



Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr

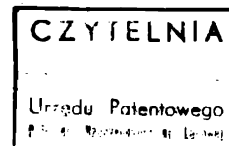
Int. Cl.<sup>2</sup> C08G 14/08

Zgłoszono: 02.06.79 (P. 216077)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.80

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1982



**Twórcy wynalazku:** Zygmunt Wirpsza, Barbara Stachera, Tadeusz Janik

**Uprawniony z patentu tymczasowego:** Wyższa Szkoła Inżynierska,  
Radom (Polska)

### **Sposób wytwarzania elastycznych żywic i tworzyw fenolowo-uretanowo-formaldehadowych**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elastycznych żywic i tworzyw fenolowo-uretanowo-formaldehadowych ze związków fenolowych, związków zawierających grupy amidowe i formaldehydu.

Znane są sposoby zwiększania elastyczności kruchych żywic fenolowo-formaldehadowych przez to, że wprowadza się do nich napelniacze — w tłoczywach lub plastyfikatory — w lakierach (Bachman, Muller „Phenoplaste”, 1978).

Z opisów patentowych RFN nr 852450 i 2459765 znane są sposoby otrzymywania uretanów w wyniku reakcji alkoholi, zwłaszcza wielohydroksylowych z mocznikiem w podwyższonej temperaturze. Otrzymywanie wielourethanów, które są ciałami stałymi i nie wszystkie topią się do temperatury rozkładu, tymi sposobami, jest bardzo kłopotliwe gdyż mieszanina reakcyjna alkoholi wielohydroksylowych i mocznika została się podczas reakcji, nawet w podwyższonej temperaturze, co uniemożliwia mieszanie, manipulację a nawet samo wyładowanie produktu z reaktora.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania elastycznych żywic i tworzyw fenolowo-uretanowo-formaldehadowych, który jednocześnie pozwoli uniknąć trudności związanych z syntezą wielourethanów.

Sposób według wynalazku polega na tym, że 1 mol związku lub związków zawierających co najmniej jedną, korzystnie dwie grupy hydroksylowe przy węglu alifatycznym, 0,01–4,0 mole związku lub związków fenolowych, korzystnie fenolu oraz 0,5–2 mole mocznika na każdy gramorównoważnik alifatycznych grup hydroksylowych ogrzewa się w temperaturze 373–473 K do wydzielania się co najmniej 0,5, korzystnie 1 mol amoniaku lub do ubytku co najmniej 8,5, korzystnie 17 g masy mieszaniny reakcyjnej na gramorównoważnik alifatycznych grup hydroksylowych. Następnie po ewentualnym odgazowaniu mieszaninę reakcyjną kondensuje się z co najmniej 1, korzystnie z ponad 2 molami formaldehydu, korzystnie w postaci formaliny i ewentualnie dodaje się innych związków reagujących z formaldehydem, po czym otrzymane żywice utwardza się znanymi sposobami.

Fenole jako związki kwaśne, podczas ogrzewania z mocznikiem i związkami zawierającymi grupy hydroksylowe, przyspieszają reakcję powstawania uretanu oraz działają jako jego rozpuszczalniki i zapobiegają zestalaniu się mieszaniny. Obecna w mieszaninie reakcyjnej wodę usuwa się przez oddestylowanie azeotropowe z toluenem albo przez dodanie dodatkowo 1 mola mocznika na każdy mol wody obecnej w mieszaninie reakcyjnej. Z rozkładu wodą 1 mola mocznika wydziela się 78 części lotnych ( $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ ), w tym 2 mole amoniaku.

W otrzymanych według wynalazku żywicach nowolakowych lub rezolowych fenolowo-uretanowo-formaldehadowych alifatyczne rodniki uretanów nadają im elastyczność, a reszty fenolowe zwiększoną wytrzymałość mechaniczną i odporność termiczną.

Sposób według wynalazku pozwala nie tylko na otrzymanie nowych żywic fenolowo-uretanowo-formaldehadowych o zwiększonej elastyczności z tanich i dostępnych surowców (fenol, mocznik, glikole, formaldehyd) ale na otrzymywanie ich w sposób najbardziej korzystny technicznie i ekonomicznie, bez kłopotów związanych z zestalaniem się wielouretanów w reaktorze, bez wydzielenia produktów przejściowych, z maksymalnie możliwą wydajnością.

