DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 230 709 A3

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

4(51) C 08 G 8/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G / 259 064 8 (22) 30.12.83 (45) 11.12.85

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5, DD

(72) Raubach, Heinz, Prof. Dr. sc. nat.; Goetzky, Peter, Dr. rer. nat.; Singer, Klaus, Dipl.-Chem.; Döhring, Dieter, Dipl.-Chem.; Ziebarth, Gerhard, Dipl.-Chem.; Hitzer, Hannelore, Dipl.-Chem.; Grubits, Reinhard; Quast, Otto, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von bromhaltigen ölmodifizierten Phenolharzen für flammwidrige Schichtpreßstoffe

(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Herstellung von Phenolharzen, die zu dekorativen oder Elektroisolierschichtpreßstoffen verarbeitet werden können. Ziel der Erfindung ist es, der verarbeitenden Industrie bromhaltige ölmodifizierte Phenolharze für hochflammwidrige Schichtpreßstoffe zur Verfügung zu stellen, aus denen die Brom enthaltende Komponente nicht ausschwitzt und ausdampft. Die Erfindung löst die Aufgabe, ein technich einfach zu realisierendes Verfahren zu entwickeln, durch das Brom als flammwidriger Wirkstoff in das Phenolharz chemisch eingebunden wird. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß an einen Teil der Doppelbindungen ungesättigter Öle (Fettsäureglyceride) Brom angelagert und das partiell bromierte, noch Doppelbindungen enthaltende Öl mit Phenolharzen oder den zu ihrer Herstellung verwendeten phenolischen Rohstoffen in einem Masseverhältnis von 1:15 bis 1:3 zur Reaktion gebracht wird.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von bromhaltigen ölmodifizierten Phenolharzen, die zu flammwidrigen Schichtpreßstoffen, vorzugsweise Elektroisolierschichtpreßstoffen, weiterverarbeitet werden können, **gekennzeichnet dadurch,** daß an das Doppelbindungen enthaltende Öl partiell Brom addiert wird und das Bromadditionsprodukt mit Phenolharzen oder den zu ihrer Herstellung verwendeten phenolischen Rohstoffen in einem Masseverhältnis von 1:15 bis 1:3 zur Reaktion gebracht wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Doppelbindungen enthaltende Öl ein natürlicher oder synthetischer Fettsäureester des Glycerins mit Jodzahlen zwischen 100 und 250 ist, mit Brom in einem Masseverhältnis von 1:1 bis 20:1, vorzugsweise 10:1, in einer Mischvorrichtung zur Reaktion gebracht wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Bromadditionsprodukt einer Phenolharzlösung zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Bromadditionsprodukt der Mischung aus pehnolischem Rohstoff, Formaldehyd und Katalysator vor oder während der Kondensationsreaktion zum Harz zugesetzt wird, worauf eine partielle Veretherung des Harzes mit einem aliphatischen Alkohol erfolgt.
5. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Bromadditionsprodukt in einer Alkylierungsreaktion mit dem phenolischen Rohstoff umgesetzt und das erhaltene Reaktionsprodukt mit Formaldehyd zum Phenolharz kondensiert wird.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch,** daß dem partiell bromierten ölmodifizierten Phenolharz als weitere Modifizierungskomponenten Tricresylphosphat und/oder niedrigmolekulares Phenolharz und/oder Melaminharz zugemischt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bromhaltigen ölmodifizierten Phenolharzen, die zu flammwidrigen dekorativen oder Elektroisolierschichtpreßstoffen weiterverarbeitet werden können. Die erzielbare Flammwidrigkeit entspricht der Stufe V0 oder V1 nach dem UL 94-Test, Sauerstoffindices von mindestens 31%. Die Herstellung der Schichtpreßstoffe erfolgt durch Imprägnierung von Natroncellulosepapieren, Baumwollgeweben oder ähnlichen Materialien mit den modifizierten Phenolharzen und anschließendes Verpressen der imprägnierten Trägermaterialien.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Seit der Erfindung der Phenolharze werden diese in Kombination mit flächigen Trägermaterialien, wie z. B. Natroncellulosepapieren oder Baumwollgewebe, zu Schichtpreßstoffen verarbeitet, die als Isolierstoffe in der Elektrotechnik und Elektronik oder als dekorative Materialien in der Möbelindustrie, in Schienenfahrzeugen usw. verwendet werden.
