



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **247 354 A3**4(51) C 08 G 12/12
C 08 G 12/42
C 09 D 3/52

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 08 G / 282 762 8	(22)	12.11.85	(45)	08.07.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Agrochemie Piesteritz, 4602 Wittenberg – Piesteritz, Straße der Neuerer 126, DD
(72)	Daehre, Karl-Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Jentzsch, Renate, Dipl.-Chem.; Magdanz, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Horrmann, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Groß, Günter; Arndt, Günter, Dipl.-Chem.; Jahn, Renate, Dipl.-Chem.; Löffler, Friedrich, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von partiell verethereten Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung partiell veretherter Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate für Lackbindemittel, insbesondere für Bindemittelkombinationen mit Alkydharzen in säurehärtenden Anstrichstoffen. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist die Minderung der Abgabe von Formaldehyd bei der Verarbeitung unter Beibehaltung der bisherigen Eigenschaften, Rohstoffe und Anlagen. Es wurde gefunden, daß eine Minderung der Formaldehydabgabe dann erreicht werden kann, wenn die Mischung von Harnstoff, Formaldehyd und einwertigem aliphatischem Alkohol mit weniger als 5 C-Atomen in molaren Verhältnissen von 1,0:2,0 bis 2,5:1,9 bis 2,8 gegebenenfalls unter Zugabe eines Schleppmittels umgesetzt wird, wobei der Veretherungsalkohol in mindestens zwei Zugaben von insgesamt 0,9 bis 1,8 Mol gegen Ende der Kreislaufdestillation nachdosiert wird, bevor nach weiterer Kondensation unter Rückflußbedingungen 0,08–0,12 Mol Harnstoff und etwa $6 \cdot 10^{-4}$ Mol Phosphorsäure zugesetzt werden, so daß ein pH von 4,2 bis 5,6 erhalten bleibt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von partiell veretherten Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten durch Umsetzung der Reaktionsmischung zunächst in alkalischem, danach in saurem Medium unter Abführung des Wassers durch Kreislaufdestillation, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Mischung von Harnstoff, Formaldehyd und einwertigem aliphatischen Alkohol mit weniger als 5 C-Atomen in molaren Verhältnissen von 1,0:2,0 bis 2,5:1,9 bis 2,8 gegebenenfalls unter Zugabe eines Schleppmittels umgesetzt wird, wobei der Veretherungsalkohol in mindestens zwei Zugaben von insgesamt 0,9 bis 1,8 Mol gegen Ende der Kreislaufdestillation nachdosiert wird, bevor nach weiterer Kondensation unter Rückflußbedingungen 0,08–0,12 Mol Harnstoff und etwa $6 \cdot 10^{-4}$ Mol Phosphorsäure zugesetzt werden, so daß ein pH von 4,2 bis 5,6 erhalten bleibt.
2. Verfahren zur Herstellung von partiell veretherten Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Schleppmittel aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylen eingesetzt werden.
3. Verfahren zur Herstellung von partiell veretherten Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten nach den Punkten 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kondensation nach der zweiten Veretherungsalkoholzugabe noch weitere 30 bis 90 min fortgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung partiell veretherter Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate für Lackbindemittel, insbesondere für Bindemittelkombinationen mit Alkyharzen in säurehärtenden Anstrichstoffen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Partiell veretherte Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate werden schon seit langem als Bindemittel, vorwiegend aber als Bindemittelkomponente in Kombination mit anderen Lackharzen in säurehärtenden Anstrichstoffen eingesetzt. Ein allgemeines Prinzip zur Herstellung dieser Kondensate besteht darin, daß in einer ersten Stufe der Harnstoff mit Formaldehyd zu einem niedrigmolekularen Produkt umgesetzt wird. Diese Umsetzung wird in alkalischem Medium durchgeführt, wobei dieses im wesentlichen Wasser, Alkohol oder Alkohol-Wasser-Gemische als Lösungsmittel enthält. In einer 2. Stufe wird der partiell methylierte Harnstoff mit einem Alkohol in saurem Medium partiell verethert, wobei neben der Veretherung auch ein Molekülwachstum des Produktes infolge Kondensation bewirkt wird. Als Veretherungsalkohol werden vorwiegend n-Butanol, i-Butanol, Äthanol und/oder Methanol eingesetzt.

