

336/90

1505

KIVCNAT

Fenolos gyanták

BORDEM LIMITED, SOUTHAMPTON, Nagy-Britannia

Bejelentés napja: 1989.12.21.

Elsőbbsége : 1988.12.22. /8829984,7/

Nagy-Britannia

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/GB89/01526

A nemzetközi közzététel száma: W090/06904

A találmány tárgya eljárás fenolos gyanta előállítására.

**A találmány szerint úgy járnak el, hogy /1/ egy észtere-
zett fenoles vegyületet, amely egy, vagy több fenoles hidroxiloso-
portot és/vagy egy, vagy több észterezett fenoles hidroxilosopor-
tot, továbbá a fenoles hidroxilosoperthoz, vagy észterezett feno-
les hidroxilosoperthoz képest orto- és/vagy para-helyzetű egy,
vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaz, /2/ egy feno-
les A-állapotú gyantát bázis és víz és/vagy más poláros oldószer
jelenlétében reagáltatják,**

**A találmány szerinti eljárás alkalmazható fenol-alapu ra-
gasztók, öntődei forma készítmények, felületi bevonatok, habok
és támaszték anyagok előállítására.**

936/90

54.384/SM

A
KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

57172-7

15005

S.B.G. & K.
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI
ÉS SZABADALMI IRODA
1061 BUDAPEST, DALSZÍNHÁZ U. 10.
TELEFON: 153-3733

NS205

CO4 B 26/12

CO8 K 5/10

CO8 L 61/06

B22 C 1/22

alginate fenolos gyanták előállítására

BORDEN LIMITED, SOUTHAMPTON, Nagy-Britannia

**Feltalálók: LEMON Peter Herbert Richard Bryan, HAMPSHIRE,
KING James Godfrey, HAMPSHIRE,
MURRAY Graham, EDINGURGH,
LEONI Henry, HAMPSHIRE, GB
GERBER Arthur Harry, LOUISVILLE, US**

~~Nagy-Britannia~~

A bejelentés napja: 1989. 12.21.

Elsőbbsége : 1988. 12.22. /8829984,7/

Nagy-Britannia

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/GB89/01526

A nemzetközi közzététel száma: W090/06904

A találmány tárgya eljárás fenolgyanták előállítására. Részletesebben a találmány tárgya eljárás fenolgyanta készítmények előállítására, amelyeket észterezett fenolvegyületekből állítunk elő, úgy, hogy ezeket alkálikus reagensekkel reagáltatjuk. A találmány szerinti észterezett fenolvegyületekből alkálikus körülmények között előállított fenolgyanták csökkentett nem reaktív melléktermék tartalommal rendelkeznek.

Szakirodalomban ismert, hogy alkálikus fenolgyanták vulkanizálhatók alkálikus körülmények között szerves észterek, beleértve a laktonokat és szerves karbonátokat segítségével. Ilyen alkálikus A-állapotú fenolgyanta vulkanizálást írtak le egyébek között a DE-C-1,065,605 számú a DE-C-1,171,606 számú, a JP-A-49-16793 számú, a GB-A-2059975 számú, az EP-A-0085512 számú és az EP-A-0086615 számú szabadalmakban. Ezen eljárások szerint nagyban alkálikus A-állapotú fenolgyantákat vizes oldatban vulkanizálhatunk szabályszerűségeleten úgy, hogy ezeket valamely szerves észterrel /beértve a laktonokat és karbonátokat/ reagáltatjuk, úgy, hogy az észtert folyadék, vagy gáz formában alkalmazzuk.

Az előállított gyanták alkalmazhatók különösen kötő és tűzálló anyagként, mint például öntvény mintá homokként és mintamagként és föld alatti képződmények kezelésében. Más gyanta alkalmazási módokat, mint például faanyag kötőanyagkénti alkalmazást is javasoltak.

A nagyban alkálikus fenolgyanták észterekkel végzett kéményítése az észter hidrolízisét jelenti, de ennek az eljárásnak

hátrányos jellemzője, hogy bizonyos hidrolízis folyamatban keletkező anyagok a végső gyantában nem mint szerkezeti komponensek lesznek jelen, hanem mint nem gyantaszertű anyagok maradnak a gyanta mátrixban szabad alkohol, vagy az észter savkomponensének sója formájában. Ez számos termék alkalmazás során nem jelentős hátrány, de más észter-vulkanizált fenolgyanták alkalmazása során ez hátrány lehet, különösen ott, ahol a termék nagy elektromos szigetelése és/vagy vízel ellenállása szükséges.

Hogy ezt a hátrányt kiküszöböljék a GB-A-2,140,017 számú szabadalomban javasolták, hogy észter vulkanizáló szerként az alkális fenolgyanták keményítésére hangyasavas, vagy ecetsavas észtert (mono- vagy polihidroxi-fenol-) alkalmazásnak formaldehid, mint észter vulkanizáló reagenssel, amely alkalmas alkális fenol A-állapotú gyantával keverjük az észter hidrolízist szenved az eredeti fenolban és a gyanta komponensben található alkáli komponens hatására és így az észterből az alkohol komponens felszabadul és a gyanta szerkezeti reakció számára szabadabbá válik. Mivel a fenol a formaldehiddel szemben reaktív és egyben alkalmas arra, hogy bármely formaldehidet megkötse, ami nem épül be a gyantába, vagy utólag felszabadul.

Az észter savkomponensének sója ebben az esetben mint nem gyantaszertű melléktermék marad a vulkanizált anyagban.

Továbbá jellemző az eddig előállított vulkanizált fenolgyantákra, hogy az a vulkanizálás csak akkor hatásos, ha erős alkáliát

alkalmaznak. Legtöbb gyakorlati megvalósítás során csak nátrium-hidroxid, vagy káliumhidroxid alkalmazásával nyernek megfelelő terméket. Az olyan fenolgyanták, amelyekben gyengébb bázist alkalmaznak, vagy nem vulkanizálhatók észter alkalmazásával, vagy csak magas hőmérsékletre való melegítés segítségével gyantásíthatók.

Felfedestük, hogy ezek és más hátrányok kiküszöbölhetők, vagy csökkenthetők, amennyiben olyan fenol vegyületeket alkalmazunk, amelyek észterezett - metilol-fenolgyűrű szubsztituenseket tartalmaznak, bázis és poláros oldószer jelenlétében a fenolgyanta vulkanizált termék előállítására. Ilyen észterezett fenolvegyületek alkalmazása esetén az elszappanosítási reakció lépés során az alkoholok felszabadulása kiküszöbölhető.

A találmány tárgya eljárás vulkanizált fenolgyanta előállítására azal jellemerve, hogy

/1/ egy észterezett fenolvegyületet, amely egy, vagy több fenolos hidroxilcsoportot és/vagy egy, vagy több észterezett fenolos hidroxilcsoportot és továbbá egy, vagy több észterezett metilolcsoportot, amelyek orto- és/vagy para-helyzetben található a fenolos hidroxilcsoporton, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporton képest tartalmaz,

/2/ egy nem észterezett A-állapotú fenolgyanta keveréket és

/3/ egy bázist reagáltatunk egymással víz és/vagy más poláros oldószer jelenlétében.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott észterezett fenolvegyület egy fenol, vagy fenolszármazék, amely egy, vagy több fenolos hidroxilcsoportot és/vagy egy, vagy több észterezett fenolos hidroxilcsoportot és továbbá egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaz, amely a fenolgyűrű szénatomjához orto- és/vagy para-helyzetben kapcsolódik legalább egy fenolos hidroxilcsoportéhoz, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoportéhoz viszonyítva. Így a találmány körébe beleértendő, hogy az alkalmazott észterezett fenolvegyület lehet mono-, di- vagy poli-észterezett metilol-szubstituíált mono-, di- vagy poli-gyűrűs fenol, amelyben legalább egy észterezett metilol-csoport az aromás gyűrű szénatomjához egy fenolos hidroxilcsoportéhoz, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoportéhoz képest orto- vagy para-helyzetben kapcsolódik.

A "mono-gyűrűs fenol" elnevezés alatt olyan nem polimer vegyületet értünk, amely aromás gyűrűt tartalmaz, amelyhez legalább egy hidroxilcsoport köthetik közvetlen kötéssel. Ilyen mono-gyűrűs fenol vegyületek lehetnek például maga a fenol, a fenol homológok, mint például az o-, m- vagy p-krezol, a 3,5-xilen-1-ol, a tert-butil-fenol, az oktil-fenol, a nonil-fenol és az o- vagy p-fenil-fenol és fenol származékok, mint például rezercinol, floroglucinol, pirogallol, 4,4'-dihidroxi-difenil, 4,4'-dihidroxi-difenil-éter és 4,4'-dihidroxi-difenil-tioéter. A "kétgyűrűs fenolvegyület" elnevezés alatt és a "poligyűrűs fenolvegyület" elnevezés alatt olyan vegyületeket értünk, amelyeket két, vagy több egy gyűrűs fenolvegyület és egy, vagy több fenollal szemben reaktív aldehid, vagy keton vegyület kondenzációs reakciójával nyerünk. Ilyen anyagokat például a fenol, a fenol homológok, vagy származékok /mint például o-,

m- vagy p-krezol, 3,5-xilen-1-ol, etil-fenol, o- vagy p-fenil-fenol, rezorcinol, floregluinol, pirogalleol, 4,4'-dihidroxi-difenil-éter és a 4,4'-dihidroxi-difenil-tioéter/ és valamely aldehid /mint például formaldehid, acetaldehid, furfuraldehid, benzaldehid és ezek keverékei/ vagy valamely keton /mint például aceton és ciklohexanon/ gyantaképzési reakciójával nyerünk. Ezen túlmenően a fenol komponens teljes mennyiségként, vagy részeként alkalmazhatjuk, aldehiddel szemben reaktív fenolok keverékét, mint például kevert krezol izomereket, xilenolokat és fenolos keverékeket, amelyeket a szénlepárlás frakciókból, vagy kassu mag háj folyadékából nyerhetünk.

A fent leírt kétgyűrűs, vagy többgyűrűs fenol vegyületek, amelyek orto- és/vagy para-észterezett metilol-csoportokat tartalmaznak, különösen előnyösen alkalmazhatók a jelen találmány szerinti eljárásban, mivel ezek saját maguk képesek vulkanizált gyantát képezni, amennyiben bázissal reagáltatjuk őket víz és/vagy más poláros oldószer jelenlétében. Ennélfogva a találmány tárgya eljárás amelyben a vulkanizált fenolgyanta készítmény prekursoraként egy észterezett fenolvegyületet alkalmazunk assal jellemezve, hogy a fenti vegyület észterezett metilol-csoportot tartalmazó di- vagy poligyűrűs származék, amelyet egy fenolvegyület és egy fenollal szemben reaktív aldehid vagy keton kondenzációs reakciójával nyerünk, és amely származék egy, vagy több fenolos hidroxilcsoportot és/vagy egy, vagy több észterezett fenolos hidroxilcsoportot tartalmaz, továbbá egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaz, amelyek orto- és/vagy para-helyzetben találhatóak a fenolos hidroxilcsoporton, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporton képest, és a fenti észterezett fenolos vegyület

bázissal víz és/vagy más poláros oldószer jelenlétében reagáltatva vulkanizált fenolgyanta termékét képez. Ilyen észterezett fenolos vegyületet alkalmazhatunk vulkanizált fenolgyanta készítési eljárásban azzal jellemezve, hogy az észterezett fenolos vegyületet bázissal reagáltatjuk víz és/vagy más poláros oldószer jelenlétében.

Mint korábban leírtuk a találmány szerinti eljárásban a fenolgyanta vulkanizált termék előállításában alkalmazható fenolos vegyületek egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaznak, amelyek a fenolos hidroxilcsoporthoz, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz képest orto- vagy para-helyzetben találhatóak.

Az "észterezett metilol-csoport" elnevezés alatt a leírásban organo-karboniloxi-metilén-csoportot, vagy származékát értjük. A "metilol-csoport" elnevezés alatt a $-CHR-OH$ általános képletű csoportot értjük, ahol az általános képletben R jelentése hidrogénatom, vagy alifás, vagy aromás szénhidrogén csoport, vagy heterociklusos csoport.

Jellemzően a jelen találmány szerinti eljárás fogantatási módjai során alkalmazható fenolos vegyületeket a megfelelő metilol-tartalmu fenolból, vagy fenolszármazékból állíthatjuk elő az észterező reagenssel reagáltatva. A metilol-csoportot tartalmazó fenolt, vagy fenol származékot úgy állíthatjuk elő, hogy a megfelelő fenolt, vagy fenol származékot formaldehiddel vagy más

aldehiddel /mint például acetaldehiddel, butiraldehiddel és furfuraldehiddel/ reagáltatjuk.

