



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251121

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 8/10

(22) Přihlášeno 20 08 85
(21) PV 5997-85

(40) Zveřejněno 16 10 86

(45) Vydáno 15 04 88

(75)

Autor vynálezu

KUDRNA STANISLAV ing. CSc., PARDUBICE, BALLING KAREL dipl. tech.,
BOHDANEČ, RŮŽIČKA KAREL ing., PARDUBICE

(54) Způsob výroby fenol-formaldehydového předkondenzátu

Podstata způsobu výroby předkondenzátu fenolu a formaldehydu se zvýšeným obsahem di- a trimetylofenolů kondenzací fenolu a formaldehydu ve vodném alkalickém prostředí, spočívá v tom, že se ke směsi 100 hmotnostních dílů fenolu přidá 100 až 150 hmotnostních dílů hydroxidu sodného ve formě 40 až 45% vodného roztoku a 6 až 12 hmotnostních dílů sodné nebo draselné soli kopolymeru vinylického monomeru, například styrenu, a alfa, beta etylenicky nenasycené kyseliny nebo jejího anhydridu, například kyseliny itakonové nebo malein-anhydridu, s výhodou ve formě 20 až 30% vodného roztoku a po zahřátí na teplotu 60 °C se postupně přidává 80 až 110 hmotnostních dílů 37% formaldehydu rychlostí 0,5 až 2,0 l/min, načež se kondenzace dokončí během 40 až 120 minut při teplotě 70 až 75 °C.

Vynález se týká způsobu přípravy fenol-formaldehydového předkondenzátu s obsahem dimetyloľfenolů a trimetyloľfenolů vyšším, než 20 % hmotnostních, určeného k další chemické modifikaci pryskyřic, zejména lignosulfonanů.

Jejich zvýšený obsah zajišťuje účinnou modifikaci odstraněním balastních nízkomolekulárních látek, obsažených ve výchozí lignosulfonanové surovině.

Je známo, že při alkalické kondenzaci fenolu a formaldehydu ve vodném prostředí vznikají při nízkých teplotách (do 80 °C) fenolalkoholy. Nejprve vzniká přechodně o- a p-hydroxybenzylalkohol, o-hydroxybenzylalkohol se však dále spotřebovává na tvorbu 2,4 a 2,6-dimetyloľfenolu. Poslední se dále poměrně rychle spotřebovává na tvorbu 2,4,6-trimetyloľfenolu. V závislosti od molárního poměru fenolu a formaldehydu ve výchozí reakční směsi obsahuje konečný předkondenzát směs hlavně p-hydroxybenzylalkoholu, 2,4-dimetyloľfenolu a 2,4,6-trimetyloľfenolu.

Složení předkondenzátu ve vztahu k obsahu trimetyloľfenolu v závislosti od molárního poměru výchozích složek je za normálních podmínek toto:

Molární poměr fenol:formaldehyd	Obsah 2,4,6-trimetyloľfenolu	
	v mol.	v % hmot.
1:0,5	0,036	3,38
1:1,0	0,121	9,24

Při molárním poměru obou výchozích složek do 1:1 tak proreaguje pouze cca 65 % fenolu, zbytek zůstane v předkondenzátu v původní formě.

Tyto vzájemné poměry jednotlivých produktů v předkondenzátu jsou určeny poměry rychlostních konstant jednotlivých adičních reakcí při zadané teplotě a pH reakční směsi. Jejich ovlivnění úpravou pH, teploty a molárního poměru je téměř neúčinné.

Je dále známo, že byly studovány a použity anorganické a organické katalyzátory, zejména čpavek, primární a sekundární aminy, hydroxid vápenatý a podobně. Jejich vliv se však projevuje v dosažení úplnějšího odstranění výchozích složek z reakční směsi, tj. ve snížení obsahu volného fenolu, či při molárním poměru fenol:formaldehyd 1:1,5 až 1,8 snížení obsahu volného formaldehydu, spolu s tvorbou zvýšeného množství nižších derivátů, tj. převážně o- a p-hydroxybenzylalkoholu a dimetyloľfenolů.

Žádoucího efektu zvýšení obsahu di- a trimetyloľfenolů v reakční směsi lze dosáhnout postupem podle vynálezu, který spočívá v tom, že se ke směsi 100 hmot. dílů fenolu přidá 100 až 150 hmot. dílů hydroxidu sodného ve formě 40 až 45% vodného roztoku a 6 až 12 hmot. dílů sodné nebo draselné soli kopolymeru vinylického monomeru, například styrenu, a α, β -etylenicky nenasycené kyseliny nebo jejího anhydridu, například kyseliny itakonové nebo maleinanhydridu, s výhodou ve formě 20 až 30% vodného roztoku a po zahřátí na 60 °C se postupně přidává 80 až 110 hmotnostních dílů formaldehydu 37% rychlostí 0,5 až 2,0 l/min, načež se kondenzace dokončí během 40 až 80 minut při teplotě 70 až 75 °C.