**Przykład I.** Mieszaninę 1 mola (107 g) butandiolu 1,4, 2 mole (188 g) fenolu, 2 mole (120 g) mocznika i 200 g toluenu ogrzewa się do wrzenia w kolbie reakcyjnej z chłodnicą zwrotną z nasadką azeotropową i prowadzi destylację z zawracaniem toluenu aż destylat przestaje się rozdzielać. Wówczas otwiera się kran nasadki i podnosi temperaturę, oddestylowując toluen. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się następnie bez dostępu wilgoci powietrza przez 9 godzin w temperaturze 453 K do ustalenia się masy mieszaniny reakcyjnej. Następnie produkt chłodzi się do temperatury pokojowej, odgazowuje pod próżnią i rozpuszcza w 506 g 35% formaliny o pH 7, zawierającej 6 moli  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Roztwór alkalizuje się przez dodatek 4 g 50% roztworu NaOH i prowadzi reakcję polikondensacji przez 60 minut w temperaturze wrzenia z chłodnicą zwrotną. Następnie żywicę odwadnia się przez destylację próżniową w temperaturze 333–353 K, otrzymując 600 g żywicy o stężeniu około 75% zawartości wolnego fenolu 5,8%. Casy żelowania żywicy z katalizatorem i bez podano w tablicy I.

T a b e l a I

| Ilość katalizatora 75% roztworu<br>wodnego kwasu p-tolueno-<br>sulfonowego | Czas żelowania w temperaturze (sek.) |       |       |       |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|-------|
|                                                                            | 293 K                                | 393 K | 423 K | 453 K |
| 0                                                                          | .                                    | .     | 174   | 55    |
| 1                                                                          | .                                    | 3660  | 486   | 130   |
| 4                                                                          | .                                    | 615   | 58    | 42    |
| 10                                                                         | 9000                                 | 63    | 41    | 33    |

Błona żywicy o grubości 100  $\mu\text{m}$ , utwardzana 48 godzin wobec 10% 75% kwasu p-toluenosulfonowego, w temperaturze pokojowej wytrzymuje bez pęknięcia zgięcie na przecie o średnicy 5 mm. Lita żywica (belecza o grubości 10 mm) utwardzana w temperaturze pokojowej wobec katalizatora jak wyżej 24 godziny i dotwardzana 2,5 godziny w temperaturze 375 K ma udarność 1,2  $\text{kJ}/\text{cm}^2$ .

Żywica utwardzana 3 minuty w temperaturze 423 K wobec 3% kwasu p-toluenosulfonowego wytrzymuje bez zmian 30 minutowe działanie wrzącej wody.

**Przykład II.** Mieszaninę 200 g fenolu (2,13 mola), 65,2 g butandiolu 1,4 (0,61 mola), 73,2 g mocznika (1,22 mola) i 200 g toluenu ogrzewa się do wrzenia w kolbie reakcyjnej z chłodnicą zwrotną i nasadką destylacyjną i prowadzi destylację z zawracaniem toluenu dotąd, aż destylat przestaje się rozdzielać. Wówczas oddestylowuje się toluen i podnosi temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 453 K, utrzymując w tej temperaturze do ustalenia się masy mieszaniny reakcyjnej. Następnie produkt chłodzi się do temperatury pokojowej, odparowuje pod próżnią i rozpuszcza się w 200 g 37% formaliny, po czym zakwasza się 2 ml stężonego kwasu solnego. Reakcję polikondensacji prowadzi się 60 minut w temperaturze wrzenia i chłodnicą zwrotną, po czym zlewa się warstwę wodną a żywicę odwadnia się przez destylację w temperaturze 373–393 K, otrzymując nowolak fenolowo-uretanowy. Żywica ta utwardza się w czasie 15 minut w temperaturze 423 K wobec 10% sześciometylenoczeroaminy. Utwardzona błona tej żywicy o grubości 100  $\mu\text{m}$  jest odporna na wrzącą wodę i rozpuszczalniki a wytrzymuje bez pęknięcia zgięcie na przecie o średnicy 12 mm.

**Przykład III.** Mieszaninę 1 mola (107,2 g) glikolu dwuetylenowego, 2 moli (182 g) fenolu i 2,5 mola (150 g) mocznika, zawierającą 2,3% wody, ogrzewa się 10 godzin w 453 K do wydzielenia się 51 g (3 mole) amoniaku. Następnie produkt schładza się do 340 K, odgazowuje pod próżnią i rozpuszcza się w 488 g zobojętnionej 37% formaliny (6 moli  $\text{CH}_2\text{O}$ ), a następnie ogrzewa się 30 minut do wrzenia z chłodnicą zwrotną po czym zagęszcza się pod próżnią, w temperaturze 333–343 K. Otrzymuje się 320 g lepkiej żywicy barwy pomarańczowej, o zawartości 6% wolnego fenolu. Czas żelowania żywicy z katalizatorem i bez podano w tabeli II.

