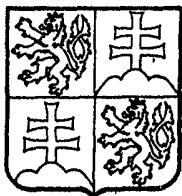


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 096

(21) PV 7613-88.G
(22) Přihlášeno 21 11 88

(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 27 02 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 8/10

(75) Autor vynálezu EXNEROVÁ KARLA ing., DĚČÍN
NĚMEČEK BEDŘICH ing., JÍLOVÉ U DĚČÍNA,
NIKL STANISLAV ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy tekutého fenolformaldehydového
pojiva

(57) Řešení představuje způsob přípravy te-
kutého fenolformaldehydového pojiva, který
spočívá v tom, že alkalická kondenzace pro-
bíhá při teplotě 50 až 100 °C za přídavku
katalyzátoru ze skupiny hydroxid alkalické-
ho kovu a/nebo žíravé zeminy v množství 0,1
až 0,6 molu vztaženo na 1 kg reakční směsi
po dobu 2 až 15 h a kyselá kondenzace pro-
bíhá při teplotě 25 až 45 °C za molárního
přebytku silné minerální kyseliny.

Vynález se týká způsobu přípravy tekutého fenolformaldehydového pojiva, určeného zejména pro ochranu stavebního díla před agresivním prostředím.

Fenoplasty patří k nejstarším syntetickým makromolekulárním látkám. Jako pojiva, tmely, lisovací hmoty, lepidla se používají ve všech odvětvích národního hospodářství. Reakce mezi fenolem, či jeho substituovanými deriváty a aldehydem probíhá zpravidla ve 2 stupních. V prvním stupni se připraví kapalný, nebo lehce tavitelný nízkomolekulární produkt. Ten je buď samotný a nebo v dispersní formě dopravován k uživateli. Při aplikaci dojde účinkem katalyzátoru nebo tepla k zesíťování na nerozpustný polykondenzát.

V alkalickém prostředí, za molárního přebytku aldehydu, kterým bývá většinou formaldehyd, vznikají kondenzáty s molekulovou hmotností 300 až 700. Pokud je použit formaldehyd, jsou benzenová jádra v tomto tzv. rezolu spojena methylenovými skupinami, malá část obsahuje i etherové můstky. V ortho a para poloze k hydroxilové skupině je reaktivní hydroxymethylová skupina. Rezoly se aplikují v oblasti lisovacích hmot, k impregnaci papíru (Pertinax), k lepení dřevotřískových a dřevovláknitých desek i k přípravě kyselinovzdorných hmot (Faolit). Zahřátím rezolu nebo přidávkou kyselého katalyzátoru dojde k další polykondenzaci a připojení hydroxymethylových skupin do volných o- či p- ploch na benzenovém jádře. Kapalný nebo v organických rozpouštědlech rozpustný lineárně zesíťovaný rezol se mění v prostorově zesíťovaný rezit.

V popsaném aplikačním poli představují výlučnou skupinu pryskyřice pro ochranu stavebního díla. K uživateli musí být dopravovány v čerpatelném stavu, je tedy kladen důraz na vhodnou viskozitu. Po naplnění anorganickým sypkým materiálem, kterým bývá písek, grafit, či křemenná moučka s přidávkou kyselého katalyzátoru, jako je kyselina toluensulfonová, sulfochloridy, kyselina šťavelová, si směs musí po určité době podržet zpracovatelnost. V co nejkratší době po nanesení na chráněný materiál musí vytvrdnout a vykazovat co největší chemickou odolnost proti agresivnímu působení kyselin, zásad, solí a některých typů organických médií.

Požadované viskozity, zpracovatelnosti a výsledné chemické odolnosti kompozice se dosahuje složitějším technologickým postupem přípravy rezolu, který je nutno pečlivě kontrolovat.

Požadovaných vlastností se docílí množstvím, druhem a koncentrací alkalického katalyzátoru, teplotou a dobou alkalické kondenzace a částečným zkondenzováním rezolu v následné, kyselé katalyzované, řízené polykondenzaci. Vzhledem k exotermnímu průběhu obou kondenzací a známé závislosti nárůstu reakčních rychlostí s nárůstem teploty hrozí riziko ztuhnutí celého objemu používaných reakčních nádob.

