

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 199428

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13.04.78
(21) (PV 2399 - 78)

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 G 8/10

(40) Zveřejněno 31.10.79
(45) Vydáno 31.01.83

(75)

Autor vynálezu

F i a l a Zdeněk RNDr.,
N a v r á t i l Milan RNDr. CSc. a
G h e o r g h i u Mihnea ing. CSc., Brno

(54)

ZPŮSOB PŘÍPRAVY TERMOREAKTIVNÍCH FENOLFORMALDEHYDOVÝCH PRYSKYŘIC

Vynález se týká způsobu přípravy termoreaktivních fenolformaldehydových pryskyřic.

Termoreaktivní fenolické pryskyřice rezolového typu, vytvrzující se bez přídavku síťovacích prostředků se v hojné míře používají k impregnaci papíru a textilu při výrobě vrstvených materiálů, k impregnaci skelného textilu používaného jako výztuže pro řezací a brusné kotouče, k impregnaci zrnitých minerálních materiálů pro slévárenské účely, pro frikční a brusné prostředky, případně jako pojiva pro speciální typy lisovacích hmot.

U řady aplikací je použití běžných rezolů syntetizovaných polykondenzací fenolů s formaldehydem v alkalickém prostředí spojeno s problémy. Mají příliš vysoký obsah termoreaktivních skupin, které způsobují vysokou reaktivitu a tím i omezenou skladovatelnost pryskyřice, případně polotovarů z ní připravených. Vysoký obsah termoreaktivních skupin, především methylolových, zhoršuje též reologické vlastnosti pryskyřice. Způsobují zvýšenou adsorpci vzdušné vlhkosti na povrchu, takže se stává lepivým. To působí značné potíže při mletí pryskyřic i při výrobě impregnovaných materiálů, které se musí prokládat separačními foliemi.

Změnou reakčních podmínek alkalicky katalyzované polykondenzace je možno ovlivňovat obsah methylolových skupin a reaktivitu jen v omezené míře. Zjistili jsme, že v podstatně širším rozsahu je možno reaktivitu regulovat roubov-

ním potřebného množství reaktivních methylolových skupin na lineární řetězec novolakového typu.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy termoreaktivních fenolformaldehydových pryskyřic polykondenzací fenolu nebo jeho derivátů, případně směsi těchto látek s formaldehydem při molárním poměru formaldehyd/fenol od 0,8 do 1,5 za použití kombinace kyselého katalyzátoru, například HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , kyseliny oxalové, kyseliny p-toluensulfonové a alkalického katalyzátoru, například NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, při kterém se první fáze polykondenzace provádí v kyselém prostředí.

Vynález umožňuje syntézu pryskyřic, které jsou při skladovací teplotě prakticky stálé, k jejich síťování dochází až při teplotách nad 100°C . Jsou zvláště vhodné k impregnaci materiálů z roztoků v organických rozpouštědlech, které se dosušují za zvýšené teploty. Typy s nižším obsahem methylolových skupin jsou vzhledem k malé adsorpci vlhkosti nelepivé.

Vynález osvětluje následující příklady. % v příkladech uváděná jsou hmotnostní.

Příklad 1

400 g fenolu a 489 g formaldehydu (36,5 %) se vnese do tříhrdlé sulfonační baňky opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem. Směs se vyhřeje k varu a nadávkuje 0,8 ml 4 N roztoku HCl , po 5 minutách dalších 0,6 ml, po 10 minutách opět 0,8 ml. Reakční směs se refluxuje 5 minut po dobu zákalu, pak se postupně přidá celkem 13,8 ml 5 N roztoku NaOH a refluxuje se dalších 60 minut od první dávky hydroxidu. Těkavé podíly se odstraní destilací za sníženého tlaku při teplotě 60°C . Při dosažení 100°C za tlaku 0,01 MPa se destilace ukončí a produkt vypustí.

Příklad 2

400 g fenolu, 315 g formaldehydu (36,5 %) a 2,3 ml 4 N HCl v dávkách 0,5; 0,5 a 0,3 ml po 5 minutách se refluxuje 30 min. po bodu zákalu, alkalizuje 14,4 ml 5 N NaOH a oddestilují těkavé podíly za podmínek jak uvedeno v příkladu č. 1 s tím, že konečná teplota je 120°C .

Příklad 3

400 g fenolu, 315 g formaldehydu (36,5 %) se refluxuje v přítomnosti 2,0 ml 4 N HCl (nadávkován ve dvou stejných dávkách v intervalech 5 minut) 20 minut po dobu zákalu. Reakční směs se alkalizuje 13,8 ml 5 N KOH a refluxuje dalších 10 minut. Oddestilování těkavých podílů se provede jak je uvedeno v příkladu č. 1.

Příklad 4

400 g fenolu, 350 g formaldehydu (36,5 %) a 2,5 g kyseliny oxalové se refluxuje 15 minut po dobu zákalu. Reakční směs se alkalizuje přidavkem 4,5 g hydroxidu vápenatého ve formě prášku nebo vodné suspenze, refluxuje dalších 25 minut a odstraní těkavé podíly za podmínek jak je uvedeno v příkladu č. 1.

Příklad 5

400 g fenolu, 280 g formaldehydu (36,5 %) a 1,0 ml 4 N HCl se kondenzuje 20 minut po dobu zákalu, alkalizuje 10,8 ml 5 N NaOH a refluxuje dalších 30 minut, oddestilují těkavé podíly při 60 °C do konečné teploty 120 °C při tlaku 0,01 MPa.

Příklad 6

Směs 420 g fenolu, 100 g technického m-kresolu s obsahem 40 % hlavní složky, 420 g formaldehydu (36,5 %) se kondenzuje v přítomnosti 2,0 ml HCl 15 minut po objevení se zákalu reakční směsi, alkalizuje se přidavkem 13,8 ml 5 N NaOH a refluxuje dalších 20 minut. Těkavé podíly se odstraní destilací za sníženého tlaku při 60 °C do konečné teploty 80 °C při tlaku 0,01 MPa.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

Způsob přípravy termoreaktivních fenolformaldehydových pryskyřic polykondenzací fenolu nebo jeho derivátů, případně směsí těchto látek s formaldehydem při molárním poměru formaldehyd/fenol od 0,8 do 1,5 za použití kombinace kyselého katalyzátoru, například HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, kyseliny oxalové, kyseliny p-toluensulfonové a alkalického katalyzátoru, například NaOH, KOH, Ca(OH)₂, vyznačený tím, že prvá fáze polykondenzace se provádí v kyselém prostředí za přidavku 0,0001 až 0,0003 molu kyselého katalyzátoru na mol fenolu při teplotě varu po dobu až 45 minut od zakalení reakční směsi a pak se přidá alkalický katalyzátor v 5 až 15 násobném molárním přebytku na kyselý katalyzátor a reakce se dokončí v alkalickém prostředí při teplotě 70 až 100 °C.