

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143709 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

- (21) Ansøgning nr. 6753/69 (51) Int.Cl.³ C 08 G 14/12
(22) Indleveringsdag 19. dec. 1969
(24) Løbedag 19. dec. 1969
(41) Alm. tilgængelig 21. jun. 1970
(44) Fremlagt 28. sep. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 20. dec. 1968, 1815897, DE

(71) Ansøger DYNAMIT NOBEL AKTIENGESSELLSCHAFT, 521 Troisdorf, DE.

(72) Opfinder Hans Juenger, DE: Franz Weissenfels, DE.

(74) Fuldmægtig Dansk Patent Kontor ApS.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af
copolykondensater ud fra phenoler,
formaldehyd, furanderivater og
urinstof.

UK 143709B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af copolykondensater ud fra phenoler, formaldehyd, furanderivater og urinstof ved kondensation til dels i nærværelse af alkaliske katalysatorer.

- 5 Til talrige anvendelsesformål anvendes duroplastiske kunst-harpikser, som f.eks. phenol-formaldehydharpikser af resol-typen, urinstof-formaldehydharpikser eller harpikser på basis af furfurylalkohol. Hver af disse harpikstyper udmærker sig ved specielle egenskaber, hvad angår gelatinerings-
10 tid, hærdehastighed, bindestyrke, især bindestyrken efter fugtig lagring. For at give de ønskede slutprodukter særlige efter hinanden afstemte egenskaber, som ikke kan opnås ved anvendelse af rene harpikskomponenter, er det kendt at modificere enkelte af de duroplastiske harpikser ved blanding med en anden harpikstype.
15

- Denne fremgangsmåde til modificering af sådanne harpikser er dog teknisk meget kostbar, da det hertil er nødvendigt først at fremstille de enkelte harpikskomponenter adskilt og derefter blande dem med hinanden i et yderligere fremgangsmådetrin. Derudover opstår hyppigt fare for, at der ved blandingen optræder udfældning af en af komponenterne. Det er simplere at fremstille harpikser ved copolykondensation, og fra beskrivelsen til britisk patent nr. 905.393 er det kendt at fremstille copolykondensater ved en to-
25 trinsfremgangsmåde, ved hvilken der i det første trin foretages kondensation af hele phenolmængden og hele formaldehydmængden i alkalisk medium, hvorpå urinstofkomponenten til sættes, og kondensationen fortsættes. Denne kendte fremgangsmåde har den ulempe, at der ofte forekommer udfældning af en af reaktanterne ved afkøling af den dannede opløsning. Fra beskrivelsen til schweizisk patent nr. 415.050 kendes en fremgangsmåde til fremstilling af stabile urinstof-harpiksopløsninger, der imidlertid har den ulempe, at de kun kan hærdes ved forhøjet temperatur. Endvidere
30 kendes fra beskrivelsen til schweizisk patent nr. 423.252

en fremgangsmåde til fremstilling af phenol-formaldehyd-urinstofkondensationsprodukter. Denne kendte fremgangsmåde betegnes som en totrinsfremgangsmåde, men der er reelt tale om en ettrinsfremgangsmåde, da pH-værdien ikke ændres i det såkaldte 2. trin, hvor der blot tilsættes urinstof. De ved denne fremgangsmåde fremstillede harpiksopløsninger har en utilstrækkelig lagerstabilitet, især ved opbevaring i en fugtig atmosfære. Desuden kendes fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.061.070 en ettrinsfremgangsmåde til fremstilling af vandige phenol-urinstof-formaldehyd-harpiksopløsninger, ved hvilken kondensationen udelukkende gennemføres i alkalisk medium. Denne kendte fremgangsmåde kræver tilsætning af butanol, og den fremstillede harpiks har begrænset lagerstabilitet i fugtig luft.

