

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 945292 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 945292

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08G 8/24
C09D 5/34

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 10.11.1994

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 10.11.1994

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 14.05.1995

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

13.11.1993 DE 4338835

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Hoechst Aktiengesellschaft, 65926 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Hesse, Wolfgang, Germany, SAKSA, (DE)

2 •Rauhut, Klaus, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Kitteihin tarkoitettuja resoleja, jotka sisältävät erittäin vähän haitallisia aineita

Resoler med ytterst små mängder skadliga ämnen för kitt

Kitteihin tarkoitettuja resoleja, jotka sisältävät erittäin vähän haitallisia aineita

5 Keksintö koskee vähän haitta-aineita sisältäviä resoleja, jotka liuotteita hyvin kestävinä ja vähän fenolia sisältävinä ovat käyttökelpoisia vähän kutistuvissa kiteissä, tällaisten resolien valmistusta sekä niiden käyttöä kiteissä, laminaateissa, kyllästeissä ja hioma-aineissa.

10 Julkaisusta EP-A O 158 871 tunnetaan resole ja, joita voidaan käyttää vähän kutistuvissa kiteissä. Näistä resoleista valmistettujen kittiliuosten fenolipitoisuus on kuitenkin 7 - 10 paino-%.

15 Tunnetuissa resolipitoisissa hartsiliuoksissa vapaiden fenolien pitoisuus aikaansaa arvokkaita käyttötekniisiä ominaisuuksia. Kiteissä se vaikuttaa erityisesti kutistumiseen. Valmisteen fenolipitoisuudesta on toisaalta lakisääteisiä määräyksiä. Valmistetta, joiden fenolipitoisuus on yli 5 paino-%, on pidettävä "myrkyllisinä"

20 eli niitä on käsiteltävä teollisuusmyrkkyinä. Siten on työhygienisistä syistä tärkeää rajoittaa fenolien maksimipitoisuus näissä valmisteissa arvoihin, jotka alittavat myrkyllisyysrajan 5 paino-%.

25 Vapaan fenolin pitoisuus resolissa riippuu tunnetusti olennaisesti valmistuksessa käytetystä formaldehydimäärästä suhteessa fenolin osuuteen. Siten on mahdollista saada resoleja, joiden fenolipitoisuus on alle 5 paino-%, lisäämällä formaldehydin käyttömäärää. Syntetisoitaessa resoleja muuttamalla formaldehydin käyttömäärää ja tämän

30 seurauksena vapaan fenolin pitoisuutta on kuitenkin osoitautunut, että resoleista valmistettujen kittien kutistumisarvot ovat riittävän pieniä vain siinä tapauksessa, että fenolipitoisuus on selvästi yli 5 paino-% (vertailukokeet 2.1 - 2.4).

Julkaisussa US-A 3 979 218 selitetään menetelmä
 vähän haitta-aineita sisältävien, kittiliuoksissa käytet-
 tävien resolien valmistamiseksi. Tällöin annetaan feno-
 lien, alkyloitujen fenolien ja formaldehydin reagoida,
 5 jonka jälkeen fenoliset hydroksyyli-ryhmät eetteröidään
 osittain. Tällaisista resoleista valmistettujen kitti-
 liuosten fenolipitoisuus on pieni, osaksi jopa alle 1 pai-
 no-%. Mutta kovetustuotteisiin lisättyjen alkyylieetteri-
 ryhmien vuoksi tuotteet eivät luonnostaan kestä orgaanisia
 10 liuotteita kuten tolueenia ja butyyliasetaattia ja ne ei-
 vät siten saavuta eetteröimättömien tuotteiden kemikaalin-
 kestävyyttä.

Käsiteltävänä olevan keksinnön tehtävänä on siten
 tarjota liuotteenkestäviä resoleja, joissa vapaan fenolin
 15 pitoisuus on alle 5 paino-% ja jotka ovat käyttökelpoisia
 vähän kutistuvien kittien valmistuksessa.

