

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningsskrift nr. 125933

Int. Cl. C 08 g 9/28 Kl. 39b⁵-9/28
B 32 b 21/06 8 1-2

Patentsøknad nr. 163.589 Inngitt 22.6.1966

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 27.11.1972

Prioritet begjært fra: 24.6.1965 Italia,
nr. Prov. 6165

Montecatini Edison S.p.A.,
Largo Guido Donegani 2, 20100 Milano, Italia.

Oppfinner: Giovanni Rebaudo, 1/2 Largo Guido Donegani,
Milano, Italia.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte ved fremstilling av en harpiks
på basis av aminotriazin, paraformaldehyd og
alkanolamin.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved fremstilling av en harpiks av den art som er angitt i kravets ingress.

I den senere tid har man vurdert muligheten av å bekle kryssfinerpaneler eller paneler av avfallstre direkte med et dekorativt papirark impregnert med en melaminharpiks. Denne operasjon krever anvendelse av lave trykk (maksimale 20 kp/cm² og vanligvis 12 kp/cm²) fordi kryssfinerpaneler, paneler av avfallstre og andre tilsvarende materialer i betydelig grad deformeres når de underkastes høye trykk.

Konvensjonelle melaminformaldehydharpikser gir imidlertid på grunn av deres lave fluiditet laminater som oppviser uregelmessig overflate, blærer, kratere, ovs., når formingen utføres ved trykk lavere enn 30 kg/cm².

Det er derfor av stor interesse å kunne fremstille aminotriazinharpikser som tillater fremstilling ved lave trykk av laminater av ovennevnte art.

Mange fremgangsmåter for fremstilling av aminotriazinharpikser som egner seg for fremstilling av laminater ved lave trykk er allerede kjent. Eksempelvis beskriver italiensk patentskrift nr. 576.065 fremstilling av kondensasjonsprodukter som kan benyttes for dette formål under anvendelse av flerverdige alkoholer.

Videre er kondensater på basis av aminotriaziner som er modifisert med aminosulfonsyre og alifatiske alkoholer (italiensk patent 650.237) kjent. Alle disse metoder er imidlertid beheftet med betydelige ulemper.

Når der f.eks. anvendes aminosulfonsyre, må der benyttes betydelige mengder alifatiske alkoholer for å oppnå harpikser som er tilstrekkelig stabile og som lett kan bres ut på papiret som skal impregneres.

Melamin-formaldehyd-alkanolamin-kondensater i forskjellige forhold i form av tykke og meget viskøse pastaer er likeledes kjent (fransk patent nr. 880.189). Disse produkter egner seg imidlertid bare for fremstilling av appreturmidler for tekstiler på cellulosebasis. Også deres fremstilling, i vandig oppløsning, avviker i vesentlig grad fra fremstillingen av den modifiserte aminotriazinharpiks i henhold til fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes der nu en fremgangsmåte ved fremstilling av en harpiks på basis av aminotriazin, paraformaldehyd og alkanolamin, hvilken fremgangsmåte utmerker seg ved det som er angitt i kravets karakteriserende del.

Anvendelsen av alkanolaminer gjør det mulig på grunn av polariteten av nitrogenatomet de inneholder, å oppnå kondensater med meget stor oppløselighet i vandige mediær, med eller uten anvendelse av alkoholer.

Denne forbedrede oppløselighet gjør det mulig å oppnå mindre viskøse siruper med samme harpiksinnhold. Også deres blandinger med de vanlige aminotriazinsiruper (spesielt med melaminsiruper) har derfor lav viskositet og muliggjør lettere impregnering av de forskjellige typer papir for fremstilling av laminater.

Alkanolaminene som anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er trifunksjonelle med hensyn til kondensering. Kondenseringsreaksjonen kan finne sted enten gjennom alkoholgruppene eller gjennom de aktive hydrogenbindinger i aminogruppen. Denne egenskap er utvilsomt gunstig under herdingen av de impregnerte papirer under fremstillingen av laminater, fordi den muliggjør oppnåelse av laminater hvis overflate er meget resistent overfor mekaniske, termiske og kjemiske påkjenninger, selv om herdingen utføres under lavt trykk.

Ved forkondenseringen av alkanolaminet med formaldehyd, i form av paraformaldehyd, benyttes der fortrinnsvis et mengdeforhold på 1,9 - 2 mol formaldehyd pr. mol alkanolamin.

Alkanolaminer som kan anvendes er f.eks. triethanolamin og tributanolamin.

