



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 301 293 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 G 12/42
C 09 D 161/32

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 08 G / 331 557 4	(22)	08. 08. 89	(45)	19.11.92
(72)	Daehre, Karl-Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Jentzsch, Renate, Dipl.-Chem.; Magdanz, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Langholf, Eike, Dipl.-Chem.; Horrmann, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Groß, Günter; Arndt, Günter, Dipl.-Chem.; Jahn, Renate, Dipl.-Chem., DE				
(73)	Stickstoffwerke AG Wittenberg-Piesteritz, Dessauer Straße 126, Wittenberg-Piesteritz, O - 4602; Magdeburg Lacke GmbH, O - 3010 Magdeburg; Lackfabrik Zeitz, O - 4900 Zeitz, DE				

(54) Verfahren zur Herstellung von butoxylierten Aminoharzprekondensaten

(55) Herstellungsverfahren; Aminoharzprekondensate; Lackharze; Finish-Folien; Kunststoffbeschichtungen; verschiedene Diamide; enge Molekulargewichtsverteilung; Einkomponentenanstrichstoff, sehr lagerstabil; Polydispersität

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von butoxylierten Aminoharzprekondensaten, die allein oder in Kombination mit anderen Lackharzen für Finish-Folien und Kunststoffbeschichtungen anwendbar sind. Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von butoxylierten Aminoharzprekondensaten, die trotz Einsatz verschiedener Diamide mit einer engen Molekulargewichtsverteilung entstehen und ohne Zusatz von Katalysatoren mit den üblichen Lösungen von kurzöiligen Alkydharzen oder wärmehärtbaren Acrylpolymeren unbegrenzt verträglich sind und als Einkomponentenanstrichstoff sehr lagerstabil ist. Erfindungsgemäß werden spezifische Verfahrensbedingungen aufgezeigt, mit denen Prekondensate mit einer Butoxyzahl von 350-370, einer Iminzahl von 500-550, einer Methylolzahl von 60-100 mg KOH/g Harz und einer mittleren Molmasse von 450-700 sowie einer Polydispersität von 1,6-1,8 herstellbar sind.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Aminoharzprekondensaten aus Melamin, Diamid, Formaldehyd und Butanol, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Mischung von 1 Mol Melamin, 2,5 bis 5 Mol Formaldehyd und mindestens 6,5 Mol n-Butanol mit Alkalilauge auf einen pH-Wert von > 7 bis max. 8 eingestellt wird und hieraus 10 bis 15 Ma.-% der Gesamtwassermenge zusammen mit n-Butanol durch Erhitzen abdestilliert werden,
 - anschließend dem Reaktionsgemisch 0,2 bis 0,5 Mol Diamid und weitere max. 6 Mol n-Butanol oder mindestens 5 Mol n-Butanol und max. 1 Mol Ethan-1,2-diol zugesetzt werden und mit der Alkalilauge äquivalenten Menge Mineralsäure auf einen pH-Wert von 6,8 bis 7 einstellt und erhitzt, wobei 30–50 Ma.-% des im Reaktionsgemisch erhaltenden Wassers zusammen mit n-Butanol abdestilliert wird,
 - anschließend eine weitere Stunde am Rückfluß bis auf Temperaturen unterhalb der Siedetemperatur, jedoch nicht höher als 90°C erhitzt und schließlich die gebildete Prekondensatlösung einengt wird, bis ein Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,470 \pm 0,003$ erreicht ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, daß als Diamid Harnstoff bzw. eine Mischung von Harnstoff mit Dicyandiamid im molaren Verhältnis 2:1 eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminoharzprekondensaten, die allein oder in Kombination mit anderen Lackharzen, vorrangig mit speziellen kurzöligen Alkydharzen als Bindemittel in thermisch härtbaren Überzugsmitteln für hauptsächlich Finish-Folien und Kunststoffbeschichtungen anwendbar sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Partiell veretherte Melamin-Formaldehydkondensate werden schon seit langem als Bindemittel, vorwiegend aber als Bindemittelkomponenten in Kombination mit anderen Lackharzen in thermisch härtbaren Überzugsmitteln eingesetzt. Im wesentlichen erfolgt die Herstellung dieser Kondensate in der Weise, daß ein Aminotriazin mit Formaldehyd und einem aliphatischen Alkohol in der Wärme chemisch umgesetzt wird, wobei das in der Reaktionsmischung vorhandene und gebildete Wasser durch Kreislaufdestillation entfernt wird. Im Laufe der Zeit haben sich verschiedene Verfahren zur Herstellung von veretherten Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensaten herausgebildet, die durch bestimmte technologische und stoffliche Merkmale ihre spezifische Gestaltung erfahren haben.

