

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

94380

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

MKP C08g 5/18

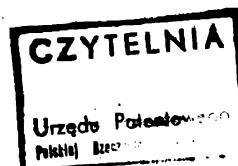
Zgłoszono: 07.03.75 (P. 178597)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² C08G 8/28

Zgłoszenie ogłoszono: 31.01.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977



Twórcy wynalazku: Stanisław Zawalski, Janusz Montwiłł, Longina Kuczyńska,
Tadeusz Sulik

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania modyfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania modyfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych stosowanych zwłaszcza do wytwarzania pianek.

Znane są różne sposoby wytwarzania żywic fenolowo-formaldehydowych zarówno rezolowych jak i nowolakowych oraz wytwarzania na ich bazie pianek.

Syntezę żywicy fenolowo-formaldehydowej według znanego sposobu prowadzi się w temperaturze od 60 do 100°C przy stosunku molowym fenoli do aldehydów 1 : 0,6 do 1 : 3,6 w obecności katalizatorów alkalicznych takich jak: zasady nieorganiczne i organiczne przy pH 8–10 aż do uzyskania odpowiedniego stopnia polikondensacji żywicy wynoszącego od 1 : 1,2 do 1 : 1,5 tolerancji wodnej. Stopień polikondensacji określa się przez hydrofobowość wytworzonej żywicy, oznaczaną tak zwaną „tolerancją wodną”, lub metodą chromatograficzną itp. Żywicę tę poddaje się następnie destylacji, przy czym przed rozpoczęciem destylacji zmniejsza się pH mieszaniny reakcyjnej do wielkości 6,5–7,0. Otrzymana po destylacji żywica fenolowa posiada lepkość poniżej 20 tys.cP. Ponieważ dla otrzymania pianek o jednolitej dobrej strukturze konieczne jest stosowanie w procesie spieniania żywic fenolowo-formaldehydowych o lepkościach wyższych od 30 tys.cP, próbowano podwyższyć jej lepkość. Jednak dotychczasowe próby w tym kierunku nie dały pozytywnych wyników, gdyż prowadziły do niekorzystnego żelowania destylowanej masy.

Próbowano także modyfikować żywice przez wprowadzenie do niej odpowiednich modyfikatorów takich jak np. oleje nienasycone, alkohole alifatyczne, styren i jego pochodne kalafonię, alkilopochodne fenoli itp. Uzyskane przez tę modyfikację produkty nie tylko nie posiadały wymaganej dla pianek optymalnej lepkości, ale także nie wykazywały niezbędnej „tolerancji wodnej” to znaczy w ten sposób modyfikowane żywice nie mieszały się z wodą lub wodnymi roztworami pomocniczymi do wytwarzania pianek, nie dając po zmieszaniu jednorodnych roztworów. Poza tym wytworzone z tych żywic pianki posiadały poważne wady jak: kruchość, duża agresywność do podłoża, niejednorodność.

Niedociągnięcia te wyeliminowano w sposobie według wynalazku dzięki wprowadzeniu nowej modyfikacji żywicy fenolowo-formaldehydowej. Sposób ten polega na tym, że przed rozpoczęciem procesu destylacji żywicy

zmniejsza się pH mieszaniny reakcyjnej do pH 7,0–7,2. Do obniżenia pH mieszaniny destylacyjnej stosuje się roztwory kwaśnych soli i/lub roztwory kwasów nieorganicznych, zwłaszcza roztwór wodny kwasu solnego (1 : 1). Destylację mieszaniny prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem. Obróbkę termiczną żywicy prowadzi się dwuetapowo. W pierwszym etapie destylację żywicy prowadzi się pod ciśnieniem 5–200 mm Hg korzystnie 40 mm Hg przy pH 7,0–7,2 w temperaturze 30–75°C korzystnie 45°C w czasie 1,5 do 2 godzin. W drugim etapie proces prowadzi się pod tym samym ciśnieniem a temperaturę doprowadza się do 75–95°C, korzystnie 90°C i w tej temperaturze wprowadza się do żywicy jako modyfikatory: olej silikonowy, polialkohol winylowy i poliwinyllobutyrol i/lub poliwinylaoacetylal, aż do uzyskania lepkości 30 tysięcy do 100 tysięcy cP, korzystnie 50 tysięcy cP i czasu utwardzania 150–300 sekund, korzystnie 200–300 sekund, przy czym utrzymuje się stale pH 7,0–7,2. Obróbkę żywicy z modyfikatorami prowadzi się przez 10–60 minut, korzystnie 20 minut.

