



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 L 61/14
C 09 K 3/10
C 09 D 5/34

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

619 726

| | |
|--|---|
| <p>⑳ Gesuchsnummer: 2955/75</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 07.03.1975</p> <p>③① Priorität(en): 09.03.1974 DE 2411297</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.10.1980</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.10.1980</p> | <p>⑦③ Inhaber: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE)</p> <p>⑦② Erfinder: Dr. Wolfgang Hesse, Wiesbaden (DE) Dr. Guido Lorentz, Frankfurt a.M.-Hoechst (DE) Dr. Klaus Rauhut, Wiesbaden (DE)</p> <p>⑦④ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p> |
|--|---|

⑤④ Verfahren zur Herstellung einer säurehärtbaren Komponente eines Kittes und deren Verwendung.

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer säurehärtbaren Komponente eines Kittes, welche nach der Vermischung mit einem sauer wirkenden Substanzen enthaltenden Kittmehl aushärtet und Kitte mit guter Alkalibeständigkeit, insbesondere Frühalkalibeständigkeit liefert, beschrieben. Die säurehärtbare Komponente wird hergestellt aus einer Mischung aus Phenol und mindestens einem Alkyl-, Cycloalkyl-, oder Aralkylphenol, die gegenüber Formaldehyd di- oder trifunktionell sind, wobei die Mischung mit Formaldehyd methyliert wird oder aus den angeführten phenolischen Komponenten mit der beschriebenen Funktionalität, die für sich allein oder in Gegenwart einer bereits methylierten Komponente methyliert und anschliessend gemischt werden und die Mischung aus den methylierten Phenolkomponenten unter Verwendung eines alkalisch wirkenden Katalysators teilweise veräthert.

Aus dem Reaktionsansatz wird der alkalisch wirkende Katalysator entfernt oder neutralisiert und das entstandene Harz in einem reaktiven Lösungsmittel gelöst. Das erhaltene Harz wird mit einem Kittmehl, das heisst einer Mischung aus Füllstoff und Härtungskatalysator vermischt, wobei infolge der durch den Härter bewirkten Reaktion sofort eine fortschreitende Aushärtung des Kittes erfolgt.

Eine bequeme Verarbeitung wird deshalb ermöglicht, weil die Verarbeitungszeit etwa 1 bis 2 Stunden beträgt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer säurehärtbaren Komponente eines Kittes, welche nach der Vermischung mit einem, sauer wirkende Substanzen enthaltenden Kittmehl aushärtet und eine alkalifeste Bindung ergibt, dadurch gekennzeichnet, dass man die säurehärtende Komponente herstellt, indem man

A) entweder a) eine Mischung aus Phenol und mindestens einem Alkylphenol, Cycloalkylphenol oder Aralkylphenol, die gegenüber Formaldehyd di- oder tri- funktionell sind, mit Formaldehyd methyliert oder b) Phenol und mindestens eine Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylphenol mit der beschriebenen Funktionalität für sich allein methyliert oder c) eine Mischung aus einem bereits methylierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylphenol derart behandelt, dass man die Mischung aus methyliertem Phenol und mindestens einem methylierten Alkylphenol und/oder methylierten Cycloalkylphenol und/oder methylierten Aralkylphenol unter Verwendung eines alkalisch wirkenden Katalysators teilweise veräthert,

B) den alkalisch wirkenden Katalysator entfernt oder neutralisiert und

C) das entstandene Harz in einem reaktiven Lösungsmittel löst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Äquivalentverhältnis zwischen der Summe der Ausgangsphenole und dem veräthernden Reagenz zwischen 99:1 und 80:20, vorzugsweise zwischen 98:2 und 90:10 liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis der Ausgangskomponenten des Phenols zu den substituierten Phenolen von 90:10 bis 70:30, vorzugsweise 85:15 und 75:25 und das Molverhältnis der Summe der Ausgangskomponenten der Phenole zu Formaldehyd von 1:1 bis 1:2,7, vorzugsweise von 1:1,3 bis 1:2,2 beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Methylierung sowie die Verätherung bei Temperaturen zwischen 20 bis 80° C, vorzugsweise 30 bis 60° C durchgeführt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Phenolharz in Furfurol als reaktivem Lösungsmittel gelöst wird.