Det har nu vist sig, at der kan fremstilles copolykondensater ud fra phenoler, formaldehyd, furanderivater og urinstof i et bestemt molforhold ved en totrinskondensationsfremgangsmåde, hvor der i det andet trin anvendes en alkalisk katalysator, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man i et første trin kondenserer ca. 30 vægt-% af phenolerne, ca. 60 vægt-% af formaldehydet og hele urinstofmængden uden katalysator, og at man kondenserer det opnåede produkt i et andet trin med restmængderne af phenoler og formaldehydet samt den samlede mængde furanderivater under tilsætning af en base som katalysator, idet man anvender følgende relative molmængder:

	phenoler	1,0
	formaldehyd	2,0 til 4,0
	furanderivater	0,1 til 1,0
30	urinstof	0,3 til 1,0

og idet man som furanderivat anvender furfural eller furfurylalkohol.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede harpikser er væsentlig mere fugtighedsbestandige end de ved de kendte fremgangsmåder på basis af urinstof, formaldehyd og

furfurylalkohol fremstillede harpikser. Denne fugtighedsbestandighed ytrer sig ved, at de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede harpikser eller deraf fremstillet uhærdet støberisand selv ved forhøjet luftfugtighed kan lag-
5 res i længere tid, uden at der optræder krystallisationsfænomener, der ville påvirke egenskaberne i ugunstig retning. Endvidere er det muligt at hærde de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede harpikser koldt, hvorimod f.eks. de fra ovennævnte beskrivelse til schweizisk patent nr.
10 415.050 kendte harpikser skal hærdes ved forhøjet temperatur.

Til fremstilling af copolykondensaterne ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan der som phenolkomponenter anvendes de phenoler, som kan reagere med formaldehyd, og som ved
15 denne reaktion forholder sig polyfunktionelt. Disse er ganske alment phenoler, som er egnede til fremstilling af de kendte phenol-formaldehydharpikser, såsom phenol selv, substituerede monovalente phenoler, såsom cresoler, xylenoler, polyvalente phenoler, såsom resorcinol, og alkylen-bis-
20 phenoler. Naturligvis kan egnede blandinger af forskellige phenoler også anvendes.

Det andet trin af copolykondensationen gennemføres i tilstedeværelse af alkaliske katalysatorer, såsom fortrinsvis alkali- eller jordalkalimetaloxyder og -hydroxyder. Kondensationen i det første trin kan finde sted i surt miljø. End-
25 videre kan kondensationstid og -temperatur være ens eller forskellig i de enkelte trin.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås copolykondensater, som ved hjælp af hærdningskatalysatorer kan udhærdes
30 til tværbundne produkter, med eller uden tilførsel af ydre varme. Som hærdningskatalysatorer anvendes især uorganiske

og organiske syrer eller sådanne forbindelser, som danner disse syrer under indvirkning af varme.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen belyses ved følgende eksempler.

Eksempel 1.

I en glaskolbe med omrører og tilbagesvaler opvarmes 0,66
5 kg phenol (90%'s) og 3,1 kg formalin (37%'s) sammen med
0,74 kg urinstof i 20 minutter til 100°C. Derefter tilsæt-
ter man 1,54 kg phenol (90%'s), 2,07 kg formalin (37%'s)
og 0,15 kg teknisk furfurylalkohol i den nævnte rækkefølge.
Kolbeindholdet opvarmes igen til 100°C. Man tilsætter så
10 dråbevis 0,0127 kg NaOH (100%'s), fortrinsvis i form af en
30-40%'s vandig opløsning. Temperaturen holdes i 55 minut-
ter på 100°C. Derefter afdestillerer man i vakuum så meget
vand, at der opnås en viskositet på ca. 3000 cp.

Eksempel 2.

15 330 g phenol (90%'s), 1550 g formalin (37%'s) og 367 g urin-
stof holdes i 20 minutter ved 100°C i en kolbe, som er for-
synet med tilbagesvaler og omrører. Efter tilsætning af
yderligere 550 g phenol (90%'s), 259 g 3,5-xylenol, 1036 g
formalin (37%'s) og 75 g furfural (teknisk) kondenserer man
20 endnu i 55 minutter ved 100°C under dråbevis tilsætning af
18,8 g af en 34%'s vandig NaOH-opløsning. Afvandingen af
den opnåede harpiks gennemføres, indtil der opnås en visko-
sitet (efter Höppler) på 2500-3000 cp.

