

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 444962 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **444962**

(22) Data zgłoszenia: **2023.05.19**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.11.25 BUP 48/2024**

(51) MKP:

C08G 8/36 (2006.01)

C08G 8/28 (2006.01)

C08G 8/06 (2006.01)

C08G 8/08 (2006.01)

C09D 161/14 (2006.01)

C09J 161/14 (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ -
INSTYTUT CIĘŻKIEJ SYNTEZY
ORGANICZNEJ BLACHOWNIA,
Kędzierzyn-Koźle, PL
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(-y):

**MARTA DEPTA, Żytna, PL
KATARZYNA ZIELIŃSKA, Gliwice, PL
SŁAWOMIR NAPIÓRKOWSKI, Rydułtowy, PL
BOGUSŁAW TKACZ, Kędzierzyn-Koźle, PL
JERZY JASIENKIEWICZ, Kędzierzyn-Koźle, PL
ZOFIA HORDYJEWICZ-BARAN, Żyrowa, PL
EWA ZAJSZŁY-TURKO, Opole, PL
KATARZYNA JASZCZ, Gliwice, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Wojtala, Kędzierzyn-Koźle, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania termoutwardzalnej żywicy fenolowo-furfuralowo-formaldehydowej

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób otrzymywania termoutwardzalnej żywicy fenolowo-furfuralowo-formaldehydowej, który obejmuje dwustopniową kondensację alkilofenolu z furfurałem, a dalej z formaldehydem, prowadzoną w środowisku alkalicznym w obecności wodorotlenku metalu alkalicznego, który polega na tym, że po kondensacji żywicy poddaje się eteryfikacji alkoholem jednowodorotlenowym, który zawiera od 4 do 8 atomów węgla w cząsteczce z użyciem jako katalizatora kwasu malonowego albo szczawiowego tak, że pH układu reakcyjnego wynosi maksymalnie 4. W pierwszej kolejności prowadzi się kondensację alkilofenolu z furfurałem, w stosunku molowym 1:0,5-0,8 w temperaturze 115°C - 130°C, przez 10 - 12 godzin, po czym do układu wprowadza się formaldehyd w ilości od 0,5 do 0,8 mola na jeden mol alkilofenolu i prowadzi się reakcję w temperaturze 80°C - 90°C przez 1 - 3 godzin. Do otrzymanej żywicy wprowadza się alkohol, w ilości od 6 do 12 moli w przeliczeniu na 1 mol alkilofenolu i po ogrzaniu do 110°C prowadzi się eteryfikację wobec 0,002 do 0,15 mola katalizatora na 1 mol związku alkilofenolowego, z wykorzystaniem destylacji azeotropowej, do całkowitego usunięcia wody.

Sposób otrzymywania termoutwardzalnej żywicy fenolowo-furfuralowo-formaldehydowej.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania termoutwardzalnej żywicy fenolowo-furfuralowo-formaldehydowej, przeznaczonej do produkcji lakierów i klejów, zwłaszcza dla przemysłu elektroizolacyjnego.

Procesy syntezy i utwardzania żywic fenolowych, w różnym środowisku i wobec różnych katalizatorów są znane i rozwijane od szeregu lat. Systematyczny postęp w tej dziedzinie dotyczy także żywic typu fenolowo-aldehydowego, w tym fenolowo-furfuralowo-formaldehydowych. Furfural już w połowie ubiegłego wieku był stosowany do modyfikowania żywic fenolowo-formaldehydowych typu nowolakowego, a później również rezolowego [M. G. Kim, G. Boyd, R. Strickland, *Holzforschung*, 1994, **48** (3), 262-267]. Produkty modyfikacji stosowano jako kleje w przemyśle drzewnym. W CA577337 opisano sposób uzyskania kleju do sklejek. W pierwszym etapie prowadzono reakcję kondensacji wodnego roztworu fenolu monohydroksylowego z furfurałem w obecności nieorganicznego alkalicznego katalizatora, przy czym udział furfuralu utrzymywano na poziomie 0,5 mola na każdy mol fenolu. Następnie prowadzono dalszą kondensację, wprowadzając do układu formaldehyd. Na tym etapie jako katalizator stosowano mieszaninę wodorotlenku sodu i węglanu sodu. Reakcję prowadzono aż do momentu, gdy roztwór zawierający 30 do 55% części stałych posiadał lepkość z zakresu 130-10 000 cP. Według twórców oznaczało to, że żywica zawierała 1,5 do 2,9 mola formaldehydu na każdy mol fenolu.

