



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235381**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422010**

(22) Data zgłoszenia: **24.06.2017**

(51) Int.Cl.
C08G 8/10 (2006.01)
C08G 8/28 (2006.01)
C08G 14/06 (2006.01)

(54)

Sposób otrzymywania żywicy fenolowej

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.01.2019 BUP 01/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

13.07.2020 WUP 09/20

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ
BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle, PL
LERG SPÓŁKA AKCYJNA, Pustków-Osiedle, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARIUSZ SZEMIENI, Kędzierzyn-Koźle, PL
MAGDALENA CYGAN, Sosnowiec, PL
BRONISŁAW KAŁĘDKOWSKI,
Kędzierzyn-Koźle, PL
EDWARD JASIŃSKI, Pustków-Osiedle, PL
MARCIN SKOWRONEK, Dębica, PL
HALINA GOLISZEWSKA, Pustków-Osiedle, PL
DANUTA KANIA, Brzeźnica, PL
JANINA GIL, Dębica, PL
GRAŻYNA BIENIEK, Stary Ujazd, PL
BOLESŁAW ŁOZIŃSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
JANINA FILA, Kędzierzyn-Koźle, PL
KAZIMIERA KRÓLIKOWSKA,
Pustków-Osiedle, PL
BOGUMIŁA ORZEŁ, Pustków-Osiedle, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Fiszer

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania żywicy fenolowo-formaldehidowej stosowanej przede wszystkim do produkcji materiałów ściernych.

Według polskiego patentu PL222473 żywicę fenolową otrzymuje się w wieloetapowym procesie kondensacji: w pierwszym etapie fenol miesza się z wodorotlenkiem baru przy stosunku molowym 1 : 0,02–0,03, w temperaturze 50–100°C, w drugim etapie prowadzi się kondensację tej mieszaniny z formaldehydem przy stosunku molowym fenol : formaldehyd w granicach 1 : 1,3–1,5, w temperaturze 60–70°C w czasie 30–120 minut oraz w temperaturze 70–80°C, przez minimum 90 minut, w trzecim etapie otrzymaną mieszaninę poreakcyjną neutralizuje się kwasem siarkowym, w temperaturze poniżej 50°C, do pH w granicach 6,8–7,2, uzyskaną żywicę zatęża się do zawartości wody w granicach 5–10% wagowych i modyfikuje się związkami aminowymi obejmującymi: mocznik i/lub monoetanolaminę w ilości 0,1–5% masy żywicy oraz środkiem sprzęgającym – aminopropylotrietoksylanem w ilości 0,1–0,6% masy żywicy.

Celem wynalazku było udoskonalenie sposobu otrzymywania żywicy fenolowej, typu rezolowego, przeznaczonej do otrzymywania materiałów ściernych o wysokiej jakości i o zmniejszonej zawartości formaldehydu.

Okazało się, że poprzez zmianę kolejności dozowania mocznika i/lub monoetanolaminy w procesie otrzymywania żywicy oraz poprzez zwiększenie ilości środka sprzęgającego możliwe jest uzyskanie żywicy fenolowej o znacząco lepszej jakości i mniejszej zawartości formaldehydu.

Istota sposobu otrzymywania żywicy fenolowej polega na tym, że w pierwszym etapie fenol miesza się z wodorotlenkiem baru przy stosunku molowym 1 : 0,02–0,03, w temperaturze 50–100°C, w drugim etapie prowadzi się kondensację tej mieszaniny z formaldehydem przy stosunku molowym fenol : formaldehyd w granicach 1 : 1,3–1,5, w temperaturze 60–70°C, w czasie 30–120 minut oraz w temperaturze 70–80°C przez minimum 90 minut, w trzecim etapie otrzymaną mieszaninę poreakcyjną neutralizuje się kwasem siarkowym, w temperaturze poniżej 50°C, do pH w granicach 6,8–7,2 i modyfikuje się związkami aminowymi obejmującymi: mocznik i/lub monoetanolaminę w ilości 0,1–5% masy kondensatu, następnie zatęża się do uzyskania zawartości wody w granicach 5–10%, po czym dodaje środek sprzęgający aminopropylotrietoksylan w ilości 0,4–1,2% masy żywicy.

