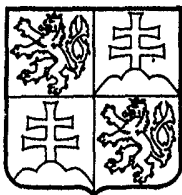


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 097

(21) PV 7614-88.I  
(22) Přihlášeno 21 11 88

(40) Zveřejněno 13 10 89  
(45) Vydáno 27 02 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 G 8/10

(75) Autor vynálezu EXNEROVÁ KARLA ing., DĚČÍN,  
NĚMEČEK BEDŘICH ing., JÍLOVÉ U DĚČÍNA,  
NIKL STANISLAV ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy tekutého reaktoplastic-  
kého fenolformaldehydového pojiva

(57) Řešení spočívá v alkalické kondenzaci za katalýzy hydroxidem alkalického kovu či žíravé zeminy a následnou kyselou kondenzací; alkalická kondenzace se vede ve 2 stupních, přičemž první stupeň probíhá při teplotě 40 až 100 °C při molárním poměru fenolu k formaldehydu 3 : 1 až 1,3 : 1 a v druhém stupni se přidá formaldehyd tak, aby molární poměr fenolu k formaldehydu byl 0,7 : 1 až 0,5 : 1 a kondenzace se vede v teplotním rozmezí 60 až 90 °C.

Vynález se týká způsobu přípravy tekutého reaktoplastického fenolformaldehydového pojiva vícestupňovou kondenzací. Pojivo nachází uplatnění především ve stavebnictví při ochraně stavebního díla před agresivním působením chemického prostředí.

Fenoplasty patří k nejstarším syntetickým makromolekulárním látkám. Jako pojiva, tmely, lisovací hmoty, lepidla se používají ve všech odvětvích národního hospodářství. Reakce mezi fenolem, či jeho substituovanými deriváty, a aldehydem probíhá zpravidla ve 2 stupních. V prvním stupni se připraví kapalný, nebo lehce tavitelný nízkomolekulární produkt. Tento je buď samotný a nebo v disperzní formě dopravován k uživateli. Při aplikaci dojde účinkem katalyzátoru nebo tepla k zesíťování na nerozpustný polykondenzát.

V alkalickém prostředí, za molárního přebytku aldehydu, kterým bývá většinou formaldehyd, vznikají kondenzáty s molekulovou hmotností 300 až 700. Pokud je použit formaldehyd, jsou benzenová jádra v tomto tzv. rezolu spojena methylenovými skupinami, malá část obsahuje i etherové můstky. V ortho a para poloze k hydroxilové skupině je reaktivní hydroxymethylová skupina. Rezoly se aplikují v oblasti lisovacích hmot, k impregnaci papíru (Pertinax), k lepení dřevotřískových a dřevovláknitých desek i k přípravě kyselinovzdorných hmot (Faolit). Zahřátím rezolu nebo přidávkem kyselého katalyzátoru dojde k další polykondenzaci a připojení hydroxymethylových skupin do volných o- či p- ploch na benzenovém jádře. Kapalný nebo v organických rozpouštědlech rozpustný lineárně zesíťovaný rezol se mění v prostorově zesíťovaný rezit.

V popsaném aplikačním poli představují vylučnou skupinu pryskyřice pro ochranu stavebního díla. K uživateli musí být dopravovány v čerpatelném kapalném stavu, je tedy kladen důraz na vhodnou viskozitu. Po naplnění anorganickým sypkým materiálem, kterým bývá písek, grafit, či křemenná moučka s přidávkem kyselého katalyzátoru, jako je kyselina toluensulfonová, sulfochloridy, kyselina šťavelová, si směs musí po určité době podržet zpracovatelnost. V co nejkratší době po nanesení na chráněný materiál musí vytvrdnout a vykazovat co největší chemickou odolnost proti agresivnímu působení kyselin, zásad, solí a některých typů organických medií.

Požadované viskozity, zpracovatelnosti a výsledné chemické odolnosti kompozice se dosahuje složitějším technologickým postupem přípravy rezolu, který je nutno pečlivě kontrolovat.