Die veretherten Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate lassen sich aber auch herstellen, indem die Additions-, Kondensations- und Veretherungsreaktionen von Beginn an in schwach saurem Medium durchgeführt werden. Einige Verfahrensvarianten zur Herstellung von veretherten Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten sind bis heute bekannt geworden. Nach diesen schon länger bekannten Verfahren erhält man gewöhnlich Kondensate, die bei Verwendung von kurzöligen Alkydharzen oder Acrylharzen unter Zusatz von mineralischen Säuren oder auch von p-Toluensulfonsäure bereits bei Raumtemperatur eine hinreichende Härte erlangen. Während der Aushärtung wird dabei neben den Lösungsmitteln in beträchtlicher Menge Formaldehyd abgegeben. Während früher die Harnstoffharze einen freien Formaldehydgehalt bis zu 6% (bezogen auf Festharz) aufwiesen, sind in den letzten Jahren Harnstoffharze angeboten worden, bei denen der freie Formaldehydgehalt um 1% (bezogen auf Festharz) beträgt.

Die Verringerung des freien Formaldehydgehaltes wird dabei auf verschiedene Weise erreicht. So wird z. B. nach DE-PS 1.278.051 der Gehalt an freiem Formaldehyd durch eine sorgfältig kontrollierte Destillation des fertigen Kondensates unter ständigem Nachsatz von Alkohol gesenkt.

Das Verfahren nach IP 111.238, was günstiger ist, weil der angestrebte niedrige Gehalt an freiem Formaldehyd in den Kondensaten weitestgehend ohne die sonst unbedingt notwendigen destillativen Nachbehandlungen erreicht wird. Danach ist es günstig, wenn ein Molverhältnis von Harnstoff:Formaldehyd = 1:4 bis 1:7 zum Einsatz gelangt.

Eine weitere Möglichkeit zur Senkung des freien Formaldehydgehaltes wird im EP 2596 vorgeschlagen. Dieses Verfahren beruht auf einer Behandlung des Harzes mit einem Aldehyd bzw. Keton. Der Effekt läßt sich noch verstärken, wenn die Harzmischung mit Ammoniak oder einem primären bzw. sekundären Amin nachbehandelt wird. Der freie Formaldehyd läßt sich somit auf unter 1% (bezogen auf Festharz) reduzieren. Diese bekannten Verfahren beruhen im wesentlichen auf der Erkenntnis, den Gehalt an freiem Formaldehyd niedrig zu halten. Dabei wurde die sich auf Grund des Molverhältnisses und den technologischen Bedingungen einstellende Funktionalität nur hinsichtlich der Verträglichkeit mit anderen Lackharzen berücksichtigt. Neben den Alkoxygruppen wurde dabei besonders der Bildung von Methylolgruppen in Hinblick auf die Verträglichkeit und die Reaktivität mit anderen Harzkomponenten Beachtung geschenkt. Außerdem werden andere Alkohole als n-Butanol in Vorschlag gebracht, vorzugsweise i-Butanol und Äthanol. Neben dem freiem Formaldehyd kann nach PETERSEN (Farbe und Lack 8 [1981] S. 647) bei der Verarbeitung zusätzlich Formaldehyd aus den funktionellen Gruppen abgespalten werden. Besonders neigen nach Untersuchungen von DUTKIEWICZ (Prem. Chem. 62 [1983] S. 663) die nichtveretherten Methylolgruppen zur Spaltung und somit zu einer zusätzlichen Freisetzung von Formaldehyd.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Minderung der Abgabe von Formaldehyd bei der Handhabung und Verarbeitung der partiell veretherten Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate unter Beibehaltung ihrer bisherigen anforderungsgerechten lacktechnologischen Eigenschaften. Dabei soll die Herstellung der Kondensate unter Nutzung der zuvor schon eingesetzten Rohstoffe und Anlagen energiesparend möglich sein, so daß eine variable Grundmittelauslastung erreicht wird und anderenfalls notwendige Investitionen gespart werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung hat die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von partiell veretherten Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten zu schaffen, die einen nur sehr geringen Gehalt an freiem Formaldehyd haben und bei denen der während der Härtung aus Methylolgruppen freigesetzte Formaldehyd minimal ist, wobei die Durchführung des Verfahrens mit den zuvor schon eingesetzten Rohstoffen und Anlagen möglich sein muß.

