



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 62849
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C Patentti- ja rekisterihallitus 10.03.1983
(45) Patenttiedotus

(51) Kv.Ik.³/Int.Cl.³ C 08 G 8/32, C 14 C 3/20

(21) Patenttihakemus — Patentansöknings	772505
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	23.08.77
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	23.08.77
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	02.03.78
(44) Nähtävääkseen ja kuulutuksen pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.11.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	01.09.76
10.09.76 USSR(SU) 2411951, 2405740	

- (71) Vsesojuzny Nauchno-Issledovatel'sky Institut sinteticheskikh smol,
Ulitsa Frunze 77, Vladimir, USSR(SU)
- (72) Vasily Dmitrievich Valgin, Vladimir, Alexandr Maximovich Vasilenko,
Vladimir, Dmitry Vasilievich Valgin, Moskovskaya oblast,
Ljudmila Artemovna Istratova, Vladimir, USSR(SU)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Hartsien valmistuksessa kovetuskatalyyttinä käytettävä hapan aine
ja menetelmä sen valmistamiseksi - Vid framställning av hartser
såsom härdningskatalysator användbart surt ämne och förfarande
för framställning av detsamma

Keksintö koskee synteettisiä oligomeereja ja erityisesti happamia aineita ja menetelmiä niiden valmistamiseksi. Happamia aineita käytetään katalyytteinä kovettamaan fenoli-aldehydi- ja resorcinoleja.

Alalla tunnetaan menetelmiä fenoli-aldehydisolumuovien valmistamiseksi käyttäen katalyytteinä happamia aineita, jotka ovat sulfonoidun fenolin, typpipitoisten amiini- ja amidiluokan orgaanisten yhdisteiden sekä formaldehydin kondensointituotteita vesiliuoksen muodossa.

Hapan aine valmistetaan antamalla rikkihapon, fenolin, typpipitoisen yhdisteen ja aldehydin reagoida kolmessa vaiheessa panosreaktorissa. Ensimmäisessä vaiheessa annetaan fenolin reagoida rikkihapon kanssa 2-24 tuntia 100-110°C:ssa, toisessa vaiheessa annetaan sulfonoidun fenolin reagoida typpipitoisen yhdisteen kanssa 0,5 - 1 tuntia 40-70°C:ssa ja kolmannessa vaiheessa annetaan muodostuneen tuotteen reagoida aldehydin kanssa 1-2 tuntia 40-70°C:ssa.

Tämän menetelmän haittoja ovat jaksottaisuus, tuotantojakson pitkäaikaisuus ja huomattava työn ja energian kulutus.

Happamen ainekoostumuksen tyypipitoiset yhdisteet vähentävät kovetettujen fenoli-aldehydimuovien korrodoivaa vaikutusta ja niiden toimintaa fenoli-formaldehydimuovien kovettamisessa vapautuneen formaldehydin akseptoreina.

Tämän tyyppisten happamien aineiden haittana on, että niiden avulla kovetetut fenoli-aldehydimuovit ovat heikkoja ja hauraita.

Alalla tunnetaan menetelmä happamen aineen valmistamiseksi kaksivaiheisesti panosreaktorissa. Ensimmäisessä vaiheessa annetaan fenolin reagoida rikkihapon kanssa 0,5 - 1 tuntia 120-150°C:ssa ja toisessa vaiheessa annetaan ensimmäisessä vaiheessa muodostuneen tuotteen reagoida formaldehydin kanssa 1-2 tuntia 30-50°C:ssa.

Tämän menetelmän haittoja ovat jaksottaisuus ja huomattava energian kulutus, koska on voimakkaasti sekoitettava suuria tilavuuksia.

Tässä menetelmässä valmistettu hapan aine on fenoli-formaldehydi-resorsinolien kovettamisessa vapautuneen formaldehydin heikko akseptori ja lisää niiden korrodoivaa vaikutusta.

On myös tunnettua valmistaa hapan aine kondensoimalla fenolia ja aldehydiä useita tunteja 95-100°C:ssa ja sulfonoimalla sitten muodostunut novolakka rikkihapolla 2-6 tuntia 100-120°C:ssa.

Tämän menetelmän haittoja ovat jaksottaisuus, tuotantojakson pitkäaikaisuus ja suuri työn ja energian kulutus.

Näiden happamien aineiden haittoihin kuuluvat sulfonoidun novolakan suuri viskositeetti, siinä oleva, joskus suuri vapaan rikkihapon määrä ja sulforyhmällä substituoimattomien fenoliytimien pieni määrä, jotka ytimet saattaisivat toimia formaldehydin tehokkaana akseptorina. Viskositeetin alentamiseksi tällaista hapanta ainetta on laimennettava vedellä, jolloin sen korrodoiva vaikutus kasvaa.

Seuraavat haitat ovat luonteenomaisia kaikille tunnetuille happamille aineille, joita käytetään fenoli-formaldehydi-resorsinolien kovettamiseksi:

1. Rajoittunut mahdollisuus parantaa kovetettujen fenoli-formaldehydimuovien ominaisuuksia.
2. Suuri viskositeetti.
3. Lisääntynyt korroosiovaikutus.

