



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195195

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 8/10

/22/ Přihlášeno 06 02 78
/21/ /PV 744-78/

(10) Zveřejněno 28 04 79

(45) Vydáno 15 05 82

(75)

Autor vynálezu

ČIERNIK JÁN ing. CSc., BRNO, VEPŘEK BOHUSLAV ing.
a ŘÍHA JAROSLAV ing., OSTRAVA

(54) Způsob výroby pevných a tvrdých jednostupňových, teplem vytvrditelných fenolformaldehydových pryskyřic

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby pevných a tvrdých jednostupňových fenolformaldehydových pryskyřic, připravených kondenzací stabilizovaných odvodněných novolaků s formaldehydem za přítomnosti alkalických katalyzátorů a odvodněním reakční směsi.

Je známo, že jednostupňové fenolformaldehydové pryskyřice - rezoly, které se vytvrzují pouze teplem, se používají jako pojiva nejčastěji ve formě roztoků, a to v průmyslové praxi ve značném rozsahu. Pro tyto rezoly je charakteristické, že se připravují za normálního přebytku formaldehydu a za katalytického účinku alkálií, např. hydroxidů, amoniaku nebo aminů a podle potřeby se reakční směs odvodňuje do různého stupně obsahu těžkých podílů.

Pro některé druhy aplikací těchto rezolů je však potřebné, aby rezol jako surovina byl pokud možno pevný, tvrdý, snadno držitelný na stabilní a nespékající se prášek. Je rovněž známo, že příprava těchto tvrdých, pevných a křehkých rezolů je spojena s mnoha potížemi, např. velmi reaktivní reakční směsí, která má omezenou konečnou teplotu vakuového odvodňování. Klasickým způsobem připravované tzv. pevné rezoly jsou sice pevné, ale málo tvrdé a křehké a po jejich rozdrncení se takto získaný prášek spéká. Známým způsobem připravený pevný rezol se musí proto ve druhém stupni dotvrzovat při mírně zvýšené teplotě, nebo při obvyklé teplotě delší dobou jeho skladování. Nevýhodou tohoto dotvrzování je nutnost soustavného sledování, protože vznikají nerozpuštěné podíly, které jsou v hotovém výrobku nežádoucí.

2

Podle vynálezu lze připravit fenolformaldehydové rezoly ze stabilizovaných novolaků pevné, tvrdé, křehké a s regulovatelným obsahem volného fenolu. Podstatou tohoto způsobu je, že ke stabilizovaným novolakům se po jejich odvodnění přidá formaldehyd, alkalický katalyzátor, a takto připravená reakční směs se podle požadavků na vlastnosti výsledného pevného rezolu buď zahřívá po určitou dobu při teplotě 50 až 100 °C, nebo se za vakua ihned odvodňuje. Hmotnostní množství 37% vodného roztoku formaldehydu se používá 1 až 500 % na hmotnost použitého odvodněného novolaku /nebo formaldehydu jiné koncentrace odpovídající tomuto množství/.

Tímto způsobem získané jednostupňové fenolformaldehydové pryskyřice - rezoly se vyznačují dalšími novými vlastnostmi. Lze je připravit o různé tvrdosti, křehkosti a reaktivitě. Předností způsobu výroby podle vynálezu je, že v roztaveném stavu /ve srovnání s klasickými pevnými rezoly/ jsou podstatně stálejší a selektivně se vytvrzují až při teplotách v praxi pro vytvrzování používaných.

Výhody jednostupňovým pryskyřicím zajišťují vlastnosti výchozího stabilizovaného novolaku - různé mol. hmotnosti, nízkého obsahu volného fenolu, resp. jsou bez volného fenolu. V tomto případě jde o tzv. "roubování" novolaku metylolovými skupinami.

Další výhodou takto připravených rezolů, zvláště rezolů neobsahujících volný fenol, je větší křehkost /volný fenol působí jako plastifikátor/, a daleko širší rozsah

aplikačních oblastí. Roztoků rezolů, neobsahujících volný fenol nebo jen ve velmi malé míře, lze použít jako stabilního pojiva. V průběhu stárnutí nehydrolyzují a neuvolňují žádné volné výchozí komponenty.

Příklady provedení

Příklad 1

Směs 752 fenolu, 582 g 37% vodného roztoku formaldehydu se vnese do tříhrdlé banky opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem. Směs se za míchání vyhřeje k varu a přidává se 2,4 g 4 N HCl. Po zakalení reakční směsi se tato stabilizuje přidáním 10 ml 1 M alkoholického roztoku trietanolaminu a odvodňuje bez vakua do 150 °C, a potom za vakua do 190 °C v reakční směsi. Získá se 630 g stabilizovaného novolaku o teplotě skápnutí 85 °C.