Tehtävä on ratkaistu keksinnön mukaisesti resoleil-
 la, jotka saadaan sekakondensoimalla formaldehydi, formal-
 dehydinin suhteen trifunktionaalisia fenoleja ja alkylidee-
 20 nipolyfenoleja trifunktionaalisten fenolien fenolisten
 hydroksyyli-ryhmien ja alkylideenipolyfenolien fenolisten
 hydroksyyli-ryhmien moolisuhteessa 9 : 1 - 3 : 7 ja feno-
 listen hydroksyyli-ryhmien summan ja formaldehydin mooli-
 suhteessa 1 : 1,2 - 1 : 2.

25 Käsiteltävänä olevan keksinnön kohteena ovat siten
 resolit, jotka ovat käyttökelpoisia kittien, laminaattien,
 kyllästeiden ja hioma-aineiden sideaineena, joissa kutis-
 tuminen on vähäistä, ja joissa vapaan fenolin pitoisuus on
 alle 5 paino-%, edullisesti alle 4 paino-%, erityisesti
 30 alle 3 paino-%, sekakondensaattien muodossa, jotka muodos-
 tuvat formaldehydin suhteen trifunktionaalisista fenoleis-
 ta ja alkylideenipolyfenoleista trifunktionaalisten feno-
 lien fenolisten hydroksyyli-ryhmien ja alkylideenipolyfeno-
 lien fenolisten hydroksyyli-ryhmien moolisuhteessa 9 : 1 -
 35 3 : 7, edullisesti 7 : 1 - 3 : 5, erityisesti 5 : 1 -

2 : 3, ja formaldehydistä siten, että fenolisten hydroksyyli-ryhmien summan ja formaldehydin moolisuhde on 1 : 1,2 - 1 : 2,0, edullisesti 1 : 1 - 1 : 1,8.

5 Formaldehydin suhteen trifunktionaalisilla fenoleilla tarkoitetaan fenoleja, joissa molemmat o-asetat ja p-asetat fenolisen hydroksyyli-ryhmän suhteen ovat substituomattomia ja reaktiivisia.

10 Paras formaldehydin suhteen trifunktionaalinen fenoli on fenoli itse. Mutta on myös mahdollista käyttää alkyyli-fenoleja, esim. m-kresolia, m-etyyli-fenolia. Trifunktionaalisia fenoleja voidaan käyttää yksinään tai myös seoksina.

15 Näiden trifunktionaalisten fenolien lisäksi voidaan käyttää vähäisiä määriä, edullisesti 10 mooli-%:iin saakka, erityisesti 5 mooli-%:iin saakka trifunktionaalisten fenolien määrästä laskettuna muita substituoituja, formaldehydin suhteen bi- tai monofunktionaalisia fenoleja kuten o-, p-kresolia.

20 Alkylideenipolyfenolit ovat yhdisteitä, joissa on vähintään kaksi alkylideenitähteen välityksellä liittyvää fenolitähdettä. Alkylideenipolyfenoleina voidaan esim. käyttää fenolista ja oksoyhdisteistä muodostuvia novolakkoja. Näiden novolakkojen lukukeskimääräinen moolimassa on edullisesti välillä 200 ja 1 000, erityisesti välillä 400
25 ja 750. Ne voivat novolakan valmistuksessa käytettävän fenolin lisäksi sisältää myös vähäisiä määriä substituoituja fenoleja. Novolakkojen valmistuksessa sopivana oksoyhdisteenä tulevat kysymykseen esim. aset-aldehydi, propionaldehydi, butyraldehydi, isobutyraldehydi tai korkeammat, 10:een saakka hiiliatomeja sisältävät aldehydit,
30 edullisesti kuitenkin formaldehydi. Voidaan myös käyttää erilaisista oksoyhdisteistä muodostuvia novolakkoja.

35 Alkylideenipolyfenoleina voidaan myös käyttää metyleenin, etylideenin, propylideenin, isopropylideenin, butylideenin tai isobutylideenin välityksellä yhteenliitty-

viä bisfenoleja tai niiden seoksia. Näissä alkylideeni-
bisfenoleissa voi myös olla edullisesti 1 - 4 hiiliatomia
sisältäviä alkyyli substituentteja. Erityisen edullinen on
isopropylideenin yhteenliittämän bisfenolin 2,2-difenylo-
lipropaanin käyttö.