Die Lösung der erfinderischen Aufgabe besteht in einem neuen Verfahren, nach dem mit Butanol partiell veretherte Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate mit sehr niedrigen Methylolgruppengehalten unter Einsatz von Harnstoff, wäßrigem Formaldehyd und Butanol in der bisher üblichen Anlagentechnik hergestellt werden können. Überraschend wurde gefunden, daß in säurehärtenden Lacken partiell mit n-Butanol veretherte Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate eine ebenso gute Aushärtung in Kombination mit kurzöligen Alkyharzen auch ohne das Vorhandensein von Methylolgruppen erfahren. Da nach dem bisherigen Wissenstand (Ullmann, Bd. 7, S. 406; 1974) man davon ausgegangen ist, daß die Methylolgruppen zur Vernetzung bzw. zur Aushärtung beitragen, liegt demnach der erfinderischen Lösung die wichtige, neue Erkenntnis zu Grunde, daß die Härtungsfähigkeit der Kondensate durch die Vernetzung der Alkoxygruppen untereinander bzw. durch die Reaktion mit den Imin- bzw. Amingruppen gewährleistet wird. Der Erfindung liegt die nach der vorherrschenden Meinung der Fachwelt weitere unerwartete Erkenntnis zugrunde, daß Kondensate mit sehr geringen Methylolgruppengehalten nicht zwangsläufig andere lacktechnologischen Eigenschaften, insbesondere schlechtere Verträglichkeiten und Reaktionsfähigkeiten mit anderen Lackharzen besitzen müssen.

Das erfinderische Verfahren im einzelnen ist so gestaltet, daß die Rohstoffe im Verhältnis 1 Mol Harnstoff, 2,0 bis 2,5 Mol Formaldehyd (als 30%ige wäßrige Lösung) und 1,9 bis 2,8 Mol Butanol oder andere einwertige aliphatische Alkohole mit weniger als 5 C-Atomen in einen Rührwerksreaktor mit Kreislaufdestillationsvorrichtung eingefüllt und vermischt werden. Durch Zugabe von verdünnter wäßriger Natronlauge wird ein pH-Wert von 8,5 bis 9,5 eingestellt. Nach Erhitzen auf 94°C wird durch Kreislaufdestillation unter Normaldruck aus der Reaktionsmischung etwa 25% der enthaltenen Wassermenge herausgebracht. Durch Zugabe von konzentrierter Phosphorsäure wird danach ein pH-Wert von 4,0 bis 5,5 eingestellt und die Kreislaufdestillation fortgesetzt, wobei gegen Ende der Wasserabführung noch einmal Butanol in mehreren Zugaben von insgesamt 0,9 bis 1,8 Mol nachgesetzt wird. Nach beendeter Wasserabführung wird die Kreislaufdestillation abgebrochen, der Reaktionsmischung werden noch 0,08 Mol Harnstoff und 0,05 ml konzentrierte Phosphorsäure zugesetzt und die Reaktion wird unter Rückfluß bei anwachsender Temperatur bis 118°C 30 bis 90 min fortgeführt. Danach wird bei Normaldruck solange Butanol abdestilliert, bis die Kondensatlösung den gewünschten Festkörpergehalt erreicht hat.

