



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 413 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 G 8/28  
C 08 L 61/14

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 G / 336 082 7	(22)	21. 12. 89	(44)	20. 02. 92
(31)	8829984.7	(32)	22. 12. 88	(33)	GB

(71) siehe (73)

(72) Lemon, Peter H. R. B., GB; King, James G., GB; Murray, Graham, GB; Leoni, Henry, GB; Gerber, Arthur H., US

(73) Borden (UK) Limited, North Baddesley, Southampton, GB

(74) Ruschke und Partner, Patentanwälte, Kurfürstendamm 182/183, W - 1000 Berlin 15, DE

(54) Verfahren zur Herstellung einer ausgehärteten Phenolharzzusammensetzung sowie eine Phenolharzzusammensetzung und die Verwendung als chemischem Vorläufer für ein Phenolharz, eines veresterten, mononuklearen Phenols oder Phenolesters

(55) ausgehärtete Phenolharzzusammensetzung; Verwendung als chemischer Vorläufer; veresterte Phenolverbindung; Phenolhydroxylgruppe; veresterte Methylolgruppe; Orthostellung; Parastellung; polare Lösungsmittel; Gießereiformzusammensetzung; Oberflächenbeschichtung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer ausgehärteten Phenolharzzusammensetzung sowie eine Phenolharzzusammensetzung und die Verwendung als chemischem Vorläufer für ein Phenolharz, eines veresterten, mononuklearen Phenols oder Phenolesters. Ein ausgehärtetes Phenolharz kann hergestellt werden durch Reaktion (1) einer veresterten Phenolverbindung, die eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und außerdem eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu der (veresterten) Phenolhydroxylgruppe enthält, und (2) eines Phenolresolharzes bei Vorhandensein von Wasser und/oder eines anderen polaren Lösungsmittels. Diese Methode kann bei der Herstellung von Klebemitteln auf Phenolbasis, Gießereiformzusammensetzungen auf Phenolbasis, Oberflächenbeschichtungen auf Phenolbasis, Schaumstoffen und Grubenausbaumitteln auf Phenolbasis eingesetzt werden.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung einer ausgehärteten Phenolharzzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie besteht in der Reaktion
  - A) (1) einer veresterten Phenolverbindung, die eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und außerdem eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält,  
(2) einer unveresterten Phenolresolharzzusammensetzung und  
(3) einer Base  
bei Vorhandensein von Wasser und/oder eines anderen polaren Lösungsmittels,  
oder in der Reaktion
  - B) (1) einer veresterten Phenolverbindung, die besteht aus einem veresterten, methylolgruppenhaltigen Derivat eines Kondensationsreaktionsproduktes, das gewonnen wird durch die Reaktion von zwei oder mehr Molekülen eines mononuklearen Phenols mit einem oder mehreren Molekülen eines phenolreaktiven Aldehyds oder Ketons, wobei dieses Derivat eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält,  
(2) einer Base  
bei Vorhandensein von Wasser und/oder einem anderen polaren Lösungsmittel  
oder zur Herstellung der ausgehärteten Phenolharzzusammensetzung mit einem verminderten Gehalt an anorganischen Ionen in der Reaktion
  - C) (1) einer veresterten Phenolverbindung, die besteht aus einem veresterten, methylolgruppenhaltigen Derivat eines Kondensationsreaktionsproduktes, das gewonnen wird durch die Reaktion von zwei oder mehr Molekülen eines mononuklearen Phenols mit einem oder mehreren Molekülen eines phenolreaktiven Aldehyds oder Ketons, wobei dieses Derivat eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und eine oder mehrere Methylolgruppen in einer Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält, und  
(2) einer Mannich-Base.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die veresterte Phenolverbindung ein mononukleares Phenol ist, das einen aromatischen Ring hat, an den wenigstens eine Phenolhydroxylgruppe gebunden ist, oder dessen Ester, der wenigstens eine veresterte Phenolhydroxylgruppe enthält, die außerdem eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen enthält, die an den aromatischen Ring in einer Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe gebunden sind.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die veresterte Phenolverbindung ausgewählt wird aus verestertem, methylolsubstituiertem Phenol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, 3,5-Xylen-1-ol, Resorzinol, Phlorogluzinol, Bisphenol-A, Pyrogallol und deren Gemischen und Estern dieser Verbindungen, bei denen die Phenolhydroxylgruppe oder wenigstens eine der Phenolhydroxylgruppen verestert ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die veresterte Phenolverbindung ausgewählt wird aus 2-Azetyloxymethylphenol, 2-Methacryloyloxymethylphenol, 2-Salizyloyloxymethylphenol, 2-Azetyloxymethylphenolazetat, 2,6-Diazetyloxymethyl-p-kresol, 2,6-Diazetyloxymethyl-p-kresolazetat, 2,6-Diazetoazetyloxymethyl-p-kresol, 2,4,6-triazetyloxymethylphenol, 2,4,6-Triazetyloxymethylphenolazetat, 2,6-Diazetyloxymethylphenolazetat, 2,2',6,6'-Tetraazetyloxymethyl-Bisphenol-A und 2,2',6,6'-Tetraazetyloxymethyl-Bisphenol-A-diazetat.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die veresterte Phenolverbindung besteht aus einem veresterten, methylolgruppenhaltigen Derivat eines Kondensationsreaktionsproduktes, das gewonnen wird durch die Reaktion von zwei oder mehr Molekülen eines mononuklearen Phenols mit einem oder mehreren Molekülen eines phenolreaktiven Aldehyds oder Ketons, wobei dieses Derivat eine oder mehrere Phenolhydroxygruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die veresterte Phenolverbindung besteht aus einem veresterten, methylolgruppenhaltigen Derivat eines Kondensationsreaktionsproduktes, das gewonnen wird durch die Reaktion von Formaldehyd und einem mononuklearen Phenol, das ausgewählt wird aus Phenol, o-, m- oder p-Kresol, 3,5-Xylen-1-ol, Resorzinol, Phlorogluzinol, Pyrogallol oder deren Gemisch, wobei dieses Derivat eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppen oder veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die veresterte Phenolverbindung ein verestertes oder teilweise verestertes Phenol-Formaldehyd-Resolharz ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die veresterte Phenolverbindung eine oder mehrere Azetyloxymethylgruppen oder Formyloxymethylgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Base ein Alkali ist, das aus den Oxiden und Hydroxiden von Lithium, Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium ausgewählt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die veresterte Phenolverbindung besteht aus einem veresterten, methylolgruppenhaltigen Derivat eines Kondensationsreaktionsproduktes, das gewonnen wird durch die Reaktion von Formaldehyd und einem mononuklearen Phenol, das ausgewählt wird aus Phenol, o-, m- oder p-Kresol, 3,5-Xylen-1-ol, Resorzinol, Phlorogluzinol und Pyrogallol, wobei dieses Derivat eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen in Ortho- und/oder Feststellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die veresterte Phenolverbindung ein verestertes oder teilweise verestertes Phenol-Formaldehyd-Resolharz ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 10 und 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die veresterte Phenolverbindung eine oder mehrere Azetyloxymethylgruppen oder Formaloxymethylgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenol-Hydroxylgruppe enthält.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Base aus Calciumoxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid und Magnesiumhydroxid ausgewählt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine im wesentlichen anhydrische Base und eine im wesentlichen anhydrische, veresterte Phenolverbindung miteinander gemischt werden, um ein Gemisch zu bilden, das eine Reaktion durchläuft, um bei der weiteren Behandlung mit Feuchtigkeit eine ausgehärtete Phenolharzzusammensetzung zu bilden.
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein im wesentlichen anhydrisches, homogenes Gemisch aus einem granulierten, feuerfesten Material, Base und veresteter Phenolverbindung hergestellt, in einer belüfteten Form oder einem solchen Kernkasten geformt und dann Dampf oder Wasserdampf in das geformte Gemisch in der Form oder dem Kernkasten geleitet wird, wodurch die Base und die veresterte Phenolverbindung miteinander reagieren, um ein ausgehärtetes Phenolharz zu bilden, welches das granulierten, feuerfeste Material bindet.
16. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein im wesentlichen anhydrisches, homogenes Gemisch einer Base und einer veresterten Phenolverbindung als Überzug auf ein Substrat aufgebracht wird und das beschichtete Substrat über eine ausreichend lange Zeit in einer feuchten Atmosphäre stehen gelassen wird, damit die Base und die veresterte Phenolverbindung bei Vorhandensein von Feuchtigkeit miteinander reagieren können, um eine ausgehärtete Phenolharzzusammensetzung zu erzeugen.
17. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Gemisch aus Base, veresteter Phenolverbindung und einem Blähmittel hergestellt wird, anschließend dem Gemisch Wasser zugesetzt und das Gemisch dann geschäumt wird, um einen ausgehärteten Phenolschaumstoff herzustellen.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine im wesentlichen anhydrische, veresterte Phenolverbindung mit einem granulierten, feuerfesten Material gemischt und das resultierende Gemisch dann mit einer wäßrigen Lösung der Base

- behandelt wird, worauf die veresterte Phenolverbindung und die Base miteinander reagieren, um eine ausgehärtete Phenolharzzusammensetzung zu bilden, welche das granuliert, feuerfeste Material bindet.
19. Die Verwendung, als chemischem Vorläufer für ein Phenolharz, eines veresterten, mononuklearen Phenols oder Phenolesters, der eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen oder veresterte Phenolhydroxylgruppen und eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieses veresterte, mononukleare Phenol oder Phenolester bei der Reaktion mit einer basischen Erdalkalimetallverbindung bei Vorhandensein von Wasser und/oder einem anderen polaren Lösungsmittel ein Phenolharz bildet.
  20. Verwendung nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß die basische Erdalkalimetallverbindung aus Calciumoxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid und Magnesiumhydroxid ausgewählt wird.
  21. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mannich-Base 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol ist.
  22. Verfahren nach Anspruch 1 oder 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß die veresterte Phenolverbindung ein Phenol-Formaldehyd-Resolharz ist, das zumindest teilweise azetyliert oder zumindest teilweise formyliert ist.
  23. Phenolharzzusammensetzung, **gekennzeichnet durch**
    - A) (1) eine veresterte Phenolverbindung, die eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und außerdem eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält,
    - (2) eine unveresterte Phenolresolharzzusammensetzung und
    - (3) eine Base,

welche bei Vorhandensein von Wasser und/oder eines anderen polaren Lösungsmittels eine Reaktion durchlaufen, um eine ausgehärtete Phenolharzzusammensetzung zu bilden,

oder

    - B) (1) eine veresterte Phenolverbindung, die aus einem veresterten, methylolgruppenhaltigen Derivat eines Kondensationsreaktionsproduktes besteht, das gewonnen wurde durch die Reaktion von zwei oder mehr Molekülen eines mononuklearen Phenols mit einem oder mehreren Molekülen eines phenolreaktiven Aldehyds oder Ketons, wobei dieses Derivat eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält,
    - (2) eine Base,

die bei Vorhandensein von Wasser und/oder einem anderen polaren Lösungsmittel eine Reaktion durchlaufen, um eine ausgehärtete Phenolharzzusammensetzung zu bilden.
  24. Zusammensetzung nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß die veresterte Phenolverbindung ein mononukleares Phenol mit einem aromatischen Ring ist, an den wenigstens eine Phenolhydroxylgruppe gebunden ist, oder ein Ester davon, der wenigstens eine veresterte Phenolhydroxylgruppe enthält, die außerdem eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen enthält, die an den aromatischen Ring in einer Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe gebunden sind.
  25. Zusammensetzung nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, daß die veresterte Phenolverbindung ausgewählt wird aus verestertem, methylolsubstituierten Phenol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, 3,5-Xylen-1-ol, Resozinol, Phloroglucinol, Bisphenol-A, Pyrogallol und deren Gemischen und Estern dieser Verbindungen, wobei die Phenolhydroxylgruppe oder wenigstens eine der Phenolhydroxylgruppen verestert sind.
  26. Zusammensetzung nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet**, daß die veresterte Phenolverbindung ausgewählt wird aus 2-Azetyloxymethylphenol, 2-Methakryloyloxymethylphenol, 2-Saliszyloxymethylphenol, 2-Azetyloxymethylphenolazetat, 2,6-Diazetyloxymethyl-p-kresol, 2,6-Diazetyloxymethyl-p-kresolazetat, 2,6-Diazetoazetyloxymethyl-p-kresol, 2,4,6-Triazetyloxymethylphenol, 2,4,6-Triazetyloxymethylphenolazetat, 2,6-Diazetyloxymethylphenolazetat und 2,2',6,6'-Tetraazetyloxymethyl-Bisphenol A und 2,2',6,6'-Tetraazetyloxymethyl-Bisphenol-A-Diazetat.

27. Zusammensetzung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die veresterte Phenolverbindung ein verestertes, methylgruppenhaltiges Derivat eines Kondensationsreaktionsproduktes aufweist, das gewonnen wurde durch die Reaktion von zwei oder mehr Molekülen eines mononuklearen Phenol mit einem oder mehreren Molekülen eines phenolreaktiven Aldehyds oder Ketons, wobei dieses Derivat eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält.
28. Zusammensetzung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die veresterte Phenolverbindung ein verestertes, methylolgruppenhaltiges Derivat eines Kondensationsreaktionsproduktes aufweist, das gewonnen wurde durch die Reaktion von Formaldehyd und einem mononuklearen Phenol, das ausgewählt wird aus Phenol, o-, m- oder p-Kresol, 3,5-Xylen-1-ol, Resorzinol, Phlorogluzinol, Pyrogallol oder deren Gemisch, wobei dieses Derivat eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält.
29. Zusammensetzung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die veresterte Phenolverbindung ein verestertes oder teilweise verestertes Phenol-Formaldehyd-Resolharz ist.
30. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die veresterte Phenolverbindung eine oder mehrere Azetyloxymethylgruppen oder Formalexymethylgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält.
31. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 23 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Base ein Alkali ist, das aus den Oxiden und Hydroxiden von Lithium, Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium ausgewählt wird.
32. Zusammensetzung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die veresterte Phenolverbindung aus einem veresterten, methylolgruppenhaltigen Derivat eines Kondensationsreaktionsproduktes besteht, das gewonnen wurde durch die Reaktion von Formaldehyd und eines mononuklearen Phenols, das ausgewählt wird aus Phenol, o-, m- oder p-Kresol, 3,5-Xylen-1-ol, Resorzinol, Phlorogluzinol und Pyrogallol oder deren Gemisch, wobei dieses Derivat eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält.
33. Zusammensetzung nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß die veresterte Phenolverbindung ein verestertes oder teilweise verestertes Phenol-Formaldehyd-Resolharz ist.
34. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 23, 32 und 33, dadurch gekennzeichnet, daß die veresterte Phenolverbindung eine oder mehrere Azetyloxymethylgruppen oder Formyloxymethylgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält.
35. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 23 und 32 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Base aus Calciumoxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid und Magnesiumhydroxid ausgewählt wird.
36. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 23 bis 35, die zusätzlich ein Bläh- oder Schäumungsmittel enthält.

Die Erfindung betrifft insbesondere eine Methode zur Herstellung von Phenolharzzusammensetzungen aus veresterten Phenolverbindungen, welche diese Harzzusammensetzungen bei Behandlung mit alkalischen Substanzen bilden. Die Phenolharzzusammensetzung, die unter alkalischen Bedingungen aus diesen veresterten Phenolverbindungen hergestellt werden, haben einen verminderten Gehalt an nichtreaktiven Nebenprodukten.

Es ist bekannt, daß alkalische Phenolharze unter alkalischen Bedingungen durch Reaktion mit organischen Estern, einschließlich Laktone und organischen Karbonaten, ausgehärtet werden können. Diese Esteraushärtung von alkalischen Phenolresolharzen wird u. a. in DE-C-1 065 605, DE-C-1 171 606, JP-A-49-16793, JP-A-50-130627, GB-A-2059975, EP-A-0085512 und EP-A-0086615 beschrieben. Nach diesen Publikationen kann ein stark alkalischen Phenolresolharz in wäßriger Lösung bei Umgebungstemperatur durch Reaktion mit einem organischen Ester (einschließlich Laktone und Karbonaten) durch den Kontakt des Harzes mit dem Ester in Form einer Flüssigkeit oder eines Gases ausgehärtet werden.

Derartige Harze finden vor allem beim Binden von feuerfesten Materialien, beispielsweise Sand, bei der Herstellung von Gießereiformen und -kernen und bei der Behandlung von unterirdischen Formationen Anwendung. Andere Anwendungen der Harze, beispielsweise das Binden von Holz, wurden ebenfalls vorgeschlagen.

Das Abbinden von stark alkalischen Phenolharzen mit Estern schließt die Verseifung des Esters ein, ein Nachteil der bisher erzeugten Produkte aber ist es, daß einige Produkte der Verseifungsreaktion nicht in die abschließende Harzstruktur einbezogen werden, sondern in der ausgehärteten Masse als nichtharartige Verbindungen in Form von freiem Alkohol und in Form von Salzen der Säurekomponente des Esters verbleiben. Bei einigen Anwendungen, für welche die Produkte eingesetzt werden, ist das kein schwerwiegender Nachteil, in anderen Anwendungen aber, für welche die esterausgehärteten Phenolharze in Betracht kommen könnten, wird das Vorhandensein von freiem Alkohol und Salz in der ausgehärteten Zusammensetzung als nachteilig empfunden, besonders wenn ein hoher elektrischer Widerstand und/oder Wasserwiderstand erforderlich ist.

In dem Versuch, diesen Mangel wenigstens teilweise zu beseitigen, wurde in GB-A-2 140 017 vorgeschlagen, einen Format- oder Azetatester eines mono- oder polyhydrischen Phenols, der mit Formaldehyd reaktiv ist, als Esteraushärtungsmittel zum Aushärten von alkalischen Phenolresolharzen einzusetzen. In diesem Fall erhält man den Ester durch Veresterung der phenolischen -OH-Gruppe(n) des mono- oder polyhydrischen Phenols. Mischt man diesen Ester mit alkalischem Phenolresolharz, wird der Ester infolge der Wirkung des Alkalis in der Harzkomponente verseift, und der ursprüngliche Phenol, welcher die Alkoholkomponente des Esters bildete, wird freigesetzt und dadurch für die Reaktion in die Harzstruktur verfügbar gemacht. Da das Phenol mit Formaldehyd reaktiv ist, dient es auch dazu, Formaldehyd zu binden, das im Harz unkombiniert ist oder anschließend freigesetzt wird. Das Salz der Säurekomponente des Esters bleibt in diesem Fall als nichtharartiges Nebenprodukt in der ausgehärteten Zusammensetzung.

Ein weiteres Charakteristikum der bisher produzierten, esterausgehärteten Phenolresolssysteme ist es, daß sie nur bei Verwendung eines starken Alkalis wirksam waren. In den meisten praktischen Anwendungen ergeben nur Natrium- oder Kaliumhydroxid zufriedenstellende Zusammensetzungen. Mit schwächeren Basen hergestellte Phenolharze können entweder nicht unter Verwendung von Ester abgebunden werden oder können nur durch zusätzliches Erhitzen auf höhere Temperaturen abbinden.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die zumindest weitgehende Vermeidung der vorstehend genannten Nachteile und für ein zufriedenstellendes Verfahren zur Herstellung einer ausgehärteten Phenolharzzusammensetzung zu sorgen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren der eingangs erwähnten Art bzw. eine Phenolharzzusammensetzung vorzuschlagen, durch das bzw. die den gestellten Ansprüchen sicher Genüge getan wird. Es wurde festgestellt, daß die bereits genannten und andere Nachteile vermieden oder zumindest wesentlich verringert werden können, wenn man Phenolverbindungen mit veresterten Methylol-Phenolringsubstituenten bei Vorhandensein einer Base und eines polaren Lösungsmittels bei der Herstellung einer ausgehärteten Phenolharzzusammensetzung verwendet. Durch den Einsatz dieser veresterten Phenolverbindungen wird die Freisetzung von Alkoholen in der Verseifungsphase vermieden. Nach einem ersten Gesichtspunkt sieht die Erfindung ein Verfahren vor zur Herstellung einer ausgehärteten Phenolharzzusammensetzung, welche besteht aus der Reaktion

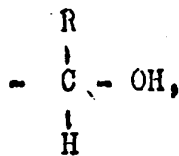
- (1) einer veresterten Phenolverbindung, die eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und außerdem eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder einer veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält,
- (2) einer unveresterten Phenolresolharzzusammensetzung und
- (3) einer Base, bei Vorhandensein von Wasser und/oder eines anderen polaren Lösungsmittels.

Die veresterte Phenolverbindung, die bei der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, ist ein Phenol oder ein Phenolderivat mit einer oder mehreren Phenolhydroxylgruppen und/oder einer oder mehreren veresterten Phenolhydroxylgruppen und außerdem mit einer oder mehreren veresterten Methylolgruppen, die an einem Kohlenstoffatom des Phenolrings in einer Ortho- und/oder Parastellung zu wenigstens einer Phenolhydroxylgruppe oder zu einer veresterten Phenolhydroxylgruppe gebunden sind. Daraus ergibt sich, daß die eingesetzte veresterte Phenolverbindung ein mono-, ein di- oder ein polyverestertes, methyloliertes, mono-, di- oder polynukleares Phenol sein kann, worin wenigstens eine veresterte Methylolgruppe in Ortho- oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe an das Kohlenstoffatom eines aromatischen Rings gebunden ist.

Unter dem Begriff „mononukleares Phenol“ ist eine nichtpolymere Verbindung mit einem aromatischen Kern zu verstehen, an den wenigstens eine Hydroxylgruppe direkt gebunden ist. Zu den Beispielen für mononukleares Phenols, die aber keine Einschränkung sein sollen, gehören Phenol selbst, Homologe von Phenol, wie o-, m- oder p-Kresol, 3,5-Xylen-1-ol, t-Butylphenol, Oktylphenol, n-Nonylphenol und o- oder p-Phenylphenol, und Derivate von Phenol, wie Resorzinol, Phlorogluzinol, Pyrogallol, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylether und 4,4'-Dihydroxydiphenylthioether. Unter den Begriffen „dinukleares Phenol“ und „polynukleares Phenol“ versteht man Verbindungen, die durch die Kondensationsreaktion von zwei oder mehreren Molekülen eines mononuklearen Phenols mit einem oder mehreren Molekülen eines phenolreaktiven Aldehyds oder Ketons gebildet werden. Zu den Beispielen, die aber keine Einschränkung sein sollen, gehören harzartige Reaktionsprodukte von Phenol, Homologen von Phenol oder deren Derivaten (beispielsweise o-, m- oder p-Kresol, 3,5-Xylen-1-ol, Ethylphenol, o- oder p-Phenylphenol, Resorzinol, Phlorogluzinol, Pyrogallol, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylether und 4,4'-Dihydroxydiphenylthioether) mit einem Aldehyd (wie Formaldehyd, Azetaldehyd, Furfuraldehyd, Benzaldehyd und deren Gemischen) oder mit einem Keton (wie Azeton und Zyklohexanon). Außerdem können Gemische von aldehydreaktiven Phenolen, wie gemischte Kresolisomere, Xylenole und phenolische Verschnitte, wie die, welche man aus der Kohlenteerfraktionierung und aus Erdnußschalenflüssigkeit erhält, insgesamt oder als Teil der Phenolverbindung eingesetzt werden.

Die obengenannten dinuklearen und polynuklearen Phenolverbindungen mit ortho- und/oder paraveresterten Methylolgruppen sind in der vorliegenden Erfindung besonders nützlich auf Grund der ihnen eigenen Fähigkeit, ausgehärtete Harzzusammensetzungen zu bilden, wenn sie mit einer Base bei Vorhandensein von Wasser und/oder einem anderen polaren Lösungsmittel reagiert werden. Die Erfindung sieht daher nach einem zweiten Gesichtspunkt den Einsatz einer veresterten Phenolverbindung, die aus einem veresterten, eine Methylolgruppe enthaltenden Derivat eines die oder polynuklearen Kondensationsproduktes eines Phenols und einem phenolreaktiven Aldehyd oder Keton besteht als chemischen Vorläufer für eine ausgehärtete Phenolharzzusammensetzung vor, wobei dieses Derivat eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und außerdem eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder einer veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält, wobei diese veresterte Phenolverbindung bei Reaktion mit einer Base bei Vorhandensein von Wasser und/oder eines anderen polaren Lösungsmittels eine ausgehärtete Phenolharzzusammensetzung bildet. Eine solche veresterte Phenolverbindung kann in einer Methode zur Herstellung einer ausgehärteten Phenolharzzusammensetzung eingesetzt werden, welche in der Reaktion der veresterten Phenolverbindung mit einer Base, bei Vorhandensein von Wasser und/oder eines anderen polaren Lösungsmittels, besteht.

Wie oben ausgeführt wurde, enthalten die Phenolverbindungen, die nach der vorliegenden Erfindung bei der Herstellung von Phenolharzzusammensetzungen Verwendung finden können, eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen, die in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder einer veresterten Phenolhydroxylgruppe angeordnet sind. Unter dem Begriff „veresterte Methylolgruppe“ versteht man hier eine Organokarboxymethylengruppe oder deren Derivat. Unter dem Begriff „Methylolgruppe“ versteht man eine Gruppe mit der allgemeinen Formel



worin R gleich H, einem aliphatischen oder aromatischen Hydrokarbyl oder einer heterozyklischen Gruppe ist.

Im typischen Fall können die Phenolverbindungen, die nach den verschiedenen Gesichtspunkten und Ausführungsbeispielen der vorliegenden Erfindung zur Anwendung kommen, aus einem geeigneten, methylolhaltigen Phenol oder Phenolderivat durch dessen Reaktion mit einem veresternden Reagens hergestellt werden. Das methylolhaltige Phenol oder Phenolderivat kann durch Reaktion von Formaldehyd oder anderem Aldehyd (wie Azetaldehyd, Butyraldehyd und Furfuraldehyd) mit dem geeigneten Phenol oder dessen Derivat hergestellt werden.

Aus Gründen der Verfügbarkeit und aus Kostengründen, verbunden mit Wiederholbarkeit und Freisein von starken oder unangenehmen Gerüchen, ist der bevorzugte Typ der Phenolverbindung eine Verbindung, die auf einem Kondensationsprodukt von Phenol und Formaldehyd basiert. Derartige Kondensationsprodukte können auf bekannte Weise durch die Reaktion von Phenol und Formaldehyd bei Vorhandensein von sauren oder basischen Katalysatoren hergestellt werden, aber die Herstellung dieser Produkte ist nicht Teil dieser Erfindung. Werden zu diesem Zweck basische Katalysatoren eingesetzt, verfügen die resultierenden Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte (Resolharze) über freie Methylolgruppen in einem Verhältnis, das vor allem vom Verhältnis von Formaldehyd zu Phenol abhängig ist, wobei die Gruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu den Phenolhydroxylgruppen an die Kohlenstoffatome des Phenolrings gebunden sind. Werden dagegen saure Katalysatoren eingesetzt, enthalten die resultierenden Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte normalerweise keine Methylolgruppen. Diese Produkte können jedoch ein geeignetes Ausgangsmaterial darstellen, wenn im Anschluß an die Herstellung des säurekatalysierten Kondensationsproduktes und vor der Veresterung ein Methylierungsschritt unter Verwendung von Formaldehyd unter neutralen oder alkalischen Bedingungen ausgeführt wird.

Ebenso ist eine Methylierung vor der Veresterung notwendig, wenn die Phenolverbindung ein Kondensationsreaktionsprodukt eines Phenols und eines phenolreaktiven Ketons ist. Eine solche Methylierung kann leicht durch die Reaktion mit Formaldehyd unter neutralen oder alkalischen Bedingungen ausgeführt werden.

Von diesen verschiedenen Methoden zur Herstellung des methylolhaltigen Phenols oder Phenolderivats wird die Herstellung eines Phenol-Formaldehyd-Kondensationsproduktes bei Vorhandensein eines basischen Katalysators (d. h., eines Resolharzes) bevorzugt, weil damit die Notwendigkeit eines weiteren Methylierungsschrittes entfällt. Bei einem solchen Kondensationsprodukt liegt das Molverhältnis von Phenol zu Formaldehyd im typischen Fall im Bereich von 1:1,2 bis 1:3,0, vorzugsweise von 1:1,5 bis 1:3,0. Die Menge des als Kondensationskatalysators eingesetzten Alkalis beträgt im typischen Fall etwa 1 bis 2% auf der Grundlage des Gewichts des Phenols, was im allgemeinen ausreicht, um den pH-Wert bei wenigstens 8 zu halten, sie kann jedoch auch wesentlich größer sein. Der Kondensationsgrad eines solchen Resolharzes kann vorteilhaft unter Bezugnahme auf zwei Parameter beschrieben werden: den restlichen Feststoffgehalt beim Erhitzen auf 100°C, bezogen auf ein konstantes Gewicht, und die Viskosität der Resollösung. Die Resolharze, die am vorteilhaftesten als methylolhaltige Phenolderivate zur Veresterung eingesetzt werden können, um die veresterten Phenolverbindungen herzustellen, haben einen Feststoffgehalt von 30 bis 95%, vorzugsweise von 50 bis 85% und eine Viskosität bei 25°C von 0,1 bis 100 Poise, vorzugsweise von 1 bis 25 Poise. Zu den typischen Beispielen für Kondensationskatalysatoren gehören die Oxide und Hydroxide von Natrium, Kalium, Lithium, Barium, Calcium, Magnesium und Amine und Ammoniak.

Die so hergestellten methylolhaltigen Phenol oder Phenolderivate können dann verestert werden, um die gewünschte, veresterte Phenolverbindung herzustellen, die eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer veresterten Phenolhydroxylgruppe oder Phenolhydroxylgruppe enthält. Die vorgeschlagenen Ester der methylolhaltigen Phenole oder Phenolderivate sind organische Karboxylatester. Diese Ester können von jeder aliphatischen, alizyklischen oder aromatischen, mono-, di- oder polybasischen Säure abgeleitet werden, die zur Bildung von Estern mit Methylolgruppen in der Lage ist. Eine veresterte, methylolhaltige Phenolverbindung kann auch Estergruppen enthalten, die von mehr als einer dieser Säuren abgeleitet sind. In den meisten Fällen handelt es sich jedoch um die Ester, die von niederen Karbonsäuren, insbesondere

Ameisensäure und Essigsäure, gebildet werden. Wenn hier Bezug auf die Säurekomponente der Estergruppe genommen wird, soll das nur als Beschreibung des Typs von Gruppe betrachtet werden, es bedeutet nicht, daß die Säure direkt für die Herstellung des Methylolsters eingesetzt werden muß. Tatsächlich kann der Ester auf jede bekannte Weise hergestellt werden, und das angewendete Verfahren kann, wie Fachleuten bekannt sein dürfte, variiert werden, um es den jeweils hergestellten Verbindungen anzupassen. Zu Beispielen für einige Methoden der Veresterung gehören die folgenden:

- (1) Reaktion einer Methylolverbindung mit einem Säureanhydrid, gemischten Anhydrid oder Säurechlorid, im typischen Fall bei Vorhandensein eines geeigneten Katalysators;
- (2) Esteraustausch zwischen einer Methylolverbindung und einem geeigneten Karbonsäureester bei Vorhandensein eines geeigneten Katalysators oder durch gegenseitigen Säureaustausch, wie das beispielsweise in US-PS 2544365 beschrieben wird, und
- (3) Behandlung einer Methylolverbindung mit Keton, Diketen oder deren Derivaten.

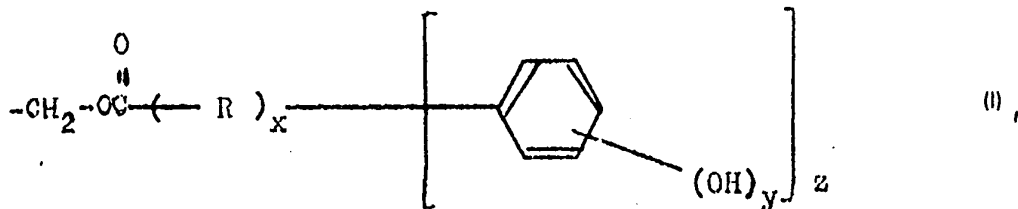
Möglich ist es auch, die gewünschten Phenolverbindungen durch die Wirkung eines Säureanhydrids auf mono-, di- oder trialkylaminomethylsubstituierten Phenols oder Phenolderivate herzustellen.

So kann in einigen Fällen ein Karbonsäureanhydrid eingesetzt werden, um die Phenolverbindung vorteilhaft zu verestern, statt die Karbonsäure zu verwenden. Als Alternative kann der Ester aus dem entsprechenden Säurechlorid hergestellt werden. Wie oben erwähnt wurde, besteht eine bevorzugte Phenolverbindung für die Anwendung in der vorliegenden Erfindung aus einem Phenolharz, das veresterte Methylolgruppen enthält. In diesem Fall ist es das methylolhaltige Phenolharz, das verestert wird. Allgemein gesprochen aber sind Phenolresolharze säuresensitiv, und in den meisten Fällen wird es notwendig sein, die Methylolgruppen, und wahlweise die Phenolhydroxylgruppen, an einem Phenolharz auf indirektem Wege zu verestern, um das Gelieren des Harzes zu vermeiden. Die Tendenz zum Gelieren kann vermindert oder ausgeschaltet werden durch Blockierung der phenolischen -OH-Gruppe durch deren Veresterung oder Veretherung, wie das beispielsweise in DE-C-474561 beschrieben wird. Es ist offensichtlich, daß ein Katalysator, der zur Förderung der Veresterungsreaktion eingesetzt wird, nicht in der Lage sein muß, in eine weitere Reaktion mit den veresterten Methylolgruppen des Produktes der Veresterungsreaktion unter den angewendeten Reaktionsbedingungen einzugehen. Ein Beispiel für einen geeigneten Veresterungskatalysator ist Pyridin. Ein bevorzugtes Verfahren ist die Bildung des Azetatesters der methylolhaltigen Phenolverbindungen durch Einführung von Keten in eine Lösung der methylolhaltigen Phenolverbindung. In diesem Fall wird das Keton vorzugsweise unmittelbar vor der Verwendung erzeugt, im typischen Fall in einer Vorrichtung, wie sie in US-PS 2541471 oder US-PS 3259469 beschrieben wird. Durch Reaktion der Phenolverbindung mit Diketen auf ähnliche Weise erhält man den Azetoazetatester der Phenolverbindung. Andere Ester können durch Esteraustausch hergestellt werden.

Zu den geeigneten Estergruppen, die aber keine Beschränkung darstellen, gehören Format, Azetat, Azetoazetat, Akrylat, Propionat, Laktat, Krotonat, Methakrylat, Butyrat, Isobutytrat, Kaproat, Kaprylat, Benzoat, Toluat, p-Aminobenzoat, p-Hydroxybenzoat, Salzylat, Zinnamat, Laurat, Myristat, Palmitat, Oleat, Rizinoleat, Stearat, Oxalat, Sukzinat, Fumarat, Adipat, Phthalat, Azelat und Sebakat. Azetatester bilden eine besondere bevorzugte Klasse von Verbindungen nach der vorliegenden Erfindung.

Eine besondere Klasse von Methylolestern, die besonders nützlich ist, ist die der Methylolhydroxybenzoate, da die Hydroxybenzoatkomponente bei der Verseifung des Esters bei Vorhandensein einer Base auf Grund ihrer Phenolhydroxylgruppe in der Lage ist, sich in die Phenolharzstruktur zu vernetzen, und auf Grund ihrer Karboxylatgruppe in der Lage ist, sich an jedes basische Metallion zum vollvernetzten Molekül zu binden. So erfolgt bei der Verseifung von Hydroxybenzoatestern von methylolhaltigen Phenolverbindungen bei Vorhandensein einer Base keine Freisetzung einer Alkoholkomponente oder eines Salzes, wie das bei den bekannten Esteraushärtungssystemen für alkalische Phenolharze der Fall ist. Eine andere Klasse mit ähnlichen Eigenschaften wie die Hydroxybenzoate umschließt die Hydroxyphenylalkylkarboxylate, welche die gleiche Wirkung wie Hydroxybenzoate haben, obwohl Hydroxyphenylalkylkarbonsäuren Ester leichter mit methylolierten Phenolharzen bilden können.

Diese Hydroxybenzoate und Hydroxyphenylalkylkarboxylatester bilden einen weiteren Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung. Demzufolge sieht die vorliegende Erfindung eine Phenolverbindung vor, die eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und an Phenolringpositionen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe eine oder mehrere Gruppe mit der allgemeinen Formel (I) hat:



wobei R eine gesättigte, lineare oder verzweigte, niedere Hydrokarbylgruppe ist,  $x = 0$  oder  $1$ ,  $y = 1$  bis  $3$  und  $z = 1$  oder  $2$ , so daß, wenn  $x = 0$ ,  $z = 1$ .

Eine bevorzugte Klasse von Phenolverbindungen nach diesem Gesichtspunkt der Erfindung besteht aus harzartigen Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, die zwei oder mehrere Substituentengruppen mit der oben gegebenen allgemeinen Formel I in Ortho- und/oder Parastellung zu Phenolhydroxylgruppen oder veresterten Phenolhydroxylgruppen im Molekül enthalten. Zu den Beispielen für die Hydroxybenzoate und Hydroxyphenylalkylkarboxylatester gehören, die, welche von den Säuren 3,5-Dihydroxybenzoesäure, 4-Hydroxyphenylelessigsäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzoesäure, 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)valeriansäure, Gallussäure und Salizylsäure abgeleitet werden können.

Die Liste der obengenannten geeigneten Estergruppen schließt einige Estergruppen ein, die von Säuren abgeleitet wurden, die selbst einer Polymerisation unterzogen werden können (z. B. Akrylat und Methakrylat). Es ist demzufolge möglich, als Vorläufer zu einem ausgehärteten Phenolharz eine Phenolverbindung zu verwenden, die Methylolster solcher Säuren enthält. Bei der

Verseifung bei Vorhandensein einer Base wird ein polymerisierbares Salz freigesetzt, das dann zur Polymerisation gebracht werden kann, um ein Material mit hohem Molekulargewicht zu bilden. Da Phenol-Formaldehyd-Resole so instabil sind und zur Bildung von Material mit höherem Molekulargewicht durch Kondensationspolymerisation selbst bei Umgebungstemperaturen neigen, sind die Bedingungen für die Veresterung sehr kritisch. Daher sind, wie aus dem Vorstehenden deutlich wird, die Reaktionsbedingungen, die herkömmlicherweise bei der Herstellung von Estern aus Karbonsäuren und stabilen Alkoholen, wie Methyl- und Ethylalkoholen, angewendet werden, nicht immer bei der Veresterung von Methylolgruppen geeignet, die an die aromatischen Kerne in Phenol-Formaldehyd-Resolharzen gebunden sind. Außerdem kann das Vorhandensein von Karbonsäure selbst die Polymerisation von Phenolalkoholen niedrigen Molekulargewichts, die in einer Resolzusammensetzung enthalten sind, bewirken. Man sieht es daher vor, die Säure dem Resol langsam zuzusetzen, so daß während der Veresterungsreaktion nur schwach saure Bedingungen herrschen.

Lösungsmittel, wie Ether oder Ketone, können vorteilhaft eingesetzt werden, besonders bei Resolen mit höherem Molekulargewicht, um das Resol aufzulösen und eine gleichmäßige Reaktion zu erleichtern.

Da sich bei der Veresterungsreaktion Wasser entwickelt, kann sie durch die Verwendung nichtwäßriger Bedingungen sowie durch den Einsatz eines Lösungsmittels mit niedrigem Siedepunkt, das ein Azeotrop mit Wasser bilden kann, beschleunigt werden.

Die Ester nach der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise durch die Auswahl von Bedingungen hergestellt, welche vorzugsweise die  $-CH_2OH$ -Gruppe und nicht die phenolische  $-OH$ -Gruppe verestern. Wie jedoch aus dem Vorstehenden deutlich wird, liegt es durchaus im Rahmen der verschiedenen Gesichtspunkte und Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung, veresterte, methylolhaltige Phenolderivate einzusetzen, bei denen einige oder sogar alle Phenolhydroxylgruppen selbst verestert sind. Letztere sind im allgemeinen langsamer zu reagieren, weisen aber auf Grund der Inaktivierung der phenolischen  $-OH$ -Gruppe auch eine größere Lagerungsstabilität auf.

Im allgemeinen ist, wenn eine Säure zum Verestern der Phenolverbindung eingesetzt wird, die bevorzugte Menge der eingesetzten Säure auf Molbasis gleich dem Gehalt an freien Methylolgruppen. In Fällen aber, in denen eine Vielzahl von Methylolgruppen vorhanden ist, ist es jedoch auch möglich, nur einen Teil der Methylolgruppen zu verestern, so daß es die restlichen, unveresterten Methylolgruppen erlauben, daß das Produkt zu einem späteren Zeitpunkt thermisch polymerisiert wird. Das könnte beispielsweise eine geeignete Möglichkeit sein, um ein gewisses Maß an Thermoplastizität im Produkt zu erhalten.

Andererseits kann ein Säureüberschuß erforderlich sein, um bei niedrigen Temperaturen die Veresterung zu induzieren. Im Idealfall sollte jede restliche, freie Säure aus veresterten, methylolhaltigen Phenolverbindung entfernt werden, bevor diese mit einer Base bei Vorhandensein von Wasser oder eines anderen Lösungsmittels, das polar ist, reagiert wird, um eine Phenolharzzusammensetzung herzustellen, da jede restliche, freie Säure, die in der veresterten Phenolverbindung vorhanden ist, mit der veresterten Phenolverbindung bei der Reaktion mit der Base wetteifert.

Wie oben ausgeführt wurde, reagieren die veresterten Phenolverbindungen bei Vorhandensein von Wasser oder eines anderen polaren Lösungsmittels mit einer Base. Zu den Beispielen für polare Lösungsmittel, die anstelle von Wasser in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, gehören Methanol, Ethanol, methylierte Industriealkohole (IMS), Formamid, N,N-Dimethylformamid, Dimethylazetamid, Triethanolamin und Glycerol.

Es wurde festgestellt, daß bei der Anwendung der vorliegenden Erfindung auf die Herstellung von Gießereikernen und -formen die Festigkeit der Sandkerne verbessert wird, wenn ein Teil des polaren Lösungsmittels oder das gesamte eingesetzte polare Lösungsmittel ein Glykol ist, wie Ethylenglykol oder Diethylenglykol, ein Etheralkohol, wie Methoxyethanol, Ethoxyethanol, Penoxyethanol oder Ethyldigol (d. h., der Ethylether von Diethylenglykol), oder ein Ketoalkohol, wie Diazetonalkohol. Der typische Gesamtzusatz an Lösungsmitteln liegt im Bereich von 1 bis 50%, vorzugsweise von 1 bis 30%, auf der Grundlage des Gesamtgewichts der anderen Komponenten in der Zusammensetzung. Der Einsatz eines nichtwäßrigen, polaren Lösungsmittels ist bei solchen Anwendungen der Erfindung wünschenswert, bei denen das Vorhandensein von Wasser eine schädliche Wirkung auf die Eigenschaften des Endproduktes haben könnte.

Die Base, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, kann jedes Material oder Gemisch von Materialien sein, das beim Zusatz in einer geeigneten Menge zu der Zusammensetzung, die aus einer veresterten Phenolverbindung mit einer oder mehreren veresterten Methylolgruppen besteht, die Zusammensetzung alkalisch macht, das bedeutet bei wäßrigen Systemen, daß die Base in der Lage ist, den pH-Wert in der Zusammensetzung auf einen Wert über 7 zu erhöhen. Die erforderliche Menge der Base, mit der diese Alkalinität in der Zusammensetzung erreicht werden kann, ist vor allem von der Identität der eingesetzten Base und davon abhängig, ob die Zusammensetzung, welcher die Base zugesetzt wird, chemische Spezies enthält, die gegenüber der Base reaktiv sind.

Wenn beispielsweise die veresterte Phenolverbindung irgendwelche basenreaktiven, chemischen Gruppen enthält und/oder wenn die Zusammensetzung, welche die veresterte Phenolverbindung enthält, außerdem irgendwelche basenreaktiven Verbindungen enthält, wobei diese Gruppen oder Verbindungen beim Zusatz die Wirkung der Neutralisierung der Base hätten, dann sollte die Base offensichtlich in einer Menge eingesetzt werden, die über der Menge liegt, die zum Neutralisieren solcher basenreaktiven chemischen Gruppen und/oder solcher vorhandenen basenreaktiven Verbindungen erforderlich ist. Die meisten anorganischen Basen und viele organischen Amine sind für die Reaktion mit den veresterten Phenolverbindungen geeignet. Die Leichtigkeit, mit der sie die Resolester verseifen, bestimmt die Gelierungsrate und die Minimaltemperatur, bei der die Gelierung eintritt.

Die Base, die zum Versifen der veresterten, methylolhaltigen Phenolverbindung zur Bildung einer Phenolharzzusammensetzung nach der Erfindung eingesetzt wird, kann die Form eines Gases, einer Flüssigkeit mit niedrigem Siedepunkt oder deren Dampfes, eines flüssigen Materials oder einer Lösung eines Alkalis oder eines festen Stoffes haben. Zu den geeigneten Materialien gehören:

- (i) Oxide und Hydroxide von Alkali- und Erdalkalimetallen, beispielsweise Natrium, Kalium, Lithium, Barium, Calcium und Magnesium;
- (ii) Oxide und Hydroxide anderer Metalle, die alkalische oder amphotere Eigenschaften aufweisen, wie Zinkoxid, und
- (iii) Ammoniak, quaternäre Ammoniumhydroxide, aliphatische, alizyklische oder aromatische, sekundäre und tertiäre Amine und Mannich-Basen, beispielsweise Dimethylamin, Trimethylamin, Triethylamin, N,N-Dimethylethylamin, Diethylen-triamin, Triethylen-tetraamin, 2,4-Bis(dimethylaminomethyl)-phenol und 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol.

Alle Basen tendieren dazu, die Rate der Wärmegellierung von Phenol-Formaldehyd-Resolen zu beschleunigen, aber bei veresterten Harzen ist die Wirkung stärker ausgeprägt. Auf Grund der Betonung von Energieeinsparungen in der heutigen Zeit sind die Beschleunigung der Wärmeaushärtung und, wichtiger noch, die Herbeiführung der Gellierung bei Zimmertemperatur wichtige Eigenschaften der Materialien der vorliegenden Erfindung.

Die Reaktionsrate zwischen der Base und der veresterten, methylolhaltigen Phenolverbindung wird u. a. beeinflusst durch die Solubilität und durch die Funktionalität der Base und, wenn die Base ein anorganisches, alkalines Material ist, durch die Position des Kations in der elektrochemischen Reihe. Nach den Ergebnissen der Autoren ist im allgemeinen die Reaktionsrate zwischen der Base und der veresterten, methylolhaltigen Phenolverbindung, wenn die Base ein sekundäres Amin ist, niedriger als wenn die Base ein tertiäres Amin ist, die wiederum niedriger ist als die, wenn die Base ein Alkali- oder Erdalkalioxyd oder -hydroxyd ist. Es wurde festgestellt, daß Alkali- und Erdalkalioxyde und -hydroxyde eine extrem schnelle Aushärtung einiger veresteter, methylolhaltiger Phenolresolharze bei Umgebungstemperatur bewirken können. Es gibt aber auch bestimmte Anwendungen, bei denen es nützlich oder wünschenswert sein kann, daß die veresterte, methylolhaltige Phenolverbindung nur langsam aushärtet, vielleicht nur bei erhöhten Temperaturen, und bei diesen Anwendungen können die langsamer reagierenden sekundären und tertiären Amine eingesetzt werden.

Es gibt eine spezielle Anwendung, bei der der Einsatz einer Mannich-Base als basischem Material in der vorliegenden Erfindung bestimmte Vorteile erbringt. Es handelt sich dabei um die Produktion von ausgehärteten Phenolharzen, die einen verminderten Kontakt der anorganischen Ionen, insbesondere der Metallkationen haben und die daher stärker elektrisch isolierend sind. Außerdem wurde festgestellt, daß das Vorhandensein von Wasser oder eines anderen polaren Lösungsmittels für den Fortgang der Reaktion nicht erforderlich ist, wenn die verwendete Base eine Mannich-Base ist. Demzufolge sieht die vorliegende Erfindung nach einem weiteren Gesichtspunkt eine Methode zur Herstellung eines ausgehärteten Phenolharzes mit einem verminderten anorganischen Ionengehalt vor, welche darin besteht,

(1) eine veresterte Phenolverbindung, die aus einem veresterten, methylolhaltigen Derivat eines Kondensationsreaktionsproduktes besteht, das durch die Reaktion von zwei oder mehr Molekülen eines mononuklearen Phenols und eines oder mehrerer Moleküle eines phenolreaktiven Aldehyds oder Ketons gewonnen wird, wobei das Derivat eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen in Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe enthält, und

(2) eine Mannich-Base zu reagieren. Die Mannich-Base ist vorzugsweise 2,4,6-tris(Dimethylaminomethyl)phenol.

Es wurde festgestellt, daß beim Einsatz einer basischen Erdalkalimetallverbindung, insbesondere eines Oxyds oder eines Hydroxyds von Magnesium oder Calcium, (bei Vorhandensein von Wasser oder eines anderen polaren Lösungsmittels) zum Verseifen der veresterten Phenolverbindung ein geliertes Phenolharz mit guter Gelfestigkeit erzeugt wird. Daher ist bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel die Base, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, ein Oxyd oder ein Hydroxyd von Magnesium oder Calcium. Obwohl keine Festlegung auf eine bestimmte Theorie erfolgen soll, wird davon ausgegangen, daß die hohen Gelfestigkeiten, die beim Einsatz einer basischen Erdalkaliverbindung erzielt werden, zumindest teilweise aus einer elektronischen „Überbrückungs“-Wechselwirkung zwischen dem zweiwertigen Erdalkalimetallion und den Hydroxygruppen des phenolischen Materials resultieren. Das scheint eine zusätzliche Kopplung zwischen den Phenolharzmolekülen zu induzieren und dadurch ein härteres Gel zu bewirken. Diese Wirkung ist überraschender Weise nicht auf veresterte Phenolverbindungen mit di- oder polynuklearen Phenolen, welche eine Vielzahl von veresterten Methylolgruppen enthalten, beschränkt, sondern kann auch beobachtet werden, wenn die veresterte Phenolverbindung ein mononukleares Phenol ist, wie es oben beschrieben wurde, das eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen enthält. Daher sieht die vorliegende Erfindung nach einem weiteren Aspekt eine Methode vor zur Herstellung einer Phenolharzzusammensetzung, die darin besteht, eine Phenolverbindung, die aus einem veresterten, mononuklearen Phenol besteht, das eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Phenolhydroxylgruppen und außerdem eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen enthält, die am aromatischen Ring in einer Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe gebunden ist, mit einer basischen Erdalkalimetallverbindung bei Vorhandensein von Wasser und/oder eines anderen polaren Lösungsmittels zu reagieren. Die vorliegende Erfindung sieht auch die Verwendung, als chemischen Vorläufer eines gelierten Phenolharzes, eines veresterten, mononuklearen Phenols vor, das eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen und/oder eine oder mehrere veresterte Hydroxylgruppen und außerdem eine oder mehrere veresterte Methylolgruppen enthält, die an den aromatischen Ring in einer Ortho- und/oder Parastellung zu einer Phenolhydroxylgruppe oder veresterten Phenolhydroxylgruppe gebunden sind, wobei das veresterte, mononukleare Phenol bei Reaktion mit einer basischen Erdalkaliverbindung bei Vorhandensein von Wasser und/oder eines anderen polaren Lösungsmittel ein geliertes Phenolharz bildet.

Normalerweise wird die Base in einer Menge eingesetzt, die chemisch (stöchiometrisch) dem Estergruppengehalt der Phenolverbindung äquivalent ist ( $\pm 10\%$ ). Bei einigen Anwendungen kann es jedoch erforderlich sein, gegebenenfalls auch wünschenswert, freien Ester zu belassen, während bei anderen ein Überschuß an Base vorhanden sein kann. Für den Fall, daß die in der vorliegenden Erfindung eingesetzte Base eine Alkalimetallverbindung ist, liegt das Molverhältnis von Phenol gesamt zu Alkalimetall gesamt in der Zusammensetzung im typischen Fall im Bereich von 1:0,3 bis 1:1,4. Die Anwendung eines höheren Verhältnisses kann zu einer zu schnellen Reaktion führen, während Verhältnisse von weniger als 0,3 Mol Alkali je Mol Phenol zu unreaktiertem Ester führen, und damit eine geringere Endfestigkeit ergeben können. Vorzugsweise liegt das Molverhältnis von Phenol gesamt zu Alkali gesamt in der Zusammensetzung im Bereich von 1:0,5 bis 1:1,1.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß relativ schwache Basen, z. B. Calcium- oder Magnesiumhydroxid, zur Verseifung der veresterten, methylolhaltigen Phenolharze eingesetzt werden können, die nach der Verseifung bei Zimmertemperatur ausgehärtete Phenolharzzusammensetzungen bilden. Wie bereits erwähnt, erbringen diese verhältnismäßig schwachen Basen bei Zimmertemperatur keine befriedigenden Zusammensetzungen, wenn sie bei der bekannten Esteraushärtung von alkalischen Phenolharzen eingesetzt werden. Da diese relativ schwachen Basen Salze mit der Säurekomponente eines Esters bilden, die bei der Verseifung der veresterten, methylolhaltigen Phenolverbindung freigesetzt wird, und diese Salze weniger löslich als die entsprechenden Natrium- oder Kaliumsalze sind, ermöglicht es die Anwendung von relativ schwachen Basen in der vorliegenden Erfindung, Phenolharzzusammensetzungen zu bilden, die eine verminderte Wasserextrahierbarkeit haben.

Beim ersten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung, der oben beschrieben wurde, wird die veresterte Phenolverbindung mit einer unveresterten Phenolresolharzzusammensetzung und einer Base bei Vorhandensein von Wasser und/oder eines anderen polaren Lösungsmittels reagiert. Die veresterte Phenolverbindung wird bei der Ausführung dieses ersten Gesichtspunktes der vorliegenden Erfindung in einer Menge eingesetzt, die im typischen Fall 10 bis 120% auf der Grundlage des Gewichts des unveresterten Phenolresolharzes beträgt. Vorzugsweise geht es um eine Menge der veresterten Phenolverbindung, die zwischen 30 und 80% des Gewichts des unveresterten Phenolresolharzes ausmacht. Resolharze werden durch die Reaktion eines Phenols und eines Molüberschusses eines phenolreaktiven Aldehyds hergestellt, im typischen Fall bei Vorhandensein einer Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung als Katalysator. Methoden zur Herstellung von Phenolresolharzen sind allgemein bekannt und brauchen hier nicht detailliert beschrieben zu werden. Im typischen Fall ist das Resolharz ein Phenol-Formaldehyd-Harz, das durch die Reaktion von Phenol und Formaldehyd in einem Molverhältnis (Phenol:Formaldehyd) von 1:1 bis 1:3 hergestellt wird. Das unveresterte Phenolresolharz wird normalerweise in Lösung, speziell als eine wäßrige Lösung des Alkalimetallsalzes des Phenol-Formaldehyd-Resolharzes, eingesetzt. Nach den verschiedenen Gesichtspunkten und Ausführungsbeispielen der Erfindung können auch andere Zusätze in die veresterte Phenolverbindung, das basische Material und/oder das wäßrige oder polare Lösungsmittel einbezogen werden. Besonders günstig sind Lösungen von Stoffen, die mit den veresterten, methylohaltigen Phenolverbindungen oder mit den phenolischen Stoffen, die sich aus der Verseifung der Ester ergeben, koreagieren könnten. Neben den bereits erwähnten wäßrigen Lösungen von Alkalimetallsalzen von Phenolresolharzen könnten in die anderen Komponenten vorteilhaft auch polymere Materialien, wie Polyvinylalkohol, Zellulose und Kasein einbezogen werden. Außerdem kann auch ein Silan, wie Gamma-Aminopropyltriethoxysilan, einbezogen werden, um die Adhäsion zu fördern, besonders bei solchen Anwendungen wie der Herstellung von Gießereiformen und -kernen, bei denen das Phenolharz als Bindemittel für ein granuliertes, feuerfestes Material eingesetzt wird. Nach einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung kann ein unverestertes Phenolresol mit Alkali und Wasser kombiniert und mit einem veresterten, methylohaltigen Phenolharz zum Anwendungszeitpunkt gemischt werden. Ein solches Verfahren kann zum beinahe sofortigen Gelieren, selbst bei Zimmertemperatur, führen. Folglich kann dieses Verfahren vorteilhaft in Verfahren wie dem sogenannten „getrennten Aufbringungsprozeß“ zum Binden von Flächen eingesetzt werden. Bei diesem Prozeß wird eine erste Komponente eines Systems, das aus zwei miteinander reaktiven Bestandteilen besteht, in einem dünnen Film auf eine der zu verbindenden Oberflächen aufgebracht, während die zweite Komponente auf die Paßfläche aufgebracht wird. Die Bindung erfolgt durch rasches Zusammenbringen der beiden Flächen unter Druck. Dieser Prozeß hat den Vorteil, daß Beschränkungen der Verwendbarkeitsdauer überwunden werden, während kurze Abbindungszeiten bei niedrigen Temperaturen gewahrt bleiben. Bei dem vorstehenden Ausführungsbeispiel nach der Erfindung ist die zweite Komponente vorteilhaft eine wäßrige, alkalische Lösung eines Phenol-Formaldehyd-Resolharzes, vorzugsweise in Form einer Lösung in wäßrigem Kalium- oder Natriumhydroxid.

Wie in der Phenolharztechnik allgemein bekannt ist, kann das rasche Aushärten eines Phenolharzes bei bestimmten Anwendungen nachteilig sein, und es werden Schritte unternommen, um die Rate der Aushärtung des Phenolharzes zu verlangsamen und zu kontrollieren. Bei der Herstellung von Gießereiformen und -kernen beispielsweise, aus einer Gießereisandzusammensetzung, die ein Harzbindemittel und ein Aushärtungsmittel für das Harz enthält, muß die Sandzusammensetzung eines ausreichend lange Bearbeitbarzeit haben, d. h., sie muß über eine ausreichend lange Zeit bearbeitbar bleiben, damit die Formen oder Kerne hergestellt werden können. Wenn jedoch ein verestertes, methylohaltiges Phenolresolharz bei Vorhandensein einer Base und von Wasser oder einem anderen polaren Lösungsmittel zu schnell aushärtet, ist es nicht über eine ausreichend lange Zeit für einige dieser Anwendungen bearbeitbar. Dieses Problem kann durch Verwendung einer Kombination eines veresterten, methylohaltigen Phenolresolharzes und eines herkömmlichen Esteraushärtungsmittels zur Aushärtung eines unveresterten Phenol-Formaldehyd-Resolharzes unter alkalischen Bedingungen gelöst werden. Es hat den Anschein, daß die Aushärtungsrate eines unveresterten Resolharzes durch den Phenolester verlangsamt und damit kontrolliert werden kann, wenn gleichzeitig herkömmliche Esteraushärtungsmittel, wie Diazetin, Triazetin, Ethylenglykoldiazetat, Propylenglykoldiazetat, Butylenglykolazetat, organische Karbonate (z. B. Propylenkarbonat) und Laktone (z. B. Propiolakton, Butyrolakton, Valerolakton und Kaprolakton) eingesetzt werden. Um die Homogenität im Reaktionsgemisch zu gewährleisten, würde das veresterte, methylohaltige Phenolharz dem Gemisch als Lösung in einem herkömmlichen Esteraushärtungsmittel zugesetzt.

Neben der bemerkenswerten Reaktionsgeschwindigkeit, die bei der Verwendung von veresterten, methylohaltigen Phenolharzen erreicht werden kann, und ihrer Fähigkeit, bei Zimmertemperatur bei Vorhandensein schwächerer Basen zu gelieren, als sie bei Phenolharzen erforderlich sind, die mit getrennten Estern nach dem bisherigen technischen Stand ausgehärtet werden, haben die Zusammensetzungen nach der Erfindung eine Reihe weiterer Eigenschaften, die sie eindeutig von den bisher bekannten Zusammensetzungen unterscheiden.

Die bekannten Erzeugnisse, die durch Einsatz eines getrennten Esters zum Aushärten von alkalischen Phenolharzen hergestellt werden, haben unveränderlich eine dunkelrote Farbe. Wendet man das Verfahren nach der Erfindung an, können fast farblose oder weiße oder hellfarbene Erzeugnisse hergestellt werden. Das ist bei bestimmten Anwendungen der vorliegenden Erfindung von Bedeutung, bei denen die Erzeugnisse äußerlich ansehnlich sein müssen, beispielsweise bei vielen Oberflächenbeschichtungsanwendungen, dekorativen Gußstücken, Klebstoffen für Lamine und Kleberanwendungen, bei denen die Möglichkeit des „Durchblutens“ zu einer sichtbaren Oberfläche besteht. Während saure Phenolharze von heller Farbe bereits hergestellt wurden, mit den damit verbundenen Einschränkungen, wird angenommen, daß diese Eigenschaft bisher mit alkalischen Phenolharzen nicht erzielt worden ist.

Die Ester der methylierten Phenolharze sind im allgemeinen in Wasser unlöslich. Es wurde jedoch festgestellt, daß die Aushärtungsreaktion mit Basen nicht oder weniger rasch oder weniger vollständig erfolgt, wenn Wasser oder ein anderes polares Lösungsmittel fehlen, das für den anfänglichen Verseifungsschritt notwendig ist. Daher sieht die Erfindung nach einem anderen Ausführungsbeispiel eine Zusammensetzung vor, die aus einem veresterten, methylohaltigen Phenolharz in einem im wesentlichen anhydrischen Zustand und einer im wesentlichen anhydrischen Base, wie Calciumoxid oder Magnesiumoxid, besteht, wobei diese Zusammensetzung eine ausgehärtete Phenolharzzusammensetzung bilden kann, wenn sie mit Wasser in Kontakt gebracht wird. Eine schnelle Reaktion kann eingeleitet werden, wenn das anhydrische Gemisch mit Wasser in Kontakt gebracht wird. Dieser Kontakt mit Wasser kann durch die Verwendung von feuchter Luft oder Dampf herbeigeführt werden. Es ist

daher verständlich, daß die die Grundlage einer Gas- oder Dampfaushärtungsmethode zur Aushärtung von Phenolharzzusammensetzungen bildet. Dieses Ausführungsbeispiel hat praktische Anwendung in der Herstellung von feuchtigkeitsaushärtbaren Oberflächenbeschichtungen.

Eine weitere Anwendung der vorliegenden Erfindung, welche die Fähigkeit einer Zusammensetzung, die aus einem Gemisch eines veresterten, methylolhaltigen Phenolharzes im anhydrischen Zustand und einer anhydrischen Base besteht, nutzt, ein ausgehärtetes Phenolharz zu bilden, wenn sie mit Wasserdampf oder Dampf in Kontakt gebracht wird, ist die bei der Herstellung von Gießereiformen und -kernen. So sieht die vorliegende Erfindung in einem weiteren Ausführungsbeispiel eine Methode vor, um Gießereiformen oder -kerne herzustellen, die darin besteht, ein granuliertes, feuerfestes Material, das im wesentlichen keine Feuchtigkeit enthält, mit einer Menge eines anhydrischen, veresterten, methylolhaltigen Phenolharzes, die die Bindung dieses granulierten, feuerfesten Materials bewirkt, und mit einer Menge einer anhydrischen Base, die die Verseifung dieses veresterten, methylolhaltigen Phenolharzes bewirkt, zu mischen, das Gemisch in die gewünschte Form zu bringen und dann Wasserdampf und/oder Dampf durch das geformte Gemisch zu führen, wodurch die Base und das veresterte, methylolhaltige Phenolharz bei Vorhandensein der Feuchtigkeit miteinander reagieren, um ein ausgehärtetes Phenolharz zu bilden, welches das feuerfeste, granuliert Material bindet. Bei diesem Ausführungsbeispiel ist das granuliert, feuerfeste Material im typischen Fall ein Gießereisand, der im wesentlichen dehydriert wird, bevor dieser mit den anderen Komponenten gemischt wird. Viele Typen von Sänden, die herkömmlicherweise bei der Herstellung von Gießereiformen und -kernen verwendet werden, sind selbst basisch, und wenn solche alkalischen Sände in dem oben beschriebenen Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, kann der gesonderte Zusatz einer anhydrischen Base zu dem für die Herstellung der Gießereiformen oder -kerne verwendeten Gemisch weggelassen werden. Wie oben ausführlich dargestellt, wird das Gemisch, um die Aushärtung des Phenolharzes zu bewirken, mit Wasserdampf und/oder Dampf gegast. Das Gasen erfolgt im typischen Fall durch das Ansaugen von Dampf und/oder Wasserdampf, der von einem Dampfgenerator kommt, durch das geformte Gemisch aus Sand, verestertem Harz und Base in einem Kernkasten, der mit Lochplatten ausgestattet ist, wobei an einer der Lochplatten ein Vakuum angelegt wird. Im Gegensatz zu anderen Gasaushärtungsmethoden, die bei der Herstellung von Gießereiformen und -kernen angewendet werden, wird bei dem oben beschriebenen Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung der Einsatz von giftigen, brennbaren und verhältnismäßig teuren Gasungskatalysatoren zur Herbeiführung der Aushärtung des Phenolharzbindemittels vermieden.

Die Zusammensetzungen der Erfindung, wie sie oben beschrieben wurden, haben zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, einschließlich der bei Beschichtungen, Gußstücken, Bindemitteln zur Nutzung in der Gießerei, feuerfesten Bindemitteln und Klebstoffen für Holz- und Metallkomponenten. Außerdem können die Zusammensetzungen nach den in Fachkreisen bekannten Methoden geschäumt werden.

Bei der Fertigung von Gießereiformen oder -kernen kann eine größere Menge eines granulierten, feuerfesten Materials, wie Sand, mit einer kleineren Menge eines unveresterten Phenolresolharzes und einer veresterten Phenolverbindung, wie sie hier beschrieben wurde, bei Vorhandensein einer Base und von Wasser und/oder einem anderen polaren Lösungsmittel gemischt werden, wodurch das unveresterte Phenolresolharz und die veresterte Phenolverbindung miteinander reagieren, um eine ausgehärtete Phenolharzzusammensetzung zu erzeugen, die das granuliert, feuerfeste Material bindet. Im typischen Fall liegt, obwohl das nicht wesentlich ist, die eingesetzte Menge des unveresterten Phenolresolharzes im Bereich von 0,1 bis 10% auf der Grundlage des Gewichts des granulierten, feuerfesten Materials, und die eingesetzte Menge der veresterten Phenolverbindung liegt im Bereich von 10 bis 120% auf der Grundlage des Gewichts des Phenolresolharzes. Wenn die veresterte Phenolverbindung ein verestertes, methylolgruppenenthaltendes Derivat eines di- oder polynuklearen Kondensationsproduktes eines Phenols und eines phenolreaktiven Aldehyds oder Ketons ist, ist es möglich, Gießereiformen oder -kerne nach dem Vorstehenden ohne die Notwendigkeit eines unveresterten Phenolresolharzes herzustellen. In einem solchen Fall beträgt die eingesetzte Menge der veresterten Phenolverbindung im allgemeinen, obwohl das nicht wesentlich ist, zwischen 0,1 und 10% auf der Grundlage des Gewichtes des granulierten, feuerfesten Materials. Es ist offensichtlich, daß die tatsächliche Menge an Phenolharz (ob unverestert oder veresterte Methylolgruppen enthaltend), die für den Zusatz zum granulierten, feuerfesten Material gebraucht wird, von einer Reihe von Faktoren abhängig ist, einschließlich des Molekulargewichts des Harzes, der Art der veresterten Phenolverbindung und des Typs und der Menge der Base.

Zum Einsatz bei der Veranschaulichung der Erfindung wurden folgende Ester hergestellt:

Die Produkte A bis E sind Phenol-Formaldehyd-Verbindungen und Harze, welche Methylolgruppen enthalten.

Die Produkte I bis XI sind Beispiele für Ester, die unter Verwendung verschiedener Reagentien und unter Anwendung verschiedener Verfahren aus den methylolierten Verbindungen hergestellt wurden.

Die Beispiele 1 bis 12 und die Anwendungsbeispiele 1 bis 8 veranschaulichen die Erfindung und sind Beispiele für die Polymerisation von Phenolestern bei Vorhandensein von alkalischen Stoffen.

#### Herstellung von methylollierten Produkten für die Veresterung

##### Produkt A – Saligenin

(Saligenin – (Orthomethylolphenol-2-(hydroxymethyl)phenol))

Dieses Produkt wurde so verwendet, wie es von der Aldrich Chemical Company bezogen wurde.

##### Produkt B – Phenol-Formaldehyd-Resol (Molverhältnis F:P = 1,6:1; Feststoffgehalt = 70%)

Phenol (1 Mol) und 50%iges Formalin (0,6 Mol) wurden in einen Reaktionsbehälter gegeben, und die Temperatur wurde unter 40°C gehalten, während Natriumhydroxid (0,004 Mol) zugesetzt wurde. Dann wurde die Temperatur auf 80°C erhöht. Die Temperatur wurde bei 80°C gehalten, während eine zweite Charge von 50%igem Formalin (1,0 Mol) langsam über 30 Minuten zugesetzt wurde, anschließend wurde die Temperatur weitere 15 Minuten bei 80°C gehalten. Danach wurde das Gemisch weitere 30 Minuten bei 70°C gehalten. Der pH-Wert wurde mit p-Toluensulfonsäurelösung auf  $4,0 \pm 0,2$  abgestimmt, und die flüchtigen Substanzen wurden unter Vakuum bei 70°C auf eine Viskosität von 80 cSt bei 25°C ausdestilliert. Das Harz wurde auf 60°C gekühlt, der pH-Wert mit Natriumhydroxid auf  $6,2 \pm 0,2$  abgestimmt, es wurden 0,027 Mol Harnstoff zugesetzt und das Produkt weiter auf eine Endviskosität bei 25°C von 500 cP konzentriert, abgekühlt und abgegeben.

**Produkt C – Phenol-Formaldehyd-Resol (Molverhältnis F:P = 2,5:1; Feststoffgehalt = 77%)**

Phenol (1 Mol) und 50%iges Formaldehyd (0,6 Mol) wurden in ein Reaktionsgefäß gegeben und die Temperatur unter 40°C gehalten, während Magnesiumoxid (0,03 Mol) zugesetzt und gut dispergiert wurde. Dann ließ man die Temperatur über 30 Minuten auf 70°C ansteigen und hielt diese Temperatur bei, während eine zweite Charge von 60%igem Formaldehyd (1,9 Mol) langsam über eine Stunde zugesetzt wurde, anschließend wurde die Temperatur weitere 30 Minuten aufrechterhalten. Dann wurde die Temperatur auf 55°C gesenkt, und es begann eine Vakuumdestillation, bis die Viskosität bei 25°C von 85cSt erreicht war, anschließend wurde die Temperatur erneut auf 80°C erhöht und eine Stunde bei diesem Wert gehalten, dann wurde das Harz auf 65°C abgekühlt und bei diesem Wert gehalten, bis die Wasserverdünnbarkeit bei 25°C 1:4 erreichte. Anschließend wurde das Produkt auf Zimmertemperatur abgekühlt und abgegeben.

**Produkt D – Phenol-Formaldehyd-Resol (Molverhältnis F:P = 2,0:1; Feststoffgehalt = 65%)**

Phenol (1,0 Mol) und 50%ige Formaldehydlösung (0,6 Mol) wurden in ein Reaktionsgefäß gegeben und die Temperatur bei 44°C gehalten, während 50% Natriumhydroxid (0,04 Mol) zugesetzt wurden. Dann wurde das Gemisch auf 80°C erhitzt, und es wurde eine zweite Charge 50%ige Formaldehydlösung (1,4 Mol) langsam über einen Zeitraum von 25 Minuten zugesetzt. Dann wurde das Gemisch bei 80°C gehalten, bis die Viskosität 550cP erreichte (etwa 6 Stunden). Abschließend wurde das Produkt auf Zimmertemperatur gekühlt und abgegeben.

**Produkt E – Phenol-Formaldehyd-Resol (Molverhältnis F:P = 1,81:1; Feststoffgehalt = 60,5%)**

In ein Reaktionsgefäß wurden 1061,9g (11,30 Mol) Phenol und 95,55g (0,768 Mol) einer 45%igen, wäßrigen Lösung von Kaliumhydroxid gegeben. Dieses Gemisch wurde auf 60°C erhitzt, dann wurden über 30 Minuten 1225,7g (20,43 Mol) warmes, 50%iges, wäßriges Formaldehyd zugesetzt, während die Temperatur des Reaktionsgemischs auf 105°C anstieg. Danach wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und bei 75°C bis 80°C gehalten, bis einer Gardner-Viskosität (25°C) von T-U (etwa 600cSt) erreicht war.

Anschließend wurde die Harzlösung rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Ausbeute an Harzlösung betrug 2263g. Der Wassergehalt wurde durch Karl-Fisher-Titration bestimmt und betrug 32,1%. Der Gehalt an freiem Phenol lag bei 2,3%. Der Feststoffgehalt, bestimmt durch Ofentrocknung bei 135°C, betrug 60,5%. Das Produkt war ein Resol, das aus einem Reaktionsgemisch mit einem F-P-Verhältnis (Molverhältnis) von 1,81:1 und einem Kalium-Phenol-Molverhältnis (K:P) von 0,068:1 hergestellt wurde.

**Veresterung der methylierten Phenolverbindungen****Produkt I – Saligeninmonoazetat**

Essigsäureanhydrid (59g, 0,58 Mol) wurde mit Pyridin (50g) gemischt, und das Produkt A (72g, 0,58 Mol) wurde langsam unter Rühren und Kühlen zugesetzt, um einen Temperaturanstieg auf mehr als 50°C zu verhindern. Man ließ das Gemisch bei Zimmertemperatur über Nacht stehen und goß es dann in einen großen Überschuß kaltes Wasser. Es wurde Diethylether zugesetzt und das Reaktionsprodukt extrahiert, anschließend wurde es mit Wasser, 1%igem Chlorwasserstoff und erneut mit Wasser gewaschen. Die organische Schicht wurde getrocknet und der Ether unter Vakuum entfernt, so daß ein blaßgelbes Öl zurückblieb.

**Produkt II – Saligeninmethakrylat**

Produkt A (13,5g, 0,11 Mol) wurde in Pyridin (8,6g) und Dichloromethan (200ml) aufgelöst. Methakryloylchlorid (11,4g, 0,11 Mol) in Dichloromethan (50ml) wurde langsam unter Rühren zugesetzt, während die Temperatur unter 40°C gehalten wurde. Man ließ das Gemisch eine weitere Stunde stehen, dann wurde es 20 Minuten unter Rücklauf behandelt. Das Produkt wurde abgekühlt, mit Wasser, verdünnter Säure und wieder mit Wasser gewaschen, über anhydriertem Natriumsulfat getrocknet und unter Vakuum verdampft, um das Lösungsmittel zu entfernen.

**Produkt III – Formyliertes Produkt B**

Ameisensäure (46g) und Essigsäureanhydrid (102g) wurden langsam gemischt, während die Temperatur unter 45°C gehalten wurde. Man ließ das Gemisch eine Stunde bei 45°C stehen, dann wurde es vorsichtig einem Gemisch von Produkt B (100g) und Pyridin (7,9g) zugesetzt, während es in einem Eis-Wasser-Bad untergetaucht war, um die Temperatur unter 20°C zu halten. Man ließ das Gemisch dann bei Zimmertemperatur über Nacht stehen. Anschließend wurde dem Gemisch Ethylazetat zugesetzt, das mehrmals mit Wasser, dann mit verdünnter Säure und abschließend wieder mit Wasser gewaschen wurde, die organische Phase wurde getrocknet, gefiltert und bis zur Trockenheit verdampft. Man erhielt eine viskose, strohfarbene Flüssigkeit (Format von Produkt B).

**Produkt IVa – Teilweise azetyliertes Produkt C**

Produkt C (50g) und Pyridin (75g) wurden gemischt und Essigsäureanhydrid (25g) wurde vorsichtig unter Rühren dazu gegeben, wobei die Temperatur unter 40°C gehalten wurde. Man ließ das Gemisch über Nacht stehen und goß es dann in einen großen Überschuß Eiswasser. Ethylacetat wurde zugesetzt und das Produkt extrahiert, mehrmals mit Wasser, mit verdünnter Säure und abschließend wieder mit Wasser gewaschen. Die organische Schicht wurde getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt.

**Produkt IVb – Stark azetyliertes Produkt C**

Das für die Herstellung von Produkt IVa beschriebene Verfahren wurde wiederholt, wobei aber Produkt C (50g), Pyridin (75g) und Essigsäureanhydrid (50g) verwendet wurden.

**Produkt IVc – Azetyliertes Produkt C (unter Verwendung von Keten)**

Produkt C (Phenol-Formaldehyd-Resol mit einem F:P-Molverhältnis von 2,5:1) (400 g) wurde in Azeton (100 ml) aufgelöst und ständig gerührt, während Keten, das an Ort und Stelle mit einer Kettenlampe erzeugt wurde, 6 Stunden lang bei 0,5 Mol/h hindurchgeleitet wurde. Das Produkt wurde in Ethylazetat extrahiert, mehrmals mit Wasser, dann mit verdünnter Säure und abschließend wieder mit Wasser gewaschen. Die organische Schicht wurde getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt. Es wurde ein Verseifungswert von  $6,3 \times 10^{-3}$  Mol/g erreicht.

**Produkt V – Formyliertes Produkt C**

Es wurde das für die Herstellung von Produkt III beschriebene Verfahren angewendet, wobei aber Produkt C (200 g) anstelle von Produkt B eingesetzt wurde.

**Produkt VI – Azetyliertes Produkt D (unter Verwendung von Keten)**

Produkt D (90 g) wurde in Azeton (100 ml) aufgelöst und ständig gerührt, während Keten (das an Ort und Stelle mit einer Kettenlampe erzeugt wurde) 2 Stunden lang mit einer Rate von 0,5 Mol/h hindurchgeführt wurde. Das Produkt wurde in Ethylacetat extrahiert, mehrmals mit Wasser, dann mit verdünnter Säure und abschließend wieder mit Wasser gewaschen. Die organische Schicht wurde dann getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt.

**Produkt VII – Saligeninsalizylat**

Thionylchlorid (1 Mol) in Dichlormethan (400 ml) wurde tropfenweise und unter konstantem Rühren einer Dispersion von Natriumsalizylat (1 Mol) in Dichlormethan (800 ml) zugesetzt. Das Gemisch wurde eine weitere Stunde gerührt, dann ließ man es auf Zimmertemperatur abkühlen, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, jede Absorption von atmosphärischer Feuchtigkeit zu vermeiden. Diese Lösung wurde dann tropfenweise und unter kräftigem Rühren einer Lösung von Produkt A (1 Mol) und Pyridin (2 Mol) in Dichlormethan (1200 ml) zugesetzt. Nach Abschluß des Zusatzes wurde das Gemisch auf 40°C erhitzt, 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und dann abkühlen lassen. Danach wurde das Reaktionsgemisch mehrmals mit Wasser und verdünnter Säure gewaschen, bis keine Pyrimidinspuren zurückblieben. Die organische Phase wurde dann über anhydriertem Natriumsulfat getrocknet, gefiltert und vom Lösungsmittel abgestreift, um das Saligeninsalizylat in einer Ausbeute von 60% zu erhalten.

**Produkt VIII – Saligeninazetat**

Essigsäureanhydrid (82,3 g, 0,806 Mol) wurde mit Pyridin (130 g) gemischt, und Produkt A (50 g, 0,403 Mol) wurde langsam unter Rühren und Kühlen zugesetzt, um einen Temperaturanstieg auf mehr als 50°C zu verhindern. Man ließ das Gemisch bei Zimmertemperatur über Nacht stehen und goß es dann in einen großen Überschuß kaltes Wasser. Es wurde Diethyl zugesetzt und das Reaktionsprodukt extrahiert, mit Wasser, anschließend mit 1%igem Chlorwasserstoff und wieder mit Wasser gewaschen. Die organische Schicht wurde getrocknet, und der Ether wurde unter Vakuum entfernt, so daß ein blaßgelbes Öl zurückblieb.

**Produkt IX – Diazetat von 2,6-Dimethylol-p-kresol**

Das Diazetat von 2,6-Dimethylol-p-kresol (DMPC) wurde durch Reaktion von 3,4 g Dimethylolkresol mit 4,8 g Essigsäureanhydrid bei Vorhandensein von 7,8 g Tetrahydrofuran hergestellt. Nach 66 Stunden bei Zimmertemperatur wurde die Reaktionslösung mit 5 g Methylendichlorid verdünnt, anschließend mehrmals mit 15 ml kaltem Wasser gewaschen. Eine organische Schicht von etwa 10 g wurde mit 2 g anhydriertem Natriumsulfat getrocknet.

**Produkt X – Diazetoazetat von 2,6-Dimethylol-parakresol (DMPC) unter Verwendung von Keten**

Ein Reaktionsgefäß wurde mit 3,4 g (0,02 Mol) DMPC in 5 g Tetrahydrofuran und 0,1 g anhydriertem Natriumazetat gefüllt. Nachdem diese Bestandteile in das Reaktionsgefäß gegeben worden waren, wurden 3,4 g (0,04 Mol) Diketen zugesetzt. Dieses Gemisch wurde gerührt, während es durch ein Wasserbad bei 25°C–35°C für die Dauer von etwa 4 Stunden gehalten wurde. Am Ende dieser Zeit war das Reaktionsgemisch im wesentlichen homogen. Das resultierende Produkt war der Di(azetoazetat)ester von DMPC.

**Produkt XI – Saligeninformat**

Saligeninformat wurde durch die Reaktion von Saligenin mit Methylformat hergestellt. So wurden 5,0 g Saligenin und 20 g Methylformat zusammen mit 0,1 g Imidazol in einen Reaktorkolben gegeben, der mit einem Rührstab ausgestattet war. Man ließ das Gemisch bei Umgebungstemperatur zwei Tage stehen. Auf das Reaktionsgemisch wurde bei Zimmertemperatur ein schwaches Vakuum ausgeübt, während das Gemisch mit dem Rührstab gerührt wurde, um die flüchtigen Substanzen auszustreifen. Die Ausbeute des nichtflüchtigen Produktes betrug 6,3 g, was einem Gewinn von 1,3 g gegenüber dem theoretisch möglichen Gewinn von 2,5 g entspricht. Das gewonnene Methylformat wurde wieder in den Kolben gegeben, und man ließ den Inhalt des Kolbens drei Tage lang bei Umgebungstemperatur (Zimmertemperatur) stehen. Die flüchtigen Substanzen wurden dann abgestreift, bis das Gewicht des Kolbens konstant blieb. Die Ausbeute des nichtflüchtigen, nassen, festen Produktes betrug 6,8 g bei einem Gesamtgewinn von 1,8 g. Wenn man annimmt, daß keine Nebenreaktionen aufgetreten sind, stellt das eine Umwandlung von ungefähr 70% dar. Nach der Behandlung einer Probe mit 20% Ätznatron in N,N-Dimethylazetamid wurde die Produktprobe heterogen und trennte sich schließlich in zwei Schichten. Die obere Schicht hatte eine helle Bernsteinfarbe und wies etwa das doppelte Volumen der unteren Schicht auf. Die untere Schicht war fast farblos. Die obere Schicht hatte eine Konsistenz, die der eines mittleren Pfannkuchensirups ähnlich war.

**Beispiele für Zusammensetzungen nach der Erfindung**

Wenn in den folgenden Beispielen die Gel-Shore-Härte D angegeben wird, wurde sie mit einem Bareiss-Shore-Härtemesser D (Bareiss AG, 7938 Oberdisdingen, Deutschland) gemessen, wie das in DIN 53 505 (ISO-Standard R 868) beschrieben wird. Eine angenäherte Gelierungszeit wurde durch Mischen von 4,0g des veresterten Phenolharzes mit entsprechenden Mengen des alkalischen Materials und von Wasser (soweit verwendet) und Feststellen der Zeit ermittelt, die zur Bildung eines Gels gebraucht wurde. Die Beobachtungen wurden, wenn nichts Gegenteiliges angegeben wird, bei einer Umgebungstemperatur von etwa 20°C vorgenommen.

**Beispiel 1**

Es wurden 10g des Produktes IV a (azetyliertes Produkt C) mit 5ml einer 45%igen Kaliumhydroxidlösung gemischt. Das ergab eine Gelierungszeit von 30s und nach 26 Stunden bei 20°C eine Härte von 45-50.

Zu Vergleichszwecken wurden 10,0g des Produktes C, das 1,8g Wasser enthielt, mit 3,2ml von 70%iger, wäßriger Kaliumhydroxidlösung und 3g Triazetin gemischt. Das ergab eine Gelierungszeit von etwa 24 Stunden und eine Härte nach 170 Stunden von weniger als 10.

Die schnellere Gelierungszeit und die größere Härte des Azetatesters von Produkt C gegenüber dem Produkt C mit gesondertem Ester zeigt die Vorteile des Produktes nach der Erfindung gegenüber den Produkten nach den bisherigen technischen Lösungen auf.

**Beispiel 2**

Es wurden 4,0g des Azetatesters von Produkt C (Produkt IV a) mit 1,04g Calciumoxid und 1g Wasser gemischt, was eine Gelierungszeit von 30s und eine Härte von 75 nach 170 Stunden bei 20°C ergab.

Zum Vergleich war es schwierig, Calciumoxid in ein Gemisch aus Produkt C und Triazetin zu mischen, da sich kleine Klumpen bildeten. Man erhielt ein nichthomogenes Produkt, das Gelklumpen im flüssigen Harz enthielt.

Die vorliegende Erfindung weist den Vorteil auf, daß alkalische Erdalkalimetalle eingesetzt werden können, um brauchbare Erzeugnisse herzustellen. Tatsächlich weist das in diesem Beispiel hergestellte gelierte Material eine höhere Härte als das im Beispiel I hergestellte Erzeugnis auf, und es wird angenommen, daß das teilweise auf eine Art elektronischer Wechselwirkung zwischen dem zweiwertigen Metall und den Hydroxygruppen in den Phenolverbindungen zurückzuführen ist. Das scheint eine zusätzliche Kopplung zwischen den Phenolharzmolekülen herbeizuführen und dadurch ein härteres Gel zu bewirken.

**Beispiel 3**

Es wurden 4g Saligeninmonoazetat (Produkt I) mit 0,67g Calciumoxid gemischt und 0,5g Wasser zugesetzt. Eine Gelierungszeit von 60 Sekunden und eine Härte von 34 nach 144 Stunden wurden erzielt.

Auf Grund des niedrigen F:P-Verhältnisses und des relativ niedrigen Molekulargewichts wurde nicht erwartet, daß diese Modellverbindung ein geliertes Produkt allein durch die Reaktionen der Methylolgruppen bilden würde. Durch die Verwendung von Calciumoxid als alkalischem Aushärtungsmittel wird eine respektable Gelfestigkeit erreicht, was erneut die Vorzüge des Einsatzes von zweiwertigen Alkalimetallen veranschaulicht.

**Beispiel 4**

Es wurden 4,0g des Azetatesters von Produkt C (Produkt IV a) mit 0,77g Magnesiumoxid gemischt und 1g Wasser zugesetzt, was eine Gelierungszeit von 10-12 Stunden, aber eine Härte von 65-70 nach 170 Stunden bei 20°C ergab.

Die hohe Härte des Produktes weist wiederum auf einen Beitrag durch elektronische Wechselwirkungen zwischen dem zweiwertigen Metall und den Hydroxygruppen der Phenolmaterialien hin. Die Beispiele 2 und 4 veranschaulichen ein wichtiges Merkmal der Erfindung, die Fähigkeit, die Reaktivität des Systems durch den Einsatz unterschiedlicher Alkali als Aushärtungsmittel zu regulieren, während gleichzeitig die Produkt von angemessener Härte erhalten bleibt.

**Beispiel 5**

Es wurden 4g des Formatesters von Produkt C (Produkt V) mit 0,75g Calciumoxid und 0,5g Wasser gemischt, was eine Gelierungszeit von 1 Minute und eine Härte von 75-80 nach 96 Stunden bei 20°C ergab.

Ein Vergleich mit Beispiel 2 zeigt, daß die Säurefunktion des Esters variiert werden kann, ohne daß die Härte des erzeugten Gels beeinträchtigt wird.

**Beispiel 6**

Es wurden 4g des Azetatesters von Produkt C (Produkt IV c) mit 1,5g Calciumoxid und unterschiedlichen Mengen Wasser gemischt.

Wasserzusatz	Gelierungszeit
0,28g	30 Sekunden
0,036g	45 Minuten

Die vorliegende Erfindung ermöglicht es, die Reaktivität des Systems durch den Zusatz von Wasser oder eines anderen geeigneten polaren Lösungsmittels zu variieren.

**Beispiel 7**

Es wurden 4g des Formatesters von Produkt B (Produkt III) mit 1,5g 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol gemischt, was eine Gelierungszeit von 2-3 Minuten und eine Härte von 60 nach 72 Stunden ergab.

Bei einem anderen Experiment wurden 4g des Produktes III mit 1,5ml einer 35%igen Ammoniaklösung (wäßrig) gemischt. Das Reaktionsgemisch band in einer Minute ab, ausgehend von 20°C, mit einer schwach exothermen Reaktion und ergab ein weiches Gel.

**Beispiel 8**

Es wurden 4g Saligeninmethakrylat (Produkt II) mit 0,58g Calciumoxid gemischt, gefolgt von 0,5g Wasser, was eine Gelierungszeit von einer Minute und eine Härte von 50 bis 60 nach 24 Stunden ergab.

**Beispiel 9**

Es wurden 4g des Produktes C in unterschiedlichen Azetylierungsgraden (Produkte IVa und IVb) mit 0,75g Calciumoxid und 0,5g Wasser gemischt, was Gelierungszeiten von 30 Sekunden bzw. 3 Minuten ergab. Der Grad der Veresterung kann dazu genutzt werden, die Eigenschaften des Systems im erforderlichen Maße zu variieren.

**Beispiel 10**

Tabelle 1 zeigt die Verbesserung in der Beständigkeit gegenüber der Extraktion durch Wasser, die bei den gelierten Harzen durch den Einsatz von Zusammensetzungen nach der Erfindung gegenüber bekannten alkalischen Phenol-Formaldehyd-Harzen, die auf typische Weise mit einem herkömmlichen Ester ausgehärtet werden, erreicht wird. Bei der Durchführung dieser Versuche wurden Proben der zu testenden Materialien geliert und 10 Tage lang bei 20°C aushärten lassen, anschließend wurden sie gemahlen und gesiebt, um Pulver im Bereich von 300 bis 600µm herzustellen. Die Pulver wurden dann in 100ml entionisiertes Wasser eingerührt und 3 Stunden unter Rücklauf behandelt. Am Ende dieser Zeit wurde das pulverisierte Material ausgefiltert, in einen Teer-Sinterglas-Filter-Schmelzriegel gegeben und auf ein konstantes Gewicht bei 100°C getrocknet. Dann wurden die Proben auf ähnliche Weise weiter extrahiert, wobei aber das Wasser durch Azeton ersetzt wurde. Harz ist ein KOH-katalysiertes Phenol-Formaldehyd-Reson mit einem F:P-Verhältnis von 2,0:1, einem K:P-Molverhältnis von 0,745:1 und einem Feststoffgehalt von 63,5%. Die erste Eintragung in die folgende Tabelle dient nur Vergleichszwecken, dabei wurde mit Triazetin (30g auf 100g Harz) als Aushärtungsmittel gearbeitet. Die zweite Eintragung zeigt die Verbesserung, die durch Einsatz des gleichen Harzes nach der Erfindung unter Verwendung von Diazetat anstelle von Triazetin als Aushärtungsmittel erzielt wurde.

Harz	Gewicht	Base	Ester	Menge des Erstens	% Wasserextrakt	% Azetonextrakt
Harz 1 (Gelierungszeit = 8-10 Minuten, Härte = 50-55 nach 96 Stunden bei 20°C)	10 g	KOH	Triazetin	3 g	60,2	5,3
Harz 1 (Gelierungszeit = 10 Minuten, Härte = 60-65 nach 240 Stunden bei 20°C)	10 g	KOH	Saligenindiazetat	3 g	55,6	4,0
Harz 1 (Gelierungszeit = 2 Tage, Härte = 60 nach 240 Stunden bei 20°C)	10 g	KOH	Saligeninsalizylat	4,1 g	48,1	kein Ergebnis
Produkt IVa (Gelierungszeit = 10 Sekunden, Härte = 70-80 nach 96 Stunden bei 20°C)	10 g	CaO (4 g)	-	-	30,2	3,2
Produkt IVa (Gelierungszeit = 10 Sekunden, Härte = 70-80 nach 96 Stunden bei 20°C)	10 g	CaO (3 g)	-	-	34,0	kein Ergebnis
Produkt VI (Gelierungszeit = 20 Sekunden, Härte = 70-80 nach 96 Stunden bei 20°C)	10 g	CaO (4 g)	-	-	42,2	3,1

**Beispiel 11**

In diesem Beispiel wurde der Diester, Produkt IX, als Vernetzungsmittel für ein alkalisches Phenolresol bewertet. Er erwies sich als sehr wirksam. So wurden 3,4g des Harzes Produkt E mit 1,0g Wasser und 0,6g einer 45%igen KOH-Lösung gemischt und auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann sehr schnell mit 1,0g von Produkt IX gemischt. Dieses Gemisch wurde in etwa 30s bei Umgebungstemperatur unbeweglich.

**Beispiel 12**

Nach der Offenlegung von US-PS 4474904 wurde ein alkalisches Phenol-Formaldehydharz hergestellt. Dieses Harz war durch ein Formaldehyd-Phenol-Molverhältnis von 1,8, ein Kalium-Phenol-Molverhältnis von 0,63 und einen Feststoffgehalt von 50% gekennzeichnet. Es wurden 0,6g der Lösung von 2,6-Dimethylol-p-kresoldiazetat, die im Produkt IX gewonnen wurde, mit einer Konzentration von etwa 50% mit einem Luftstrom verdampft, um 0,3g eines öligen Rückstands herzustellen. Diesem Rückstand wurden 1,2g des oben beschriebenen alkalischen Phenol-Formaldehyd-Harzes zugesetzt. Das Harz gelierte sofort.

**Anwendungsbeispiele**

**Anwendungsbeispiel 1 - Zweitellige Oberflächenbeschichtung**

Es wurden 4,0g des Azetatesters von Produkt C (Produkt IVc) mit 0,77g Magnesiumoxid und 1 ml Wasser gemischt und das Gemisch sofort auf Holz- und Baustahloberflächen gestrichen. Das restliche Material gelierte innerhalb von 10 Stunden bei 20°C nicht, aber die hergestellte Beschichtung erreichte nach 24 Stunden eine Bleistift-Härte von 2B und von HB nach einer Woche bei 20°C.

**Anwendungsbeispiel 2 – Feuchtigkeitsaushärtung einer Oberflächenbeschichtung**

Es wurden 4,0g des Azetatesters von Produkt C (Produkt IVc), der im wesentlichen dehydriert war, mit 0,75g Calciumoxid gemischt und auf Holz- und Baustahlflächen gestrichen und in einer Atmosphäre von hoher Feuchtigkeit bei Zimmertemperatur stehengelassen. Obwohl das Material als Masse noch nach 3 Tagen flüssig war, war die Beschichtung zu einer glänzenden, undurchsichtigen Oberfläche nach 10 Stunden bei 20°C ausgehärtet. Auf der Baustahlfläche hatte die Beschichtung eine Bleistifhärte von HB nach 24 Stunden erreicht, die bei 20°C nach einer Woche H überschritt.

**Anwendungsbeispiel 3 – Feuchtigkeitsaushärtung von Gläserkernen**

Es wurden 15g des Azetatesters von Produkt D, im wesentlichen dehydriert, aber mit 18% Azeton (Produkt VI) mit 1 kg Siliziumdioxidsand Chelford 50 in einem Ridsdale Labor-Kernsandmischer 30 Minuten lang gemischt. Es wurden 4,5g Calciumoxid zugesetzt und 1 Minute gemischt. Das Gemisch wurde in einem AFS-Roh-Kompressionskernkasten gestampft, der mit Lochplatten versehen war.

Es wurde ein Dampferzeuger verwendet, wobei der unteren Platte Unterdruck zugeführt wurde, um Wasserdampf durch den Kern zu saugen. Nachdem 30 Sekunden lang Dampf hindurchgeführt worden war, war der Kern ausreichend ausgehärtet, um ihn aus der Form abstreifen zu können. Der Kern war berührungsheiß, so daß die Aushärtung auch durch Wärme beschleunigt wurde. Nachdem man den Kern zwei Stunden lang bei 20°C stehen gelassen hatte, erreichte er eine Druckfestigkeit von 250kN/m<sup>2</sup>.

Obwohl erkannt werden muß, daß die Festigkeit nach herkömmlichen Standards schlecht ist, dient das doch dazu, den Sinn des Prinzips der Wasseraushärtung zu veranschaulichen, was durch Beispiel 6 und die Oberflächenbeschichtung von Beispiel 2 bestätigt wird. Das Gemisch war nach 30 Minuten bei 20°C steif und trocken geworden, so daß es nicht mehr nutzbar war, was vor allem auf die Verdampfung des Azetons zurückzuführen ist. Ein nach diesem Verfahren hergestellter Kern wurde für eine Stunde in kaltes Wasser getaucht. Obwohl er etwas weich wurde, behielt er seine Form, was darauf hinweist, daß ein signifikantes Maß an Aushärtung erreicht wurde.

**Anwendungsbeispiel 4 – Bindung von feuerfestem Material**

Die folgenden Proben des gelierten Materials wurden einer gravimetrischen Wärmeanalyse bei 750°C in Luft- und Stickstoffatmosphäre unterzogen. Die Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

**Gravimetrische Wärmeanalyse (TGA) bei 750°C**

Zusammensetzung		% in Luft	Theor. anorg. Rest %	% C in Luft	% in N <sub>2</sub>	% C-Ausbeute theor. N <sub>2</sub> -Rest
Azetat Produkt IV b	4,0 g					
50%	1,4 g	25,9	17,6	8,3	43,3	25,7
Azetat Produkt IV b	4,0 g					
CaO	0,4 g					
Wasser	0,5 g	42,3	9,1	33,2	45,3	36,2
Format Produkt V	4,0 g					
CaO	0,75 g					
Wasser	0,5 g	16,1	12,0	4,1	51,9	39,9
Format Produkt V	4,0 g					
MgO	0,5 g					
Wasser	0,5 g	22,0	11,1	10,9	54,4	31,1

Der Formatester verhielt sich wie erwartet und ergab bei der Pyrolyse in Luft vor allem MgCO<sub>3</sub> und CaO als veraschten Rückstand. Der Azetatester mit CaO ergab ähnliche Kohlenstoffträge in Luft und Stickstoff, was auf eine bessere Oxydationsbeständigkeit hinweist. Dieser Faktor ist von großer Bedeutung bei der Anwendung der Erfindung für die Fertigung von feuerfesten Materialien, gebunden Kohlelektroden usw.

Es wurde ein Gemisch hergestellt unter Verwendung von

85g Magnesiumoxid,

15g Graphit,

10g Produkt IV b (Azetatester)

und mit 2t/Zoll<sup>2</sup> (1 Zoll<sup>2</sup> = 6,452cm<sup>2</sup>) in Form eines zylindrischen Ziegels gepreßt. Man ließ die resultierende Form bei Zimmertemperatur 24 Stunden aushärten, dann wurde sie einer stufenweisen Behandlung in einem Ofen bei 100°C für die Dauer von 66 Stunden, gefolgt von 24 Stunden bei 150°C, unterzogen. Anschließend wurden die Proben in einem Muffelofen 5 Stunden lang bei 850°C erhitzt, was ein feuerfestes Material ergab.

Die Proben sahen ähnlich wie Ziegel aus, die aus einer Lösung von Novolack in Ethylenglykol, gemischt mit Hexamin (Hexamethylentetramin), hergestellt und wärmeausgehärtet worden waren.

Der Vorteil der Phenolresolester der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß der Ziegel im ungebrannten Zustand stabiler und fester als der auf der Grundlage des Novolack-Glykol-Systems ist.

#### **Anwendungsbeispiel 5 – Schaumstoff**

Es wurden 4,0g des Formatesters von Produkt C mit 0,5g Magnesiumoxid, 0,1 g des oberflächenaktiven Mittels DC 193 (ein kommerziell erhältliches Produkt der Dow Corning Corporation, von dem angenommen wird, daß es ein Silikonglykopolymer enthält) und 1 g Arcton II („Arcton“ ist ein eingetragenes Markenzeichen), ein kommerziell erhältliches Chlorofluorokohlenstoffblähmittel der ICI Chemicals & Polymers Ltd., gemischt. Abschließend wurden 0,5g Wasser zugesetzt. Nach etwa 30 Sekunden trat eine exotherme Reaktion auf, das Gemisch wurde cremig und schäumte und bildete bald darauf ein Gel. Nach dem Stehenlassen wurde festgestellt, daß der Schaum eine Dichte von  $200 \text{ kg/cm}^3$  hatte, fest war und einige geschlossene Zellen enthielt.

#### **Anwendungsbeispiel 6 – Selbstaushärtung**

Aus der Zusammensetzung von Beispiel 4 wurde ein kleines, zylindrisches Gußstück hergestellt und 6 Wochen bei  $15^\circ\text{C}$  bis  $20^\circ\text{C}$  aushärten lassen. Das ergab eine Druckfestigkeit von  $9900 \text{ Pound/Zoll}^2$  ( $69\,606,9 \times 10^{-2} \text{ kg/cm}^2$ ) bei der Prüfung auf einem Monsanto-Dehnungsmesser. Das Produkt wies gute Dimensionsstabilität auf und ist für Gußanwendungen geeignet, in denen herkömmlicherweise säureabgebundene Phenolharze eingesetzt werden.

#### **Anwendungsbeispiel 7 – Gießereikerngemisch**

Es wurden 30g von Harz 1 (siehe oben Beispiel 10) mit 2000g trockenem Siliziumdioxidsand Chelford 50 (wobei 50 die AFS-Feinheit angibt) bei  $18^\circ\text{C}$  in einem Kenwood-Chef-Mischer mit hoher Geschwindigkeit 60s lang gemischt. Dem Sand-Harz 1-Gemisch wurden 9g eines stark azetylierten Produktes B (das nach dem im Beispiel für Produkt IVb beschriebenen Verfahren hergestellt worden war, wobei aber die Reaktionsmittel Produkt B [135g], Pyridin [22 ml] und Essigsäureanhydrid [270g] waren), zugesetzt und 45s lang gemischt. Dann wurde das Gemisch entnommen und sofort zu AFS-Druckproben unter Verwendung eines Standard-Stampfers und von Präzisionsrohren verarbeitet. (Die Probestücke waren Zylinder mit einem Durchmesser von 2 Zoll [50,8mm] und einer Höhe von 2 Zoll [50,8mm] die dreimal mit einem 14 Pound-Gewicht [ca. 6,349kg] gestampft wurden, das 2 Zoll [50,8mm] herabfiel.) Die Probestücke wurden dann bei  $20^\circ\text{C}/50\%$  relativer Feuchtigkeit gelagert, und nach 1 Stunde und 24 Stunden wurden die Druckfestigkeiten der Probestücke mit  $1\,085 \text{ kNm}^{-2}$  bzw.  $3\,945 \text{ kNm}^{-2}$  gemessen.

#### **Anwendungsbeispiel 8 – Einsatz als Beschichtung im Grubenausbau**

Nach dem allgemeinen Verfahren für die Herstellung von Produkt C wurde ein Harz mit einer höheren Viskosität als Produkt C mit dem Ziel hergestellt, ein Harz zu schaffen, das nach dem Aushärten einen Schmelzpunkt im Bereich von  $220$  bis  $240^\circ\text{F}$  ( $104^\circ\text{C}$  bis  $116^\circ\text{C}$ ) haben würde. Dieses Harz wurde dann in den Azetatester umgewandelt und im wesentlichen dehydriert. Dann wurde der Harzester etwa 30 Minuten lang in einem Verhältnis von etwa 2% des Harzesters auf der Grundlage des Sandes mit Sand gemischt.

Das Produkt wurde mit einem Bindemittel sandbeschichtet, das durch Kontakt mit einer alkalischen Lösung aktiviert werden konnte. Es eignet sich zur Erweiterung der Eigenschaften von unterirdischen Formationen, beispielsweise zur Vergrößerung der Durchlässigkeit und damit der Produktivität einer Quelle, die sich in einer unterirdischen Formation befindet.

Bei der Anwendung wird der beschichtete Sand in oder an die Formation gebracht und dann zur Aushärtung veranlaßt. Die Aushärtung wird dadurch bewirkt, daß eine Lösung eines entsprechenden basischen Materials, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Calciumhydroxid oder ähnliche, mit dem beschichteten Sand in Kontakt gebracht wird. Anstelle von Sandkörnern kann der Kern des Absteifungs- oder Ausbauelementes ein hoch durchfestes Material, beispielsweise Glaskugeln, sein, das speziell für diesen Zweck hergestellt wurde.