Inną kolejność, warunki reakcji kondensacji i korzystnie mniejszy udział formaldehydu proponuje dokument PL57937, który opisuje sposób otrzymywania żywic fenolowo – formaldehydowo – furfuralowych, przeznaczonych do wytwarzania mas formierskich z piaskiem, o krótkim

czasie utwardzania i dobrej wytrzymałości mechanicznej. Żywice otrzymuje się przy stosunku molowym fenol : formaldehyd : furfural 1:0,7-0,9:1,1 (najkorzystniej 1:0,75:1). Proces kondensacji zachodzi w dwóch etapach. W pierwszym wytwarza się nowolak fenolowo-formaldehadowy, w obecności kwasu solnego jako katalizatora, po czym zobojętnia się mieszaninę do pH 8-10 przy użyciu NaOH. W drugim etapie, w temp. 90-120°C, przez 1-5 h, przeprowadza się dalszą kondensację z furfurałem. Żywicę odwadnia się do zawartości 70-95% suchej masy i rozcieńcza etanolem, do zawartości suchej masy 50-75% i lepkości 1000-3000 cP. Po zmieszaniu z piaskiem prowadzi się utwardzanie. Funkcję utwardzacza może pełnić związek, który rozkłada się z wydzieleniem formaldehydu, np. heksametylenotetraamina lub związki rozkładające się z wydzieleniem substancji kwaśnej (np. chlorek glinu).

W US3244648, zastrzeżono z kolei sposób kondensacji polifenolu, w którym grupy fenolowe są połączone poprzez grupy polialkilenowe (korzystnie polifenolu polimetylenowego) z furfurałem, przy czym stosunek molowy furfuralu do polifenolu wynosi 0,1 do 2, a w reakcji nie można stosować fenoli monohydroksylowych. Proces jest prowadzony w temperaturze 50-180°C. W korzystnym wariantcie reakcja przebiega w środowisku alkalicznym, chociaż w opisie wskazano, że proces można realizować zarówno wobec katalizatora zasadowego jak i kwasowego. W jednym z wariantów uzyskaną żywicę można poddać dalszej reakcji z formaldehydem, paraformaldehydem lub heksametylenotetraaminą. Rozpuszczalność żywicy fenolowo - furfuralowej w rozpuszczalnikach pozwala na uzyskiwanie lakierów, powłok i impregnatów. Ocena porównawcza wykazała przy tym, że wytwarzana w obecności etylenoaminy żywica fenolowo - furfuralowo - formaldehydowa cechuje się zmniejszoną elastycznością w porównaniu do żywicy fenolowo - furfuralowej.

W wyniku polikondensacji uzyskuje się żywice zawierające wolne grupy hydroksymetylenowe, co niekorzystnie wpływa na stabilność materiału. Ograniczony jest w związku z tym czas, w którym można swobodnie aplikować żywicę przed jej utwardzeniem w warunkach otoczenia. Co oczywiste, korzystne jest, aby żywica w dłuższym czasie zachowywała właściwości pozwalające na jej nanoszenie i rozprowadzanie po powlekanej powierzchni i uległa utwardzeniu w wybranym czasie.

Znaną metodą zabezpieczania grup hydroksymetylenowych w fenoplastach jest eteryfikacja, która jednocześnie pozwala na zmianę charakterystyki rozpuszczalnościowej żywicy, na skutek zmiany polarności. W wyniku eteryfikacji uzyskuje się żywicę nie tylko o większej stabilności, ale i zwiększonej elastyczności czy przyczepności do pokrywanych nią materiałów. Literatura przedmiotu opisuje sposoby otrzymywania eteryfikowanych żywic fenolowo-formaldehadowych.

