



(2) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **277 911 A1**

4(51) C 08 J 3/14  
C 08 G 12/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 J / 323 073 8 (22) 13.12.88 (44) 18.04.90

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD  
(72) Nastke, Rudolf, Dr. Dipl.-Chem.; Dietrich, Klaus, Dr. sc. Dipl.-Chem.; Leibnitz, Ingrid; Teige, Wolfgang, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von feinteiligen, sphärischen Aminoharzfeststoffen

(55) Aminoharzfeststoffe, Herstellungsverfahren, Polykondensation, Reaktionssystem, Wasser, Lösungsmittel, Säurekatalysator, Aminoharzvorkondensate, Mesoporen, Mikroporen, Sorptionsfähigkeit, Sorptionsmittel, Füllstoff  
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligen, sphärischen Aminoharzfeststoffen auf Grundlage bekannter Aminoharzvorkondensate durch Polykondensation im Reaktionssystem Wasser, organisches Lösungsmittel, Säurekatalysator. Die erhaltenen Produkte können insbesondere als entsprechende Sorptionsmittel bzw. Trägerstoffe sowie als Füllstoffe in Polymeren eingesetzt werden und weisen im Vergleich zu bekannten feinteiligen Aminoharzfeststoffen einen erhöhten Anteil an Meso- und Mikroporen sowie eine erheblich gesteigerte Sorptionsfähigkeit für die verschiedensten flüssigen hydrophoben Substanzen oder in flüssigen Medien gelösten hydrophoben Substanzen auf.

### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von feinteiligen, sphärischen Aminoharz-Feststoffen auf Grundlage des säurekatalysierten Polykondensationsverfahrens von wäßrigen Aminoharzvorkondensaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einer Mischung aus Wasser und mindestens einem organischen Lösungsmittel (das gegenüber Aminoharzvorkondensaten inert ist und dessen Siedetemperatur oberhalb der Temperatur für die anschließende Polykondensation liegt), bei einem Volumenverhältnis von Wasser zu organischem Lösungsmittel wie 1:3 bis 3:1, und einem für die Polykondensation von Aminoharzvorkondensaten üblicherweise in Art und Menge verwendeten sauren Katalysator das wäßrige Aminoharzvorkondensat unter Rühren, bei einer Temperatur von 10 bis 70°C, unter gleichzeitiger Dispergierung des Reaktionsgemisches rasch eingetragen, mindestens 30 min in dem genannten Temperaturbereich polykondensiert und der gebildete Feststoff anschließend abgesaugt und in an sich bekannter Weise gewaschen und getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Aminoharzvorkondensat ein 50 ma.-%iges, wäßriges harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als organisches Lösungsmittel aliphatische und/oder aromatische und/oder halogenierte aliphatische und/oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als aliphatische Kohlenwasserstoffe n-Hexan und/oder Benzinfractionen eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als aromatische Kohlenwasserstoffe Xylen und/oder Toluol eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als halogenierter aliphatischer Kohlenwasserstoff Dichlorethan eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als halogenierter aromatischer Kohlenwasserstoff Chlorbenzol eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Volumenverhältnis von Wasser zu organischem Lösungsmittel 1:1 beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei einer Temperatur von 20 bis 40°C polykondensiert wird.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligen, sphärischen Aminoharz-Feststoffen, die als Füllstoffe in Polymeren oder als Sorptionsmittel bzw. Trägerstoffe für die verschiedensten flüssigen, insbesondere hydrophoben, Substanzen oder in solchen Medien gelösten Substanzen, insbesondere hydrophoben Substanzen, eingesetzt werden können.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung von feinteiligen Aminoharz-Feststoffen auf Basis von Harnstoff- und/oder Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten durch säurekatalytische Polykondensation (z. B. nach DE-AS 1 907 914) ist seit langem bekannt und verläuft im wäßrigen Medium. Dabei entstehen in Abhängigkeit vom jeweils angewandten Molverhältnis hydrophile Produkte unterschiedlicher Beschaffenheit. So fallen bei einem Molverhältnis von Formaldehyd/Harnstoff kleiner 1,2 unregelmäßig geformte, hydrophile Aminoharz-Feststoffe an, die entweder bereits ausreichend feinteilig sind oder ggf. auf die entsprechende Korngröße gemahlen werden müssen, wobei im letzteren Fall die Produkte eine sehr schlechte Rieselfähigkeit aufweisen (DD-PS 119802). Bei einem Molverhältnis von Formaldehyd/Harnstoff größer 1,2 entstehen dagegen sphärische Aminoharz-Feststoffe, die entweder direkt feinteilig anfallen (DD-PS 248803) oder nach einem entsprechenden Mahlvorgang erhalten werden (DD-PS 119802) (wobei aber die bereits genannten Nachteile hinsichtlich der Rieselfähigkeit dann wiederum zu verzeichnen sind). Ein wesentlicher Nachteil aller bekannten Herstellungsverfahren besteht für bestimmte Anwendungsgebiete des weiteren darin, daß sie generell zu Produkten führen, die unzureichende Sorptionseigenschaften für hydrophobe Substanzen (z. B. Öle) aufweisen. Auch die in DD-PS 243035 genannten hydrophoben Sorptionseigenschaften können hinsichtlich ihres Sorptionsvermögens nicht befriedigen.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines technisch einfachen und ökonomisch vorteilhaften Verfahrens zur Herstellung von feinteiligen, sphärischen Aminoharz-Feststoffen, insbesondere Harnstoff-Formaldehyd-Feststoffen, mit ausgeprägten Sorptionseigenschaften für hydrophobe Substanzen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, durch eine einfache Veränderung des bekannten Syntheseprozesses für direkt anfallende feinteilige, sphärische Aminoharz-Feststoffe, vorzugsweise Harnstoff-Formaldehyd-Feststoffe, ein Herstellungsverfahren zu entwickeln, nach dem feinteilige, sphärische Aminoharz-Partikel mit ausgeprägten Sorptionseigenschaften für hydrophobe Substanzen erhalten werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein nach an sich bekannten Verfahren (z. B. zusammenfassend dargestellt in: A. Bachmann, T. Bertz; Aminoplaste; Verlag Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967) hergestelltes wäßriges Aminoharzvorkondensat, vorzugsweise ein 50 ma.-%iges, wäßriges Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat, in einem für die säurekatalysierte Polykondensation üblichen Mengenanteil in eine Mischung aus Wasser und mindestens einem organischen Lösungsmittel (das gegenüber Aminoharzvorkondensaten inert ist und dessen Siedetemperatur oberhalb der Temperatur für die anschließende Polykondensation liegt), bei einem Volumenverhältnis von Wasser zu organischem Lösungsmittel wie 1:3 bis 3:1, vorzugsweise 1:1, und einem für die Polykondensation von Aminoharzvorkondensaten üblicherweise in Art und Menge verwendeten sauren Katalysator unter Rühren, bei einer Temperatur von 10 bis 70°C, vorzugsweise 20 bis 40°C, unter gleichzeitiger Dispergierung des Reaktionsgemisches rasch eingetragen und mindestens 30 min in dem genannten Temperaturbereich polykondensiert wird. Der gebildete Feststoff wird anschließend abgesaugt und in an sich bekannter Weise gewaschen und getrocknet.

