

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235740**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **418897**

(51) Int.Cl.  
**C08G 14/08 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **28.09.2016**

---

(54) **Sposób otrzymywania modyfikowanej żywicy rezolowej**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**09.04.2018 BUP 08/18**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**19.10.2020 WUP 16/20**

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**BRONISŁAW KAŁĘDKOWSKI, Kędzierzyn-  
Koźle, PL  
GRZEGORZ ROKOSZ, Dębica, PL  
SŁAWOMIR GUCWA, Straszęcín, PL  
MARIUSZ SZEMIEŃ, Kędzierzyn- Koźle, PL  
GRAŻYNA BIENIEK, Stary Ujazd, PL  
JANINA FILA, Kędzierzyn-Koźle, PL  
BOGUSŁAWA KACAŁA, Pustynia, PL  
TERESA MASŁOWSKA, Pustków, PL  
BOLESŁAW ŁOZIŃSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL  
MAGDALENA CYGAN, Sosnowiec, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Renata Fiszer**

---

**PL 235740 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania modyfikowanej żywicy rezolowej do wytwarzania pian fenolowych stosowanych w górnictwie węgla kamiennego. Piany fenolowe służą przede wszystkim zapobieganiu pożarom i wydzielaniu się metanu. Stosuje się je między innymi do wypełniania przestrzeni poeksploatacyjnych, uszczelniania chodników, spękanych górotworów i stawianiu tam wentylacyjnych.

W praktyce pianę otrzymuje się przez zmieszanie kompozycji zawierającej żywicę fenolowo-formaldehydową i składniki pianotwórcze z wodnym roztworem kwasów organicznych i nieorganicznych, w stosunku objętościowym 4:1. Oba komponenty po wyjściu z mieszalnika statycznego mają postać piany, która utwardza się w czasie kilkunastu minut.

W opisie patentowym FR 299392 opisano sposób wytwarzania dwuskładnikowej mieszaniny złożonej ze składnika żywicznego oraz katalizatora kwasowego. Składnik żywiczny zawiera: 60÷80% żywicy rezolowej, 0÷10% wody, 5÷15% wodorowęglanu sodowego, 0,5÷3,0% środka tiksotropowego i 0÷10% substancji mineralnych. Katalizator kwasowy zawiera: 40÷60% kwasu fenolosulfonowego, 10÷20% kwasu toluenosulfonowego, 0÷10% kwasu benzenosulfonowego, 0÷10% kwasu ksylenosulfonowego, 10÷25% kwasu siarkowego i 10÷20% wody.

W polskim opisie patentowym przedstawiono następujący skład kompozycji służącej do wytwarzania pian fenolowych stosowanych w górnictwie węgla kamiennego:

- rezolowa żywica fenolowo-formaldehydowa – 50÷85%,
- wodorowęglan sodu i/lub węglan wapnia – 3÷30%,
- wrodek tiksotropowy – 0,1÷3,0%,
- środek powierzchniowo czynny – 0,1÷5,0%,
- alkohol wielowodorotlenowy – 1,0÷25,0%,

Alkohole alifatyczne zawierają 2÷4 grupy hydroksylowe, takie jak glikol etylenowy i/lub glikol dietylenowy i/lub gliceryna i/lub pentaerytryt i/lub glikole polietylenowe o średnich masach cząsteczkowych w granicach 200÷600, w roli alkoholu wielowodorotfenowego. Natomiast węglan wapnia ma postać aragonitu i/lub kalcytu.

Zastosowana w przykładach żywica rezolowa ma następujące właściwości:

- zawartość wolnego fenolu – 7,9%,
- zawartość wolnego formaldehydu – 0,15%,
- zawartość części nielotnych – 70,5 %,
- lepkość – 164 mPa.s.

Mankamentem zastrzeżonych kompozycji żywicznych jest skłonność do stosunkowo szybkiego rozdziału faz w trakcie ich przechowywania. Nawet krótki okres magazynowania zwykle powoduje częściową nieodwracalność tego niekorzystnego zjawiska. W związku z tym zostaje zakłócony stosunek wagowy poszczególnych składników piany. Otrzymywana piana jest niejednorodna pod względem struktury, gęstości i wytrzymałości mechanicznej.

Celem wynalazku było opracowanie modyfikowanej żywicy rezolowej wchodzącej w skład kompozycji do wytwarzania pian górniczych, pozbawionej wyżej wymienionych mankamentów.