Gewöhnlich erhält man nach diesem Verfahren Kondensate, die in Kombination mit Alkyd- bzw. Acrylatharzen bei Härtungstemperaturen von 120°C die erforderlichen Filmhärten ergeben.

In jüngster Zeit sind vor allem aus energetischen Gründen Melaminharze bzw. Anstrichstoffe auf Alkyd-Melaminharzbasis entwickelt worden, die schon nach einer thermischen Härtung bei 80 bis 90°C innerhalb von 30 bis 60 min hinreichende lacktechnische Eigenschaften erlangen (DD-PS 218764; DD-PS 155621).

Zur Erreichung der notwendigen Filmhärten sind jedoch bei diesen Anstrichstoffen Zusätze von sauren Katalysatoren oder multivalenten Vernetzern erforderlich. Diese multivalenten Vernetzer – im einfachsten Fall Harnstoff – können sowohl dem Melaminharz als auch dem Anstrichstoff zugesetzt werden. In beiden Fällen wirken sich die Zusätze positiv auf die Reaktivität, aber deutlich negativ auf die Lagerstabilität aus.

Des Weiteren werden durch diese Zusätze zwar harte Überzüge erhalten, doch besitzen diese in den meisten Fällen nicht die erforderliche Elastizität, um Einwirkungen wie Schlag und Stoß einerseits, aber vor allem nicht die notwendige Flexibilität zur Herstellung rollfähiger Dekorfolien andererseits zu gewährleisten.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Einbrennlacken auf Alkyd-Melaminharzbasis für 80–90°C wird in der DE-AS 1 494 507 beschrieben. Ein wesentlicher Aspekt dieses Verfahrens ist die Anwesenheit von niederen wasserlöslichen Alkoholen, Ketonen oder Ethern während der Kondensation, um diese in die gewünschte Richtung ablaufen zu lassen. Nachteilig ist weiterhin die Mitverwendung von Methanol oder Benzen bei der Kondensation, weil diese in dem anfallenden Destillat enthalten sind und zur Vermeidung von Umweltbelastungen einen erheblichen Aufwand für die Destillataufbereitung mit sich bringen.

Des Weiteren wurde eine teilweise Substitution des Melamins durch Harnstoff bzw. seiner Derivate erwähnt. Die angegebene Reaktionsführung führt zu Mischkondensaten, in denen erhebliche Anteile von Melaminharzen und Harnstoffharzen nebeneinander vorliegen. Diese Produkte haben eine Polydispersität, die noch oberhalb der Polydispersitäten der klassischen Melaminharze liegen.

Mischkondensate dieser Art benötigen zur Erzielung der notwendigen Pendelhärten mindestens 60 min 80°C.

Seit geraumer Zeit sind sowohl die als klassisch zu bezeichnenden Melaminharze als auch die Mischkondensate vor allem durch die zwangsläufige Freisetzung von Formaldehyd während und nach dem Trocknungsprozeß – besonders bei den Herstellern von Dekorfolien – in das Schußfeld der Kritik geraten.

Trotz vieler Bemühungen zur Senkung des freien Formaldehyds (CH-PS 491 137; NL-PS 6805915) und der Methylolzahl, bei gleichzeitiger Erhöhung der Molmasse (DD 218764) können mit diesen Harzen keine Systeme entwickelt werden, die in ihrer Formaldehydemission nach dem Trocknungsprozeß durch Einwirkung von z. B. Feuchtigkeit oder Haushaltchemikalien unter 0,1 ppm liegen.

Die in der Patentschrift DE-OS 3705255 erwähnten wasserverdünnbaren Melaminharze zeichnen sich in Kombination mit selbstvernetzenden Acrylpolymeren durch eine geringe Formaldehydemission aus.

Nachteilig ist ihr Einsatz in Zweikomponentenlacken. Neben einer eingeschränkten Lagerstabilität werden trotz des Einsatzes von Säurekatalysatoren noch Härtungstemperaturen bei der Finish-Folienbeschichtung von mindestens 140°C benötigt. Darüber hinaus sind die erwähnten wasserverdünnbaren Melaminharze auf Grund ihrer geringen Reaktivität für Einbrenntemperaturen unter 80°C nicht geeignet.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von butoxylierten Aminoharzcondensaten, die als multivalente Vernetzer mit einer engen Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität unter 1,8, Hexamethoxymethylmelamin als Bezugssubstanz bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Gelpermeationschromatographie) ohne Zusatz von Katalysatoren mit den üblichen Lösungen von kurzöligen Alkydharzen oder wärnehärtbaren Acrylpolymeren unbegrenzt verträglich sind und als Einkomponentenanstrichstoff mit sehr guter Lagerstabilität