Näissä keksinnön mukaisissa resoleissa voi olla
formaldehydin ylimäärän sitomiseksi formaldehydin sitoja
määränä 10 paino-%:iin saakka, edullisesti 5 paino-%:iin
saakka. Tähän sopivat periaatteessa kaikki aineet, jotka
reagoivat spontaanisti formaldehydin kanssa esimerkkeinä
disyaanidiamidi, melamiini, urea, etyleeniurea ja muut
sykliset ureajohdannaiset, guanidiini, bentsoguanamiinit
ja muut aminomuovien muodostajat.

Käsiteltävänä olevan keksinnön lisäkohteena on me-
netelmä keksinnön mukaisten resolien valmistamiseksi. Re-
solit valmistetaan homogeenifaasissa fenolihartsiteknolo-
giassa tavanomaisissa olosuhteissa lämpötilassa 20 -
100 °C, edullisesti 40 - 80 °C.

Reaktioseokseen lisätään edullisesti emäksisiä ka-
talyyttejä kuten amiineja, maa-alkalioksideja, maa-alkali-
hydroksideja tai alkali hydroksideja, erityisesti natrium-
hydroksidia. Katalyytit neutraloidaan edullisesti reak-
tion päätyttyä lisäämällä happoa.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on olennaista
alkylideenipolyfenolilisäyksen ajankohta. Liian varhainen
lisääminen johtaa hartseihin, joiden fenolipitoisuus on
erittäin suuri (vertailuesimerkki 3). Mutta alkylideenipo-
lyfenolia ei saa lisätä liian myöhäänkään, koska tämä huo-
nontaa viskositeettia, veteen sekoittuvuutta ja muita tär-
keitä käyttötekniisiä ominaisuuksia. Siksi on tarpeen kont-
rolloida tarkoin reaktion kulku mittaamalla viskositeetti
ja formaldehydipitoisuus. Reaktio toteutetaan optimaali-
siten, että ensin lisätään trifunktionaaliset feno-
lit ja valinnaisesti mono- ja bifunktionaaliset fenolit
sekä formaldehydi kokonaisuudessaan ja katalyytti ja an-

netaan reagoida, kunnes 50 - 90 %, edullisesti 60 - 90 % käytetystä formaldehydistä on reagoinut. Tämän jälkeen lisätään alkylideenipolyfenolit ja annetaan reaktion jatkua haluttuun loppupisteeseen, joka määritetään yleensä viskositeetin mittauksella.

Formaldehydipitoisuuden vähentämiseksi resolissa voidaan reaktion päätyttyä lisätä formaldehydin sitojaa.

Keksinnön lisäkohteena on keksinnön mukaisten resoliin käyttö kittihartsien, laminaattihartsien ja huokoisten muottituotteiden kyllästyshartsien sideaineena tai myös arkkimaisten hioma-aineiden sideaineena.

Erityisesti valmistettaessa kittejä resoleihin sekoitetaan yleensä sopivia täyteaineita, edullisesti grafiittijauhetta, koksijauhetta. Keksinnön mukaisten resoliin kohdalla voidaan jättää pois muut kiteissä tavanomaiset lisäaineet kuten epoksiyhdisteet, kloorialkaanit ja furaanijohdannaiset. Mutta tarpeen vaatiessa voidaan myös käyttää mainittuja lisäaineita. Keksinnön mukaisiin resoleihin voidaan myös lisätä orgaanisia liuotteitakin. Edullisia ovat tällöin myrkyttömät liuotteet kuten asetoni.

Käytettäessä keksinnön mukaisia resoleja kyllästeiden ja hioma-aineiden kovetuksessa resolit kovetetaan edullisesti kuumentamalla. Jotta resolit kovettuisivat hyvin kiteissä ja laminaateissa, erityisesti käytettäessä niitä matalassa lämpötilassa, on yleensä välttämätöntä lisätä vahvoja epäorgaanisia tai orgaanisia happoja kuten sulfonihappoja katalyyttinä. Voidaan myös käyttää tai käyttää happojen ohella edullisesti sulfoklorideja latentteina happoina. Kittien valmistuksen yksityiskohtainen kuvaus sekä menetelmiä niiden testaamiseksi on selitetty johdannossa mainituissa julkaisuissa EP-A 0 158 871 ja US-A 3 977 218.

