

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

106012

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.03.77 (P. 196617)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.10.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1980

Int. Cl.² C08G 8/10

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Marian Gryta, Jan Nowak, Zdzisław Olszowy,
Maria Kuźnicka, Gabriela Jarocka

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania wodorozpuszczalnej żywicy fenolowo-formaldehydowej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodorozpuszczalnej żywicy fenolowo-formaldehydowej typu rezolowego.

Znane są różne sposoby wytwarzania wodorozpuszczalnych żywic rezolowych oparte o reakcje fenolu z formaldehydem w obecności katalizatorów alkalicznych typu nieorganicznego i organicznego.

W opisie patentowym nr 89649 przedstawiono sposób otrzymywania wodorozpuszczalnych żywic fenolowo-formaldehydowych wytwarzanych przy użyciu katalizatora nieorganicznego. Podstawowym mankamentem tego sposobu, jak również innych sposobów związanych z użyciem katalizatorów zawierających dwuwartościowe pierwiastki ziem alkalicznych, jest konieczność przeprowadzenia tych połączeń w nierozpuszczalne w żywicy sole i następne ich wydzielenie z gotowego produktu. Konieczność usuwania związków metali ziem alkalicznych jest wynikiem zbyt wysokiego pH żywicy, sięgającego często powyżej 9, wpływającego niekorzystnie na własności uzyskiwanych produktów w przetwórstwie żywic. Równie niepożądana jest obecność w żywicach związków metali pierwszej grupy układu okresowego, które mogą być usuwane, jak w opisie patentowym USA nr 2865875, za pomocą wymienników jonowych. Usuwanie katalizatorów komplikuje znacznie proces produkcji żywic rezolowych i przyczynia się do powstawania trudnych do utylizacji odpadów soli metali alkalicznych i ziem alkalicznych, zawierających pewne ilości żywic.

W opisie patentowym nr 64104 przedstawiono sposób wytwarzania fenolowo-formaldehydowych żywic rezolowych na drodze dwuetapowej kondensacji fenoli ze stężonymi wodnymi roztworami formaldehydu. Mankamentem tego sposobu jest konieczność etapowego prowadzenia procesu oraz wysoka temperatura reakcji, sięgająca w drugim stadium 110°, przy czym proces trwa stosunkowo długo a uzyskana żywica wymaga zobojętnienia, polegającego na przedmuchiowaniu żywicy powietrzem, co powoduje porywanie nieprzereagowanych składników żywic, takich jak formaldehyd, metanol i fenol, do atmosfery.

W celu uniknięcia niedogodności związanych z zobojętnianiem i wydzieleniem katalizatora z produktu, syntezę żywic fenolowo-formaldehydowych prowadzi się wobec amin alifatycznych np. trójetanolaminy, jak w opisie patentowym nr 74107.

Zasadniczą wadą dotychczasowych sposobów jest również stosunkowo niska wodorozpuszczalność uzyskiwanych żywic, zawarta w granicach 1 : 2 do 1 : 3, jak w opisie patentowym PRL nr 74107 oraz wydłużony od kilku do kilkunastu godzin czas reakcji, jak w opisie patentowym nr 89649.

Innym mankamentem dotychczasowych sposobów jest użycie znacznych ilości katalizatorów, a mimo to nie uzyskuje się żywic o niskiej zawartości wolnego fenolu. Żywice otrzymywane według dotychczasowych sposobów zawierają zwykle od 4–6% wag. fenolu. Taka zawartość wolnego fenolu w produkcie powoduje że w procesie przetwórstwa przy podwyższonej temperaturze znaczne ilości fenolu przedostają się do atmosfery stwarzając zagrożenie środowiska.

Z kolei w innych znanych rozwiązaniach, np. według francuskiego opisu patentowego nr 2094099, uzyskuje się produkt o wysokiej zawartości wolnego formaldehydu, wynoszącej nawet 16% wagowych, co stwarza podobne niedogodności przy aplikacji żywic, jak w przypadku, gdy zawierają one znaczne ilości wolnego fenolu.

Niektóre z dotychczas proponowanych sposobów, w tym rozwiązanie przedstawione w opisie patentowym nr 74107, wymagają ścisłego przestrzegania szybkości wzrostu temperatury reakcji w zakresie 0,5–2°C/min, ponieważ przekroczenie tego tempa przyrostu temperatury grozi utratą przez produkt wodorozcieńczalności. Żywica taka ulega rozdzieleniu na warstwę organiczną i warstwę wodną.

Istota wynalazku polega na kondensacji fenolu z formaldehydem wobec zasad metali ziem alkalicznych jako katalizatorów, przy czym ich ilość waha się w granicach 0,005–0,045 mola na 1 mol fenolu, zaś stosunek molowy formaldehydu do fenolu zawarty jest w granicach 2,8–4,5 : 1. Temperaturę reakcji podnosi się od 70–98°C a substraty reakcji i katalizator wprowadza się w dowolnej kolejności, w czasie ogrzewania przynajmniej jednego z substratów przed osiągnięciem temperatury 55–65°C, następnie podgrzewa się mieszaninę reakcyjną do temperatury reakcji, w której utrzymuje się mieszaninę aż do obniżenia zawartości wolnego, nieprzereagowanego formaldehydu do poziomu poniżej 12% wag. Następnie zawartość reaktora chłodzi się do temperatury poniżej 25°C w czasie nie dłuższym niż 4 godziny, korzystnie 2 godziny. Uzyskuje się w ten sposób produkt, zawierający 1,5–4,0% wag. wolnego fenolu, nieskończenie rozpuszczalny w wodzie, utwardzający się w 150°C w czasie 120–180 s. Z uwagi na niewielką ilość katalizatora końcowe pH żywicy zawiera się w granicach 7,8–8,2, a więc nie zachodzi konieczność jego obniżania dla większości zastosowań żywicy.

