



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 204 704

Int. Cl.³ 3(51) C 08 G 14/08
C 08 G 8/28

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G/ 2391 047 (22) 19.04.82 (44) 07.12.83

(71) VEB SPRELA-WERKE SPREMBERG, BT PLASTA ESPENHAIN;DD;
(72) SCHINDLER, HANS-THOMAS,DIPL.-ING.;HENNERSDORF, REINERT,DR.-ING.;DD;
(73) siehe (72)
(74) SCHLIETER, LUTZ VEB SPRELA-WERKE BT PLASTA FZ DUROPLASTE 1250 ERKNER BERLINER
STR. 3-8

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MIT HARNSTOFF MODIFIZIERTEN PHENOL-RESOLHARZEN

(57) Die Erfindung betrifft ein diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von mit Harnstoff modifizierten PF-Resolen. Ziel der Erfindung ist die Herstellung qualitativ hochwertiger PF-Resole unter Einsatz leicht verfügbarer und relativ billiger Ausgangsstoffe. Erfindungsgemäß wird Phenol, Harnstoff und Formaldehyd im Molverhältnis Phenol plus Harnstoff zu Formaldehyd von $1: < 0,8$ bei Normaldruck und Siedetemperatur im stark sauren Bereich kokondensiert, und anschließend wird das Kokondensat nach Zugabe alkalischer Katalysatoren und weiterem Formaldehyd bei einem pHWert > 7 und einem Gesamtmolverhältnis von Phenol plus Harnstoff zu Formaldehyd $1: > 1$ weiter umgesetzt. Die so hergestellten modifizierten PF-Resole eignen sich als Laminatharze oder als Bindemittel zur Verleimung von Holz oder als Bindemittel für Gießereiformsande oder als Bindemittel für organische und/oder anorganische Fasern.

Verfahren zur Herstellung von mit Harnstoff modifizierten Phenol-Resolharzen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
5 mit Harnstoff modifizierten Phenol-Resolharzen, die in
ihren wesentlichen Eigenschaften denen von reinen Phenol-
Resolharzen entsprechen und sich bevorzugt als Laminat-
harze für Papier und Gewebe eignen.

Der Einsatz der erfindungsgemäß hergestellten Harze kann
10 auch als Bindemittel bei der Verleimung von Holz, als
Bindemittel für Formsande in der Gießereiindustrie sowie
zur Herstellung von mit organischen und/oder anorganischen
Materialien gefüllten Formmassen erfolgen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

- 15 Alle bisher bekannten Verfahren der Modifizierung von
Phenol-Resolharzen mit Harnstoff sind dadurch gekennzeich-
net, daß es sich bei den erhaltenen Produkten um Mischkon-
densate aus Phenol-Formaldehyd- und Harnstoff-Formaldehyd-
Kondensationsprodukten handelt, d. h. die Produkte sind
20 keine echten Cokondensate, sondern sie enthalten beide
Harzkomponenten als Mischung. Es ist z. B. möglich, Phenol-
Harnstoff-Resolharze durch Ein- oder Mehrstufenkondensa-
tionsverfahren im alkalischen Medium herzustellen und
diese als flüssige Resolharze zu verwenden.
- 25 Der Nachteil der bekannten Phenol-Harnstoff-Resole liegt
darin, daß es bisher nicht gelungen ist, niedermolekulare,
d. h. insbesondere zur Imprägnierung von Papieren geeig-

nete Resolharze mit einem hohen Festharzanteil und guter Lagerstabilität sowie einem ökonomisch interessanten Harnstoffanteil, bei Anwendung eines für derartige Resolharze üblichen spezifischen Formaldehydeinsatzes herzustellen. Die Ursachen liegen einerseits in der begrenzten Löslichkeit der Harnstoff-Formaldehyd-Addukte in Wasser und andererseits in einem notwendigerweise hohen Kondensationsgrad lagerstabilerer Mischkondensate begründet, d. h. die zur Herstellung niedermolekularer Kondensate erforderlichen milden Kondensationsbedingungen führen zu einer Mischung aus niedermolekularen Phenol- und Harnstoffkondensaten, wobei die Lagerstabilität des Produktes von der begrenzten Löslichkeit der Harnstoff-Formaldehyd-Addukte bestimmt wird. Andererseits führen weniger mild gestaltete Kondensationsbedingungen zu Produkten, bei denen die Ausfällungserscheinungen weniger stark ausgeprägt sind, jedoch ist dabei zu verzeichnen, daß hierzu Kondensationsgrade erforderlich sind, die ein Eindringen der Kondensate in die zur Herstellung von Schichtpreßstoffen erforderlichen Papiere nicht mehr ermöglichen. Weiterhin ist dadurch die Härtungsgeschwindigkeit gemindert.

