

KAISERLICHES



PATENTAMT.

PATENTSCHRIFT

— № 233803 —

KLASSE 39b. GRUPPE 8.

AUSGEBEN DEN 20. APRIL 1911.

DR. LEO H. BAEKELAND IN YONKERS, V. ST. A.

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 31. Januar 1908 ab.

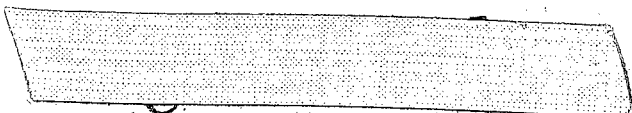
Der Einwirkung von Phenolen auf Aldehyde und besonders auf Formaldehyd liegt ein weit komplizierterer Vorgang zugrunde, als dies auf den ersten Blick erscheint. Ohne in theoretische Erwägungen einzutreten, kann man wohl allgemein behaupten, daß, je nach den Mengenverhältnissen, der Temperatur, den Kondensationsmitteln und vorbereitenden Verfahren, Produkte erhalten werden können, die sich hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden, und deren industrielle Anwendungsmöglichkeiten in weiten Grenzen liegen. Einige können flüssig sein, andere fest; unter den letzteren sind einige wohl ausgebildete kristallinische Körper, andere sind amorphe Massen von harzigem Aussehen. Diese harzigen Produkte können wieder in solche geteilt werden, die schmelzbar und löslich in Alkohol oder ähnlichen Lösungsmitteln sind, und andere, die unschmelzbar, unlöslich sind und einen höheren Grad von Härte besitzen. Die Herstellung dieser letzteren Produkte unter geeigneten technischen Bedingungen bildet den Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Das Verfahren besteht darin, daß eine Mischung von Phenolen und Formaldehyd oder deren Reaktionsprodukte der vereinten Wirkung von Wärme und Druck so lange ausgesetzt wird, bis das sich ergebende Kondensationsprodukt hart, unschmelzbar und unlöslich ist. Die gleichzeitige Anwendung von Druck ermöglicht die Anwendung höherer Temperaturen und somit eine Beschleunigung und Vollendung der Reaktion mit dem Endresultat, daß das genannte harte, unschmelzbare und unlösliche Kondensations-

produkt entsteht. Man hat bereits versucht, das gleiche Resultat durch langsames Erhitzen zu erreichen, und zwar bei einer Temperatur von höchstens 100°. Diese bekannten Verfahren sind sehr langwierig, weil man Tage, Wochen und sogar Monate braucht, um einen gewissen Grad von Härte, Unschmelzbarkeit und Unlöslichkeit zu erreichen. Sie beruhen überdies darauf, das Lösungsmittel (Alkohole, Glycerin, Kampfer, Phenole) allmählich auszutreiben, weil bei einer bloßen Anwendung von Hitze die höheren Temperaturen nicht angewendet werden können, da sonst eine Zersetzung und als deren Folge das Aufblähen und Poröswerden des Endproduktes unvermeidlich ist. Die gleichzeitige Anwendung von Druck und Hitze gestattet jedoch die Anwendung höherer Temperaturen ohne jenen Übelstand und somit eine Beschleunigung des Kondensationsvorganges und Vervollkommnung der Eigenschaften des Endproduktes.

Um Gebrauchsgegenstände aus dem sich ergebenden Kondensationsprodukt herzustellen, bei welchem ein Füllmaterial erwünscht ist, wird dieses der Mischung von Phenolen und Formaldehyd oder deren Reaktionsprodukten vor oder während der Reaktion zugesetzt.

Zur Ausführung der Erfindung kann man in verschiedener Weise vorgehen, je nach den besonderen Anforderungen und Verhältnissen, wobei die Reaktion durch Zusatz von Kondensationsmitteln in jedem Stadium des Verfahrens beschleunigt werden kann. Eines der einfachsten Ausführungsbeispiele ist in dem Falle gegeben, in welchem feste Blöcke hergestellt werden, die

13



in kleinere Abschnitte zerlegt werden sollen, wenn also die ursprünglichen Blöcke nicht genaue Gestalt oder Abmessungen zu haben brauchen. In diesem Falle wird wie folgt verfahren:

Eine Mischung von ungefähr gleichen Volumenteilen von Handelsphenolen (Karbolsäure oder Kresole) und 40prozentiges Formaldehyd werden zusammen in einem geschlossenen Gefäße unter Druck erhitzt, wobei die Temperatur etwa auf 130° bis 150° C. oder darüber gesteigert wird und darin etwa ein oder zwei Stunden oder auch länger gelassen, je nach der Größe des Gefäßes und der Menge des Materiales. Nach dieser Zeit enthält das Gefäß einen festen, homogenen Block des harten, unlöslichen und unschmelzbaren Kondensationsproduktes, über welchem sich eine bedeutende Schicht Wasser abgeschieden hat, die entfernt wird.

Obgleich dieses einfache Verfahren für die erwähnten Zwecke geeignet ist, so hat es doch den Nachteil, daß bedeutende Mengen von Wasser während des Härtens frei werden; aus diesem Grunde ist das Verfahren dann nicht geeignet, wenn die Anwesenheit von Wasser schädlich ist, wie z. B. bei der Herstellung von elektrischen Isolatoren oder von feingeformten Gegenständen, oder bei der Vereinigung des Kondensationsproduktes mit anderen Stoffen oder Füllmaterialien. In diesen Fällen wird das Verfahren in wenigstens zwei Stadien ausgeführt. In dem ersten Stadium wird ein Anfangskondensationsprodukt hergestellt und hierbei gleichzeitig der Hauptteil des Wassers ausgetrieben, das während der Reaktion frei wird. In dem letzten Stadium wird das Material dem schließlichen Härteverfahren unter Hitze und Druck ausgesetzt.

Um das Anfangskondensationsprodukt herzustellen, kann man von irgendeinem der schon bekannten Mittel ausgehen, d. h. einfaches Erhitzen einer Mischung aus Phenolen und Formaldehyd in einem Gefäß mit Rückflußkühler, bis die Mischung in zwei Schichten zerlegt ist, eine wäßrige und leichtere, eine ölige, zähflüssige und schwerere; die letztere Schicht ist das Anfangskondensationsprodukt.

Das Anfangskondensationsprodukt ist in Alkohol, Phenol, Aceton und ähnlichen Lösungsmitteln löslich, aber nur teilweise und sehr unvollkommen löslich in Benzol, in welchem es sich nur löst, wenn eine entsprechende Menge Phenol zugesetzt wird.

Das Anfangskondensationsprodukt kann einfach von der darüber schwimmenden wäßrigen Schicht abgezogen und für andere Zwecke verwendet werden, oder das Ganze kann erhitzt werden, um das Wasser auszutreiben; oder die ölige, zähe Flüssigkeit kann allein in einem offenen Gefäß erhitzt werden, um sie

noch weiter von dem darin enthaltenen Wasser zu befreien, dessen Gegenwart für bestimmte Zwecke schädlich ist. Diese Verdampfung erfordert große Aufmerksamkeit, weil Temperaturen bis nahe an 100° C. notwendig sind, und bei dieser Temperatur die Verdickung schnell fortschreitet und bis zu dem Punkt gelangt, wo die ganze Masse für die Endzwecke unbrauchbar werden kann, weil sie unschmelzbar wird. Aus diesem Grunde wird vorgezogen, die Verdampfung bei bedeutend niedrigeren Temperaturen auszuführen, indem man im Vakuum arbeitet. Auf diese Weise kann man alle nicht wünschenswerten flüchtigen Produkte austreiben, während die Masse noch flüssig oder zähflüssig ist. Um das Anfangskondensationsprodukt in das harte, unschmelzbare und unlösliche Endkondensationsprodukt überzuführen, wird es der vereinten Wirkung von Hitze und Druck ausgesetzt. Zu diesem Zweck wird das Anfangskondensationsprodukt in ein geeignetes geschlossenes Gefäß oder in eine Form eingeführt, in welcher erhöhter Druck angewendet werden kann. Dieser Druck bewirkt nicht nur allein eine geeignete äußere Gestalt, sondern dient auch dazu, um dem Bestreben der Masse entgegenzuwirken, gasförmige Produkte auszuscheiden und beim Erhitzen schwammig und porös zu werden. Der erforderliche erhöhte Druck kann in verschiedener Weise erhalten werden, z. B. wird Luft oder besser ein inertes Gas in das Gefäß gepumpt, oder das Gefäß wird mit Wasser oder einer anderen inerten Flüssigkeit gefüllt, wie z. B. mit Öl, und der Druck erhöht, indem man Luft oder ein anderes Gas einpumpt, oder indem man einfach das Niveau der Flüssigkeit hebt und so den hydrostatischen Druck in dem Kessel steigert. In vielen Fällen wird die natürliche Steigerung des Druckes während der Erhitzung in einem geschlossenen Gefäß genügen. In anderen Fällen kann eine hydraulische oder Schraubenpresse angewendet werden. Alles hängt von den besonderen Bedingungen und Zwecken ab, ob das eine oder das andere Verfahren zur Druck-erzeugung vorzuziehen ist.

Die Farbe des Endproduktes kann von weiß bis gelb oder braun variieren. Das Produkt kann durchsichtig oder durchscheinend sein, was von den Rohmaterialien und der Sorgfalt abhängt, die bei den verschiedenen Herstellungsstufen beobachtet worden ist. Wie aber das Endkondensationsprodukt auch aussehen möge, immer ist es durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet: es ist vollständig homogen, frei von sichtbaren Hohlräumen oder Poren, unlöslich in Alkohol, Aceton, Phenol oder Glyzerin; es ist weniger elastisch als Hartgummi, aber härter wie dieses und bedeutend widerstandsfähiger gegen Hitze; es

bleibt fest bei Temperaturen bis zu 300° C.; bei höheren Temperaturen verkohlt es schließlich und verbrennt, ohne zu schmelzen. Es ist ein guter elektrischer Isolator und widersteht alkalischen und sauren Lösungen.

Den Reaktionsstoffen können Farben oder Pigmente oder andere Stoffe beigemischt werden, die dem Endprodukt eine andere Farbe geben, oder es können auch feste oder flüssige Fremdkörper beigemischt werden, als Füll- oder Bindemittel, oder um die physikalischen Eigenschaften oder das Aussehen des Endproduktes zu verändern. Es hat sich ergeben, daß verschiedene Fremdkörper dem Produkt einverleibt werden können. Es soll auch festgestellt werden, daß das Verfahren nicht auf geformte Körper beschränkt ist, sondern daß diese Substanz auch auf irgendeine gewünschte Fläche oder auf einen Träger aufgebracht werden kann, der dann nach den beschriebenen Grundsätzen behandelt wird. Als Beispiel soll hierzu auf eine besondere Anwendungsart des Verfahrens hingewiesen werden, nämlich die Isolierung von elektrischen Leitern o. dgl., was dadurch geschieht, daß das Endkondensationsprodukt auf der Fläche des Leiters oder zwischen den Wicklungen der Spulen gebildet wird. Dieses kann durch irgendeines der beschriebenen Verfahren ausgeführt werden, wobei, wenn Wicklungen, Motore oder Dynamos so behandelt werden sollen, vorsichtig vorgegangen werden muß, um einen guten Überzug oder vollständige Durchdringung des öligen

oder zähflüssigen Anfangskondensationsproduktes zu sichern. Irgendeines der bekannten Verfahren zum Überziehen oder Imprägnieren kann für diesen Zweck benutzt werden. In allen solchen Fällen kann das Kondensationsprodukt entweder unmittelbar auf dem nackten Leiter erzeugt werden, oder zwischen, oder auf, oder in Verbindung mit irgendeinem Hilfsisoliermaterial, wie z. B. Baumwolle, Asbest, Papier oder anderen faserigen Substanzen oder in Verbindung mit anderen Schichten von bekannten Isoliermaterialien, wobei immer der Hauptzweck bleibt, das harte Endkondensationsprodukt unter den beschriebenen Bedingungen zu erzeugen.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung von Phenolen und Formaldehyd oder deren Reaktionszwischenprodukte der vereinten Wirkung von Wärme und Druck so lange ausgesetzt wird, bis das sich ergebende Kondensationsprodukt hart, unsmelzbar und unlöslich ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung von Phenolen und Formaldehyd oder deren Reaktionszwischenprodukten geeignete Füllmaterialien vor oder während der Reaktion zugesetzt werden.