4. Vähentynyt katalyyttiteho.

Alalla tunnetaan yhdistetystä aryylisulfonihappo- ja fenoli-aldehydinovolakasta muodostuva hapan aine, joka saadaan antamalla aryylisulfonihapon ja fenolinoksi-(R)-metyylijohtannaisen reagoida. Tämän menetelmän luonteenomaisia haittoja ovat: tuotantojakson pitkäaikaisuus, menetelmän edellyttämät hankalat reaktorit, jotka on valmistettava hapon kestävästä aineksista sekä huomattava energian ja työn kulutus.

Keksinnön kohteena on hartsien valmistuksessa kovetuskatalyyttinä käytettävä hapan aine, joka perustuu fenolin oksimetyylijohtannaiseen, aldehydiin ja aryylisulfonihappoon.

Keksinnön mukaiselle happamelle aineelle on tunnusomaista, että se on nestemäinen, veteen liukenematon tuote, joka saadaan antamalla samanaikaisesti reagoida:

- a) yksi mooli fenolin oksi-(R)-metyylijohtannaista, joka sisältää 0,4 - 2,0 moolia HO-CH(R)-ryhmiä moolia kohti fenolia, jolloin R on H- tai CH₃-, tai
- b) yksi mooli fenolia ja 0,3 - 2,0 moolia aldehydiä, ja
- c) 0,03 - 100,0 moolia aryylisulfonihappoa, jonka happoluku on 10 - 300 mg KOH/g ja maksimivesipitoisuus 35 paino-%.

Keksinnön mukaisen happamen aineen edut verrattuna alan aikaisempiin happamiin aineisiin ovat seuraavat: pieni viskositeetti (maksimi 100 P), fenoli-aldehydi-resorcinolien kovettumisessa vapautuneen aldehydin hyvä akseptoriteho ja pienempi korroosioteho.

Käytettäessä keksinnön mukaista hapanta ainetta fenoli-aldehydimuovien kovetuskatalyyttinä voitiin havaita kovettettujen muovien fysikaalisten ja mekaanisten ominaisuuksien parantuminen. Suurin puristuslujuuden paraneminen oli 10-30 %. Lisäksi kovettettujen tuotteiden vesi- ja kosteusabsorptio oli vähentynyt selvästi (200-1000 % pienempi).

Yllä mainittujen komponenttien reaktio suoritetaan jatkuvatoimisessa virtausreaktorissa 0,1 - 10 minuutin aikana 50-150°C:ssa.

Hapanta ainetta voidaan modifioida erilaisilla aineilla kuten alkoholilla, typpipitoisella yhdisteellä, metallisulfonaatilla, ortofosforihapolla ja muilla sopivilla aineilla happamelle aineella annettavista hyödyllisistä ominaisuuksista riippuen. Siten keksinnön mukaiselle happamelle aineella löytyy useita toteuttamismuotoja.

Keksinnön mukainen hapan aine saadaan reaktiotuotteena fenolin oksi-(R)-metyyli johdannaisesta, jossa on 0,7 - 2,0 mainittuja HO-CH(R)-ryhmiä moolia kohti fenolia, ja aryylisulfonihaposta, jossa on enintään 50 paino-% alifaattis-monomeeristä, kaksiarvoista, oligomeeristä tai moniarvoista alkoholia.

Keksinnön mukaisesti hapan aine on reaktiotuote, joka saadaan fenolista ja aldehydistä moolisuhteessa 1:0,7-2,0, sekä aryylisulfonihaposta, jossa on enintään 50 paino-% alifaattis-monomeeristä, kaksiarvoista, oligomeeristä tai moniarvoista alkoholia.

Alifaattis-monomeerisinä, kaksiarvoisina alkoholeina voivat olla etyleeni- ja propyleeniglykolit ja butaanidiolit.

Esimerkkejä kaksiarvoisista, oligomeerisista alkoholeista ovat polymerointituotteet, jotka muodostuvat alkyleenioksidoista ja di-etyleni-, trietyleni- sekä polyetyleniglykoleista, molekyylipaino 500 saakka.

Moniarvoisena alkoholina voidaan käyttää glyserolia.

Yllä mainittujen alkoholien lisäys happameen aineeseen vähentää sen viskositeettia ja parantaa reaktiokykyä kovetuksessa. Alkoholit voidaan lisätä joko reaktioseokseen happamen aineen valmistuksen aikana tai valmiiseen happameen aineeseen. Lisättäessä alkoholeja happamen aineen valmistuksen aikana, so. reaktioseokseen paranee happamen aineen stabiliteetti.

Keksinnön mukaisesti hapan aine voi sisältää typpipitoisia yhdisteitä, jollaisina käytetään ureaa, melamiinia ja aniliinia. Lisäämällä happameen aineeseen enintään 0,8 moolia typpipitoisia yhdisteitä aineen korroosiovaikutus vähenee edelleen ja fenoli-aldehydimuovien kovettamisessa vapautuneen aldehydin akseptoriminaisuudet paranevat.