Keksinnön mukaisista resolihartseista saaduilla kiteillä on kaikki tavanomaisilta kiteiltä vaadittavat ominaisuudet ja niiden keksinnön mukaisena etuna on tämän

lisäksi pieni fenolipitoisuus ja edelleen hyvä kemikaalikestävyys.

Seuraavat esimerkit selventävät keksintöä. Jollei muuta mainita, osat ja prosentit ovat painon mukaan.

5 **Esimerkki 1**

Lasireaktioastia on varustettu sekoittimella, lämpömittarilla, kuumennuksella ja jäähdytyksellä.

Sulatettiin 282 osaa fenolia ja lisättiin 30,3 osaa natronlipeää (33-prosenttinen) ja seos lämmitettiin 10 60 °C:seen. Sitten lisättiin yhden tunnin aikana ensin 121,5 osaa 37-prosenttista formaldehydivesiliuosta ja sitten 173,3 osaa paraformaldehydiä (91-prosenttinen) ja seosta sekoitettiin 60 °C:ssa, kunnes formaldehydipitoisuus reaktiopanoksessa oli 7,12 % kaksi tuntia formaldehydilisäyksen jälkeen, mikä vastaa formaldehydin kulutusta 15 72 %. Reaktioliuoksen viskositeetti oli tänä ajankohtana 137 mPa.s (23 °C), haihdutusjäännös (1 h/135 °C) oli 71 % ja se sekoittui joka suhteessa veteen. Panokseen lisättiin nyt 228 osaa 2,2-difenyylolipropaania ja sekoitettiin, kunnes oli saavutettu 150 minuutin kuluttua viskositeetti 20 160 mPa.s (23 °C). Tässä kohdin reaktioseos sisälsi 1,7 % reagoimatta jäänyttä formaldehydiä, sen haihdutusjäännös oli 79,6 % (1 h/135 °C) ja se sekoittui veteen suhteessa 1 : 1,6 (23 °C) ja sisälsi 3,8 % vapaata fenolia. Ottaen huomioon 25 panoksesta otetut näytteet saanto vastasi ainepanostusta.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 laitteistossa sulatettiin 329 osaa fenolia, lisättiin 60,5 osaa natronlipeää (33-prosenttinen) 30 ja lisättiin 60 °C:ssa 121,5 osaa formaldehydivesiliuosta (37-prosenttinen) sekä 231 osaa paraformaldehydiä (91-prosenttinen). Kolme tuntia formaldehydilisäyksen jälkeen, jolloin formaldehydipitoisuus oli 3,4 %, oli 90 % käytetystä formaldehydistä kulunut. Reaktioseoksen viskositeetti oli 35 344 mPa.s ja haihdutusjäännös 71,3 % (1 h/135 °C)

ja se sekoittui joka suhteessa veteen. Nyt lisättiin 171 osaa 2,2-difenylolipropaania ja sekoitusta jatkettiin 60 °C:ssa, kunnes oli 80 minuutin reaktioajan jälkeen saavutettu viskositeetti 1 135 mPa.s (23 °C). Tänä ajankohtana formaldehydipitoisuus hartsissa oli 1,7 %, haihdutusjäännös oli 75,1 % (1 h/135 °C) ja hartsi sekoittui veteen suhteessa 1 : 1,95. Panoksen annettiin reagoida edelleen, kunnes oli 60 °C:ssa saavutettu tunnin kuluttua viskositeetti 1 600 mPa.s (23 °C). Vapaan formaldehydin pitoisuus aleni tällöin arvoon 1,3 % ja veteensekoittumissuhde oli käytännöllisesti katsoen sama eli 1 : 2. Vapaan fenolin pitoisuus oli 1,6 %. Nyt lisättiin 300 osaan hartsia 10 osaa ureaa ja panosta sekoitettiin vielä tunti 60 °C:ssa ja jäähdytettiin sitten. Fenolipitoisuuden pysyessä muuttumattomana 1,6 %:ssa reagoimatta jääneen formaldehydin pitoisuus oli 0,4 %, viskositeetti oli 1 820 mPa.s ja veteensekoittumissuhde oli 1 : 2,1.