I tak, w japońskim dokumencie JP2015193782 opisano eteryfikację żywicy rezolowej otrzymanej w reakcji dwu, trzy lub czterofunkcyjnego fenolu z formaldehydem w obecności wodorotlenku sodowego. Kolejno prowadzona eteryfikacja została przeprowadzona z wykorzystaniem alkoholi jednowodorotlenowych zawierających od 1 do 8 atomów węgla, korzystnie jednak nie więcej niż 4. Jako potencjalne katalizatory reakcji eteryfikacji wskazano kwas fosforowy, kwas p-toluenosulfonowy, kwas naftalenodisulfonowy, kwas dodecylobenzenosulfonowy, kwas dinonylnaftalenosulfonowy lub sole amoniowe tych kwasów. Przebieg procesu kondensacji i eteryfikacji zilustrowano przykładem: Reakcję 100 g m-krezolu, 178 g 37% roztworu formaldehydu i 1 g wodorotlenku sodu prowadzi się w temperaturze 60°C przez 3 godziny, a następnie pod zmniejszonym ciśnieniem w 50°C przez 1 godzinę. Po etapie kondensacji do roztworu żywicy dodaje się 100 g n-butanolu i 3 g kwasu fosforowego i prowadzi eteryfikację w temperaturze 110 do 120°C przez 2 godziny.

W JP5286375 (B2) zastrzeżono środek sieciujący, zwłaszcza dla kompozycji żywicy światłoczułej, która wymaga prowadzenia sieciującej reakcji utwardzania w stosunkowo niskiej temperaturze. Żywice, typu rezolowego, otrzymuje się z alkilofenoli i paraformaldehydu, w obecności wodorotlenku sodowego jako katalizatora. Następnie prowadzi się eteryfikację żywicy różnymi alkoholami, z zastosowaniem katalizatora kwasowego, przy czym w przykładach stosowano kwas siarkowy, sugerowane pH środowiska reakcji mieściło się w zakresie 0,3 do 6, a temperatura 30 do 120°C (najlepiej 30 do 80°C). Eteryfikacja była prowadzona po dodatkowej operacji odwadniania produktu kondensacji.

JP2002155190 opisuje metodę wytwarzania wodnej emulsji żywicy fenolowo-formaldehydowej typu rezolu o dobrej zdolności emulgowania i stabilności podczas przechowywania przez długi okres czasu. Według zastrzeżenia, w układzie wykorzystuje się związek na bazie aminy, żywicę arylową zawierającą grupy karboksylowe oraz żywicę fenolowo-formaldehydową typu rezolowego, w której co najmniej 50% grup metylolowych jest eteryfikowana, korzystnie alkoholem, zawierającym 1-5 atomów węgla w cząsteczce. Eteryfikację poprzedza reakcja kondensacji, według przykładu, np. fenolu z 37% roztworem wodnym formaldehydu i 10% roztworem wodnym wodorotlenku sodu, prowadzonej najpierw w temperaturze 50°C przez 4 godziny, a następnie w temperaturze 80°C przez 2 godziny. Po zakończeniu reakcji mieszaninę zakwasza się 15% wodnym roztworem kwasu siarkowego do uzyskania pH=3, schładza i oddziela wytrącony siarczan sodu. Reakcję eteryfikacji prowadzi się 10 h, w temperaturze 115-123°C z użyciem n-butanolu i w obecności 75% wodnego roztworu kwasu fosforowego z wykorzystaniem destylacji azeotropowej.

Kompozycja powłokowa z żywicy rezolowej, fenolowo-formaldehydowej wysoko eteryfikowanej jest przedmiotem GB2025998. Zastrzeżenie

niezależne precyzuje, że w pierwszej kolejności w wodnej mieszaninie reakcyjnej prowadzi się reakcję fenolu i/lub meta- podstawionego fenolu z formaldehydem, w temperaturze z zakresu 80-100°C, w obecności dwuwartościowego, elektrododatniego jonu metalu, przy odpowiednim pH (z zakresu 4 – 7), kontrolowanym dzięki obecności kwasu organicznego (np. kwas mrówkowy, octowy, mlekowy, benzoesowy, adypinowy lub bursztynowy) – optymalnie monokarboksylowego. Uzyskany rezol fenolowo-formaldehydowy jest następnie, w tym samym środowisku, eteryfikowany alkoholem jednowodorotlenowym w temperaturze 65-100°C. Opisana kompozycja może być poddawana utwardzeniu pod działaniem temperatury lub katalizatora utwardzania w postaci kwasu (sulfonowy, fosforowy, szczawiowy, octowy, adypinowy, bursztynowy, mlekowy, benzoesowy lub ich mieszaniny).