Požadovaných vlastností se docílí množstvím, druhem a koncentrací alkalického katalyzátoru, teplotou a dobou alkalické kondenzace a částečným zkondenzováním rezolu v následné, kyselé katalyzované, řízené polykondenzaci. Vzhledem k exotermnímu průběhu obou kondenzací a známé závislosti nárůstu reakčních rychlostí s nárůstem teploty hrozí riziko ztuhnutí celého objemu používaných reakčních nádob.

Podle doposavad známých postupů se alkalická kondenzace fenolu s formaldehydem vede při teplotách 25 až 40 °C a koncentraci alkalického katalyzátoru 1 až 2 mol na 1 kg reagující směsi. Požadovaného nárůstu střední molekulové hmotnosti, a tím i viskozity, se dosahovalo dlouhodobým dokondenzováním při teplotách kolem 20 °C. Tato operace trvá několik desítek hodin, běžné jsou časy 80 až 120 h. Poměrně vysoký přírůstek alkalického katalyzátoru se musí v druhé fázi neutralizovat přebytkem silné minerální kyseliny pochopitelně v množství převyšujícím přidaný hydroxid. Jak bylo uvedeno, i kyselá kondenzace je exotermní. K uvolněnému reakčnímu teplu polykondenzace se ještě přidává neutralizační teplo. K zabránění nežádoucímu zvýšení teploty a tím i nárůstu reakční rychlosti, která může vést k nekontrolovatelnému průběhu se kyselá kondenzace vede obvykle při teplotách do 40 °C. K udržení těchto hodnot je nutné reakční směs intenzivně chladit. Běžně se používá chlazení ledem přidávaným přímo do reagující směsi.

Nevýhodou stávajících postupů jsou především dlouhé reakční časy a vysoká spotřeba látek iniciujících alkalickou a kyselou kondenzací. Výroba ledu používaného ke chlazení je energeticky náročná, led vyžaduje i speciální skladovací boxy a má zvýšené nároky na přepravu i manipulaci s ním. Při chlazení in situ vzniká i značné množství vody, která zvyšuje množství odpadu kontaminovaného vodohospodářsky nebezpečnými látkami jako je fenol a formaldehyd. Velké množství vzniklého elektrolytu se vypírá vodou, takže množství odpadu opět narůstá.

Značná část fenolu a formalinu je v dosud připravených rezolech ve formě monomerů a/nebo kondenzátů s tak nízkou molekulovou hmotností, že se rozpouští ve vodě. Obsah těchto nežádoucích nízkomolekulárních látek vede i ke zvýšené rozpustnosti vody v rezolu. Rezoly i částečně zesíťovaný produkt po kyselé katalyzované kondenzaci se proto musí opakovaně prát, čímž se množství odpadních vod a jejich znečištění zvyšuje.

Z uvedeného popisu je patrná důležitost střední molekulové hmotnosti připravené pryskyřice i distribuce molekulových hmot. Ty však obvykle nestanovujeme, ale hodnotí se až jejich důsledky, tj. viskozita a chemická odolnost.

Podstatného zkrácení reakčních dob při zachování aplikačních vlastností finálního pojiva lze dosáhnout vedením alkalické kondenzace za vyšších teplot při snížení množství přidávaného alkalického katalyzátoru. Při známých závislostech reakční rychlosti na teplotě je však tento postup poněkud riskantní a zvláště ve větších objemech provozních reaktorů může vést k nekontrolovatelnému průběhu reakce. Ta je potom pochopitelně urychlována dalším nárůstem teploty díky exotermnímu charakteru polykondenzace.

Nyní jsme zjistili, že uvedené negativní jevy přípravy reaktoplastického fenolformaldehydového pojiva alkalickou kondenzací za molárního přebytku formaldehydu a následnou kyselou kondenzací vzniklého rezolu lze potlačit. Při postupu podle vynálezu se alkalická kondenzace vede ve dvou stupních.

