

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

100 458

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.02.75 (P. 177918)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.10.76

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1979

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
PRL

Int. Cl.²

C08G 8/28

C08G 16/00

Twórcy wynalazku: Tadeusz Śnieżek, Mirosław Baranowski, Bronisław Dąbrowski,
Jerzy Wojciechowski, Władysław Walczyk
Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia”,
Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania żywic przeznaczonych do wyrobów elektroizacyjnych, prasowanych lub zwijanych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywic przeznaczonych do wyrobów elektroizacyjnych prasowanych lub zwijanych o własnościach elastycznych, na bazie pochodnych fenolowych i formaldehydu.

Znane są sposoby otrzymywania żywic przeznaczonych do prasowanych wyrobów elektroizacyjnych o zwiększonej elastyczności, które polegają na zmieszaniu podstawowych żywic fenolowo lub krezolowo-formaldehadowych z żywicami uplastyczniającymi takimi jak żywice toluenowo-formaldehadowe, żywice toluenowo-formaldehadowe zmieszane z glikolami oraz żywice typu poliestrowego.

Środki uplastyczniające dodaje się do żywicy podstawowej przed nasyceniem nią papieru, stosując je w ilości 5–25% wagowych. Związki te często rozwarstwiają się nastroczając wiele kłopotów w utworzeniu mieszaniny jednorodnej, dlatego też już przed zastosowaniem mieszaniny takich żywic należy je poddać dokładnemu mieszaniu. Stosowane związki uplastyczniające dodawane do żywicy tworzą mieszaniny fizyczne, co powoduje, że tak naniesiona żywica na papier daje produkt finalny o zmiennych własnościach fizyko mechanicznych w różnych miejscach wyrobu.

Z opisu patentowego nr 67045 znany jest sposób otrzymywania fenolowych tworzyw warstwowych prasowanych, zwijanych i zwijano-prasowanych. W procesie tym utwardzaniu w podwyższonej temperaturze poddaje się nośniki nasycone modyfikowaną żywicą fenolową stanowiącą mieszaninę w której na 100 części wagowych żywicy fenolowej przypada 1–60 części żywicy toluenowo-formaldehadowej w odniesieniu do części stałych tych żywic. Stosowaną w procesie żywicę toluenowo-formaldehadową otrzymuje się przez kondensację 1–2 moli toluenu z 1 molem formaldehydu prowadzoną w obecności kwasu siarkowego o stężeniu 45–55% w temperaturze około 100°C. Następnie roztwór żywicy w toluenie neutralizuje się roztworem alkalicznym i wydziela żywicę przez destylację rozpuszczalnika. Roztwór impregnacyjny modyfikowanej żywicy fenolowej stosowanej w patencie 67045 sporządza się przez zmieszanie alkoholowego roztworu żywicy fenolowej typu rezolowego otrzymanej przez kondensację fenolu, trójkrezolu lub ich mieszaniny z formaldehydem, w śródo-

wisku alkalicznym przy nadmiarze formaldehydu, z żywicą toluenowo-formaldehadową w takim stosunku wagowym, aby na 100 części żywicy fenolowej przypadało 1–60 części żywicy toluenowo-formaldehadowej.

W zależności od stosowanego nośnika roztwór impregnacyjny rozcieńcza się stosując alkohol etylowy, aceton, octan etylu i inne. Otrzymane żywice polepszają własności dielektryczne i mechaniczne finalnych wyrobów oraz zmniejszają chłonność wody.

Stosowanie mieszanek żywic podanych w opisie patentowym 67045 do wyrobów elektroizolacyjnych jest niekorzystne ze względu na małą penetrację ich w głąb nośnika spowodowaną dużą lepkością żywic i dlatego dla uzyskania lepszej ich penetracji należy stosować rozpuszczalniki w celu zmniejszenia lepkości. Hydrofobowość żywicy utrudnia penetrację oraz powoduje nierównomierne rozprowadzenie wody zawartej w rozpuszczalnikach i żywicy co powoduje przy prasowaniu nierównomierne wydzielanie się gazów.