1. bei 130°C die entsprechende Härte, eine Formaldehydemission unter 0,1 ppm sowie die notwendige Flexibilität zur Herstellung von rollfähigen Dekorfolien und
 2. bei 70°C gut haftende harte flexible Überzüge auf Kunststoff
- ergeben. Weiterhin sollen diese Kondensate in zeit- und kostensparender Weise in bestehenden Anlagen herstellbar sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung hat die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von partiell veretherten Aminoharzcondensaten aus Melamin, Formaldehyd, n-Butanol, Diamiden und/oder mehrwertigen Alkoholen zu schaffen, mit denen diese in vorhandenen, für die klassischen Melamin-Formaldehydcondensate benutzte Anlagen rationell hergestellt werden können, wobei ohne Isolierung von Zwischen- bzw. Endprodukten eine vollständige Umsetzung der Diamide bzw. der mehrwertigen Alkohole erfolgt. Dabei soll trotz Einsatz verschiedener Diamide eine übliche Mischcondensation vermieden werden und somit die Härtungsfähigkeit und Flexibilität der daraus gefertigten Stoffe beeinflusst werden können. Die Aufarbeitung der Kondensatlösung soll ohne zusätzliche Verfahrensstufen bei Normaldruck erfolgen.

Die Lösung der erfinderischen Aufgabe besteht in einem neuen Verfahren, nach dem mit n-Butanol partiell veretherte Aminoharzprekondensate mit einem extrem kleinen Molekulargewicht und hoher Vernetzungsreaktivität unter Einsatz von Melamin, bifunktionellem Alkohol und Diamiden, wässriger Formaldehyd und n-Butanol bei Verwendung spezieller Kühleinrichtungen in der bisher üblichen Anlagentechnik hergestellt werden können.

Das erfinderische Verfahren im einzelnen ist so gestaltet, daß eine Mischung von Melamin, Formalin und der erste Teil an Butanol mit einer NaOH auf einen pH-Wert von 9,0 eingestellt wird. Anschließend werden unter Normaldruck ca. 10–15% der Gesamtwassermenge zusammen mit n-Butanol abdestilliert.

Nach Abnahme des Wassers werden die entsprechenden Diamide bzw. ihre Mischungen mit Ethan-1,2-diol und der restliche Teil Butanol zugesetzt. Durch Zugabe der entsprechenden Menge 1 N HCl wird die Reaktionsmischung neutral bis schwach sauer eingestellt, wobei die Erhitzung fortgesetzt wird, um bei Normaldruck das im Reaktionsgemisch vorhandene Wasser mit n-Butanol abzudestillieren. Danach wird die Kondensatlösung noch 1 Std. unterhalb ihrer Siedetemperatur, jedoch nicht höher als auf 90°C erhitzt und danach durch Abdestillieren des überschüssigen n-Butanols mit dem restlichen Wasser soweit eingeeengt, bis die Kondensatlösung einen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,4700 \pm 0,0030$ aufweist.

Überraschend wurde gefunden, daß Kombinationen der erfindungsgemäß hergestellten Prekondensate mit hydroxyl-gruppenhaltigen Harzen selbst bei Temperaturen um 120°C Filme mit guter Flexibilität, aber vor allem bei der Finish-Folienbeschichtung eine Formaldehydemission von unter 0,1 ppm aufweisen und keine Rollneigung zeigen.

Da nach dem bisherigen Erkenntnisstand dies mit den klassischen Melaminharzen bzw. Melamin-Harnstoffharzmischungen nicht annähernd erreicht wird, liegt demnach der erfinderischen Lösung die wichtige neue Erkenntnis zugrunde, daß durch die gewählte Reaktionsführung und den gezielten Einbau eines Gemisches von Diamiden oder eines Diamides allein und dessen Mischung mit bifunktionellen Alkoholen Strukturen erzielt werden, die einen hohen Vernetzungszustand garantieren, gleichzeitig aber auch zwischen den einzelnen Vernetzungspunkten eine die für die Erzielung flexibler rollfähiger Dekorfolien notwendige „Beweglichkeit“ garantieren.