In Verbindung mit Celluslosepapier oder -gewebe fordern die Anwender für eine Reihe von Typen die Stanzbarkeit der Schichtpreßstoffe, da diese Eigenschaft eine rationelle Verarbeitung ermöglicht. Es ist ein bekannter Lösungsweg, durch Modifizierung der Phenolharze mit Doppelbindungen enthaltenden (ungesättigten) Ölen wie Holzöl oder Kaschunußschalenöl zu stanzbaren Schichtpreßstoffen zu gelangen. Es ist weiter bekannt, eine chemische Reaktion zwischen dem Öl und der phenolischen Komponente des Harzes durchzuführen, damit das Öl bereits vor der vollständigen Härtung chemisch an das Phenolharz gebunden ist. Das kann z. B. durch eine Additionsreaktion des phenolischen Rohstoffs (Phenol, Cresol, Xylenol oder Gemische) an das Öl erfolgen, worauf anschließend die Umsetzung mit Formaldehyd zum Harz durchgeführt wird, wie es z. B. im DD-WP 133152 beschrieben ist. Es ist auch bekannt, ein Phenolharz-Resol mit einem aliphatischen Alkohol partiell zu verethern und gleichzeitig die chemische Reaktion mit dem Öl auszuführen, wie es im DD-WP 194451 für Phenolharz-Resole auf Basis technischer Braunkohlencresolgemische beschrieben wird.
In den letzten Jahren sind die Anforderungen der Elektrotechnik und Elektronik, des Schiff- und des Schienfahrzeugbaus und anderer Zweige an das Eigenschaftsniveau der Schichtpreßstoffe sprunghaft gestiegen. Von den Anwendern elektrischer Geräte wird eine hohe Zuverlässigkeit und Konstanz der wichtigen Kennwerte während der Gebrauchsdauer gefordert. Für viele Einsatzgebiete, z. B. für Fernsehgeräte, aber auch für Verkleidungsmaterialien in öffentlichen Gebäuden und Verkehrsmitteln werden aus Sicherheitsgründen flammwidrige Schichtpreßstoffe benötigt. Auf hochwertige Qualitäten wird häufig die Klassifikation nach der Prüfvorschrift 94 der Underwriter Laboratories (USA) angewendet. Von den Andwendern wird gegenwärtig in der Regel die Stufe V1, jedoch zunehmend auch die höchste Stufe V0 gefordert. Aus der Vielzahl der weiteren bekannten Testmethoden findet die Bestimmung des Sauerstoffindex breite Anwendung. Hoch flammwidrige Materialien weisen Kennwerte über 31% auf.
Bekannte technische Lösungen, die die gewünschte Schwerentflammbarkeit der Schichtpreßstoffe erreichen, setzen Brom enthaltende Substanzen, z. B. bromierte Diphenylether oder Tetrabromdian der zur Imprägnierung verwendeten Phenolharzen zu. Diese Zusätze nehmen an der Härtungsreaktion des Phenolharzes nicht teil. Daraus resultiert als wesentlicher Nachteil, daß das Flammschutzmittel aus dem Schichtpreßstoff ausschwitzt und ausdampft. Infolgedessen nimmt die Flammwidrigkeit des Materials, z. B. einer Leiterplatte im elektronischen Gerät, allmählich ab. Die entweichenden Komponenten haben außerdem eine gesundheitsschädigende Wirkung.