Happamalla aineella, jossa osa aryylisulfonihaposta on neutraloitu metallisulfonaatin muodostuessa, on pienempi korroosiovaikutus. Neutralointiaineita ovat oksidit, hydroksidit, karbonaatit ja boraa-tit, so. metallien kuten bariumin, kalsiumin, kuparin, hopean ja natriumin emäkset ja suolat. Tavallinen käyttömäärä on enintään 0,1 moolia kohti aryylisulfonihappoa. Metallisulfonaatteja sisältävällä happamalla aineella kovetetuilla fenoli-aldehydimuoveilla on pienempi vesi- ja kosteusabsorptio.

Keksinnön mukaisesti hapan aine sisältää enintään 17 paino-% ortofosfori- tai boorihappoa, joka tavallisesti lisätään valmiiseen

happameen aineeseen. Mutta monissa sovellutuksissa modifiointiaine lisätään happamen aineen valmistuksen aikana. Tällaisella happamalla aineella kovetetut fenoli-aldehydimuovit kestävät paremmin tulta.

Happamen aineen yllä mainittujen lisäaineiden on oltava veteen liukenemattomia, nestemäisiä, happoluku 10-300 mg KOH/g, edullisesti 20-150 mg KOH/g ja maksimivesipitoisuus 35 paino-%.

Keksinnön mukaisesti hapan aine valmistetaan jatkuvatoimisella menetelmällä, jolloin samanaikaisesti annetaan reagoida:

a) yksi mooli fenolin oksi-(R)-metyylijohtannaista, jossa on 0,4-2,0 moolia HO-CH(R)-ryhmiä moolia kohti fenolia, jolloin R on H- tai CH₃-, tai

b) yksi mooli fenolia ja 0,3-2,0 moolia aldehydiä ja

c) 0,03-100,0 moolia aryylisulfonihappoa, virtausreaktorissa 0,1-10 minuutin aikana 50-150°C:ssa.

Reaktorin yhteydessä käytetyllä sanonnalla "virtaus" tarkoitetaan, että reaktori toimii 'ideaalikorvautumis' periaatteella, so. siihen jatkuvasti annostellut lähtökomponentit korvaavat täysin reaktiotuotteen.

Reaktioseoksen viipymisaika reaktorissa ei saa olla lyhyempi kuin eksotermisen reaktion päättämiseen tarvittava aika. Mikäli tästä poiketaan seurauksena on epätasainen tuote. Valitsemalla lämpötila ja reaktiokoko reaktioseoksen viipymisajaksi reaktorissa eksotermisen reaktion on päättyttävä 0,1-10 minuutissa, edullisesti 0,3-1,0 minuutissa.

Virtausreaktorissa fenolin oksi-(R)-metyylijohtannaisen tai fenolin ja aldehydin ja aryylisulfonihapon reaktiossa syntyneessä happamassa aineessa on vapaata aryylisulfonihappoa, fenoli-aldehydinovolakkaa ja hieman fenoli-aldehydioligomeerirakenteeseen sitoutunutta aryylisulfonihappoa. Tämä koostumus määrää happamen aineen liukenemattomuuden veteen, so. sen veteen liukenemattoman novolakan kerrostumisen laimennettaessa vedellä. Tämä myös selittää sen kasvaneen reaktiokyvyn. Keksinnön mukaisen menetelmän avulla valmistetulla happamalla tuotteella on säännöllisempi rakenne, so. kapeampi molekyylipainojakautuma ja se ei sisällä epäpuhtautena suurimolekyyllisiä, haauratuneita rakenteita, jotka lisäävät viskositeettia. Kaikki lähtökomponentit ovat helposti saatavissa.

Yllä mainitut fenolin oksi-(R)-metyylijohtannaiset ovat mono-meereja tai muoveja, jotka yleensä saadaan kondensoimalla fenolia tai

fenolien tai aldehydien seosta tai aldehydien seosta katalyytin läsnäollessa ja niille on tunnusomaista, että niissä on fenoliytimiin liittyneitä oksi-(R)-metyyliiryhmiä, jolloin R on H- tai CH_3 -, ja niiden maksimiviskositeetti on 100 P 20°C:ssa. Kaikissa sovellutusmuodoissa happamen aineen valmistamiseksi käytetään edullisesti fenolin oksimetyyli johdannaisia, jotka saadaan kondensoimalla tavallista fenolia ja formaldehydiä emäskatalyytin läsnäollessa. Fenolin oksimetyyli johdannaisia voidaan myös saada kondensoimalla katalyyttisesti fenolia ja muita aldehydejä kuten bentsaldehydiä tai butyyli aldehydejä, mutta tällöin pidempi synteesiaika rajoittaa niiden käyttöä.

Hapanta ainetta valmistettaessa käytetään edullisesti fenolin oksi-(R)-metyyli johdannaisia, joissa on 0,4-2,0 moolia HO-CH(R)- ryhmiä moolia kohti fenolia, jolloin R on H- tai CH_3 -.

Käytettäessä alkoholilisäystä käytetään edullisesti fenolin oksi-(R)-metyyli johdannaisia, joissa aldehydin ja fenolin moolisuhde on suurempi kuin 0,7. Alkoholin lisääminen parantaa happamen aineen pysyvyyttä.