Aus diesen Gründen weisen insbesondere Phenol-Harnstoff-Resole eine geringere Lagerstabilität auf, die man dadurch zu verbessern sucht, daß man mit extrem niedrigen Gesamt-molverhältnissen von Phenol plus Harnstoff zu Formaldehyd arbeitet. Derartige Harze können wegen ihrer geringen Harzausbeute und den hohen Phenol- und Harnstoffeinsätzen nicht ökonomisch hergestellt werden und weisen darüber hinaus niedrige Aushärtungsgeschwindigkeiten auf. Weiterhin sind derartige Produkte nicht in der Lage, während der Härtungsreaktion den notwendigen Aushärtungsgrad zu erreichen, der zur Erzielung von Produkten mit den erforderlichen Qualitätsparametern notwendig ist. Wird der Formaldehydanteil über ein bestimmtes Maß erhöht, so verfestigen sich die entstandenen Produkte innerhalb weniger Stunden zu einer pastenförmigen Substanz, bzw. es treten nach kurzer Zeit Trübungen und feste Abscheidungen im Harz auf.

Nach der BRD-PS 1061070 sollen durch Kondensation von phenolischen Komponenten und Harnstoff bzw. Thioharnstoff mit Formaldehyd im stark alkalischen Medium Kunstharzlösungen erhalten werden, die sich für die Tränkung
5 von Papieren bzw. Papierbahnen eignen.

Harze, die nach den in der genannten Patentschrift enthaltenen Beispielen hergestellt wurden, waren so hochkondensiert, daß eine Imprägnierung von Papier nicht mehr möglich war. Weiterhin erfordert die Anwendung dieses Verfahrens, darauf wird in der Patentschrift besonders verwiesen, die Anwendung einer hohen Alkalikonzentration. So muß pro Mol Phenol plus Harnstoff 0,05 bis 0,2 Mol Natriumhydroxid eingesetzt werden. Resultierend aus dem hohen Alkaligehalt können, wie dem Fachmann bekannt ist, die Qualitätsanforderungen an die, auf der
15 Basis derartiger Produkte gefertigten, Schichtpreßstoffe nicht erreicht werden.

In der UdSSR-PS 403700 wird auf der Basis eines dreistufigen Verfahrens ein Mischprodukt von Phenol und Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten hergestellt. Das Verfahren ist sehr aufwendig, erfordert es doch zur Erzielung von Harzen mit niedriger Viskosität den Zusatz eines o-Borsäureesters als drittes Modifizierungsmittel.

25 Verfahren bei denen Phenol, Harnstoff und Formaldehyd erst in einer alkalischen Stufe bis zu einem bestimmten Kondensationsgrad umgesetzt und danach in das schwach saure Medium überführt werden, führen zu hochviskosen Harzen, die sich als Laminierharze nicht eignen (BRD-PS 1508607).

30 Eine derartige Verfahrensweise verlangt eine exakte pH-Wert-Einstellung und ist deshalb technisch schwer zu beherrschen.

Im DDR-WP 131935 wird ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von mit Harnstoff modifizierten Phenol-Novolakharzen beschrieben. Diese Harze unterscheiden sich jedoch
35 grundsätzlich von Resolharzen, da sie zur thermischen Härtung den Zusatz von Härtungsmitteln, z. B. Hexamethyltetramin benötigen. Weiterhin eignen sich diese Harze nicht

nach der üblichen Technologie zum Imprägnieren von Papierbahnen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von
5 mit Harnstoff modifizierten Phenol-Resolharzen, welche selbst bei Anwendung ökonomisch interessanter Harnstoff-
anteile Harze mit hoher Lagerbeständigkeit und gutem Imprägnierverhalten ergeben. Diese Harze sollen mit einer hohen Festharzausbeute herstellbar sein und sich ohne Ver-
10 minderung der Lagerstabilität mittels Destillation unter vermindertem Druck auf hohe Festharzanteile aufkonzentrieren lassen.