Demgegenüber wird in der japanischen Offenlegungsschrift 77-137489 eine technische Lehre beschrieben, die chemisch gebundenes Brom in Phenolharz in Gegenwart eines ungesättigten Öls verwendet. Dazu wird zunächst ein Gemisch aus Phenol, Cresol und Holzöl mit Brom unter Exothermie und heftiger Bromwasserstoff-Entwicklung umgesetzt und danach das Umsetzungsprodukt mit Formaldehyd zur Reaktion gebracht. Neben dem daraus resultierenden ökonomischen Verlust einer 50%igen Vernichtung des zur Flammschutzwirkung bestimmten Broms sind mit dieser Verfahrensweisde zwei weitere gravierende Nachteile verbunden. Zum einen korrodiert der entstehende Bromwasserstoff die üblicherweise verwendeten Reaktionsmaterialien und zum anderen werden mit dem gebildeten Bromwasserstoff ionische Bestandteile in das ölmodifizierte Phenolharz eingebracht, die die Herstellung von elektrisch hochwertigen Schichtpreßstoffen verhindern und damit einen Einsatz in der Elektrotechnik/Elektronik ausschließen.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, bromhaltige ölmodifizierte Phenolharze zur Herstellung von dekorativen oder Elektroisolierschichtpreßstoffen zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Flammwidrigkeit aufweisen und mit denen alle genormten Qualitätsparameter erreicht werden, und die Brom in einer solchen Form chemisch gebunden enthalten, daß ein Ausschwitzen und Ausdampfen des Flammschutzmittels beim Verpressen und beim späteren Einsatz nicht möglich ist, wobei zusätzlich das Verfahren einfach und im Rahmen vorhandener Anlagen zur Phenolharz-Herstellung realisierbar sein soll.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines technisch einfach zu realisierenden und gut beherrschbaren Verfahrens zur Herstellung von Brom enthaltenden ölmodifizierten Phenolharzen, wobei das Brom als flammwidrig wirkende Komponente in einer solchen Form chemisch gebunden ist, daß es beim Aushärten des Phenolharzes Bestandteil der Polymermatrix wird und nicht ausschwitzen oder ausdampfen kann. Die technische Aufgabe der Erfindung ist es auch, das Herstellungsverfahren so zu gestalten, daß die Realisierung in den üblichen Reaktionskesseln der Phenolharz-Produktion möglich ist.
Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von bromhaltigen ölmodifizierten Phenolharzen, welche zu flammwidrigen Schichtpreßstoffen weiterverarbeitet werden können, setzt zunächst das Doppelbindungen enthaltende Öl mit so viel Brom um, daß nur an einen Teil der Doppelbindungen des Öls das Brom angelagert wird, d. h. es wird ein partiell bromiertes noch Doppelbindungen enthaltendes Öl erhalten.
Für die Umsetzung mit Brom sind alle natürlichen und synthetischen Öle (Fettsäureglyceride) geeignet, die Jodzahlen zwischen 100 und 250 aufweisen.
Bei Ölen wie Holzöl, Kaschunußschalenöl, Oiticicaöl usw. mit Jodzahlen zwischen 150–250 wird das Masseverhältnis zum Brom zwischen 1:1 bis 1:20, vorzugsweise 1:10, gewählt.
Bei Fettsäureestern des Glycerins mit Jodzahlen zwischen 100 und 175, wie z. B. dem einer Glycerinolyse unterzogenen Leinöl, muß als obere Grenze ein Masseverhältnis zum Brom von 1:2 gewählt werden. Die Umsetzung des Broms mit dem Doppelbindungen enthaltenden Öl kann kontinuierlich in einer Mischvorrichtung oder in einem Rührreaktor erfolgen, wie sie für die Phenolharzherstellung üblich sind.
Das Doppelbindungen enthaltende partiell bromierte Öl (nachfolgend als Bromadditionsprodukt bezeichnet) wird erfindungsgemäß mit Phenolharzen oder den zu ihrer Herstellung verwendeten phenolischen Rohstoffen in einem Masseverhältnis von 1:15 bis 1:3 zur Reaktion gebracht. Diese Reaktion kann in Anlehnung an verschiedene Grundtechnologien der Phenolharzherstellung auf mehreren Wegen ausgeführt werden.
In einer ersten Ausführungsvariante wird das Bromadditionsprodukt einer Phenolharzlösung in einer Menge von 5 bis 20%, bezogen auf den Feststoffanteil des Phenolharzes, zugesetzt. In diesem Fall erfolgt die chemische Einbindung während des Imprägnier- und Trockenprozesses, der mit Verweilzeiten von 10 bis 30 Minuten bei 120 bis 150°C durchgeführt wird und mit einer Anhärtung des Phenolharzes verbunden ist.