6. Verfahren der nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 1 hergestellten säurehärtbaren Komponenten zur Herstellung eines alkalifeste Bindungen ergebenden Kittes, dadurch gekennzeichnet, dass man die in dem reaktiven Lösungsmittel gelöste säurehärtbare Komponente mit einem, sauer wirkende Substanzen enthaltenden Kittmehl vermischt.

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Harzlösung zu Kittmehl zwischen 1:1 und 1:7, vorzugsweise zwischen 1:1,5 und 1:5 liegt.

8. Verwendung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Kittmehl als Füllstoff Koks, Kunstgraphit, Quarz und /oder Bariumsulfat enthält.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Kittmehl als sauer wirkende Substanzen, die die Funktion von Härtungskatalysatoren besitzen, Sulfochloride enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer säurehärtbaren Komponente eines Kittes, welche dann, wenn sie mit einem sauer wirkende Substanzen enthaltenden Kittmehl vermischt wird eine alkalifeste Bindung ergibt. Die so hergestellten Bindungen weisen im allgemeinen bereits eine sehr gute Frühalkalibeständigkeit auf.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte säurehärtende Komponente des Kittes ist eine auf Basis einer mit Formaldehyd methylierten Mischung aus Phenol und bestimmten substituierten Phenolen, die unter Verwendung

eines alkalisch wirkenden Katalysators teilweise veräthert ist, und nach der Entfernung, bzw. Neutralisation des Katalysators in einem reaktiven Lösungsmittel gelöst wurde.

Es ist bekannt Phenolharze vom Resoltyp als säurehärtende Komponente von Kittten zu verwenden. Als weitere Komponente enthalten derartige Kitte gewöhnlich Kittmehle, die im wesentlichen aus inerten Füllstoffen bestehen, und die zur Härtung der säurehärtbaren Komponente benötigten sauer wirkenden Substanzen, beispielsweise Säuren oder säureabspaltende Substanzen, enthalten. Gegebenenfalls enthalten sie noch weitere Zusatzstoffe wie zum Beispiel Farbstoffe.

Die als säurehärtende Komponente für derartige Kitte bisher eingesetzten Phenolresole wurden bis jetzt nur unter dem Gesichtspunkt einer möglichst kurzen Härtungszeit ausgewählt, während ihre geringe Lagerbeständigkeit nicht beachtet wurde. Dies ist aus ökonomischen Gründen vielfach nicht erwünscht. Die säurehärtenden Kitte sollen ferner eine möglichst lange Verarbeitungszeit aufweisen, was aber deswegen nicht erreicht werden konnte, weil dem der Wunsch nach einer möglichst kurzen, zur endgültigen Härtung benötigten Zeit entgegensteht.

Sehr nachteilig ist das Fehlen der Alkalibeständigkeit, besonders aber der Frühalkalibeständigkeit nach der Härtung bei Raumtemperatur bei den bekannten säurehärtenden Kittten auf Basis der Phenolresole. Dieser Nachteil ist durch die Struktur der Phenolharze bedingt und beruht auf ihrer Alkalilöslichkeit bzw. derjenigen ihrer nicht genügend vernetzten Härtungsprodukte. Unter Frühalkalibeständigkeit versteht man die Beständigkeit der Verkittungen gegenüber Alkali zu einem möglichst frühen Zeitpunkt, um die behandelten oder erzeugten Gegenstände möglichst schnell in Gebrauch nehmen zu können.

Es ist zwar bekannt, dass die Löslichkeit von Phenolharzen in Alkalien geringer wird, wenn die phenolischen Hydroxylgruppen vollständig oder weitgehend veräthert werden. Die Verätherung kann mit Epoxyverbindungen, durch Umsetzung mit Alkyl- oder Alkenhalogeniden nach der Williamson-Synthese oder mit Dialkylsulfaten oder Diazomethan geschehen. Die bekannten Verfahren zielen auf eine vollständige oder weitgehende Umsetzung der phenolischen Hydroxylgruppe in den Phenolharzen ab, beziehen sich aber nicht auf säurehärtende Kitte, weil derart verätherte Resole bei Raumtemperatur auch in Gegenwart hoher Säurekonzentrationen nicht mehr aushärten und sich deshalb nicht für säurehärtende Kitte eignen.

