

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 116606

Int. Cl. C 08 g 5/10 Kl. 39b⁵-5/10

Patentsøknad nr. 159.514 Inngitt 28.VIII 1965

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 21.IV 1969

Prioritet begjært fra: 18.IX-64, Tyskland,
nr. G 41.545

Th. Goldschmidt A.-G.,
Essen, Tyskland.

Oppfinnere: Ulrich Holtschmidt, Peenestrasse 5, Essen og
Alfred Michel, Stadtrandsiedlung, Schoppenstedt
b. Braunschweig, Tyskland.

Fullmektig: Mag.scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte til fremstilling av vandige oppløsninger av
blandinger av melamin- og fenol-resolplaster.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av
vandige plastoppløsninger egnet som bindemiddel for trefiber- eller
tresponplater eller som impregneringsmiddel for papir, tekstil o.l.
og som etter tørking fortrinnsvis anvendes til fremstilling av lami-
nater eller overflatebelegg på forskjellige underlag, ved hjelp av
aminoplaster oppblandet med fenol-resolplaster.

Det er kjent å blande aminoplaster med resolplaster av for-
skjellige fenoliske utgangsmaterialer og å fremstille blandpolymere
ved reaksjon mellom aminoplast-utgangsmaterialer og fenoler samtidig
eller etter hverandre med formaldehyd, hvorved både alkaliske og sure
kondensasjonsmetoder brukes til fremstilling av plaster som helst skal
forene de gode egenskaper for de to enkeltpolymere.

Kfr. kl. 39b⁵-9¹⁸

116606

Disse blandpolymere tjener i form av vandige oppløsninger, eller i vandig form, fortrinnsvis til fremstilling av pressmasser. Således finnes f.eks. i tysk patentskrift nr. 875 568 beskrevet en fremgangsmåte til fremstilling av plastaktige vannoppløselige herdbare kondensasjonsprodukter av melamin, fenoler og aldehyder i pulverform, ifølge hvilket alkaliske blandinger av vandige kondensasjonsproduktoppløsninger av melamin med aldehyder og av fenoler med aldehyder, hvorved melaminandelen er større enn fenolandelen, tørkes på i og for seg kjent måte ved forstøvning.

En annen metode til fremstilling av blandede kondensasjonsplaster er angitt i tysk utlegningsskrift nr. 1 149 902. I dette utlegningsskrift beskrives blandkondensasjon av på bestemt måte fremstilte forkondensater av fenol og formaldehyd og melamin og formaldehyd, ved en pH-verdi på 7.2.

Ved å sørge for bestemte verdier for viskositet, faststoffinnhold og holdbarhet, lar det seg gjøre å impregnere bærestoffbaner, f.eks. av papir eller tekstiler, med vandige oppløsninger av slike blandplaster, hvorved man etter tørking oppnår et filmaktig materiale som blant annet egner seg til fremstilling av laminater eller til overflatebelegging på forskjellige underlag.

Således fremstilte plastfilmer ut fra vandige blandplaster som er kondensert i henhold til tidligere kjente metoder, har enkelte ulemper som stammer fra den anvendte plastblanding. Ved melamin- eller urinstoffmodifiserte fenolplaster er f.eks. fenolplastens egenskaper dominerende: nemlig mørk farge, liten lysbestandighet og manglende hårdhet. I det omvendte blandtilfellet vil på samme måte melaminplastens egenskaper dominere, nemlig sprøhet og tendens til sprekkdannelse.

Andre ulemper ved filmer av blandplast betinges formodentlig av de forskjellige kondensasjons- og herdebetingelser for de to grunntyper aminoplast og fenol-resolplast. I egenskap av den mest verdifulle aminoplast herder melaminplasten optimalt i svakt surt til nøytralt pH-område, mens resoler praktisk talt ikke reagerer i dette området, men både til dannelsen av forkondensater og til herding krever en alkalisk pH-verdi, hvortil erfaringsmessig trenges vesentlig større mengder av det alkaliske kondensasjonsmiddel enn ved fremstilling av aminoplastforkondensater.

Disse forskjellige herdebetingelser forklarer de vanskeligheter som oppstår ved herding av blandplaster bestående av aminoplaster og fenoler under vanlige betingelser, dvs. vanskelighetene ved å oppnå overflater av blandplastfilmer som ikke har tendens til sprek-

dannelse og som er bestandig overfor kokende vann, damp, oppløsningsmiddel, fortynnede syrer og lut og overfor påvirkning av vær og vind.