Keksinnön mukaisesti valmistetun happamen aineen fenolina voi olla varsinainen fenoli ja sen johdannaiset kuten kresoli, resorsinoli, naftoli sekä niiden seokset.

Keksinnön mukaisesti valmistetun happamen aineen aldehydinä voi olla esim. formaldehydi (formaliini, paraformaldehydi), aetaldehydi tai bentsaldehydi, mutta helpoimman saatavuutensa vuoksi suositeltavia ovat formaldehydi tai aetaldehydi.

Keksinnön mukaisesti valmistetun happamen aineen aryyli sulfonihappona voi olla aromaattinen sulfonihappo kuten bentseeni-, tolueni-, fenoli-, naftaleeni- tai naftolisulfonihappo tai niiden seokset.

Kuten yllä mainittiin keksinnön mukaiseen happameen aineeseen voidaan lisätä modifiointiaineita edullisten ominaisuuksien lisäämiseksi.

Korrodoivan vaikutuksen vähentämiseksi ja fenoli-aldehydimuovien kovettamisessa vapautuneen formaldehydin akseptoritehon parantamiseksi keksinnön mukaiseen happameen aineeseen lisätään enintään 0,8 moolia ureaa, melamiinia tai aniliinia. Typpipitoinen yhdiste voidaan lisätä joko reaktioseokseen happamen aineen valmistuksen aikana tai valmiiseen happameen aineeseen.

Keksinnön mukaisen happamen aineen viskositeetin vähentämiseksi ja reaktiokyvyn ja pysyvyyden parantamiseksi menetelmää toteutet-

taessa käytetään enintään 50 paino-% alifaattis-monomeeristä, kaksiarvoista oligomeerista tai moniarvoista alkoholia.

Keksinnön mukaista hapanta ainetta valmistettaessa lähtökomponenttien reaktioseokseen voidaan lisätä heikkojen happojen metalliemäksiä tai -suoloja, esim. aryylisulfonihapon metallisulfonaatteja enintään 0,1 moolia moolia kohti aryylisulfonihappoa. Tämä vähentää happamen aineen korrodoivaa vaikutusta.

Polymeerikoostumusten tulenkestävyyden parantamiseksi kovettamisen jälkeen keksinnön mukaiseen happameen aineeseen lisätään enintään 17 paino-% ortofosfori- tai boorihappoa. Tällöin aryylisulfonihapon liuottimena käytetään edullisesti ortofosforihapon vesiliuosta.

Keksinnön mukaisen happamen aineen korrodoivan vaikutuksen vähentämiseksi ja reaktiokyvyn parantamiseksi osa vedestä poistetaan tuotteesta vakuumikuivaamalla, jolloin happamen aineen viskositeetti ei ylitä 100 P 20°C:ssa.

Keksinnön mukaista hapanta ainetta valmistettaessa voidaan käyttää fenolin oksi-(R)-johdannaisia, joista vesi on osaksi poistettu, esim. vakuumikuivaamalla, jolloin viskositeetti ei ylitä 100 P 20°C:ssa.

Keksinnön mukaisen happamen aineen valmistuksessa noudatetaan mitä kehittyneintä tekniikka, mikä merkitsee alan aikaisempaan menetelmään verrattuna suurta tuotantotehoa ja pienempää työn ja energian kulutusta.

Keksinnön mukaisesti valmistetun happamen tuotteen etuja ovat alan aikaisempiin happamiin aineisiin verrattuna pieni viskositeetti (enintään 100 P), fenoli-aldehydi-resorsinolien kovettamisessa vapautuneen aldehydin hyvä akseptoriteho ja pienempi korrodoiva vaikutus.

Käytettäessä keksinnön mukaista hapanta ainetta resorsinolien kovetuskatalyyttina voitiin havaita kovettettujen muovien fysikaalisten ja mekaanisten ominaisuuksien parantuneen. Puristuslujuuden maksimiparannus oli 10-30 %. Lisäksi kovettettujen tuotteiden veden absorptiokyky oli huomattavasti pienempi (200-1000 % pienempi).

Keksinnön mukaista hapanta ainetta voidaan nahkateollisuudessa käyttää synteettisenä parkitusaineena.

Seuraavat taulukkoesimerkit selventävät keksintöä. Taulukossa 1 on esimerkkejä fenolin oksi-(R)-metyylijohdannaisten valmistamiseksi. Taulukossa 2 ja 3 on esimerkkejä happamien aineiden valmistamiseksi.

Kaikissa esimerkeissä aryylisulfonihappoa käytettiin kyllästettynä vesi- tai alifaattisen alkoholin liuoksena. Fenolin oksi-(R)-metyylijohdannaisia, fenolia ja aldehydiä syötettiin nestemuodossa virtausreaktoriin.

Koostumuksen mukaisia lähtökomponentteja syötettiin annostelupumpulla reaktoriin, jossa reaktioseoksen viipymisaika pidettiin 0,1-10 minuuttia ja lämpötilana 50-150°C.