Podle dosavad známých postupů se alkalická kondenzace fenolu s formaldehydem vede při teplotách 25 až 40 °C a koncentraci alkalického katalyzátoru 1 až 2 mol na 1 kg reagujiící směsi. Požadovaného nárůstu střední molekulové hmotnosti a tím i viskozity se dosahovalo dlouhodobým dokondenzováním při teplotách kolem 20 °C. Tato operace trvá několik desítek hodin, běžné jsou časy 80 až 120 h. Poměrně vysoký přídavek alkalického katalyzátoru se musí v druhé fázi neutralizovat přebytkem silné minerální kyseliny, pochopitelně v množství převyšujícím přidávaný hydroxid. Jak bylo uvedeno, i kyselé kondenzace je exotermní. K uvolněnímu reakčnímu teplu polykondenzace se ještě přidává neutralizační teplo. K zabránění nežádoucímu zvýšení teploty a tím i nárůstu reakční rychlosti, která může vést až k nekontrolovatelnému průběhu, se kyselé kondenzace vede obvykle při teplotách do 40 °C. K udržení těchto hodnot je nutné reakční směs intenzivně ochladit. Běžně se používá chlazení ledem přidávaným přímo do reagujiící směsi.

Nevýhodou stávajících postupů jsou především dlouhé reakční časy a vysoká spotřeba látek iniciujících alkalickou a kyselou kondenzací. Výroba ledu používaného k chlazení je energeticky náročná, led vyžaduje i speciální skladovací boxy a má zvýšené nároky na přepravu i manipulaci s ním. Při chlazení in situ vzniká i značné množství vody, která zvyšuje množství odpadu kontaminovaného vodohospodářsky nebezpečnými látkami, jako je fenol a formaldehyd. Velké množství vzniklého elektrolytu se vypírá vodou, takže množství odpadu opět narůstá.

Nyní bylo zjištěno, že uvedené nevýhody přípravy fenolformaldehydových pryskyřic, určených zejména pro ochranu stavebního díla lze podstatně omezit vhodnou volbou teploty, množství katalyzátoru a reakční doby. Při postupu podle vynálezu se alkalická kondenzace vede při teplotě 50 až 100 °C za přídavku katalyzátoru ze skupiny hydroxid alkalického kovu a/nebo žíravé zeminy v množství 0,1 až 0,6 molu vztaheno na 1 kg reakční směsi po dobu 2 až 15 hodin. Následuje kyselá kondenzace při teplotě 25 až 45 °C za molárního přebytku silné minerální kyseliny.

Z uvedeného popisu je zřejmé, že vyšších účinků se při postupu podle vynálezu dosáhne zvýšením reakční teploty v alkalické oblasti za současného snížení množství alkalického katalyzátoru, přičemž hodnoty jsou voleny tak, aby došlo k podstatnému zkrácení doby alkalické kondenzace. Snížené množství alkalického katalyzátoru dovoluje snížit i množství kyseliny. Tím poklesne celková hodnota uvolněného tepla a reakce je dobře zvládnutelná i v oblasti kyselé kondenzace. To dovoluje opustit chlazení ledem. Postup podle vynálezu pak vede nejen ke zkrácení výrobních časů, ale i ke snížení množství odpadních vod.

Příklad 1

Do reakční banky vybavené chladicím hadem, míchadlem, teploměrem a odměrkou, která umožňuje dávkování surovin, se postupně nasadí 700 g fenolu (7,4 molu), který se roztaví, a přidá se k němu 49 g roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 43 % (0,53 molu). Za intenzivního chlazení a míchání se postupně přidává při teplotě 40 °C 920 g vodného roztoku formaldehydu o koncentraci 37 % (11,7 molu). Teplota se chlazením a rychlostí přídavku formaldehydu udržuje v rozmezí 75 až 90 °C. Doba přídavku formaldehydu byla 2 h a po nadávkování se teplota reakční směsi udržuje ještě 3 h na 80 °C.

Disperze připraveného rezolu se ochladí až na 30 °C a přidá se k ní 140 g 17 % kyseliny chlorovodíkové (0,65 molu). Kyselina se přidává 0,5 h a teplota se udržuje na cca 33 °C.