V prvním stupni za molárního přebytku fenolu vůči formaldehydu probíhá kondenzace za katalýzy hydroxidem alkalického kovu, či hydroxidem žíravé zeminy. Přídavek katalyzátoru je poměrně vysoký, 0,1 až 0,6 molu na 1 kg reakční směsi. V popisované první fázi probíhá kondenzace za teploty 40 až 100 °C.

Po odeznění hlavní části exotermické reakce se v druhém stupni přidá formalin tak, že molární poměr fenolu k formalinu je 1 : 1,2 až 1 : 2,2. Druhá část kondenzace se vede za teplot 60 až 95 °C.

Z popisu a následujících příkladů je patrné, že vynález přináší podstatné zkrácení technologických časů, úsporu alkalického i kyselého katalyzátoru a snížení znečištění odpadních vod. Produkt připravený postupem podle vynálezu obsahuje také menší množství volných monomerů v porovnání s dosavadními postupy.

Vzhledem k řadě reakcí, které probíhají postupně i paralelně, není reakční mechanismus a tím i přesné fyzikálně chemické zhodnocení podstaty vynálezu známo. Cílem postupu podle vynálezu je snížit reakční rychlost na počátku, kdy je koncentrace vstupních reagujících látek a tím i reakční rychlost nejvyšší. Je známo, že relativní reaktivita fenolu a p-hydroxybenzyl-alkoholu je podstatně nižší, nežli dimetylphenolů. Za přebytku fenolu vznikají zjevně méně reaktivní sloučeniny, což dovoluje pracovat při vyšší teplotě nežli dosud. Po dalším přídavku formaldehydu obsahuje již směs část výsledných reakčních produktů, takže reakční rychlost není tak veliká. To dovoluje používat vyšších teplot i ve velkých objemech provozních reaktorů.

## Příklad 1

Do reakčního reaktoru vybaveného míchadlem, teploměrem, duplikátorem k ochlazení i ohřevu a odměrkami k dávkování surovin se nasadí 700 kg fenolu, který se roztaví (7,4 kmolu). K fenolu se za míchání a chlazení přidává postupně 318 kg formalinu o koncentraci 38 % hmot. (4 kmoly). Směs se vyteperuje na teplotu cca 40 °C a přidá se k ní 49 kg 43 % vodného roztoku hydroxidu sodného (0,53 kmolu). Za míchání a chlazení probíhá kondenzace za teploty 70 až 90 °C. Za 0,75 h od přidavku alkalického katalyzátoru se kondenzát ochladí na 80 °C a z odměrky se přidává 615 kg 38 % formalinu (7,8 kmolu). Chlazením a rychlostí přidavku formalinu se teplota udržuje v rozmezí 75 až 80 °C. Po přidavku veškerého formalinu se teplota udržuje na hodnotě 80 °C ještě po dobu 3 h. Roztok připraveného kondenzátoru se ochladí až na teplotu 30 °C a přidá se k němu 140 kg 17 % kyseliny chlorovodíkové (0,65 kmolu). Kyselina se přidává 0,5 h a chlazením i regulováním rychlosti nátoky kyseliny se teplota udržuje na hodnotě cca 33 °C. Po obvyklém zneutralizování kyselého rezolu, jeho případném vyprání vodou a odsazení dispergované vody se jeho viskozita může upravit přidavkem furalu, nebo benzylalkoholu. Chemickou odolnost pryskyřice lze zvýšit modifikací dichlorpropanolem.

