

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

83 901

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.04.74 (P. 170062)

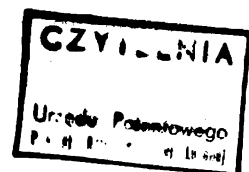
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1977

MKP C08g 5/18

Int. Cl.² C08G 8/28



Twórcy wynalazku: Janusz Montwiłł, Anna Machowska, Sławomir Tłokowski,
Longina Kuczyńska, Arkadiusz Kuczyński

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania wewnętrznie plastyfikowanych wodorozpuszczalnych żywic fenolowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wewnętrznie plastyfikowanych wodorozpuszczalnych żywic fenolowych, przez wspólną kondensację fenoli z oksyetylowanymi alkilofenolami.

Zasadniczą wadą termoutwardzalnych żywic fenolowych jest ich kruchość po utwardzeniu. Uplastycznienie tych żywic jest prowadzone od czasu technicznego ich zastosowania. Polarność utwardzonych żywic fenolowych zawęży dobór odpowiednich plastyfikatorów, w których musi być odpowiednia ilość polarnych wiązań, które są tolerowane przez żywicę fenolową, tak w stanie nieutwardzonym, jak i w roztworze lub stopie oraz w stanie utwardzonym.

Znane są sposoby zewnętrznego plastyfikowania żywic fenolowych za pomocą plastyfikatorów, będących estrami kwasów ftalowego, adypinowego lub fosforowego. Ponieważ związki te nie biorą udziału w sieciowaniu żywicy mogą więc migrować z utwardzonego produktu.

Znany jest również sposób wewnętrznej plastyfikacji przy wytwarzaniu żywic fenolowych z fenoli z dużymi podstawnikami alifatycznymi lub aromatycznymi, jak na przykład: z p-oktylofenolu, p-nonylofenolu, p-fenetylofenolu (produktu przyłączenia styrenu do fenolu) lub polialkilopolifenoli, otrzymanych przez reakcję fenolu z chlorowanymi woskami parafinowymi lub nienasyconymi kwasami tłuszczowymi wobec katalizatorów stosowanych w metodzie Friedel-Craftsa (patent francuski nr 944 132 lub odpowiedni patent USA nr 2 623 891). Otrzymywane jednak z tych fenoli żywice charakteryzują się niewielką reaktywnością, co znacznie przedłuża proces produkcyjny przetwórstwa tych żywic.

Znany jest sposób wewnętrznej plastyfikacji żywic fenolowych przez przyłączenie epoksydowanych olejów do niskocząsteczkowej żywicy fenolowej (patent RFN – Nr 1.520.636 patenty szwajcarskie Nr 465.873 i 465.866, patent USA nr 3.256.222, patent angielski Nr 996.101), stosując metodę trzystopniową. W patencie polskim nr 70009 opracowano sposób plastyfikowania żywic fenolowych epoksydowanymi olejami metodą dwustopniową. W patencie polskim nr 74106 stosuje się wcześniejsze przyłączenie fenoli do epoksydowanych olejów, a następnie przeprowadzając kondensację z formaldehydem i ewentualnie fenolami, można w szerokim

zakresie zmieniać zawartość wbudowywanego do żywicy oleju. Jednak wadą plastyfikowania żywicy fenolowej epoksydowanymi olejami jest otrzymywanie produktu nierozpuszczalnego w wodzie, co powoduje konieczność stosowania przy przetwórstwie żywic rozpuszczalników organicznych (toluen, ksylen, aceton, alkohol metylowy lub etylowy).

Patent USA nr 3 038 881 opisuje uzyskanie wewnętrznej plastyfikacji żywicy fenolowej przez zastosowanie do jej wytwarzania fenoli z długimi łańcuchami alkilowymi i aldehydu alifatycznego o dłuższym łańcuchu alifatycznym niż formaldehyd. Jednak i w ten sposób wytworzona żywica jest nierozpuszczalna w wodzie, a tylko w rozpuszczalnikach organicznych.

