



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 246 442 A1

4(51) C 08 G 12/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 286 118 0

(22) 13.01.86

(44) 03.06.87

(71) VEB Sprela-Werke Spremberg, 7590 Spremberg, Westbahnstraße 1, DD

(72) Röll, Heidrun, Dipl.-Chem.; Schödwel, Helga, Dipl.-Chem.; Sörgel, Friedrich, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, lagerstabilen Ammoniak-Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harzen

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von Ammoniak-Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harzen, zum Tränken von Papierbahnen, für die Kernlagen in dekorativen Schichtpreßstoffen benutzt werden. Ziel der Erfindung ist die Herstellung kostengünstiger Aminoharze, die zur Fertigung standardisierter Schichtpreßstoffe eingesetzt werden können. Aufgabe der Erfindung ist es, die Herstellung des Aminoharzes derart durchzuführen, daß ein Cokondensat mit einem hohen Anteil an hydrophoben Methylenbrücken entsteht. Erfindungsgemäß wird Ammoniak mit Formaldehyd in einem Molverhältnis von 0,025–0,05:1,0 zur Reaktion gebracht. Danach wird Harnstoff und Melamin in einer solchen Menge zugegeben, daß ein Molverhältnis von Ammoniak:Harnstoff:Melamin:Formaldehyd von 0,05–0,15:1,0:0,08–0,1:2,0–2,6 und ein pH-Wert von 7,5–8,0 vorliegt. Anschließend wird die Reaktionsmischung durch eine weitere Zugabe von Ammoniak bei Temperaturen von 90–100 °C auf einen pH-Wert von 6,6–7,0 eingestellt und bis zu einer Wasserverträglichkeit von 1:1,2–1:2,5 cokondensiert.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **246 442 A1**

4(51) C 08 G 12/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 286 118 0

(22) 13.01.86

(44) 03.06.87

(71) VEB Sprela-Werke Spremberg, 7590 Spremberg, Westbahnstraße 1, DD

(72) Röhl, Heidrun, Dipl.-Chem.; Schödwel, Helga, Dipl.-Chem.; Sörgel, Friedrich, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, lagerstabilen Ammoniak-Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harzen

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von Ammoniak-Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harzen, zum Tränken von Papierbahnen, für die Kernlagen in dekorativen Schichtpreßstoffen benutzt werden. Ziel der Erfindung ist die Herstellung kostengünstiger Aminoharze, die zur Fertigung standardisierter Schichtpreßstoffe eingesetzt werden können. Aufgabe der Erfindung ist es, die Herstellung des Aminoharzes derart durchzuführen, daß ein Cokondensat mit einem hohen Anteil an hydrophoben Methylenbrücken entsteht. Erfindungsgemäß wird Ammoniak mit Formaldehyd in einem Molverhältnis von 0,025–0,05:1,0 zur Reaktion gebracht. Danach wird Harnstoff und Melamin in einer solchen Menge zugegeben, daß ein Molverhältnis von Ammoniak:Harnstoff:Melamin:Formaldehyd von 0,05–0,15:1,0:0,08–0,1:2,0–2,6 und ein pH-Wert von 7,5–8,0 vorliegt. Anschließend wird die Reaktionsmischung durch eine weitere Zugabe von Ammoniak bei Temperaturen von 90–100°C auf einen pH-Wert von 6,6–7,0 eingestellt und bis zu einer Wasserverträglichkeit von 1:1,2–1:2,5 cokondensiert.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Zur PS Nr. ...246.442...