Es ist ferner bekannt, aus Phenol, Alkylphenol und Formaldehyd in Gegenwart von basischen Katalysatoren Mischresole herzustellen. Diese eignen sich wegen ihres hohen Kondensationsgrades nicht als Kittharze; sie können auch wegen ihres hohen Gehaltes an basischen Stoffen nicht mit Säuren gehärtet werden oder sind infolge Fehlens reaktiver Gruppen nicht härtbar.

Es ist auch bekannt, Mischungen aus methyliertem Phenol und methylierten Alkylphenolen in annähernd äquivalenten Verhältnissen gemeinsam zu härten. Diese Produkte sind aber selbst in Gegenwart von Säuren nur in der Hitze, und zwar bei mindestens 120° C vollständig härtbar, so dass sie als kalthärtende Kittharze ungeeignet sind. Es ist auch die Herstellung von Resolen aus Umsetzungsprodukten von Phenol mit Styrol und Formaldehyd beschrieben. Diese Harze sind wasserlöslich, aber stark alkalihaltig. Sie eignen sich deshalb nicht für säurehärtende Kitte.

Einerseits besitzen die bisher bekannten, für die Herstellung von säurehärtenden Kittten einsetzbaren Phenolharze meist nur eine ungenügende Lagerfähigkeit und fehlende Alkalibeständigkeit, während andererseits verätherte Phenolharze nicht oder kaum mehr bei Raumtemperatur aushärten.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es die Schwierigkeiten bisher bekannter säurehärtbarer Komponenten auf Phenolharzbasis eines Kittes zu beheben und solche säurehärtbaren Kom-

ponenten zu erzeugen, die vor der Mischung mit dem Füllstoff gut lagerbeständig sind, eine verlängerte Verarbeitungszeit und eine verkürzte Härtingszeit aufweisen, und die nach dem Vermischen mit dem sauer wirkende Substanzen enthaltende Kittmehl aushärten und eine Bindung mit guter Alkalibeständigkeit, vorzugsweise guter Frühalkalibeständigkeit liefern.

Daneben sollen aber die säurehärtbaren Komponenten die guten Eigenschaften bisher verwendeter säurehärtender Komponente auf Phenolharzbasis beibehalten, d.h. die gute Beständigkeit der mit derartigen Kitten erzeugten Bindungen gegenüber Lösungsmitteln und nicht-oxydierenden oder schwach oxydierenden Säuren.

Überraschenderweise hat es sich herausgestellt, dass die angestrebten Ziele dadurch erreicht werden können, indem man eine Mischung aus Phenol und mindestens einem gegenüber Formaldehyd di- oder trifunktionellen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkyl-phenol mit Formaldehyd, in der nachfolgend noch genau beschriebenen Weise, methyloiert, anschliessend unter Verwendung eines alkalisch wirkenden Katalysators veräthert und das erhaltene harzartige Produkt nach der Entfernung oder Neutralisation des Katalysators in einem reaktiven Lösungsmittel löst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer säurehärtbaren Komponente eines Kittes, welche nach der Vermischung mit einem, sauer wirkende Substanzen enthaltenden Kittmehl aushärtet und eine alkalifeste Bindung ergibt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die säurehärtende Komponente herstellt, indem man

A) entweder a) eine Mischung aus Phenol und mindestens einem Alkylphenol, Cycloalkylphenol oder Aralkylphenol, die gegenüber Formaldehyd di- oder trifunktionell sind, mit Formaldehyd methyloiert oder b) Phenol und mindestens ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylphenol mit der beschriebenen Funktionalität für sich allein methyloiert oder c) eine Mischung aus einem bereits methyloierten Phenol und mindestens einem bereits methyloierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylphenol derart behandelt, dass man die Mischung aus methyloiertem Phenol und mindestens einem methyloierten Alkylphenol und/oder methyloierten Cycloalkylphenol und/oder methyloierten Aralkylphenol unter Verwendung eines alkalisch wirkenden Katalysators teilweise veräthert,

B) den alkalisch wirkenden Katalysator entfernt oder neutralisiert und

C) das entstandene Harz in einem reaktiven Lösungsmittel löst.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten säurehärtbaren Komponente zur Herstellung eines alkalifester Bindungen ergebenden Kittes, wobei diese Verwendung dadurch gekennzeichnet ist, dass man die in dem reaktiven Lösungsmittel gelöste säurehärtbare Komponente mit einem sauer wirkende Substanzen enthaltenden Kittmehl vermischt.