A könnyű rendelkezésre állás és a megfelelő költségek miatt, valamint a reakció ismételtetősége és kellemetlen szag elkerülhetősége miatt előnyösen alkalmazható fenolos vegyület az, amely fenol és formaldehid reakciójával állítható elő. Az ilyen kondenzációs termékek ismert eljárásokkal állíthatók elő fenol és formaldehid sav, vagy bázis katalizátor jelenlétében végzett reakciójával, de ez az eljárás nem képezi a találmány tárgyát. Amennyiben ebben a reakcióban bázist alkalmazunk katalizátorként a kapott fenol-formaldehid kondenzációs termékek /A-állapotú gyan-ta/ olyan mennyiségű szabad metilol-csoportot tartalmaznak, ami az alkalmazott formaldehid:fenol mólarány függvénye és ezek a csoportok a fenolgyűrű szénatomjaihoz kapcsolódnak a fenolos hidroxilcsoporthoz viszonyított orto és/vagy para-helyzetben. Azonban amennyiben savkatalizist alkalmazunk a kapott fenol-formaldehid kondenzációs termékek normál esetben nem tartalmaznak metilol-csoportokat.

Az ilyen termékeket ennek ellenére alkalmazhatjuk alkalmas kiindulási anyagként, amennyiben a savkatalizált kondenzációs termék előállítását után és az észterezési reakció előtt semleges, vagy alkálikus körülmények között formaldehid alkalmazásával metilol-csoport bevezetési reakciót végzünk.

Hasonlóan amennyiben a fenolos vegyület egy fenol és egy fenollal szemben reaktív keton kondenzációs reakciójának terméke az észterezés előtt metilol-csoport bevezetési reakciót kell

A fenti különféle metilol-csepert tartalmu fenol, vagy fenol származék vegyületek előállításai eljárások közül előnyösen alkalmazhatjuk a fenol-formaldehid kondenzációs termék bázis katalizátor jelenlétében történő előállítási eljárást /amellyel A-állapotú gyantát nyerünk/, mivel ennek révén elkerülhető a további metilol-csepert bevezetési reakciólépés. Az ilyen kondenzációs termékben a fenol:formaldehid mólarány 1:1,2 - 1:3,0, előnyösen 1:1,5 - 1:3,0 közötti. A kondenzációs katalizátorként alkalmazott bázis mennyisége általában a fenol tömegére számított 1-2 tömeg%, amely általában elegendő ahhoz, hogy a pH értékét legalább 8 értéken tartsa, de ez a mennyiség jelentősen nagyobb is lehet. Az ilyen A-állapotú képződött gyanta kondenzáció fehért megfelelően leírhatjuk két jellemző paraméter segítségével; ezek a 100°C hőmérsékleten állandó tömegig végzett hevítés során kapott maradék szilárd anyag mennyisége és a kapott gyanta oldat viszkozitása. Az A-állapotú gyanták, amelyeket legelőnyösebben alkalmazhatunk metilol-csepertet tartalmazó fenol-származékként észterezési reakcióban kiindulási anyagként, amelyben az észterezett fenol vegyületeket állítjuk elő, ezek, amelyek szilárd anyag tartalma 30-95 tömeg%, előnyösen 50-85 tömeg% és viszkozitása 25°C hőmérsékleten 0,1-100 poise, előnyösen 1-25 poise. Jellemzően alkalmazható kondenzációs katalizátorok például a nátrium, kálium, lítium, bárium, kalcium, magnézium, oxidok és hidroxidok, valamint az aminos és az ammónia.

Az így előállított metilol-csepert tartalmu fenolt, vagy fenol származékot ezután a kívánt észterezett fenoles vegyületté alakíthatjuk, amely egy, vagy több észterezett metilol-csepertet

tartalmas orto- és/vagy para-helyzetben a feneles hidroxilcsoport-
hoz, vagy énterenzett feneles hidroxilcsoportban viszonyítva, énter-
terenzi reakció segítségével. A metilcsoportot tartalmazó fe-
nelek, vagy fenele származékok énterei lehetnek szerves karbonilát
énterek. Ezeket az éntereket bármely alifás, aliciklikus, vagy
aromás mono-, di- vagy poliacvból képezhetjük, amely a metilcso-
porttal énterképzésre képes. További lehetséges, hogy olyan énter-
renzett metilcsoport tartalmú feneles vegyületet állítsunk elő,
amely más savakból származó éntercsoportot tartalmaz. Amennyiben a
legtöbb célra alkalmas éntereket kis szénatomszámú karbonsavakkal,
például hangyasav és ecetsav segítségével képezzük. Amennyiben a
leírásban az éntercsoport savkompenensét megadjuk, ez csak az a -
dott csoport leírására szolgál és nem jelenti, hogy magát a savat
kell alkalmazni a metilcsoport előállításában. Az énter előállí-
tása bármely ismert eljárással történhet, és bármely alkalmazott
eljárás a szabvány számára ismert módon változtatható úgy, hogy
az adott előállítandó vegyület szerkezetének megfelelően. Például
néhány módszer, amely énterkezés céljára alkalmazható:

/1/ egy metilcsoport vegyület reakciója savanhidriddel, vagy
savanhidriddel, vagy savkloriddal, jellemzően alkalmas katalizátor
jelenlétében;

/2/ átterenzési reakció valamely metilcsoport vegyület és al-
kalmas karbonsavénter között alkalmas katalizátor jelenlétében,
vagy sav-csoport segítségével a például a 2,544,365 számú Amerikai
Egyesült Államok-beli szabadalomban leírt eljárás szerint; és

/3/ egy metilcsoport vegyület reagáltatása ketónnal, diketón-

nel, vagy szármasékaikkal.

Ugyancsak előállíthatók a kívánt feneles vegyületek egy savanhidrid és mono-, di- vagy trialkil-amino-metil--eseperittal szubsztituált fenelek, vagy fenei szármasékek reakciójával.

Igy néhány esetben a fenei vegyület észterezésére előnyösen alkalmazható a karbonsav helyett egy karbonsav anhidrid. Más eljárásban az észtert a megfelelő savkloridból képezhetjük. Mint fent leírtuk a találmány szerinti eljárásban előnyösen alkalmazható feneles vegyület észterezett metilol-eseperteket tartalmazó feneigyanta. Ebben az esetben a metilol-eseperetet tartalmazó feneigyantát kell észterezni. Általában elmondhatjuk, hogy mivel az A-állapotú feneigyanták savra érzékenyek, és így a legtöbb esetben a feneigyantán a metilol-eseperteket és kívánt esetben a feneles hidroxil-eseperteket indirekt úton kell észterezni, hogy a gyanta gélösödését elkerüljük. A gélképzési tendencia kiküszöbölhető, vagy csökkenthető a feneles hidroxil-esepertek védőeseperttel történő ellátása segítségével, amely lehet észter, vagy éter szármasék és amelyet például a DE-C-474,561 számú szabadalom szerinti eljárással végezhetünk. Természetesen az észterképzési reakció elősegítésére alkalmazott bármely katalizátor nem léphet további reakcióba az észterezett metilol-esepertekkel a termékben, amelyet az észterezési reakcióban kapunk az alkalmazott reakciókörülmények között. Ilyen észterképzési katalizátor például a piridin..

Előnyös eljárás szerint a metilol-eseperetet tartalmazó feneivegyületek acétát észter szármasékát úgy állítjuk elő, hogy

a metilol-csoport tartalmu fenelevgyület oldatába kotént vezetünk. Ebben az esetben a kotént előnyösen közvetlenül a felhasználás előtt állítjuk elő jellemzően a 2,541,471 számú, vagy 3,259,469 számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalemban leirt befutandó segitségével. Amennyiben hasonló uton a fenelevgyületet dikoténnel reagáltatjuk, a fenelevgyület acetocetsavvas észterét nyerjük. Más észterek átészterezés segitségével nyerhetők.

Alkalmos észterecsoportok például a ferulát, az acetát, az acetacetát, az akrilát, a propionát, a laktát, a kretonát, a metakrilát, a butirát, az izobutirát, a kaproát, a kaprilát, a benzóát, a teluát, a p-amino-benzóát, a p-hidroxi-benzóát, a szalicilát, a cinnamát, a laurát, a mirisztát, a palmitát, az oleát, a ricinoleát, a stearát, az oxalát, a sukcinát, a fumarát, a maleát, az adipát, a ftalát, az anolát és a szobacát észterek. A találmány szerinti vegyületek közül különösen előnyösek az acetát észterek.

Egy különösen előnyös metilol-észter vegyületcsoport a metilol-hidroxi-benzóát vegyületcsoport, mivel elszappanásítás során, amelyet az észter bázissal történő reakciójával végzünk, a felszabaduló hidroxi-benzóát-csoportban található feneles hidroxileso csoport képes a gyanta rendszerbe kötődni és ugyanakkor a benne található karboxilát-csoport révén képes bármely bázikus fémet a teljesen keresztkapcsolt molekulához kötni. Így a metilol-tartalmu fenelevgyületek hidroxi-benzóát-észtereinek elszappanásítása során bázis jelenlétében nem keletkezik sem alkohol komponens, sem semmilyen só, ezértben a szabadalemban alkálikus fenelevgyanták előállítására korábban leirt eljárásokkal. Másik a hidroxi-benzóát-

A fent felsorolt alkalmas észterecsoportok között van néhány, amelyeket olyan savakból származtathatunk le, amelyek maguk is polimerizációra képesek /például akrilát és metakrilát észterek/. Ennek megfelelően lehetséges egy feneles vegyület alkalmazása vulkanizált feneles gyanta prekursoraként, amely ilyen savak metilol-észterét tartalmazza. A háris jelenlétében végzett hidrolízis során így egy polimerizálható só szabadul fel, amelyet ezután magas molekulatömegű habba polimerizálhatunk. Mivel a fenol-formaldehid A-állapotú gyanták igen instabilak és hajlamosak kondenzációs polimerizációval magasabb molekulatömegű anyagokká alakulni még szabadhőmérsékleten is, az észterezés reakciókörülményei döntő befolyásunk. . Ezzelfogva azok a reakciókörülmények, amelyeket általában alkalmazunk észterek előállítására karbonsavakból és stabil alkoholekból, mint például metanolból és etanolból, nem mindig alkalmazhatók a fenol-formaldehid A-állapotú gyanták aromás gyűrűjében kapcsolódó metilol-csoportok észterezésére. Ezen túlmenően a karbonsav jelenléte önmagában okozhatja a kis molekulatömegű fenol-alkoholok polimerizációját, amelyek az A-állapotú gyantában vannak jelen. Így a savat előnyösen lassan adagoljuk a gyantához és így az észterezési reakció során csak enyhén savas körülményeket tartunk fel.

Oldószerként például étereket, vagy ketonokat alkalmazhatunk, különösen nagyobb molekulatömegű A-állapotú gyanták esetében a gyanta oldására és az egyenletes reakció elősegítésére.

Mivel az észterezési reakcióban víz szabadul fel, a reakciót gercíthatjuk nem viszes körülmények alkalmazásával, valamint

alacsony ferráspentu oldószer alkalmazásával, amely vízzel anesztrop elegyet képes.

A találmány szerinti észtereket előnyösen úgy állítjuk elő, hogy olyan reakciókörülményeket választunk, amelyek kedveznek a $-CH_2OH$ csoport észterezésének, de nem kedveznek a fenoles hidroxilcsoport észterezésének. Azonban fentiekből világos, és a találmány szerinti eljárás tárgykörébe tartozik, hogy észterezett metilolcsoportot tartalmazó fenol származékokat alkalmazhatunk, amelyek -ben a fenoles hidroxilcsoportok egésze, vagy egy része maga is észterezett. Az ilyen fenoles hidroxilcsoporton észterezett vegyületek lassabban reagálnak, de egyben nagyobb raktározási stabilitásuk is, mivel a fenoles hidroxilcsoport inaktivált.

Általában amennyiben savat alkalmazunk a fenoles vegyület észterezésére, az alkalmazott savmennyiség előnyösen ekvivalens moláris mennyiségben a szabad metilol-csoportokkal. Azonban amennyiben számos metilol-csoport van jelen a molekulában, lehetséges a metilol-csoportok csupán egy hányadának észterezése abból a célból, hogy a maradék nem észterezett metilol-csoportok lehetővé tegyék, hogy egy későbbi fázisban a terméket termikus polimerizációnak vessük alá. Ez például megfelelő eszköz lehet arra, hogy a termék bizonyos fokú termoplasztikusságát megtartsuk.

Másképp savfelesleg alkalmazása lehet szükséges alacsony hőmérsékleten történő észterezés beindításához. Ideálisan bármely maradék savat el kell távolítani az észterezett metilol-csoportot tartalmazó fenoles vegyületből, mielőtt ezt bázissal reagáltatjuk

viz, vagy más poláros oldószer jelenlétében és feneles gyanta készítményt állítunk elő, mivel minden maradék sav az észterezett feneles vegyületben verseng az észterezett feneles vegyület és a bázis reakciójával.

Mint fent leírtuk az észterezett feneles vegyületek bázissal reagálnak víz, vagy más poláros oldószer jelenlétében. Alkalmazható poláros oldószernek például a találmány szerinti eljárásban a víz helyett lehetnek a metanol, az etanol, az ipari metilénzett szesz párlatok /IMS/ a formamid, az N,N-dimetil-formamid, a dimetil-acetamid, a trietanol-amén és a glicerol.