Oproti běžným způsobům kondenzace vzniká při katalickém působení vysokomolekulárního alkalického katalyzátoru předkondenzát, který obsahuje 12 až 15 hmotnostních % 2,4,6-trimetyloľfenolu a 15 až 17 hmotnostních % směsi 2,4 a 2,6-dimetyloľfenolu. Směs dále obsahuje 13 až 18 hmotnostních % o- a p-hydroxybenzylalkoholu a asi 13 % volného fenolu.

Při použití tohoto předkondenzátu k chemické modifikaci pryskyřic a zejména lignosulfonanů dochází k vázání nízkomolekulárních podílů na lignosulfonan za zvýšení průměrné molekulové hmotnosti produktu.

Přednosti tohoto způsobu modifikace se s výhodou uplatní zejména při přípravě vysoce účinných dispergátorů pro finální úpravu barviv, kde umožní podstatné zvýšení aplikačních vlastností těchto dispergátorů.

Způsob přípravy je popsán podrobněji v příkladech provedení, není jimi však ani omezen, ani vyčerpán.

P ř í k l a d y provedení

1. Do reaktoru o objemu 650 litrů, opatřeného duplikátorem a účinným míchadlem, se předloží 152 kg hydroxidu sodného o koncentraci 42 až 45 % hmot., 10 kg vody a pomalu se za míchání přidává 125 kg fenolu technického, předehřátého na 50 až 65 °C. Do rozmíchané směsi se přes nálevku nadávkuje 10 kg 30% vodného roztoku sodné soli kopolymeru styrenu a maleinanhydridu.

Směs se za míchání opatrně ohřívá přes duplikátor parou na teplotu 60 °C. Po zastavení přívodu páry se do reakční směsi začne připouštět z odměrky 37% formaldehyd. Rychlost připouštění se reguluje tak, aby průtok činil cca 1 l/min, celkem se během 2 hodin připustí 113 kg formalinu.

Protože teplota při dávkování formalinu samovolně stoupá v důsledku exotermního průběhu reakce, chladí se reaktor přes duplikátor intenzivně vodou tak, aby teplota reagující směsi nepřekročila 70 °C. V případě prudkého vzrůstu teploty se dávkování formalinu přeruší a pokračuje se v něm až tehdy, když teplota směsi klesne na 60 °C.

Po přidání celého množství formalinu se teplota směsi zvýší na 70 až 75 °C a kondenzuje se po dobu 60 minut. Pak se produkt ochladí a stočí do přepravních obalů.

Takto připravený předkondenzát obsahuje 12,5 hmotnostních % 2,4,6-trimetylofenolu a 15 hmotnostních % směsi dimetylofenolů.

2. Do reaktoru o objemu 2 600 litrů, opatřeného duplikátorem, vnitřním chladicím hadem a účinným míchadlem, se předsadí 360 kg vody a přes násypku se přidá 270 kg pevného louhu sodného. Za míchání se louh rozpustí. Pak se vakuovou linií nasaje do reaktoru 500 kg fenolu, ohřátého na 55 °C. Nakonec se přes nálevku přidá 45 kg 28% vodného roztoku draselné soli kopolymeru styrenu a kyseliny itakonové.

Směs v reaktoru se opatrně zahřeje na teplotu 58 °C.

Pak se zapne chlazení vodou přes duplikátor a začne se přidávat rychlostí 1,6 l/min, až se nadávkuje celkem 460 kg, 37% vodný roztok formaldehydu. Po dokončení dávkování formalinu se teplota zvýší na 75 °C a udržuje se po dobu 2 hodin.

Hotový produkt se ochladí a stočí do přepravních obalů. Celkový obsah di- a trimetylofenolů činí 28 % hmotnostních.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby předkondenzátu fenolu a formaldehydu se zvýšeným obsahem di- a trimetylofenolů, kondenzací fenolu a formaldehydu ve volném alkalickém prostředí, vyznačující se tím, že se ke směsi 100 hmotnostních dílů fenolu přidá 100 až 150 hmotnostních dílů hydroxidu sodného ve formě 40 až 45% vodného roztoku a 6 až 12 hmotnostních dílů sodné nebo draselné soli kopolymeru vinylického monomeru, například styrenu a α , β etylenicky nenasycené kyseliny nebo jejího anhydridu, například kyseliny itakonové nebo maleinanhydridu, s výhodou ve formě 20 až 30% vodného roztoku a po zahřátí na teplotu 60 °C se postupně přidává 80 až 110 hmotnostních dílů 37% formaldehydu rychlostí 0,5 až 2,0 l/min, načež se kondenzace dokončí během 40 až 120 minut při teplotě 70 až 75 °C.