



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 G 14/06  
C 08 G 61/12  
C 08 G 73/00  
C 09 J 3/16

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(12) **PATENTSCHRIFT** A5

**633 815**

(21) Gesuchsnummer: 9089/77

(22) Anmeldungsdatum: 21.07.1977

(30) Priorität(en): 22.07.1976 US 707600

(24) Patent erteilt: 31.12.1982

(45) Patentschrift  
veröffentlicht: 31.12.1982

(73) Inhaber:  
CPC International, Inc., Englewood Cliffs/NJ  
(US)

(72) Erfinder:  
John P. Gibbons, Western Springs/IL (US)  
Lawrence Wondolowski, Western Springs/IL  
(US)

(74) Vertreter:  
Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

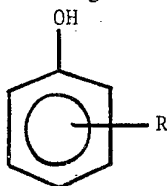
(54) **Verfahren zur Herstellung von Kondensationsharzen auf Kohlehydrat-Phenol-Basis, welche stickstoffhaltige Verbindungen einkondensiert enthalten.**

(57) Das Verfahren umfasst die Umsetzung eines Aldose-saccharides, vorzugsweise einer Hexose, mit einer Phenolverbindung und Harnstoff oder einem Diamin in Gegenwart eines sauren Katalysators. Es führt zu einem festen, schmelzbaren Harz, welches mit Vernetzungsmitteln, wie Hexamethylentetramin, härtbar ist, oder zu einem flüssigen Harz, welches mit einem niederen aliphatischen Aldehyd in Gegenwart eines basischen Katalysators unter Bildung eines Resolharzes umgesetzt werden kann. Ein solches Resolharz eignet sich besonders als Klebstoff bei der Herstellung von Sperrholz.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Kohlehydrat-Phenol-Harzes, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart eines sauren Katalysators

- (a) ein Aldosesaccharid,
- (b) eine Phenolverbindung der Formel



in welcher R C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, Halogen, Hydroxy oder Wasserstoff bedeutet, und

(c) Harnstoff oder ein polyfunktionelles Amin der Formel H<sub>2</sub>N-Q-NH<sub>2</sub>, worin Q einen inerten zweiwertigen organischen Rest darstellt, miteinander umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Saccharid eine Hexose ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Phenolverbindung Phenol ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Aldosesaccharid Stärke ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Phenolverbindung in einer Menge von 0,1 bis 10 Mol pro Mol Kohlehydrat verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (c) in einer Menge von 0,1 bis 5 Mol pro Mol Kohlehydrat verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine starke Mineralsäure ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Aldosesaccharid mit der Komponente (c) umgesetzt wird, bevor die Phenolverbindung zugesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (c) Harnstoff ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (c) ein polyfunktionelles Amin ist, in welchem Q Phenylen, substituiertes Phenylen oder C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Harz als festes, schmelzbares Produkt gewonnen wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion so lange fortgesetzt wird, bis weniger als 5 Mol Kondensationswasser pro Mol verwendeter Aldoseeinheit gebildet sind, wobei ein flüssiges Harz erhalten wird, welches sodann mit einem niederen aliphatischen Aldehyd in Gegenwart eines basischen Katalysators umgesetzt wird, um ein Kohlehydrat-Phenol-Resol-Harz zu bilden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der aliphatische Aldehyd in einer Menge von 2 bis 4 Mol pro Mol Phenol verwendet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass der aliphatische Aldehyd Formaldehyd ist.

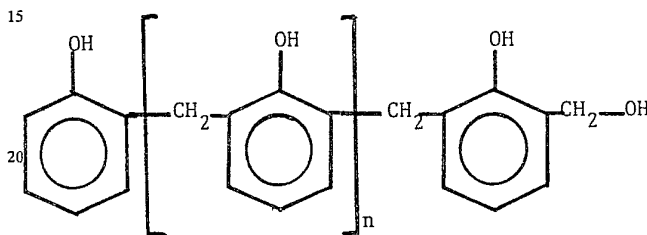
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der basische Katalysator Calciumhydroxid ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Harz mit einem Vernetzungsmittel wärmegehärtet wird.

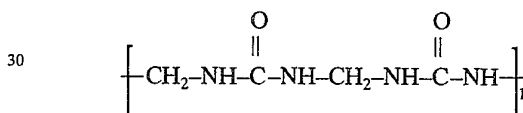
17. Verwendung eines nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 12 erhaltenen Harzes als Klebstoff zur Herstellung von Sperrholz.

Kondensationsharze auf der Basis von Phenol und aliphatischen Aldehyden oder von Harnstoff und aliphatischen Aldehyden wurden schon lange in der Kunststoffindustrie verwendet. Bekanntlich wird hierbei der Aldehyd, im allgemeinen Formaldehyd, mit Phenol oder Harnstoff in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators unter Bildung eines Kondensationsharzes umgesetzt. Der Formaldehyd dient dabei als Kupplungsmittel, welches die Phenol- bzw. Harnstoffmoleküle verbindet.

<sup>10</sup> In einem Phenol-Formaldehyd-Harz enthält die polymere Matrice z.B. folgende Gruppen:



<sup>25</sup> Der Formaldehyd erfüllt eine ähnliche Kupplungsaufgabe in Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, welche Gruppen der folgenden Art enthalten:



in welcher n vom Molekulargewicht des Harzes abhängt.

Das hauptsächliche Rohmaterial für Kondensationsharze der oben beschriebenen Art ist Erdöl. Bekanntlich wird der Nachschub an Erdöl immer beschränkter und die Preise sind stark angestiegen. Es besteht somit ein Bedürfnis, mindestens einen Teil der auf Erdöl basierenden Komponenten der Kondensationsharze der oben beschriebenen Art durch ein billigeres, reichlicher vorhandenes Material zu ersetzen. Kohlehydrate, welche aus pflanzlichen Quellen leicht erhältlich sind, bilden daher eine Art von erneuerbarem Vorrat, die sich ideal für die Verwendung bei der Herstellung von Kunststoffen eignet.

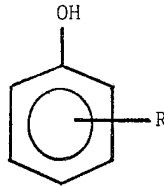
Wie in den US-Patentschriften No. 1 593 342, No.

<sup>45</sup> 1 753 030, No. 1 801 053, No. 1 868 216 und No. 1 923 321 beschrieben, wurde bereits vorgeschlagen, Kohlehydrate, wie Dextrose, Stärke und dergleichen in Phenol-Kondensationsharzen zu verwenden, wobei das Kohlehydrat einen Teil des auf Erdöl basierenden Materials, im allgemeinen Phenol, ersetzt. Harze der in den genannten Patentschriften beschriebenen Art, werden jedoch in den meisten Fällen durch Umsetzung des Kohlehydrates mit Phenol, gelegentlich in Gegenwart eines Aldehydes oder einer stickstoffhaltigen Verbindung, wie Anilin oder Aminophenol, hergestellt. Das Resultat ist, dass die Menge <sup>55</sup> an Kohlehydrat, welche im Harz verwendet werden kann, infolge der niederen Reaktionsfähigkeit der Kohlehydrate beschränkt ist.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist daher die Herstellung eines billigen Harzsystems, welches ein Kohlehydrat in verhältnismässig grosser Menge als Ersatzstoff enthalten kann, um ein Harz mit guten Festigkeitseigenschaften und guter Wasserbeständigkeit zu ergeben, welches sich für wärmehärtende Pressmassen eignet.

Das Verfahren gemäss der vorliegenden Erfindung zur Herstellung eines Kohlehydrat-Phenol-Harzes ist dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart eines sauren Katalysators

- (a) ein Aldosesaccharid,
- (b) eine Phenolverbindung der Formel



in welcher R C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, Halogen, Hydroxy oder Wasserstoff bedeutet, und

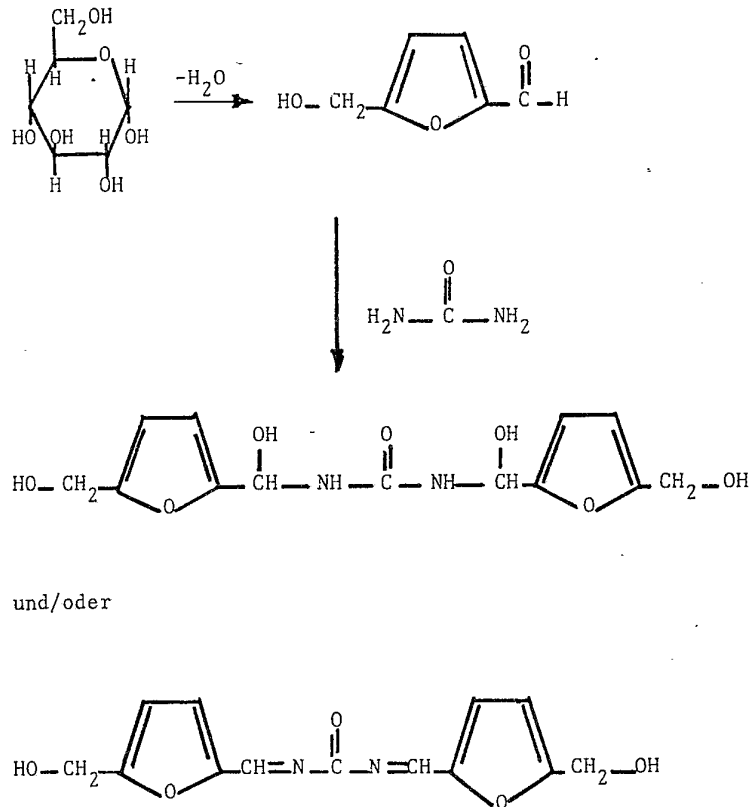
(c) Harnstoff oder ein polyfunktionelles Amin der Formel H<sub>2</sub>N-Q-NH<sub>2</sub>, in welcher Q einen inerten zweiwertigen organischen Rest bedeutet, miteinander umgesetzt.

Wenn die Umsetzung in einer flüssigen Stufe unterbrochen wird, kann das Harz anschliessend mit einem Aldehyd unter Bildung eines Resol-Harzes umgesetzt werden. Ein festes, schmelzbares Harz kann jedoch erhalten werden, wenn man die Reaktion der ersten Stufe weitergehen lässt. Die Harze können verhältnismässig grosse Mengen an Kohlehydrat enthalten ohne die physikalischen Eigenschaften der resultierenden Harze zu beeinträchtigen. Die erfindungsgemäss erhaltenen festen,

schmelzbaren Harze zeichnen sich durch gute Wasserbeständigkeit und verbesserte Festigkeitseigenschaften aus. Die erfindungsgemäss erhältlichen Resolharze sind ausgezeichnete Klebstoffe für Sperrholz und dergleichen.

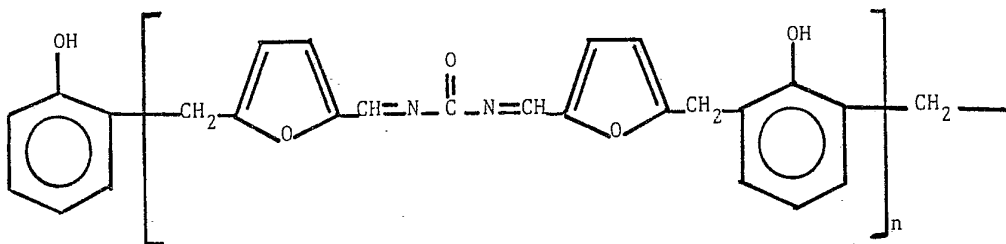
5

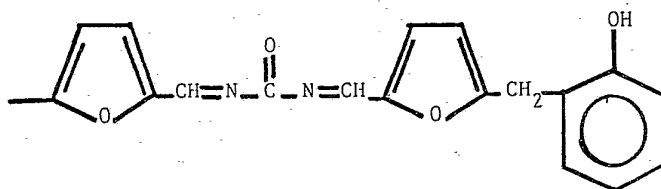
Im Gegensatz zu früheren Bemühungen, eine Phenolverbindung mit einem Kohlehydrat umzusetzen, verwendet die vorliegende Erfindung Harnstoff als Kupplungsmittel, von welchem angenommen wird, dass er die Kohlehydrat-Komponente mit dem Phenol verbindet, wodurch die Menge des teuersten Reagens, des Phenols, welche zur Erzeugung eines festen, schmelzbaren Harzes notwendig ist, auf ein Minimum reduziert wird. Es wird angenommen, dass bei Verwendung von Dextrose als Beispiel für das Kohlehydrat, das Kohlehydrat ein Diureid bildet, welches dann mit dem Phenol umgesetzt wird. Dieser wahrscheinliche, jedoch noch nicht bewiesene Reaktionsmechanismus kann anhand des folgenden Reaktionsschemas dargestellt werden, in welchem Dextrose zu Hydroxymethyl-furfural dehydratisiert wird, worauf das Hydroxymethyl-furfural mit Harnstoff unter Bildung eines Diureides reagiert:



Das erhaltene Diureid ist sodann fähig mit Phenol unter Bildung eines Harzes zu reagieren, welches folgende Gruppen enthält:

55

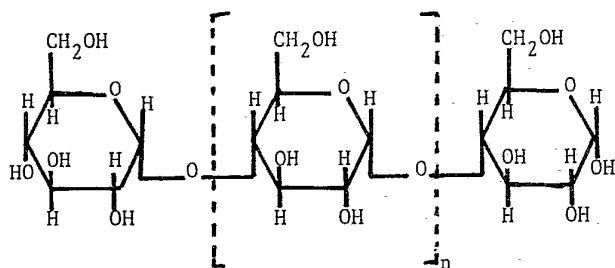




Die vorstehende Struktur zeigt, dass bei Verwendung von Harnstoff als Kupplungsmittel 1 Mol Dextrose für jedes eingesetzte Mol Phenol verwendet werden kann. Dies erlaubt, die Menge des im Harz verwendeten Phenols auf Wunsch auf die Hälfte herabzusetzen, wodurch die Kosten des Harzes entsprechend reduziert werden, ohne dass die physikalischen Eigenschaften des Harzes beeinträchtigt werden.

Bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung wird als Aldosesaccharid vorzugsweise Dextrose verwendet, doch kann eine Anzahl weiterer Kohlenhydrate verwendet werden. Im allgemeinen können Aldosesaccharide, welche 1 bis  $10^6$  Saccharideinheiten pro Molekül enthalten, verwendet werden, wobei die bevorzugten Aldosen Hexosen sind. Geeignet sind z.B. Dextrose, Maltose, Maltotriose, Lactose, Saccharose, Glycogen, Glucoside, Maissirup, hydrolysierte Getreide-Feststoffe mit niederem D.E. und dergleichen.

Ferner eignen sich verschiedene Stärken mit bis zu  $10^6$  sich wiederholende Einheiten bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung. Derartige Stärken können durch die folgende Struktur dargestellt werden:



in welcher n die Anzahl der sich wiederholenden Einheiten bedeutet und bis zu  $10^6$  betragen kann. Zur Durchführung der Erfindung eignen sich alle Arten von Stärke, wie z.B. Maisstärke, Tapiokastärke, Weizenstärke, Hirsestärke, Kartoffelstärke, Reisstärke, Sago, usw., wie auch alle Typen und Qualitäten davon, einschliesslich wachsartige Stärken, Stärken mit hohem Amylosegehalt, chemisch modifizierte Stärken, Dextrine, dünn-siedende Stärken und vorgelatinisierte Stärken. Auch rohe Stärken, wie Mühlenstärke, Maismehl, Weizenmehl, Brauereigries, gebrochener Reis, usw., kann verwendet werden.

Die bevorzugte Phenolverbindung ist Phenol, doch umfassen andere geeignete Phenolverbindungen, z.B. Kresol, Chlorphenol, Bromphenol, Resorcinol und dergleichen.

Die Mengenverhältnisse der Reaktionsteilnehmer, welche bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden, können innerhalb verhältnismässig weiter Grenzen variieren. Einer der Vorteile der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass ein Mol Aldosesaccharid für jedes Mol eingesetztes Phenol verwendet werden kann. Auf Wunsch kann natürlich eine grössere Menge Phenol verwendet werden. Im allgemeinen betragen die verwendeten Phenolmengen 0,1 bis 10 Mol Phenolverbindung pro Mol verwendetem Aldosesaccharid und vorzugsweise 0,1 bis 1,5 Mol Phenolverbindung pro Mol Aldosesaccharid. Wie für den Fachmann verständlich, hängen die Mengen an verwendetem Harnstoff von den Mengen an Phenolverbindung, basierend auf dem Kohlehydrat ab. Im allgemeinen können 0,1 bis 5 Mol Harnstoff pro Mol Aldosesaccharid und vorzugsweise 0,2 bis 0,8 Mol Harnstoff pro Mol Aldosesaccharid verwendet werden.

Zur Herstellung eines Resolharzes nach der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise ein flüssiges Harz verwendet, in welchem die Phenol-, die Kohlehydrat- und die Harnstoffkomponente in den oben genannten Mengenbereichen gehalten sind.

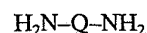
Die bei der Durchführung der Erfindung verwendeten sauren Katalysatoren sind typisch für die sauren Katalysatoren, welche bei der Kondensation von Aldehyden mit Phenolen und Harnstoff verwendet werden. Hierzu gehören die starken Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, usw., Sulfonsäuren, wie Paratoluolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, usw., Schwefeltrichlorid, Antimonchlorid, sowie viele andere, dem Fachmann bekannte Verbindungen.

Bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung ist es möglich, die Diureide vor der Reaktion mit der Phenolverbindung zu bilden, doch wurde festgestellt, dass dies oft keinen Vorteil bringt. Es genügt, die Reaktionsteilnehmer einfach in Gegenwart eines sauren Katalysators in ein Reaktionsgefäss zu verbringen und das Reaktionsgemisch sodann auf eine Temperatur zu erwärmen, welche genügt, um die Kondensationsreaktion in Gang zu bringen. Im allgemeinen können Reaktionstemperaturen zwischen 70 und 200°C verwendet werden, wobei die Reaktionsdauer von der Temperatur abhängt.

Ein erhaltenes festes, schmelzbares Harz ist ein brüchiges Material, welches durch Zusatz eines geeigneten Vernetzungsmittels vom Amintypus, vorzugsweise Hexamethylentetramin, wärmegehärtet werden kann. Die derart hergestellten Harze sind wärmehärtbar und finden weitverbreitete Verwendung als Press- und Giessharze. Sie zeichnen sich durch hervorragende Wasserbeständigkeit und verbesserte Eigenschaften, insbesondere verbesserte Zugfestigkeit aus.

Das zur Herstellung von Resolharzen verwendete flüssige Harz ist leicht zu handhaben und ergibt eine wünschenswerte Viskosität zum Mischen und Zusetzen des Aldehyd-Reaktionsteilnehmers und des alkalischen Katalysators für die Erzeugung des Resolharzes. Ausserdem wurde gefunden, dass der flüssige Zustand des Harzes oder des Dextrose-Diureid-Phenolharzes durch Überwachung der Menge an erzeugtem Wasser reguliert werden kann. Vorzugsweise wird das durch Kondensation erzeugte Wasser auf unterhalb etwa 5,0 Mol Wasser in der Reaktion gehalten. Versuche, die festen, schmelzbaren Harze durch Umsetzung mit Formaldehyd zu resolubilisieren, erwiesen sich als schwierig bis unmöglich, da die Viskosität auf unpraktischen Höhen verblieb.

Obwohl sie dem Harnstoff nicht äquivalent sind können zur Durchführung der vorliegenden Erfindung auch polyfunktionelle Amine anstelle von Harnstoff als Kupplungsmittel verwendet werden. Solche Amine weisen die folgende Formel auf:



in welcher Q ein zweiwertiger organischer Rest, vorzugsweise ein Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Dimethylen, Trimethylen, Tetramethylen, usw.) oder ein Arylenrest, wie Phenylen und mit einer  $C_1$ - $C_3$ -Alkylgruppe, oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxygruppe substituiertes Phenylen, usw., bedeutet.

Für den Fachmann ist es ferner klar, dass dem Reaktionsgemisch verschiedene weitere Hilfsmittel zugesetzt werden können. Z.B. wurde gefunden, dass der Zusatz von Fettsäureami-

nen, welche vorzugsweise 12 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten, während der Reaktion erfolgen kann, um die Wasserbeständigkeit und die Verformbarkeit des wärmegehärteten Harzes noch weiter zu verbessern. Zu diesem Zweck eignet sich eine grosse Anzahl von im Handel erhältlichen Fettsäureaminen, wie z.B. «Armeen» T-Tallowamine, ein Langkettenfettsäureamin von Armak.

Bei der Herstellung des Resol-Harzes wurde gefunden, dass die besten Resultate erhalten werden können, wenn die Menge an aliphatischem Aldehyd (d.h. Formaldehyd, Acetaldehyd oder Propionaldehyd) zwischen etwa 2 Mol bis etwa 4 Mol pro Mol Phenol beträgt.

Bei der Reaktion des flüssigen Harzes zur Bildung eines Resol-Harzes wird ein basischer Katalysator verwendet. Hierzu eignet sich eine ganze Reihe bekannter basischer Katalysatoren, unter anderem Alkalimetallhydroxide (z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, usw.), Erdalkalimetalloxide und -hydroxide (z.B. Calciumoxid, Bariumoxid, Magnesiumoxid, usw.), sowie Ammoniak und ähnliche Basen. Im allgemeinen sollte der basische Katalysator in genügender Menge verwendet werden, um den pH des Reaktionsmediums dieser zweiten Stufe auf mindestens 8,0 zu bringen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, in welchen sich alle Teile und Prozentangaben, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

#### Beispiel 1

Dieses Beispiel illustriert die Verwendung von Dextrose, Harnstoff und Phenol als Reaktionsteilnehmer.

Ein 1000 ml -Reaktionskolben, der mit einem Kühler, einem Rührer und einem Thermometer ausgestattet war, wurde mit 360 g Dextrose, 60 g Harnstoff und 208 g 90%igem Phenol beschickt, entsprechend einem Molverhältnis Dextrose : Harnstoff : Phenol von 1 : 0,5 : 1.

2,5 ml 5N Schwefelsäure-Katalysator wurde in den Kolben zugesetzt und der Kolben sodann auf eine Temperatur, welche zwischen 123 und 182 °C variierte, während 8,6 Stunden erhitzt. Während dieser Zeit wurden 171 ml Wasser aus dem Reaktionsgefäß gesammelt.

Das erhaltene Harz, ein bei Zimmertemperatur festes schwarzes Material, wurde aus dem Reaktionsgefäß gewonnen.

#### Beispiel 2

Dieses Beispiel illustriert die Verwendung von Stärke als Kohlehydrat bei der Herstellung eines Kohlehydrat-Phenol-Kondensationsharzes.

Ein 500 ml -Reaktionskolben wurde mit 184 g Stärke (Argo Code 3005), 104 g 90%igem Phenol, 100 g Wasser und 14 g 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beschickt.

Das erhaltene Gemisch wurde zu Beginn bei 95 bis 114 °C gerührt, um die Stärke zu hydrolysieren, wobei eine schwarze Lösung entstand, aus welcher 105 ml Wasser gesammelt wurden.

In diesem Stadium wurden 30 g Harnstoff in den Kolben gegeben, und die Kondensation erfolgte bei einer Temperatur, die zwischen 114 und 183 °C variierte, während 6,4 Stunden. Während dieser Zeit wurden weitere 101 ml Wasser aus dem Reaktionsgefäß gewonnen.

Das erhaltene Harz wog 210 g und war bei Zimmertemperatur ein brüchiges Feststoff.

#### Beispiel 3

Unter Verwendung der in Beispiel 2 beschriebenen Vorrichtung und desselben Verfahrens wurden 360 g Dextrose, 60 g Harnstoff, 204 g 90%iges Phenol und 9,6 g 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das Reaktionsgefäß eingefüllt. Im Laufe von 9,1 Stunden wurden im Ganzen 206 ml Wasser gesammelt, während welcher Zeit die Temperatur im Gefäß zwischen 118 und 185 °C variierte.

Aus dem Reaktionsgefäß wurden 380 g eines schwarzen, bei Zimmertemperatur brüchigen Harzes gewonnen.

#### Beispiel 4

Dieses Beispiel illustriert die Durchführung der Erfindung, wobei das Harz in Gegenwart eines Fettsäureamins hergestellt wird, um die Wasserbeständigkeit des Harzes und die endgültige wärmehärtende Verformbarkeit noch weiter zu verbessern.

In einen 500 ml Kolben wurden 180 g Dextrose, 30 g Harnstoff, 104 g 90%iges Phenol, 9 g «Armeen» T-Tallowamin und 104 g 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingefüllt. Die Reaktionsteilnehmer wurden im Reaktionsgefäß bei einer Temperatur von 129 bis 189 °C während 4,9 Stunden gekocht. Während dieser Zeit wurden 97,5 ml Kondensationswasser gesammelt.

Das erhaltene Harz wurde als schwarzes, bei Zimmertemperatur brüchiges Material aus dem Gefäß gewonnen.

#### Beispiel 5

Dieses Beispiel illustriert die Wirkung von verschiedenen Molverhältnissen von Dextrose : Harnstoff : Phenol auf die physikalischen Eigenschaften, nämlich die Wasserbeständigkeit und die Harzverformbarkeit.

(A) Im ersten Test wurde ein Molverhältnis von Dextrose : Harnstoff : Phenol von 1 : 1 : 1 erzielt, indem 180 g Dextrose, 60 g Harnstoff, 104 g 90%iges Phenol und 2,8 g 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das Reaktionsgefäß eingefüllt wurden. Die Reaktionstemperatur variierte zwischen 127 und 194 °C und 112 ml Kondensationswasser wurde im Laufe von 6,1 Stunden gesammelt.

(B) Im nächsten Test betrug das Molverhältnis von Dextrose : Harnstoff : Phenol 1 : 0,75 : 1, indem 180 g Dextrose, 45 g Harnstoff, 104 g 90%iges Phenol und 1,4 g 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das Reaktionsgefäß eingefüllt wurden. Die Kondensationsreaktion wurde während 4,7 Stunden bei 130 bis 180 °C durchgeführt, wobei 98,5 ml Kondensationswasser gesammelt wurden.

(C) In diesem Test wurde ein Molverhältnis von 1 : 0,25 : 1 erhalten durch Verwendung von 180 g Dextrose, 15 g Harnstoff, 104 g 90%igem Phenol, 9 g «Armeen T» und 1,4 g 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Temperatur betrug 129 bis 180 °C während 4,8 Stunden, wobei 91 ml Kondensationswasser gesammelt wurden.

#### Beispiel 6

Dieses Beispiel illustriert die Verwendung von Toluoldiamin als stickstoffhaltiges Kupplungsmittel.

Unter Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens wurden 180 g Dextrose, 61,1 g Toluoldiamin, 104 g 90%iges Phenol und 1,4 g 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einem 500 ml -Kolben eingefüllt. Die Reaktionsteilnehmer wurden während 4,2 Stunden auf 113 bis 186 °C gehalten, wobei 79 ml Kondensationswasser gesammelt wurden.

Es wurden 260 g eines schwarzen, bei Zimmertemperatur brüchigen Harzes erhalten.

#### Beispiel 7

Dieses Beispiel illustriert die Verwendung von Äthylendiamin als polyfunktionelles Amin-Kupplungsmittel bei der Durchführung der Erfindung.

Unter Anwendung des in Beispiel 6 beschriebenen Verfahrens wurde ein Reaktionsgemisch aus 180 g Dextrose, 300 g Äthylendiamin, 104 g 90%igem Phenol und 1,4 g 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator gebildet. Die Reaktion erfolgte im Laufe von 5 Stunden, wobei die Temperatur zwischen 111 und 178 °C variierte. Im Ganzen wurden 96 ml Kondensationswasser gewonnen.

Das erhaltene Harz war ein schwarzes, bei Zimmertemperatur brüchiges Material.

#### Beispiel 8

Dieses Beispiel illustriert die Verwendung der erfindungsge-

mässig erhaltenen Harze zur Herstellung von Formkörpern unter Angabe der erhältlichen physikalischen Eigenschaften.

Jedes der Harze aus den Beispielen 1 bis 4, 5(A), 5(B), 5(C), 6 und 7 wurde nach folgendem Rezept compoundingiert:

Harz	46 g
Hexamethylentetramin	verschiedene Mengen wie angegeben
Calciumstearat	2,0 g
Calciumoxid	2,0 g
Holzmehl	46,0 g

Jedes der Harze wurde nach dem obigen Rezept compoundingiert und während 2 Minuten bei 93 °C (200 °F) gemahlen. Das

Gemisch wurde sodann durch Pressen bei 177 °C (350 °F) während 5 Minuten zu Stäben von 125 × 12 × 3 mm (5" × 0,5" × 1/8") gepresst.

5 Die erhaltenen Teststäbe wurden sodann getestet, um ihre Wasserbeständigkeit zu bestimmen, indem sie zuerst während 2 Stunden mit siedendem Wasser in Berührung gebracht und in einem weiteren Test während 24 Stunden in Wasser eingetaucht wurden, gemäss ASTM D570-63 (6a). Die Stäbe wurden auch 10 getestet, um ihren Biegemodul zu bestimmen. Die Resultate dieses Testes sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei sich die Prozentangaben auf das Gewicht der Pressmasse beziehen.

Beispiel	Hexa, %	Wasserbeständigkeit 2 Stunden in siedendem Wasser		ASTM D570-63 (6a) 24 Stunden Eintauchen		Biegemodul kg/cm <sup>2</sup> × 10 <sup>5</sup>
		% H <sub>2</sub> O ab- sorbiert	% Gewichts- verlust	% H <sub>2</sub> O ab- sorbiert	% Gewichts- verlust	
1. Dextrose : Harnstoff :	7,8	6,48	1,48	1,24	0,19	0,79
Phenol, 1 : 0,5 : 1	10,0	5,05	1,03	1,16	0,18	0,78
Molverhältnis	20,0	5,66	3,34	2,18	1,07	0,78
2. Stärke : Harnstoff :	5,0	7,35	2,10	1,86	0,44	0,80
Phenol, 1 : 0,5 : 1	10,0	5,55	1,04	1,84	+0,07	0,79
Molverhältnis	20,0	7,12	3,59	3,99	0,74	0,74
3. Dextrose : Harnstoff :	7,8	*	3,81	4,52	0,70	0,57
Phenol, 1 : 0,5 : 1	10,0	3,17	0,85	1,24	0,15	0,76
Molverhältnis	20,0	5,52	4,39	2,97	1,71	0,72
4. Extrose : Harnstoff :	7,8	3,49	0,39	1,08	0,22	0,66
Phenol Tallow-Amin, 1 : 0,5 : 1	10,0	3,38	0,31	1,32	0,12	0,68
Molverhältnis	20,0	4,47	1,61	1,98	0,30	0,72
5(A). Dextrose : Harnstoff :	5,0	5,70	2,48	1,54	0,47	0,74
Phenol, 1 : 1 : 1	7,6	5,32	2,63	1,18	0,59	0,83
Molverhältnis	10,0	6,34	3,20	2,76	0,78	0,67
5(B). Dextrose : Harnstoff :	5,0	5,78	1,61	1,57	0,66	0,65
Phenol, 1 : 0,5 : 1	7,6	5,45	3,45	1,67	0,86	0,81
Molverhältnis	10,0	5,93	4,89	1,98	1,46	0,82
5(C). Dextrose : Harnstoff :	5,0	6,61	1,02	1,87	0,08	0,60
Phenol, 1 : 0,25 : 1	7,6	5,82	0,84	1,65	0,07	
Molverhältnis	10,0	----	----	----	----	
6. Dextrose : Toluoldiamin :	3,0	8,48	2,50	3,15	1,60	0,53
Phenol, 1 : 0,5 : 1	5,6	----	----	----	----	
Molverhältnis	7,0	----	----	----	----	
7. Dextrose : Äthylendiamin :	5,6	9,13	+0,42	2,99	0	0,67
Phenol, 1 : 0,5 : 1	7,0	13,38	+3,95	3,98	0,81	0,74
Molverhältnis	10,0	8,39	+0,61	2,42	0,07	0,75

\*Das Ergebnis wurde als nicht repräsentativ erachtet und deshalb weggelassen.

Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, weisen die erfindungsgemässen Harze gute Wasserbeständigkeit und ausgezeichnete Festigkeitseigenschaften auf.

#### Beispiel 9

Dieses Beispiel ist zu Vergleichszwecken angegeben und illustriert die Verwendung einer monofunktionellen Aminoverbindung, nämlich Anilin, nach dem bereits bekannten Verfahren.

60 (A) Ein 1000 ml -Reaktionskolben der in Beispiel 1 verwendeten Art wurde mit 183 g Dextrose, 93 g Anilin, 103 g 90%iges Phenol und 1,5 g 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beschickt. Die Kondensationsreaktion verlief während 145 Minuten bei Zimmertemperatur, die von 109 bis 193 °C variierten. Im ganzen wurden 95 ml Kondensationswasser gesammelt.

(B) Nach demselben Verfahren wie oben wurden 180 g Dextrose, 53 g 90%iges Phenol, 94 g Anilin und 1,3 g 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in ein Reaktionsgefäss eingefüllt. Die Reaktion dauerte

4,7 Stunden bei Reaktionstemperaturen von 113 bis 168 °C.  
Ein Total von 83 ml Kondensationswasser wurde gesammelt.  
(C) Das Harz wurde nach demselben Verfahren wie in Bei-

spiel 8 beschrieben compoundiert, gemahlen und zu Stäben gepresst. Die Stäbe wurden denselben physikalischen Tests wie in Beispiel 8 unterworfen und ergaben folgende Resultate:

Bei- spiel	Hexa, %	Wasserbeständigkeit				Biegemodul kg/cm <sup>2</sup> × 10 <sup>5</sup>
		2 Stunden in siedendem Wasser	% H <sub>2</sub> O ab- sorbiert	% Gewichts- verlust	ASTM D570-63 (6a) 24 Stunden Eintauchen	
9(A)	7,8		3,55	1,09	0,89	0,72
	10,0		3,32	0,74	0,93	0,72
	20,0		6,79	11,25	3,09	0,72
9(B)	7,8		4,45	1,79	1,19	0,62
	10,0		5,00	2,40	1,31	0,64
	20,0		7,37	4,51	3,88	0,64

Wie aus den vorstehenden Daten ersichtlich ist, weisen die nach dem bekannten Verfahren unter Verwendung von Anilin hergestellten Stäbe ausgezeichnete Wasserbeständigkeit auf, doch ist ihre Festigkeit, ausgedrückt als Biegemodul, geringer als diejenige, die sich unter Verwendung von Harnstoff als Kupplungsmittel erzielen lässt.

#### Beispiel 10

Dieses Beispiel illustriert die Verwendung von Maismehl als Kohlehydrat in der vorliegenden Erfindung.

Ein 500 ml -Reaktionskolben wurde mit folgenden Bestandteilen beschickt: 184 g Stärke (gelbes Maismehl), 104 g

20 Phenol (90%ig), 30 g Harnstoff und 40 g N5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Stärke wurde in zwei Portionen in den Kolben gegeben, und die Hydrolyse wurde während 3 Stunden fortschreiten gelassen, worauf der Harnstoff zugesetzt wurde. Die Kondensationsreaktion erfolgte im Laufe von 8,2 Stunden bei einer Temperatur von 25 112 bis 186 °C, wobei 118 ml Wasser gesammelt wurden. Man erhielt einen schwarzen, bei Zimmertemperatur brüchigen Feststoff in einer Ausbeute von 223 g. Das Produkt wurde zu einer Pressmasse compoundiert, gemahlen und auf seine Wasserbeständigkeit und Festigkeitseigenschaften geprüft, wobei folgende 30 Resultate erhalten wurden:

Bei- spiel	Hexa, %	Wasserbeständigkeit				Biegemodul kg/cm <sup>2</sup> × 10 <sup>5</sup>
		2 Stunden in siedendem Wasser	% H <sub>2</sub> O ab- sorbiert	% Gewichts- verlust	ASTM D570-63 (6a) 24 Stunden Eintauchen	
10	7		7,00	0,62	2,03	0,84
	10		6,10	0,80	2,37	0,80
	20		7,28	3,92	4,25	0,73

Wie für den Fachmann leicht ersichtlich ist, ist es möglich und oft wünschenswert, bei der Durchführung der Erfindung das Diureid vor der Reaktion mit der Phenolverbindung zu bilden. Diese Ausführungsform ist im folgenden Beispiel näher erläutert.

#### Beispiel 11

Diglucose-ureid wurde nach den Vorschriften der US-Patentschrift No. 2 967 859 hergestellt.

Die Reaktion von Beispiel 3 wurde wiederholt unter Verwendung von Diglucose-ureid anstelle von Dextrose und Harnstoff. Die Wasserabscheidung erfolgte langsamer und erforderte 20 Stunden bis zur Vollendung. Aus 110 g des Diglucose-ureides wurden 133 g eines schwarzen Produktes erhalten. 50

Aus diesem Produkt auf übliche Weise hergestellte Pressmassen und Teststäbe wiesen folgende Eigenschaften auf:

Bei- spiel	Hexa, %	Wasserbeständigkeit				Biegemodul kg/cm <sup>2</sup> × 10 <sup>5</sup>
		2 Stunden in siedendem Wasser	% H <sub>2</sub> O ab- sorbiert	% Gewichts- verlust	ASTM D570-63 (6a) 24 Stunden Eintauchen	
11	7,0		3,70	0,0	0,77	0,73
	10,0		2,95	0,0	0,91	0,74
	20,0		3,32	0,68	1,2	0,71

**Beispiel 12**

Dieses Beispiel illustriert die Herstellung eines Resol-Harzes nach der Erfindung durch Umsetzung des Dextrose-diureid-Phenol-Flüssigharzes mit Formaldehyd zu einem Resol-Harz.

270 g Dextrose, 45 g Harnstoff und 156 g 90%iges Phenol wurden in einen Reaktionskolben verbraucht und 13,5 g 5,0N  $H_2SO_4$  als Katalysator zugesetzt. Die Reaktion wurde während 4 Stunden bei 125 bis 153 °C fortschreiten gelassen, wobei 112 g Wasser mit Hilfe eines wassergekühlten Kühlers gesammelt wurden. Das gebildete Harz war ein dunkles, flüssiges Produkt.

Das flüssige Harz wurde auf etwa 90 °C gekühlt und das Reaktionswasser in den Reaktionskolben zurückgeführt. Sodann wurden 13,0 g Calciumhydroxid zugesetzt, um die Säure zu neutralisieren und ein basisches Katalysatorsystem zu beschaffen. Die Reaktionstemperatur wurde auf etwa 70 °C gekühlt und 450 g wässrige Formaldehydlösung (35 gewichtsprozentig) zugesetzt.

Die Reaktion wurde unter Rühren fortgesetzt, bis die Wärmeentwicklung beendet war. Das Reaktionsgemisch wurde sodann während 1 Stunde auf etwa 80 °C gehalten. Das Resolharz wurde sodann auf Zimmertemperatur gekühlt, wobei ein flüssiges Produkt mit einer Viskosität von etwa 500 Centipoises erhalten wurde. Der Feststoffgehalt betrug schliesslich 49,4 Gewichtsprozent.

Wie ersichtlich, beträgt das Molverhältnis der Reaktionsteilnehmer in diesem Beispiel für die Herstellung des Harz-Zwischenproduktes etwa 1 Mol Dextrose : 0,5 Mol Harnstoff : 1 Mol Phenol und für die Resolstufe etwa 3,5 Mol Formaldehyd pro Mol Phenol.

**Beispiel 13**

Ein Resolharz, wie es in Beispiel 12 erhalten wurde, wurde als Klebstoff für Sperrholz verwendet, wobei das Klebstoffpräparat in der folgenden Reihenfolge hergestellt wurde:

destilliertes Wasser	86,3 g
Hartweizenmehl	9,0
Norparfil (ein Füllstoff)	27,0
Resol-Harz (49,4% Trockenbasis)	34,8
50% NaOH	9,4
Natriumcarbonat	3,6
Resol-Harz (49,4% Trockenbasis)	121,9

Die Endviskosität des Klebstoffpräparates betrug etwa 3100 Centipoises. Das Klebstoffpräparat wurde sodann auf drei Blätter von 12'' × 12'' aus Douglas Fir - oder Southern Pine - Fournieren in einer Menge von 63 lb/1000 ft<sup>2</sup> pro Klebstofflinie aufgebracht. Die Schichten wurden vereint und in einer vorgeheizten Presse (285 °F) bei 175 psi während der minimal zum Härten des Klebstoffes benötigten Zeit (üblicherweise etwa 4 1/2 Minuten) gehärtet.

Die unter Verwendung des neuen Resol-Harzes hergestellten Schichtstoffe wiesen ausgezeichnete Wasserbeständigkeit in siedendem Wasser ohne Lösung der Schichten auf.

**Beispiel 14**

Dieses Beispiel illustriert die Herstellung eines Resol-Harzes ausgehend von Stärke-Hydrolysat oder Maissyrup.

332 g Stärkehydrolysat mit etwa 81 Gewichtsprozent Trockensubstanz wurden in einem Reaktionskolben auf etwa 85 °C erwärmt und mit 8,1 g 5N  $H_2SO_4$  versetzt. Die Reaktion wurde während 2 Stunden aufrecht erhalten, bis zum Beginn des Abbaues zu Dextrose, worauf 45 g Harnstoff und 156 g Phenol (90 gewichtsprozentig) zugesetzt wurden. Die Reaktion erfolgte bei 112 bis 163 °C während etwa 6 Stunden, während welchen 152 g Wasser mit Hilfe eines wassergekühlten Kühlers gesammelt wurden. Dieses Harz war ein dunkles, flüssiges Produkt.

Dieses flüssige Harz wurde auf etwa 90 °C abgekühlt und das Kondensationswasser wieder zu dem Reaktionskolben zugesetzt. Sodann wurden 13,0 g Calciumhydroxid zugesetzt, um die Säure zu neutralisieren und ein basisches Katalysatorsystem zu bilden. Die Reaktionstemperatur wurde auf etwa 70 °C herabgesetzt und 375 g wässriger 35 gewichtsprozentiger Formaldehyd zugesetzt.

Die Reaktion wurde unter Rühren bis zur Beendigung der Wärmeentwicklung fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde sodann während 1 Stunde bei etwa 80 °C gehalten. Das Resol-Harz wurde sodann auf Zimmertemperatur abgekühlt und war ein flüssiges Produkt mit einer Viskosität von etwa 500 Centipoises. Der Feststoffgehalt des Endproduktes betrug 51,4 Gewichtsprozent.

Klebstoffpräparate zur Herstellung von Sperrholz wurden wie in Beispiel 13 hergestellt. Die unter Verwendung dieses Resol-Harzes hergestellten fertigen Lamine wiesen gute Wasserbeständigkeit in siedendem Wasser während 2 Stunden ohne Schichttrennung auf.

**Beispiel 15**

Dieses Beispiel illustriert die Herstellung von Resol-Harzen gemäss der Erfindung, wobei Formaldehyd einem Dextrose-Diureid-Phenol-Flüssigharz zugesetzt wird. Ferner zeigt dieses Beispiel die Anwendung anderer Molverhältnisse der Reaktionsteilnehmer und die Resultate, welche mit Sperrholz-Laminaten erhalten wurden, die unter Verwendung der neuen Resol-Harze der Erfindung hergestellt wurden.

Das Flüssigharz und das Resol-Harz-Präparat wie in Beispiel 12 wurden verwendet, jedoch mit anderen molaren Verhältnissen, wobei die erhaltenen Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Entfernte Mol 1 H <sub>2</sub> O	Dextrose Mol	Harnstoff	Phenol- Mol	HCHO Mol	Schichttrennung in siedendem Wasser (Stunden) <sup>3</sup>
2,6	1,5	0,75	1,5	3,75	1
2,6	1,5	0,75	1,5	4,5	18
2,6	1,5	0,75	1,5	5,25	6
3,6	1,5	0,75	1,5	5,25	18
2,5	1,5 <sup>2</sup>	0,75	1,5	3,75	2

1) Mol H<sub>2</sub>O, die durch Kondensation in der ersten Stufe oder Herstellung des Harzzwischenproduktes entfernt wurden.

2) Stärkehydrolysat, berechnet als Mol Dextrose.

3) Schichttrennung in siedendem Wasser mit einem 3 1/4'' × 1'' Streifen aus Dreischichten-Laminat, welches die ungefähre Verweilzeit in siedendem Wasser bis zur Schichttrennung zeigt.