A találmány szerinti anyag alkalmazása során üntődei magok és üntőfermak előállításában azt találtuk, hogy a homok magok szilárdsága javított, ha a poláros oldószer részben, vagy egészen glikol, mint például etilén-glikol, vagy dietilén-glikol, mint például etoxi-etanol, fenoxi-etanol, metoxi-etanol, vagy etil-digol /vagy a dietilén-glikol etilétere/ egy éter-alkohol, vagy kététer-alkohol, mint például diacetan-alkohol. A jellemző teljes oldószer adagolt mennyisége 1-30 tömeg%, előnyösen 1-30 tömeg% a keverék egyéb komponenseinek tömegére számítva. A nem vízös poláros oldószer alkalmazása kívánatos lehet, amennyiben a találmány szerinti eljárás alkalmazása víz jelenlétében a végtermék jellemzőire káros hatást fejtene ki.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható bázis lehet bármely anyag, vagy anyagkeverék, amely amennyiben alkalmas mennyiségben adagoljuk a keverékhez, amely az észterezett feneles

vegyületet tartalmazza, amely egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaz, azt alkálissá teszi; vizes rendszerek esetében ez azt jelenti, hogy a bázis olyan, amely képes a keveréknek 7 érték feletti pH értéket biztosítani. A szükséges bázis mennyiség, amely ezt a kívánt lugességet kialakítja nagyban függ az alkalmazott bázis fajtájától és attól, hogy a keverék, amelyhez a bázist adagoljuk tartalmaz-e bármely olyan kémiai reagenst, amely a bázissal szemben reaktív.

Például amennyiben az észterezett fenoles vegyület bármely bázissal szemben reaktív csoportot és/vagy amennyiben az észterezett fenoles vegyületet tartalmazó keverék tartalmaz bármely bázissal szemben reaktív vegyületet, amely csoportok, vagy vegyületek befolyásolják a semlegesítő bázis hatását, amikor azt beadagoljuk, nyilvánvaló, hogy a bázis olyan mennyiségben kell alkalmazni, amely feleslegben az ilyen bázissal szemben reaktív csoportok és/vagy bázissal szemben reaktív vegyületek semlegesítéséhez szükséges mennyiséget is magában foglalja. A legtöbb szervetlen bázis és számos szerves bázis alkalmazható reagensként az észterezett fenoles vegyületekkel szemben. Az A-állapotú gyanta észterek hidrolízisének sebessége meghatározza a gélesedés sebességét és azt a minimális hőmérsékletet, amelyen ez végbemegy.

A bázis, amelyet az észterezett metilol-csoportot tartalmazó fenoles vegyület elszappanosítására és így a találmány szerinti fenoles gyanta készítmény előállítására alkalmazunk, lehet gáz, alacsony forráspontú folyadék, vagy ennek gőze, folyadék, vagy

alkálikus szilárd anyag oldata, vagy szilárd anyag. Alkalmas bázisok például:

/i/ alkálifémek, alkáli földfémek, például nátrium, kálium, lítium, bárium, kalcium és magnézium, oxidjai és hidroxidjai,

/ii/ alkálikus, vagy amfoter fémek oxidjai és hidroxidjai, mint például cinkoxid, és

/iii/ ammónia, kvaterner ammóniumhidroxidok, alifás-, al-ciklusos- vagy aromás- másodrendű és harmadrendű aminok és Mannich bázisok, mint például dimetilamin, trimetilamin, tertetilamin, N,N-dimetil-etilén-tetraamin, 2,4-bis-(dimetil-amino-metil)-fenol és 2,4,6-tris-(dimetil-amino-metil)-fenol.

Valamennyi bázis meggyorsítja a fenol-formaldehid A-állapotú gyanták hővel végzett gélcsődését, de ez a hatás erősebb, amennyiben énteressett gyantákat alkalmazunk. A modern energiatakarékos eljárások igénye miatt a találmány szerinti előnyös eljárás, mivel meggyorsítja a hővel történő vulkanizálását, de még jelentősebb, hogy lehetővé teszi a szobahőmérsékleten végzett géliképzést.

A bázis és az énteressett metilol-csoportot tartalmazó fenoles vegyület közötti reakció sebességét egyéb körülmények között befolyásolja az oldhatóság és a bázis funkciócsoportjai és amennyiben a bázis szervetlen alkálikus anyag a kation helyén, az elektrokémiai sorozatban. A tapasztalataink szerint a bázis és az énteressett metilol-csoportot tartalmazó fenoles vegyület közötti reakció

sebessége általában alacsonyabb, amikor az alkalmazott bázis másodrendű amin, mint amikor ez harmadrendű amin, és a fenti bázis esetébeni sebesség kisebb, mint amikor alkálifém, vagy alkáli földfém oxidot, vagy hidroxidot alkalmazunk bázisként.

Azt találtuk, hogy az alkálifém és alkáli földfém oxidok, vagy hidroxidok szobahőmérsékleten igen gyors vulkanizálását eredményezik néhány észterezett metilol-csoportot tartalmazó A-állapotú fenolcs gyantának. Azonban vannak olyan alkalmazási esetek, amikor kívánatos lehet, hogy az észterezett metilol-csoportot tartalmazó fenolcs vegyület lassan vulkanizálódjon, esetenként csak magasabb hőmérsékleten és ilyen esetekben a lassabban reagáló másodrendű és harmadrendű amineket alkalmazhatjuk bázisként.

Vannak bizonyos alkalmazások, amikor a találmány szerinti eljárásban bázisként Mannich bázis alkalmazása előnyös. Ez az az eset, amikor olyan vulkanizált fenolgyantát kívánunk előállítani, amely csökkentetten érintkezik szervesetlen ionokkal, különösen fémenekkel, és ennél fogva nagyobb elektromos szigetelő hatása. Ezen túlmenően azt tapasztaltuk, hogy amennyiben Mannich bázist alkalmazunk nem szükséges víz, vagy más poláros oldószer jelenléte a reakcióban. Ennek megfelelően a találmány tárgya eljárás vulkanizált fenolcs gyanta előállítására, amely csökkentett szervesetlen ion tartalommal, annál jellemző, hogy

/1/ egy észterezett fenolcs vegyületet, amely észterezett metilol-csoportot tartalmazó szárazsókra annak a kondenzációs reak-

ciónak, amelyet két, vagy több molekula egy gyűrűs fenelel és egy, vagy több molekula fenelial szemben reaktív aldehid, vagy keton reagáltatásával végzünk, és amely származék egy, vagy több feneles hidroxilcsoportot és/vagy egy, vagy több észterezett feneles hidroxilcsoportot tartalmaz, továbbá egy, vagy több észterezett metilcsoportot tartalmaz, amely csoport/ok/ a feneles hidroxilcsoporton, vagy az észterezett feneles hidroxilcsoporton képest orto- és/vagy para-helyzetben található, és

/2/ egy Mannich bázist reagáltatunk. Az alkalmazott Mannich bázis előnyösen 2,4,6-trisz/dimetil-amino-metil/-fenol.

Ant találtuk, hogy amennyiben az észterezett feneles vegyület elszappanosítására egy bázisos alkáli földfém vegyületet, különösen magnézium és kalcium oxidet, vagy hidroxidot alkalmazunk /visszavagy más poláros oldószer jelenlétében/ igen jó gél emulziószerű gélcsodott feneles gyantát nyertünk. Emőlfogva előnyös foganatosítási mód szerinti a találmány szerinti eljárásban alkalmazott bázis magnézium, vagy kalcium oxid, vagy hidroxid. Habár nem kívánunk eleméletet felállítani, feltéhető, hogy az alkáli földfémek bázikus vegyületeivel nyert magas gél emulziószerűség legalább részben amiatt jön létre, mert a kétvegyértékű alkáli földfém ion és a feneles anyagok feneles hidroxilcsoportjai között ún. "áthidaló" elektromos kötés jön létre. Ez valószínűleg külön kötést jelent a feneles gyanták molekulák között és így keményebbé teszi a gél. Ez a hatás meglehetősen nemcsak olyan észterezett feneles vegyületek esetében jelentkezik, amelyek di- és poligyűrűs feneleket tartalmaznak és így

számos észterezett metilol-csoporttal rendelkeznek, hanem olyan esetekben is tapasztalható, amelyekben az észterezett fenolos vegyület egy egygyűrűs fenol a korábbiak szerint, amely egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaz. Ennélfogva a találmány tárgya eljárás fenolos gyanta készítmény előállítására, azaz jellemző, hogy egy észterezett fenolos vegyületet, amely észterezett egygyűrűs fenol, amely egy, vagy több fenolos hidroxil-csoportot és/vagy egy, vagy több észterezett fenolos hidroxil-csoportot és továbbá egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaz, amely utóbbi észterezett metilol-csoportok a fenolos hidroxilcsoporthoz, vagy az észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz viszonyítva orto- és/vagy para-helyzetben találhatók, és egy bázikus alkáli földfém vegyületet víz, vagy más poláros oldószer jelenlétében reagáltatunk. A találmány tárgya továbbá egy észterezett egygyűrűs fenol felhasználása kémiai prekursoroként gélcsitett fenolos gyanták előállításában, amely egygyűrűs észterezett fenol egy, vagy több fenolos hidroxilcsoportot és/vagy egy, vagy több észterezett fenolos hidroxilcsoportot, továbbá egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaz, amely utóbbi észterezett metilol-csoportok a fenolos hidroxilcsoporthoz, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz viszonyítva orto- és/vagy para-helyzetben találhatók, és amely fenti észterezett egygyűrűs fenol gélcsitett fenolos gyantát képez bázikus alkáli földfém vegyülettel víz és/vagy más poláros oldószer jelenlétében reagáltatva.

Normál esetben a bázist olyan mennyiségben alkalmazzuk, amely kémiaiag /stöchiometrikusan/ ekvivalens a fenolos vegyü-

letben található észterocsoportokkal $\pm 10\%$. Azonban bizonyos esetekben kívánatos, vagy szükséges lehet, hogy szabad észtert őrizzünk meg a molekulában, míg más esetekben felesleg bázis jelenléte lehet szükséges. Abban az esetben, amikor a találmány szerinti eljárásban alkalmazott bázis valamely alkálifém vegyület a fenol:teljes alkálifém molarány a készítményben jellemzően 1:0,3 - 1:1,4 közötti. Bármely nagyobb molarány alkalmazása túl gyors reakciót eredményezhet, míg a 0,3 mól értéknél kisebb érték alkalmazása az alkáliából 1 mól fenolra vonatkoztatva nem reagált észtert hagyhat vissza és így kisebb végső szilárdságot eredményezhet a termékben. Előnyösen a teljes fenol : teljes alkália molarány a keverékben 1:0,5 - 1:1,1 közötti.

A fentiekből kitűnik, hogy viszonylag enyhe bázisokat például kalcium, vagy magnézium hidroxidot alkalmazhatunk az észterezett metilol-csoportot tartalmazó fenolos gyanták elszappanosítására, amely szobahőmérsékleten történő elszappanosítás hatására fenolso gyanta készítménnyé vulkanizálódik. Mint korábban leírtuk az ilyen viszonylag gyenge bázisok nem eredményeznek megfelelő terméket szobahőmérsékleten, amennyiben ezeket a szakirodalomban korábban leírt alkálikus fenolgyanták észteres vulkanizálásában alkalmazzuk. Mivel ezek a viszonylag gyenge bázisok sőt képeznek az észter savkomponensével, amely az észterezett metilol-csoport elszappanosítás során felszabadul, és ez a só kevésbé oldható, mint a megfelelő nátrium, vagy kálium sók, a viszonylag gyenge bázisok alkalmazása a találmány szerinti eljárásban lehetségesen olyan fenolos gyantát eredményez, amely csökkentett vízzel való extrahálhatósága.

As elsőként leirt találmány szerinti eljárásban az észterezett fenolos vegyületet egy nem észterezett A-állapotú fenolos gyantával és bázissal reagáltatjuk víz és/vagy más poláros oldószer jelenlétében. Ebben a találmány szerinti első eljárásban az észterezett fenolos vegyületet a nem észterezett A-állapotú fenolos gyanta tömegére vonatkoztatva jellemzően 10-120 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk. Az észterezett fenolos vegyület előnyösen alkalmazott mennyisége a nem észterezett A-állapotú fenolos gyanta tömegére vonatkoztatva 30-80 tömeg%. Az A-állapotú gyantákat egy fenol és moláris feleslegű fenollal szemben reaktív aldehid reakciójával állítjuk elő jellemzően egy alkálifém, vagy alkáli földfém vegyület katalizátor jelenlétében. Az A-állapotú fenolos gyanták előállítási eljárása jól ismert és itt nem szükséges részletezni. Jellemzően az A-állapotú gyanta egy fenol-formaldehid gyanta, amelyet 1:1 - 1:3 molarányu /fenol:formaldehid/ fenol és formaldehid reagáltatásával állítunk elő. A nem észterezett A-állapotú fenolos gyantát rendszerint oldat, különösen a fenol-formaldehid A-állapotú gyanta alkálifém sójának vizes oldata, formában alkalmazzuk. A találmány szerinti eljárás különféle változatai és fogantatási módjai szerint más adalékanyagok is adagolhatók az észterezett fenolos vegyülettel, a bázikus anyaggal és/vagy a vizes, vagy poláros oldószerekkel. Különösen előnyös lehetnek olyan anyagok oldatai, amelyek együtt reagálnak az észterezett metilcel-csoportot tartalmazó fenolos vegyülettel, vagy a fenolos anyagokkal, amelyek az észterek hidrolízise során keletkeznek. Az A-állapotú fenolos gyanták alkálifém só vizes oldatán kívül amelyet fent leirtunk előnyösen adagolhatunk más polimer komponenseket, mint például polivinil-alkoholt, cellulózt és kazeint.