Esimerkki 3

Esimerkin 3 mukaisessa laitteistossa annettiin 30,34 osaa fenolia, 3,25 osaa natronlipeää (33-prosenttinen), 23,97 osaa formaldehydivesiliuosta (37-prosenttinen) ja 13,79 osaa paraformaldehydiä (91-prosenttinen) reagoida 60 °C:ssa, kunnes oli kolmen tunnin kuuttua saavutettu formaldehydipitoisuus 4,2 %. Sitten lisättiin 24,53 osaa 2,2-difenylolipropaania ja kondensointia jatkettiin 60 °C:ssa, kunnes oli seitsemän tunnin kuluttua saavutettu viskositeetti 800 mPa.s (23 °C). Sitten lisättiin 4,6 osaa ureaa, panosta seisotettiin vielä tunti 60 C:ssa, jäähdytettiin ja poistettiin. Hartsin viskositeetti oli 750 mPa.s (23 °C), haihdutusjäännös 70,5 % (1 h/135 °C), fenolipitoisuus 2,8 %, veteensekoittuvuussuhde 23 °C:ssa 1 : 0,9 ja formaldehydipitoisuus 0,27 %.

Tämä hartsi testattiin kittiteknisesti. Testaus suoritettiin siten, että sekoitettiin 70 osaa hartsiliuosta ja kovetejauhe, jossa oli 50 osaa grafiittijauhetta, 44

osaa koksijauhetta ja 6 osaa bentseenisulfokloridia. Seoksen maksimityöstöaika oli 75 minuuttia huoneenlämpötilassa. Seos kovettui tällöin kiinteäksi kittikappaleeksi. Pinnan kovuus oli 24 tunnin kuluttua (Shore D) 55 yksikköä, 48 tunnin kuluttua 65 yksikköä. Kun oli varastoitu 8 vrk huoneenlämpötilassa) kovettuneen kittimassan kimmokerroin oli $0,715 \times 10^{-4} \text{ N.mm}^{-2}$.

Kitin kutistuminen mitattiin seuraavasti:

Koekappaleet: Lieriöitä, joiden halkaisija oli 2,5 cm ja pituus 9,5 cm.

Molempiin päihin kiinnitettiin lasiset mittausmerkit. Koekappaleen ja mittausmerkkien yhteinen pituus noin 10,5 cm.

Koekappaleiden valmistus: Polyeteenimuotti täytettiin kitillä, kovettuneet kittilieriöt poistettiin 24 tunnin kuluttua.

Mittaus: Ensimmäinen mittaus (vertailumittaus) suoritettiin välittömästi sen jälkeen, kun koekappale oli poistettu muotista ja mittausmerkit oli asetettu paikoilleen mikrometriruuvin avulla. Lukuarvot ovat mitta lineaarikutistumiselle, joka on ilmaistu prosentteina ja laskettu koekappaleiden alkuperäispituudesta huoneenlämpötilassa.

Kovettuneen kitin kutistumisarvot olivat:

25

Aika	Lineaarikutistuminen
8 d	0,1368 %
14 d	0,1578 %
21 d	0,1824 %
30 28 d	0,2070 %
50 d	0,2140 %

Kitin kestävyystesti

Kestävyystesti suoritettiin Decheman ohjelehtisen "Chemische Beständigkeit von Beschichtungs-, Verlege- und Verfugemassen".

- 5 Koekappaleet: Lieriöitä, joiden läpimitta oli 2,5 cm ja pituus 2,5 cm.

Koekappaleiden valmistus: Polyeteenimuotti täytettiin kitillä, kovettuneet kittilieriöt poistettiin 24 tunnin kuluttua.