In einer zweiten Ausführungsvariante wird das Bromadditionsprodukt nach Zusatz von ca. 0,5 Mol.-% einer starken Säure, z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, im Sinne einer protonenkatalysierten Alkylierungsreaktion 30 bis 60 Minuten bei 80 bis 120°C mit dem phenolischen Rohstoff umgesetzt und anschließend das Umsetzungsprodukt mit Formaldehyd zum Phenolharz kondensiert.
In einer dritten Ausführungsvariante wird das Bromadditionsprodukt der Mischung aus phenolischem Rohstoff, Formaldehyd und Katalysator vor oder während der Harzbildungsreaktion zugesetzt und bei *p*H-Werten zwischen 4–6,5 parallel zur Alkylierungs- und Kondensationsreaktion eine partielle Veretherung des Harzes mit einem aliphatischen Alkohol durchgeführt.
Mit der erfindungsgemäßen Änderung der Reihenfolge der Addition der beiden Reaktionspartner an das ungesättigte Öl ist es überaschenderweise gelungen, die Brom-Addukt-Bildung ohne Anwendung von Lösungsmitteln und unter Vermeidung einer Bromwasserstoffbildung sowie einer unerwünschten Polymerisation des ungesättigten Öls zu erzielen. Anhand der dielektrischen Eigenschaften der auf dieser Grundlage gewonnenen Elektroisolierschichtpreßstoffe wird nachgewiesen, daß ionische Bestandteile bei der Harzherstellung nicht eingebracht worden sind.
Für die Imprägnierung werden entweder die im Ergebnis der chemischen Reaktion erhaltenen Emulsionen eingesetzt, oder es wird das nach dem Abdestillieren des Wassers zurückbleibende Harz in einem organischen Lösungsmittel wie Methanol oder Aceton oder in Mischungen von Lösungsmitteln gelöst. Es ist ohne Schwierigkeiten möglich und zur Erzielung spezieller Eigenschaften der daraus herzustellenden Schichtpreßstoffe vorteilhaft, den Lösungen der ölmodifizierten Harze weitere bekannte Modifizierungskomponenten als Weichmacher oder Flammschutzmittel zuzusetzen, wie niedermolekulares, in Wasser gelöstes Phenolharz, Melaminharz oder Tricresylphosphat.
Es war nicht zu erwarten, daß ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Phenolharz zur Herstellung von hochwertigen Schichtpreßstoffen geeignet ist. An eine aliphatische Kohlenstoffkette gebundenes Brom, wie es in den Bromadditionsprodukten vorliegt, neigt zur Abspaltung als Bromwasserstoff, der korrodierend auf Metalle wirkt und zur Verfärbung eines dekorativen Laminats führen kann. Dieser Effekt tritt jedoch überraschenderweise nicht ein, wie die Kennwerte für die elektrolytische Kantenkorrosion belegen.
Die aus den Bromadditionsprodukten hergestellten Phenolharze können zur Imprägnierung flächiger Trägermaterialien wie Cellulosepapier, Geweben aus Baumwolle oder Synthesefasern sowie Glasvliesen eingesetzt werden. Die Reaktivität der Harze ist so groß, daß auf den in der industriellen Praxis üblichen Imprägnier- und Trockenanlagen mit hoher Geschwindigkeit gearbeitet werden kann. Die Imprägnierung kann einstufig oder mit einer Vorimprägnierstufe erfolgen. Das erhaltene Prepregmaterial wird in üblicher Weise zugeschnitten und die entsprechend der Dicke notwendige Anzahl der Lagen unter Druck und bei erhöhter Temperatur verpreßt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In 45 kg Holzöl (Jodzahl 220) läßt man unter Rühren 4,5 kg Brom einlaufen. Nach Zugabe von 162 kg Cresol (1 500 Mol), dem vorher 1,35 kg 50%ige Schwefelsäure beigemischt wurden, erwärmt man 30 Minuten auf 120 °C. In die Reaktionsmischung läßt man anschließend 12,75 kg 20%iges Ammoniak (150 Mol) und 134 kg 37%iges Formalin (1 650 Mol) einlaufen und hält 35 Minuten am Sieden (B-Zeit einer Harzprobe 5 Minuten). Nach Zugabe von 80 kg Tricresylphosphat (B-Zeit 7 Minuten) wird im Vakuum das Wasser abdestilliert. In das zurückbleibende Harz werden 80 kg Methanol und 110 kg Melaminharz eingerührt.