Hvis kondensasjonen er fenol-resolplastene i den vandige fase føres meget langt, for å foregripe en del av dens senere herding, vil fenolplasten som regel på grunn av uoppløselighet falle ut, hvilket bare kan rettes på ved å forhøye alkali-innholdet eller ved tilsetning av oppløsningsmidler som f.eks. etanol. Begge muligheter gir egenskaper for fenolplaster som med hensyn til videre bearbeiding og den endelige anvendelse sjelden kan godtas.

I hvert fall fører blandplastens innhold av alkalisk kondensasjonsmiddel for fenolplasten til nedsatt bestandighet for den herdete plast overfor vann (svelling og bløredannelse) og til et vesentlig høyere vannopptak enn for rent melaminplast.

Det har hittil ikke vært kjent å fremstille blandinger av aminoplast og fenol-resolplast på en slik måte at man kan impregnere bærebærer f.eks. av papir eller tekstiler med blandingen, tørke de belagte bærer og deretter videre bearbeide de oppnådde filmmaterialer, foretrukket for overflatebelegging på forskjellige underlag, under betingelser som er kjent for bearbeidelse av melamin- eller fenolplastfilmer, og under de vanlige eller sogar mildere pressebetingelser frembringe dekorative eller tekniske overflater som uten å ha ovennevnte ulempe forener de gode egenskaper for henholdsvis aminoplaster og fenolplaster, nemlig:

- stor hårdhet og rivstyrke,
- farveløshet eller bare liten egenfarging,
- Høy lysbestandighet,
- Høy elastisitet, ingen tendens til sprekkdannelse på grunn av overherding eller aldring,
- bestandighet overfor kaldt og kokende vann,
- overfor damp og oppløsningsmidler,
- fortynnede syrer og alkalisk reagerende oppløsninger,
- liten vannopptaksevne,
- vidtgående bestandighet overfor vær og vind.

Oppfinnelsens hensikt er således å fremstille blandplaster av fenol- og melaminformaldehyd-kondensasjonsprodukter som har de ovennevnte fordeler. I henhold til oppfinnelsen oppnåes dette overraskende ved kombinasjonen av i og for seg kjente trekk at

- a) fenolformaldehydplasten fremstilles med bariumhydroksyd som katalysator under anvendelse av 0.35 til 0.75 mol formaldehyd per mol reaktive fenolkjerner og 0.01 til 0.2 mol bariumhydrok-

- syd per mol fenolisk utgangsmateriale,
- b) aminoplasten fremstilles som ren melaminplast eller en plast hvor 20% av melaminet er erstattet med andre aminoplast-utgangsmaterialer, under anvendelse av 0.5 til 1.0 mol formaldehyd per mol reaktiv aminogruppe,
 - c) de under a) og b) fremstilte for-kondensater blandes homogent med hverandre på en slik måte at molforholdet mellom fenolisk utgangsmateriale og melamin eller blanding av melamin og en annen aminoplast, ligger mellom 1:3 og 3:1, og
 - d) bariumhydroksydet før eller etter sammenblandingen av de to kondensater overføres til en i systemet uoppløselig form ved tilsetning av en syre som danner tungtløselige salter med Ba^{++} -ioner over pH 4, hvorved pH-verdien samtidig innstilles på 5-7.

Man fant herunder at de dannede tungt oppløselige eller uoppløselige bariumforbindelser ikke faller ut fra blandplastene over en konsentrasjon på ca. 45% fast stoff, formodentlig fordi plastoppløsningen virker som et beskyttende kolloid.

Ved tilsetning av syre til nøytralisering av bariumhydroksydet oppnås nøytralpunktet når omkring 90% av den teoretiske syremengde er tilsatt. Etter tilsetning av hele den teoretiske mengde syre oppnås en pH-verdi på omkring 6.5, hvilket formodentlig skyldes frigjort maursyre fra bariumformiat, som er dannet ved Cannizzaro's reaksjon av formaldehyd ved kondensering av fenolplasten, eller gjennom dannelsen av fenol-formaldehyd-kondensatet med forhøyet surhetsgrad.

