

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

1080 5/00

Nr 30168

Kl. 39 c, 2

Aug. Nowack Aktiengesellschaft, Bautzen
i Richard Hesser, Bautzen

Sposób wytwarzania żywic sztucznych

Zgłoszono 3 sierpnia 1937

Udzielono 3 listopada 1941

Pierwszeństwo: 3 sierpnia 1936 (Niemcy)

Żywice sztuczne, powstające np. przy kondensacji fenoloformaldehydów, nie są ciałami jednolitymi, lecz składają się z nieprzerwanego szeregu żywic o różnych stopniach kondensacji. Żywice te, o różnej wielkości cząsteczki, posiadają różne właściwości, np. pod względem rozpuszczalności, plastyczności, elastyczności, lepkości i odporności na działanie alkaliów itd. w stanie utwardzonym.

Żywice o wyższym stopniu kondensacji w stanie utwardzonym są o wiele odporniejsze na działanie alkaliów i kwasów; posiadają one również o wiele większą twardość i elastyczność, niż żywice o niższym stopniu kondensacji. Ponieważ jednak żywica kondensowana w sposób zwykły, jak

wyżej wspomniano, zawiera zawsze produkty żywiczne o rozmaitych stopniach kondensacji, więc dobre właściwości żywic o wyższym stopniu kondensacji zostają z natury rzeczy zniesione przez złe właściwości żywic o niższym stopniu kondensacji.

Celem wynalazku niniejszego jest otrzymywanie żywic o właściwościach odpowiadających poszczególnym stopniom kondensacji. Uskutecznia się to przez rozdzielanie żywic, powstających przy kondensacji, na produkty żywiczne o pożądanym stopniach kondensacji.

Osiąga się powyższe w ten sposób, że żywicę sztuczną, np. dającą się utwardzać żywicę fenoloformaldehydową, w stanie rozpuszczonym zadaje się środkiem strąca-

jącym, aż nastąpi rozpoczynające się na ciepło strącanie, po czym mieszaninę tę ochładza się. Przy ochładzaniu mieszaniny część żywicy strąca się, a minowicie ta, która jest najdalej skondensowana. Ilość wytrącanej żywicy jest zależna od rodzaju żywicy, ilości rozpuszczalnika oraz temperatury podgrzewania i temperatury ochładzania. Następnie fazę ciekłą ponownie zadaje się na ciepło środkiem strącającym, aż rozpocznie się strącanie, po czym mieszaninę znów ochładza się, a wydzieloną żywicę oddziela się od cieczy. Czynności te powtarza się, dopóki żywica przez to frakcjonowane strącanie nie zostanie wydzielona w całości lub w większej części z roztworu.

Sposób według wynalazku niniejszego można przeprowadzać jak następuje:

W zwykły sposób wytworzoną żywicę, np. żywicę fenolową (resol), rozpuszcza się w alkoholu. Roztwór ten ogrzewa się, np. do temperatury 60°C, po czym silnie mieszając dodaje się stopniowo małe ilości wody. Już przy rozpoczęciu dodawania wody część żywicy wydziela się w postaci płatków, które jednak przy mieszaniu znów się klarownie rozpuszczają, gdy woda rozcieńczy równomiernie alkohol. W chwili, gdy wytrącone płatki żywicy już się nie rozpuszczają, przerywa się dodawanie wody i mieszaninę ochładza się. Przy ochładzaniu wydziela się pierwsza frakcja żywicy, zawierająca produkty o najwyższym stopniu kondensacji, tj. o największym ciężarze cząsteczkowym, i wydzielony produkt oddziela się od roztworu. Pozostały roztwór ogrzewa się znów i po zadaniu wodą w sposób wyżej podany ponownie się ochładza. Czynności te można powtarzać tyle razy, aż żywica przestanie się strącać z roztworu po dodaniu wody.

