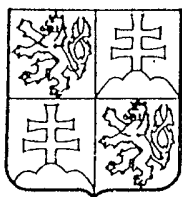


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 417

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.4
C 08 G 8/10

(21) PV 6236-88.X

(22) Přihlášeno 20 09 88

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 22 01 91

(75) Autor vynálezu

STARÝ STANISLAV,
SMRČKA JINDŘICH ing.,
ADAMOVSKEÝ ZDENĚK ing.,
MILICHOVSKÁ SVATAVA ing., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy vodou ředitelného pojiva
na bázi polymethylolfenolových sloučenin

(57) Způsob přípravy spočívá v reakci fenolu s formaldehydem, která probíhá za katalýzy kvartérních fosfoniových hydroxidů typu $R_1R_2R_3R_4P^+OH^-$, kde R_1 je benzyl, R_2 a R_3 jsou fenyl nebo tolylové radikály a R_4 jsou alifatické alkyly s počtem uhlíkových atomů 1 až 4. Fosfoniové hydroxidy se přidávají v množství 5 až 15 % hmot. vztaženo na vsazený fenol do reakce. Takto připravené pojivo je vhodné k předimpregnaci papírů, určených pro výrobu bezhalogenových samozhášivých laminátů.

Vynález se týká způsobu přípravy vodou ředitelného pojiva na bázi polymethylolfenolových sloučenin, vhodného k předimpregnaci papíru pro výrobu bezhalogenových samozhášitelných laminátů.

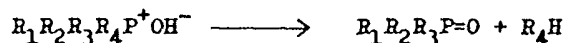
Je známo, že fenolické papírové lamináty pro elektrotechnické a elektronické aplikace se vyrábějí lisováním papírových prepregů impregnovaných jednak nízkomolekulárními vodorozpustnými rezoly, jednak výšomolekulárními rezoly modifikovanými rostlinnými oleji nebo kapalným polybutadienem, které jsou rozpustné v organických rozpouštědlech. Při první impregnaci papíru penetruje nízkomolekulární rezol, obsahující převážně jednodjaderné fenolalkoholy, do kapilárních prostorů celulóзовých vláken, kde tyto prostory zaplní a během vytvrzovací reakce (sušení, lisování) při 150 až 180 °C probíhá do určité míry chemická reakce mezi primárními hydroxylovými skupinami celulózy a fenolalkoholy tzv. etherifikace, která přispívá ke zvýšené odolnosti vodě i chemikáliím finálního výrobku. Druhá impregnace olejovým nebo bezolejovým rezolem povléká celulóзовá vlákna pojivem a při vytvrzování vede k jejich kompaktnímu spojení a tak dává výslednému laminátu dobré mechanické vlastnosti. Kromě toho se u samozhášitelných papírových laminátů přidávají do pojiva látky zpomalující hoření, tzv. retardéry hoření (antipyrény). Jsou to halogenované organické sloučeniny obvykle aromatického charakteru ve spojení s organickými fosfáty, fosfonáty, fosfinoxidy a fosforamidy. Protože halogenované sloučeniny při hoření uvolňují chlorovodík nebo bromovodík, které působí značně korozivně na okolní elektronické součástky, dává se u moderních výrobků přednost tzv. bezhalogenovým typům. Tyto bezhalogenové lamináty neobsahují tedy žádné halogenové retardéry hoření, naproti tomu ale obsah fosforečných organických sloučenin je v nich podstatně vyšší, aby byla zachována žádaná úroveň samozhášivosti výrobku. Pokud se v tomto typu laminátů použije v pojivu běžný aromatický fosfát (trifenylfosfát, trikrezylfosfát, krezylidifenylfosfát, trizylfosfát a podobně), potom při jeho zvýšeném dávkování dochází k přeplastifikování pojivového systému a finální laminát má nízkou tvarovou stálost za tepla a navíc se plastifikátor vypocuje. Tomuto negativnímu jevu čelí výrobci papírových laminátů použitím reaktivních fosfátů, které se při vytvrzování (sušení a lisování laminátů) zabudují do polymerní sítě a tvoří tak její integrální část. Tak v jap. pat. č. 8 5137 646 se reaktivní fosfát připraví parciální přesterifikací trifenylfosfátu vhodným bisfenolem a potom použije jako vhodný retardér hoření do pojiva bezhalogenového laminátu. V jap. pat. 8 6123 653 se ke stejnému účelu používá reaktivní difenylrezorcinfosfát a v jap. pat. č. 8 6151 221 dimerní aminofosfonát. Všechny tyto reaktivní fosforečné sloučeniny jsou nerozpustné ve vodě a proto se dávají jako přísada do rozpouštědlového rezolu.

Ve vodě rozpustné fosfáty typu alifatických fosfonátů s hydroxymethylovanými aminoskupinami jsou uvedeny v jap. pat. č. 8 4103 746. Tyto fosforečné retardéry hoření jsou vhodné jako přísada do vodných předimpregnačních rezolů, nejsou ale tepelně odolné a nemají dostatečnou hydrolytickou odolnost.