Ezen túlmenően szilánt, mint például /gamma-amino-propil/-trietoxi-szilánt is adagolhatunk, hogy az adhéziót segítsük, ami különösen öntődei forma és mag készítésében való alkalmazás esetén előnyös, mivel ebben az esetben a fenolos gyanta mint a hőálló granulált anyag kötőanyaga szerepel. A találmány további fogantatási módja, hogy a nem észterezett A-állapotú fenolos gyanta alkáliával és vízzel elegyíthető, majd a felhasználás időpontjában elkeverhető egy észterezett metilol-csoportot tartalmazó fenolos gyantával. Az ilyen eljárás csaknem azonnali gélképzést eredményez még szobahőmérsékleten is. Ennek következtében ez az eljárás megfelelően alkalmazható olyan eljárásokban, mint például a "külön alkalmazási eljárás" kötő felületek esetében.

Ebben az eljárásban a különösen reaktív komponenseket tartalmazó rendszer első komponensét vékony filmként alkalmazzuk az egyik felületre, majd a másik komponenst alkalmazzuk az illeszkedő és kötődő felületre. A kötés a két felület gyors összehelyesítésekor jön létre nyomás alatt. Ez az eljárás azért előnyös, mert a kötés tartós és ugyanakkor rövid kötési idő mellett alacsony hőmérsékleten történik. A fenti találmány szerinti eljárás fogantatásában a második komponens alkalmasan a fenol-fermáldehid A-állapotú gyanta vízes alkálikus oldata előnyösen vízes kálium vagy nátriumhidroxid oldat formában.

Mint a fenolos gyanta szakirodalomból ismert bizonyos alkalmazások során a fenolos gyanta gyors kötése és vulkanizálódása

nem előnyös és bizonyos eljárásokat alkalmaznak, hogy a fenolos gyanta vulkanizálását lassítsák és szabályozzák. Például amennyiben üdvei homokból, amely gyanta kötőanyagot tartalmaz formát és magot kívánunk előállítani, a keveréknek megfelelően hosszú szilárdulási idővel kell rendelkeznie, azaz megmunkálható legyen elég hosszú ideig ahhoz, hogy a formákat és magokat kialakítsuk. Azonban előállhat olyan eset, hogy az észterezett metilol-csoport tartalmú fenolos A-állapotú gyanta túl gyorsan vulkanizálódik bázis és víz, vagy más poláros oldószer jelenlétében és így nem elég hosszú ideig marad megmunkálható állapotban ahhoz, hogy ilyen fenti műveleteket elvégezzünk. Ezt a problémát kiküszöbölhetjük azzal, hogy egy észterezett metilol-csoport tartalmú fenolos A-állapotú gyantát és a szokásos észter vulkanizáló reagenst alkalmazunk kombinációban a nem észterezett fenol-formaldehid A-állapotú gyanta alkálikus körülmények közötti vulkanizálására. Ugy tűnik, hogy a nem észterezett A-állapotú gyanta fenolos észter segítségével végzett vulkanizálása lelassítható és így szabályozható szokásos észter vulkanizáló propilén-glikol diacetát, butilén-glikol acetát, szerves karbonátok /például propilén-karbonát/ és laktének /például propiolakton, butiolakton, valerolakton és kaprolakton/ párhuzamos alkalmazásával. Hogy a reakcióelegy homogenitását biztosítsuk az észterezett metilol-csoportot tartalmazó fenolos gyantát az elegyhez, mint a szokásos észter vulkanizálószerben készült oldatot adagoljuk.

Azon túlmenően, hogy jelentős reakciósebességet sikerült elérni észterezett metilol-csoport tartalmú fenolos gyanták alkal-

masásával és hogy ezek képesek szobahőmérsékleten gélkedni gyengébb bázisok jelenlétében, mint amilyenek általában a korábbi szakirodalomban külön észterek alkalmazása esetében fenolos A-állapotú gyanták vulkanizálásához szükségesek voltak, a találmány szerinti készítmények számos más előnnyel is rendelkeznek, amelyek megkülönböztetik őket a korábban ismert ilyen készítményektől.

Az ismert eljárásokkal külön észtert alkalmazó alkálikus fenolos A-állapotú gyanta alkalmazással működő eljárások kivétel nélkül sötét vörös színű terméket szolgáltatottak. A találmány szerinti eljárást alkalmazva csaknem színtelen, vagy fehér, vagy világos színű terméket állíthatunk elő. Ez esetenként jelentőséggel bír, amikor esztétikus megjelenésű terméket kell előállítani, például bevonat alkalmazások, díszítő öntvény, vagy ragasztóanyag réteges szerkezetben, illetve ragasztóanyag alkalmazás, amikor "átláthatóság" áll fenn készítése esetében. Ezt világos színű savas fenolos gantákkal elérték, de korábban ezt a minőséget alkálikus fenolos gyantákkal nem biztosították.

A metilol-csoport észtereket tartalmazó fenolos gyanták általában vízben nem oldhatók. Azonban mi azt találtuk, hogy a bázisokkal történő vulkanizálási reakció nem történik meg, vagy nem teljes mértékben zajlik le, vagy lassabban zajlik le víz, vagy más poláros oldószer jelenléte nélkül, amely a kezdeti iniciáló elszappanosítási lépéshez szükséges. Így a találmány más fogantatosítási módja szerint egy olyan keveréket alkalmazunk, amely észteresített metilol-csoport tartalmú fenolos gyantát, lényegében

viszentes körülmények között, és egy lényegében viszentes bázist, mint például kalciumoxidot, vagy magnéziumoxidot tartalmaz, és amely keverék képes vulkanizált fenolos gyanta termék képzésére, amikor azt vízzel hennük érintkezésbe. Gyors reakció érhető el, ha a viszentes keveréket vízzel elegyítjük. Ez az elegyítés lehet vispára, vagy vizgőz alkalmazása. Ebbe beleértendő, hogy ez az eljárás a gáz, vagy pára-kezeléses technológia fenolos gyanták előállítására. Ez az eljárás különösen alkalmazható nedvességgel vulkanizálható felület bevonatok előállításában.

A találmány szerinti eljárás másik alkalmazási formája, amely azt használja ki, hogy az egy észterezett metilol-csoportot tartalmazó fenolos gyanta viszentes körülmények között és egy viszentes bázis keverék, amennyiben vispárával, vagy gőzzel érintkezik vulkanizált fenolos gyantát képes és az üntődei minták és magok előállítására alkalmazható. Ebből következően a találmány foganatosítási módja eljárás üntődei formák és magok előállítására azval jellemző, hogy granulált hűálló anyagot, amely nem tartalmaz nedvességet elegyítünk kötésben elegendő mennyiségű viszentes észterezett metilol-csoportot tartalmazó fenolos gyantával és a fenti észterezett metilol-csoportot tartalmazó gyanta elszappanosításához elegendő viszentes bázissal, majd a keveréket megfelelő alakra hennük és emután az alakra formált keveréket vispárát és/vagy gőzt vezetünk keresztül, amikor a bázis és az észterezett metilol-csoportot tartalmazó fenolos gyanta nedvesség jelenlétében egymással reagál és vulkanizált fenolos gyantát képes, amely a granulált hűálló anyagot megköti. Ebben a foganatosítási módban a granulált hűálló anyag jellemzően üntődei hennük, amelyet felhasználás előtt víz -

mentesítenek és ezután kevernek az egyéb komponensekkel. Számos esetekben üntődei mintákban alkalmazott homok maga is bázikus és mennyiben ilyen homokot alkalmazunk a fenti foganatosítási mód során a külön vízmentes bázis hozzáadása elhagyható a keverékből amelyet az üntődei minta és mag előállítására alkalmazunk. Mint fent leírtuk abból a célból, hogy a feneles gyantát vulkanizáljuk a keveréket vispárával és/vagy gőzzel kell átfuvatni. A gáztveresítést jellemzően gőz és/vagy vispára beszívással oldják meg vizgőz generátorból az alakra formált keveréken keresztül, amely ésteresett gyantát és bázist tartalmaz és egy mag mintadobozban található, amely perforált lemezhez illeszkedik. A szivást vákuummal végezzük, amelyet az egyik perforált lemezre alkalmazunk. Más gáz vulkanizáló eljárásokkal szemben, amelyet üntőformák és magok előállítására alkalmazunk a jelen találmány szerint a fentieknek megfelelően elkerülhető a veszélyes, gyúlékony és viszonylag drága gáz katalízis alkalmazása abból a célból, hogy a feneles gyantát vulkanizáljuk és kötőanyagá alakítsuk.

A fent leírt találmány szerinti készítmények számos különböző alkalmazással rendelkeznek, mint például bevonatok, üntvények, kötőanyagok üntődei alkalmazásban, hőálló kötőanyagok és ragasztók fa és fém komponensek esetében. Ezen túlmenően a készítmények habbá alakíthatók a szakirodalomban ismert eljárásokkal.

Az üntődei forma és mag előállítás esetében nagyobb mennyiségű granulált hőálló anyagot, mint például homokot elegyíthetünk kisebb mennyiségű nem ésteresett feneles A-állapotú gyantával és egy ésteresett feneles vegyülettel, mint fent leírtuk

bázis és víz és/vagy más poláros oldószer jelenlétében, amikor a nem észterezett fenoles A-állapotú gyanta és az észterezett fenoles vegyület reakcióba lép és vulkanizált fenoles gyanta készítmény keletkezik, amely megköti a granulált hálós anyagot. Jellemzően, de nem alapvetően kívánt módon, a nem észterezett fenoles A-állapotú gyanta mennyisége a granulált hálós anyag tömegére vonatkoztatva 0,1-10 tömeg%, és az észterezett fenoles vegyület mennyisége az A-állapotú fenoles gyanta tömegére vonatkoztatva 10-120 tömeg%. Amennyiben az észterezett fenoles vegyület egy di- vagy poligűrűs kondenzációs származék, amely észterezett metilol-csoportot tartalmaz és fenol, valamint fenollal szemben reaktív aldehid, vagy keton reakciójával állítják elő, lehetséges üntődei forma és meg előállítása a fentiek szerint anélkül, hogy nem észterezett A-állapotú fenoles gyantát kellene alkalmazni. Ilyen esetben az alkalmazott észterezett fenoles vegyület mennyisége általában, de nem alapvetően kívánt módon, a granulált hálós anyag tömegére vonatkoztatva 0,1-10 tömeg%. Nyilvánvalóan kitűnik, hogy a fenoles gyanta /nem észterezett, vagy észterezett metilol-csoportokat tartalmazó/ alkalmazandó mennyisége a granulált hálós anyaggal keverve számos tényező függvénye, amelyek például a gyanta molekulatömege, az észterezett fenoles vegyület típusa és a bázis mennyisége.

A találmány szerinti eljárás bemutatása céljából az alábbi észtereket állítjuk elő:

A-E termékek, amelyek fenol-formaldehid vegyületek és gyanták, amelyek metilol-csoportot tartalmaznak.

I-IX termékek, amelyek észterek példái, amelyeket metilol-csoportot tartalmazó vegyületekből különféle eljárásokat és reagen-eket alkalmazva állítunk elő.

As 1-12 példákban részletesen bemutatjuk a találmány szerinti eljárást és bemutatjuk a feneles észterek műtárgyát alkáli-kus anyagok jelenlétében.

Észterezés célját szolgáló metilol-csoportot tartalmazó termékek előállítására

A termék - SALIGENIN

Saligenin / o-metilol-fenol, 2-/hidroxil-metil/-fenol/

Ent a terméket az Aldrich Chemical Company termékeként alkalmazzuk.

B termék - fenol-formaldehid A-állapotú gyanta /mólarány fenol-formaldehid 1:1,6; emulárd anyag: 70%/

1 mól fenolt és 0,6 mól 50%-os formalint mérünk egy reakcióedénybe, majd a hőmérsékletet 40°C alatt tartva 0,004 mól nátriumhidroxidot adunk hozzá. Ezután a hőmérsékletet 80°C értékre emeljük és ezen az értéken tartjuk, miközben második adag 1,0 mól 50%-os formalint adunk lassan 30 perc alatt az elegyhez. A hőmérsékletet további 15 percen át 80°C értéken tartjuk, majd az elegyet 30 percen át 70°C hőmérsékleten tartjuk. Ezután a pH értéket p-te-

luol-szulfonsavval $4,0 \pm 0,2$ értékre állítjuk be, majd az illékony anyagokat 70°C hőmérsékleten vákuumban elpárologtatjuk és 80 centis-
teke / 25°C viszkozitású maradékot állítunk elő. A gyantát 60°C hő-
mérsékletre hűtjük, majd a pH értéket nátriumhidroxiddal $6,2 \pm 0,2$
értékre állítjuk be. Emután 0,027 mól karbaidot adunk az elegyhez,
majd tovább bepároljuk, amíg viszkozitása 500 cP/ 25°C értékű nem
lesz. Emután lehűtjük és kiűritjük.