Podany w opisie patentowym nr 83901 sposób wytwarzania wewnętrznie plastyfikowanych wodorozpuszczalnych żywic fenolowych przeznaczonych do wyrobu tworzyw warstwowych polega na kondensacji 1 mola fenoli, 1,1–3 moli formaldehydu i 0,02–0,5 mola aminy alifatycznej korzystnie trójetanoloaminy oraz 0,01 do 1 mola oksyetylowanych alkilofenoli, w temperaturze 60–100°C.

Dzięki zastosowaniu amin alifatycznych głównie trzeciorzędowych jako katalizatorów kondensacji uzyskuje się związki niskocząsteczkowe rozpuszczalne w wodzie, lecz podczas suszenia nośnika papierowego lub innego nasyconego tą żywicą wydzielają się duże ilości toksycznych amin i niezwiązanego formaldehydu, które muszą być usunięte z oparów przed wypuszczeniem do atmosfery. Mimo takiego ograniczenia katalizatora kondensacji do alifatycznych amin trzeciorzędowych powstałe wyroby prasowane tylko nieznacznie poprawiają swą elastyczność, warunki BHP ulegają pogorszeniu a aparatura w przetwórstwie komplikuje się.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania żywic o obniżonej lepkości, bezrozpuszczalnikowego dającego produkty trwałe w przechowywaniu przeznaczone do wyrobów elektroizolacyjnych prasowanych lub zwijanych o dużej elastyczności.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania żywic przeznaczonych do wyrobów elektroizolacyjnych prasowanych lub zwijanych przez współkondensację hydroksywiązków z aldehydami, oksyalkilenowanymi fenolami oraz produktami oksyalkilenowania alkilohydroksywiązków.

Stwierdzono, że żywice przeznaczone do wyrobów elektroizolacyjnych o dobrych własnościach użytkowych uzyskuje się na drodze kondensacji formaldehydu, trioksanu, paraldehydu, aldehydu octowego, furfurołu, chloralu lub sześciometylenoczteteroaminy z fenolem, krezolami, ksylenolami, naftolami wraz ze związkami uplastyczniającymi końcowy produkt, które posiadają w swej budowie pierścienie ulegające kondensacji z podstawowymi żywicami. Związkami takimi są oksyalkilenowane fenole, krezole, ksylenole, naftole lub ich mieszaniny. Związki te wbudowane w cząstkę podstawowej żywicy, uplastyczniają produkt a równocześnie powodują lepszą rozpuszczalność żywicy w wodzie. W roli czynnika uplastyczniającego można również stosować żywicę toluenowo-formaldehadową, którą poddaje się wraz z wszystkimi komponentami dalszej kondensacji.

Sposobem według wynalazku żywice przeznaczone do wyrobów elektroizolacyjnych prasowanych lub zwijanych otrzymuje się przez kondensację 0,1–50% wagowych hydroksywiązku, którym jest fenol, krezole, ksylenole i naftole ewentualnie ich mieszaniny z 20–75% wagowych produktów oksyalkilenowania hydroksywiązku 2–4 molami tlenu ctylenu i/lub tlenu propylenu i/lub tetrahydrofuranu i/lub epichlorowcohydryny oraz formaldehydu, trioksanu, paraldehydu, furfurołu, chloralu, aldehydu octowego, sześciometylenoczteteroaminy stosowanych pojedynczo lub w mieszaninie przy czym proces prowadzi się ewentualnie z dodatkiem oksyalkilenowanych alkilofenoli zawierających powyżej 9 atomów węgla w rodniku stosowanych w ilości od 25% wagowych oraz żywicy toluenowo-formaldehadowej stosowanej w ilości do 50%.

Stosowane produkty oksyalkilenowania alkilofenoli otrzymuje się przez działanie 6–25 molami tlenu etylenu i/lub tlenu propylenu i/lub tetrahydrofuranu i/lub epichlorowcohydryny na alkilofenole.