Man oppnår særlig gunstige endeprodukter når man som fenolisk utgangsmateriale anvender fenol, henholdsvis meta- og para-kresol blandet med 4,4'-difenylpropan. Andre fenolutgangsmaterialer som f.eks. 4-tertiært-butylfenol eller blandinger av dette med de ovennevnte forbindelser er også egnet. Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan imidlertid prinsipielt gjennomføres med alle fenoliske utgangsmaterialer, som egner seg til fremstilling av vanlige resolplaster.

En del av melaminet kan erstattes av andre aminoplast-utgangsmaterialer. For dette formål har tiourinstoff vist seg særlig egnet.

Av de blandplaster eller blandpolymere som er fremstilt i henhold til oppfinnelsen, kan man fremstille plastfilmer ved impregnering av tynne kraftpapirer og for sammenligning av trematerialer og trefiber-materialer, hvor plastoppløsningen ved tilsvarende konsentrasjon og kondensasjon gis en viskositet på 50 til 150 Dinbeger-sekunder. De således fremstilte limfilmer eller limfolier har den fordel at man kan

oppnå den beste limingskvalitet med disse, nemlig samme kvalitet som f.eks. fenolplastlim, altså kokefasthet, men under limingstemperaturer og limingstider som anvendes for liming av aminoplastlim, og uten at limfugen blir mørk.

De beskrevne fordeler i henhold til oppfinnelsens plast gjør disse egnet ikke bare som impregneringsmiddel, men også direkte som bindemiddel i sponplater eller fiberplater av forskjellige typer. Særlig fremstilling av sponplater med de nye plaster gir høyverdige produkter ved fremstilling under gunstige betingelser. Den tilnærmet nøytrale pH-verdi minsker korrosjonen i fremstillingsanleggene og virker også gunstig på tresponmateriale. Herdetidene er som for vanlige aminoplaster og er dermed vesentlig kortere enn tidene for herding av fenolplaster som vanligvis måtte anvendes til fremstilling av værbestandige sponplater. Overfor sistnevnte fremhever produktets lyse farge seg også i gunstig retning. Dessuten tillater anvendelsen av plast i henhold til oppfinnelsen vesentlig større fuktighetstoleranse enn ved vanlig sponplatefremstilling.

Oppfinnelsens fremgangsmåte skal beskrives nøyere under henvisning til de følgende eksempler. De mengdeforhold som er anført er vektdeler.

Eksempel 1.

101 deler melamin, 15.2 deler tiourinstoff og 200 deler 30%-ig formaldehydoppløsning oppvarmes så lenge ved 95°C og pH lik 8.5 innstilt med fortynnet natronlut, til en prøve av oppløsningen ved 29° akkurat blir uklar når den blandes med den tre-dobbelte mengde vann. Etter avkjøling oppblandes 223 deler av denne melaminplast med 100 deler fenolplast, som er fremstilt ut fra 94 deler fenol og 130 deler 37%-ig formaldehydoppløsning under tilsetning av 11.1 deler bariumhydroksyd ved 90°C, hensiktsmessig i en inert gassatmosfære, og med en Dinbecher-viskositet på 17 sekunder ved 20°C. Denne blanding blir under kraftig røring tilsatt 6.2 deler 25%-ig svovelsyre, hvorefter man får en pH på 6.7. Denne plastoppløsning egner seg, eventuelt etter tilsetning av nettdannelses- eller spaltemidler, meget godt for impregnering av bærebærer av kraftpapir til fremstilling av plastfilmer for overflatebelegging av forskallingsplater for varmbetongstøpning.

Eksempel II

Av 126 deler melamin og 300 deler 30%-ig formaldehydoppløsning fremstilles ved en pH-verdi på 8.8 og forhøyet temperatur et forkondensat som ved 20°C kan fortynnes med vann i forholdet 1:2.

Fenolplasten fremstilles ved oppvarming av en blanding av 47

deler fenol, 54 deler kresol med omkring 50% meta-kresolinnhold, 108 deler 37%-ig formaldehydoppløsning og 15.8 deler bariumhydroksyd ved 85°C, til man fikk en Dinbecher-viskositet på 18 sekunder ved 20°C.