Weiterhin ist es ein wesentliches Ziel der Erfindung, daß die zur Erzeugung von Phenolharzen üblicherweise verwen-
15 deten Anlagen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte genutzt werden können und der Herstellungsprozeß selbst nach einer leicht beherrschbaren Technologie erfolgt.

Desweiteren soll mit diesem Verfahren der ständigen Ver-
20 knappung von Aromaten Rechnung getragen werden, in dem ein hoher Anteil dieser Komponenten durch einen leicht verfügbaren, einheimischen und billigeren Ausgangsstoff teilweise substituiert werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Phenol-Harnstoff-Cokondensation so zu gestalten, daß u. a. niedermolekulare, zur Imprägnierung von Trägermaterialien, wie Papier und Gewebe, geeignete Harze erhalten werden. Diese Harze sollen eine, den Phenol-Resolharzen analoge
30 Härtungscharakteristik aufweisen, mit herkömmlichen Lösungsmitteln wie Alkohole, verdünnbar sein und auch nach längerer Lagerung keine Ausfällungs- und Trübungerscheinungen zeigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß
35 Phenol, Harnstoff und Formaldehyd im Molverhältnis Phenol

plus Harnstoff zu Formaldehyd von 1:<0,8 bei Normaldruck und Siedetemperatur im stark sauren Bereich cokondensiert werden und anschließend dieses Cokondensat nach Zugabe alkalischer Katalysatoren und weiterem Formaldehyd bei 5 einem pH-Wert von >7 und einem Gesamtmolverhältnis von Phenol plus Harnstoff zu Formaldehyd von 1:>1 weiter umgesetzt wird. Der Harnstoffanteil im Phenol-Harnstoff-Gemisch kann bis 50 Mol-% betragen, wobei vorzugsweise Mengen bis 30 Mol-% Phenol durch Harnstoff substituiert 10 werden.

Durch diese Verfahrensweise wird zuerst eine Cokondensation der Phenol- und Harnstoff-Formaldehyd-Addukte miteinander erreicht, was dazu führt, daß keine sonst übliche Trübung der Produkte durch die Bildung bzw. Aus- 15 fällung von Harnstoffmethylenverbindungen zu verzeichnen sind. Der niedermolekulare Charakter der entstandenen Harze wird einerseits durch den großen Phenolüberschuß als auch durch den geringen Formaldehydanteil während der Phase der Cokondensation erreicht, wodurch die 20 Reaktion durch Monomererschöpfung bald zum Stillstand kommt. Die innerhalb dieser Verfahrensstufe einzusetzende Formaldehydmenge ist dabei so zu bemessen, daß der eingesetzte Harnstoff in der beschriebenen Weise abgebunden werden kann. Das Cokondensationsprodukt wird anschließend nach einer Zugabe alkalischer Katalysatoren sowie 25 einer solchen Menge Formaldehyd, daß das Gesamtmolverhältnis Phenol plus Harnstoff zu Formaldehyd gleich 1:>1 beträgt, bei Temperaturen von 60 bis 100 °C, vorzugsweise bei 60 bis 80 °C weiter umgesetzt. Der pH-Wert muß dabei 30 >7 sein, vorzugsweise beträgt er 8 bis 9.

Durch diese Verfahrensweise wird erreicht, daß sich die Umsetzung des ungebundenen Formaldehyds im wesentlichen in Form einer Additionsreaktion an die niedermolekularen Produkte vollzieht. Damit erfolgt die Herausbildung eines 35 niedermolekularen, resolischen, d. h. hitzehärtbaren Cokondensates.

Als Phenole können erfindungsgemäß Phenol, Homologe des

Phenols oder Mischungen von Phenol mit seinen Homologen verwendet werden. Das Formaldehyd kann in Form von Paraformaldehyd oder als handelsübliche wässrige Lösung zum Einsatz kommen. Harnstoff oder Thioharnstoff kann sowohl 5 in fester als auch in gelöster Form zum Einsatz kommen. Als saure Katalysatoren können anorganische und/oder organische Säuren oder Mischungen verschiedener anorganischer und/oder organischer Säuren verwendet werden. Als basische Katalysatoren für die zweite Stufe des Verfahrens 10 rens können anorganische und/oder organische Verbindungen mit basischem Charakter oder Mischungen verschiedener anorganischer und/oder organischer, basisch wirkender Verbindungen verwendet werden.

Ausführungsbeispiel

15 Die Erfindung soll an nachstehend genanntem Beispiel näher erläutert werden:

195 g wässriges 37 %iges Formaldehyd (2,4 Mol), 96 g Harnstoff (1,6 Mol) und 451 g Phenol (4,8 Mol) werden in einem Rundkolben, versehen mit Rückflußkühler, Thermometer und 20 Rührer eingewogen und mit 8,4 g wässriger 37 %iger Salzsäure gelöst, gelöst in 91 g Wasser, versetzt und 5 Minuten unter Rückfluß bei 100 °C kondensiert. Der Formalinumsatz ist dabei > 90 %. Das Reaktionsgemisch wird danach abgekühlt, mit Natronlauge neutralisiert und anschließend 25 send werden 11 g 45 %ige Natronlauge und weitere 585 g (7,2 Mol) 37 %ige wässrige Formalinlösung zugesetzt. Danach läßt man das Reaktionsgemisch noch 20 Minuten bei 80 °C reagieren und destilliert dann unter Anwendung eines verminderten Druckes einen großen Teil des Reaktions- 30 wassers und nicht umgesetzte Monomere ab.

Man erhält ein Harz mit folgenden Parametern:

- Viskosität nach HÖPPLER (gemessen bei 20 °C)	= 548 mPas
am Tag der Herstellung	
35 - B-Zeit (gemessen bei 150 °C)	= 160 s
- Festharzgehalt	= 66,6 %

239104 7. 7 .

- Festharzausbeute bezogen auf die
eingesetzte Menge Phenol plus Harnstoff = 118 %
- Imprägnierbarkeit von Papier (150 g/m²) = sehr gut
- Ausfällungen = keine
- 5 - Viskosität der mittels Alkohol auf einen
Festharzgehalt von 54 % eingestellten
Harzlösung am Tag der Herstellung = 86 mPas
- Ausfällungen, Trübung des Harzes usw.
der unter Punkt 1 und 7 genannten Harze
- 10 nach 14 Tagen Lagerung bei 25 °C = keine
- Viskosität der unter Punkt 1 genannten
Harzlösung nach 14 Tagen Lagerung bei
25 °C = 695 mPas
- Viskosität der unter Punkt 7 genannten
15 Harzlösung nach 14 Tagen Lagerung bei
25 °C = 102 mPas
- Verdünnbarkeit der unter Punkt 1 ge-
nannten Harzlösung mit Alkohol = 1: > 10

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von mit Harnstoff modifizierten Phenol-Resolharzen, dadurch gekennzeichnet, daß
 - 5 a) eine Cokondensation von Phenol, Harnstoff und Formaldehyd im Molverhältnis Phenol plus Harnstoff zu Formaldehyd von $1: < 0,8$ bei Normaldruck und bei Anwesenheit von anorganischen und/oder organischen Säuren im stark sauren Bereich erfolgt, wobei der Harnstoffanteil im Phenol-Harnstoff-Gemisch ≤ 50 Mol-% beträgt, und
 - 10 b) eine weitere Umsetzung des Cokondensates nach erfolgter Zugabe alkalischer Katalysatoren und Formaldehyd bei einem pH-Wert von > 7 durchgeführt wird, wobei die angegebene Menge an Formaldehyd so bemessen wird, daß das Gesamtmolverhältnis von Phenol plus Harnstoff zu Formaldehyd $1: > 1$ ist.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 - 20 als Phenole Reinphenol, Homologe des Phenols und Mischungen derselben verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Formaldehyd Paraformaldehyd oder eine wäßrige Lösung des Formaldehyds eingesetzt wird.
- 25 4. Verfahren nach den Punkten 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Harnstoff und/oder Thioharnstoff sowohl in fester als auch in gelöster Form, z. B. in Wasser oder in Formalin, zum Einsatz kommt.