Proces według wynalazku prowadzi się w ten sposób, że do reaktora wprowadza się fenol, krezol, ksylenole, naftole lub mieszaninę tych związków w ilości od 0,1–50% wagowych wsadu, najlepiej 5–30% wagowych a następnie dodaje się oksyalkilenowane fenole i/lub krezole i/lub ksylenole i/lub naftole w ilości 20–75% wagowych najlepiej 30–50% wagowych wsadu, po czym ewentualnie dodaje się oksyalkilenowane alkilofenole w ilości do 25% wagowych wsadu, najlepiej 10–15% wagowych, oraz żywicę toluenowo-formaldehadową w ilości do 50% wagowych wsadu, najlepiej 10–15% wagowych. Na tę mieszaninę działa się formaldehydem i/lub trioksanem i/lub paraldehydem i/lub aldehydem octowym i/lub furfurolem względnie chlorałem lub sześciometylenoczteteroaminą w ilości 0,7–1,3 mola, najlepiej 0,7–1,0 mola czynnika kondensującego na 1 mol składnika z grupami hydroksylowymi. Proces prowadzi się wobec katalizatorów kwaśnych takich jak HCl, HBr, H₂SO₄, H₃PO₄, PCl₃, POCl₃, PCl₅ lub ich bromopochodnych względnie wobec silnie kwaśnych kationitów w temperaturze 80–120°C, najlepiej w temperaturze 90–105°C. Powstałą żywicę poddaje się odwodnieniu pod

zmniejszonym ciśnieniem, a następnie usuwa się resztki katalizatora przez neutralizację amoniakiem, NaOH, KOH, wodorotlenkiem barowym lub sześciometylenocztteroaminą, natomiast chlorowcowodór wiąże się przy pomocy związków epoksydowych powstałe osady soli z neutralizacji odwirowuje się lub sączy. Oksyalkilenowane fenole i ich pochodne otrzymuje się przez działanie na fenol, krezol, ksylenole, naftole lub ich mieszaninę tlenkami etylenowym i/lub propylenowym i/lub tetrahydrofuranem i/lub epichlorowcohydrynami wobec znanych katalizatorów pod ciśnieniem 1–5 atn używając od 1–6 moli tlenków a najlepiej 2–4 moli tlenków na 1 mol hydroksyarylozwiązku.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się żywice o niższej lepkości w stosunku do wytworzonych żywic znanymi metodami. Żywice przeznaczone są do wytwarzania wyrobów elektroizolacyjnych prasowanych lub zwijanych. Żywice tak otrzymane charakteryzują się lepszą penetracją w podłoże. Wprowadzenie łańcuchów oksyalkilenowanych politlenków powoduje większe powinowactwo żywicy do papieru i tkanin stanowiących nośnik. Dzięki powstaniu mostków wodorowych woda zawarta w żywicy i nośniku jest równocześnie rozprowadzona i nie tworzą się pęcherze w wyrobach finalnych, ich elastyczność jest trwała w czasie wyroby zachowują tę elastyczność nawet w bardzo niskich temperaturach. Czas powlekania jest krótki a podczas suszenia nośnika z żywicą nie wydzielają się toksyczne i palne opary co upraszcza aparaturę i ułatwia pracę oraz obniża koszty. Dobierając odpowiednio komponenty można regulować w szerokich granicach elastyczność, odporność na wodę, rozpuszczalniki i elektroizolacyjność wyrobów gotowych.