Frakcje żywicy, otrzymane w ten sposób, zalewa się wodą i odstawia na pewien czas, ewentualnie zagniatając, w celu odciągnięcia rozpuszczalnika. Przemywanie można skutecznie kilkakrotnie, a także

różnymi środkami. W celu oczyszczenia strącanego osadu można go znów rozpuścić i ponownie strącić. Najpierw wytrącone frakcje po oddzieleniu alkoholu i po osuszeniu są ciałami stałymi, dającymi się proszkować. Mają one wysoki punkt topnienia i już w stosunkowo niskiej temperaturze, poniżej 100°C, przechodzą szybko do stanu końcowej kondensacji, np. w temperaturze 80 — 90°C w ciągu 1 — 2 minut, bez dodatku środków przyspieszających utwardzanie.

Ostatnie wytrącone frakcje pozostają plastyczne na zimno, nawet po usunięciu alkoholu i po wysuszeniu. Twardnieją one w ciągu znacznie dłuższego okresu czasu, niż pierwsze wydzielone frakcje.

Powyżej wspomniano stale o alkoholu jako rozpuszczalniku i o wodzie jako środku strącającym. Można jednak stosować każdy środek rozpuszczający żywicę i każdy środek strącający żywicę, rozpuszczalny w środku rozpuszczającym żywicę względnie w roztworze żywicy.

Ilość wody, potrzebnej do strącania poszczególnych frakcji, jest zależna od ilości użytego rozpuszczalnika, od stopnia kondensacji użytych materiałów wyjściowych, od pożądanego najniższego stopnia kondensacji oraz od temperatury ogrzewania i ochładzania mas reakcyjnych.

Można postępować np. w ten sposób, że próbami wstępnymi ustala się, jaka część ilościowa żywicy wyjściowej zawiera pożądaną żywicę o dużej cząsteczce i jaka ilość wody jest potrzebna do wydzielania żywicy przy danej ilości rozpuszczalnika i w danej temperaturze ochładzania.

Przy ogrzewaniu roztworu żywicy do wyższej temperatury jest rzeczą możliwą dodawanie określonej próbami ilości wody bez obawy, że przy dodaniu jej nastąpi już wytrącanie.

Można również przez dostosowywanie ilości rozpuszczalnika zmieniać ilość wytrącanej frakcji. Im więcej jest rozpuszczalni-

ka, tym mniej żywicy strąca się przez dodanie określonej ilości wody i po ochłodzeniu. Stopień chłodzenia również wpływa na ilość wytrącanej frakcji.

Według wynalazku niniejszego można otrzymywać również tylko dwie frakcje. Jest jednak również rzeczą możliwą dokonywanie wytrącania tylko jednej pożądanej frakcji żywicy o dużej cząsteczce, a pozostały roztwór zawierający żywicę o niższym stopniu kondensacji można przerabiać lub stosować dalej w dowolny pożądany sposób.

Według najkorzystniejszej postaci wykonywania sposobu według wynalazku niniejszego żywicę, np. resol fenoloformaldehadowy lub krezoloformaldehadowy, kondensuje się w miarę możliwości, aż do osiągnięcia równowagi, a więc bardzo daleko, a żywicę tę poddaje się obróbce sposobem według wynalazku niniejszego.

Przy dotychczas stosowanym sposobie wytwarzania żywicy sztucznych trzeba było po kondensacji odparowywać wodę, przy czym przy odparowywaniu wody następowała dalsza kondensacja. Przy tym sposobie wytwarzania żywicy było rzeczą niemożliwą otrzymywanie żywicy o z góry określonych jednakowych właściwościach.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku niniejszego można przeprowadzać kondensację żywicy już bez obawy, że nastąpi dalsza kondensacja przy odparowywaniu. Nie potrzeba więc starać się o uzyskanie takiej fazy żywicy, która by zezwalała jeszcze na odwodnienie.