Taulukoissa 1, 2 ja 3 käytettiin seuraavia nimiä ja lyhenteitä:

formaliini = formaldehydin 37 % vesiliuos

trikresoli = isomeeristen kresolien seos

BSA = bentseenisulfonihappo

PSA = isomeeristen fenolisulfonihappojen seos

NLSA = 2-naftoli-7-sulfonihappo

NNSA = isomeeristen naftaleenisulfonihappojen seos

TSA = tolueenisulfonihappo

PG = propyleeniglykoli

EG = etyleeniglykoli

DEG = dietyleeniglykoli

PEG-400 = polyetyleeniglykoli (molekyylipaino 400)

GL = glyseriini

BD = 1,4-butaanidioli

DTEG = dimetyylitetraetyleeniglykoli

Taulukko 1

Fenolin oksi-(R)-metyylijohtannaisten valmistus, joissa R = H-, CH₃-

Esim. Fenoli, Fenolikompo- Formaliini Aldehydi- Emäskata- Lämpö- Konden- Vesi- Viskosi-
n:o moolia nentit, moolia (37 %), moolia lyytti, tila sointi- pitoi- teetti
moolia moolia moolia moolia oC aika, suus, 20°C
moolia moolia moolia moolia

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1,0	-	0,4	-	0,035 NaOH	80	0,25	15,91	16
2	1,0	-	0,6	-	0,018 Ba(OH) ₂	80	1	21,59	19
3	1,0	-	0,8	-	0,018 Ba(OH) ₂	80	1	25,54	24
4	1,0	-	0,8	-	0,035 NaOH	80	1	26,46	20
5	1,0	-	1,0	-	0,018 Ba(OH) ₂	80	1	28,80	27
6	1,0	-	2,0	-	0,035 Ba(OH) ₂	85	1	14,20	2400
7	-	0,5 m-kresolia 0,5 p-kresolia	0,8	-	0,035 NaOH	75	0,5	24,47	105
8	1,0		0,25	0,5 paraformaldehydiä 90 %	0,018 Ba(OH) ₂	80	2	11,38	47
9	1,0		0,5	0,27 asetaldehydiä	0,018 Ba(OH) ₂	95	14	18,58	285
10	0,6	0,4 resorsino- lia	0,6	-	0,018 Ba(OH) ₂	80	1	17,29	57

62849

Taulukko 1 (jatkoa)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		0,375							
		m-kresolia							
11		0,375							
		p-kresolia	0,6	-	0,035 NaOH	75	0,5	20,65	107
		0,25							
		resorsinolia							
12	1,0	-	0,6	-	0,018 Ba(OH) ₂	80	1	0,75	180
13	-	0,625							
		trikresolia							
		0,375		0,625					
		resorsinolia		asetaldehydia (75 %)					
					0,013 Ba(OH) ₂	75	12	7,36	320
14	1,0	-	1,5	-	0,020 Ba(OH) ₂	80	2,5	35,82	55

Taulukko 2

Happamen aineen valmistus fenolin aryyli-sulfonihappo- ja oksi-(R)-metyyli-johdannaisesta

Esim. n:o	Aryyli- sulfo- happo moolia	Fenolin oksi- (R)-metyyli- johdannaiset taulukon l esimerkkeistä	Neutralointi- aine, moolia	Typpipitoinen yhdiste, moolia	Laimennin, paino-%	Vesipi- toisuus, paino-%	Happo- luku mg KOH/ g	Viskosi- teetti 20°C cP
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,06 BSA	3	-	-	48,5 DEG	16,60	10	455
2	100,0 BSA	6	-	-	9,1 DEG	3,07	296	200
3	100,0 PSA	3	-	-	9,1 DEG	10,60	253	2010
4	1,0 PSA	3	-	-	9,1 DEG	19,85	137	1070
5	0,1 BSA	1	-	-	16,7 DEG	15,85	29	120
6	1,0 TSA	3	-	-	23,1 DEG	13,08	126	525
7	1,0 NLSA	5	-	-	50,0 DEG	8,73	68	215
8	1,0 ITNSA	3	-	-	33,3 DEG	13,20	108	620
9	0,9 BSA 0,1 PSA	1	0,01 CuCO ₃	0,02 ureaa	-	11,65	176	560
10	1,0 BSA	3	-	-	-	8,57	176	2600
11	1,0 BSA	9	-	-	16,7 DEG	12,20	145	735

62849

Taulukko 2 (jatkoa)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
12	1,0 BSA	8	-	-	16,7 DEG	9,29	153	3310
13	10,0 PSA	14	-	-	9,9 EG	13,63	229	2790
14	10,0 PSA	14	-	-	16,7 PEG 400	12,60	210	6825
15	10,0 PSA	14	-	-	16,7 DTEG	12,60	210	4150
16	10,0 PSA	14	-	-	16,7 GL	12,60	210	7120
17	10,0 PSA	14	-	-	16,7 BD	12,60	210	2800
18	1,0 BSA	3	-	-	9,1 PG	16,84	150	955
19	1,0 BSA	11	-	-	-	14,85	169	1790
20	1,0 BSA	2	-	-	-	15,19	173	1230
21	1,0 BSA	3	0,01 Ag ₂ O	0,01	-	18,53	164	1745
22	1,0 BSA	3	-	aniliinia	16,7 DEG	10,0	137	9990
23	1,0 BSA	12	-	-	-	5,83	194	5825
24	1,0 PSA	4	0,01 Ag ₂ O	-	33,3 DEG	14,82	103	2300
25	1,0 PSA	4	0,03 CuCO ₃	-	33,3 DEG	14,88	101	1250
26	1,0 BSA	3	0,02 Ca(OH) ₂	0,05	33,3 DEG	12,24	105	1670
27	1,0 NNSA	3	0,02 Ba(OH) ₂	-	33,3 DEG	13,11	90	625