Eigenschaften des Harzes:

B-Zeit nach Destillation	5 min
B-Zeit der Lösung	6 min
Gehalt an freiem Cresol	12 %
Gehalt an freiem Formaldehyd	1 %
Viskosität bei 20 °C	200 mPa.s
Festkörpergehalt	65

Ein Elektroisolierschichtpreßstoff, hergestellt unter Verwendung von Cellulosepapier, hatte die folgenden Eigenschaften:

Brandverhalten	V 0 entsprechend
Sauerstoffindex	33 %
Wasseraufnahme	38 mg/0,65% (nach 1 d/23 °C)
Kantenkorrosion	A/B 1,5
Bromgehalt	0,9 %

Beispiel 2

160 kg Phenolharznovolak (Erweichungspunkt 70 °C), 12 kg Hexamethylentetramin und 45 kg Triphenylphosphat werden in 50 kg Methylethylketon gelöst. In diese Lösung läßt man 10 kg Kaschunußschalenöl einlaufen, in das in einer Mischvorrichtung mit kräftiger Turbulenz 10 kg Brom eingebracht werden. Nach Zusatz von 50 kg eines niedrigmolekularen Phenolharzes Festharzgehalt 70 %) hat die Mischung eine B-Zeit von 7 Minuten und eine Viskosität von 120 mPa.s. Das unter den Bedingungen der kontinuierlichen Imprägnierung (20 min Verweilzeit, Temperatur des Trockenkanals von 120 auf 145 °C ansteigend) mit Natronkraftpapier erhaltene Prepregmaterial ergibt nach dem Verpressen einen Schichtpreßstoff mit den folgenden Eigenschaften:

Brandverhalten	VO entsprechend
Sauerstoffindex	43 %
Wasseraufnahme	60 mg/0,95 % (nach 1 d/23 °C)
Zugfestigkeit (längs)	120 MPa.s
Abriebfestigkeit	0,05
Stoßfestigkeit	2 000 mm
Bromgehalt	1,8 %

Beispiel 3

In 30 kg glycerolisiertes Leinöl (Jodzahl 110) läßt man unter kräftigem Rühren 4,5 kg Brom einlaufen und dosiert anschließend 141 kg Phenol (1 500 Mol), 134 kg 37%iges Formalin (1 650 Mol) und 10 kg Triethylamin (100 Mol) zu. Die Mischung wird erwärmt und 30 Minuten am Sieden gehalten. Dann werden 100 kg Isobutanol und 60 kg Diphenylcresylphosphat zugegeben und nach weiteren 30 Minuten Rückfluß mit dem Abdestillieren des Wassers begonnen. Es wird so viel Isobutanol zurückgeführt, daß die Viskosität der Harzlösung 180 mPa.s entspricht (B-Zeit 12 Minuten). Nach Zusatz von 50 kg eines niedrigmolekularen Phenolharzes (Feststoffgehalt 65 %) beträgt die B-Zeit 8 Minuten. Der Gehalt an freiem Phenol beträgt 9 %.

Ein Elektroisolierschichtpreßstoff auf Basis dieses Phenolharzes, hergestellt unter Verwendung von Baumwollgewebe (80 g/m^2 Flächengewicht), hatte die folgenden Eigenschaften:

Brandverhalten	V 1 entsprechend
Sauerstoffindex	31 %
dielektrischer Verlustfaktor	0,035 (1 MHz, 23 °C)
Wasseraufnahme	0,7 % (nach 1 d)
Oberflächenwiderstand	10^{10} Ohm
Bromgehalt	0,85 %