



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 06.II.1965 (P 107 302)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 18.III.1968

Kl. 39 ~~1~~

65, 5/06

MKP C 08 g 5/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Józef Marzec, mgr inż. Władysław Anczarski, Wanda Koszel

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Gamrat”, Jasło (Polska)

Sposób wytwarzania wodorozpuszczalnej żywicy impregnacyjnej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stabilnej, wodorozpuszczalnej, modyfikowanej rezolowej żywicy fenolowej. Żywica, w formie rozcieńczonego roztworu wodnego, przeznaczona jest do impregnacji włóknistych materiałów izolacyjnych jak welony z włókna szklanego, waty żużlowej, waty bazaltowej i podobnych przed zawilżeniem, na drodze operacji suszenia a następnie utwardzania w temperaturze 120—200°C.

Znane jest, że do celów impregnacji stosowane są rezolowe żywice fenolowe o różnym stopniu kondensacji, a więc żywice nierozpuszczalne w wodzie a rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, żywice o niewielkim procencie zawartości wody i alkoholu etylowego oraz żywice wodorozpuszczalne. Szczególne miejsce wśród żywic stosowanych do celów impregnacyjnych zajmują żywice wodorozpuszczalne, w których zawartość suchej substancji można kształtować w dowolnych granicach dostosowanych do metod ich przerobu u użytkowników oraz można prowadzić operację suszenia i utwardzania tych żywic na podłożu izolacyjnym w podanych wyżej temperaturach w sposób zupełnie bezpieczny, w przeciwieństwie do żywic impregnacyjnych rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych czy też żywic z pewną zawartością wody i alkoholu etylowego.

Dotychczas znane i stosowane sposoby wytwarzania wodorozpuszczalnych żywic impregnacyjnych polegają na kondensacji fenolu z formalde-

2

hydem w środowisku zasadowym w temperaturach 50—100°C przez okres 0,5—6 godzin, przy stosunku molowym fenolu do formaldehydu w granicach 1:1,2—3, bez użycia środków modyfikujących.

Otrzymywane znanymi dotychczas metodami wodorozpuszczalne rezolowe żywice fenolowe posiadają szereg wad, które ograniczają zakres ich stosowania. Do wad tych należą: duża reaktywność w temperaturze otoczenia podczas magazynowania, która prowadzi do dalszej kondensacji i przekształcenia żywicy w nierozpuszczalną w wodzie i duża kruchość błony żywicznej po utwardzeniu na włóknach. Wady te uniemożliwiają dłuższe składowanie żywicy i ograniczają zakres jej stosowania tylko do impregnacji podłoża nie narażonego na zagięcia, drgania czy wstrząsy. Również jest znany według opisu patentowego czeskiego Nr 112927 sposób otrzymywania rezolowej żywicy fenolowej, w którym stosowane węglowodany czysta sacharoza lub melasa stanowią równorzędny obok fenolu surowiec ulegający razem z nim współkondensacji z formaldehydem w środowisku silnie zasadowym. Uzyskana według tego sposobu żywica stosowana jest jako lepiszcze lub tworzywo konstrukcyjne w zastępstwie żywic czysto fenolowych. Fakt powyższy jest potwierdzony ilością zastosowanych surowców: fenolu i sacharozy; stosunek wagowy tych koponentów wynosi prawie 1:1. Żywica otrzymana w sposób podany w opisie patentowym czeskim Nr 112927 jest nierozpuszczalną w wodzie

rezolową żywicą fenolowo-węglowodanowo-formaldehadową posiadającą własności fizyko-chemiczne czystych rezolowych żywic fenolowo-formaldehadowych nierozpuszczalnych w wodzie lecz rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych, posiada ich zalety i wady oraz analogiczny zakres zastosowania. Własności fizyko-chemiczne tej żywicy różnią się w sposób zasadniczy od własności wodorozpuszczalnych rezolowych żywic fenolowych, których zalety i wady podano wyżej.

Stwierdzono, że powyższych wad nie ma wodorozpuszczalna rezolowa żywica fenolowa modyfikowana niewielką ilością alkoholi wielowodorotlenowych, węglowodanów lub ich mieszanin wytworzona sposobem według wynalazku, który polega na dwustopniowej kondensacji, przy odmiennym stosunku molowym dla każdego stopnia, fenolu z formaldehydem. Pierwszy stopień kondensacji prowadzi się przy stosunku molowym fenolu do formaldehydu 1:0,1—0,2, natomiast drugi stopień przy stosunku 1 i 2,5—3,0, w obecności środków modyfikujących dodanych w pierwszym stopniu kondensacji w stosunku wagowym do fenolu jak 1:45, w obecności co najwyżej 0,08 mola alkalicznego katalizatora na 1 mol fenolu. Kondensację wstępną prowadzi się korzystnie przez okres 15 do 30 minut w temperaturze 45 do 60°C, a kondensację właściwą w ciągu 3—5 godzin w w temperaturze 65—70°C.