Żywica powinna odpowiadać następującym wymaganiom:

- zawartość wolnego formaldehydu – < 0,1% wagowych
- lepkość (20°C) – 80÷500 mPa.s.,
- zawartość części nielotnych (135°C, 1 h, 3 g) – 62÷70% wagowych,
- pH – 6,5÷7,5

Nieoczekiwanie okazało się, że jeśli proces kondensacji fenolu z formaldehydem wobec wodorotlenku sodowego i/lub potasowego prowadzi się dwuetapowo, następnie otrzymany produkt poddaje się reakcji z pochodnymi mocznika o wzorze  $\text{CO}(\text{NHR})_2$ , gdzie  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , po czym produkt zobojętnia się kwasami sulfonowymi i zatęża do uzyskania lepkości w granicach 80÷500 mPa·s oznaczonej w temperaturze 20°C oraz modyfikuje się związkami zawierającymi grupy hydroksylowe, to otrzymuje się żywice do wytwarzania pian fenolowych o wysokiej odporności termicznej, spełniające rygorystyczne wymagania w zakresie krotności spienienia i emisji wolnego formaldehydu.

Istota sposobu według wynalazku polega tym, że kondensację fenolu z formaldehydem katalizowaną wodorotlenkiem sodowym i/lub potasowym w stosunku molowym 1 : 1,3÷1,7 : 0,01÷0,10 prowadzi się w temperaturze 60÷70°C w czasie 60÷120 minut, następnie w temperaturze 70÷95°C do uzyskania mieszalności żywicy z wodą, mierzonej w temperaturze 20°C, w granicach 1,5÷2,5 ml/g, po czym otrzymany produkt poddaje się reakcji z mocznikiem i/lub z pochodnymi mocznika o wzorze  $\text{CO}(\text{NHR})_2$ , gdzie  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , w ilości 5÷15% wagowych w stosunku do użytego fenolu, następnie zobojętnia się kwasami sulfonowymi do pH w granicach 6,5÷7,5 i zatęża do uzyskania lepkości w granicach 80÷500 mPa·s oznaczonej w temperaturze 20°C oraz modyfikuje się związkami zawierającymi grupy hydroksylowe.

Korzystnie jest, jeżeli jako związki zawierające grupy hydroksylowe stosuje się glikol monoetylenowy i/lub glikol dietylenowy i/lub glicerynę i/lub sacharozę.

#### Przykład 1

Do reaktora o pojemności 2 dm<sup>3</sup> wprowadza się 235,3 g fenolu i 233,8 g fomaliny o stężeniu 45% wagowych oraz 8,0 g ługu sodowego o stężeniu 50% wagowych. Kondensację prowadzi się w temperaturze 65±1°C przez 90 minut, a następnie w temperaturze 79±1°C do uzyskania mieszalności z wodą wynoszącej 1,8 ml/g, oznaczanej w temperaturze 20°C. Następnie obniża się temperaturę do 45°C, dodaje się 20,0 g monoetylomocznika i kontynuuje się reakcję przez 55 minut, po czym mieszaninę reakcyjną zobojętnia się roztworem kwasu p-toluenosulfonowego o stężeniu 50%, do uzyskania pH 7,0. Całość zatęża się metodą destylacyjną do uzyskania lepkości 95 mPa·s oznaczonej w temperaturze 20°C i modyfikuje się dodając 57,0 g sacharozę.

Otrzymana żywica posiada następujące właściwości:

• zawartość wolnego formaldehydu	–	0,04%
• lepkość (20°C)	–	120 mPa·s.,
• zawartość części nielotnych (135°C, 1 h, 3 g)	–	65,1%,
• pH	–	7,0

#### Przykład 2

Do reaktora o pojemności 2 dm<sup>3</sup> wprowadza się 235,3 g fenolu i 258,6 g fomaliny o stężeniu 45% wagowych oraz 8,0 g ługu sodowego o stężeniu 50% wagowych i 11,2 g ługu potasowego o stężeniu 50% wagowych. Kondensację prowadzi się w temperaturze 68±1°C przez 110 minut, a następnie w temperaturze 85±1°C do uzyskania mieszalności z wodą wynoszącej 1,9 ml/g, oznaczanej w temperaturze 20°C. Następnie obniża się temperaturę do 40°C, dodaje się 30,0 g dietylomocznika oraz 5 g mocznika i kontynuuje się reakcję przez 60 minut, po czym mieszaninę reakcyjną zobojętnia się roztworem kwasu benzenosulfonowego stężeniu 50%, do uzyskania pH 6,8. Całość zatęża się metodą destylacyjną do uzyskania lepkości 339 mPa·s oznaczonej w temperaturze 20°C i modyfikuje się dodając 40 g równowagowej mieszaniny mono- i dietyloglikolu.