K 446 g taveniny stabilizovaného novolaku 150 °C teplé se pomalu přidává přes zpětný chladič 100 ml destilované vody, a potom se přidá 10 ml 5 M NaOH. Po ochlazení směsi na 85 °C se přidá 300 g 37% vodného roztoku formaldehydu a reakční směs se odvodňuje za vakua až do teploty 95 °C v reakční směsi. Získá se 554 g jednostupňové fenolické pryskyřice o teplotě skápnutí 80 °C.

Příklad 2

Směs 752 g fenolu, 517 g 37% vodného roztoku formaldehydu a 5,26 g kyseliny šťavelové se vnese do tříhrdlé banky, opatřené zpětným chladičem, míchadlem a teploměrem, vyhřeje a udržuje při varu. Po zakalení reakční směsi se tato stabilizuje přidáním 1,9 MgO a odvodňuje bez vakua do 150 °C, a potom za vakua do 190 °C v reakční směsi.

Získá se 733 g stabilizovaného novolaku o teplotě skápnutí 94 °C.

K 532 g taveniny stabilizovaného novolaku 145 °C teplé se pomalu přes zpětný chladič přidává 100 g destilované vody a pak 1,5 g MgO. Po ochlazení směsi na 80 °C se přidá 300 g 37% vodného roztoku formaldehydu a reakční směs se odvodňuje za vakua až do teploty 95 °C v reakční směsi.

Získá se 664 g jednostupňové fenolické pryskyřice o teplotě skápnutí 92 °C.

Příklad 3

Směs 752 g fenolu, 517 g 37% vodného roztoku formaldehydu se vnese do tříhrdlé banky opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem, za míchání vyhřeje k varu a přidává se 2,4 g 4 N HCl. Po zakalení reakční směsi se tato stabilizuje přidáním 10 ml 1 M alkoholického roztoku trietanolaminu a odvodňuje bez vakua do 150 °C, a potom za vakua do 190 °C v reakční směsi.

Získá se 605 g stabilizovaného novolaku o teplotě skápnutí 88 °C.

K 428 g taveniny stabilizovaného novolaku 140 °C teplé se pomalu přidává přes zpětný chladič 100 g destilované vody, a pak 1,5 g MgO. Po ochlazení směsi na 80 °C se přidá 250 g 37% vodného roztoku formaldehydu a reakční směs se odvodňuje za vakua až do teploty 95 °C v reakční směsi.

Získá se 523 g jednostupňové fenolické pryskyřice o teplotě skápnutí 70 °C.

Příklad 4

Směs 752 g fenolu, 452 g 37% vodného

roztoku formaldehydu se vnese do tříhrdlé banky opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem, za míchání vyhřeje k varu a přikapává 2,4 g 4 N HCl. Po zakalení reakční směsi se tato stabilizuje přidáním 10 ml 1 M alkoholického roztoku trietanolaminu a odvodňuje bez vakua do 150 °C a potom za vakua do 190 °C v reakční směsi. Získá se 586 g novolaku o teplotě skápnutí 77 °C.

K 429 g taveniny stabilizovaného novolaku 145 °C teplé, se pomalu přidává přes zpětný chladič 100 g destilované vody a potom 1 g MgO. Po ochlazení směsi na 80 °C se přidá 200 g 37% vodného roztoku formaldehydu a reakční směs se odvodňuje za vakua až do teploty 95 °C v reakční směsi. Získá se 517 g jednostupňové fenolické pryskyřice o teplotě skápnutí 66 °C.

Příklad 5

Směs 752 g fenolu, 582 g 37% vodného roztoku formaldehydu se vnese do tříhrdlé banky opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem, za míchání vyhřeje k varu a přikapává 2,4 g 4 N HCl. Po zakalení reakční směsi se tato stabilizuje přidáním 10 ml 1 M alkoholického roztoku trietanolaminu a odvodňuje za vakua do 135 °C v reakční směsi. Získá se 754 g měkkého stabilizovaného novolaku.