Kondensasjonsreaksjonen kan utføres innenfor vide temperaturgrenser, men utføres fortrinnsvis mellom 70 og 100°C.

Forkondensatet som fremstiller er væskeformig og stabilt. Det blandes under omrøring og oppvarming med et aminotriazin (spesielt melamin, men også benzoguanamin, acetoguanamin etc. kan anvendes) og, om nødvendig, med ytterligere paraformaldehyd, og kondenseringen fortsettes.

Vanligvis anvendes der omtrent 2 mol aminotriazin pr. mol av alkanolaminet, men også andre mengdeforhold er mulige. Den totale mengde paraformaldehyd (i mol) er vanligvis den dobbelte av mengden av basene. Imidlertid er heller ikke denne mengde begrensende.

Under kondenseringen kan der videre tilsettes en viss mengde toluen, og vannet som dannes underreaksjonen kan avdestilleres i form av en azeotrop med toluen. Dette er imidlertid ikke strengt tatt nødvendig, og den annen del av kondenseringen kan utføres også i nærvær av vannet som dannes under reaksjonen. Kondenseringen utføres inn til azeotropdestillasjonen er fullført eller under tilbakeløpskjøling i et tilstrekkelig tidsrom, f.eks. i 30 - 60 minutter.

Efter endt kondensasjon kan blandingen fortynnes med vann eller med blandinger av vann og alkohol for å bringe harpiksinholdet på et ønsket nivå, som vanligvis er ca. 50 %.

Den således erholdte sirup er klar og har god lagringsstabilitet (fra 6 til 12 måneder ved 20°C).

Som følge av polariteten som er innført med nitrogenet har blandingen lav viskositet (Drage-viskositet fra 150 til 400 centipoise for et tørrstoffinnhold av 55 - 60 %). Denne viskositet gjør det mulig å fremstille blandinger med konvensjonelle aminotriazindiruper (spesielt melaminsiruper) med viskositet fra 40 til 50 centipoise, som er særlig egnede for anvendelse ved fremstilling av laminater. Den modifiserte harpiks kan lett fortynnes med vann eller med blandinger av vann og alkohol til 2 - 3 volumdeler pr. volumdel sirup.

De følgende eksempler vil ytterligere illustrere oppfinnelsen.

Eksempel 1

52,5 g paraformaldehyd (96 % innhold av CH_2O) og 131 g triethanolamin anbringes i en glassreaktor som er forsynt med rører, termometer og tilbakeløpskjøler. Blandingen oppvarmes under omrøring i 30 minutter ved en temperatur på 80°C . 26 g paraformaldehyd, 117 g melamin og 30 ml toluen tilsettes, temperaturen økes, og blandingen underkastes azeotropdestillasjon for å fjerne vannet som dannes under kondensasjonen.

Når temperaturen er steget til 115°C , stoppes reaksjonen, og blandingen fortynnes med vann til en sirup med tørrstoffinnhold ca. 60 %.

Den således erholdte sirup oppviser høy stabilitet (i mer enn 6 måneder) ved romtemperatur og har følgende karakteristika:

pH = 9,5

Drage-viskositet (20°C) = 300 centipoise

Utseende: klart

En blanding fremstillet ut fra 20 deler av den således erholdte sirup og 200 deler melaminharpiks for stive laminater (50 % tørrstoffinnhold) har en Drage-viskositet på 45 centipoise og tørrstoffinnhold ca. 51 %.

En viskositet av denne størrelse ansees som meget god for impregnering av papir.

Eksempel 2

63 g paraformaldehyd (med 96 % innhold av CH_2O) og 149 g triethanolamin anbringes i en glassreaktor som er forsynt med rører, termometer og tilbakeløpskjøler. Reaksjonsblandingen oppvarmes under omrøring ved 80°C i ca. 40 minutter. Derefter tilsettes 125 g para-

formaldehyd og 252 g melamin, og temperaturen økes til 105°C i løpet av 25 minutter.

450 g av en 50:50 blanding av vann og isopropylalkohol tilsettes. Efter avkjøling har den erholdte sirup de følgende karakteristika:

Drage-viskositet (20°C) = 400 centipoise

pH = 9,6

Harpiksinnhold = ca. 55 %

Den er stabil ved lagring ved romtemperatur i mer enn 12 måneder.