Przykład I. Do reaktora emaliowanego lub szklanego o pojemności 2 l zaopatrzonego w mieszałko, termometr, chłodnicę zwrotną, chłodnicę destylacyjną, system grzewczy i chłodzący, wprowadza się 92 g – 1 mol fenolu, 120 g mieszaniny ksylenoli – 1 mol, 440 g – 1,5 mola adduktu mieszaniny ksylenoli z 3-ma molami tlenku propylenu, 130 g adduktu nonylofenolu – 0,2 mola z 10 molami tlenku etylenu oraz 400 g żywicy tolueno-formaldehdowej. Do reaktora wprowadza się podczas mieszania 25 g kwasu solnego i mieszając dodaje się 100 g furfurołu oraz 100 g formaliny 35%. Całość mieszając ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do temperatury 90° aż do zakończenia burzliwej reakcji co trwa około 30–60 minut a następnie porcjami wprowadza się jeszcze 200 g formaliny. Po zakończeniu reakcji całość ogrzewa się w temperaturze 110°C przez 0,5 godziny, po czym oddestylowuje się wodę wraz z kwasem solnym. Po oddestylowaniu wody całość neutralizuje się sześciometylenocztteroaminą do pH 6,0–6,5, a następnie sączy na gorąco. Uzyskuje się 1300 g żywicy, o lepkości 3000–6000 cP w 25°C o barwie żółtej do brązowej, dobrze rozpuszczalnej w alkoholu, acetonie i wodnym roztworze alkoholu. Produkt nie zawiera wolnego fenolu i formaliny.

Przykład II. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się 92 g fenolu 106 g krezoli mieszaniny meta i para, 120 g ksylenoli, 72 g β-naftolu, 300 g adduktu ksylenolu z tlenkiem propylenu, w którym na 1 mol ksylenolu zastosowano 3 mole tlenku propylenu, 66 g adduktu tlenku etylenu z nonylofenolem otrzymanym w wyniku reakcji 1 mola nonylofenolu z 10 molami tlenku etylenu, 600 g żywicy toluenoformaldehdowej, 30 g kwasu fosforowego 85% a następnie ogrzewając do temperatury 60°C wprowadza się 100 g formaliny 35% i po zakończeniu burzliwej reakcji porcjami wprowadza się, cały czas mieszając, 300 g formaliny. Po zakończeniu reakcji odpędza się częściowo wodę, neutralizuje produkt do pH 6,-6,5 amoniakiem, NaOH lub inną zasadą, a po całkowitym odwodnieniu i odsączeniu otrzymuje się jasno brązową żywicę w ilości 1350 g. Produkt dobrze rozpuszcza się w roztworze wodno-alkoholowym, przy czym roztwór wykazuje dobrą penetrację na papierze. Posiada lepkość od 8000–10,000 cP w 25°C, nie zawiera wolnej formaliny, fenolu i krezoli.

Przykład III. Do reaktora opisanego w przykładzie I, wprowadza się 106 g mieszaniny meta i para krezolu, 600 g adduktu otrzymanego przez działanie 2 molami mieszaniny tlenku etylenu i tlenku propylenu o stosunku molowym 1 : 1, na 1 mol fenolu, 350 g adduktu otrzymanego w reakcji 1 mola β-naftolu z 3 molami mieszaniny składającej się z 1 mola tlenku propylenu i 2 moli epichlorowcohydryny, 250 g żywicy toluenowo-formaldehdowej oraz 100 g kationitu w formie kwaśnej o wytrzymałości termicznej do 130°C. Całość miesza się, ogrzewa do temperatury 80°C a następnie wprowadza się 96 g furfurołu tj 1 mol i prowadzi reakcję w tej temperaturze w czasie 30 minut. Następnie ogrzewając powoli mieszaninę do 90°C, wprowadza się porcjami 170 g – 2 mole, formaliny 35%-owej. Po czym po zakończeniu burzliwej reakcji z formaliną wprowadza się do środowiska reakcji 65 g to jest 0,5 mola, chloralu. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 100°C i utrzymuje w tej temperaturze w czasie 1 godziny. Otrzymany produkt oddziela się od katalizatora kationitowego przez filtrację, zobojętnia za pomocą sześciometylenocztteroaminy i poddaje destylacji próżniowej dla odpędzenia wody. Uzyskana żywica w ilości 1450 g jest w postaci ciekłej, rozpuszcza się częściowo w wodzie i zawiera 3,5% wagowych chloru. Lepkość żywicy wynosi 6000–8000 cP w 25°C. Nie zawiera wolnego formaldehydu i krezolu.