10 Kestävyystesti

Kestävyys testattiin, kun koekappaleita oli pidetty 8 vrk huoneenlämpötilassa, asettamalla ne ko. testinesteeseen huoneenlämpötilassa. Koekappaleet poistettiin testinesteestä 1 000 tunnin kuluttua. Arvostelu tapahtui tämän jälkeen seuraavien kriteerien mukaan:

- Painonmuutos prosentteina laskettuna painosta ennen varastointia
- Pinnan kiiltoon, väriin, halkeamien muodostumiseen ja turpoamiseen pohjautuva silmämääräinen arviointi
- 20 - Pinnan kovuus Shore D verrattuna lähtöarvoon ennen varastointia
- Puristuslujuus verrattuna lähtöarvoon ennen varastointia

Kestävyyden arviointi:

Kittiä arvosteltiin seuraavien kriteerien mukaan:

- 25 - Pinta muuttumaton
- Painonmuutos maksimi 2 prosenttiin saakka
- Puristuslujuuden pieneneminen maksimi 10 prosenttiin saakka

- 30 Keksinnön mukaiset kitit kestävät kloroformia, 20-prosenttista etikkahappoa, 20-prosenttista suolahappoa, 20-prosenttista rikkihappoa, tolueenia ja tislattua vettä. Koekappaleet kestävät rajoitetusti butyyliasetaattia ja 70-prosenttista rikkihappoa. Koekappaleet eivät kestä asetonia, valkaisuliuosta, 15-prosenttista natronlipeää eikä

15-prosenttista typpihappoa. Kestävyys on sama kuin tavanomaisilla fenolihartsikiteillä.

Vertailuesimerkki 1

Tavanomaisen fenolihartsikitin kittitekninen testaus

Tavanomainen fenolihartsikittiliuos Asplit CN^R (Hoechst AG), jonka vapaan fenolin pitoisuus oli 8,2 %, vapaan formaldehydin pitoisuus 0,4 %, viskositeetti 830 mPa.s ja haihdutusjäännös 72 % (1 h/135 °C), työstiettiin esimerkissä 3 kuvatus kittijauheen avulla samalla tavoin kittikapaleiksi. Kutistumisen testauksessa saatiin seuraavat arvot:

	Aika	Lineaarikutistuminen
15	8 d	0,1754 %
	14 d	0,1894 %
	21 d	0,2070 %
	28 d	0,2140 %
	50 d	0,2210 %

20

Kemiallisen kestävyuden testauksessa saatiin samat arvot kuin esimerkissä 3.

Vertailukokeet 2.1 - 2.4

Jotta voitaisiin määrittää fenolin ja formaldehydin moolisuhteen ja näin syntyvän reagoimatta jääneen fenolin ja formaldehydin pitoisuuden vaikutus kutistumiseen, valmistettiin tavanomaisia resoleja ja testattiin kittiteknisesti. Resolit valmistettiin seuraavasti:

Esimerkin 1 laitteistossa sulatettiin 940 osaa fenolia, lisättiin 60,5 osaa natronlipeää (33-prosenttinen) ja annettiin reagoida 70 °C:ssa vedellisen formaldehydin ja paraformaldehydin kanssa, kunnes oli saavutettu viskositeetti 800 mPa.s (23 °C). Vedellisen formaldehydin ja paraformaldehydin käyttömäärät sekä saavutetut ominaisuudet ja tunnusarvot ilmenevät seuraavasta taulukosta:

Koe	2.1	2.2	2.3	2.4
5	Fenolin ja formaldehydin			
	moolisuhde	1 : 2,2	1 : 2,0	1 : 1,8
	Formaldehydimäärä (37 %:nen)	270 g	270 g	270 g
10	Paraformaldehydimäärä			
	(91 %:nen)	616 g	550 g	486 g
	Viskositeetti (mPa.s (23 °C))	780	840	800
15	Haihdutusjäännös	72,2 %	74,3 %	74,4 %
	(1 h/135 °C)			
	Veteensekoittuvuus (23 °C)	1 : 1,6	1 : 1,2	1 : 0,9
	CH ₂ O:n jäännöspitoisuus	4,03 %	3,0 %	1,45 %
15	Fenolin jäännöspitoisuus	4,6 %	5,8 %	7,7 %
				9,75 %

20 Kittitekninen testaus osoitti, että kittien kemiallinen kestävyys oli sama kuin esimerkissä 3 ja vertailuesimerkissä 1. Kutistumisen mittauksessa saatiin seuraavat arvot:

