



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 13.05.77 (P. 198117)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.78

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1980

Int. Cl.²

C08G 8/10

Twórcy wynalazku: Marian Gryta, Marian Pepera, Jerzy Borkiewicz,
Romuald Pałubicki, Ewa Pisarzewska, Rajmond
Richter

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-
chownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób otrzymywania wodorocieńczalnych żywic fenolowych typu rezolowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wodorocieńczalnych żywic typu rezolowego otrzymywanych przez kondensację fenolu z wodnym roztworem formaldehydu w obecności katalizatorów zasadowych, głównie dwuwartościowych, wodorotlenków metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych.

Zywice te przeznaczone są do sklejania włókien szklanych i mineralnych w procesie formowania z nich wyrobów np. płyt, filców, mat, otulin, kształtek itp.

Według dotychczasowych sposobów żywice fenolowo-formaldehadowe typu rezolowego przeznaczone do podobnych celów produkuje się przez kondensację fenolu z wodnym roztworem formaldehydu, najczęściej około 36%, przy stosunku molowym fenolu do formaldehydu od około 1,5 do około 3,0. Katalizatorami w produkcji takich żywic są wodorotlenki alkaliczne takie jak NaOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Ba(OH)₂ jak również związki organiczne na przykład aminy, przy czym kondensację prowadzi się w temperaturze od ok. 50--70°C. Taki sposób zapewnia uzyskiwanie żywic rozpuszczających się w wodzie w proporcji 1:3 lub więcej.

Podany w opisie patentowym polskim nr 89649 sposób otrzymywania żywicy fenolowo-formaldehadowych polega na stopniowej kondensacji fenolu z formaldehydem, przy czym w pierwszej fazie procesu kondensuje się fenol z formaldehydem w

2

stosunku molowym nie większym niż 1,5 do 1,8 a po przereagowaniu wprowadzonego formaldehydu w stopniu wyrażającym się obniżeniem jego zawartości w mieszaninie reakcyjnej do poziomu od 4--7% wagowych, dodaje się następną porcję formaldehydu w takiej ilości aby sumaryczny stosunek molowy wynosił od 2,1 do 2,5.

Niedogodnością dotychczasowych sposobów jest zbyt wysoka zawartość wolnego formaldehydu na przykład jak wynika z opisu patentowego francuskiego nr 2 094 099 uzyskana żywica zawiera około 16% wolnego formaldehydu, co w dużej mierze utrudnia finalny przerób żywicy metodą utwardzania na gorąco. Mankamentem innych żywic fenolowych jest ich ograniczona mieszalność z wodą na przykład w opisie patentowym polskim nr 74107 mieszalność z wodą wynosi od 1:2 do 1:3. Taka wodorozpuszczalność w wielu przypadkach jest jednak zbyt niska dla celów aplikacyjnych, w których stosuje się rozcieńczenie większe często w stosunku 1:5.

Zywice fenolowo-formaldehadowe otrzymywane znanymi sposobami zawierają stosunkowo dużo fenolu to jest około 4% wagowych (opis patentowy polski nr 89649), co przy aplikacji żywicy do produkcji wyrobów z włókna szklanego i mineralnego powoduje, że w trakcie utwardzania w podwyższonej temperaturze rzędu 200°C w strumieniu powietrza duże ilości niezwiązanego fenolu przedostają się do atmosfery powodując zagrożenie śro-

dowiska. Zastosowanie urządzeń oczyszczających dla likwidacji skutków oddziaływania fenolu związane jest ze znacznymi kosztami.

Dlatego zmniejszenie zawartości wolnego fenolu w żywicach jest bardzo pożądane.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania żywic fenolowo-formaldehadowych o zawartości fenolu poniżej 2% wagowych o pełnej wodorozpuszczalności.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania wodorozcieńczalnych żywic fenolowych przez kondensację fenolu z formaliną w obecności wodorotlenków metali alkalicznych lub wodorotlenków metali ziem alkalicznych jako katalizatora procesu w dwu lub trzech stopniach przy czym pierwszy etap prowadzi się w obecności 0,025—0,05 mola katalizatora na 1 mol fenolu w temperaturze $55 \pm 5^\circ\text{C}$ przy stosunku molowym fenolu do formaldehydu od 1:2,2—2,8, drugi stopień kondensacji w obecności 0,035—0,1 mola katalizatora na 1 mol fenolu przy stosunku molowym fenolu do formaldehydu 1:2,6—3,2 w temperaturze $60 \pm 5^\circ\text{C}$ zaś trzeci stopień stosując 0,075—0,15 mola katalizatora na 1 mol fenolu przy stosunku molowym fenolu do formaldehydu 1:3,0—3,6 w temperaturze $65 \pm 5^\circ\text{C}$.

Sposobem według wynalazku pierwszy stopień kończy się po skondensowaniu formaldehydu takim, aby ilość tego wodnego składnika wynosiła poniżej 12% wagowych w stosunku do masy żywicy, zaś drugi stopień gdy stężenie wolnego formaldehydu wynosi poniżej 8,0% wagowych.

Produkt doprowadza się do pH $7,3 \pm 0,3$ przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej odpowiedniej ilości kwasu siarkowego lub fosforowego lub p-toluenosulfonowego względnie ich soli amonowych.