Przykład 1

W pierwszym etapie do reaktora wprowadza się 188,2 g fenolu i 12,6 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$. Oba składniki ogrzewa się do temperatury 85°C i miesza przez 30 minut, do momentu uzyskania jednorodnego roztworu. W drugim etapie dodaje się 219,0 g formaliny o stężeniu 37% wagowych. Kondensację prowadzi się w temperaturze $67 \pm 1^\circ\text{C}$ przez 85 minut oraz w temperaturze $72 \pm 1^\circ\text{C}$ przez 135 minut. W trzecim etapie, w temperaturze 40°C, mieszaninę poreakcyjną neutralizuje się kwasem siarkowym o stężeniu 25% wagowych, do pH = 7,0 i dodaje się mocznik w ilości stanowiącej 3% masy kondensatu. Następnie mieszaninę poreakcyjną zatęża się metodą destylacyjną do zawartości 6,1% wody, do momentu rozpuszczenia się siarczanu baru w żywicy. Uzyskaną zatężoną żywicę modyfikuje się środkiem sprzęgającym aminopropylotrietoksylanem w ilości 0,45%. Otrzymana żywica posiada następujące właściwości:

• zawartość umownych części nielotnych, %	–	79,4,
• lepkość (20°C), mPa s	–	2410,
• czas żelowania (130°C, 0,5 ml), minut	–	12,
• zawartość formaldehydu, %	–	0,08,

Przykład 2

W pierwszym etapie do reaktora laboratoryjnego o pojemności 2 dm³ wprowadza się 500 g fenolu i 50 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$. Oba składniki ogrzewa się do temperatury 79°C i miesza przez 60 minut, do momentu uzyskania jednorodnego roztworu. W drugim etapie dodaje się 514 g formaliny o stężeniu 45% wagowych. Kondensację prowadzi się w temperaturze $65 \pm 1^\circ\text{C}$ przez 90 minut, oraz w temperaturze $78 \pm 1^\circ\text{C}$ przez 115 minut. W trzecim etapie, w temperaturze 40°C, mieszaninę poreakcyjną zneutralizuje się kwasem siarkowym o stężeniu 25% wagowych, do pH = 7,1 i dodaje się mocznik w ilości 3,0% masy kondensatu. Następnie zatęża się kondensat metodą destylacyjną do zawartości 6,0% wody, do momentu rozpuszczenia się siarczanu baru w żywicy. W temperaturze 20°C dodaje się środek sprzęgający aminopropylotrietoksylan, w ilości 0,40% w stosunku do żywicy. Otrzymana żywica posiada następujące właściwości:

• zawartość umownych części nielotnych, %	–	80,4,
• lepkość (20°C), mPa s	–	2350,
• czas żelowania (130°C, 0,5 ml), minut	–	11,
• zawartość formaldehydu, %	–	0,07,

Przykład 3

W pierwszym etapie do reaktora o pojemności 5 m³ wprowadza się 1580 kg fenolu i 148 kg Ba(OH)₂ x 8H₂O. Oba składniki miesza się w temperaturze 65–85°C przez 55 minut, do momentu uzyskania jednorodnego roztworu. W drugim etapie dodaje się 1700 kg formaliny o stężeniu 42% wagowych. Kondensację prowadzi się w temperaturze 65±2°C przez 105 minut, oraz w temperaturze 80±2°C przez 110 minut. W trzecim etapie, w temperaturze 40°C, mieszaninę poreakcyjną neutralizuje się kwasem siarkowym o stężeniu 25% wagowych, do pH = 7,0. W temperaturze 30°C dodaje się mocznik w ilości stanowiącej 1,0% i monoetanolaminę także w ilości 1,0% masy kondensatu. Następnie zatęża się kondensat metodą destylacyjną do zawartości 6,2% wody, do momentu rozpuszczenia się siarczanu baru w żywicy. Następnie do gotowej żywicy dodaje się środek sprzęgający aminopropylotrietoksylan, w ilości 0,80% masy żywicy. Otrzymana żywica posiada następujące właściwości:

• zawartość umownych części nielotnych, %	–	81,5,
• lepkość, mPa s	–	1250,
• zawartość wody, %	–	6,2,
• czas żelowania, minut	–	33,
• zawartość formaldehydu	–	0,07,

Przykład 4 porównawczy

W pierwszym etapie do reaktora o pojemności 5 m³ wprowadza się 1580 kg fenolu i 148 kg Ba(OH)₂ x 8H₂O. Oba składniki miesza się w temperaturze 65–85°C przez 55 minut, do momentu uzyskania jednorodnego roztworu. W drugim etapie dodaje się 1700 kg formaliny o stężeniu 42% wagowych. Kondensację prowadzi się w temperaturze 65±2°C przez 105 minut, oraz w temperaturze 80±2°C przez 110 minut. W trzecim etapie, w temperaturze 40°C, mieszaninę poreakcyjną neutralizuje się kwasem siarkowym o stężeniu 25% wagowych, do pH = 7,0. Następnie zatęża się kondensat metodą destylacyjną do zawartości 6,2% wody, do momentu rozpuszczenia się siarczanu baru w żywicy. W temperaturze 30°C dodaje się mocznik w ilości stanowiącej 1,0% i monoetanolaminę także w ilości 1,0% masy kondensatu oraz środek sprzęgający aminopropylotrietoksylan, w ilości 0,20% masy żywicy. Otrzymana żywica posiada następujące właściwości:

• zawartość umownych części nielotnych, %	–	81,5,
• lepkość, mPa s	–	1210,
• zawartość wody, %	–	6,2,
• czas żelowania, minut	–	16,
• zawartość formaldehydu	–	0,07,

Partie żywicy wyprodukowane w przykładzie 3 i przykładzie 4 stosuje się do produkcji tarcz ściernych. W obu próbach otrzymuje się wyroby odpowiadające wymaganiom technicznym. W partii wyrobów wytworzonych z udziałem żywicy wyprodukowanej w przykładzie 4 stwierdza się 0,24% tarcz nie odpowiadających wymaganiom, a żywica zawiera 0,16% formaldehydu. W przypadku zastosowania żywicy z przykładu 3 ilość nieodpowiedniej jakości wyrobów wynosiła 0,1%, a zawartość nieprzereagowanego formaldehydu w tej żywicy wynosi 0,07%.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania żywicy fenolowej w wieloetapowym procesie kondensacji obejmujący także zatężanie i modyfikowanie związkami aminowymi polegający na tym, że w pierwszym etapie fenol miesza się z wodorotlenkiem baru przy stosunku molowym 1 : 0,02–0,03 w temperaturze 50–100°C, w drugim etapie prowadzi się kondensację tej mieszaniny z formaldehydem przy stosunku molowym fenol : formaldehyd w granicach 1:1,3–1,5 w temperaturze

60–70°C, w czasie 30–120 minut oraz w temperaturze 70–80°C przez minimum 90 minut, w trzecim etapie otrzymaną mieszaninę poreakcyjną neutralizuje się kwasem siarkowym w temperaturze poniżej 50°C, do pH w granicach 6,8–7,2,

przy czym:

sposób jest **znamienny jest** tym, że

mieszaninę poreakcyjną neutralizowaną kwasem siarkowym

modyfikuje się związkami aminowymi obejmującymi: mocznik i/lub monoetanolaminę w ilości 0,1–5% masy kondensatu, następnie zatęża się do uzyskania zawartości wody w granicach 5–10%, po czym dodaje środek sprzęgający aminopropylotrietoksylan w ilości 0,4–1,2% masy żywicy.