Die auf 50% eingestellten Prekondensatlösungen werden mit einer 60%igen Lösung eines kurzöligen Alkydharzes im Verhältnis Alkydharz zu Prekondensat wie 7:3 (fest auf fest) kombiniert. Die Filme werden auf Glas und Dekorfolien aufgebracht und nach kurzer Ablüftung bei den entsprechenden Einbrennbedingungen eingebrannt.

Die Ergebnisse der Prüfungen an den Lackfilmen mit den erfindungsgemäß hergestellten Prekondensaten sind den in der DD-PS 218764 und der DE-OS 3705255 ausgewiesenen Prüfergebnissen in den folgenden Ausführungsbeispielen tabellarisch vergleichsweise gegenübergestellt.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

In einem Vierhalskolben mit einem speziellen Destillationsaufsatz zur Rückflußdestillation werden

150 g Melamin
530 g Formaldehydlösung (30%ig)
400 g n-Butanol
und 2,3 ml 1 N NaOH

vorgelegt.

Die Mischung wird unter Rückfluß und gleichzeitiger Wasserentnahme destilliert. Nach Abnahme von 150ml Wasser werden

30g Harnstoff
420g n-Butanol
und 2,3ml 1N HCl

zugemischt.

Die Destillation wird bei einem pH-Wert von 7,0 bis zur vollständigen Abnahme des sichtbaren Wassers fortgesetzt. Danach wird das Harz 1 h am Rückfluß erhitzt und anschließend durch Abdestillieren von n-Butanol auf einen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,4700 \pm 0,0030$ eingestellt.

Das Prekondensat weist danach folgende Kennzahlen auf:

Methylolzahl	(1,2)	62 mg KOH/g Harz
Butoxyzahl	(1,2)	356 mg KOH/g Harz
Iminzahl	(2)	528 mg KOH/g Harz
Molmasse M_n	(3)	680
Polydispersität		1,74

Anmerkung zu den Methoden:

- (1) Plaste und Kautschuk 25 (1978) 1, 48-59
- (2) Plaste und Kautschuk 27 (1980) 9, 528-532
- (3) gelchromatographisch bestimmt bei Verwendung von HMMM als Bezugssubstanz

Ausführungsbeispiel 2

Anstelle von 420g Butanol werden in der 2. Reaktionsphase

360g Butanol
und 60g Ethan-1,2-diol

eingesetzt.

Kennzahlen:

Methylolzahl	(1,2)	68 mg KOH/g Harz
Butoxyzahl	(1,2)	350 mg KOH/g Harz
Iminzahl	(2)	546 mg KOH/g Harz
Molmasse M_n	(3)	610
Polydispersität		1,60

Ausführungsbeispiel 3

Anstelle von 30g Harnstoff werden in der 2. Phase

20g Harnstoff
und 14g Dicyandiamid

eingesetzt.

Kennzahlen:

Methylolzahl	(1,2)	73 mg KOH/g Harz
Butoxyzahl	(1,2)	364 mg KOH/g Harz
Iminzahl	(2)	505 mg KOH/g Harz
Molmasse M_n	(3)	580
Polydispersität		1,78

Tabelle 1 Pendelhärte von Alkyd-Melaminharz und Alkyd-Aminoharzprekondensaten

Einbrennbedingung	Lack nach DD 218764	System-Kombination		
		Lack nach Beispiel		
		1	2	3
30' / 90°C	80 s	131	136	129
60' / 70°C	31 s	56	54	53

Anmerkung: Bestimmung nach TGL 29771

Tabelle 2 Formaldehydemission von Alkyd-Melaminharz und Alkyd-Aminoharzprekondensaten

	System-Kombination			
	Lack nach DD 218764	Lack nach Beispiel 1	2	3
Formaldehyd- emission nach				
10 Tagen	1,6	0,5	0,5	0,5
4 Wochen	1,2	0,2	0,2	0,3

Anmerkung: Bestimmung erfolgte nach WIHS 314

Tabelle 3 Lagerstabilität von Alkyd-Melaminharz und Alkyd-Aminoharzprekondensaten

	System-Kombination		
	Lack nach DD 218764	nach DE 3705255	Beispiel nach 1
Pot life	120 Tage	von 5 bis 90 Tage	180 Tage

Tabelle 4 Polydispersität und Funktionalität pro Kern

	Aminoharz nach DD 218764	nach Beispiel		
		1	2	3
Polydispersität	2,31	1,74	1,60	1,78
Methylolgruppen/Kern	0,3	0,5	0,6	0,5
Butoxygruppen/Kern	1,7	2,0	2,0	2,0
Imingruppen/Kern	2,2	3,0	3,1	3,0
Harnstoffeinheiten/Kern	0	0,4	0,4	0,26