředitelných fenolických pryskyřic podle bodu 1, vyznačující se tím, že neutralizace produktu až na hodnotu $\text{pH } 7,3 \pm 0,3$ se provádí kyselinou sírovou, kyselinou fosforečnou, kyselinou p-toluensulfonovou nebo amonnými solemi těchto kyselin.