Als organische Lösungsmittel können hinsichtlich ihres inerten Verhaltens und ihrer Siedetemperaturen geeignete aliphatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise n-Hexan und/oder Benzinfractionen, und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Xylen und/oder Toluol, und/oder halogenierte aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Dichlorethan und/oder Chlorbenzen, verwendet werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aminoharz-Feststoffe fallen in Form feinteiliger, sphärischer Partikel an, zeigen im Vergleich zu bekannten Aminoharz-Feststoffen eine deutliche Erhöhung des Anteils an Meso- und Mikroporen und weisen eine erheblich gesteigerte Sorptionsfähigkeit (bis zu einer Größenordnung) für die verschiedensten flüssigen hydrophoben Substanzen oder in flüssigen Medien gelösten hydrophoben Substanzen auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand der nachstehenden Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

### Ausführungsbeispiele

Die Herstellung der Aminoharzvorkondensate erfolgte in an sich bekannter Weise (z. B. zusammenfassend dargestellt in: A. Bachmann, T. Bertz; Aminoplaste; Verlag Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967), wobei Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensate nach folgender prinzipieller Vorschrift hergestellt wurden: Harnstoff und Formaldehyd werden im Molverhältnis von 1:1 bis 1:3 im Temperaturbereich von 60 bis 90°C und im pH-Bereich von 6 bis 9 zum Aminoharzvorkondensat umgesetzt. Die Kennwerte aller nach den Ausführungsbeispielen hergestellten Aminoharz-Feststoffe sind in Tabelle 1 zusammengefaßt dargestellt.

#### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In einem Reaktionsgefäß wurde eine Mischung aus 100 Vol.-T. Wasser und 0,75 Vol.-T. Salzsäure (37 Ma.-%) rasch mit 25 Vol.-T. eines 50 ma.-%igen, wäßrigen Aminoharzvorkondensates (Molverhältnis Formaldehyd/Harnstoff = 1,0) bei 25°C unter Rühren versetzt und 120 min polykondensiert. Der erhaltene Feststoff wurde abgesaugt, anschließend mit Wasser neutralgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 100 bis 120°C bis zur Massekonstanz getrocknet.

#### Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei das Formaldehyd/Harnstoff-Molverhältnis 1,2 betrug.

#### Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei das Formaldehyd/Harnstoff-Molverhältnis 1,5 betrug.

#### Beispiel 4

In einem Reaktionsgefäß wurde eine Mischung aus 50 Vol.-T. Wasser, 50 Vol.-T. Chlorbenzen und 0,75 Vol.-T. Salzsäure (37 Ma.-%) rasch mit 25 Vol.-T. eines 50 ma.-%igen, wäßrigen Aminoharzvorkondensates (Molverhältnis Formaldehyd/Harnstoff = 1,0) bei 25°C unter Rühren und Dispergieren versetzt und 120 min polykondensiert. Der erhaltene Feststoff wurde abgesaugt, anschließend mit Wasser neutralgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 100 bis 120°C bis zur Massekonstanz getrocknet.

#### Beispiel 5

Es wurde analog Beispiel 4 verfahren, wobei das Formaldehyd/Harnstoff-Molverhältnis 1,2 betrug.

#### Beispiel 6

Es wurde analog Beispiel 4 verfahren, wobei das Formaldehyd/Harnstoff-Molverhältnis 1,5 betrug.

#### Beispiel 7

In einem Reaktionsgefäß wurde eine Mischung aus 75 Vol.-T. Wasser, 25 Vol.-T. n-Hexan und 0,75 Vol.-T. Salzsäure (37 Ma.-%) rasch mit 25 Vol.-T. eines 50 ma.-%igen, wäßrigen Aminoharzvorkondensates (Molverhältnis Formaldehyd/Harnstoff = 1,5) bei 25°C unter Rühren und Dispergieren versetzt und 120 min polykondensiert. Der erhaltene Feststoff wurde abgesaugt, anschließend mit Wasser neutralgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 100 bis 120°C bis zur Massekonstanz getrocknet.

**Beispiel 8**

In einem Reaktionsgefäß wurde eine Mischung aus 25 Vol.-T. Wasser, 75 Vol.-T. Dichlorethan und 0,75 Vol.-T. Salzsäure (37 Ma.-%) rasch mit 25 Vol.-T. eines 50 ma.-%igen, wäßrigen Aminoharzvorkondensates (Moi-verhältnis Formaldehyd/Harnstoff = 1,5) bei 25°C unter Rühren und Dispergieren versetzt und 120 min polykondensiert. Der erhaltene Feststoff wurde abgesaugt, anschließend mit Wasser neutralgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 100 bis 120°C bis zur Massekonstanz getrocknet.

Tab. 1: Kennwerte

| Bsp.<br>Nr. | AHAM <sup>1)</sup> | spez. Ober-<br>fläche <sup>2)</sup><br><br>(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ) | Porenvolumen <sup>3)</sup>                               |        | Wasser-<br>sorp-<br>tion <sup>4)</sup><br><br>(ml · g <sup>-1</sup> ) | Öl-<br>sorp-<br>tion <sup>4)</sup><br><br>(g · g <sup>-1</sup> ) |
|-------------|--------------------|--|--|--------|---|--|
|             |                    |  | Meso-<br>bereich<br>(cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> ) | Mikro- |   |  |
| 1           | 1,0                | 177  | 0,398  | 0,118  | 0,6   | 0,2  |
| 2           | 1,2                | 37,2   | 0,372  | 0,05   | 1,5   | 0,2  |
| 3           | 1,5                | 28,8   | 0,668  | 0,2    | 0,7   | 0,1  |
| 4           | 1,0                | 249,2  | 1,96   | 0,3    | 0,96  | 0,36   |
| 5           | 1,2                | 128,8  | 2,02   | 0,3    | 4,6   | 1,6  |
| 6           | 1,5                | 137,7  | 2,19   | 0,3    | 8,8   | 1,6  |
| 7           | 1,5                | 41,3   | 1,96   | 0,3    | 1,6   | 1,2  |
| 8           | 1,5                | 101,3  | 2,26   | 0,33   | 4,1   | 2,1  |

1 Aminoharzvorkondensat-Ausgangsmolverhältnis

2 nach BET-Methode: R. Haul, G. Dümbgen; Chem. Ing. Techn. 32 (1960) 349; 35 (1963) 586.

3 durch Quecksilberintrusionsporosimetrie.

4 nach modifiziertem Enslin-Test: H. Kapelle, B. Phillipp, H. Schleicher; Zellst./Papier 3 (1976) 11.