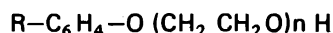
Znane są (patent polski Nr 55006 i czeski Nr 112 927) sposoby wytwarzania modyfikowanych żywic fenolowych przy zastosowaniu węglowodorów jako czynników plastyfikujących. Wadą jednak wytworzonych według tych sposobów żywic jest otrzymanie produktu na tyle hydrofilowego, że utwardzony produkt wykazuje zmniejszoną odporność chemiczną np. na działanie wrzącej wody.

Okazało się, że prowadząc kondensację fenoli, oksyetylowanego alkilofenolu w obecności aminy alifatycznej wytwarza się plastyfikowaną żywicę fenolowo-formaldehadową rozpuszczalną w wodzie.

W celu wytworzenia takiej żywicy 1 mol fenoli miesza się z 1,1–3 molami formaldehydu, korzystnie z 2 molami/mol fenoli oraz z 0,01 do 1,0 mola, korzystnie 0,04 mola/mol fenoli oksyetylowanych alkilofenoli i kondensuje w obecności 0,02 do 0,5 mola/mol fenoli, korzystnie 0,10 do 0,15 mola/mol fenoli aminy alifatycznej, korzystnie trzeciorzędowej aminy alifatycznej – trójetanoloaminy, ogrzewając do temperatury 60–100°C, korzystnie 90°C i utrzymując w tej temperaturze w czasie 1 do 4 godzin, korzystnie w czasie 3 godziny, po czym rozpuszczalny w wodzie produkt kondensacji chłodzi się do temperatury 20–50°C. Wytwarzana tak żywica po utwardzeniu posiada wysoką odporność na czynniki chemiczne np. na gotowanie w wodzie.

Jako katalizatory kondensacji stosuje się aminy alifatyczne pierwszo-, drugo- lub i trzeciorzędowe, korzystnie aminy trzeciorzędowe alifatyczne np. trójetanoloaminę. Katalizator wprowadza się w całkowitej ilości do mieszaniny fenoli, formaliny i oksyetylowanego alkilofenolu, lub dozuje się w sposób ciągły, lub porcjami w czasie kondensacji.

Jako oksyetylowane alkilofenole stosuje się, produkty addycji tlenu etylenu do alkilofenoli, o ogólnym wzorze:



gdzie: R – grupa alkilowa o ilości atomów węgla od 1 do 12, n – liczba od 2 do 12.

Jako fenole stosuje się sam fenol lub/i krezol, ksylenol, alkilo- lub arylofenol lub ich mieszaniny.

Jako feormaldehyd stosuje się formalinę lub zawiesinę paraformaldehydu w wodzie.

Przez kondensację otrzymuje się żywicę o małym rozrzucie mas cząsteczkowych, a więc stabilną. Katalizator wprowadzany w znacznej ilości spełnia również rolę stabilizatora żywicy.

Wytworzone według wynalazku żywice fenolowe dają się mieszać z rozpuszczalnikami organicznymi jak i z nieplastyfikowanymi wodnymi żywicami fenolowymi.

Wytworzone według wynalazku żywice fenolowe można też stosować do wyrobu tworzyw warstwowych nasycanych, impregnując tymi żywicami papier, tkaniny lub runo z włókien naturalnych, syntetycznych, mineralnych i mieszanych. Otrzymane żywice według wynalazku stosuje się do wytwarzania laminatów z płyt pilśniowych, wiórowych lub skrawanego drewna, oraz wszelkich wyrobów warstwowych jak: płyty, rury, profile do wyrobu laminatów foliowanych metalami do produkcji lakierów, farb, powłok, papierów i płócien ściernych, tarcz ściernych, okładzin ciernych, klejów, błon klejowych i kitów.