En blanding av 23 deler av denne sirup og 197 deler av en melamin-formaldehyd-sirup for stive laminater (50 % tørrstoffinnhold) har en Drage-viskositet på 49 centipoise og et tørrstoff innhold av ca. 50,2 %.

Eksempel 3

1810 g paraformaldehyd (96 % innhold av CH_2O) og 4330 g triethanolamin anbringes i en glassreaktor som er forsynt med rører, termometer og tilbakeløpskjøler. Reaksjonsblandingens oppvarmes til 80°C under omrøring i ca. 30 minutter. Denne temperatur opprettholdes i 30 minutter, hvorefter der tilsettes 6920 g melamin. Temperaturen økes til 110 - 115°C i løpet av 30 minutter, hvorefter der tilsettes 5000 g avionisert vann og 5000 g ethylalkohol. Efter avkjøling fåes en sirup med følgende karakteristika:

Drage-viskositet = 156 centipoise

pH = 9,5

Stabil ved romtemperatur i mer enn 6 måneder.

Eksempler 4 og 5 viser at harpiksen ifølge oppfinnelsen gir gode resultater ved presstrykk under 20 kp/cm^2 .

Eksempel 4

Dette eksempel beskriver fremstilling av laminerte paneler av treavfall. Der benyttes paneler av treavfall av tykkelse 19 - 20 mm og en egenvekt på 0,7 g/cm^3 . På panelet anbringes:

- 1) et ark kraftpapir som er impregnert med flytende fenol-formaldehydharpiks for laminering (i en mengde av 42-46 vektdeler harpiks pr. 100 vektdeler papir),

- 2) et dekorativt cellulosepapir som er impregnert (52-55 vektdeler tørr harpiks pr. 100 vektdeler papir) med en blanding av følgende sammensetning:

konvensjonell melamin-formaldehyd-sirup (50 % tørrstoffinnhold)	197,0 vekt- deler
sirup fremstillet i henhold til eks. 2 (55 % tørrstoffinnhold)	23,0 "

Et ark kraftpapir impregnert med en flytende fenolharpiks for laminering (42 - 46 vektdeler tørr harpiks pr. 100 vektdeler papir) anbringes på den annen side av panelet for likevektens skyld.

De over hverandre anbragte lag presses i 12 - 13 minutter ved 155 - 165°C under et trykk på 16 kp/cm². Før panelet tas ut av pressen kjøles det til 40 - 60°C. Der fåes laminater som er frie for overflatedefekter og som tilfredsstiller NEMA-spesifikasjonene.

Eksempel 5

På en kryssfinérplate av tykkelse 6 - 8 mm anbringes:

- 1) et ark kraftpapir impregnert med en flytende fenolformaldehydharpiks for laminering (42 - 46 vektdeler tørr harpiks pr. 100 vektdeler papir) og
- 2) et dekorativt cellulosepapir impregnert med (i en mengde på 52 - 55 vektdeler tørr harpiks pr. 100 vektdeler papir) en blanding av følgende sammensetning:

konvensjonell melamin-formaldehydsirup	225,0 vektdeler
sirup fremstillet ifølge eks. 2	40,0 "

De over hverandre anbragte lag presses i 12 - 13 minutter ved 155 - 165°C under et trykk på 16 kp/cm². Før platen tas ut fra pressen kjøles den til 40 - 60°C. Der fåes laminater som er frie for overflatedefekter, og som tilfredsstiller NEMA-spesifikasjonene.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte ved fremstilling av en harpiks på basis av aminotriazin, paraformaldehyd og alkanolamin, som i blanding med vanlige harpikssiruper på basis av melamin og formaldehyd anvendes til å fremstille laminater av tre og papir ved trykk lavere enn 20 kp/cm^2 , og som kan etterformes, k a r a k t e r i s e r t v e d at 1 mol alkanolamin forkondenseres med 1,9 - 2 mol paraformaldehyd i et hovedsakelig vannfritt medium, og at forkondensatet derefter omsettes, eventuelt i nærvær av vann, med aminotriazin og eventuelt ytterligere paraformaldehyd i et slikt forhold at molforholdet mellom aminotriazin og alkanolamin er $1/0,5$ - $1/1$, og at det endelige molforhold mellom paraformaldehyd og aminotriazin er $1/3$ - $1/1$.

Anførte publikasjoner:

Fransk patent nr. 1370035 (124q-2d3)
Sveitsisk patent nr. 349081, 229608 (39c-12/10)
U.S. patent nr. 2769796 (260-834)
Østerriksk patent nr. 157715 (39)