Ausführungsbeispiel 1

Ein Reaktionsgemisch aus 1 mol Harnstoff, 2,0 mol Formaldehyd (30%ig in wäßriger Lösung) und 1,9 mol n-Butanol wird mit verdünnter NaOH auf einen pH-Wert von 9 eingestellt. Nachdem man unter Normaldruck etwa 1/4 der im Reaktionsmedium enthaltenen Wassermenge in der Weise abdestilliert hat, daß der aus dem Kondensat sich abscheidende n-Butanol fortlaufend in die Reaktionsmischung zurückläuft, werden 0,1 mol konz. H_3PO_4 zugegeben und die Abnahme des Wassers in der gleichen Weise fortgesetzt.

In der letzten Phase des Wasserentzuges wird in Etappen 0,9 bis 1,8 mol n-Butanol nachdosiert. Nach beendeter Wasserabnahme setzt man dem Reaktionsmedium 0,08 mol Harnstoff, 0,05 ml konz. H_3PO_4 zu und destilliert unter Rückfluß noch 30 bis 90 min. Erst dann wird unter Normaldruck solange n-Butanol abdestilliert, bis das Reaktionsprodukt die gewünschte Endviskosität erreicht hat.

Kennzahlen:

— Festkörper (2 h/105°C)	65 %
— freier Formaldehydgehalt (bezogen auf Festharz)	0,9 %
— Viskosität (65%ig)	752 mPa s
— Viskosität (60%ig)	304 mPa s
— Methylolzahl (1, 2)	18 mg KOH/g Harz
— Butoxyzahl (1, 2)	220 mg KOH/g Harz
— Verträglichkeit:	

1. Verträglichkeit mit kurzöligen Alkydharzen und Acrylatharzen ist gegeben
2. Verträglichkeit mit den in der Lackindustrie üblichen Lösungsmitteln ist gegeben

Anmerkungen zu den Methoden

(1) Plaste und Kautschuk	25 (1978), 1, 48–51
(2) Plaste und Kautschuk	27 (1980), 9, 528–532

Ausführungsbeispiel 2

Ein Reaktionsgemisch aus 1 mol Harnstoff, 2,5 mol Formaldehyd (30%ig in wäßriger Lösung) und 2,8 mol n-Butanol wird auf pH 9 eingestellt. Die weiteren Verfahrensschritte wie in Beispiel 1, nur mit der Ausnahme, daß 0,12 mol Harnstoff nachdosiert werden.

Kennzahlen:

— Festkörper (2 h/105 °C)	65 %
— freier Formaldehydgehalt (bezogen auf Festharz)	1,0 %
— Viskosität (65%ig)	730 mPa s
— Viskosität (60%ig)	304 mPa s
— Methylolzahl	23 mg KOH/g Harz
— Butoxyzahl	215 mg KOH/g Harz
— Verträglichkeit	s. Ausführungs- beispiel 1

Die Formaldehydemission wird nach folgender Methode bestimmt:

Die zu untersuchenden Harnstoffharze oder deren Kombinationen mit Alkyd- bzw. Acrylatharzen werden mit einer 500 µm Hantel auf Aluminium-Folie aufgezogen. Unmittelbar nach dem Aufbringen der Harzlösung wird durch Differenzwägung (Gewicht der Al-Folie vorher ermitteln) auf der Analysenwaage die aufgezogene Harzmenge bestimmt. Dieser Wert liegt als Einwaage der späteren Berechnung des Gesamtformaldehydgehaltes zu Grunde. Je nach vorgegebener Trocknungszeit in einem klimatisierten Raum wird nachfolgend die Bestimmung des Gesamtformaldehydgehaltes durch Hydrolyse der Harze und Destillation des freiwerdenden Formaldehyds durchgeführt.