Modyfikatory: olej silikonowy, polialkohol winylowy i poliwinyllobutyrol i/lub poliwinylaoacetylal wprowadza się do żywicy w stosunku wagowym od 1 : 4 : 1 do 4 : 1 : 1 korzystnie 2 : 3 : 1.

Powyższe modyfikatory wchodzą w reakcję chemiczną z żywicą (eteryfikacja, estryfikacja) powodując jej uplastycznienie, zmniejszenie napięcia powierzchniowego przez co ułatwiają dalszy proces spieniania żywicy.

Wytwarzanie tak modyfikowanej żywicy o lepkości od 30 tys. do 100 tys. cP przy jednoczesnym czasie utwardzania od 150–300 sek, jest możliwe tylko przy ścisłym zachowaniu podanych wyżej warunków polikondensacji, destylacji, obróbki termicznej połączonej z modyfikacją przy ściśle określonym pH 7,0 do 7,2.

Wytworzone na bazie żywicy według wynalazku pianki charakteryzują się:

- zwiększoną elastycznością
- zmniejszoną agresywnością do podłoża
- większą jednorodnością struktury
- całkowitą niepalnością – w otwartym płomieniu ulegają na powierzchni zwęgleniu, a wytworzona warstwa węgla stanowi izolację termiczną przed dalszą penetracją ognia.

Wytworzone sposobem według wynalazku żywice mieszają się w dowolnym stosunku z ogólnie znanymi środkami obniżającymi palność, szczególnie fosforanem trój-(dwuchlorowcopropylowym) co umożliwia uzyskanie całkowicie niepalnej pianki.

Przykład I. Do reaktora wprowadza się 1000 części wagowych stopionego fenolu, 990 części wagowych 37% roztworu wodnego formaldehydu, 30 części wagowych 10% roztworu wodnego wodorotlenku sodowego. Mieszaninę reakcyjną kondensuje się w temperaturze 75±2°C przez okres 2 godzin do uzyskania odpowiedniego stopnia polikondensacji, oznaczanego za pomocą „tolerancji wodnej” i czasem utwardzania. Po uzyskaniu tolerancji wodnej 1 : 1,2–1,5 i czasu utwardzania 300–400 sekund mieszaninę reakcyjną zobojętnia się dodając około 160 ml wodnego roztworu kwasu solnego (1 : 1) do pH 7,0±7,2. Żywicę odwadnia się pod zmniejszonym ciśnieniem p=40 mm Hg i w temperaturze 45±5°C, a po oddestylowaniu nadmiaru formaldehydu i wody, temperatura destylacji podnosi się do 90±2°C. W tej temperaturze prowadzi się obróbkę termiczną, aż do uzyskania lepkości żywicy 50 tys.cP i czasu utwardzania 200–300 sekund. Czas obróbki termicznej łącznie z procesem modyfikacji żywicy wynosi około 2 godzin. Proces modyfikacji żywicy rozpoczyna się na 20 minut przed zakończeniem obróbki termicznej żywicy wprowadzając 10 części wagowych oleju silikonowego, 40 części wagowych polialkoholu winylowego i 10 części wagowych poliwinylaoacetylalu. W czasie obróbki termicznej utrzymuje się pH mieszaniny od 7,0 do 7,2. Po zakończeniu obróbki termicznej żywicy chłodzi się do temperatury poniżej 40°C. Żywica magazynowana w normalnych warunkach może być używana do spieniania w ciągu 3 miesięcy od daty wytworzenia.