W literaturze nie znaleziono przykładów eteryfikacji żywic fenolowo-furfuralowych, ani fenolowo-furfuralowo-formaldehydowych. Wiadomym jest przy tym, że efekty i postęp procesu eteryfikacji są uzależnione od szeregu zmiennych, obejmujących również warunki i substraty stosowane podczas poprzedzającej go kondensacji. Wykorzystanie podczas etapu eteryfikacji, katalizatorów oraz warunków, powszechnie stosowanych w żywicach fenolowo-formaldehydowych, w przypadku żywic fenolowo – furfuralowo - formaldehydowych, prowadzi do uzyskania materiału utwardzonego, nienadającego się do aplikacji. Pożądane jest tymczasem uzyskanie materiału stabilnego w czasie, z zachowaniem możliwości jego swobodnej aplikacji na zabezpieczanych powierzchniach, a więc ulegającego utwardzeniu dopiero w określonym momencie i wobec czynników innych niż standardowe warunki środowiskowe.

Celem wynalazku było określenie sposobu otrzymywania stabilnej w czasie i nadającej się do aplikacji eteryfikowanej żywicy alkilofenolowo-

furfuralowo-formaldehydowej zdolnej do utwardzenia w podwyższonej temperaturze.

Sposób otrzymywania termoutwardzalnej żywicy fenolowo – furfuralowo - formaldehydowej, obejmujący dwustopniową kondensację związku alkilofenolowego z furfurałem, a dalej z formaldehydem, prowadzoną w środowisku alkalicznym, w obecności wodorotlenku metalu alkalicznego, charakteryzuje się tym, że po kondensacji żywicę poddaje się eteryfikacji alkoholem jednowodorotlenowym, który zawiera od 4 do 8 atomów węgla w cząsteczce z użyciem jako katalizatora kwasu malonowego albo szczawiowego tak, że pH układu reakcyjnego wynosi maksymalnie 4. Najpierw jednak, w pierwszym stopniu dwustopniowej kondensacji, prowadzi się reakcję związku alkilofenolowego z furfurałem, w stosunku molowym 1:0,5-0,8; w temperaturze z zakresu 115 - 130°C, w czasie 10 - 12 godzin. Następnie, do układu po pierwszym etapie kondensacji wprowadza się formaldehyd w ilości od 0,5 do 0,8 mola na jeden mol związku alkilofenolowego i prowadzi się reakcję w temperaturze z zakresu 80 - 90°C, w czasie 1 - 3 godzin otrzymując żywicę fenolowo – furfuralowo - formaldehydową. W czasie kondensacji z układu stale odprowadza się wodę. Po zakończeniu kondensacji do uzyskanej żywicy fenolowo – furfuralowo - formaldehydowej wprowadza się alkohol jednowodorotlenowy, który zawiera od 4 do 8 atomów węgla w cząsteczce, w ilości od 6 do 12 moli w przeliczeniu na 1 mol związku alkilofenolowego i po ogrzaniu układu do 110°C prowadzi się reakcję eteryfikacji w obecności od 0,002 do 0,15 mola kwasu malonowego albo szczawiowego w przeliczeniu na 1 mol związku alkilofenolowego, z wykorzystaniem destylacji azeotropowej, do całkowitego usunięcia wody z układu czyli przez 10 - 20 h. W wyniku eteryfikacji alkoholem zostają zablokowane grupy hydroksymetylenowe, co zwiększa stabilność żywicy. Postępowanie według opisanego przepisu, uwzględniając warunki kondensacji oraz następnie prowadzonej

eteryfikacji, pozwala uniknąć utwardzenia żywicy na etapie jej otrzymywania i zachowanie jej funkcjonalności i zdolności jej usieciowania po aplikacji. Przez długi czas pozostaje ona płynna, elastyczna i stabilna, łatwo się ją aplikuje. Wartość temperatury zeszklenia jest znacząco mniejsza niż żywicy nieeteryfikowanej. Można ją rozpuścić w rozpuszczalnikach niepolarnych. Jej utwardzenie następuje w wybranym momencie w podwyższonej temperaturze.

Korzystnie jest, jeżeli jako związek alkilofenolowy stosuje się o-krezol.

Dobrze, gdy formaldehyd wprowadza się w postaci wodnego roztworu, czyli formaliny.

Właściwe jest, gdy jako wodorotlenek metalu alkalicznego stosuje się wodorotlenek potasu w ilości 0,8-2,0 g.

Równie korzystnie, gdy jako alkohol stosuje się n-butanol.

Lepiej, gdy eteryfikacja n-butanołem przebiega w zakresie temperatur 110 - 120°C.

Dobrze, gdy jako alkohol stosuje się 2-etyloheksanol.

