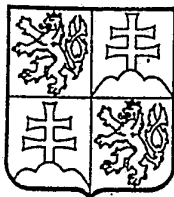


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 742

(21) PV 6836-88.V  
(22) Přihlášeno 17 10 88

(40) Zveřejněno 14 08 90  
(45) Vydáno 24 03 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 08 G 8/10

(75) Autor vynálezu

ADAMOVSKEÝ ZDENĚK ing.,  
BERAN JAROSLAV ing.,  
HÁJÍČEK ODON ing.,  
LEHKÁ MAGDALÉNA ing.,  
MAŤÁTKO JAN ing.,  
NOVOTNÝ JIRÍ, PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy fenolformaldehydového pojiva  
pro minerální a skleněné vláknité materiály

(57)

Pojivo se vyrábí víceetupňovou kondenzací fenolu s formaldehydem v molárním poměru 1 : 2,3 až 3,5 za přítomnosti oxidu nebo hydroxidu vápenatého při teplotě do 85 °C. Po kondenzaci se provede neutralizace roztokem minerální kyseliny nebo oxidem uhličitým. Neutralizace se provede za teploty 0 až 19 °C a při téže teplotě se provede i separace nerozpustného podílu, vzniklého při neutralizaci.

Vynález se týká přípravy fenolformaldehydového pojiva pro minerální a skleněné vláknité materiály, modifikovaného aminosloučeninou, s vysokou mísitelností s vodou, nízkým obsahem popela a volných složek, tj. fenolu a formaldehydu.

Je známo, že pojiva pro výše uvedenou aplikaci, tj. výrobu izolačních materiálů ve formě rohoží a desek, se získávají nejčastěji kondenzací fenolu s formaldehydem v molárních poměrech 1 : 2,5 až 1 : 3,8, za přítomnosti oxidů, hydroxidů nebo uhličitánů alkalických kovů nebo kovů žíravých zemin, zvláště vápníků a baria. Reakční podmínky jsou voleny tak, aby výsledným produktem byly nízkomolekulární, pokud možno jednojaderné sloučeniny typu 2,6-dimetylofenol, 2,4-dimetylofenol, trimetylofenol, zajišťující vysokou mísitelnost s vodou nezbytnou pro technologii výroby izolačních materiálů. Současně je nutno dosáhnout nízký obsah těkavých volných složek, zvláště fenolu a formaldehydu z hlediska ekologie výroby při vhodné reaktivitě a dostatečné stabilitě vodného roztoku pryskyřice. Na dosažení optimálního poměru těchto vlastností se významným způsobem podílí použitý druh a koncentrace katalyzátorů. Starší postupy používají obvykle jako katalyzátor hydroxid sodný, který zajišťuje rychlou reakci, kondenzaci, vysokou rozpustnost ve vodném prostředí. Pokud se však tento rozpustný katalyzátor ponechá v roztoku, nebo se provede jeho neutralizace na rozpustné soli jako síran sodný, fosforečnan sodný aj., dochází vlivem hygroskopičnosti těchto látek k poklesu mechanicko-fyzikálních vlastností izolačního materiálu, zvýšení nasákavosti a navlhavosti zvláště za vyšších relativních vlhkostí nebo při působení vody. Zlepšení nastává při použití hydroxidu draselného a jeho neutralizaci na síran draselný, s nízkou tenzí par nasyceného roztoku. Přesto i tato sůl se projevuje negativně za zvláště ztížených klimatických podmínek.

Další významnou skupinou postupů představuje využití oxidů nebo hydroxidů vápníku a baria. Po neutralizaci těchto katalyzátorů vznikají za normálních podmínek téměř nerozpustné sloučeniny zvláště sírany, uhličitany, popřípadě uhličitany a oxaláty. Tyto látky neovlivňují nepříznivě nasákavost izolačních materiálů z nich vyrobených a mohou být proto ponechány v roztoku pojiva. Nevýhodou je však sedimentace této suspenze při delším skladování a riziko zanášení filtrů, popřípadě trysek při aplikaci pojiva.