Do reaktora dozuje się roztwór formaliny w fenolu i składnik modyfikujący np. glicerynę, pentaerytret lub melasę oraz roztwór stężonego wodorotlenku sodowego. Masę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 45—60°C i w tej temperaturze przeprowadza kondensację wstępną przez okres 15—30 minut, po czym dozuje się wolno resztę formaliny z ograniczeniem wzrostu temperatury do 70°C, a następnie prowadzi się właściwą kondensację w temperaturze 65—70°C przez okres 3—5 godzin. Po kondensacji, żywicę schładza się do temperatury maksimum 30°C i dozuje doń małą ilość mocznika lub wody amoniakalnej celem zmniejszenia nadmiaru formaldehydu. Otrzymana w ten sposób żywica zawiera około 50% suchej substancji. Dla żywic o wyższej zawartości suchej substancji konieczne jest oddestylowanie nadmiaru wody pod próżnią 0,8—0,9 kG/cm² w temperaturze około 50°C.

Żywica otrzymana według wynalazku posiada odpowiednią lepkość, jest stabilna, wodorozpuszczalna i nadaje się do magazynowania w okresie minimum 8 miesięcy z zachowaniem swoich pierwotnych własności fizyko-chemicznych. Żywica w czasie magazynowania nie traci wodorozpuszczalności i przez długi okres czasu stosowana może być do celów impregnacyjnych przed zawiłaniem nasyczonego podłoża. Utwardzona na podłożu żywica jest odporna na zagięcia, wstrząsy i drgania. Różnica w ilościach stosowanych węglowodanów według opisu cytowanego patentu czeskiego i według wynalazku daje w efekcie różne własności fizyko-chemiczne żywicy. Węglowodany stosowane według sposobu podanego w opisie patentowym czeskim Nr 112927 mają charakter podstawowego surowca, zastępują drogi fenol. Natomiast alkoholi

le wielowodorotlenowe, węglowodany i ich mieszaniny stosowane sposobem według wynalazku służą jedynie do modyfikowania własności żywicy w kierunku uzyskania pełnej wodorozpuszczalności, zwiększenia stabilności chemicznej i uodpornienia błony na podłożu: na zagięcia, wstrząsy i drgania.

Przykłady wytwarzania wodorozpuszczalnej żywicy impregnacyjnej:

Przykład I. Do aparatu zaopatrzonego w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną dozuje się mieszaninę 450 części wagowych fenolu i 50 części wagowych 37% formaliny, 10 części wagowych gliceryny, pentaerytrytu lub melasy lub ich mieszaninę i 40 części wagowych 40% roztworu wodnego wodorotlenku sodowego, po czym całość podgrzewa się do temperatury 45—60°C i w tej temperaturze prowadzi się kondensację wstępną przez okres 30 minut, a następnie dozuje się 950 części wagowych 37% formaliny przestrzegając maksymalny wzrost temperatury do 65—70°C, w której prowadzi się kondensację właściwą przez okres 5 godzin.

Po kondensacji zawartość aparatu chłodzi się do temperatury 30—20°C, dozuje doń 50 części wagowych mocznika lub 25% wody amoniakalnej celem zmniejszenia nadmiaru wolnego formaldehydu. Otrzymana żywica zawiera 50—52% suchej substancji i posiada lepkość 50 ± 10 sekund według kubka Forda Nr 2 i nieograniczenie rozpuszcza się w wodzie.

Przykład II. Do aparatu jak w przykładzie I dozuje się identyczne składniki, prowadzi kondensację wstępną przez okres 15 minut, a właściwą przez okres 3 godzin po czym chłodnicę przestawia się na bieg destylacyjny i pod próżnią 0,8—0,9 kG/cm² w temperaturze poniżej 50°C oddestylowuje się 500 części wagowych wody, schładza następnie żywicę do temperatury 30—20°C i dozuje doń 30 części wagowych mocznika lub 25% wody amoniakalnej. Otrzymana żywica zawiera 70—73% suchej substancji, posiada lepkość 175 ± 25 sekund według kubka Forda Nr 2 i nieograniczenie rozpuszcza się w wodzie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wodorozpuszczalnej rezolowej żywicy fenolowej do celów impregnacyjnych przez alkaliczną kondensację fenolu z formaldehydem **znamienny tym**, że dwustopniową kondensację fenolu z formaldehydem, wstępną przy stosunku molowym fenolu do formaldehydu 1:0,1—0,2 zaś kondensację właściwą przy stosunku 1:2,5—3 prowadzi się w obecności alkoholi wielowodorotlenowych, węglowodanów lub ich mieszanin dodanych we wstępnym etapie kondensacji w obecności co najwyżej 0,08 mola alkalicznego katalizatora na 1 mol fenolu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensację wstępną alkaliczną prowadzi się przez okres 15—30 minut w temperaturze 45—60°C, a kondensację właściwą przez okres 3—5 godzin w temperaturze 65—70°C.