Przykład IV. Do reaktora opisanego w przykładzie I wprowadza się 184 g – 2 mole fenolu, 106 g mieszaniny krezoli 300 g adduktu otrzymanego w wyniku reakcji 1 mola mieszaniny p-krezolu i m-krezolu z mieszaniną 4 moli tlenku etylenu i tetrahydrofuranu, w której stosunek molowy tlenku etylenu do tetrahydro-

furanu wynosi 2 : 2, 750 g adduktu nonylofenolu otrzymanego przez działanie 3 molami mieszaniny tlenu etylenu i tlenu propylenu na jeden mol nonylofenolu, przy czym stosunek molowy tlenu etylenu do tlenu propylenu w mieszaninie wynosi 2 : 1. Następnie wprowadza się do układu 15 g katalizatora POCl_3 w roztworze benzenowym i ogrzewa całość mieszając do temperatury 90°C , po czym dodaje się 96 g to jest 1 mol furfuru i prowadzi reakcję w temperaturze 90°C w czasie 30 minut. Z kolei do środowiska reakcji wolno wdzowuje się 255 g formaliny i prowadzi kondensację w czasie 3 godzin. Po zakończeniu reakcji produkt zobojętnia się, działając ługiem potasowym do $\text{pH}=6$ i poddaje procesowi odwodnienia na drodze destylacji próżniowej. Tak uzyskana żywica posiada barwę jasnobrązową, rozpuszcza się dobrze w roztworze wodnym alkoholu, acetonie, octanie etylu i innych powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach, nie zawiera wolnego formaldehydu i hydroksywiązków. Lepkość w temp. 25°C wynosi 6 tys. cP.

Przykład V. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się 106 g o-krezolu — 1 mol 72 g α -naftolu-0,5 mola, 138 g fenolu — 1,5 mola, 416 g — 2 mole oksyalkilenowanej mieszaniny krezoli gdzie użyto na 1 mol krezolu mieszaniny 1 mola tlenu etylenowego i 1 mol tlenu propylenowego, 10 g PBr_3 w 10 ml benzenu i mieszając wprowadza się porcjami 88 g aldehydu octowego, ogrzewając całość wolno do 60°C . Po 0,5 godz. całość ogrzewa się do 90°C wprowadzając równocześnie porcjami 90 g trioksanu. Po 3 godz reakcji i uzyskaniu temperatury 100°C wprowadza się jeszcze 25 g sześciometylenoczteroaminy i miesza przez 0,5 godz. Całość po oziębieniu do 60°C sączy się od drobnej zawiesiny i uzyskuje się żywicę o lepkości powyżej 12 tys. cP w 25°C o barwie brązowej ze słabym zapachem aldehydu octowego. Żywica nie zawiera wolnego fenolu i krezolu.

Przykład VI. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się 92 g fenolu — 1 mol, 116 g — 0,5 mola adduktu α -naftolu z tlenkiem etylenowym użytym w stosunku 2 mole tlenu na mol α -naftolu, 208 g — 1 mol adduktu mieszaniny ksilenoli z tlenkiem etylenowym użytym w stosunku 2 mole tlenu na 1 mol ksilenoli, 250 g żywicy toluenowo-formaldehydowej, 14 g POBr_3 w 15 ml benzenu a całość mieszając ogrzewa się do 50°C i porcjami dodaje się 100 g wilgotnego paraldehydu do uzyskania ok. 100°C w ciągu 2 godz. Całość ogrzewa się jeszcze przez 2 godz. a następnie neutralizuje do pH 6,6-7,0 stężonym roztworem NaOH lub KOH . Po przesączeniu w temperaturze 60°C uzyskuje się żywicę o lepkości 5–6 tys. cP w 25°C bez wolnego formaldehydu i fenolu.