Bei dieser Verwendung wird vorzugsweise ein Gewichtsverhältnis von Harzlösung zu Kittmehl im Bereich von 1:1 bis 1:7 insbesondere im Bereich von 1:1,5 bis 1:5, eingehalten. Neben den sauer wirkenden Substanzen enthält das verwendete Kittmehl im allgemeinen als Füllstoff Koks, Kunstgraphit, Quarz und/oder Bariumsulfat. Die bevorzugt eingesetzten, sauer wirkenden Komponenten des Kittmehles sind dabei Sulfochloride. Die Aushärtung der Kitte erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 15 und 35° C.

Die mit Hilfe der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten säurehärtenden Komponente und dem sauer härtenden Kittmehl erzeugten Bindungen haben neben ihrer guten Alkalibeständigkeit und Beständigkeit gegen Lösungsmittel und nicht oder nur schwach oxydierende Säure noch den wesentlichen Vorteil, dass sie nicht, oder nur in sehr geringem Masse

nach der Verarbeitung zum Nachschwinden neigen. Diese zuletzt genannte Eigenschaft ist ausserordentlich wichtig, weil es so möglich ist die mit Hilfe der erfindungsgemäss hergestellten säurehärtenden Komponente erzeugten Kitte zur Herstellung von säurefesten Plattenbelägen und Ausmauerungen zu verwenden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens liegt das Äquivalentverhältnis zwischen der Summe der Ausgangsphenole und dem veräthernden Reagenz vorzugsweise zwischen 99:1 und 80:20, insbesondere zwischen 98:2 und 90:10.

Vorteilhafterweise soll ferner das Molverhältnis der Ausgangskomponenten des Phenoles zu den substituierten Phenolen im Bereich von 90:10 bis 70:30, vorzugsweise bei 85:15 bis 75:25, liegen, und das Molverhältnis der Summe der Ausgangskomponenten der Phenole zu Formaldehyd im Bereich von 1:1 bis 1:2,7, insbesondere im Bereich von 1:1,3 bis 1:2,2 zu finden sein.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens ist es vorteilhaft die Methylolierung, sowie die Verätherung bei Temperaturen durchzuführen, die im Bereich von 20 bis 80° C, und insbesondere im Bereich von 30 bis 60° C liegen.

Als reaktives Lösungsmittel, das bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens in der Stufe C) zur Lösung des erhaltenen Phenolharzes verwendet wird, wird vorteilhaft Furfurol eingesetzt.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Harzlösungen besitzen vorzugsweise einen Feststoffgehalt im Bereich von 50 bis 90%, vorzugsweise im Bereich von 70 bis 85%.

Als Alkylphenole, die gegenüber Formaldehyd di- oder trifunktionell sind, werden insbesondere o- oder p-Alkylphenole mit geraden oder verzweigten Ketten oder cyclischen Alkyl- oder Aralkylresten, deren Alkylgruppen 1 bis 20 C-Atome aufweisen, wie p-Isopropyl-, p-tert-Butyl-, p-Iso-octyl-, p-Isononyl-, p-Iso-dodecyl-, o-sec-Butyl-, o-Isononyl-, o-Iso-dodecyl-, p-Cyclohexyl-, sowie 3,5-Di-isopropyl- und 3,5-Di-isobutyl-phenol genannt. Der Begriff Alkylphenol schliesst also Aralkylphenole wie Addukte aus vinyl-aromatischen Kohlenwasserstoffen an Phenol ein. Alle Alkylphenole können auch untergeordnete Mengen höher alkylierte Phenole enthalten. Vorzugsweise werden solche substituierten Phenole herangezogen, die gegenüber Formaldehyd die gleiche oder ähnliche Reaktionsgeschwindigkeit wie Phenol haben. Das ist besonders bei den Addukten aus vinylaromatischen Kohlenwasserstoffen an Phenol der Fall, die aus Gemischen aus o- und p-Monoäthylidenphenyl-phenol und kleinen Mengen aus (o-, o'-Di-äthylidenphenyl)-phenol und (o-p-Di-äthyliden-phenyl) phenol bestehen.