Prowadzenie sposobu według wynalazku przez dodawanie formaldehydu porcjami powoduje tworzenie się większych ilości trójmetylofenolu, najbardziej pożądanego składnika rezolowych żywic fenolowo-formaldehadowych. Również wprowadzenie katalizatora porcjami powoduje równomierniejsze prowadzenie procesu gdyż w trakcie kondensacji żywic pH spada, zaś wprowadzenie dodatkowych ilości katalizatora co najmniej przywraca, a często podwyższa pH środowiska umożliwiając szybkie obniżenie stężenia wolnego formaldehydu.

Sposób kondensacji fenolu z formaldehydem według wynalazku gwarantuje uzyskiwanie zawartości fenolu w produkcie finalnym w ilości poniżej 2% wagowych w przypadku zastosowania dwustopniowego systemu syntezy żywicy, oraz poniżej 1,5% wagowych w przypadku syntezy żywicy w układzie trzystopniowym. Ponadto żywice te są całkowicie rozpuszczalne w wodzie i dzięki tym właściwościom mogą być stosowane jak lepiszcze do produkcji wyrobów z wełny mineralnej i szklanej. Zawartość wolnego formaldehydu może być regulowana w granicach od 7,5 do 3% wagowych przy czym zwiększenie jej wpływa na przyspieszenie procesu jej starzenia się.

Przykład I. W pierwszym etapie do reaktora mieszalnikowego wprowadzono 300 g fenolu oraz 700 g wodnego roztworu formaldehydu o

stężeniu 37% wagowych oraz 40 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Uzyskano w ten sposób mieszaninę substratów o stosunkach molowych fenol : formaldehyd : wodorotlenek barowy = 1:2,1:0,040.

Następnie podniesiono temperaturę reakcji do 55°C i utrzymano w tej temperaturze przy ciągłym mieszaniu aż do momentu gdy stężenie niezwiązanego formaldehydu spadło do 8,5% wagowych. Wtedy rozpoczęto drugi etap przez dodanie 100 g wodnego roztworu formaldehydu o stężeniu 37% wagowych i 40 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ przez co uzyskano sumaryczne stosunki molowe substratów i katalizatora fenol : formaldehyd : wodorotlenek barowy = 1:3,09:0,0800. Potem podniesiono temperaturę reakcji do 60°C i kontynuowano proces kondensacji żywicy do momentu aż zawartość wolnego formaldehydu spadła do 7,3. Na tym zakończono 2 etap kondensacji żywicy, następnie ochłodzono tak otrzymany roztwór i neutralizowano kwasem siarkowym do pH $7,3 \pm 0,3$. Żywica posiadała następujące własności: zawartość suchej masy 38% wagowych, zawartość wolnego fenolu 1,68% i odznaczała się całkowitą rozpuszczalnością w wodzie.

Przykład II. Kondensację prowadzono w analogiczny sposób jak w przykładzie I do momentu zakończenia 2 etapu. Następnie ponownie dodano 100 g 37% wodnego roztworu formaldehydu i 40 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, przy czym uzyskano sumaryczny, licząc od rozpoczęcia procesu stosunek molowy fenol formaldehyd i wodorotlenek barowy 1:3,48:0,120 po czym w temperaturze 60°C kontynuowano proces do momentu uzyskania zawartości wolnego formaldehydu 7,0. Wtedy kondensację żywicy przerwano i zobojętniono ją do pH $7,3 \pm 0,3$ kwasem p-toluenosulfonowym. Uzyskana żywica posiadała następujące własności: zawartość suchej masy 36%, zawartość wolnego fenolu 1,2% ponadto odznaczała się całkowitą rozpuszczalnością w wodzie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania wodorozcieńczalnych żywic fenolowych przez kondensację fenolu z formaliną w obecności wodorotlenków metali alkalicznych i/lub wodorotlenków metali ziem alkalicznych, jako katalizatorów **znamienny tym**, że kondensację fenolu z formaliną prowadzi się w dwu lub trzech etapach, przy czym pierwszy etap prowadzi się w obecności 0,025—0,05 mola katalizatora na mol fenolu w temperaturze $55 \pm 5^\circ\text{C}$ przy stosunku molowym fenolu do formaldehydu od 1:2,2—2,8, drugi etap kondensacji w obecności 0,035—0,1 mola katalizatora na 1 mol fenolu przy stosunku molowym fenolu do formaldehydu 1:2,6—3,2 w temperaturze $60 \pm 5^\circ\text{C}$ zaś trzeci etap stosując 0,075—0,15 mola katalizatora na 1 mol fenolu przy stosunku molowym fenolu do formaldehydu 1:3,0—3,6 w temperaturze $65 \pm 5^\circ\text{C}$.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pierwszy etap kończy się po skondensowaniu formaldehydu tak aby ilość tego wolnego składnika wynosiła poniżej 12% wagowych w stosunku do

5

masy żywicy, zaś drugi etap gdy stężenie wolnego formaldehydu wynosi poniżej 8% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

6

neutralizację produktu do $\text{pH } 7,3 \pm 0,3$ przeprowadza przy użyciu kwasu siarkowego, fosforowego, p-toluenosulfonowego lub ich soli amonowych.