Przykład I. Do reaktora wprowadza się 1045 g 90% wodnego roztworu fenolu, zawierającego 940 g fenolu i 105 g wody, 162,2 g 37% formaliny, 188 g oksyetylowanego alkilofenolu oraz 65 g trójetanoloaminy. Następnie przy intensywnym mieszaniu ogrzewa się mieszaninę do temperatury 90°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 30 minut. Następnie wprowadza się w odstępach 30 minutowych dwie dalsze porcje trójetanoloaminy w ilości po 65 g każde, utrzymując temperaturę $90 \pm 1^\circ\text{C}$. Po dodaniu ostatniej porcji katalizatora utrzymuje się jeszcze mieszaninę reakcyjną przez dalsze 90 minut w temperaturze $90 \pm 1^\circ\text{C}$. Następnie studzi się do temperatury 30–40°C.

Otrzymany wodny roztwór żywicy ma następujące własności:

Lepkość wg kubka Forda nr 4/20°C	15 sek.
Czas żelowania w 150°C	170 sek.
Zawartość wolnego fenolu	6%
Tolerancja wodna	15%
Zawartość suchej substancji	45%
Zawartość wolnego formaldehydu	7,7%

P r z y k ł a d II. Do reaktora wprowadza się 1045 g 90% wodnego roztworu fenolu, zawierającego 940 g fenolu i 105 g wody, 162,2 g 37% formaliny, 188 g oksyetylowanego alkilofenolu oraz 32 g trójetiloaminy. Następnie przy intensywnym mieszaniu ogrzewa się mieszaninę reakcyjną do temperatury 85°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 30 minut. Po czym wprowadza się w odstępach 30 minutowych dwie dalsze porcje trójetiloaminy w ilości po 32 g każda, utrzymując przez cały czas temperaturę w granicach $85 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Po dodaniu ostatniej porcji katalizatora utrzymuje się mieszaninę jeszcze w temperaturze $85 \pm 1^{\circ}\text{C}$ przez 60 minut. Następnie studzi się do temperatury $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$.

Otrzymany wodny roztwór żywicy ma następujące własności:

Zawartość suchej substancji	45%
Zawartość wolnego fenolu	3,2%
Zawartość wolnego formaldehydu	3,3%
Lepkość wg kubka Forda nr 4/ 20°C	14 sek.
Tolerancja wodna	30%
Czas żelowania w 150°C	160 sek.

P r z y k ł a d III. Do reaktora wprowadza się 1080 g trójkrezolu zawierającego 42% meta-krezolu, 1622 g formaliny 37%, 188 g oksyetylowanego alkilofenolu oraz 65 g trójetanoloaminy. Następnie przy intensywnym mieszaniu ogrzewa się mieszaninę do temperatury $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ i utrzymuje w tej temperaturze przez 3 godziny. Następnie studzi się do temperatury $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$. Otrzymany roztwór żywicy ma następujące własności:

Lepkość wg kubka Forda nr 4/ 20°C	15 sek.
Czas żelowania w 150°C	180 sek.
Tolerancja wodna	20%
Zawartość suchej substancji	44%
Zawartość wolnego fenolu	7%
Zawartość wolnego formaldehydu	8%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wewnętrznie plastyfikowanych żywic fenolowych, z n a m i e n n y t y m, że 1 mol fenoli i 1,1–3 moli formaldehydu i 0,02–0,5 mola/mol fenoli aminy alifatycznej, korzystnie trzeciorzędowej aminy alifatycznej – trójetanoloaminy oraz od 0,01 do 1 mola/mol fenoli oksyetylowanych alkilofenoli miesza się i kondensuje w temperaturze $60^{\circ}\text{--}100^{\circ}\text{C}$ utrzymując mieszaninę w tej temperaturze w czasie 1–4 godzin, a następnie produkt kondensacji schładza do temperatury $20\text{--}50^{\circ}\text{C}$.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako oksyetylowane alkilofenole stosuje się produkty addycji tlenku etylenu z alkilofenolami.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że aminę alifatyczną wprowadza się do mieszaniny fenoli, formaliny i oksyetylowanych alkilofenoli w całkowitej ilości lub w sposób ciągły lub porcjami w czasie kondensacji.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako fenole stosuje się fenol lub/i bis, poli-alkilo-arylo-fenol oraz ich mieszaniny w dowolnych stosunkach.