Właściwą kondensację można bardzo dokładnie ustalić tak, że za każdym razem powstaje żywica o określonych jednakowych właściwościach. Ponieważ przy stosowaniu sposobu według wynalazku niniejszego nie stosuje się ani alkaliów, które zmieniają żywicę, ani środków strącających, np. kwasów, które ewentualnie też zmieniają żywicę, ani nie pracuje się w temperaturach, w których w warunkach

reakcji mogłaby nastąpić dalsza kondensacja, więc sposób według wynalazku niniejszego umożliwia otrzymywanie zawsze sproszkowanych żywicy o ustalonych z góry właściwościach.

Jeśli według najkorzystniejszego sposobu wykonywania wynalazku niniejszego przeprowadza się kondensację możliwie najdalej od samego początku, przy czym już od samego początku zastosowano warunki sprzyjające wytwarzaniu się żywicy o dużym ciężarze cząsteczkowym, to przy rozpuszczaniu — biorąc pod uwagę, że faza żywicy jest wówczas bardzo ciągliwa i że przy stosowaniu zwykłych sposobów parowania nie można było by tej żywicy odwodnić, — w niektórych przypadkach ugniatanie jest pożądane lub konieczne.

Przy stosowaniu sposobu rozdzielania według wynalazku niniejszego należy utrzymywać umiarkowaną temperaturę, aby zapobiec dalszej kondensacji.

Przykład.

80 części wagowych fenolu,
67,2 części wagowych 37%-owego formaldehydu i
4 części wagowe amoniaku

kondensuje się w ciągu 60 minut w temperaturze wrzenia, a warstwę wodną usuwa się. Otrzymuje się 100 części wagowych ciekłej żywicy, którą zadaje się 70 częściami wagowymi 96%-owego spirytusu. Roztwór żywicy ogrzewa się do temperatury 50 — 60°C i dodaje się tyle wody o temperaturze 60°C, aż powstanie słabe zmętnienie. Naczynie z tym zmętniałym roztworem żywicy pozostawia się w spokoju tak długo (15 — 20 godzin), aż roztwór ochłodzi się do temperatury pokojowej i stanie się zupełnie przezroczysty. Na dnie osiada w postaci plastycznej najtrudniej rozpuszczalna żywica, wytrącona przez dodawanie wody, a która na ciepło była jeszcze rozpuszczalna, jednak po ochłodzeniu wytrąciła się.

Jest to I frakcja strąconej żywicy. Tę wytrąconą brunatną, plastyczną żywicę zalewa się zimną wodą, dzięki czemu odchodzi ona od dna kawałkami i nabiera białawego zabarwienia. Można ją mleć na najbardziej drobny proszek, który odsącza się, myje ponownie zimną wodą i suszy w powietrzu. Ten gotowy produkt I w poniższych tabelach jest oznaczony:

P I — w przypadku żywicy fenoloformaldehydowej;

K I — w przypadku żywicy krezoloformaldehydowej i

M I — w przypadku mieszanej żywicy fenolo - krezoloformaldehydowej.

Przezroczysty roztwór żywicy zlewa się z nad osadu i ogrzewa do temperatury 60°C w celu następnego strącenia. W tym celu dodaje się znów tyle wody o temperaturze 60°C, aż powstaje słabe, trwałe zmętnienie.

Otrzymuje się przy tym, w sposób wyżej opisany frakcję II, oznaczoną w tabeli odpowiednio *P II*, *K II* i *M II*. Przerabia się ją dalej dokładnie tak, jak frakcję pierwszą. Przezroczysty roztwór z nad drugiej frakcji strąconej żywicy również ogrzewa się, a po strąceniu wodą i dalszym odpowiednim obrobieniu, otrzymuje się frakcję III, oznaczoną w tabeli odpowiednio *P III*, *K III* i *M III*.

Te strącania można prowadzić dowolnie długo. Ich liczba jest zależna od rodzaju żywicy, temperatury strącania i ilości wody, użytej do strącania.

Właściwości poszczególnych frakcji różnią się między sobą, jak również różnią się od właściwości żywicy pierwotnie użytej. Właściwości poszczególnych frakcji oraz sposób określania ich przedstawiają następujące tabele.

Tabela I.