Zur Verätherung der phenolischen Hydroxylgruppen können beispielsweise Dialkylsulfate, wie Dimethylsulfat, Diäthylsulfat usw., Diazomethan, Halogen-Verbindungen, die ein Halogenatom an einem gesättigten aliphatischen C-Atom tragen und die keine weiteren reaktiven Gruppen haben, z.B. Halogenalkyle oder Halogenalkene wie Methylchlorid, Methylchlorid, Äthylchlorid, tert.-Butylchlorid, Benzylchlorid, Xylylendichlorid, Allylchlorid, 2,2-Dichlordiäthyläther und andere eingesetzt werden, wobei in Dihalogenverbindungen zweckmässig nur ein Halogenatom umgesetzt wird. Besondere Eignung besitzen solche Verbindungen, die zu Phenoläthern mit funktionellen Gruppen wie Hydroxyl oder Carbonyl am aliphatischen Rest führen. Dazu gehören alle Epoxydverbindungen wie Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Butadiendiepoxyd, Styrol-oxyd, Hydroxypropylenoxyd, Epoxyharze wie die Diglycidyläther von Bisphenolen, ferner Epichlorhydrin, Epibromhydrin und andere. In gleicher Weise eignen sich Halogenhydrine wie Äthylenchlorhydrin, Äthylenbromhydrin, Propylenchlorhydrin,

aber auch halogenierte Alkohole wie 3-Chlorpropanol, Glycerinchlorhydrin, Dichlorhydrin und andere. Zur Herstellung oxogruppenhaltiger Äther können Halogenketone wie Chloraceton, Bromaceton, Dichloraceton und andere zum Einsatz kommen. Es können auch Gemische dieser Verbindungen verwendet werden. Die Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung mit Formaldehyd werden im allgemeinen so gewählt, dass vorwiegend Methylolverbindungen unter Ausschluss höherer Kondensate entstehen. Günstig sind mässige Reaktionstemperaturen zwischen 20 und 80° C, vorzugsweise zwischen 30 und 60° C, sowie relativ hohe Katalysatorkonzentrationen, weil dann die Methylolgruppen stabilisiert sind.

Als Katalysatoren können beispielsweise basische Hydroxylverbindungen der Elemente der 1. und 2. Gruppe des Periodischen Systems, tert.-Amine und quarternäre Ammoniumbasen, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumhydroxyd eingesetzt werden.

An die Umsetzung der Phenolkomponenten mit Formaldehyd, die zu Methylolverbindungen führt, schliesst sich die partielle Verätherung der phenolischen Hydroxylgruppen an. Diese erfolgt im allgemeinen bei gleichen oder niedrigeren Temperaturen als die Umsetzung mit Formaldehyd, um den Kondensationsgrad des Phenolharzes nicht zu erhöhen. Die bereits bei der Herstellung der Methylolverbindungen eingesetzten alkalischen Katalysatoren oder Amine können auch als Kondensationsmittel oder Katalysatoren für die Verätherung dienen; Der Zusatz von weiteren Basen kann in dieser Stufe zweckmässig sein.

Nach beendeter Umsetzung wird der Katalysator neutralisiert und das entstehende Salz in der Regel entfernt. Zum Neutralisieren können organische und/oder anorganische Säuren, wie Ameisen-, Essig-, Milch-, Oxal-, Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure verwendet werden.

Der besseren Mischbarkeit mit dem Kittmehl wegen werden bei der Herstellung der Kittte die erhaltenen Phenolharze in Lösung angewendet. Geeignete Lösungsmittel sind solche, die unter Härtungsbedingungen entweder für sich allein oder gemeinsam mit dem Phenolharz unter Molekülvergrösserung reagieren. Vorzugsweise lassen sich Phenol, Kresole, Benzaldehyd, Benzylalkohol, Epichlorhydrin, Glycerinchlorhydrin, Dichlorhydrin und besonders Furanderivate wie Furfurylalkohol oder Furfurol verwenden. Eine bevorzugte Ausführung der Erfindung besteht darin, in wasserarmer Furfurollösung zu arbeiten.