Til 100 deler av denne fenolplast settes 172.5 deler melaminplast, og en vandig oppløsning av 2.6 deler krystallisert oksalsyre. Denne plastblanding med en pH-verdi på omkring 6.5 egner seg til impregnering av bærebærer for dekorativt beleggingsmateriale.

Eksempel III

Til kondensasjon av aminoplast anvendes 240 deler melamin, 7.6 deler tiourinstoff og 365 deler 37%-ig formaldehydoppløsning, som oppvarmes ved 95°C ved pH lik 8.8 inntil en del av denne oppløsning ved 20°C nettopp blakkes eller blir uklar med 1.5 deler vanntilsats.

Videre blir 47 deler fenol, 57 deler 4,4'-dioksydifenyylpropan, 50 deler 30%-ig formaldehydoppløsning, 30 deler paraformaldehyd og 25.3 deler bariumhydroksyd oppvarmet langsomt til 85°C og i så lang tid at plastblandingen ved 20°C får en Dinbecher-viskositet på 50 sekunder.

100 deler av denne fenolplast blandes med 95 deler av ovennevnte melaminplast under tilsetning av 6 deler etanol, hvorefter man under god omrøring tilsetter 13.7 deler 33%-ig svovelsyre og får en pH-verdi på 6.5.

Denne blandplast er meget lys av farge og egner seg, eventuelt etter fortynning med vann eller vannetanolblanding, særlig godt til fremstilling av klare belegg (overlays) og lyse dekorative beleggingsmaterialer.

Eksempel IV

228 deler melamin, 15.2 deler tiourinstoff, 260 deler 30%-ig formaldehydoppløsning og 24 deler paraformaldehyd kondenseres ved en pH-verdi på 9 på kjent måte inntil man oppnår en fortynningsgrad med vann på 1-1.5.

Av 70 deler fenol, 27.5 deler kresol med omkring 50% meta-kresolinnhold, 70 deler 30%-ig formaldehydoppløsning, 22.5 deler paraformaldehyd og 20 deler bariumhydroksyd, fremstilles likeledes på kjent måte ved forhøyet temperatur en plast med en Dinbecher-viskositet ved 20°C på omkring 120 sekunder.

Etter blanding av 126 deler av ovennevnte melaminplast med 100 deler fenolplast, tilsettes langsomt og under god omrøring 7.6 deler 40%-ig svovelsyre. pH-verdien blir omkring 6.2. Etter impregnering av tynt naturfarget eller bleket kraftpapir med denne blanding får man plastlimfolier med de beskrevne egenskaper.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til fremstilling av vandige plastoppløsninger egnet som bindemiddel for trefiber- eller tresponplater eller som impregneringsmiddel for papir, tekstil o.l. og som etter tørking fortrinnsvis anvendes til fremstilling av laminater eller overflatebelegging på forskjellige underlag, ved blanding av aminoplaster med fenol-resolplaster, k a r a k t e r i s e r t v e d kombinasjonen av i og for seg kjente trekk at

- a) fenolformaldehydplasten fremstilles med bariumhydroksyd som katalysator under anvendelse av 0.35-0.75 mol formaldehyd per mol reaktive fenolkjerner og 0.01-0.2 mol bariumhydroksyd per mol fenolisk utgangsmateriale,
- b) aminoplasten fremstilles som ren melaminplast eller en plast hvor 20% av melaminet er erstattet med andre aminoplastutgangsmaterialer, under anvendelse av 0.5 til 1.0 mol formaldehyd per mol reaktiv aminogruppe,
- c) de under a) og b) fremstilte forkondensater blandes homogent med hverandre på en slik måte at molforholdet mellom fenolisk utgangsmateriale og melamin eller blanding av melamin og en annen aminoplast, ligger mellom 1:3 og 3:1, og
- d) bariumhydroksydet før eller etter sammenblanding av de to forkondensater overføres til en i systemet uoppløselig form ved tilsetning av en syre som danner tungtløselige salter med Ba^{++} -ioner over pH 4, hvorved pH-verdien samtidig innstilles på 5-7.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det fenoliske utgangsmateriale er fenol og/eller meta- og para-kresol, eventuelt sammen med 4,4'-dioksydifenylpropan.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det under lb) nevnte eventuelt tilblandede aminoplastutgangsmateriale som anvendes er tiourinstoff.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 69.885

Britisk patent nr. 614.037

U.S. patent nr. 2.387.256, 3.070.572