Společnou nevýhodou těchto postupů založených na použití hydroxidu barnatého jako katalyzátoru je vysoká jedovatost této látky a s tím spojené ohrožení zdraví pracovníků při manipulaci. Největší skupinu představují postupy založené na použití oxidu nebo hydroxidu vápenatého, který má výhodu v odstranění rizik oproti stejným sloučeninám baria, v dostupnosti a nižší ceně. Většina postupů je založena na neutralizaci vápenatých iontů pomocí oxidu uhličitého s víceúrovňovou tepelnou kondenzací, nebo kyselinou sírovou nebo fosforečnou. Nevýhodou těchto postupů s ohledem na používání technických oxidů nebo hydroxidů vápníku a neutralizací prováděnou obvykle za teploty 20 až 30 °C, je buď snížená mísitelnost pojiva s vodou za objemových hodnot i pod 1 : 5, což nepříznivě zkracuje životnost a použitelnost pojiva, nebo při zvýšení mísitelnosti za cenu snížení kondenzačního stupně, kdy dochází naopak k nepříznivému růstu volných složek, tj. fenolu a formaldehydu. Kromě toho takto neutralizované roztoky vykazují tendenci k dodatečné sedimentaci zbytkových množství zneutralizovaných katalyzátorů, zvláště síranu vápenatého. Vliv nevýhodných podmínek neutralizace zbytkových množství vápenatých iontů se projevuje nepříznivě bez ohledu na to, zda kondenzace je vedena jedno nebo víceúrovňovým způsobem tepelné kondenzace.

Uvedené nevýhody řeší způsob přípravy fenolformaldehydového pojiva pro minerální a skleněné vláknité materiály modifikovaného aminosloučeninami jako močovinou, dikyanamidem, melaminem, víceúrovňovou kondenzací fenolu s formaldehydem v molárním poměru 1 : 2,3 až 3,5 za katalytického působení hydroxidu vápenatého při teplotě do 85 °C s následnou neutralizací minerální kyselinou například sírovou, fosforečnou nebo oxidem uhličitým.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se neutralizace provede při teplotě 0 až 19 °C a při této teplotě se separuje nerozpustný podíl, vzniklý při neutralizaci. Výhody fenolformaldehydového pojiva podle vynálezu spočívají v potlačení nepříznivého vlivu teploty při neutralizaci, vyvolaného interakcí technického oxidu nebo hydroxidu vápenatého s minerální kyselinou tím, že teplota v průběhu neutralizace i separace je snížena pod 20 °C, nejlépe na 0 °C až 15 °C. Výsledkem je příznivé ovlivnění mísitelnosti pojiva s vodou i při dostatečně vysokém kondenzačním stupni nutném pro dosažení snížení obsahu volných složek. Současně se získává při separaci vyšší podíl nerozpustných zbytků ve formě sádry, fosforečnanu vápenatého, uhličitanu vápenatého, a tím se snižuje významně obsah popela pod 0,1 % hmot. Také stabilita při transportu a skladování je vyšší, než při neutralizaci za obvyklých podmínek, tj. při teplotách neutralizace a separace nad 20 °C.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou uvedeny následující příklady:

#### P ř í k l a d 1

Do laboratorní tříhrdlé baňky obsahu 2 l, opatřené míchadlem a zpětným chladičem, umístěné na vodní lázni, dávkujeme 234,8 g fenolu, 11,5 g hydroxidu vápenatého a za chodu míchadla 219,0 g 37 % vodného roztoku formaldehydu. Ohřátím pomocí vodní lázně a částečně i vlastní exotermickou reakcí vystoupí teplota na 65 °C až 75 °C - I. fáze kondenzace. Po dosažení teploty 70 °C obsah baňky chladíme a postupně dávkujeme 438,4 g 37% vodného roztoku formaldehydu. Při dosažení teploty 50 °C přerušíme chlazení a za stálého míchání probíhá II. fáze kondenzace a to nejprve po dobu 30 minut při teplotě  $50 \pm 1$  °C, potom během 20 minut zvýšíme teplotu na  $60 \pm 1$  °C, kde opět setrváme 30 minut a za dalších 20 minut dosáhneme teploty  $70 \pm 1$  °C. Kondenzace při této teplotě bude probíhat 40 minut a po uplynutí této doby přidáme do baňky A/97,5 g močoviny, B/116,2 g melaminu, nebo C/108,4 g dikyandiamidu a obsah baňky se ochladí na teplotu 10 °C. Při této teplotě provádíme srážení vápenatého katalyzátoru 33% kyselinou sírovou na pH 6,8 až 7,2 a odfiltrujeme vysrážený síran vápenatý.

Přiskyřice vykazuje následující vlastnosti:

	A/	B/	C/
sušina	41,2 %	39,8 %	40,5 %
reaktivita (130 °C)	8 min. 14 s	7 min. 50 s	8 min. 20 s
volný fenol	1,2 %	1,4 %	0,9 %
volný formaldehyd	2,6 %	2,4 %	3,0 %
mísitelnost s vodou	1 : 13	1 : 14	1 : 10
stabilita při t = 10 °C	26 dní	21 dní	24 dní
popel	0,08 %	0,09 %	0,08 %

#### P ř í k l a d 2

Do poloprovodního reaktoru o obsahu 650 l, opatřeného duplikátorem s přívodem páry a s možností chlazení pomocí strojně chlazené vody dávkujeme 108,3 kg fenolu a 5,3 kg hydroxidu vápenatého. Po jeho rozmíchání dávkujeme 56,9 kg 37% vodného roztoku formaldehydu. Vlastní exotermickou reakcí, popřípadě krátkým ohřevem vystoupí teplota na  $70 \pm 5$  °C. Obsah reaktoru ochladíme na  $50 \pm 2$  °C a dávkujeme při současném chlazení 246,5 kg 37% vodného roztoku formaldehydu. Teplotu udržujeme na  $50 \pm 2$  °C po dobu 30 minut. Za dalších 10 min ohřejeme obsah reaktoru na  $60 \pm 2$  °C. Tuto teplotu udržujeme po dobu 55 minut. Nakonec za 10 minut vyhřejeme obsah reaktoru na  $70 \pm 3$  °C a po 20 minutách od dosažení této teploty dávkujeme 42 kg močoviny a ochladíme obsah reaktoru na  $5 \pm 3$  °C. Při této teplotě srážíme vápenatý katalyzátor pomocí D/ kyseliny fosforečné zředěné 1 : 2, nebo E/oxidu uhličitého na pH 6,9 až 7,3. Vzniklý nerozpustný podíl odfiltrujeme při téže teplotě.

Takto připravená pryskyřice vykazuje následující vlastnosti:

	D/	E/
sušina	40,8 %	40,2 %
reaktivita (130 °C)	9 minut	8 minut 45 s
volný fenol	1,3 %	0,9 %
volný formaldehyd	2,4 %	2,9 %
mísitelnost s vodou	1 : 11	1 : 15
stabilita při t = 10 °C	23 dní	26 dní
popel	0,04 %	0,03 %

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy fenolformaldehydového pojiva pro minerální a skleněné vláknité materiály vícestupňovou kondenzací fenolu s formaldehydem v molárním poměru 1 : 2,3 až 3,5 za katalytického působení oxidu nebo hydroxidu vápenatého při teplotě do 85 °C s následnou neutralizací minerální kyselinou nebo oxidem uhličitým, vyznačující se tím, že se neutralizace provede při teplotě 0 až 19 °C a při této teplotě se nerozpustný podíl, vzniklý při neutralizaci, separuje.