Lineaarikutistuminen

Aika/koe	2.1	2.2	2.3	2.4
25 8 d	0,1817 %	0,1800 %	0,1754 %	0,1447 %
14 d	0,2278 %	0,2103 %	0,1894 %	0,1052 %
21 d	0,2524 %	0,2424 %	0,2070 %	0,1298 %
28 d	0,3105 %	0,2929 %	0,2140 %	0,1538 %
30 50 d	0,3807 %	0,3456 %	0,2210 %	0,1859 %

Vertailuesimerkki 3

Esimerkin 1 laitteistossa sulatettiin 30,34 osaa fenolia ja 24,53 osaa 2,2-difenylolipropaania, lisättiin 3,25 osaa natronlipeää ja annettiin reagoida kuten esimerkissä 3 23,97 osan kanssa formaldehydivesiliuosta (37-prosenttinen) ja 13,97 osan kanssa paraformaldehydiä (91-prosenttinen). Formaldehydin lisäyksen jälkeen annettiin ensin reagoida 3 tuntia 60 °C:ssa viskositeettiin 207 mPa.s. Koska reaktio oli liian hidas tässä lämpötilassa, kondensaatiota jatkettiin tämän jälkeen 6 tuntia 70 °C:ssa viskosteettiin 850 mPa.s, jolloin reaktio keskeytettiin.

Formaldehydipitoisuus oli 1,13 % ja veteensekoittuvuus-suhde oli 23 °C:ssa 1 : 1,7. Vapaan fenolin pitoisuus oli 11,3 %.

Patenttivaatimukset:

1. Resoleja vähän kutistuvia kittejä, laminaatteja,
5 kyllästeitä ja hioma-aineita varten, joissa vapaan fenolin
pitoisuus on alle 5 paino-%, t u n n e t t u siitä, että
ne ovat sekakondensaattien muodossa, jotka valmistetaan
formaldehydin suhteen trifunktionaalisista fenoleista ja
alkylideenipolyfenoleista trifunktionaalisten fenolien
10 fenolisten hydroksyyli ryhmien ja alkylideenipolyfenyylien
fenolisten hydroksyyli ryhmien moolisuhteessa 9:1 - 3:7, ja
formaldehydistä fenolisten hydroksyyli ryhmien summan ja
formaldehydin moolisuhteessa 1:1,2 - 1:2,0.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia resoleja, t u n -
15 n e t t u siitä, että trifunktionaalinen fenoli on feno-
li.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia resoleja, t u n -
n e t t u siitä, että alkylideenipolyfenolit ovat feno-
lista ja formaldehydistä muodostuvia novolakkoja, joiden
20 lukukeskimääräinen moolimassa on välillä 200 ja 1 000.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia resoleja, t u n -
n e t t u siitä, että alkylideenipolyfenolit ovat bis-
fenoleja, jotka liittyvät yhteen metyleeni-, etylideeni-,
propylideeni-, isopropylideeni-, butylideeni- tai isobuty-
25 lideeniryhmillä.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia resoleja, t u n -
n e t t u siitä, että resolit sisältävät formaldehydin
sitojia.

6. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten reso-
30 lien valmistamiseksi emäksisten katalyyttien läsnäollessa
lämpötila-alueella 20 - 100 °C, t u n n e t t u siitä,
että ensimmäisessä vaiheessa käytetään trifunktionaaliset
fenolit ja formaldehydi kokonaisuudessaan ja että reak-
tiota jatketaan, kunnes formaldehydiä on kulunut 50 - 90 %

formaldehydin käyttömäärästä, jonka jälkeen lisätään alky-
lideenipolyfenolit ja sekakondensointia jatketaan.

5 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että sekakondensoinnin päättyessä lisä-
tään formaldehydin sitojaa.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että katalyytti neutraloidaan tai
neutraloidaan osaksi reaktion päätyttyä.

10 9. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten resolien käyttö
kittihartsina.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten resolien käyttö
laminointihartsina.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten resolien käyttö
huokoisten muottituotteiden kyllästyshartsina.

15 12. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten resolien käyttö
arkkimuotoisten hioma-aineiden sideaineena.