Otrzymana żywica posiada następujące właściwości:

• zawartość wolnego formaldehydu	–	0,08%
• lepkość (20°C)	–	425 mPa·s.,
• zawartość części nielotnych (135°C, 1 h, 3 g)	–	68,1%,
• pH	–	6,9,0

#### Przykład 3

Do reaktora o pojemności 1 m<sup>3</sup> wprowadza się 376,5 kg fenolu i 400 kg fomaliny o stężeniu 45% wagowych oraz 40,3 kg ługu sodowego o stężeniu 50% wagowych. Kondensację prowadzi się w tem-

peraturze  $65\pm 1^{\circ}\text{C}$  przez 90 minut, a następnie w temperaturze  $85\pm 1^{\circ}\text{C}$  do uzyskania mieszalności z wodą wynoszącej 1,95 ml/g, oznaczanej w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$ . Następnie obniża się temperaturę do  $45^{\circ}\text{C}$ , dodaje się 35,0 kg monoetylomocznika oraz 10 kg mocznika i kontynuuje się reakcję przez 50 minut, po czym mieszaninę reakcyjną zobojętnia się roztworem kwasu p-toluenosulfonowego o stężeniu 50%, do uzyskania pH 7,0. Całość zatęża się metodą destylacyjną do uzyskania lepkości 435 mPa·s oznaczonej w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$ , po czym modyfikuje się dodając 57,0 kg gliceryny.

Otrzymana żywica posiada następujące właściwości:

- |   |   |             |
|---|---|-------------|
| • zawartość wolnego formaldehydu                                  | – | 0,05%       |
| • lepkość ( $20^{\circ}\text{C}$ )                                | – | 425 mPa·s., |
| • zawartość części nielotnych ( $135^{\circ}\text{C}$ , 1 h, 3 g) | – | 68,6%,      |
| • pH  | – | 7,1         |

#### Przykład 4 (aplikacyjny)

Kompozycja do pianek fenolowych zawiera:

- 93 części wagowych żywicy wytworzonej w przykładzie 3,
- 0,5 części wagowych kopolimeru krzemoorganicznego – surfaktantu Niox Silicone SR-321 firmy Momentive,
- 0,5 części wagowych oksyetylenowanego oleju rycynowego w roli środka powierzchniowo-czynnego,
- 0,9 części wagowych krzemionki koloidalnej,
- 5 części wagowych poroforu składającego się z mieszaniny zawierającej:
  - 80% wagowych  $\text{CaCO}_3$  (aragonitu),
  - 10% wagowych  $\text{CaCO}_3$  (kalcytu),
  - 5,0% wagowych dolomitu zawierającego 90% wagowych węglanu magnezu,
  - 5% wagowych dolomitu wapiennego.

Piana otrzymana z tej kompozycji w pełni spełnia wymagania jakościowe dotyczące stopnia spienienia, wytrzymałości mechanicznej i odporności termicznej.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania modyfikowanej żywicy rezolowej, **znamienny tym**, że kondensację fenolu z formaldehydem katalizowaną wodorotlenkiem sodowymi/lub potasowym w stosunku molowym 1 : 1,3 ÷ 1,7 : 0,01 ÷ 0,10 prowadzi się w temperaturze  $60 \div 70^{\circ}\text{C}$  w czasie  $60 \div 120$  minut, następnie w temperaturze  $70 \div 95^{\circ}\text{C}$  do uzyskania mieszalności żywicy z wodą, mierzonej w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$ , w granicach 1,5 ÷ 2,5 ml/g, po czym otrzymany produkt poddaje się reakcji z mocznikiem i/lub pochodnymi mocznika o wzorze  $\text{CO}(\text{NHR})_2$ , gdzie  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , w ilości 5 ÷ 15% wagowych w stosunku do użytego fenolu, następnie zobojętnia się kwasami sulfonowymi do pH w granicach 6,5 ÷ 7,5 i zatęża do uzyskania lepkości w granicach 80 ÷ 500 mPa·s oznaczonej w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$  oraz modyfikuje związkami zawierającymi grupy hydroksylowe.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki zawierające grupy hydroksylowe stosuje się glikol monoetylenowy i/lub glikol dietylenowy i/lub glicerynę i/lub sacharozę.