C termék - fenol-formaldehid A-állapotú gyanta /mólarány fenol-fer-
maldehid 1:2,5, szilárd anyag: 77%/

1 mól fenolt és 0,6 mól 50%-os formaldehidet mérünk egy
reakcióedénybe, majd a hőmérsékletet 40°C alatt tartva 0,03 mól
magnéziumoxidot adunk az elegyhez és diszpergáljuk. A hőmérsékletet
hagyjuk 70°C értékre emelkedni, 30 perc alatt, majd az elegyet ezen
a hőmérsékleten tartjuk miközben 1 óra alatt lassan második adag
1,9 mól 60%-os formaldehidet adagolunk hozzá. A keveréket további
30 percen át ezen a hőmérsékleten tartjuk, majd 55°C hőmérsékletre
hűtjük és az illékony komponenseket vákuumban ledesztilláljuk, amíg
85cSt/ 25°C viszkozitású maradékot nem kapunk. Ekkor a hőmérsékle-
tet még egyszer 80°C értékre emeljük és az elegyet 1 órán át ezen a
hőmérsékleten tartjuk. Emután a gyantát 65°C hőmérsékletre hűt-
jük és mindaddig ezen a hőmérsékleten tartjuk, amíg 25°C hőmérsékle-
ten vízzel való hígíthatósága 1 : 4 értéket nem ér el. Emután a
terméket szobahőmérsékletre hűtjük és a reakcióedényből kiűritjük.

D termék - fenol-formaldehid A-állapotú gyanta /mólarány fenol,fer-
maldehid 1:2,0 szilárd anyag: 65%/

1,0 mól fenolt és 0,6 mól 50%-os formaldehid oldatot reakcióedénybe mérünk, majd a hőmérsékletet 44°C értéken tartva 0,04 mól 50%-os nátriumhidroxidot adunk hozzá. Az elegyet ezután 80°C hőmérsékletre melegítjük, majd második adag 1,4 mól 50%-os formaldehid oldatot adunk hozzá lassan 25 perc alatt. A keveréket 80°C hőmérsékleten tartjuk, amíg viszkozitása 550 cP értékvé válik /körülbelül 6 órán át/. A terméket végül szobahőmérsékletre hűtjük és a reakcióedényből kiürítjük.

E termék - fenol-formaldehid A-állapotú gyanta /mólarány formaldehid:fenol = 1,81:1; szilárd anyag = 60,5%/

Reaktorba 1,061.9 g /11,30 mól/ fenolt és 95,55 g /0,768 mól/ 45%-os vizes káliumhidroxid oldatot mérünk. Az elegyet 60°C hőmérsékletre melegítjük, majd 30 perc alatt 1,225.7 g /20,43 mól/ 50%-os vizes formaldehidet adunk hozzá, miközben a reakcióelegy hőmérséklete 105°C értékre emelkedik. A reakcióelegyet ezután lehűtjük és 75°C - 80°C hőmérsékleten tartjuk, amíg Gardner viszkozitása / 25°C / T-U /körülbelül 600 cSt/ nem lesz. A gyanta oldatot ezután gyorsan szobahőmérsékletre hűtjük. A gyanta oldat termelése 2263 g. A víztartalmat Karl Fischer titrálással határozzuk meg: 32,1%. A szabad fenol tartalom 2,3%. A szilárd anyag tartalom, amelyet 135°C hőmérsékleten való szárítással határozzuk meg 60,5%. A termék egy A-állapotú gyanta, amelyet a reakcióelegyből nyerünk, mólarány: formaldehid:fenol = 1,81:1 és kálium-fenol = 0,068:1.

A metilol-csoport tartalmú fenolos vegyületek észterezésé**I termék - SALIGENIN monoacetát**

59 g /0,58 mól/ ecetsavanhidridet 50 g piridint elegyítünk, majd lassan a hőmérsékletet 50°C érték alatt tartva keverés közben 72 g /0,58 mól/ A terméket adunk az elegyhez. A reakcióelegyet éjszakán át szobahőmérsékleten keverjük, majd nagy felesleg hideg vízbe öntjük. A keverékhez dietilétert adunk és a terméket extraháljuk, majd vízzel, 1%-os sósavval és ismét vízzel mossuk. A szerves fázist megsáritjuk és az oldószerrel vákuumban elpárologtatjuk. Halványsárga olajos anyagot kapunk.

II termék - SALIGENIN metakrilát

13,5 g /0,11 mól/ A terméket oldunk 8,6 g piridinben és 200 ml diklórometánban, majd lassan keverés közben, a hőmérsékletet 40°C érték alatt tartva 11,4 g /0,11 mól/ metakriloil-klorid 50 ml diklórometánban készült oldatát adagoljuk hozzá. Az elegyet 1 óráig át állni hagyjuk, majd 20 percen át visszafolyatás mellett forraljuk. A terméket lehűtjük, vízzel, híg savval, majd ismét vízzel mossuk. Emután vízmentes nátriumsulfáttal megsáritjuk és az oldószerrel vákuumban elpárologtatjuk.

III termék - Formilozott B termék

46 g hangyasavat és 102 g ecetsavanhidridet óvatosan elegyítünk, miközben a hőmérsékletet 45°C érték alatt tartjuk. Az

elegyet 1 órán át állni hagyjuk 45°C hőmérsékleten, majd jeges/vizes fürdőbe merítve lassan 100 g B termék és 7,9 g piridin elegyében adagoljuk úgy, hogy a hőmérsékletet 20°C érték alatt tartjuk. Ezután az elegyet éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az elegyhez etilacetátot adunk, majd többször vízzel, híg savval és végül ismét vízzel mossuk. A szerves fázist megszárítjuk, lecsűrjük, majd szárásra pároljuk. Viszkózus piros folyadékot /B termék formiát/ kapunk.

IVa termék - részben acetylenett C termék

50 g C termék és 75 g piridin elegyében keverés közben óvatosan, a hőmérsékletet 40°C alatt tartva 25 g ecetsavanhidridet adagolunk. Az elegyet éjjelen át állni hagyjuk, majd nagy felesleg jeges vízbe öntjük. A keverékhez etilacetátot adunk és a terméket extraháljuk. Az extraktumot többször vízzel, majd híg savval és végül ismét vízzel mossuk. A szerves fázist megszárítjuk és az oldószert vákuumban elpárologtatjuk.

IVb termék - nagyban acetylenett C termék

A IVa termék előállításai eljárása szerint járunk el, azonban 50 g C terméket 75 g piridint és 50 g ecetsavanhidridet alkalmazunk.

IVc termék - Acetylenett C termék /ketén alkalmazásával/

400 g C terméket /fenol-formaldehid A-állapotú gyanta mély-

arány: formaldehid:fenol = 2,5:1/ oldunk 100 ml acetonban és keverés közben kétén lámpa segítségével helyben előállított kétént vezetünk át rajta 6 órán át 0,5 ml/óra sebességgel. A terméket etilacetáttal extraháljuk, majd az extraktumot többször vízzel, majd hig sávvá és végül vízzel mossuk, a szerves fázist megszárítjuk és az oldószerrel vákuumban elpárologtatjuk. $6,3 \times 10^{-3}$ mol/g elemzési értéket kapunk.

V termék - formilozott C termék

A III termék előállítási eljárása szerint járunk el, azonban a B termék helyett 200 g C terméket alkalmazunk.

VI termék - Acetilozott D termék /kétén alkalmazásával/

90 g D terméket oldunk 100 ml acetonban, majd állandó keverés közben az oldatban 2 órán át 0,5 ml/óra sebességgel kétént vezetünk keresztül /amelyet in situ állítunk elő kétén lámpa segítségével/. A terméket etilacetáttal extraháljuk, az extraktumot többször vízzel, majd hig sávvá és végül vízzel mossuk. A szerves fázist megszárítjuk és az oldószerrel vákuumban elpárologtatjuk.

VII termék - SALIGENIN szalicilát

1 mol nátrium-szalicilát 800 ml diklórometánban készült kevert diszperziójához 1 mol tionilklorid 400 ml diklórometánban készült oldatát csepegtetjük. Az elegyet 1 órán át keverjük, majd hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni, miközben ügyelünk arra, hogy a

levegőből nedvesség ne jussen az edénybe. A kapott oldatot emután 1 mól A termék és 2 mól piridin 1200 ml diklórometánban készült erősen kevert oldatához csapogtatjuk. Miután a beadagolás befejeződött az elegyet 40°C hőmérsékletre melegítjük és 10 percen át ezen a hőmérsékleten tartjuk, majd hagyjuk lehűlni. Emután a reakcióelegyet többször vízzel, majd hig sávval mossuk, amíg piridin nyomon már nem maradnak benne. A szerves fázist emután vízmentes nátriumsulfáttal megsáritjuk, leszűrjük és az oldószerrel elpárologtatjuk. 60% termeléssel saligenin szalicilátot kapunk.

VIII termék - SALIGENIN diacetát

82,3 g /0,806 g/ ecetsavanhidridet és 130 g piridint elegyítünk, majd 50 g /0,403 mól/ A terméket adunk lassan az elegyhez keverés közben úgy, hogy a hőmérsékletet 50°C érték alatt tartjuk. Az elegyet hagyjuk éjszakán át szobahőmérsékleten állni, majd nagy felesleg hideg vízbe öntjük. Emután dietilétert adunk a keverékhez és a terméket extraháljuk. Az extraktumot vízzel, majd 1%-os sósavval és végül ismét vízzel mossuk, majd megsáritjuk és az oldószerrel vákuumban elpárologtatjuk. Halványsárga olajos terméket kapunk.

IX termék - 2,6-dimetilol-p-kreszol-diacetát

A 2,6-dimetilol-p-kreszol-diacetátot 3,4 g dimetilol-kreszol és 4,8 g ecetsavanhidrid 7,8 g tetrahidrefurán jelenlétében

végzett reakciójával állítjuk elő.

A reakciót 66 órán át szabadhőmérsékleten végesszük, majd az elegyet 5 g diklórometánnal hígítjuk és többször 15 ml hideg vízzel mossuk. A körülbelül 10 g szerves fázist 2 g vízmentes nátriumsulfáton megszárítjuk.

X termék - 2,6-dimetilol-p-krezol diacetacetát /diketén alkalmazásával/

Reakcióedénybe 3,4 g /0,02 mól/ 2,6-dimetilol-p-krezolt és 5 ml tetrahidrofurán és 0,1 g vízmentes nátriumacetátot mérünk. Ezután a reaktorba 3,4 g /0,04 mól/ diketént adagolunk. Az elegyet vízfürdővel melegítve körülbelül 4 órán át 25°C-35°C hőmérsékleten tartjuk. Ezután a reakcióelegy lényegében homogén és a kapott termék 2,6-dimetilol-p-krezol-diacetacetát.

XI termék - SALIGENIN fermiát

A saligenin-fermiátot saligenin és metil-fermiát reakciójával állítjuk elő. 5,0 g saligenint és 20 g metil-fermiátot, valamint 0,1 g imidazol mérünk keverővel ellátott reakcióedénybe. Az elegyet 2 napon át szabadhőmérsékleten állni hagyjuk.

Ezután az elegyet mágneses keverő segítségével keverjük és közben szabadhőmérsékleten enyhe vákuumot alkalmazunk és így az illékony komponenseket elpárologtatjuk. A nem illékony anyag mennyisége 6,3 g, azaz 1,3 g súlynövekedést jelent az elméletileg lehetséges 2,3 g növekedéssel szemben. A visszanyert metil-fermiát-

tot visszahelyezzük a reakcióedénybe és az elegyet 3 napon át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Az illékony komponenseket ezután ismét elpárolgatjuk, amíg a lombik tömege állandó nem marad. A nem illékony nedves szilárd termék tömege 6,8 g, ami 1,8 g teljes tömeg növekedést jelent. Feltéve, hogy nem történt mellékreakció ez körülbelül 70% konverziót jelent.

A termék egy mintáját, N,N-dimetil-acetamidban 20%-os nátriumhidroxiddal kezeljük, amíg a minta heterogénné nem válik és két réteget alkot. A felső réteg világos narancs színű és körülbelül kétszerese az alsó réteg térfogatának. Az réteg oszakra színtelen. A felső réteg egy könnyes palacsintatésztá konszisztenciájú.

A találmány szerinti készítmények előállítása

Az alábbi példákban a Shore D keménységet Bareiss Shore D keménység mérővel /Bareiss AG, 7938 Oberdistingen, Germany/ mértük a DIN 53 505 /ISO Szabvány R 868/ szabvány eljárása szerint. Körülbelül gőlesedési időt határoztunk meg úgy, hogy 4,0 g észterezett fenolos vegyületet megfelelő mennyiségű alkálikus anyaggal és vízzel /ahol ezt alkalmaztuk/ elegyítettünk és mértük a gél keletkezéséhez szükséges időt. A megfigyelést hacsak másképp nem jelozük 20°C hőmérsékleten végessük.

1. Példa

- 39 -

10 g IVa terméket /acetilozott C termék/ elegyítünk 5 ml 45%-os káliumhidroxid oldattal. Az elegy 30 mp gőlesedési időt mutat és 26 óra 20°C hőmérsékleten való állás után keménysége 45-50.

Összehasonlítási célból 10,0 g C terméket, amely 1,8 g vizet tartalmaz 3,2 ml 70%-os káliumhidroxiddal és 3 g triacetinnel keverjük. Ez körülbelül 24 órás gőlesedési időt eredményez és a keménység 170 óra után 10 értéknél kisebb.

A gyorsabb gőlesedési idő és megnövekedett keménység a C termék acetát éntartó esetében a C termékkel összehasonlítva azt mutatja, hogy a találmány szerinti termék előnyösebb, mint a keréban szakirodalomban leírt termékek.

2. példa

4,0 g C termék acetát éntartó /IVa termék/ 1,04 g kalcium-oxidral és 1 g vízzel elegyítünk. Így 30 mp gőlesedési időt és 170 óra 20°C hőmérsékleten való tárolás után 75 keménységet mérünk.

Összehasonlításként nehézségek árán, mivel kis oszlop keletkeznek C termék és triacetin elegybe kalciumoxidot elegyítünk. Nem homogén folyékony gyantában jól oszlopokat tartalmazó terméket kapunk.

A találmány mutatja, hogy ebben alkáli földfém alkálikus vegyületek alkalmazhatók jó termékek előállítására. A jelen példa

szerinti eljárással előállított gélesedett anyag nagyobb keménységet mutat, mint az 1. példa szerinti termék, ami részben annak tudható be, hogy bizonyos típus elektromos kölcsönhatás lép fel a kétvegyértékű fémion és a fenolos vegyületek hidroxilcsoportjai között. Ez külön kapcsolást jelent valószínűleg a fenolos gyanta molekulák között és így keményebbé teszi a gyantát.

3. példa

4 g saligenin-monoacetátot /I termék/ elegyítünk 0,67 g kalciumoxiddal és 0,5 g vizet adunk hozzá. A gélesedési idő 60 mp és 144 óra után a keménység 34.

Ez a modelvegység, mivel a formaldehid:fenol arány viszonylag alacsony és a molekulatömeg alacsony várhatóan nem képes gélesedési reakciót csupán a metilol-csoportok reakciója révén. Kalciumoxid alkalmazása alkálikus vulkanizálószerként elég jó gél szilárdságot eredményez, amely ismét azt mutatja, hogy a kétvegyértékű alkáliák alkalmazása előnyös.

4. példa

4,0 g V termék acetát észtert /IVa termék/ elegyítünk 0,77 g magnéziumoxiddal és 1 g vízzel. Így 10-12 óra gélesedési időt de 20°C-on 170 óra tárolás után 65-70 keménységet mérünk.

A termék nagy keménysége ismét azt jelenti, hogy a fenolos hidroxilcsoportok és a kétvegyértékű fém kölcsönhatása hozzájárul

a keménységhez.. A 2. és 4. példák a találmány jelentős jelleműjét mutatják, azt, hogy a rendszer reaktivitását szabályozhatjuk, különféle alkáliák, mint vulkanizáló szerek alkalmazása segítségével, ami ugyanakkor biztosítja a termék megfelelő keménységét.

5. példa

4 g C termék formiát és tart /V termék/ keverünk 0,75 g kalciumoxiddal és 0,5 g vízzel. A gélkedési idő 1 perc és a keménység 20°C hőmérsékleten 96 óra állás után 75-80.

A 2. példával való összehasonlítás azt mutatja, hogy az és ter savasopertját anélkül változtathatjuk, hogy a kapott gél keménysége megváltozna..

6. példa

4 g C termék acetát és tart /IVe termék/ elegyítünk 1,5 g kalciumoxiddal és változó mennyiségű vízzel.

<u>Beadagolt víz</u>	<u>Gélkedési idő</u>
0,28 g	30 mp
0,036 g	45 p

A jelen találmány lehetővé teszi, hogy a rendszer reaktivitását változtassuk a beadagolt víz, vagy más poláros oldószer mennyiségével.

7. példa

4 g B termék formiát észtert /III termék/ elegyítünk 1,5 g 2,4,6-triaz/dimetil-amino-etil/-fenollal. És így 2-3 perc gélcsodási időt, valamint 72 óra után 60 keménységi fokot mérünk.

Külön kísérletben 4 g III terméket elegyítünk 1,5 ml 35%-os vizes ammónia oldattal. A reakcióelegy 1 perc után beáll 20°C hőmérsékletre indulva enyhén exoterm reakcióban és lágy gát képez.

8. példa

4 g saligenin-metakrilátot /II termék/ elegyítünk 0,58 g kalciumoxiddal, majd 0,5 g vizet adunk hozzá. A gélcsodás ideje 1 perc és 24 óra után a keménység 50-60.

9. példa

4 g C terméket különböző mértékig acetilezünk /IVa és IVb termék/ és ezeket 0,75 g kalciumoxiddal, majd 0,5 g vízzel elegyítjük. A gélcsodási idő külön-külön 30 mp és 3 p.

Az észterezés foka alkalmas arra, hogy a rendszer kívánt tulajdonságait változtassuk.

10. példa

As 1. Táblánat bemutatja, hogy a táblánny szerinti eljárás-

nek megfelelően nyert gőlezett gyanta készítmény visznel szembeni extrahálhatósága megnő, a szakirodalomban szokásosan alkalmazott alkálikus fenol-formaldehid gyanták vulkanizálásával, amelyet szokásos észterrel végzünk, szemben.

A tesztvizsgálatok során a tesztvizsgálati anyagokat gőlez-
sük, majd 10 napon át 20°C hőmérsékleten hagyjuk vulkanizálni, es-
után aprítjuk és szitáljuk és 300-600 mikron méretű port nyerünk.
A porokat 100 ml ionmentes vizznel elegyítjük, majd az elegyet 3
órán át visszafolyatás mellett forraljuk. Ezután a porosított anyagot
lessűrjük, egy kitaránított szugorított üvegsűrőn mérjük, majd 100°C
hőmérsékleten szárítjuk. A mintákat ezután hasonló módon extrahál-
juk, de a vizet acetonnal helyettesítjük.

As 1. gyanta káliumhidroxiddal katalizált fenol-formaldehid
gyanta, amelynek formaldehid:fenol mólaránya 2,0:1 és K:fenol mól-
aránya 0,745:1, valamint szilárd anyag tartalma 63,5%. A következő
táblázat első sora összehasonlítás céljából vulkanizáló szerként
csak triacetint /100 g gyantára számítva 30 g/ tartalmaz. A máso-
dik sorban bemutatjuk az előnyt, amelyet akkor tapasztalunk, ha
ugyanant a gyantát a találmány szerinti eljárásban alkalmazzuk,
saligenin-diacetátot alkalmazva a triacetin vulkanizálószer
helyett.

Gyanta	Tömeg	Bázis	Éster	Éster mennyisége	Víz extraktum	Acsen extraktum
					%	%
Gyanta 1	10 g	KOH	TRIACETIN	3 g	60,2	5,3
	/Gőlesedési idő = 8-10 p, keménység = 50-55 ó, 20°C után/					
Gyanta 1	10 g	KOH	SALICENIN- DIACETÁT	3 g	55,6	4,0
	/Gőlesedési idő = 10 p, keménység = 60-65 ó, 20°C után/					
Gyanta 1	10 g	KOH	SALICENIN- SZALICILÁT	4,1 g	48,1	nincs eredmény
	/Gőlesedési idő = 2 nap, keménység = 60 ó, 20°C után/					
IVa termék	10 g	CaO/4g/	-	-	30,2	3,2
	/Gőlesedési idő = 10 mp, keménység = 70-80 ó, 20°C után/					
IVa termék	10 g	CaO/3g/	-	-	34,0	nincs eredmény
	/Gőlesedési idő = 10 mp, keménység = 70-80 ó, 20°C után/					
VI termék	10 g	CaO/4g/	-	-	42,2	3,1
	/Gőlesedési idő = 20 mp, keménység = 70-80 ó, 20°C után/					

0000

11. példa

A példában IX. terméket egy diéstart értékelünk a fenol-
os A-állapotú gyanta keresztütkötő reagenseként való funkció szem-
pontjából.

3,4 g E termék gyantát elegyítünk 1,0 g vízzel és 0,6 g 45%-os ká-
liumhidroxid oldattal, majd szobahőmérsékletre hűtjük és gyorsan
1,0 g IX termékkel elegyítjük. A keverék szobahőmérsékleten körül-
belül 30 mp alatt megszilárdul és beáll.

12. példa

Alkálikus fenol-formaldehid gyantát készítünk 4,474,904
számu Amerikai Egyesült Államokbeli szabadalom szerint. A gyanta
formaldehid/fenol molaránya 1,8, kálium/fenol molaránya 0,63 és
szilárd anyag tartalma 50 tömeg%.

0,6 g 2,6-dimetil-*p*-krezol-diacetát oldatot, amelyet a
IX termékben kapunk és amely körülbelül 50% koncentrációjú, leve-
gőárammal bepárolunk és 0,3 g olajos maradékot kapunk. Ehhez a ma-
radékhoz 1,2 g fent leírt alkálikus fenol-formaldehid gyantát a-
dunk. A gyanta azonnal gélleşik.

Alkalmazási példák

1. alkalmazási példa - 2 részes felület bevonat

4,0 g C termék acetátot /IVc termék/ 0,77 g magnézium-

oxiddal és 1 ml vízzel elegyítünk és azonnal fa, vagy lágyszén felületre kenünk. A maradék anyag 20°C hőmérsékleten 10 óra alatt nem gőlesedik, de a bevonat anyag 2B ceruzakeményiséget ér el 24 óra alatt és HB keménységet 1 hét alatt 20°C hőmérsékleten.

2. alkalmazási példa - Nedvességgel vulkanizált felület bevonat

4,0 g C termék acetát észtert /IVo termék/ lényegében vízmentesítünk, majd 0,75 g kalciumoxiddal elegyítjük és fém és lágyszén felületre permetezzük, majd atmoszférában nagy nedvességtartalom mellett szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Mibár az anyag tömege 3 nap után felyékeny volt, a bevonat egy fényes opálos bevonatot képez 20°C hőmérsékleten 10 óra után. A lágyszén felületen a bevonat HB ceruzakeményiséget ér el 24 óra után és 1 hét után 20°C hőmérsékleten ez a keménység meghaladja a H keménységet.

3. alkalmazási példa - Nedvességgel vulkanizálódó üntődei mag

15 g D termék acetát észtert /lényegében vízmentesítve 18% acetát tartalmú /VI termék/ elegyítünk 1 kg Chelford 50 szilíciumdioxid homokkal egy Ridsdale laboratóriumi mag homok keverékben 30 percig. Ezután 4,5 g kalciumoxidot adunk az elegyhez 1 perc keveréssel. Az elegyet AFS szilícium kompressziós mag dobosba tömörítjük, amelyet perforált lemezekre illesztünk.

Egy gégenertátort alkalmazunk és az alsó lapra kütjük és így viszárt szivünk át a magon. 30 percig átvesztve a gént a mag

elégge megemlírdul ahhoz, hogy kivegyűk a formából. A mag érh-
tőre ferró és így a vulkanizálást hő is gyorsítja, 2 óra 20°C hő-
mérsékleten való állás után a mag 250 kNm⁻² kompressziós emlírdősá-
gu.

Ugyanen a keménység alacsony a szokásos standardakhoz ké-
pest, mégis illustrálja, hogy a vizsgálóval való vulkanizálás meg-
történik úgy, ahogy a 6. példában és a 2. példa felületi bevonat -
nál láttuk. A keverék megmerevedik és néhány 20°C hőmérsékleten
30 perc után úgy, hogy ettől kezdve már nem alkalmazható tovább,
Es főleg az aceton elpárolgása miatt történik. Egy ilyen eljárás-
sal készült magot hideg vízbe merítettünk 1 óráig át. Es ugyan kis
mértékben lágyult, de megtartotta alakját, ami azt jelzi, hogy
jelentős mértékű vulkanizálódás történt.

4. alkalmazási példa - Hőálló kötés

As alábbi gélesett anyag példákat termikus gravimetriás
analízisnek vetjük alá 750°C hőmérsékleten levegőben és nitrogén
atmoszférában.

As eredményeket as alábbi táblázatban mutatjuk be.

750°C, termogravimetria

Anyag össze- tétel	levegőben %	elméleti szar- vetlen maradék %	levegőben maradék C%	N ₂ -ben 82% terme- lés N ₂ elméle- ti maradék	
				%	
IVb termék	4,0 g	25,9	17,6	8,3	43,3
50 % KOH	1,4 g				25,7

Táblázat folytatása

IVb termék	4,0 g					
CaO	0,4 g					
Víz	0,5 g	42,3	9,1	33,2	45,3	36,2
V termék formiát	4,0 g					
CaO	0,75 g					
Víz	0,5 g	16,1	12,0	4,1	51,9	39,9
V termék formiát	4,0 g					
MgO	0,5 g					
Víz	0,5 g	22,0	11,1	10,9	54,4	31,1

A formiát észtert a várt módon viselkedik és levegőben végzett párolás során elsősorban $MgCO_3$ és CaO hamu maradékot eredményez. A CaO és acetát észter keverék levegőben és nitrogén atmoszférában hasonló szén elemzést mutat, ami azt mutatja, hogy jobban ellenáll az oxidációnak. Ez igen jelentős a találmány alkalmazásában hőálló anyagok, köztük szén-elektrodok előállításában, stb

Egy keveréket állítunk elő az alábbiak szerint:

85 g magnéziumoxid

15 g grafit

10 g IVb termék /acetát észter/

majd ezt 2 t/inch² hengeres téglává préseljük.

A kapott alakot hagyjuk 24 órán át szobahőmérsékleten vulkanizálni, majd 66 órán át 100°C hőmérsékleten utévulkanizáljuk

és végül 24 órán át 150°C hőmérsékleten vulkanizáljuk. A mintákat ezután tokos kemencében 5 órán át 850°C hőmérsékletre melegítjük és így hőálló anyagot nyerünk.

A minták külső képe hasonló a novolak gyanta etilén-glikolos oldatának hexaminnal /hexametilén-tetraamin/ készült keveréke hő vulkanizált termékéhez.

A találmány szerinti fenolos A-állapotú gyanta észterek előnye, hogy a kő nem kiégetett formájú és stabilabb, valamint erősebb, is, mint a novolak/glikol rendszeren alapuló kő.

5. alkalmazási példa - hab

4 g C termék formát észtert elegyítünk 0,5 g magnéziumoxid-dal 0,1 g DC193 felületaktív anyaggal /kereskedelmi termék, amely szilikon-glikol polimer, Dow Corning Corp./ és 1 g Arcton II kereskedelemben kapható klór-fluor--szén fűtőszers az ICI Chemicals and Polymers Ltd terméké/ márkánév/. Végül az elegyhez 0,5 g vizet adunk. Körülbelül 30 mp után exoterm reakció történik a keverék krémmé, majd habbá alakul és gyorsan ezután gélesedik. Állás után a hab 200 kg/m^3 sűrűségű, igen erős és néhány zárt sejtet tartalmaz.

6. alkalmazási példa - önvulkanizálódás

Kis hengeres öntvényt készítünk és a 4. példa szerinti keverékből és 6 héten át $15-20^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten hagyjuk vulkanizá-

lódni. 9900 font/inch² nyomásszilárdságu, amelyben Monsanto tenzométerrel mérjük. A termék jó méretstabilitásu és alkalmas üntési célokra, amire a normál sávvá készült fenelek általában nem alkalmasak.

7. alkalmazási példa - üntődei mag keverék

30 g 1 gyantát /lásd a 10. példát/ elegyítünk 2000 g száraz Chelford 50 szilícium homokkal /AFS finomsági szám 50/ 18°C hőmérsékleten nagysebességű Kenwood keverőben 60 mp ideig. Ezután 9 g nagyban acetilézett B terméket /est a IVb termék előállításai eljárása szerint készítjük, kivéve, hogy 135 g B terméket, 22 ml piridint és 270 g ecetsavanhidridet alkalmazunk reaktánsként/ adunk a homok/1 gyanta keverékhez, majd ezt 45 mp ideig keverjük. Ezután a keveréket kiürítjük és AFS nyomási mintákba helyezzük standard dögölőt és precíziós csöveket alkalmazva. /A tesztvizsgálati mintadarabok 2 inch átmérőjű 2 inch magas hengerek, amelyeket 3x14 font tömeggel dögöljük, amint 2 inch magasságból ejtünk le./ Ezután a mintákat 20°C hőmérsékleten 50% relatív nedvességtartalmu kamrában tartjuk 1 ó és 24 ó időn át és ekkor a mintadarab kompressziós szilárdságát mérjük, amely 1085 kNm⁻², illetve 3945 kNm⁻²

8. alkalmazási példa - támasz bevonat felhasználás

A C termék általános előállítási eljárást követve gyantát állítunk elő, amely nagyobb viszkozitású, mint a C termék, ebből a célból, hogy olyan gyantát kapjunk, azt ha vulkanizálunk 220-240°F /104-116°C/ olvadáspontu anyagot eredményezzen. Ezt a

gyantát ezután acotát észterré alakítjuk és lényegében vízmentesítjük. A gyanta észtert ezután körülbelül 30 percig homokkal keverjük körülbelül 2 tömeg% gyanta észtert alkalmazva a homok tömegére vonatkoztatva.

A terméket homokkal vonjuk be egy kötőanyaggal, amely alkálikus oldattal érintkezve aktiválható. Ez alkalmas arra, hogy a föld alatti készítmények jellemzőit javítsuk, ami például permeabilitásuk növelése, és így olyan üreg képzése, amely a földalatti képződményben helyezkedik el.

A felhasználás során a bevont homokot a képződmény mellé helyezzük, majd vulkanizálását kiváltjuk. A vulkanizálást úgy végessük, hogy a bevont homokkal bázikus anyagot például nátriumhidroxidot, kalciumhidroxidot, vagy hasonlót tartalmazó oldatot érintkeztetünk. A homok granulátum helyett a támaszték magja lehet nagy kompresszióju anyag, mint például üvegagy, amelyet külön erre a célra készítenek.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás vulkanizált fenolos gyanta készítmény előállítására, a z s a l j e l l e m e z v e , hogy

/1/ egy észterezett fenolos vegyületet, amely egy, vagy több fenolos hidroxilcsoportot és/vagy egy, vagy több észterezett fenolos hidroxilcsoportot, továbbá a fenolos hidroxilcsoporthoz, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz képest orto- és/vagy para-helyzetben egy, vagy több észterezett metilcsoportot tartalmaz,

/2/ egy nem észterezett A-állapotú fenolos gyantát, és

/3/ egy bázist

reagáltatunk víz és/vagy más poláros oldószert jelenlétében.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás a z s a l j e l l e m e z v e , hogy egy egygyűrűs fenol vegyületet, amely aromás gyűrűt tartalmaz, amelyhez legalább egy fenolos hidroxilcsoport, vagy ennek észtere kapcsolódik és legalább egy fenolos hidroxilcsoporthoz, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz képest orto- és/vagy para-helyzeti észterezett metilcsoportot tartalmaz az aromás gyűrűhöz kapcsolódóan alkalmazunk észterezett fenolos vegyületként.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás a z s a l j e l l e m e z v e , hogy észterezett fenolos vegyületként észterezett metilcsoporttal szubsztituált fenolt, p-krezolt, m-krezolt,

p-krezolt, 3,5-xilen-1-elt, rezorcinolt, floroglucinolt, biszfenol A-t, pirogallolt és keverékeiket alkalmazzuk és ezek észtereit alkalmazzuk, amelyekben a feneles hidroxilcsoport, vagy legalább egy feneles hidroxilcsoport észterezett.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás a z s a l j e l - l e m e s v e , hogy észterezett feneles vegyületként 2-/acetoxi-metil/-fenolt, 2-/metakriloiloxi-metil/-fenolt, 2-/szaliciloiloxi-metil/-fenolt, 2-/acetiloxi-metil/-fenol-acetátot, 2,6-di-/acetoxi-metil/-p-krezolt, 2,6-di-/acetoxi-metil/-p-krezol-acetátot, 2,6-di-/acetacetiloxi-metil/-p-krezolt, 2,4,6-tri-/acetoxi-metil/-fenolt, 2,4,6-tri-/acetoxi-metil/-fenol-acetátot, 2,6-di-/acetoxi-metil/-fenol-acetátot, 2,2',6,6'-tetra-/acetoxi-metil/-biszfenol A-t, és 2,2',6,6'-tetra-/acetoxi-metil/-biszfenol A-diacetátot alkalmazzuk.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás a z s a l j e l - l e m e s v e , hogy észterezett feneles vegyületként egy, vagy több molekula monomolekuláris fenol, és egy, vagy több fenollal szemben reaktív aldehid, vagy keten molekula kondenzációjával nyert észterezett metilol-csoportot tartalmazó származékot alkalmazzuk, amely származék egy, vagy több feneles hidroxilcsoportot és/vagy egy, vagy több észterezett feneles hidroxilcsoportot, továbbá a feneles hidroxilcsoporton, vagy észterezett feneles hidroxilcsoporton képest orto- és/vagy para-helyzetben egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaz.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás a z s a l j e l l e m e z v e , hogy észterezett fenolos vegyületként formaldehid és monogyűrűs fenol, mint például fenol, o-, m- vagy p-krezol, 3,5-xilen-1-ol, rezercinol, floreglucinol, pirogallol, vagy ezek keveréke kondenzációs reakciójának termékét, amely egy észterezett metilol-csoportot tartalmazó szármasék alkalmazunk, ahol ez a fenti szármasék egy, vagy több fenolos hidroxilcsoportot és/vagy egy, vagy több észterezett fenolos hidroxilcsoportot, továbbá a fenolos hidroxilcsoporthoz, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz képest orto- és/vagy para-helyzetben egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaz.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás a z s a l j e l l e m e z v e , hogy észterezett fenolos vegyületként egy teljesen, vagy részben észterezett fenol-formaldehid A-állapotú gyanútát alkalmazunk.

8. Az 5.-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás a z s a l j e l l e m e z v e , hogy észterezett fenolos vegyületként olyan vegyületet alkalmazunk, amely egy, vagy több acetoximetil-csoportot, vagy formiloximetil-csoportot tartalmaz a fenolos hidroxilcsoporthoz, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz képest orto- és/vagy para-helyzetben.

9. Az 1.-8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás a z s a l j e l l e m e z v e , hogy bázisként litium, nátrium, kálium, kalcium, vagy magnézium oxidet, vagy hidroxidét alkalmazunk.

10. Eljárás vulkanizált fenolos gyanta készítmény előállítására, a z a z j e l l e m e z v e , hogy

/1/ egy észterezett fenolos vegyületet, amelyet két, vagy több monogyűrűs fenol és egy, vagy több fenollal szemben reaktív aldehid, vagy keton kondenzációjával nyerünk és észterezett metilol-csoportot tartalmaz, ahol az észterezett szármasék egy, vagy több fenolos hidroxilcsoportot és/vagy egy, vagy több észterezett fenolos hidroxilcsoportot, továbbá a fenolos hidroxilcsoporthoz, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz képest orto- és/vagy para-helyzetben egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaz, és

/2/ egy bázist reagáltatunk egymással víz és/vagy más poláros oldószer jelenlétében.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás a z z a z j e l l e m e z v e , hogy az észterezett fenolos vegyületként egy formaldehid és valamely egygyűrűs fenol, mint például fenol, o-, m-, p-krezol, 3,5-xilen-1-ol, rezorcinol, fteroglucinol, és piregallol kondenzációs reakciójával nyert észterezett metilol-csoportot tartalmazó szármaséket alkalmazunk, amely egy, vagy több fenolos hidroxilcsoportot és/vagy egy, vagy több észterezett fenolos hidroxilcsoportot, továbbá egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaz, amely utóbbiak a fenolos hidroxilcsoporthoz, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz képest orto- és/vagy para-helyzetben találhatók.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás a z s a l j e l l e m e z v e , hogy észterezett fenolos vegyületként részben, vagy teljesen észterezett fenol-formaldehid A-állapotú gyantát alkalmazunk.

13. A 10.-12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás a z s a l j e l l e m e z v e , hogy észterezett fenolos vegyületként a fenolos hidroxilcsoportban, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz képest orto- és/vagy para-helyzetben acetoximetil-csoportokat, vagy formiloxi-metil-csoportokat tartalmazó fenolos vegyületet alkalmazunk.

14. A 10.-13. igénypontok bármelyike szerinti eljárás a z s a l j e l l e m e z v e , hogy bázisként kalciumoxidot, kalciumhidroxidot, magnéziumoxidot, vagy magnéziumhidroxidot alkalmazunk.

15. A 10.-14. igénypontok bármelyike szerinti eljárás a z s a l j e l l e m e z v e , hogy lényegében vízmentes bázist és lényegében vízmentes észterezett fenolos vegyületet alkalmazunk, amelyek nedvességgel közre lépnek reakcióba és képeznek vulkanizált fenolos gyanta termékét.

16. A 15. igénypont szerinti eljárás a z s a l j e l l e m e z v e , hogy egy lényegében vízmentes homogén granulált hőálló anyagot, bázist és észterezett fenolos vegyületet tartalmazó keveréket készítünk, ezt megfelelő alakúra alakítjuk egy

szellőző forma, vagy mag tartóban, majd a formált keveréken a forma, vagy mag tartóban gőzt, vagy vízpárát vezetünk keresztül, amikor a bázis és az észterezett fenolos vegyület egymással reakcióba lép és vulkanizált fenolos gyantát képez, ami a granulált hálós anyag számára kötőanyagként szolgál.

17. A 15. igénypont szerinti eljárás a z z a l j e l l e m e z v e , hogy egy lényegében vízmentes homogén bázis és észterezett fenolos vegyület keveréket bevonatként alkalmazunk egy szubstráton és a bevent szubstrátot hagyjuk nedves atmoszférában állni elég ideig ahhoz, hogy a nedvesség jelenlétében a bázis és az észterezett fenolos vegyület reakcióba lépjen és vulkanizált fenolap gyanta bevonatot képezzen.

18. A 15. igénypont szerinti eljárás a z z a l j e l l e m e z v e , hogy egy bázis, észterezett fenolos vegyület és fújszer keveréket készítünk, majd az elegyhez vizet adunk és habbá alakítjuk így vulkanizált fenolos habot állítunk elő.

19. A 10.-14. igénypontok bármelyike szerinti eljárás a z z a l j e l l e m e z v e , hogy egy lényegében vízmentes észterezett fenolos vegyületet elegyítünk granulált hálós anyaggal, és a kapott keveréket ezután bázis vizes oldatával kezeljük, amikor az észterezett fenolos vegyület és a bázis reakcióba lép egymással és vulkanizált fenolos gyantát képez, ami a granulált hálós anyagot megkötí.

20. Eljárás egy észterezett monogyűrűs fenol, vagy fenolészter vegyület prekursoraként való felhasználására fenolos gyanta előállításában a z z a l j e l l e m e z v e , hogy az észterezett egygyűrűs fenol, vagy fenolészter vegyület egy, vagy több fenolos hidroxilcsoportot, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoportot és a fenolos hidroxilcsoporthoz, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz képest orto- és/vagy para-helyzetben egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaz, és bámiikus alkáli földfém vegyülettel víz és/vagy más poláros oldószer jelenlétében fenolos gyantát képez.

21. A 20. igénypont szerinti felhasználási eljárás a z z a l j e l l e m e z v e , hogy alkáli földfém bámiikus vegyületként kalciumoxidot, kalciumhidroxidot, magnéziumoxidot, vagy magnéziumhidroxidot alkalmazunk.

22. Eljárás vulkanizált fenolos gyanta készítmény előállítására, amely redukált szervesetlen ion tartalmú, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy

/1/ egy észterezett fenolos vegyületet, amely két, vagy több molekula egygyűrűs fenol és egy, vagy több molekula fenolal szemben reaktív aldehid, vagy keton kondenzációs reakciójával előállított termék észterezett metilol-csoportot tartalmazó származéka és egy, vagy több fenolos hidroxilcsoportot és/vagy egy, vagy több észterezett fenolos hidroxilcsoportot, továbbá egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaz, amelyek

a feneles hidroxilcsoportok, vagy észterezett feneles hidroxil - csoportok képest orto- és/vagy para-helyzetben helyezkednek el, és

/2/ egy Mannich bázist reagáltatunk egymással.

23. A 22. igénypont szerinti eljárás a z z a l j e l l e m e s v e , hogy Mannich bázisként 2,4,6-trisz/dimetil-amino-metil/-fenolt alkalmazunk.

24. A 22., va g 23. igénypont szerinti eljárás a z z a l j e l l e m e s v e , hogy észterezett feneles vegyületként fe - nol-formaldehid A-állapotú gyantát alkalmazunk, amely legalább részben acetilozott, vagy legalább részben formilozott.

25. Egy kondenzációs reakció termék származéka, amelyet két, vagy több molekula egygyűrűs fenol, amely lehet fenol, o-krezol, m-krezol, p-krezol, 3,5-xilen-1-ol, rezorcinol, floriglucinol és pirogallol, valamint egy, vagy több molekula fenollal szemben reaktív aldehid, vagy keton kondenzációs reakciójával nyerünk és amely egy, vagy több feneles hidroxilcsoportot és/vagy több ész - terezett feneles hidroxilcsoportot, továbbá a feneles hidroxil - csoportok, vagy észterezett feneles hidroxilcsoportok képest orto- és/vagy para-helyzetű egy, vagy több észterezett metilol - csoportot tartalmaz, ahol egy vagy több észterezett metilol - csoport karbonsav észter csoportot tartalmaz, amely lehet formiát, acetát, acetaacetát, akrilát, propionát, laktát, krotonát, meta - krilát, butirát, izobutirát, kaproát, kaprilát, benzoát, toluát,

p-amino-benzoát, cinnamát, laurát, mirisztát, oxalát, szukcinát, fumarát, maleát, adipát, azelát, szebacát, vagy /1/ általános képletű észter-csoport, ahol R jelentése telített lineáris, vagy elágazó szénláncú kis szénatomszámú szénhidrogén csoport, x je - lentése 0 vagy 1, y jelentése 1-3 közötti egész szám, és z jelen - tése 1, vagy 2 aznal a feltétellel, hogy amennyiben x jelentése 0, akkor z jelentése 1, amely származék bizis hatására víz és/vagy más poláros oldószer jelenlétében keresztkapcsolási reak - cióba lép.

26. Fenolos gyanta készítmény a z z a l j e l l e -
m e z v e , hogy

/1/ egy észterezett fenolos vegyületet, amely egy, vagy több fenolos hidroxilcsoportot és/vagy egy, vagy több észterezett fenolos hidroxilcsoportot, továbbá a fenolos hidroxilcsoporthoz vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz képest orto- és/vagy para-helyzetben egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaz,

/2/ egy nem észterezett fenolos A-állapotú gyantát, és

/3/ egy bázist tartalmaz,

amely víz és/vagy más poláros oldószer jelenlétében lép reakció - ba és vulkanizált fenolos gyanta készítményt eredményez.

27. A 26. igénypont szerinti készítmény a z z a l j e l l e m e z v e , hogy az észterezett fenolos vegyület egy monogyrűs aromás gyűrűt tartalmazó fenol, amelyhez legalább

egy fenolos hidroxilcsoport, vagy ennek észtere kapcsolódik, továbbá egy, vagy több észterezett az aromás gyűrűhöz a fenolos hidroxilcsoporthoz, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz képest orto- és/vagy para-helyzetben kapcsolódó észterezett metilol-csoportot tartalmaz.

28. A 27. igénypont szerinti készítmény a z z a l j e l - l e m e z v e , hogy az észterezett fenolos vegyület észterezett metilol-csoportot tartalmazó fenol, o-krezol, m-krezol, p-krezol, 3,5-xilen-1-ol, rezercinol, floregücinol, biszfenol A, pirogallol, és ezek keveréke, valamint ezek észterei, amelyekben legalább egy fenolos hidroxilcsoport észterre alakított.

29. A 28. igénypont szerinti készítmény a z z a l j e l - l e m e z v e , hogy az észterezett fenolos vegyület lehet 2-/acetoxi-metil/-fenol, 2-/metakrileiloxi-metil/-fenol, 2-/szalicililoxi-metil/-fenol, 2-/acetoxi-metil/-fenol-acetát, 2,6-di-/acetoxi-metil/-p-krezol, 2,6-di-/acetoxi-metil/-p-krezol-acetát, 2,6-di-/acetoacetoxi-metil/-p-krezol, 2,4,6-tri-/acetoxi-metil/-fenol, 2,4,6-tri-/acetoxi-metil/-fenol-acetát, 2,6-di-/acetoxi-metil/-fenol-acetát és 2,2',6,6'-tetra-/acetoxi-metil/-biszfenol A és 2,2',6,6'-tetra-/acetoxi-metil/-biszfenol A-diacetát.

30. A 26. igénypont szerinti készítmény a z z a l j e l - l e m e z v e , hogy az észterezett fenolos vegyület egy észterezett metilol-csoportot tartalmazó származék, amelyet két, vagy

több molekula egygyűrűs fenol és egy, vagy több molekula fenol -
 lal szemben reaktív aldehid, vagy keton kondenzációs reakciójá -
 val állítunk elő, és amely egy, vagy több fenoles hidroxilcsoportot
 és/vagy egy, vagy több észterezett fenoles hidroxilcsoportot,
 továbbá a fenoles hidroxilcsoporthoz, vagy észterezett fenoles hid-
 roxilcsoporthoz képest orto- és/vagy para-helyzetben egy, vagy
 több észterezett metilol-csoportot tartalmaz.

31. A 30. igénypont szerinti készítmény a z z a l j e l -
 l e m e z v e , hogy az észterezett fenol vegyület egy formalde -
 hid és egy monogyűrűs fenol, mint például fenol, o-, m-, p-krenol,
 3,5-xilen-1-ol, rezorcinol, fleroglucinol, pirezallel, vagy ezek
 keveréke kondenzációs reakciójával előállított termék észterezett
 metilol-csoportot tartalmazó származéka, amely egy, vagy több fe-
 noles hidroxilcsoportot és/vagy egy, vagy több észterezett fenoles
 hidroxilcsoportot, továbbá a fenoles hidroxilcsoporthoz, vagy ész-
 terezett fenoles hidroxilcsoporthoz orto- és/vagy para-helyzetben
 egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaz.

32. A 31. igénypont szerinti készítmény a z z a l j e l -
 l e m e z v e , hogy az észterezett fenoles vegyület észterezett,
 vagy részben észterezett fenol-formaldehid A-állapotú gyanta.

33. A 30.-32. igénypontok bármelyike szerinti készítmény,
 a z z a l j e l l e m e z v e , hogy az észterezett fenoles ve-
 gyület egy, vagy több acetoxi-metil-csoportot, vagy formiloxi-

metil-csoportot tartalmaz, amelyek egy fenolos hidroxilcsoport -
hoz, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz képest orto-
és/vagy para-helyzetben helyezkednek el.

34. A 26.-33. igénypontok bármelyike szerinti készítmény
a z a l j e l l e m e z v e , hogy a bázis litium, nátrium,
kálium, kalcium és magnézium oxid, vagy hidroxid.

35. Fenolos gyanta készítmény a z a l j e l l e -
m e z v e , hogy

/1/ egy észterezett fenolos vegyületet, amely két, vagy
több egygyűrűs fenol és egy, vagy több fenollal szemben reaktív
aldehid, vagy keton kondenzációs reakciótermékének észterezett
metilol-csoportot tartalmazó származéka, amely egy vagy több
fenolos hidroxilcsoportot és/vagy egy, vagy több észterezett fe-
nolos hidroxilcsoportot, továbbá a fenolos hidroxilcsoporthoz
vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz képest orto- és/vagy
para-helyzetben egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tar-
talmas, és

/2/ egy bázist tartalmaz,
amelyek víz és/vagy más poláros oldószer jelenlétében reakció -
ba lép és vulkanizált fenolos gyantát képes.

36. A 35. igénypont szerinti készítmény a z a l
j e l l e m e z v e , hogy az észterezett fenolos vegyület egy

észterezett metilol-csoportot tartalmazó származék, a formaldehid és monogyűrűs fenől, mint például fenol, o-, m-, p-krezol, 3,5-xilen-1-ol, rezorcinol, floroglucinol, és pirogallel, vagy ezek keveréke kondenzációjával előállított terméknek, amely egy, vagy több fenolos hidroxilcsoportot és/vagy egy, vagy több észterezett fenolos hidroxilcsoportot, továbbá a fenolos hidroxilcsoporthoz, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz képest orto- és/vagy para-helyzetben található egy, vagy több észterezett metilol-csoportot tartalmaz.

37. A 36. igénypont szerinti készítmény a z z a l j e l l e m e s v e , hogy az észterezett fenolos vegyület észterezett, vagy részben észterezett fenol-formaldehid A-állapotú gyanta.

38. A 35.-37. igénypontok bármelyike szerinti készítmény a z z a l j e l l e m e s v e , hogy az észterezett fenolos vegyület egy, vagy több acetoxi-metil-csoportot, vagy formiloxi-metil-csoportot tartalmaz egy fenolos hidroxilcsoporthoz, vagy észterezett fenolos hidroxilcsoporthoz képest orto- és/vagy para-helyzetben.

39. A 35.-38. igénypontok bármelyike szerinti készítmény a z z a l j e l l e m e s v e , hogy a bázis kalciumoxid, kalciumhidroxid, magnéziumoxid, és magnéziumhidroxid.

40. A 26.-39. igénypontok bármelyike szerinti készítmény a z z a l j e l l e m e s v e , hogy ez továbbá fujató szert,

vagy habképző szert tartalmaz.

41. Üntődei forma készítmény a z s a l j e l l e m e z -
v e, hogy nagyobb mennyiség granulált hálható anyagot és kisebb
a granulált hálható anyag kötésében hatásos mennyiségű 26.-39. i-
géypontok szerinti fenolos gyanta készítményt tartalmaz.

42. A 41. igénypont szerinti készítmény a z s a l j e l -
l e m e z v e, hogy továbbá szilán kapcsoló szert tartalmaz.

S.G. & K.
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI
ÉS SZABADALMI IRODA
1061 BUDAPEST, DALSZÍNHÁZ U. 10.
TELEFON: 153-3733

S. G. & K.

[Handwritten signature]

65 oldal ~~szilán~~ nélkül + 1 ábra

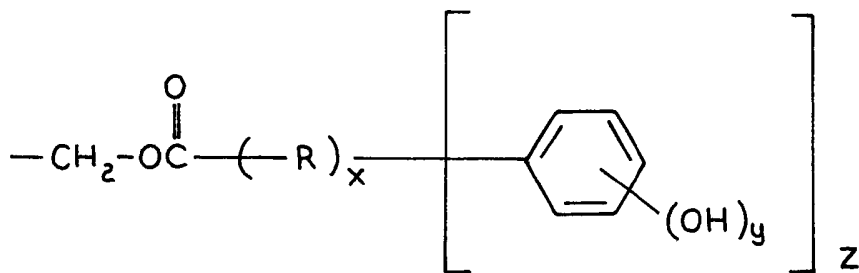
Illetve!

936/90

51300 41

10005

1/1



(1)

S.G. & K.
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI
SZABADALMI IRODA
1061 BUDAPEST, DALSZÍNHÁZ U. 10.
TELEFÓN: 185-7139