62849

12

Taulukko 2 (jatkoa)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
28	1,0 PSA	4	0,05 CuO	0,25 ureaa	33,3 DEG	14,35	89	680
29	1,0 PSA	4	0,05 CuO	0,25 ureaa	33,3 DEG	14,35	90	685
30	0,1 PSA	3	-	-	9,1 DEG	28,75	28	620
31	1,0 BSA	3	-	0,02 melaminia	16,7 DEG	15,32	138	1400
32	1,0 BSA	10	-	-	16,7 DEG	11,32	129	2180
33	1,0 BSA	7	-	-	33,3 DEG	12,08	108	2530
34	1,0 BSA	5	-	-	33,3 DEG	14,36	105	920
35	1,0 BSA	3	-	-	9,1 DEG	18,30	162	1105
36	1,0 TSA	5	-	-	33,3 DEG	13,39	104	1100
37	0,1 BSA	1	-	-	{ 14,1 DEG 17,0 H ₃ PO ₄	16,73	302	250
38	1,0 NNSA	5	-	-	24 DEG	16,97	101	12600
39	1,0 BSA	6	-	-	50,0 DEG	-	-	geeli
40	1,0 BSA	5	-	-	16,7 DEG	-	-	geeli

Taulukko 3

Happamen aineen valmistus aryylisulfonihaposta, fenolista ja aldehydistä

Esim. n:o	Aryylisulfo- nyylihapo, moolia	Fenolikom- ponentti, moolia	Aldehydi- komponentti, moolia	Neutrali- sointi- aine, moolia	Typpi- pitoi- nen yh- diste, moolia	Laimennin, paino-%	Vesipitoi- suus, paino-%	Happoluku, mg KOH/g	Visko- siteet- ti 20°C cP
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,03 PSA	1,0 fenolia	0,6 formaliinia	0,01 Ag ₂ O	0,01 aniliinia	-	27,84	11	7760
2	5,0 BSA	0,5 0,5 tri- fenolia kresolia	0,9 bentsaldehydia	0,01 CuCO ₃	0,01 melamiinia	-	4,02	269	1550
3	0,05 PSA	1,0 trikresolia	0,3 formaliinia	0,01 Ca(OH) ₂	0,02 ureaa	-	15,47	20	500
4	0,06 BSA	1,0 fenolia	0,8 forma- liinia	-	-	50,0 DEG	16,43	10	700
5	1,0 BSA	1,0 fenolia	0,2 forma- liinia	-	-	30,0 PG	23,54	92	85
6	1,0 PSA	1,0 fenolia	0,3 formaliinia	0,02 Ag ₂ O	-	16,5 PEG -400	11,93	146	2350
7	1,0 PSA	1,0 fenolia	0,3 formaliinia	-	-	33,3 GL	9,15	117	1820
8	1,0 BSA	1,0 fenolia	0,6 formaliinia	0,01 Ba(OH) ₂	0,02 ureaa	14,5 EG	12,65	151	405

62849

Taulukko 3 (jatkoa)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
9	1,0 BSA	1,0 fenolia	0,8 formalinia	-	-	16,7 DEG	15,31	142	1350
10	1,0 BSA	1,0 fenolia	1,0 formalinia	-	0,02 melamiinia	33,3 DEG	13,24	107	400
11	1,0 PSA	1,0 fenolia	0,6 formalinia	0,02 Ca(OH) ₂	-	33,3 DEG	12,62	104	1020
12	1,0 NNSA	1,0 fenolia	0,6 formalinia	-	-	33,3 DEG	11,25	102	750
13	1,0 BSA	0,5 fenolia	0,6 bentsaldehydia	-	0,02 ani- liinia	33,3 DEG	3,15	113	2780
14	100,0 BSA	0,5 resorsinolia 1,0 fenolia	2,0 formalinia	-	-	9,10 DEG	3,44	295	210
15	99,0 BSA 1,0 PSA	0,5 resorsino- 0,5 lia m-kresolia	1,0 bentsaldehydia 1,0 aetaldehydia	-	-	16,7 DEG	2,66	270	330
16	1,0 BSA	1,0 fenolia	0,3 formalinia	0,05 CuO	-	16,5 PG	7,65	159	430
17	1,0 BSA	1,0 fenolia	1,0 formalinia	-	0,25 ureaa	33,3 PG	13,76	103	460
18	1,0 PSA	1,0 fenolia	0,6 formalinia	0,02 Ca(OH) ₂	-	20,0 DEG 15,0 H ₃ PO ₄	15,71	303	460
19	1,0 BSA	1,0 fenolia	0,8 formalinia	-	-	-	18,37	170	2610
20	1,0 BSA	1,0 fenolia	0,6 formalinia	-	-	16,7 DEG	3,93	156	6650