Eksempel 3.

25 I en reaktionskedel med tilbagesvaler og omrører blander man
330 kg phenol (90%'s) med 1550 kg formalin (37%'s) og 367 kg
urinstof. Denne blanding opvarmer man i 20 minutter til
100°C. Efter tilsætning af yderligere 770 kg phenol (90%'s),
1036 kg formalin (37%'s), 125 kg furfural opvarmer man
30 igen kedelindholdet til 100°C. Når denne temperatur er op-
nået, tilsætter man 18,8 kg NaOH i form af en vandig op-
løsning (34%'s) og holder temperaturen i endnu 50 minutter
ved 100°C. Derpå fjerner man ved vakuumdestillation så me-

get vand, at den flydende harpiks har et indhold af fast stof på mellem 40 og 80% (bestemt ved tørring i 90 minutter ved 150°C).

- Prøvning af harpiksernes hærdehastighed og bindeevne eller
- 5 mekaniske styrke sker på den måde, at der under anvendelse af et defineret sand som fyldstof (Halterner kvartssand H 32) fremstilles prøvestænger til måling af bøjningsstyrken ved forskellige hærdetider. Bindemiddelindholdet var 1,57% beregnet på de faste harpikser. Som hærder anvendtes
- 10 en vandig opløsning, som indeholdt 25 vægt-% ammoniumnitrat og 40 vægt-% urinstof. Sand, harpiks og hærder blev blandet grundigt med hinanden; blandingen blev fyldt i en +GF+-prøvestangsform ved 225°C, komprimeret og blev holdt 15 eller 30 sekunder ved 225°C. Efter afkøling af prøvestængerne
- 15 foretages målingen af bøjningsstyrken med +GF+-prøveapparatet. Varmbøjningsstyrken blev bestemt på prøvestænger af samme art umiddelbart efter den 120 sekunder lange hærdenings-tid (hærdetemperatur 225°C). Resultaterne er sammenfattet i følgende tabel.

Tabel 1.

Harpiksart Eksempel	Viskositet cp	Indhold af fast har- piks i %	Sammensætning af blandingen			Bøjningsstyrke (kold) i kp/cm ² efter hærdetid ved 225°C på		Bøjningsstyrke (varm) i kp/cm ² efter en hær- detid ved 225°C på	
			g	g	cm ³	15 sek.	30 sek.	120 sek.	
			Sand Harpiks						
Harpiks 1	3010	70,0	2000	45	7	60	73	57	
Harpiks 2	3020	70,1	2000	45	7	70	83	71	
Harpiks 3	2900	69,1	2000	45,6	7,1	74	81	65	

P A T E N T K R A V.

Fremgangsmåde til fremstilling af copolykondensater ud fra phenoler, formaldehyd, furanderivater og urinstof ved kondensation til dels i nærværelse af alkaliske katalysatorer, 5 k e n d e t e g n e t ved, at man i et første trin kondenserer ca. 30 vægt-% af phenolerne, ca. 60 vægt-% af formaldehydet og hele urinstofmængden uden katalysator, og at man kondenserer det opnåede produkt i et andet trin med 10 mængde furanderivater under tilsætning af en base som katalysator, idet man anvender følgende relative molmængder:

	phenoler	1,0
	formaldehyd	2,0 til 4,0
	furanderivater	0,1 til 1,0
15	urinstof	0,3 til 1,0

og idet man som furanderivat anvender furfural eller furfurylalkohol.

Fremdragne publikationer:

Britiske patenter nr. 486519, 719717, 905393
Tysk fremlæggelsesskrift nr. 1061070
Schweiziske patenter nr. 415050, 423252.