Przykład I. Do reaktora szklanego o pojemności 500 ml, zaopatrzonego w mieszadło i chłodnicę wewnętrzną oraz termometr wprowadza się formalinę o stężeniu 36% wag. w ilości 374 g oraz 130 g fenolu i 3 g tlenku wapnia. Stosunek molowy substratów fenol : formaldehyd : tlenek wapnia wynosi 1 : 3,245 : 0,0373. Następnie podnosi się temperaturę reakcji do 80°C i utrzymuje z dokładnością $\pm 2^\circ\text{C}$ w ciągu 60 minut. Po zakończeniu kondensacji schładza się produkt do temperatury poniżej 25°C. Posiada on następujące własności:

zawartość wolnego fenolu	– 1,56% wag.
zawartość wolnego formaldehydu	– 9,37% wag.
rozpuszczalność w wodzie	– nieskończona
czas utwardzania (150°C)	– 185 s
pH	– 7,98

Przykład II. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się formalinę o stężeniu 36% wag. w ilości 364 g oraz 135 g fenolu i 2 g tlenku wapnia, po czym włącza się mieszadło i podnosi temperaturę substratów stopniowo do 90°C. Następnie mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w tej temperaturze przez 45 minut, a następnie schładza do temperatury poniżej 25°C. Uzyskana żywica posiada następujące własności:

zawartość wolnego fenolu	– 2,526% wag.
zawartość wolnego formaldehydu	– 6,60% wag.
rozpuszczalność w wodzie	– nieskończona
czas utwardzania (150°C)	– 130 s.
pH	– 7,95

Przykład III. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się formalinę o stężeniu 36% wag. w ilości 336 g oraz 110 g fenolu, po czym włącza się mieszadło i podnosi temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 55–65°C, wprowadza 2 g tlenku wapnia i kontynuuje się ogrzewanie do 90°C a następnie utrzymuje w tej temperaturze przez 30 minut. Po zakończeniu kondensacji ochładza się produkt do temperatury poniżej 25°C. Otrzymana żywica posiada następujące własności:

zawartość wolnego fenolu	– 1,735% wag.
zawartość wolnego formaldehydu	– 9,46% wag.
rozpuszczalność w wodzie	– nieskończona
czas utwardzania (150°C)	– 1,49 s
pH	– 8,0

Przykład IV. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się roztopiony fenol w ilości 140 g oraz 2 g fenolu, włącza się mieszałko i ogrzewa mieszaninę do 55–65°C, po czym wprowadza formalinę o stężeniu 36% wag. w ilości 352 g i podnosi temperaturę do 70°C. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w tej temperaturze przez 60 minut. Po zakończeniu kondensacji schładza się produkt do temperatury poniżej 25°C. Otrzymana żywica posiada następujące własności:

zawartość wolnego fenolu	– 3,53
zawartość wolnego formaldehydu	– 11,1
rozpuszczalność w wodzie	– nieskończona
czas utwardzania (150°C)	– 137 s
pH	– 8,25

Przykład V. Do reaktora szklanego o pojemności 15 l, zaopatrzonego w węzownicę grzejącą, chłodnicę i termometr, wprowadza się 11 kg roztworu formaldehydu o stężeniu 37% wag. w ilości 11 kg oraz 4,2 kg roztopionego fenolu i 75 g tlenku wapnia, po czym rozpoczyna się ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej aż do temperatury 80±2°C. Następnie utrzymuje się temperaturę reakcji na tym poziomie w ciągu 60 minut. Potem schładza się uzyskaną żywicę w ciągu 30 minut do 20°C. Uzyskany produkt posiada następującą charakterystykę:

zawartość wolnego fenolu	– 1,68
zawartość wolnego formaldehydu	– 7,9
rozpuszczalność w wodzie	– nieskończona
czas utwardzania (150°C)	– 162 s
pH	– 7,85

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wodorozpuszczalnej żywicy fenolowo-formaldehydowej na drodze kondensacji fenolu z formaldehydem wobec alkalicznego katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że kondensację prowadzi się przy stosunku molowym formaldehydu do fenolu zawartym w granicach 2,8–4,5 : 1 i przy użyciu wodorotlenku lub tlenku metalu ziem alkalicznych, w ilości 0,005–0,045 mola na mol fenolu a temperaturę reakcji podnosi się stopniowo do 70–98°C i utrzymuje aż do momentu obniżenia stężenia wolnego formaldehydu poniżej 12% wag., następnie zawartość reaktora chłodzi się do temperatury poniżej 25°C w czasie nie dłuższym niż 4 godz., korzystnie 2 godz.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że substraty reakcji oraz katalizator wprowadza się do reaktora równocześnie lub w dowolnej kolejności, ogrzewając je wszystkie razem lub oddzielnie do 55–65°C i najpóźniej w tym momencie wprowadza się ostatni składnik mieszaniny reakcyjnej i podgrzewa do temperatury 70–98°C.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator stosuje się tlenek bądź wodorotlenek wapnia.