Patenttivaatimukset:

1. Hartsien valmistuksessa kovetuskatalyyttinä käytettävä hapan aine, joka perustuu fenolin oksimetyylijohtannaiseen, aldehydiin ja aryylisulfonihappoon, t u n n e t t u siitä, että se on nestemäinen, veteen liukenematon tuote, joka saadaan antamalla samanaikaisesti reagoida:

a) yksi mooli fenolin oksi-(R)-metyylijohtannaista, joka sisältää 0,4-2,0 moolia HO-CH(R)-ryhmiä moolia kohti fenolia, jolloin R on H- tai CH₃-, tai

b) yksi mooli fenolia ja 0,3-2,0 moolia aldehydiä, ja

c) 0,03-100,0 moolia aryylisulfonihappoa, jonka happoluku on 10-300 mg KOH/g ja maksimivesipitoisuus 35 paino-%.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hapan aine, t u n n e t t u siitä, että fenoli on tavallinen fenoli, kresoli, resorsinoli tai naftoli.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hapan aine, t u n n e t t u siitä, että aldehydi on formaldehydi, asetaldehydi tai bentsaldehydi.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hapan aine, t u n n e t t u siitä, että aryylisulfonihappo on bentseeni-, tolueeni-, fenoli-, naftaleeni- tai naftolisulfonihappo.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hapan aine, t u n n e t t u siitä, että se on komponentin a) ja c) reaktiotuote, jolloin a) sisältää 0,7-2,0 moolia HO-CH(R)-ryhmiä moolia kohti fenolia, ja että se sisältää enintään 50 paino-% alifaattis-monomeeristä, kaksiarvoista, oligomeeristä tai moniarvoista alkoholia.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hapan aine, t u n n e t t u siitä, että se on komponentin b) ja c) reaktiotuote, jolloin b) sisältää 0,7-2,0 moolia aldehydiä moolia kohti fenolia, ja että se sisältää enintään 50 paino-% alifaattis-monomeeristä, kaksiarvoista, oligomeeristä tai moniarvoista alkoholia.

7. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen hapan aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää enintään 0,8 moolia ureaa, melamiinia tai aniliinia moolia kohti aryylisulfonihappoa.

8. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen hapan aine, t u n n e t t u siitä, että siihen sisältyy metallien Cu, Ca, Ag, Ba, Na emäksiä, suoloja tai heikkoja happoja sellaisessa määrässä, että ne muodosta-

vat aryylisulfonihapon kanssa vähintään 0,1 moolia metallisulfonattia moolia kohden aryylisulfonihappoa.

9. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen hapan aine, t u n n e t - t u siitä, että se sisältää 5-17 paino-% ortofosforihappoa.

10. Jatkuvatoiminen menetelmä patenttivaatimusten 1-9 mukaisen happamen aineen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että annetaan samanaikaisesti reagoida:

a) yksi mooli fenolin oksi-(R)-metyyli johdannaista, joka sisältää 0,4-2,0 moolia HO-CH(R)-ryhmiä moolia kohti fenolia, jolloin R on H- tai CH₃-, tai

b) yksi mooli fenolia ja 0,3-2,0 moolia aldehydiä, ja

c) 0,03-100,0 moolia aryylisulfonihappoa

virtausreaktorissa 0,1-10 minuutin ajan lämpötilassa 50-150°C.

11. Patenttivaatimusten 10 mukainen menetelmä, t u n n e t - t u siitä, että fenoli on itse fenoli, kresoli, resorsinoli tai naftoli.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t - t u siitä, että aldehydi on formaldehydi, asetaldehydi tai bentsaldehydi.

13. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t - t u siitä, että aryylisulfonihappo on bentseeni-, tolueeni-, fenoli-, naftaleeni- tai naftolisulfonihappo.

14. Patenttivaatimusten 10-13 mukainen menetelmä, t u n n e t - t u siitä, että komponentin a), joka sisältää 0,7-2,0 moolia mainittuja HO-CH(R)-ryhmiä moolia kohti fenolia saatetaan reagoimaan komponentin c) kanssa, kun läsnä on enintään 50 paino-% alifaattis-monomeeristä, kaksiarvoista, oligomeeristä tai moniarvoista alkoholia.

15. Patenttivaatimusten 10-13 mukainen menetelmä, t u n n e t - t u siitä, että komponentti b), jossa on 0,7-2,0 moolia aldehydiä moolia kohti fenolia, saatetaan reagoimaan komponentin c) kanssa, kun läsnä on enintään 50 paino-% alifaattis-monomeeristä, kaksiarvoista, oligomeeristä tai moniarvoista alkoholia.

16. Patenttivaatimusten 10-13 mukainen menetelmä, t u n n e t - t u siitä, että mainittujen komponenttien reaktio suoritetaan, kun läsnä on 0,8 moolia ureaa, melamiinia tai aniliinia moolia kohden sulfonihappoa.