Lepiej, gdy eteryfikacja 2-etyloheksanołem przebiega w zakresie temperatur 110 - 170°C.

Sposób według wynalazku zilustrowano w poniższych przykładach:

Przykład 1

Do kolby okrągłodennej o pojemności 2000 cm³ wprowadza się 108,14 g o-krezolu, 63 g furfuralu i 8 g 10% roztworu KOH. Zawartość kolby podgrzewa się do 120°C i utrzymuje się w tej temperaturze przez 11 godzin. Następnie układ schładza się, dodaje się 43 g 46% r-r formaliny i miesza się 2 godziny w temp. 90°C.

Właściwości żywicy przed eteryfikacją (po dwóch etapach kondensacji):

- zawartość wolnego o-krezolu	< 2,0%
- zawartość wolnego furfuralu	<0,3%
- zawartość wolnego formaldehydu	<0,1%
- masa cząsteczkowa żywicy (Mw)	1245 g/mol
- temperatura zeszklenia (Tg)	206,98 °C (próbka wysuszona t. p.)
- zawartość substancji nielotnych	97,98%

Następnie, do produktu dwustopniowej kondensacji dodaje się 860 g n-butanolu i 30 g 50% r-r kwasu malonowego tak, że pH mieszaniny wynosi 1,5 i prowadzi się reakcję eteryfikacji z zastosowaniem nasadki Dean-Starka, w zakresie temperatur od 110 °C do 120 °C, przez 20 godzin, przy ciągłym usuwaniu wody z układu reakcyjnego, w postaci azeotropu z n-butanolem i zawrocie n-butanolu do środowiska reakcji. Otrzymany produkt charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- zawartość wolnego o-krezolu	<1,0%
- zawartość wolnego furfuralu	<0,1%
- zawartość wolnego formaldehydu	<0,1%
- masa cząsteczkowa żywicy (Mw),	3402 g/mol (próbka wysuszona t.p)
- temperatura zeszklenia (Tg)	55 °C (próbka wysuszona t.p)
- zawartość substancji nielotnych	17,52%

gdzie t.p – w temperaturze pokojowej

Ponadto, eteryfikowana żywica jest płynna, lepkość w 20 °C wynosi 22,5 mPa·s, rozpuszcza się w rozpuszczalnikach niepolarnych (np. ksylenie, toluenie). W wyniku eteryfikacji zmniejszyła się wartość temperatury zeszklenia. Jeszcze po roku przechowywania w warunkach laboratoryjnych wciąż nadaje się do aplikacji. Natomiast poddana działaniu temperatury 150 °C, ulega utwardzeniu w przeciągu 1h.

Przykład 2

Prowadzi się kondensację żywicy o-krezolowo – furfuralowo – formaldehydowej zgodnie z opisem w przykładzie 1. Po kondensacji do żywicy dodaje się 860 g 2-etyloheksanolu i 2 g 50% r-r kwasu malonowego tak, że pH mieszaniny wynosi 4. Reakcję eteryfikacji prowadzi się z zastosowaniem nasadki Dean-Stark'a w zakresie temperatur od 110°C do 170°C, przez 20 godzin, przy ciągłym usuwaniu wody z układu reakcyjnego w postaci azeotropu z 2-etyloheksanolem i zawrocie 2-etyloheksanolu do środowiska reakcji.

Otrzymany produkt charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- zawartość wolnego o-krezolu <1,0%
- zawartość wolnego furfuralu <0,1%
- zawartość wolnego formaldehydu <0,1%
- masa cząsteczkowa żywicy (Mw) 6394 g/mol (próbka wysuszona t.p)
- temperatura zeszklenia (Tg) 48°C (próbka wysuszona t.p)
- zawartość substancji nielotnych 20,57%

gdzie t.p – w temperaturze pokojowej

Ponadto, eteryfikowana żywica jest płynna, lepkość w 20°C wynosi 248 mPa·s, rozpuszcza się w rozpuszczalnikach niepolarnych (ksylen, toluen). W wyniku eteryfikacji zmniejszyła się wartość temperatury zeszklenia. Po roku przechowywania w warunkach laboratoryjnych wciąż nadaje się do aplikacji. Ulega utwardzeniu w temperaturze 150 °C w przeciągu 1h.