K 676 g taveniny stabilizovaného novolaku 140 °C teplé se pomalu přidává přes zpětný chladič 100 g destilované vody, a potom 10 ml 5 M NaOH. Po ochlazení směsi na 80 °C se přidá 300 g 37% vodného roztoku formaldehydu a reakční směs se odvodňuje za vakua až do teploty 95 °C v reakční směsi. Získá se 723 g jednostupňové fenolické pryskyřice o teplotě skápnutí 50 °C.

Příklad 6

Směs 752 g technického m-krezolu /obsahující 2,5 % fenolu, 4,4 % o-krezolu, 29 % p-krezolu, 3,9 % 2,4-xylenolu, 0,6 % 2,6-xylenolu/, 452 g 37% vodného roztoku formaldehydu se vnese do tříhrdlé banky opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem, za míchání vyhřeje k varu a přikapává 2,4 g 4 N HCl. Po zakalení reakční směsi se tato stabilizuje přidáním 10 ml 1 M alkoholického roztoku trietanolaminu a odvodňuje za vakua do 135 °C v reakční směsi. Získá se 725 g stabilizovaného novolaku o teplotě skápnutí 55 °C.

K 450 g taveniny stabilizovaného novolaku 140 °C teplé se pomalu přidává přes zpětný chladič 100 g destilované vody, a potom 10 ml 5 M NaOH. Po ochlazení směsi na 80 °C se přidá 200 g 37% vodného roztoku formaldehydu a reakční směs se odvodňuje za vakua až do teploty 95 °C v reakční směsi. Získá se 535 g jednostupňové fenolické pryskyřice o teplotě skápnutí 76 °C.

Příklad 7

Směs 752 g fenolu, 582 g 37% vodného roztoku formaldehydu se vnese do tříhrdlé banky opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem, za míchání vyhřeje k varu a přikapává se 2,4 g 4 N HCl. Po zakalení reakční směsi se tato stabilizuje přidáním 10 ml 1 M alkoholického roztoku trietanolaminu a odvodňuje bez vakua do 150 °C, a potom za vakua do 190 °C v reakční směsi. Získá se 630 g stabilizovaného novolaku o teplotě skápnutí 85 °C.

K 430 g taveniny stabilizovaného novolaku 150 °C teplé se pomalu přidává přes zpětný chladič 100 g destilované vody, a

potom 0,5 g CaO, 0,5 g NaOH a 0,5 g dietylanilinu. Po ochlazení směsí na 80 °C se přidá 250 g 37% vodného roztoku formaldehydu a reakční směs se odvodňuje za vakua až do teploty 95 °C v reakční směsi.

Získá se 525 g jednostupňové fenolické pryskyřice o teplotě skápnutí 75 °C.

P ř í k l a d 8

Směs 752 g fenolu, 582 g 37% vodného roztoku formaldehydu se vnese do tříhrdlé banky opatřené míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem, za míchání vyhřeje k varu a přikapává se 2,4 g 4 N HCl. Po zakalení reakční směsi se tato stabilizuje přidáním

10 ml 1 M alkoholického roztoku trietanolaminu a odvodňuje bez vakua do 150 °C, a potom za vakua do 190 °C v reakční směsi. Získá se 630 g stabilizovaného novolaku o teplotě skápnutí 85 °C.

K 430 g taveniny stabilizovaného novolaku 150 °C teplé se pomalu přidává přes zpětný chladič 100 g destilované vody, a potom 10 g 5 M NaOH. Po ochlazení směsí na 80 °C se přidá 200 g 37% vodného roztoku formaldehydu a reakční směs se zahřívá 1 hodinu při 70 °C a potom odvodňuje za vakua až do teploty 95 °C v reakční směsi. Získá se 515 g jednostupňové fenolické pryskyřice o teplotě skápnutí 80 °C.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby pevných a tvrdých jednostupňových, teplem vytvrditelných fenolformaldehydových pryskyřic polykondenzací stabilizovaných novolaků s formaldehydem pomocí alkalických katalyzátorů, vyznačený tím, že k tavenině stabilizovaného novolaku se přidá 0,01 až 5 molů formaldehydu na 1 mol fenolu použitého k přípravě taveniny, za současného přidavku alkalického katalyzátoru, např. kysličníků, hydroxidů

nebo uhličitánů alkalických kovů nebo alkalických zemin, respektive amoniaku, primárních aminů, sekundárních aminů, terciárních aminů, popřípadě směs jednotlivých komponent v množství 0,001 až 10 % hmotnostních na použitý novolak, a takto připravená reakční směs se ihned vakuově odvodňuje, případně před odvodněním se zahřívá 1 až 120 minut při teplotě 50 až 100 °C.