Przykład VII. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się hydroksywiązki, addukty i żywicę toluenowo-formaldehydową jak w przykładzie VI następnie dodaje się 15 g stężonego kwasu siarkowego jako katalizatora, miesza i ogrzewając całość dodaje się porcjami 60 g paraldehydu a następnie po osiągnięciu temperatury 100°C 100 g formaliny 35%-owej. Po trzygodzinnym ogrzewaniu w temperaturze 90° – 120°C wprowadza się wodorotlenek barowy do uzyskania pH 6,5–7. Osad sączy się a żywicę odwadnia pod próżnią. Uzyskana żywica posiada własności jak w przykładzie VI.

Przykład VIII. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się 184 g fenolu — 2 mole, 440 g — 1,5 mola adduktu mieszaniny ksilenoli z 3-ma molami tlenu propylenowego, 184 g — 0,2 mola adduktu alkilofenolu z rodnikiem C_{12} otrzymanego przez poliaddycję 15 moli tlenu etylenowego do 1 mola alkilofenolu, oraz 200 g żywicy toluenowo-formaldehydowej a następnie wprowadza się 25 g HBr w formie roztworu wodnego. Mieszając wprowadza się porcjami 360 ml formaliny 35% do uzyskania temp. 100°C . Po zakończeniu reakcji, żywicę odwadnia się pod próżnią, a do bezwodnego produktu dodaje się żywicy dwuepoksydowej uzyskanej przez kondensację dianu z epichlorohydryną w środowisku alkalicznym, w ilości ok. 10 g. Uzyskuje się żywicę koloru żółto-brązowego, o odczynie obojętnym, lepkości 2,5 tys. cP w 25°C nie zawierającego wolnego fenolu i formaldehydu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywic przeznaczonych do wyrobów elektroizolacyjnych, prasowanych lub zwijanych przez kondensację hydroksywiązków takich jak fenol, krezol, ksilenole, naftole stosowanych pojedynczo lub w mieszaninie z aldehydami takimi jak formaldehyd, trioksan, paraldehyd, furfural, chloral, aldehyd octowy lub sześciometylenoczteroamina oraz oksyalkilenowanych alkilofenoli prowadzoną w obecności katalizatorów kwaśnych w temperaturze podwyższonej, z n a m i e n n y t y m, że 0,1–50% wagowych hydroksywiązku korzystnie 5–30% wagowych i 20–75% wagowych produktów oksyalkilenowania hydroksywiązków 2–4 molami tlenu etylenu i/lub tlenu propylenu i/lub tetrahydrofuranu i/lub epichlorowcohydryny kondensuje się z aldehydami w ilości 0,7–1,3 mola na 1 mol hydroksywiązku, ewentualnie w obecności oksyalkilenowanych alkilofenoli otrzymanych przez działanie 6–25 molami tlenu etylenu i/lub tlenu propylenu i/lub tetrahydrofuranu i/lub epichlorowcohydryny na alkilofenole, w których rodnik zawiera powyżej 9 atomów węgla

stosowanych w ilości do 25% wagowych oraz żywicy toluenowo-formaldehydowej użytej w ilości do 50% wagowych prowadząc proces kondensacji wobec katalizatorów kwaśnych takich jak HCl, HBr, H_2SO_4 , H_3PO_4 , PCl_6 , POCl_3 , PCl_5 lub ich bromopochodnych względnie wobec silnie kwaśnych kationitów, w temperaturze 80–120°C, po czym żywicę odwadnia się najlepiej przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem a następnie z produktu usuwa się resztki katalizatora przez neutralizację amoniakiem, NaOH, KOH, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ albo sześciometylenoczteroaminą lub wiąże wydzielający się chlorowodór za pomocą związków epoksydowych a osad katalizatora oddziela przez wirowanie lub filtrację.