Hierzu werden soviel Folien in einen 250-ml-Zweihalskolben gegeben, daß ein Filmgewicht von ca. 1 g ± 0,1 mg erreicht wird. Nach Zugabe von 100 ml 20%iger wäßriger p-Toluensulfonsäure wird bei mäßiger Flamme die Formaldehyd/Wasser-Mischung destilliert. Durch kontinuierliche Zugabe von Wasser wird während der Destillation die Konzentration der Säure konstant gehalten. Als Vorlage werden 25 ml dest. Wasser verwendet. Das Ende der Destillation ist erreicht, wenn in der Vorlage ein Volumen von 200–225 ml erreicht ist (ca. 2 h).

Nach der Destillation werden zur Vorlage 2–3 Tropfen Thymolphthalein gegeben und mit 0,5 n KOH auf schwach blau eingestellt. Dann werden dieser Lösung 25 ml 25%ige Natriumsulfatlösung (die vorher mit KOH gegen Thymolphthalein nach schwach blau eingestellt wurde) zugesetzt. Die Lösung bleibt 1/2 h stehen und wird mit 1/2 HCl nach farblos titriert.

Berechnung:
$$\text{CH}_2\text{O}_{\text{gesamt}} = \frac{3 \cdot v \cdot n}{E \cdot \text{FK}}$$

V = Verbrauch an HCl

n = Normalität der HCl

E = Einwaage

Formaldehydabgabe = $\text{CH}_2\text{O}_{\text{gesamt}}(t_1) - \text{CH}_2\text{O}_{\text{gesamt}}(t_2)$

$\text{CH}_2\text{O}_{\text{gesamt}}(t_1)$ = Gesamtformaldehyd des Harnstoffharzes zum Zeitpunkt t_1

$\text{CH}_2\text{O}_{\text{gesamt}}(t_2)$ = Gesamtformaldehyd des Harnstoffharzes zum Zeitpunkt t_2

relative Standardabweichung: 2,2 %

Geprüft werden Harze, die nach den Ausführungsbeispielen 1 und 2 hergestellt wurden.

Als Vergleichsharz (3) ist ein kommerzielles Harnstoffharz mit folgenden Kennzahlen eingesetzt worden:

— Festkörper (2 h/105 °C)	60 %
— freier Formaldehydgehalt	1,2 %
— Viskosität (60%ig)	274 mPa s
— Methylolzahl	85 mg KOH/g Harz
— Butoxyzahl	250 mg KOH/g Harz
— Verträglichkeit:	s. Ausführungsbeispiel 1

Vor dem Aufziehen der Filme sind der Harzlösung 5 % einer butanolischen Salzsäure/Phosphorsäuremischung zugesetzt worden.

Trocknungszeit	prozentuale Formaldehydabgabe		
	Harz 1	Harz 2	Harz 3
10 min	0,6	0,7	0,9
30 min	1,0	1,1	2,4
24 h	3,0	3,2	5,6
10 d	5,5	5,7	10,2

Wie sich aus der Gegenüberstellung ergibt, wird die Formaldehydemission durch das erfindungsgemäße Verfahren um ca. 40 % reduziert.

Trotz dieser veränderten Struktur des neuen Harzes bleiben die lacktechnischen Kennwerte erhalten.

In bezug auf die Quellbarkeit in Wasser konnten sogar Verbesserungen erzielt werden.

Die Kombination der Harnstoffharze erfolgte mit einem kommerziellen kurzöligen Alkydharz unter Verwendung einer mineralischen Säure.

Kennwerte	Kombination mit		
	Harz 1	Harz 2	Harz 3
Pendelhärte nach 24 h	130 s	126 s	129 s
Topfzeit in h	35	34	37
Wasseraufnahme	2,5 %	2,1 %	3,9 %
Verträglichkeit:	s. Ausführungsbeispiele		