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d.Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak-Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harz, **dadurch gekennzeichnet**, daß Ammoniak und Formaldehyd in einem Molverhältnis von 0,025–0,05:1,0 über einen Zeitraum von 5 min zur Reaktion gebracht wird, danach Harnstoff und Melamin in einer solchen Menge zugegeben werden, daß sich ein Molverhältnis, bezogen auf die Einsatzmengen Ammoniak:Harnstoff:Melamin:Formaldehyd von 0,05–0,15:1,0:0,08–0,1:2,0–2,6 und ein pH-Wert von 7,5–8,0 einstellt, und anschließend die Reaktionsmischung durch weitere Zugabe von Ammoniak bei einer Temperatur von 90–100°C und pH-Werten von 6,6–7,0 bis zu einer Wasserverträglichkeit von 1:1,2 bis 1:2,5 kokondensiert wird und sich ein Endmolverhältnis bezogen auf die Ausgangsstoffe von Ammoniak:Harnstoff:Melamin:Formaldehyd von 0,1–0,3:1,0:0,08–0,1:2,0–2,6 ergibt.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionsmischung vor der Kokondensation mit Ammoniak bei einer Temperatur von 50°C und einem pH-Wert von 7,5–8,0 über einen Zeitraum von 10–30 min gleichmäßig wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Reaktionsgemisch Sulfitablauge bis zu einem Drittel der Harnstoffmenge zugesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Ammoniak-Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harzlösungen zum Tränken von Papierbahnen für die Kernlagen in dekorativen Schichtpreßstoffen, die hauptsächlich in der Möbelindustrie und für Wandverkleidungen eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aminoharze gewinnen bei der Herstellung von dekorativen Schichtpreßstoffen zunehmend an Interesse, da sie durch die Wahl der Einsatzstoffe, Kondensationsbedingungen und Modifizierungsmittel breite Einsatzgebiete ermöglichen, jedoch zur Erzielung bestimmter Eigenschaften sehr kostenintensiv werden. Die kostengünstigen Harnstoffharze haben bekanntermaßen eine schlechte Beständigkeit gegen Wasser und Temperaturen > 150°C. Bei der Reaktion von Harnstoff und Formaldehyd läuft die Kondensation über Methylolgruppen zu Methylenätherbrücken und Methylenbrücken ab. Dabei übt das Verhältnis Methylenätherbrücken (hydrophil):Methylenbrücken (hydrophob) auf die ausgehärteten Produkte einen gewissen Einfluß aus. Die Zahl der nicht zur Reaktion gekommenen Methylolgruppen ist für die Wasserempfindlichkeit der Produkte aus Harnstoffharz ebenfalls mit verantwortlich zu machen. Es ist bekannt, daß sich die Wasserbeständigkeit und die Temperaturbeständigkeit durch Ersatz von mindestens 0,3 Mol Melamin je Mol Harnstoff deutlich verbessern läßt. Die Lagerstabilität solcher Harze wird durch den Melamingehalt jedoch erheblich eingeschränkt, so daß hier zusätzlicher Aufwand betrieben werden muß, um diese Störquelle auszuschalten.

Die Erhöhung der Feuchtebeständigkeit der Verleimung von Holzwerkstoffen kann zum Beispiel durch den Zusatz von 15–20% Melamin zu einem Harnstoff-Formaldehyd-Bindemittel erreicht werden. Um eine Einschränkung der Lagerfähigkeit des Leimes auszuschließen, wird das Melamin nachträglich unmittelbar beim Anwender durch nochmaliges Erwärmen des Harnstoffleimes vorgenommen (DD-WP 219786).

Eine Verbesserung der Lagerbeständigkeit von Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harzen, die 0,15–0,6 Mol Melamin pro Mol Harnstoff zur Erhöhung der Wasserbeständigkeit der Harzprodukte enthalten, kann durch zweistufige Kondensation erreicht werden. In einer ersten Stufe werden Harnstoff und Formaldehyd im schwach sauren Bereich pH 4–6 bis zu einem ganz bestimmten Kondensationsgrad geführt und anschließend wird unter Konstanzhaltung eines pH-Wertes von 9–10 mit Melamin weiter kondensiert. Zur Erreichung der erhöhten Lagerstabilität ist die Einhaltung der pH-Werte unbedingt erforderlich (DE-OS 2455420).

Eine Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd zu Beginn im sauren Bereich bringt oft unerwünschte Reaktionen (Methylenharnstoffbildung) mit sich; dabei ist es schwierig, die Kondensation so kontrolliert durchzuführen, daß bei dem vorgegebenen erforderlichen Kondensationsgrad die Umstellung auf die alkalischen Reaktionsbedingungen erfolgen kann. Weiterhin ist es technisch aufwendig einen pH-Wert von 9–10 ohne zu großen Alkaliüberschuß zu halten.

Als weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Lagerstabilität von Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harzen ist der Zusatz von Stabilisierungsmitteln bekannt. So können Harnstoff-Melamin-Harze mit bis zu 10 Mol Harnstoff pro Mol Melamin in Gegenwart von 0,01–0,5 Mol eines Alkalisalzes der Aminosulfonsäure zu lagerstabilen Tränkeharzen kondensiert werden (DE-AS 1908094). Da der pH-Wert im alkalischen Bereich mit NaOH gehalten wird, ist der Gehalt dieser Harze an wasserlöslichen Alkalien recht hoch und führt zu einer Minderung der Wasserbeständigkeit der Endprodukte.

Ein über 4 Wochen lagerstabiles Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harz zur kontinuierlichen Schichtstoffertigung, mit Molverhältnissen von Harnstoff:Melamin:Formaldehyd von 1:0,1–0,2:1,5–2,8 und Zusätzen von 0,15–0,6 Mol Methanol und 0,1–0,2 Mol Diethylglykol pro Mol Harnstoff kann durch 4stündige Kondensation bei Rückflußtemperatur im alkalischen Bereich, wobei die pH-Einstellung mit NaOH erfolgt, erhalten werden (DE-OS 2454296). Die lange Kondensationszeit und die Zusätze von Methanol und Diethylglykol sind hierbei jedoch kostenungünstig.

Ein zur Dekorpapierimprägnierung eingesetztes Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harz mit Molverhältnissen von Harnstoff:Melamin:Formaldehyd von 1:0,18:2,04, bei dem mittels Hexamethylentetramin und NH_4OH die pH-Einstellung erfolgt (0,06 Mol Hexamethylentetramin und 0,01 Mol NH_4OH pro Mol Harnstoff), ist ebenfalls bekannt. Der zum Einsatz kommende Härter — Phthalsäuremonoureid wird im Harz mit einkondensiert. Die Lagerfähigkeit beträgt dadurch nur 3 Tage. Durch die Art der Reaktionsführung ist der Anteil an freiem Formaldehyd in der Harzlösung mit ca. 3% sehr hoch. Der Einsatz von Hexamethylentetramin und der Anteil von 0,18 Mol Melamin pro Mol Harnstoff führt zu erheblichen Kosten, so daß ein Einsatz eines derartigen Harzes für die Kernlagen in dekorativen Schichtpreßstoffen ökonomisch keine Vorteile brächte.

Die bekannten Aminoplastharze sind für das vorgesehene Anwendungsgebiet nur mit Einschränkungen geeignet. Da eine hohe Wasserbeständigkeit und eine Temperaturbeständigkeit bis 180°C der dekorativen Schichtpreßstoffe im Standard gefordert werden, kommen von vornherein nur Aminoplastharze in Frage, die entsprechend eingestellt sind. Diese Harze sind jedoch keine Tränkharze, und die Materialkosten der Harze liegen durch den hohen Melaminanteil, durch anderen Zusätzen, sowie durch zu lange Reaktionszeiten zu hoch. Die Reaktionsführung ist technisch schwierig; weiterhin wird durch Zusatz großer Mengen wasserlöslicher Alkalien die Wasserbeständigkeit der Produkte vermindert. Die bekannten Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harze werden überwiegend stufenweise hergestellt, da Melamin im alkalischen Bereich mit Formaldehyd schnell reagiert. Bei gleichzeitigem Zusammengeben aller Komponenten kommt es zu einer unvollständigen Reaktion des Harnstoffes, die schon mit der Bildung von Methyolen beendet sein kann und sich damit nachteilig auf die Harzeigenschaften wie Wasserbeständigkeit und Temperaturbeständigkeit auswirkt. Die Bildung von Cokondensaten kommt dabei nicht zustande.

Ziel der Erfindung

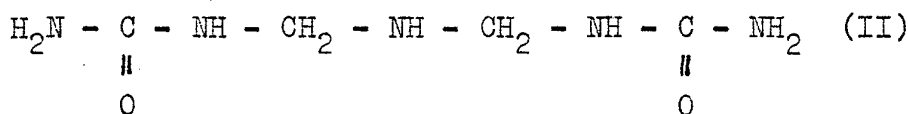
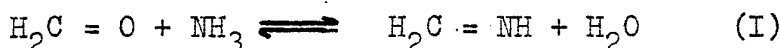
Ziel der Erfindung ist die Herstellung kostengünstiger Aminoharze als Tränkharze für Kernlagen, die zur Fertigung standardisierter dekorativer Schichtpreßstoffe eingesetzt werden, wobei vorhandene Anlagen verwendet werden. Die Vorteile der Ammoniak-Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harze liegen in der Verfügbarkeit der Rohstoffe und deren geringeren Kosten, in der einfachen Reaktionsführung bei kurzen Reaktionszeiten, dem Wegfall von organischen Lösungsmitteln, dem Wegfall der Umweltbelastung durch Aromaten, der Verkürzung von Preßzeiten und der Möglichkeit, die Harze auch für die kontinuierliche Schichtstofffertigung einzusetzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

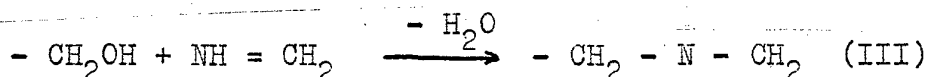
Aufgabe der Erfindung ist es, die Herstellung des Aminoharzes derart durchzuführen, daß ein Cokondensat entsteht. Durch einen hohen Anteil von hydrophoben Methylenbrücken und einem geringen Gehalt an unvernetzten Methylolgruppen, wird ein hoher Vernetzungsgrad beim Einsatz als Kernharz in dekorativen Schichtpreßstoffen, eine hohe Wasserbeständigkeit und eine hohe Temperaturbeständigkeit erreicht. Dabei soll das Cokondensat lagerstabil, niedrigviskos und wassergelöst sein und einen Gehalt an freiem Formaldehyd < 1,0% aufweisen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, daß eine Formaldehydlösung, die auf pH 7,0 eingestellt ist, mit Ammoniak im Molverhältnis 1:0,025–0,05 zur Reaktion gebracht wird. Anschließend werden Harnstoff und Melamin in solchen Mengen zugegeben, daß sich ein Molverhältnis, bezogen auf die Einsatzmengen Ammoniak:Harnstoff:Melamin:Formaldehyd von 0,05–0,15:1,0:0,08–0,1:2,0–2,6 und ein pH-Wert von 7,5–8,0 einstellt. Die Mischung wird bei Temperaturen von 90–100°C zur Reaktion gebracht, wobei ein langsamer Rückgang des pH-Wertes erfolgt. Durch weitere Zugabe von Ammoniak wird die Cokondensation bei pH-Werten von 7,0–6,5 bis zu einer Wasserverträglichkeit von 1:1,2–2,5 fortgeführt, so daß sich, bezogen auf die Ausgangsstoffe, ein Endmolverhältnis von Ammoniak:Harnstoff:Melamin:Formaldehyd von 0,1–0,3:1,0:0,08–0,1:2,0–2,6 ergibt. Die erfindungsgemäße Harzlösung bleibt mindestens 6 Wochen klar, die Viskosität liegt zwischen 5 und 8 mPa · s, der Gehalt an freiem Formaldehyd beträgt 0,5–1,0%, die Gelierzeiten liegen zwischen 50 und 70 min. Das Harz kann zur Erhöhung des Vernetzungsgrades im Schichtpreßstoff mit üblichen Härtern auf Basis von sauren oder säureabspaltenden Verbindungen versetzt werden, wobei durch Art und Menge der Härter die Gelierzeiten je nach Bedarf beliebig eingestellt werden können. Es wurde gefunden, daß entgegen dem Vorurteil der Fachwelt mit dem Einsatz von 0,08–0,1 Mol Melamin je Mol Harnstoff in Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Harzen, die Wasserbeständigkeit und Temperaturbeständigkeit damit gefertigter Produkte derart verbessert werden kann, daß beim Einsatz der erfindungsgemäßen Harze im Kern von dekorativen Schichtpreßstoffen die Einhaltung der in den Standards für Schichtpreßstoffe mit Phenolharzkern geforderten Werte gewährleistet werden. Die überraschende Verbesserung der Wasser- und Temperaturbeständigkeit von Aminoharzen durch den Zusatz von nur 0,08–0,1 Mol Melamin je Mol Harnstoff wird durch die Cokondensation von Ammoniak, Harnstoff, Melamin und Formaldehyd in den Molverhältnissen 0,1–0,3:1,0:0,08–0,1:2,0–2,6 erreicht, wobei die Mitwirkung von Ammoniak an der Cokondensation ganz entscheidend zur Erreichung der gewünschten Reaktionen und der damit verbundenen Eigenschaften der Harzprodukte beiträgt. Wesentlich ist der ausschließliche Einsatz von Ammoniak als Base und die Zugabe desselben bei mindestens zwei Reaktionsschritten. Zunächst wird zu einer neutralisierten Formaldehydlösung im Molverhältnis 1:0,025–0,05 Ammoniak zugegeben. In einer exothermen Reaktion bildet sich Formaldimin (I), eine reaktionsfähige Zwischenverbindung, die als stickstoffanaloger Formaldehyd angesehen werden kann.

Formaldimin begünstigt bei der Cokondensation mit Harnstoff, Melamin und Formaldehyd die Bildung von zusätzlichen Methylenbrücken (II)



Während der fortschreitenden Cokondensation wird erneut Ammoniak zugegeben, um eine Vernetzung über den Stickstoff zu erreichen und die Anzahl der Methylolgruppen gering zu halten (III).



Die in der ersten Reaktionsstufe (I) freiwerdende Reaktionswärme kann zum Ausgleich der negativen Lösungsenthalpie des Harnstoffs genutzt werden. Da die Bildung der Methylole und des Methylenbisamid ebenfalls exotherme Reaktionen sind, kann vor allem bei großen Harzmengen die Reaktion zunächst ohne weitere Wärmezufuhr über einen Zeitraum von 10–30 Minuten und anschließender Kondensation bei 90–100°C ausgeführt werden. Vorteilhaft ist es aber, die Reaktionswärme bei der Aufheizung auf die Reaktionstemperatur zu nutzen. Die Eigenschaften des Harzes werden dadurch nicht beeinflusst. Die erneute Ammoniakzugabe beim Fortschreiten der Cokondensation erfolgt vorteilhaft beim Erreichen eines pH-Wertes des Reaktionsgemisches zwischen 6,7 und 7,0. Sie erfolgt kontinuierlich oder in Einzelschritten, wobei der pH-Wert in den Grenzen 6,5–7,0 gehalten werden muß, bis eine Wasserverträglichkeit von 1:1,2–2,5 erreicht ist. Die Ammoniakzugabe erfolgt in solchen Mengen, daß ein Endmolverhältnis der Ausgangsstoffe von Ammoniak:Harnstoff:Melamin:Formaldehyd wie 0,1–0,3:1,0:0,08–0,1:2,0–2,6 erreicht wird. Der entscheidende Einfluß des Ammoniaks auf die Eigenschaften des Cokondensates kann durch Vergleichsansätze, bei denen die pH-Führung der Kondensation in den gleichen Grenzen abläuft jedoch einmal mit Natronlauge und einmal mit Triethanolamin erreicht wird, nachgewiesen werden. Die Lagerfähigkeit der Harze ohne Ammoniak liegt bei 1 Tag, während bei dem Harz mit Ammoniak erst nach 6 Wochen eine Trübung auftritt. Die Reaktionszeit des Harzes mit Ammoniak liegt bei 30 min, die der Vergleichsharze mit NaOH bei 75 min und mit Triethanolamin bei 65 min. Die Gelierzeit beträgt bei dem erfindungsgemäßen Harz 60 min, während die Vergleichsharze nach 3 Stunden noch flüssig sind. Der Unterschied des Gehaltes an freiem Formaldehyd und an Methylolegruppen ist ebenfalls deutlich. So liegen die Werte für freies Formaldehyd bei dem Harz mit Ammoniak bei 0,7%, bei den Vergleichsharzen bei 1,9%, der Gehalt an Methylolegruppen der Vergleichsharze liegt bei 11%, gegenüber 6,5% bei dem erfindungsgemäßen Harz. Die Wirkungen durch Ammoniak treten nur bei dessen ausschließlichem Einsatz als Base auf. Wird zum Beispiel die Formaldehydlösung mit einer anderen Base neutralisiert, wirkt sich das bei der Cokondensation störend aus, und die Haltbarkeit wird stark reduziert. Wird der Formaldehydanteil über die angegebenen Grenzen hinaus verändert, laufen bei der Kondensation andere Reaktionen ab und es tritt in jedem Fall eine Verschlechterung der Wasserbeständigkeit auf.

Es besteht auch die Möglichkeit, die Cokondensation mit Zusätzen von Sulfitablauge zur Erhöhung des Feststoffanteils im Harz durchzuführen, ohne daß sich die Molverhältnisse der Einsatzstoffe ändern. Die zugesetzte Menge an Festsubstanz Sulfitablauge kann bis zu einem Drittel der Gewichtsteile des Harnstoffs betragen, ohne daß eine Beeinträchtigung der Kennwerte der mit diesen Harzen hergestellten dekorativen Schichtpreßstoffplatten eintritt. Die Sulfitablauge, die unmittelbar der Formaldehydlösung zugesetzt wird, wirkt auf die Cokondensation beschleunigend, was zu einer Reduzierung der Kondensationszeit bis zu 50% führt. Die erhaltenen Harze sind sehr reaktionsfähig, die Gelierzeiten liegen bei 15–25 min, die Lagerfähigkeit ist gegenüber den Harzen ohne Sulfitablaugezusätzen nicht eingeschränkt und kann ebenfalls mit mindestens 6 Wochen angegeben werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

19,7 kg Formaldehydlösung (30%), die mit NH_4OH auf pH 7,0 eingestellt ist, wird mit 500 ml NH_4OH (25%) versetzt. Nach 5 min werden 5,4 kg Harnstoff und 1,1 kg Melamin zugegeben und die Reaktionsmischung auf Rückflußtemperatur gebracht. Nach 20 min ist der pH-Wert auf 6,7–7,0 gefallen, und es werden 100 ml NH_4OH zugesetzt. Nach weiteren 5 min erfolgt die Zugabe von 50 ml NH_4OH . Die Zugabe wird bei erneuten pH-Abfall bis 6,5 so lange wiederholt, bis eine Wasserverträglichkeit von 1:1,2–2,0 erreicht ist, was nach 35–50 min der Fall ist. Der pH-Wert der klaren Lösung wird auf 6,8–7,0 eingestellt. Das Harz ist mindestens 6 Wochen lagerstabil.

Beispiel 2

In 19,7 kg Formaldehydlösung (30%) werden 1,8 kg pulverisierte Sulfitablauge in Lösung gebracht, der pH-Wert auf 7,0 eingestellt, 500 ml NH_4OH (25%) zugesetzt und nach 5 min 5,4 kg Harnstoff und 1,1 kg Melamin zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird auf 95°C gebracht und bei Erreichen eines pH-Wertes von 6,7–7,0 wie in Ausführungsbeispiel 1 weiter verfahren.