Tabela II

| Ilość katalizatora, 75% roztworu<br>wodnego kwasu p-tolueno-<br>sulfonowego | Czas żelowania w temperaturze (sek.) |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                                                             | 333 K                                | 353 K | 373 K | 423 K | 453 K |
| 0                                                                           | .                                    | .     | .     | 260   | 115   |
| 10                                                                          | 280                                  | 63    | 35    | 25    | 20    |

Błona żywicy o grubości 100  $\mu\text{m}$  utwardzana 48 godzin w temperaturze pokojowej z dodatkiem 7,5% kwasu p-toluenosulfonowego wytrzymuje bez pęknięcia zgięcie na pręcie o średnicy 4 mm.

**Przykład IV.** Mieszaninę 1 mola (88 g) alkoholu amyłowego, 1,5 mola (141 g) fenolu, 1,2 mola (72 g) mocznika, 0,2 mola (1,8 g) wody ogrzewa się 24 godziny w temperaturze 413–444 K do wydzielania się 1,4 mola amoniaku i ubytku masy 42 g. Produkt chłodzi się do temperatury 363 K, odgazowuje pod lekką próżnią i rozpuszcza się w 171 g 37% formaliny (2,1 mola  $\text{CH}_2\text{O}$ ) po czym stale mieszając zakwasza się 1 ml stężonego kwasu solnego i ogrzewa się do wrzenia z chłodnicą zwrotną, utrzymując mieszaninę reakcyjną w tej temperaturze przez 15 minut. Po schłodzeniu, oddziela się warstwę wodną a z pozostałej żywicy oddestylowuje się resztki wody w temperaturze 283–293 K. Otrzymuje się żywicę nowolakową fenolowo-uretanowo-formaldehydową o temperaturze mięknięcia 353 K która utwardza się w czasie 5–15 minut w temperaturze 390–423 K wobec 7% urotropiny, a po utwardzeniu jest bardziej elastyczna od analogicznie utwardzonej urotropiną zwykłej fenolowej żywicy nowolakowej.

**Przykład V.** Mieszaninę bezwodnych 19 g fenolu (0,2 mola), 92,5 g glikolu polioksyetylenowego 400 (0,23 mola) i 24,6 mocznika (0,41 mola) ogrzewa się mieszając 6 godzin w temperaturze 453 K do ustalenia się i ubytku 6,8 g masy mieszaniny reakcyjnej. Mieszaninę schładza się do 363 K, odgazowuje amoniak pod próżnią, dodaje się 73 g 37% formaliny, po czym alkalizuje się roztworem wodorotlenku sodu do pH 9 i ogrzewa 1,5 godziny w temperaturze wrzenia z chłodnicą zwrotną. Następnie z mieszaniny reakcyjnej, w temperaturze 330–340 K pod próżnią oddestylowuje się wodę i otrzymuje się płynną żywicę rezolową. Żywica ta utwardzana 30 minut w temperaturze 453 K wobec 4% kwasu p-toluenosulfonowego sieciuje na wysoce elastyczny produkt nierozpuszczalny i nietopliwy, o dobrej adhezji do stali, nieodporny na działanie wody (bieleje i pęcznieje). Żywica ta nadaje się szczególnie na taśmy samoprzylepne.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elastycznych żywic i tworzyw fenolowo-uretanowo-formaldehydowych, **znamienny tym**, że 1 mol związku lub związków zawierających co najmniej jedną, korzystnie dwie grupy hydroksylowe przy węglu alifatycznym, 0,01–4,0 mole związku lub związków fenolowych, korzystnie fenolu, oraz 0,5–2,0 mola mocznika na każdy gramorównoważnik alifatycznych grup hydroksylowych ogrzewa się w temperaturze 373–473 K do wydzielania co najmniej 0,5, korzystnie 1 mola amoniaku lub ubytku co najmniej 8,5 korzystnie 17 g masy mieszaniny reakcyjnej na gramorównoważnik alifatycznych grup hydroksylowych, ewentualnie odgazowuje się, a następnie kondensuje z co najmniej 1, korzystnie z ponad 2 molami formaldehydu, korzystnie w postaci formaliny i ewentualnie dodaje się innych związków reagujących z formaldehydem, po czym otrzymane żywice ewentualnie utwardza się znanymi sposobami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ilość mocznika zwiększa się o 1 mol na każdy mol wody obecnej w mieszaninie reakcyjnej, a reakcję prowadzi do wydzielania dodatkowo o 2 mole amoniaku więcej lub ubytku masy o 78 g więcej na każdy mol wody.