Die Herstellung der Kittte geschieht zweckmässig, indem man unmittelbar vor der Anwendung die Lösung des Resoles mit dem Kittmehl vermischt. Der erhaltene Kitt kann dann auf oder zwischen die zu verkittenden Materialien gebracht und sofort nach üblichen handwerklichen Methoden verarbeitet werden, wobei die Härtung im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 15 und 35° C erfolgt. Als Kittmehl wird die Mischung aus Füllstoff und Härtungskatalysator bezeichnet.

Füllstoffe sind z.B. Koks, Kunstgraphit, Quarz und/oder Bariumsulfat; als Härtungskatalysatoren seien beispielsweise genannt: Schwefel-, Salz- und Phosphorsäure, Sulfonsäuren und durch Spaltung Säure bildende Substanzen, vorzugsweise deren Chloride und Ester, z.B. mit 1 bis 12 C-Atomen in der Alkoholgruppe und die sauren Schwefelsäureester dieser Alkohole. Saure Salze sowie Gemische der angeführten Substanzen können in gleicher Weise eingesetzt werden.

Zur Bewertung der Güte des Kittes sind die Eigenschaften der Resole vor dem Mischen mit dem Kittmehl und die Eigenschaften des Kittes nach dem Mischen, der Verlauf der Härtung und die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Endproduktes massgebend. Das Resol soll einen niedrigen Kondensationsgrad und eine niedrige Viskosität haben, so dass eine gute Benetzung des Füllstoffes auch nach einer langen Lagerung gewährleistet ist, Ebenso soll sich der Kondensationsgrad des

Resols während der Lagerung nicht oder nur unwesentlich erhöhen, so dass eine gute Benetzbarkeit des Füllstoffes erhalten bleibt und die Lagerbeständigkeit gut ist. Anderenfalls würden Verarbeitungsfehler auftreten. Nach dem Mischen des Kittmehls mit dem Resol setzt infolge der durch den Härter bewirkten Reaktion sofort eine Vergrösserung des Phenolharzmoleküles ein, die schliesslich durch die fortschreitende Aushärtung des Kittes zu einem völligen Verlust der Verarbeitungskonsistenz führt. Die zwischen Anrühren des Kittes und diesem Verlust liegende Zeit, die sogenannte Verarbeitungszeit, soll einen so grossen Zeitraum umfassen, dass eine bequeme Verarbeitung möglich ist, und etwa 1 bis 2 Stunden betragen. Im Anschluss an die Verarbeitung soll der Kitt nach möglichst kurzer Zeit bei Raumtemperatur erhärtet sein und eine ausreichende, sich steigernde Beständigkeit gegen Chemikalien entwickeln.

Die Lagerfähigkeit der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Harzlösungen ist gegenüber den bisher für diesen Verwendungszweck verwendeten Produkten um ein Vielfaches erhöht. Während die bisher eingesetzten Harze infolge Viskositätssteigerung schon nach 2 bis 3 Monaten unbrauchbar werden, verändern sich die erfindungsgemässen Phenolharz-Lösungen praktisch nicht und behalten selbst nach 1 ½ Jahren Lagerzeit ihre zur Verarbeitung nötige Viskosität. Bei Temperaturen um 50° C wird zwar die Viskositätsänderung beschleunigt, jedoch erfolgt der Viskositätsanstieg etwa 10 mal langsamer als bei den bisher benutzten Phenolresolen.

Die Verarbeitungszeit der erfindungsgemässen Kittte ist gegenüber der von Kittten, die mit herkömmlichen Phenolharzen herhergestellt sind, wesentlich verlängert. So werden z.B. Verarbeitungszeiten von 70 bis 120 Minuten gegenüber bisher 30 bis 60 Minuten erzielt. Trotzdem werden die Endeigenschaften der erfindungsgemässen Kittte schneller erreicht. Im Gegensatz zu herkömmlichen Kittten sind die Kittte gemäss der vorliegenden Erfindung schon nach 3 Tagen gegenüber 5 – 15%iger Natronlauge beständig. Ähnlich schnell entwickeln sich Beständigkeiten gegen Lösungsmittel sowie gegen nicht oder schwach oxydierende Säuren. In den nachfolgenden Beispielen bedeutet T Gewichtsteile.

Beispiele

Herstellung von Resolen.

1) In einem mit Rückflusskühler, Thermometer und Rührer ausgestatteten Reaktionsgefäss werden 1880 T Phenol mit 3,5 T konz. Schwefelsäure versetzt, auf 140° C erwärmt und 400 T Styrol zugeführt. In einem Zeitraum von 60 Minuten ist die Zugabe beendet, worauf die Temperatur noch weitere 60 Minuten gehalten und dann auf 50° C abgekühlt wird. Nach der Zugabe von 500 T Natronlauge (33%iger) werden 4000 T wässriger Formaldehyd (30%) zugeführt und der Ansatz unter schwachem Kühlen bei 50° C gerührt, bis der Gehalt an Formaldehyd unter 2% sinkt. Anschliessend werden 65 T Propylenoxyd zugegeben und weitere Zeit gerührt, bis der Formaldehydgehalt auf 0,7% absinkt. Dann wird auf 40° C abgekühlt. Unter weiterem Kühlen wird Schwefelsäure eingetragen, bis sich ein pH von 6,5 einstellt. Nach Absitzen und Abtrennen der Unterlauge wird das Wasser im Vakuum bei einer Maximaltemperatur von 55° C abdestilliert, bis ein Rückstand von 80% erreicht ist.

Das zurückbleibende Harz wird in 1000 T Furfurol gelöst, wobei sich eine Harzlösung mit einem Festharzgehalt von 68% und einer Viskosität von 410 cP einstellt, die zur Befreiung von anorganischen Anteilen filtriert wird.

Die Ausbeute beträgt 4800 T einer Lösung eines Phenolresoles in Furfurol.

2) In einem wie in Beispiel 1) ausgerüsteten Reaktionsgefäss werden 600 T p-tert.-Butylphenol, 300 T Toluol, 240 T Natronlauge (33%ig) und 800 T wässriger Formaldehyd (30%ig) bei

60° C während 4 Stunden gerührt. Der Gehalt an Formaldehyd sinkt dabei auf 1% ab. Anschliessen werden 1500 T Phenol, 360 T Natronlauge (33%ig) und 3190 T wässriger Formaldehyd (30%ig) zugegeben und bei 50° C 3 ½ Stunden gerührt, bis der Gehalt an Formaldehyd 1,3% beträgt. Dann werden 35 T Propylenoxyd zugeführt und 12 Stunden bei 60° C weitergerührt. Darauf wird die Natronlauge mit Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 6,5 neutralisiert und anschliessend die sich absetzende wässrige Phase abgetrennt. Die Harzlösung wird unter vermindertem Druck durch azeotrope Destillation unter Rückführung der nicht-wässrigen Phase bei einer Maximaltemperatur von 50° C entwässert. Nach einer Druckfiltration der warmen Harzlösung zur Befreiung anorganischer Anteile wird das Harz bei einer Maximaltemperatur von 45° C und einem Druck von 20 mmHg vom restlichen Lösungsmittel befreit.

Die Ausbeute beträgt 3300 T. 83 T dieses Harzes werden in 17 T Furfurol gelöst. Die Viskosität dieser Lösung beträgt bei 20° C 400 cP.

Vergleich 1:

Aus Phenol, Styrol und Formaldehyd wird ein Resol gemäss Verfahren von Beispiel 1) hergestellt, jedoch die Umsetzung mit Propylenoxyd unterlassen. Das Harz wird nach Erreichen eines Formaldehydgehaltes von 1,1% neutralisiert, wie im Beispiel 1) aufgearbeitet und in Furfurol gelöst.

Vergleich 2:

In der im Beispiel 1) beschriebenen Apparatur werden 1880 T Phenol, 600 T Natronlauge (33%ig) und 3990 T wässriger Formaldehyd (30%ig) gemäss Beispiel 1) umgesetzt. Nach 5 Stunden wird ein Formaldehydgehalt von 1,3% erreicht, worauf der Ansatz mit Schwefelsäure bis zum pH von 6,5 neutralisiert, aufgearbeitet und in 900 T Furfurol gelöst wird. Es fallen 4300 T einer Harzlösung an, die einen Festharzgehalt von 60% und eine Viskosität von 620 cP aufweist.

Herstellung von Kitten.

3. Jeweils 100 T Harzlösung der Beispiele 1) und 2) und der beiden Vergleiche und 200 T Kittmehl werden vermischt, wobei pastöse Kittmassen entstehen, mit denen die in der Tabelle 2 angegebenen Prüfungen durchgeführt wurden. Das Kittmehl setzt sich aus 100 T Koksmehl in abgestufter Körnung von 0 - 0,3 mm Korngrösse und 5 T Benzolsulfochlorid zusammen.

In den Tabellen 1 und 2 sind die wichtigsten Prüfergebnisse zusammengefasst.

Die Viskosität der Harzlösungen wurde bei 20° C ermittelt. Durch die Beobachtung der Viskositätsänderungen bei der Lagerung der Proben der Resole unter verschiedenen Temperatur- und Zeitbedingungen (12 Tage bei 50° C und 540 Tage bei 20° C) lässt sich die Lagerbeständigkeit der für die Herstellung der Kitte verwendeten Resolharzlösungen bestimmen.

Die Messung der Erhärtungsgeschwindigkeit erfolgt durch die Bestimmung der Shorehärte D gemäss DIN 53 505, wobei die Härte eines Formlings aus dem erfindungsgemässen Kitt jeweils nach 24, 48 und 72 Stunden ermittelt wird.

Zylindrische Prüfkörper mit einem Durchmesser und einer Höhe von je 25 mm dienen der Bestimmung der Frühalkalibeständigkeit, bei der die Formlinge jeweils nach 3 bzw. 8-tägiger Lagerung an der Luft bei 20° C durch Einlegen für 5 Wochen in 5-, 10- bzw. 15%ige Natronlauge einer Alkalibanspruchung ausgesetzt werden.

Für die Messung der Linearschwindung werden ebenfalls zylindrische Prüfkörper hergestellt, die jedoch bei einem Durchmesser von 25 mm eine Höhe von 100 mm aufweisen und an beiden Enden zusätzlich mit 2 Glasmarken versehen werden, um die exakte Messung der Länge zuzulassen. Mit Linearschwindung des Prüfkörpers wird der Prozentsatz ausgedrückt, um den sich der Prüfling nach insgesamt 30-tägiger Lagerung bei 20° C und 60° C in der Länge verkleinert.

Die Lösungsmittelbeständigkeit gibt die Einwirkung von Lösungsmitteln auf Prüfkörper an, die 8 Tage bei 20° C gelagert oder 24 Stunden bei 60° C getempert und anschliessend 40 Stunden mit siedendem Äthanol, Chloroform oder Aceton behandelt worden sind.

Tabelle 1 Viskosität (cP) von Resolharzlösungen unter Lagerbedingungen

| Beispiel | nach Lagerung bei | | |
|-------------|-------------------|--------------------------------------|----------------|
| | sofort | 50° C/12 Tage | 20° C/540 Tage |
| 1 | 410 | 2200 | 1500 |
| 2 | 400 | 5200 | 1550 |
| Vergleich 1 | 380 | 22 400 | 16 400 |
| Vergleich 2 | 620 | 67 500 (8 Tage) geliert (12 Tage) | geliert |

Tabelle 2 Eigenschaften der Kitte gemäss Beispiel 3

| Eingesetztes Resolharz der Beispiele | Verarbeitungszeit [min.] | Shorehärte D (DIN 53 505) | | | Frühalkali-Beständigkeit in Natronlauge | Schwindung [%] | Lösungsmittel-Beständigkeit | | | |
|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|---|----------------|--------------------------------------|-------------------------|-------------------|-------|
| | | nach Lagerung von | | | | | nach Lagerung bei 20° C in Luft über | | nach Lagerung bei | |
| | | 24 ^h | 48 ^h | 72 ^h | | | 3 Tage | 8 Tage | 20° C | 60° C |
| 1. | 80 | 50 | 80 | 80 | kein Angriff | 0.0663 | leicht rauhe Oberfläche | gut, unverändert | | |
| 2. | 70 | 70 | 80 | 80 | kein Angriff | 0.0796 | leicht rauhe Oberfläche | gut, unverändert# | | |
| Vergleich 1 | 60 | 70 | 80 | 80 | Zerfall nach 1 Tag | Angriff* | nicht geprüft | leicht rauhe Oberfläche | gut, unverändert | |
| Vergleich 2 | 40 | 70 | 80 | 80 | Zerfall nach 1 Tag | Angriff* | 0.0 932 | leicht rauhe Oberfläche | gut, unverändert | |

*bei 15%iger Natronlauge nur Quellung