17. Patenttivaatimusten 10-13 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että mainittujen komponenttien reaktio suoritetaan, kun
läsnä on 5-17 paino-% ortofosforihappoa.

18. Patenttivaatimusten 10-13 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että reaktioseokseen lisätään metallien Cu, Ca, Ag, Ba,
Na emäksiä, suolaa tai heikkoja happoja sellaisessa määrässä, että
ne muodostavat vähintään 0,1 moolia metallisulfonaattia moolia koh-
den aryylisulfonihappoa.

Patentkrav:

1. Vid framställning av hartser såsom härdningskatalysator användbart surt ämne på basis av ett oximetylderivat av en fenol, en aldehyd och en arylsulfonsyra, k ä n n e t e c k n a t därav, att det utgörs av en flytande i vatten olöslig produkt, vilken erhålls genom att omsätta samtidigt

a) en mol av ett oxi-(R)-metylderivat av en fenol, vilket innehåller 0,4-2,0 mol HO-CH(R)-grupper per mol fenol, varvid R är H-, CH₃, eller

b) en mol fenol och 0,3-2,0 mol av en aldehyd, och

c) 0,03-100,0 mol av en arylsulfonsyra med ett syrataltal 10-300 mg KOH/g och ett maximivattenhalt av 35 vikt-%.

2. Surt ämne enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att fenolen utgörs av vanlig fenol, kresol, resorcinol, eller naftol.

3. Surt ämne enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att aldehyden utgörs av formaldehyd, acetaldehyd eller bensaldehyd.

4. Surt ämne enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att arylsulfonsyran utgörs av bensen-, toluen-, fenol-, naftalen- eller naftolsulfonsyra.

5. Surt ämne enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det utgörs av en reaktionsprodukt av komponent a) och c), varvid a) innehåller 0,7-2,0 mol av HO-CH(R)-grupper per en mol fenol, och att det innehåller högst 50 vikt-% av en alifatisk-monomer, tvåvärd oligomer eller flervärd alkohol.

6. Surt ämne enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det utgörs av en reaktionsprodukt av komponent b) och c) varvid komponenten b) innehåller 0,7-2,0 mol av en aldehyd per mol fenol, och att det innehåller högst 50 vikt-% av en alifatisk monomer, tvåvärd oligomer eller flervärd alkohol.

7. Surt ämne enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller högst 0,8 mol urea, melamin eller anilin per mol arylsulfonsyra.

8. Surt ämne enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att däri ingår baser, salter eller svaga syror av metallerna Cu, Ca, Ag, Ba, Na i en sådan mängd att de bildar med arylsulfonsyran minst 0,1 mol av ett metallsulfonat per mol arylsulfonsyra.

9. Surt ämne enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller högst 5-17 vikt-% ortofosforsyra.

10. Kontinuerligt förfarande för framställning av ett surt ämne enligt patentkraven 1-9, k ä n n e t e c k n a t därav, att man omsätter samtidigt:

a) en mol av ett oxi-(R)-metylderivat av en fenol, vilket innehåller 0,4-2,0 mol HO-CH(R)-grupper per mol fenol, varvid R är H-, CH₃-, eller

b) en mol av en fenol och 0,3-2,0 mol av en aldehyd, och

c) 0,03-100,0 mol av en aarylsulfonsyra

i en strömningsreaktor under en tid av 0,1-10 min. vid en temperatur av 50-150°C.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att fenolen utgörs av vanlig fenol, kresol, resorcinol eller naftol.

12. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att aldehyden utgörs av formaldehyd, acetaldehyd, eller bensaldehyd.

13. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att aarylsulfonsyran utgörs av bensen-, toluen-, fenol-, naftalen-, naftolsulfonsyra.

14. Förfarande enligt patentkraven 10-13, k ä n n e t e c k n a t därav, att komponent a), vilken innehåller 0,7-2,0 mol av HO-CH(R)-grupper per mol fenol, omsätts med komponent c) i närvaro av högst 50 vikt-% av en alifatisk-monomer, tvåvärd oligomer eller flervärd alkohol.

15. Förfarande enligt patentkraven 10-13, k ä n n e t e c k n a t därav, att komponent b), vilken innehåller 0,7-2,0 mol av en aldehyd per mol fenol, omsätts med komponent c) i närvaro av högst 50 vikt-% av en alifatisk-monomer, tvåvärd oligomer eller flervärd alkohol.

16. Förfarande enligt patentkraven 10-13, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionen av nämnda komponenter utförs i närvaro av 0,8 mol av urea, melamin eller anilin per mol aarylsulfonsyra.

17. Förfarande enligt patentkraven 10-13, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att reaktionen av nämnda komponenter utförs i närvaro
av 5-17 vikt-% ortofosforsyra.

18. Förfarande enligt patentkraven 10-13, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att till reaktionsblandningen sätts baser, salter el-
ler svaga syror av metallerna Cu, Ca, Ag, Ba, Na in en sådan mängd,
att de bildar minst 0,1 mol metallsulfonat per mol arylsulfonsyra.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 413 897 (C 08 G 8/32).