Przykład 3

Prowadzi się kondensację żywicy o-krezolowo – furfuralowo – formaldehydowej zgodnie z opisem w przykładzie 1. Po kondensacji do żywicy dodaje się 860 g n-butanolu i 2,5 g kwasu szczawiowego tak, że pH mieszaniny wynosi 2,5. Eteryfikację prowadzi się z zastosowaniem nasadki Dean-Stark'a w zakresie temperatur od 110°C do 120°C, przez 20 godzin,

przy ciągłym usuwaniu wody z układu reakcyjnego w postaci azeotropu z n-butanolem i zawrocie n-butanolu do środowiska reakcji. Otrzymany produkt charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- zawartość wolnego o-krezolu <1,0%
- zawartość wolnego furfuralu <0,1%
- zawartość wolnego formaldehydu <0,1%
- masa cząsteczkowa żywicy (Mw) 11 389 g/mol (próbka wysuszona t.p)
- temperatura zeszklenia (Tg) 53°C (próbka wysuszona t.p)
- zawartość substancji nietlotnych 19,91% (po syntezie)

gdzie t.p – w temperaturze pokojowej

Eteryfikowana żywica jest płynna, jej lepkość w 20°C wynosi 12,1 mPas, rozpuszcza się w rozpuszczalnikach niepolarnych (ksylen, toluen). Po roku przechowywania w warunkach laboratoryjnych wciąż nadaje się do aplikacji. Ulega utwardzeniu w temperaturze 150°C w przeciągu 1h.

Przykład 4

Prowadzi się kondensację żywicy o-krezolowo – furfuralowo – formaldehydowej zgodnie z opisem w przykładzie 1. Po kondensacji do żywicy dodaje się 860 g 2-etyloheksanolu i 1,5 g kwasu szczawiowego tak, że pH mieszaniny wynosi 3. Reakcję eteryfikacji prowadzi się z zastosowaniem nasadki Dean-Stark'a w zakresie temperatur od 110°C do 170°C przez 20 godzin, przy ciągłym usuwaniu wody z układu reakcyjnego w postaci azeotropu z 2-etyloheksanolem i zawrocie 2-etyloheksanolem do środowiska reakcji. Otrzymany produkt charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- zawartość wolnego o-krezolu <1,0%
- zawartość wolnego furfuralu <0,1%
- zawartość wolnego formaldehydu <0,1%

- masa cząsteczkowa żywicy (Mw) 8 334 g/mol (próbka wysuszona t.p)
- temperatura zeszklenia (Tg) 51°C (próbka wysuszona t.p)
- zawartość substancji nietlotnych 20,06%

gdzie t.p – w temperaturze pokojowej

Eteryfikowana żywica jest płynna, lepkość wynosi 20°C 300 mPa·s, rozpuszcza się w rozpuszczalnikach niepolarnych. Po roku przechowywania w warunkach laboratoryjnych wciąż nadaje się do aplikacji. Ulega utwardzeniu w temperaturze 150°C w przeciągu 1h.

Przykład 5 porównawczy

Prowadzi się kondensację żywicy o-krezolowo – furfuralowo – formaldehydowej zgodnie z opisem w przykładzie 1. Po kondensacji do żywicy dodaje się 860 g 2-etyloheksanolu i 4 g 85% kwasu fosforowego tak, że pH mieszaniny wynosi 3. Reakcję eteryfikacji prowadzi się z zastosowaniem nasadki Dean-Stark'a w temperaturze od 110°C do 170°C w czasie 5 godzin, przy ciągłym usuwaniu wody z układu reakcyjnego w postaci azeotropu z 2-etyloheksanolem i zawrocie 2-etyloheksanolu do środowiska reakcji. Otrzymany produkt zżelował i nie nadaje się do aplikacji.

Przykład 6 porównawczy

Do kolby okrągłodennej o pojemności 2000 cm³ wprowadza się 108,14 g o-krezolu, 77 g furfuralu i 8 g 10% roztworu KOH. Zawartość kolby podgrzewa się do 120°C i utrzymuje się w temperaturze przez 11 godzin. Następnie układ schładza się, dodaje się 26 g 46% r-r formaliny i miesza się 2 godz. w temp. 90°C. Do żywicy o-krezolowo-furfuralowo-formaldehydowej dodaje się 844 g n-butanolu i 4 g 85% kwasu fosforowego tak, że pH mieszaniny wynosi 4. Reakcję eteryfikacji prowadzi się z zastosowaniem nasadki Dean-Stark'a, w temperaturze od 110°C do 120°C, w czasie 10 godzin, przy ciągłym usuwaniu wody z układu reakcyjnego w postaci azeotropu z n-

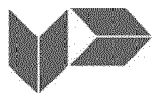
butanolem i zawrocie n-butanolu do środowiska reakcji. Otrzymany produkt zżelował i nie nadaje się do aplikacji.



Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania termoutwardzalnej żywicy fenolowo – furfuralowo - formaldehydowej, obejmujący dwustopniową kondensację związku alkilofenolowego z furfurałem, a dalej z formaldehydem, prowadzoną w środowisku alkalicznym, w obecności wodorotlenku metalu alkalicznego, **znamienny tym, że** po kondensacji żywicę poddaje się eteryfikacji alkoholem jednowodorotlenowym, który zawiera od 4 do 8 atomów węgla w cząsteczce z użyciem jako katalizatora kwasu malonowego albo szczawiowego tak, że pH układu reakcyjnego wynosi maksymalnie 4, przy czym najpierw, w pierwszym stopniu dwustopniowej kondensacji, prowadzi się reakcję związku alkilofenolowego z furfurałem, w stosunku molowym 1:0,5-0,8; w temperaturze z zakresu 115 - 130°C, w czasie 10 - 12 godzin; następnie, do układu po pierwszym etapie kondensacji wprowadza się formaldehyd w ilości od 0,5 do 0,8 mola na jeden mol związku alkilofenolowego i prowadzi się reakcję w temperaturze z zakresu 80 - 90°C w czasie 1 - 3 godzin otrzymując żywicę fenolowo – furfuralowo – formaldehydową, a w czasie kondensacji z układu stale odprowadza się wodę, zaś po zakończeniu kondensacji do uzyskanej żywicy fenolowo – furfuralowo - formaldehydowej wprowadza się alkohol jednowodorotlenowy, który zawiera od 4 do 8 atomów węgla w cząsteczce, w ilości od 6 do 12 moli w przeliczeniu na 1 mol związku alkilofenolowego i po ogrzaniu układu do 110°C prowadzi się reakcję eteryfikacji w obecności od 0,002 do 0,15 mola kwasu malonowego albo szczawiowego w przeliczeniu na 1 mol związku alkilofenolowego, z wykorzystaniem destylacji azeotropowej, do całkowitego usunięcia wody z układu.
2. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że jako związek alkilofenolowy stosuje się o-krezol.
3. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że formaldehyd wprowadza się w postaci formaliny.

4. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że jako wodorotlenek metalu alkalicznego stosuje się wodorotlenek potasu w ilości 0,8-2,0 g.
5. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że jako alkohol stosuje się n-butanol.
6. Sposób według zastrz. 5 znamienny tym, że eteryfikacja n-butanolem przebiega w zakresie temperatur 110 - 120°C.
7. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że jako alkohol stosuje się 2-etyloheksanol.
8. Sposób według zastrz. 7 znamienny tym, że eteryfikacja 2-etyloheksanolem przebiega w zakresie temperatur 110 - 170°C.



SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI DO ZGŁOSZENIA NR P.444962

Klasyfikacja zgłoszenia: C08G 8/36, C08G 8/28, C08G 8/06, C08G 8/08, C09D 161/14, C09J 161/14		
Podklasy w których prowadzono poszukiwania: C08G, C09D, C09J		
Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: EPODOC, WPI, bazy UPRP, Esp@cenet, Internet (Google)		
Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	PL094066 B1 (Zakłady Tworzyw Sztucznych „Erg” w Pustkowie, Pustków, Polska) 31-12-1977, zastrzeżenie patentowe i przykłady	1-8
A	PL099558 B1 (Instytut Odlewnictwa, Kraków; Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa, Polska) 15-11-1979, zastrzeżenie patentowe i przykłady	1-8
A	PL057937 B1 (Instytut Odlewnictwa, Kraków, Polska) 30-09-1969 zastrzeżenie patentowe	1-8
A	CN114163593 A (BEIJING GLASS STEEL YARD COMPOSITE MAT LIMITED COMPANY) 11-03-2022, abstrakt oraz zastrzeżenia patentowe-tłumaczenie maszynowe	1-8
☐ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, I – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.		

Sprawozdanie wykonał/-a:

Marzena Ulanowska
Ekspert

Data:

24.07.2023

Podpis:

/podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o zastrz. z dnia 19.05.2023r.