



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113884** (13) **U**  
(51) МПК (2016.01)  
**C08G 59/00**

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки:	<b>u 2016 04858</b>	(72) Винахідник(и):	<b>Братичак Михайло Миколайович (UA), Башта Богдана Богданівна (UA), Марта Плонська (PL), Зубик Галина Миколаївна (UA)</b>
(22) Дата подання заявки:	<b>29.04.2016</b>	(73) Власник(и):	<b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79013 (UA)</b>
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель:	<b>27.02.2017</b>		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>27.02.2017, Бюл.№ 4</b>		

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНОЇ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ РЕЗОЛЬНОГО ТИПУ

### (57) Реферат:

Спосіб одержання модифікованої феноло-формальдегідної смоли резольного типу з пероксидними групами за реакцією поліконденсації у присутності лужного каталізатора при нагріванні. Реакцію ведуть в одну стадію. Як вихідні речовини використовують фенол та формальдегід у вигляді 37 %-го водного розчину в присутності каталізатора NaOH при постійному перемішуванні за температури 363 K впродовж 2-3-ох годин з подальшим додаванням трет-бутилу гідропероксиду та ZnO, за температури 343 K при постійному перемішуванні впродовж наступних 4-ох годин при співвідношенні фенол:формальдегід:трет-бутилу гідропероксид, рівному 1,0:4,5:1,25 моль, відповідно.

UA 113884 U



Корисна модель належить до хімічної промисловості, а саме до хімії високомолекулярних сполук, та призначена для застосування в процесах створення композиційних матеріалів: клеї, лаки, пластики, захисні покриття.

Відомий спосіб одержання пероксидного олігомеру на основі феноло-формальдегідної смоли внаслідок взаємодії феноло-формальдегідної смоли новолачного типу з пероксидною похідною епоксидної смоли ЕД-24 в присутності гідроксиду калію за температури 323-333 К, протягом 6 годин в середовищі 2-пропанолу [Братичак М.М., Страп Г.М., Бруждзяк П., Гапонюк Й. Структурування епокси-олігомерних сумішей в присутності модифікованих феноло-формальдегідних смол // Укр. хім. журнал. - 2014. - Т. 80, № 3. - С. 54-60.].

Однак у відомому способі використовують як вихідні речовини феноло-формальдегідну смолу та пероксидну похідну епоксидної смоли ЕД-24, що не є промисловими продуктами і вимагають попереднього їх синтезу у лабораторних умовах, що робить процес одержання феноло-формальдегідних смол з пероксидними групами складним, багатостадійним і довготривалим.

Відомий інший спосіб одержання феноло-формальдегідних смол з пероксидними групами внаслідок взаємодії формальдегідної смоли на основі фенолу, п-крезолу або трикрезолу новолачного або резольного типу з 1,2-епокси-3-трет-бутил-пероксипропаном в присутності їдкового калію за температури 313-333 К, протягом 3-4 годин в середовищі трет-бутанолу [А. с. 478843 СССР, М. Кл.<sup>2</sup> C08G 5/18. Способ получения модифицированных феноло-формальдегидных смол новолачного и резольного типов / В.А. Пучин, Г.И. Елагин, М.Н. Братычак и Н.Н. Мачалаба (СССР). - № 1915024/23-05; заявл. 24.04.73].

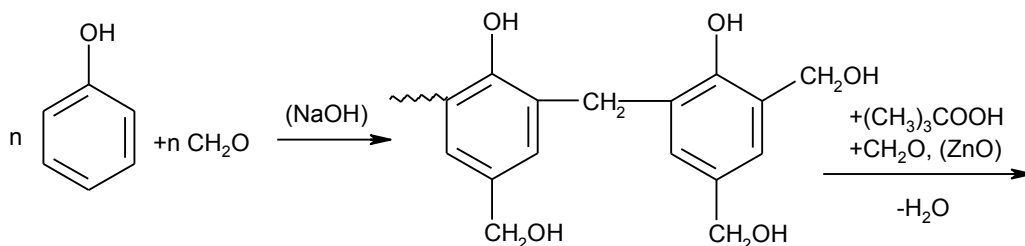
Проте, в процесі як вихідні речовини також використовують непромислові продукти, а саме: феноло-формальдегідні смоли та 1,2-епокси-3-трет-бутил-пероксипропан, що вимагають попереднього їх одержання синтетичним способом, який в свою чергу є складним, довготривалим та економічно-затратним, що робить одержання пероксидовмісних феноло-формальдегідних олігомерів складним і багатостадійним процесом.

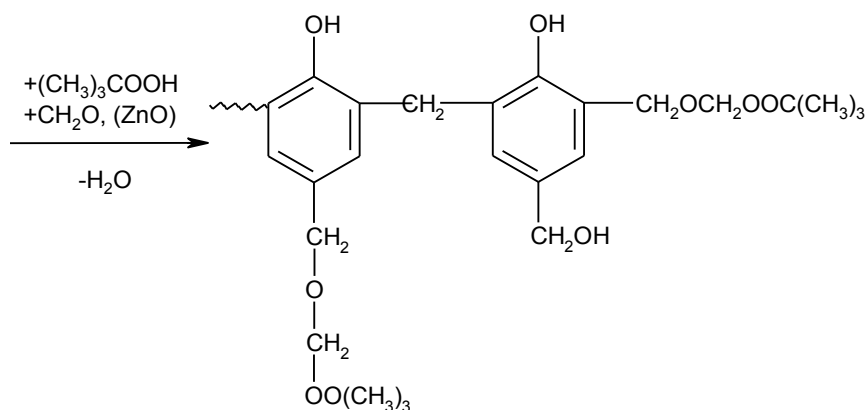
В основу корисної моделі поставлено задачу створити спосіб одержання феноло-формальдегідної смоли резольного типу з пероксидними групами з доступних промислових вихідних речовин та спростити процес синтезу.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання феноло-формальдегідної смоли резольного типу з пероксидними групами, що здійснювали внаслідок синтезу за реакцією поліконденсації у присутності лужного каталізатора при нагріванні, згідно з корисною моделлю, реакцію ведуть в одну стадію та як вихідні речовини використовують фенол та формальдегід, у вигляді 37 %-го водного розчину, в присутності каталізатора NaOH при постійному перемішуванні за температури 363 впродовж 2-3-ох годин з подальшим додаванням трет-бутилу гідропероксиду та ZnO, за температури 343 К при постійному перемішуванні впродовж наступних 4-ох годин при співвідношенні фенол: формальдегід: трет-бутилу гідропероксид, рівному 1,0:4,5:1,25 моль відповідно.

Вперше запропоновано для синтезу феноло-формальдегідної смоли резольного типу з пероксидними групами використовувати доступні промислові вихідні речовини, які не вимагають попереднього їх синтезу, тобто фенол, формальдегід у вигляді 37 %-го водного розчину та трет-бутилу гідропероксид, що в свою чергу робить процес простим, одностадійним та недовготривалим. Завдяки зміні вихідних реагуючих речовин та використанню формальдегіду у вигляді 37 %-го водного розчину, який слугує реакційним середовищем, вдалося забезпечити гомогенність реакційної суміші без використання розчинника. Все це впливає на спрощення процесу синтезу.

Феноло-формальдегідна смола резольного типу з пероксидними групами була синтезована за схемою:





- як каталізатор взаємодії фенолу та формальдегіду використовували NaOH, а при додаванні у реакційну масу трет-бутилу гідропероксиду для подальшого хімічного перетворення використовували каталізатор ZnO;

- суміш фенолу, 37 % водного розчину формальдегіду та NaOH нагрівали при постійному перемішуванні до температури 363 K впродовж 2-3-ох годин;

- суміш охолоджували до 343 K та вносили в реакційну масу трет-бутилу гідропероксид, додаткову кількість формальдегіду й ZnO;

- реакційну масу витримували при постійному перемішуванні протягом 4-ох годин за температури 363 K;

- співвідношення фенол: формальдегід: трет-бутилу гідропероксид становило 1: 4,5: 1,25 моль відповідно.

Для отримання феноло-формальдегідної смоли резольного типу з пероксидними групами використовували: круглодонний реактор, зворотний водяний холодильник, електричну мішалку, гідрозатвор та термостат.

Реагенти: фенол хімічно чистий ("х.ч."), 37 %-ий водний розчин формальдегіду "х.ч." (формалін), трет-бутилу гідропероксид чистий для аналізів ("ч.д.а."), NaOH "ч.д.а.", ZnO "ч.д.а."

#### Приклад

Синтез феноло-формальдегідної смоли резольного типу з пероксидними групами здійснюють в тригорловому круглодонному реакторі, що поміщений у термостат та обладнаний механічною мішалкою і зворотним холодильником. Співвідношення вихідних речовин фенол: формальдегід: трет-бутилу гідропероксид рівне 1,0:4,5:1,25 моль відповідно. В реактор поміщають 50 г фенолу, 86 г 37 %-ого водного розчину формальдегіду та 0,5 г NaOH. Суміш при перемішуванні витримують за температури 363 K впродовж 2-3-ох годин, а потім охолоджують до кімнатної температури і нейтралізують 10 %-им водним розчином оцтової кислоти. Надалі реакційну масу нагрівають до температури 343 K і вносять 107 г формаліну, 60 г трет-бутилу гідропероксиду (90 %-го) та 4,3 г ZnO і при перемішуванні витримують за температури 343 K протягом 4-ох годин. Після цього реакційну масу охолоджують до кімнатної температури, фільтрують та піддають вакуумній відгонці за температури не вище 333 K до утворення в'язкої маси. Отриманий продукт переосаджують у петролейному етері. Надалі отриманий в'язкий продукт розчиняють в ацетоні та відділяють утворений білий осад. Розчин фільтрують та піддають вакуумній відгонці за температури 333 K до постійної маси.

Отримують 97 г в'язкого продукту темно-оранжевого кольору, розчинного в діоксані, ацетоні та інших органічних розчинниках, для якого знайдено: молекулярна маса (кріоскопія, діоксан) 360 г/моль, вміст активного кисню 3,7 %.

Чистоту та структуру синтезованого продукту визначали функційним хімічними аналізом, ІЧ та ПМР спектроскопією. Присутність OH-груп підтверджено смугою поглинання при  $3352\text{ см}^{-1}$  в ІЧ спектрі та хімічним зсувом при 3,2 м. ч. в спектрі ПМР, наявність  $-\text{CH}_2-$  фрагментів - валентними коливаннями при  $2928\text{ см}^{-1}$  та хімічними зсувами при 1,10 та 1,16 м. ч., ароматичних кілець смугами поглинання при  $1525$  та  $1500\text{ см}^{-1}$  та сигналами протонів при 7,2 м. ч., утворення  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  зв'язків - наявними в ІЧ спектрі смугами поглинання при  $1275$ ,  $1120$ ,  $1070$ ,  $950$  та  $910\text{ см}^{-1}$ . Вміст у структурі смоли  $-\text{CH}_2\text{O}-$  та  $-\text{CHO}-$  фрагментів підтверджували хімічними зсувами в ПМР спектрі при 4,80 та 4,97 м. ч., присутність пероксидного фрагменту - наявністю дублету гем-диметильних коливань при  $1360$  і  $1380\text{ см}^{-1}$ , та сигналами гем-диметильних протонів у трет-бутильній групі при 1,54 м. ч.

Вміст в синтезованій сполуці пероксидних груп підтверджували за допомогою визначення у ній вмісту активного кисню. Для визначення вмісту активного кисню використовували методику,

наведену в [Антоновський Л.В. Аналитическая химия органических пероксидных соединений / Антоновський Л.В., Бузланова М.М. - М.: Химия, 1978. - 112 с.].

Молекулярну масу синтезованого олігомеру визначали кріоскопічним методом [Одаб'яшан Г.В. Лабораторний практикум по хімії і технології органічного і нафтехімічного синтезу / Одаб'яшан Г.В., Швець В.Ф. - М: Химия, 1992. - 240 с.].

Завдяки запропонованим вихідним реагуючим речовинам, зокрема використанню промислових реагентів: фенолу, формальдегіду та трет-бутилу гідропероксиду було одержано феноло-формальдегідну смолу резольного типу з пероксидними групами простим способом впродовж однієї стадії синтезу без використання розчинника.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання модифікованої феноло-формальдегідної смоли резольного типу, а саме з пероксидними групами, за реакцією поліконденсації у присутності лужного каталізатора при нагріванні, який **відрізняється** тим, що реакцію ведуть в одну стадію та як вихідні речовини використовують фенол та формальдегід у вигляді 37 %-го водного розчину в присутності каталізатора NaOH при постійному перемішуванні за температури 363 К впродовж 2-3-ох годин з подальшим додаванням трет-бутилу гідропероксиду та ZnO, за температури 343 К при постійному перемішуванні впродовж наступних 4-ох годин при співвідношенні фенол:формальдегід:трет-бутилу гідропероксид, рівному 1,0:4,5:1,25 моль, відповідно.

---

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601