Uvedené nedostatky řeší předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy vodou ředitelného pojiva na bázi polymethylolfenolových sloučenin, vhodného k předimpregnaci papírů, určených pro výrobu bezhalogenových samozhášivých laminátů reakcí fenolu s formaldehydem. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že reakce fenolu s formaldehydem probíhá za katalýzy, kvarterních fosfiových hydroxidů typu $R_1R_2R_3R_4P^+OH^-$, kde R_1 je benzyl, R_2 a R_3 jsou fenylly nebo tolylové radikály a R_4 jsou alifatické alkyly s počtem uhlíkových atomů 1 až 4. Tyto fosfoniové hydroxidy se přidávají v množství 5 až 15 % hmot. vztaženo na vsazený fenol do reakce.

Technický účinek tohoto vynálezu spočívá v několika výhodách. Katalyzátor se po reakci nemusí z reakční směsi odstraňovat, jeho přítomnost v roztoku je pro další využití nutná. Také množství katalyzátoru ve směsi není omezeno, při jeho větším dávkování se získají rezoly s minimálním obsahem volného fenolu i formaldehydu. Nakonec ion-

tově formulovaný fosfoniový hydroxid má charakter silného elektrolytu, avšak při výběru vhodných substituentů přechází již při teplotách 120 až 150 °C na neiontový a tepelně stabilní fosfinoxid podle rovnice



Tímto způsobem přechází katalyticky účinná látka, rozpustná ve vodě a použitá při přípravě vodorozpustného předimpregnačního rezolu do papíru jako tepelně stabilní a hydrolyticky odolný, účinný retardér hoření (po sušení papíru). Snadnost odštěpování substituentů ve fosfoniových hydroxidech klesá v řadě benzyl > fenyl > methyl > 2-fenylethyl > ethyl > vyšší alkyly. Odštěpením jednoho (labilnějšího) substituentu se systém stabilizuje a vzniklý fosfinoxid už dalšímu štěpení nepodléhá.

Příklady provedení:

Příklad 1

Do 2,5 l reakční baňky, opatřené míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a dělicí nálevkou, se předloží 564 g roztaveného fenolu, za míchání se přidá 1 315 g 37% vodného formaldehydu a 120 g 35% vodného roztoku benzyl-difenyl-methylfosfoniumhydroxidu. Reakční směs se vyhřeje na 60 °C a při této teplotě se míchá po dobu 6 hodin. Potom se ochladí pod 25 °C. Získá se 1 999 g vodného roztoku polymethylolfenolových sloučenin. Analýza produktu poskytuje tyto výsledky:

obsah sušiny (2 h při 150 °C)	41,2 % hmot.
obsah volného fenolu	1,8 % hmot.
obsah volného formaldehydu	3,2 % hmot.
pH	9,04
reaktivita na bloku při 130 °C	3 min 40 s
mísitelnost s vodou	1 : 8

Při 20 °C je produkt skladovatelný 3 týdny do mísitelnosti s vodou 1 : 5.

Příklad 2

Do 2,5 l reakční baňky, opatřené míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a dělicí nálevkou, se předloží 564 g roztaveného fenolu, za míchání se přidá 1 340 g 37% vodného formaldehydu a 140 g 31% vodného roztoku benzyl-difenyl-ethylfosfoniumhydroxidu. Reakční směs se vyhřeje na 60 °C a při této teplotě se míchá po dobu 5 hodin 30 minut. Potom se ochladí pod 25 °C. Získá se 2 044 g vodného roztoku polymethylolfenolových sloučenin. Analýza produktu poskytla tyto výsledky:

obsah sušiny (2 h/150 °C)	40,95 % hmot.
obsah volného fenolu	1,70 % hmot.
obsah volného formaldehydu	3,25 % hmot.
pH	8,95
reaktivita na bloku při 130 °C	3 min 25 s
mísitelnost s vodou	1 : 8,5

Při 20 °C je produkt skladovatelný 3 týdny do mísitelnosti 1 : 5.

Příklad 3

Do 2,5 l reakční baňky opatřené míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a dělicí nálevkou se předloží 564 g roztaveného fenolu, za míchání se přidá 1 360 g 37% vodného formaldehydu a 170 g 27% vodného roztoku benzyl-ditolyl-methylfosfoniumhydroxidu. Reakční směs se vyhřeje na 60 °C a při této teplotě se míchá po dobu 5 hodin. Potom se ochla-

dí pod 25 °C. Získá se 2 094 g vodného roztoku polymethylolfenolových sloučenin. Analýza produktu dala tyto výsledky:

obsah sušiny (2 h/150 °C)	40,28 % hmot.
obsah volného fenolu	1,86 % hmot.
obsah volného formaldehydu	3,48 % hmot.
pH	8,90
reaktivita na bloku při 130 °C	3 min 30 s
mísitelnost s vodou	1 : 9

Při 20 °C je produkt skladovatelný 4 týdny do mísitelnosti 1 : 5.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy vodou ředitelného pojiva na bázi polymethylolfenolových sloučenin, vhodného k předimpregnační papíru pro bezhalogenové samozhášivé lamináty reakcí fenolu s formaldehydem, vyznačující se tím, že uvedená reakce se katalyzuje fosfoniovými hydroxidy obecného vzorce $R_1R_2R_3R_4P^+OH^-$, kde R_1 je benzyl, R_2 a R_3 jsou fenyl nebo tolylové radikály a R_4 jsou alifatické alkyly s počtem uhlíkových atomů 1 až 4, v množství 5 až 15 % hmot. na vsazený fenol do reakce.