Właściwości otrzymanej żywicy:

Lepkość według kubka Forda Nr 8	minut 90
Lepkość (20°C)	cP 87.500
Sucha masa (2 g, 4 godziny 105°C)	% 92,5
Czas utwardzania (1 g, 150°C)	sekund 295

Przykład II. Do reaktora wprowadza się 1000 części wagowych stopionego fenolu, 990 części wagowych 37% roztworu wodnego formaldehydu, 30 części wagowych 10% roztworu wodnego wodorotlenku sodowego. Mieszaninę reakcyjną kondensuje się w temperaturze 75±2°C przez okres 2 godzin do uzyskania odpowiedniego stopnia polikondensacji oznaczanego za pomocą „tolerancji wodnej” i czasem utwardzania. Po uzyskaniu tolerancji wodnej 1 : 1,2–1,5 i czasu utwardzania 300–400 sekund mieszaninę reakcyjną zobojętnia się dodając około 160 ml wodnego roztworu kwasu solnego (1 : 1) do pH 7,0±7,2. Żywicę odwadnia się pod zmniejszonym ciśnieniem p=40 mm Hg i w temperaturze 45±5°C, a po oddestylowaniu nadmiaru formaldehydu i wody, temperatura destylacji podnosi się do 90±2°C. W tej temperaturze prowadzi się obróbkę termiczną, aż do uzyskania lepkości żywicy 50 tys.cP i czasu utwardzania 200–300 sekund. Czas obróbki termicznej łącznie z procesem modyfikacji żywicy wynosi około 2 godzin. Proces modyfikacji żywicy rozpoczyna się na 60 minut

przed zakończeniem obróbki termicznej żywicy wprowadzając 40 części wagowych oleju silikonowego, 10 części wagowych polialkoholu winylowego i 10 części wagowych poliwinyllobutyralu. W czasie obróbki termicznej utrzymuje się pH żywicy od 7,0 do 7,2. Po zakończeniu obróbki termicznej żywicę chłodzi się do temperatury poniżej 40°C. Żywica magazynowana w normalnych warunkach może być używana do spieniania w ciągu 3 miesięcy od daty wytworzenia.

Własności otrzymanej żywicy:

Lepkość według kubka Forda Nr 8	minut 86
Lepkość (20°C)	cP 72.000
Sucha masa (2 g, 4 godziny, 105°C)	% 92,0
Czas utwardzania (1 g, 150°C)	sekund 300

Przykład III. Do szybkoobrotowego mieszalnika wprowadza się 1000 części wagowych żywicy wytworzonej według przykładów I i II i stopniowo wprowadza do 1000 części wagowych fosforanu trój-(dwuchloropropylowego). Każdorazowo po dodaniu 100 części wagowych fosforanu sprawdza się czy otrzymana mieszanina jest jednorodna. Po uzyskaniu jednorodności dodaje się dalsze 100 części wagowych fosforanu. Postępując tak kolejno wprowadzamy dowolną ilość fosforanu trój-(dwuchloropropylowego).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych otrzymanych przez kondensację fenoli z aldehydami, polegający na obróbce termicznej żywicy fenolowo-formaldehdowej w obecności modyfikatorów, z n a m i e n n y t y m, że obróbkę termiczną żywicy prowadzi się dwuetapowo przez najpierw destylację żywicy pod zmniejszonym ciśnieniem 5–200 mm Hg, korzystnie 40 mm Hg przy pH 7,0–7,2 w temperaturze 30–75°C korzystnie 45°C w czasie 1,5 do 2 godzin, po czym doprowadza się temperaturę do 75° do 95°C, korzystnie 90°C i w tej temperaturze wprowadza się do żywicy jako modyfikatory olej silikonowy, polialkohol winylowy i poliwinyllobutyral i/lub poliwinylaoacetyral aż do uzyskania lepkości 30 tysięcy do 100 tysięcy cP, korzystnie 50 tysięcy cP i czasu utwardzania 150–300 sekund, korzystnie 200–300 sekund, przy czym utrzymuje się stałe pH 7,0–7,2 i obróbkę żywicy z modyfikatorami prowadzi się przez 10–60 minut, korzystnie 20 minut.

2. Sposób wytwarzania według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że wzajemny stosunek wagowy modyfikatorów wynosi od 1 : 4 : 1 do 4 : 1 : 1 korzystnie 2 : 3 : 1.