Při dosavadním postupu se alkalická kondenzace za stejných hmotnostních poměrů katalyzovala 2 kmoly hydroxidu sodného. Kondenzace se vedla za teplot pouze do 35 °C, protože jinak hrozil nekontrolovatelný nárůst reakční rychlosti spojený se zatuhnutím celého obsahu. Kondenzace trvala 72 až 120 h. K okyselení alkalického kondenzátu byl nutný přídavek 2,3 kmolu HCl a k udržení teploty byl nutný přídavek 300 kg ledu. Reologické vlastnosti pojiva připraveného tímto postupem byly srovnatelné s pojivem připraveným podle vynálezu. Ochranné vlastnosti se porovnávaly expozicí obvyklých zkušebních tělísek v agresivním médiu. Tělíška získaná vytvrzením pojiva připraveného podle vynálezu p-toluensulfocchloridem ve směsi s pískem měla srovnatelnou odolnost v 10 % kyselině dusičné. Odolnosti ve 25 % kyselině octové a 5 % vodném roztoku hydroxidu sodného byly cca o 10 % vyšší při použití pojiva podle vynálezu v porovnání s pojivem připraveným dosavadním postupem.

## Příklad 2

Do laboratorní kondenzační aparatury vybavené míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem, topným a chladičím hadem a odměrkou k dávkování surovin se předloží 94 g roztaveného fenolu (1 mol) a 6,3 g vodného roztoku hydroxidu draselného o koncentraci 47 % hmot. (0,05 mol). K tavenině se přidává za chlazení postupně 41 g formalinu o koncentraci 37 % hmot. (0,5 mol). Chlazením a rychlostí přidavku formalinu se teplota udržuje v rozmezí 85 až 90 °C. Po 0,5 h se kondenzát ochladí a po dobu 1 h se přidává 81 g formalinu uvedené koncentrace (1,0 mol). Kondenzuje se při teplotě 75 až 80 °C. V průběhu dalších 2 h, během kterých je teplota udržována na 75 °C klesne obsah volného formaldehydu pod 0,2 % hmot. Alkalický roztok se neutralizuje postupným přidavkem 19 g kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 15,5 % hmot. (0,091 mol). Chlazením a rychlostí přidavku se teplota udržuje na 40 °C, takže celý objem kyseliny je přidán během 20 minut. Oddělí se vodná vrstva od tekutého kondenzátu a pH rezolu se upraví na 6,8 přidavkem hydroxidu sodného. Takto upravené pojivo má viskozitu 650 mPa.s při teplotě 20 °C a sušinu 85 %. Aplikční a reologické vlastnosti jsou srovnatelné s pojivem připraveným obvyklým způsobem, který probíhá za pětinašobně vyšší koncentrace alkalického katalyzátoru za technologických časů podobných, jako jsou uvedeny v příkladu 1.

## Příklad 3

Postupem podle příkladu 2 se v prvním stupni připraví směs fenolalkoholů kondenzací 94 g fenolu (1 mol) s 36,5 g formalinu (0,45 mol) o koncentraci 37 % hmot. Kondenzace je katalyzována 6,7 g hydroxidu vápenatého (0,09 mol). Kondenzace probíhá v prvním stupni při teplotě 90 až 97 °C. V druhém stupni se přidává 69 g formalinu o koncentraci 37 % hmot. (0,85 molu) a teplota se udržuje v rozmezí 70 až 75 °C. Za těchto podmínek trvá kondenzace 4 h. Připravený alkalický kondenzát se pomalu přidává do předlohy 85 g 10 % kyseliny chlorovodíkové (0,23 mol) tak, aby teplota nepřesáhla 35 °C. Přídavek trvá 0,5 h a po oddělení vody je kondenzát neutralizován přídavkem monoetanolaminu. Reologické i aplikační vlastnosti jsou srovnatelné s pryskyřicí připravenou obvyklým postupem.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy tekutého reaktoplastického fenolformaldehydového pojiva alkalickou kondenzací za katalýzy hydroxidem alkalického kovu či žíravé zeminy a následnou kyselou kondenzací, vyznačený tím, že alkalická kondenzace se vede ve dvou stupních, přičemž první stupeň probíhá při teplotě 40 až 100 °C a molárního poměru fenolu k formaldehydu 3 : 1 až 1,3 : 1 a v druhém stupni se přidá formaldehyd tak, aby molární poměr fenolu k formaldehydu byl 0,7 : 1 až 0,5 : 1 a kondenzace se vede v teplotním rozmezí 60 až 90 °C.