Po obvyklém zneutralizování kyselé pryskyřice, jejím případném vyprání a odsazení dispergované vody se může viskozita upravit přídavkem furalu. Pryskyřici lze modifikovat dichloropropanólem pro zvýšení chemické odolnosti.

Při dosavadních postupech se k alkalické kondenzaci přidávalo 180 g roztoku NaOH (2 moly) za jinak stejné násady fenolu a formaldehydu. Alkalická kondenzace se vedla za teplot do 35 °C a trvala 72 až 120 h. K okyselení byl nutný přídavek 2,3 molu HCl a při kyselé kondenzaci se spotřebovalo 300 g ledu.

Reologické vlastnosti pojiva připraveného oběma způsoby byly porovnatelné. Ochraná účinnost se zjišťovala expozicí obvyklých zkušebních tělísek v agresivním médiu. Tělíska ve tvaru válečků se připraví vyformováním směsi pojiva s pískem, vytvrzené pevným p-toluen-sulfochloridem. Odolnosti v 10% kyselině dusičné byly totožné, ve 25% kyselině octové a 5% vodném roztoku hydroxidu sodného měla pryskyřice podle vynálezu o 12 % vyšší odolnost.

Příklad 2

Postupem popsaným v příkladu 1 se připraví alkalický předkondenzát vzájemnou kondenzací 800 g fenolu (8,5 molu), 766 g formalinu (10,2 molu) o koncentraci 40 % hmot. za katalýzy, 18 g pevného hydroxidu vápenatého (0,24 moly) dispergovaného v tavenině fenolu při 50 °C. Kondenzace se vede v teplotním intervalu 60 až 70 °C po dobu 10 h. Po ochlazení na 50 °C se rezol postupně přidává do předlohy složené z 665 g vody a 77 g kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 31 % (0,65 molu). Rychlostí přidavku HCl a chlazením se teplota udržuje na maximální hodnotě 40 °C. Kyselý rezol se při teplotě 35 °C neutralizuje přidavkem 15 g trietanolaminu (0,13 molu) a viskozita se upraví vnesením 50 g benzylalkoholu (0,46 molu).

Produkt má reologické vlastnosti i chemickou odolnost srovnatelné s pojivem připraveným dlouhodobou kondenzací popsanou v příkladu.

Příklad 3

Postupem popsaným v příkladu 1 se připraví alkalický předkondenzát vzájemnou kondenzací 800 g fenolu (8,5 molu), 766 g formalinu s koncentrací 40 % hmot. formaldehydu (tj. 10,2 molu) za katalýzy 35 g hydroxidu hořečnatého (0,6 molu) dispergovaného v tavenině fenolu při 50 °C. Vlastní kondenzace probíhá v teplotním intervalu 65 až 80 °C po dobu 6 h. Rezol připravený popsanou alkalickou kondenzací byl dispergován v 60 g vody a přidáno k němu 150 g kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 32 % (1,3 molu). Rychlostí přidavku kyseliny a chlazením se teplota udržovala v rozmezí 35 až 38 °C. Po skončení přidavku kyseliny chlorovodíkové se pryskyřice zneutralizovala přidavkem trietanolaminu a její viskozita byla upravena přidavkem furalu. Reologické i aplikační vlastnosti byly plně srovnatelné s pryskyřicí připravenou popsaným obvyklým způsobem.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy tekutého fenolformaldehydového pojiva, vhodného zejména pro ochranu stavebního díla, alkalickou kondenzací za molárního přebytku formaldehydu a následnou kyselou kondenzací vzniklého rezolu, neutralizací a případnou modifikací, vyznačený tím, že alkalická kondenzace probíhá při teplotě 50 až 100 °C za přidavku katalyzátoru ze skupiny hydroxid alkalického kovu a/nebo žíravé zeminy v množství 0,1 až 0,6 molu vztaheno na 1 kg reakční směsi po dobu 2 až 15 h a kyselá kondenzace probíhá při teplotě 25 až 45 °C za molárního přebytku silné minerální kyseliny.