Ilości wody użyte do strącania.

żywica fenolowa	<i>P I</i> 460 cm ³	<i>P II</i> 110 cm ³	<i>P III</i> 150 cm ³	
żywica krezolowa	<i>K I</i> 150 cm ³	<i>K II</i> 60 cm ³	<i>K III</i> 84 cm ³	<i>K IV</i> 130 cm ³
żywica mieszana fenolokrezolowa	<i>M I</i> 250 cm ³	<i>M II</i> 70 cm ³	<i>M III</i> 90 cm ³	

Tabela 2.

Oznaczanie czasu twardnienia.

Okolo 0,5 g żywicy badanej umieszcza się na płycie ogrzewanej elektrycznie, ma-

jącej temperaturę 129°C, i oznacza się czas, w którym próbka osiąga stan rezitolu.

żywica fenolowa.

Produkt wyjściowy <i>P</i>	I frakcja <i>P I</i>	II frakcja <i>P II</i>	III frakcja <i>P III</i>
2 minuty	nie topi się	nie topi się	nie topi się

żywica krezolowa.

Produkt wyjściowy <i>K</i>	I frakcja <i>K I</i>	II frakcja <i>K II</i>	III frakcja <i>K III</i>
10 — 10 1/4 minuty	nie topi się	nie topi się	nie topi się
	IV frakcja <i>K IV</i>		
	topi się nieco		

żywica mieszana
fenolokrezolowa.

Produkt wyjściowy <i>M</i>	I frakcja <i>M I</i>	II frakcja <i>M II</i>	III frakcja <i>M III</i>
25 sekund	nie topi się	nie topi się	nie topi się

Tabela 3.

Oznaczanie lepkości aparatem Mallisona.

Z żywicy wyjściowej i ze strąconych frakcji sporządza się 58%owy roztwór w alkoholu. Po 5 g tych roztworów wlewa się na szkiełko reakcyjne i szkiełko to umocowuje się na pionowo stojącej płycie. Płytę razem ze szkiełkiem reakcyjnym przechyla się tak, że tworzy ona z poziomem kąt około 10°. Następnie od tej chwili mierzy się czas, w jakim roztwór żywicy przebywa określoną drogę.

żywica fenolowa.

Produkt wyjściowy <i>P</i>	I frakcja <i>P I</i>	II frakcja <i>P II</i>	III frakcja <i>P III</i>
14,6 sekund	nie daje się zmierzyć, gdyż lepkość za duża	11 minut 27 sekund	3 minuty 48 sekund

żywica krezolowa.

Produkt wyjściowy <i>K</i>	I frakcja <i>K I</i>	II frakcja <i>K II</i>	III frakcja <i>K III</i>
5,4 sekund	30 minut	14 minut 40 sekund	8 minut
	IV frakcja <i>K IV</i>		
	39,6 sekund		

żywica mieszana.

Produkt wyjściowy <i>M</i>	I frakcja <i>M I</i>	II frakcja <i>M II</i>	III frakcja <i>M III</i>
1 minuta 11,6 sekund	nie daje się zmierzyć, gdyż lepkość za duża	54 minut	8 minut 49,5 sekund

Oddzielone żywice różnią się między sobą możliwością utwardzania ich, plastycznością oraz właściwościami chemicznymi, mechanicznymi i elektrycznymi uzyskanych z nich produktów utwardzonych.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e .

Sposób wytwarzania żywicy sztucznych, znamienny tym, że z gorącego roztworu skondensowanej żywicy sztucznej, zwłaszcza fenoloaldehydowej, w obojętnych roz-

puszczalnikach organicznych wytrąca się jedną lub większą liczbę frakcji żywicy przez dodawanie cieczy obojętnej, rozpuszczalnej w rozpuszczalniku i wytrącającej żywicę, w ilości powodującej zmętnienie na ciepło i przez następne ochłodzenie.

A u g. N o w a c k
A k t i e n g e s e l l s c h a f t
R i c h a r d H e s s e n
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy