



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 136153

(51) Int. Cl.² C 08 G 8/10

(21) Patentsøknad nr. 742594

(22) Inngitt 16.07.74

(23) Løpedag 16.07.74

(41) Alment tilgjengelig fra 22.01.75

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 18.04.77

(30) Prioritet begjært 21.07.73, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 23 37 233

(54) Oppfinnelsens benevnelse Lagringsdyktig resol-forkondensat.

(71)(73) Søker/Patenthaver DEUTSCHE TEXACO AKTIENGESELLSCHAFT,
Mittelweg 180,
D-2000 Hamburg 13,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner ADOLF BUSCHFELD,
Alpen,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Svensk patent nr. 126916
Svensk utl. skrift nr. 319908
US patent nr. 3351612

Oppfinnelsen vedrører et lagringsdyktig resol-
forkondensat.

Det er kjent at de alkalisk kondenserte fenolalde-
hydharpiksoppløsninger (resoler) har inntatt et vidt anvendelses-
område på grunn av deres overlegne egenskaper som bindemiddel
for trematerialer som f.eks. sponplater, trefiberplater, sperrved
osv., og mineralske stoffer som f.eks. slipemidler, støperiformer
og mineralull. For ethvert anvendelsesområde står det til dis-
posisjon et stort antall av de forskjelligeste resoler som ad-
skiller seg betraktelig i typen av fremstilling og i deres
sammensetning og dermed også i deres egenskaper. Riktignok har
alle resoler en viktig egenskap felles, den hurtige gjennomherd-
ning. Dette fremkommer av resolenes store reaktivitet og fører
til at ved deres lagring går kondensasjonsreaksjonen videre og
resolene gjennomherdner tilslutt. På grunn av dette faktum har
det hittil ikke vært mulig å produsere slike resoloppløsninger
på forhånd og å lagre i lengre tid.

Oppfinnelsen vedrører altså et lagringsdyktig resol-
forkondensat, som eventuelt etter tilsetning av fenol eller en
annen ovenfor aldehyd reaktiv forbindelse, formaldehyd og/eller
alkali er etterkondenserbart til resol, idet forkondensatet er
karakterisert ved at det omfatter et i vandig-alkalisk oppløsning
inntil en viskositet på 13-25 sekunder, målt i 4 mm DIN-beger ved
20°C og et faststoffinnhold på 48%, kondensert fenol-formaldehyd -
kondensasjonsprodukt med et fenol-aldehyd-molforhold på 1 : 1,1 -
3.

For fremstilling av forkondensatet kondenseres **fortrinns-**
vis fenol og formaldehyd som anvendes som 37%-ig oppløsning i
molforhold 1:1,40-2,8 med 0,05 - 0,70 mol NaOH, som 50%-ig vandig
oppløsning. Fortrinnsvis driver man forkondensasjonen såvidt inn-
til oppløsningen har en viskositet på 13-18 sekunder (bestemt i

4 mm DIN-begre ved 20°C ifølge DIN 53211).

Et produkt hvis viskositet ligger under den nedre grense for det angitte området er så tynt at det er uegnet for praksis. Forkondensater av en viskositet innen det angitte området og et faststoffinnhold på 48% har en utmerket lagringsstabilitet, dvs. etter 3 måneders lagringstid øker viskositeten bare rundt 5 sekunder. Kondenserer man samme blanding inntil en viskositet på 30 sekunder og et faststoffinnhold på 48%, så har produktet etter 4 uker allerede en viskositet på 45 sekunder, etter 3 måneder 60 sekunder.

Fra svensk patent nr. 126.916 er det kjent et såkalt halv-kondensat. Det adskiller seg fra kondensatet ifølge oppfinnelsen prinsippielt deri at ved dets fremstilling er kondensasjonsreaksjonen blitt avbrutt ved fortynning eller nøytralisering. Derved faller kondensasjonsproduktet ut. Et slikt produkt er ikke videre-kondenserbart, heller ikke etter tilsetning av fenol og/eller formaldehyd og natronlut, men bare herdbar ved innvirkning av varme og trykk. Dessuten kondenseres produktet ifølge dette svenske patent til en viskositet på 20 - 30 cP, fortrinnsvis 12 - 16 cP, dvs. er lavereviskøst enn produktet ifølge oppfinnelsen. Forutsatt at viskositeten ble bestemt ifølge Höppler tilsvarende verdien på 30 cP en utløpstid på ca. 10 - 12 sekunder i 4 mm DIN-beger, viskositeter under 30 cP er overhodet ikke mere målbare i 4 mm DIN-beger.

Forkondensatet ifølge oppfinnelsen kan fremstilles porsjonsvis. Da den største reaksjonsvarme ved fenolharpikskondensasjonen frigjøres ved metyloleringen av fenolet, altså ved reaksjonsbegynnelsen, kan forkondensatet fremstilles spesielt gunstig kontinuerlig fordi derved bortføring av reaksjonsvarme best kan beherskes. Dertil egner det seg spesielt intenskjølere som f.eks. i DAS nr. 1.645.211 omtalte spiralvarmevekslere.

Den store tekniske fordel ved forkondensatet ifølge oppfinnelsen er at det er ubegrenset lagringsdyktig og på kort tid også etter en lang lagring lar seg spesifikasjonsriktig etter-kondensere (dvs. som for en videre forarbeidelse nødvendig resp. slik det forlanges av avtageren). Det kan med dette forkondensat ikke bare innstilles de nødvendige spesifikasjoner, men, hvilket er avgjørende, disse spesifikasjonsriktige resoler gir også de nødvendige anvendelsestekniske verdier.

Forkondensatet ifølge oppfinnelsen byr imidlertid også på en ytterligere meget viktig fordel. Vil man nemlig fremstille en harpiks med et annet fenol-aldehyd-molforhold enn det som foreligger i forkondensatet, er det bare å etterdosere tilsvarende mengder fenol, eller aldehyd og eventuelt alkalisk kondensasjonsmiddel og vann og deretter å etterkondensere blandingen spesifikasjonsriktig. Det har imidlertid derved overraskende vist seg at det er likegyldig for resolens kvalitet om man går ut fra et forkondensat som allerede har det ønskede fenol-aldehyd-molforhold eller om man for å oppnå dette **etterdoserer utgangsstoffer**.

Dermed er det med et eneste lagringsdyktig forkondensat mulig å fremstille en rekke av de forskjelligeste resoler.

Oppfinnelsens gjenstand skal forklares nærmere ved hjelp av noen eksempler.

Eksempel 1.

Det kondenseres et forkondensat som på 1 mol fenol inneholder 2,55 mol formaldehyd (37%-ig) med 0,63 mol natronlut (50%-ig) til en viskositet på 15 sekunder målt i 4 mm DIN-beger ved 20°C ifølge DIN 53 211 og et faststoffinnhold på 48%.

A. 100 vektdeler av det nyfremstilte forkondensat etterkondenseres under en tilsetning av 9 vektdeler av en 50%-ig natronlut i løpet av 1,5 timer ved 85°C til en viskositet på 50 sekunder (4 mm DIN-begre ifølge DIN 53211).

B. Til sammenligning etterkondenseres et allerede over tre måneder gammelt forkondensat av samme sammensetning hvor viskositeten under lagringen er øket fra 15 til 17 sekunder i løpet av 1 time på samme måte. De spesifikke karakteristiske tall for disse to harpikser fremgår av tabell I.

Tabell 1.

	A	B	C
Faststoffinnhold (%)	47,8	47,9	47,8
Viskositet (sekunder)	52	54	53
Geleringstid ved 100°C (min.)	43	41	43
Innhold av fritt formaldehyd (%)	0,3	0,4	0,5

Som det fremgår av de under C oppførte spesifikasjonsverdier stemmer verdien av de to harpikser A og B godt overens med disse.

Dermed er det imidlertid ennå ikke sagt noe om deres

anvendelsestekniske egenskaper. I tabell 2 er det anført de anvendelsestekniske verdier som spontrebindemiddel:

Tabell 2.

	A	B	C
Bøyeplasthet (kp/cm^2)	260	265	250
Tverrstrekkplasthet V20 (kp/cm^2)	10,2	10,5	10,0
Tverrstrekkplasthet V100 (kp/cm^2)	3,4	3,5	3,5
Tykkelsessvelling (%) etter 2 timer	3	3	3
etter 24 timer	8	8	8

Som det fremgår av disse verdier stemmer de ifølge punktene A og B fremstilte anvendelsestekniske verdier utmerket med de under punkt C oppførte spesifikasjonsverdier således at det herav klart fremgår at de ifølge oppfinnelsen fremstilte resoler ikke på noen måte står tilbake for de som er fremstilt i henhold til tidligere fremgangsmåter.

Eksempel 2.

For innstilling av et fenol-formaldehyd-molforhold av et tverrtrebindemiddel, som på 1 mol fenol skal inneholde 2,6 mol formaldehyd og 1,11 mol natriumhydroksyd, has til 100 vektdeler av det i eksempel 1 omtalte forkondensat under etterkondensasjonen ved $80-82^{\circ}\text{C}$ 1,1 vektdeler formaldehyd (37%-ig), 11 vektdeler natronlut (50%-ig) og 8 vektdeler vann. Det friske forkondensat A krever for innstilling av en viskositet på 60 sekunder (4 mm DIN-beger) 2 timer og det over 3 måneder lagrede forkondensat B bare 1,5 timer.

I tabell 3 er det angitt de karakteristiske tall sammenlignet med spesifikasjonsverdiene (C).

Tabell 3.

	A	B	C
Faststoffinnhold (%)	44,5	44,7	44,5
Viskositet sekunder (4 mm DIN-beger)	57	58	58
Geleringstid ved 100°C (min.)	35	34	36
Innhold av fri formaldehyd (%)	0,8	0,9	0,9

De anvendelsestekniske verdier av de tre harpikser stemmer meget godt overens. Således ligger i alle tre tilfeller AW 20-fastheten ved $30 \pm 2 \text{ kp/cm}^2$ og AW 100-fasthetene ved $19 \pm 1 \text{ kp/cm}^2$.

Eksempel 3.

For innstilling av molforholdet av en hårdfiberbindemiddel som på 1 mol fenol skal inneholde 1,95 mol formalde-

hyd og 0,52 mol natriumhydroksyd has til 100 vektdeler av det i eksempel 1 omtalte forkondensat 8,3 vektdeler fenol, 1,2 vektdeler natronlut (50%-ig) og 28 vektdeler vann under etterkondensasjonen ved 90°C. Som i eksemplene 1 og 2 er også her etterkondensasjonstiden av det lengre lagrede forkondensat kortere. De karakteristiske data for resolene A og B stemmer også her igjen godt overens med spesifikasjonsverdien (C) slik det fremgår av tabell 4.

Tabell 4.

	A	B	C
Faststoffinnhold (%)	38,4	38,4	38,5
Gøleringstid ved 100°C (min.)	17	16	16
Herdetid ved 140°C	50	45	48

Som allerede i eksemplene 1 og 2 viser også her de anvendelsestekniske verdier ingen forskjeller. Således ligger bøyefasthetene av de med resolene A og B fremstilte hårdfiberplater ved 560 kp/cm², mens spesifikasjonsverdien skal utgjøre 550 kp/cm².

Eksempel 4.

For fremstilling av en med urinstoff og melamin modifisert fenolharpiks for fremstilling av sponplater som på 1 mol fenol skal inneholde 0,4 mol urinstoff, 0,1 mol melamin, 3,05 mol formaldehyd og 0,63 mol natriumhydroksyd etterdoseres til 100 vektdeler av det i eksempel 1 omtalte forkondensat, 6,8 vektdeler urinstoff, 3,6 vektdeler melamin og 11,6 vektdeler formalin (37%-ig).

Etter kondensasjonen gjennomføres ved 80°C med friskt (A) og et over tre måneder lagret (B) forkondensat inntil en viskositet på 55 sekunder (4 mm DIN-beger).

Etterkondensasjonen av det over tre måneder gamle forkondensat krever som i eksemplene 1 - 3, en nedsatt reaksjonstid. De karakteristiske data for de to resoler A og B stemmer igjen utmerket med spesifikasjonsverdiene for denne resol slik det fremgår av tabell 5.

Tabell 5.

	A	B	C
Faststoffinnhold (%)	50,1	50,0	50,2
Viskositet (sek.)	57	55	57
Fritt innhold av formaldehyd (%)	0,3	0,3	0,4

De med disse resoler fremstilte 19 mm tykke sponplater stemmer praktisk talt helt overens i deres anvendelses-

tekniske verdier. Således ligger i alle tilfelle bøyefasthetene ved $230 \pm 10 \text{ kp/cm}^2$, tverrstrekkfastheten V20 ved $2,5 \pm 0,2 \text{ kp/cm}^2$ samt tykkelsessvelling etter 2, resp. 24 timer vannlagring ved 3, resp. 9%.

Eksempel 5.

Til binding av mineralske stoffer slik det eksempelvis er tilfelle i slipemiddelindustrien utvikles for fremstilling av slike bindemidler på fenolharpiksbasis et universelt anvendbart forkondensat som i sin sammensetning adskiller seg fra de foregående forkondensat til fremstilling av bindemidler for treindustrien, og pr. mol fenol inneholder 1,55 mol formaldehyd og 0,07 mol natriumhydroksyd. Det såvel porsjonsvise som også kontinuerlig fremstilte forkondensat har et faststoffinnhold på 48%, en viskositet på 14 sekunder (4 mm DIN-beger) og et fritt formaldehydinnhold på 1,5%. Etter en lagringstid på to måneder øker viskositeten til 15 sekunder, og innholdet av fritt formaldehyd nedsettes til 0,7%. For innstilling av molforhold av en spesiell fenolresol for slipeskiveindustrien som på 1 mol fenol inneholder 1,65 mol formaldehyd og 0,1 mol natriumhydroksyd, etterdoseres til 100 vektdeler av dette forkondensat 8,1 deler formalin (37%-ig) og 1,1 del natronlut (50%-ig). Denne reaksjonsblanding som også reaksjonsblandingen som består av et to måneder gammelt forkondensat etterkondenseres ved 35, resp. 25-minutter ved 90°C og avvannes deretter. Begge resoler viser sammenlignet med en etter vanlig fremgangsmåte fremstillet harpiks de i tabell 6 angitte data.

Tabell 6.

	A	B	C
Faststoffinnhold (%)	76,0	76,3	76,2
Viskositet (sekunder)	6800	6850	6870
Geleringstid ved 100°C (min.)	39	38	38
Innhold av fri formaldehyd (%)	0,8	0,8	0,8

Med hensyn til disse harpiksers anvendelsestekniske egenskaper kan det ikke sees noen forskjeller, slik det fra harpiksdataene heller ikke var å vente noe annet.

P a t e n t k r a v :

Lagringsdyktig resol-forkondensat, som eventuelt etter tilsetning av fenol eller en annen ovenfor aldehyd reaktiv forbindelse, formaldehyd og/eller alkali er etterkondenserbart til resol, k a r a k t e r i s e r t v e d at det omfatter et i vandig-alkalisk oppløsning inntil en viskositet på 13-25 sekunder, målt i 4 mm DIN-beger ved 20°C og et faststoffinnhold på 48%, kondensert fenol-formaldehydkondensasjonsprodukt med et fenol-aldehyd-molforhold på 1 : 1,1 - 3.