



[8] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 66190
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10.09.1984
Patent meddelat

(51) Kv. Ik. ³ / Int. Cl. ³ C 08 G 12/32

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökan	791700
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	28.05.79
(23) Alkuperä — Giltighetsdag	28.05.79
(41) Tutkit julkaistuihin — Blivit offentlig	04.12.79
(44) Nähtävöityminen ja kuit. julkaisu pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.05.84
(32)(33)(31) Pyydetty suoikeus — Begärd prioritet	03.06.78

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2824473.7

- (71) Cassella Aktiengesellschaft, Hanauer Landstrasse 526, 6000 Frankfurt/Main 61, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Steffen Piesch, Oberursel, Alfons Wolf, Seligenstadt, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Osittain eetteröity melamiini-formaldehydi-harts, menetelmä sen valmistamiseksi ja tästä hartsista valmistettu puristusmassa - Partiellit för-etrat formaldehyd-melaminharts, ett förfarande för dess framställning och en pressmassa framställd av detta harts

Keksinnön kohteena on osittain eetteröity formaldehydi-melamiini-harts, joissa melamiinin moolisuhde formaldehydiin on 1: (1,25-1,0) ja jossa valmistamisen jälkeen puristusmassoiksi ei käytännöllisesti esiinny valmistus- ja jälkikutistumista. Keksinnön mukaiselle hart-sille on tunnusomaista, että se on eetteröity glykolimonoeetterillä, jonka yleinen kaava on I



jossa R on 1-4 C-atomia sisältävä alkyyli ja n on kokonaisluku 1-5. Keksinnön kohteena on myös tämän osittain eetteröidyn melamiinihartsin valmistamiseksi ja tästä melamiinihartsista valmistettu puristusmassa.

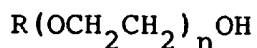
Muovipuristusmassoista valmistetaan mitä erilaisimpia muoto-kappaleita, esim. keittiöastioita, tarjottimia, puhelin-, radio-, kello- ja TV-koteloita, nappeja, varusteita, sähköeritäviä osia jne. Valmistettaessa suurempia muotokappaleita muoveista täytyy valmis-tus- ja jälkikutistumiselle saada pienet arvot muotokappaleiden moitteettoman työstön mahdollistamiseksi ja muotokappaleiden myöhem-män säröilyn estämiseksi. Tällaiset vaatimukset täyttävät esim. feno-lihartsipuristusmassat, mutta ennenkaikkea polyesteriharts- ja

epoksidihartsipuristusmassat. Osittain nämä hartsit ovat kalliita, osittain on niistä valmistetuilla muotokappaleilla osaksi vielä myös i-toivottuja termoplastisia ominaisuuksia tai ne eivät ole riittävästi liuottimia tai kuumuutta kestäviä. Muotokappaleiden, joita käytetään sähköteollisuudessa, kuten esim. kytkimien, painonappien, varokkeenpitimien, rungonosien, transistori-pidikkeiden, integroitujen kytkinpiirien jne., täytyy lisäksi olla riittävässä määrässä pintavuotovirtaa kestäviä.

Melamiinihartsipuristusaineilla on suuremmat jälkikutistumisarvot kuin esim. fenolihartsipuristusmassoilla ja ennenkaikkea polyesteriharts- ja epoksihartsipuristusmassoilla. Tämä tavallisten melamiinihartsipuristuskappaleiden kutistuminen sallii käytön ainoastaan siellä, missä toleranssit ovat suuret ja lämpeneminen vähäistä. Käyttämällä suurempia osuuksia epäorgaanisia erikoistäyteaineita, esim. aluminiumoksidihydraattia (vrt. DE-hakemusjulkaisu 2 356 298) kivijauhetta jne. voidaan jälkikutistumista pienentää, kuitenkin täytyy tällöin ottaa huomioon useimmiten huonommat virtausominaisuudet melamiinihartsipuristusmassoja valmistettaessa.

DE-hakemusjulkaisusta 2 603 767 ja 2 603 768 tunnetaan elektrolyyttiä sisältämättömiä melamiinihartseja, jotka antavat puristeita, joilla on suuri sähköinen vastus ja suuri sähköinen pintavuotovirtalujuus. Näillä tunnetuilla melamiinihartseilla valmistettujen puristusmassojen valmistus- ja jälkikutistuminen on kuitenkin vielä liian suuri suurempien muotokappaleiden valmistusta varten.

Nyt keksittiin yllättäen, että melamiini-formaldehydi-hartsit, joissa moolia kohti melamiinia on vähemmän kuin 1,3 moolia formaldehydiä, valmistettaessa puristus- tai muottimassaksi, riippumatta käytetystä täyteaineesta, antavat vain aivan pieniä arvoja valmistus- ja jälkikutistumisella. Moolisuhde melamiinin ja formaldehydin välillä on keksinnön mukaisissa hartseissa 1: (1,25-1), edullisesti 1: (1,20-1,12). Melamiini-formaldehydi-kondensaatteihin, joissa moolia kohti melamiinia on vähemmän kuin 1,3 moolia formaldehydiä, ei kuitenkaan tähän asti ole päästy tavallisessa alkalisessa tai neutraalissa kondensoinnissa. Keksinnön mukaisia melamiiniformaldehydi-hartseja voidaan kuitenkin valmistaa yksinkertaisella tavalla, kun kondensaatio saatetaan tapahtumaan glykolimonoeetterin, jolla on yleinen kaava I



(I)

jossa R on alkyyli, jossa on 1-4 C-atomia ja n on kokonaisluku 1-5, läsnäollessa liuottimena ja eetteröimisaineena ja pienen määrän sellaista elektrolyyttiä läsnäollessa, että kondensaattiossa pH-arvo asettuu lähes neutraalista heikosti alkaliseen, edullisesti pH-arvoon 7,2-8,5. Syntyneet hartsit ovat osaeetteröityjä ja niitä voidaan valmistaa suuressa väkevyydessä ja suurella viskositeetilla, mikä helpottaa puristusmassojen työstettävyyttä.

Formaldehydiä käytetään normaalisti tavallisen 39%:isen vesiliuoksen muodossa. Mutta voidaan myös käyttää paraformaldehydiä tai väkevempiä formaldehydiliuoksia tai formaldehydin liuoksia kaavan I glykolimonoeettereissä. Laskettuna yhtä moolia kohti käytettävää formaldehydiä käytetään 1-6 moolia kaavan I mukaista glykolimonoeetteriä. Glykolimonoeetterin ylimäärä voidaan tislata pois kondensaation päätyttyä, edullisesti alennetussa paineessa. Elektrolyyttiä, joka kondensaattiossa säättää pH-arvon lähes neutraalista heikosti emäksiseen, edullisesti pH-arvoon 7,2-8,5, tarvitaan normaalisti 0,05 - 0,8 paino-%, laskettuna valmiin hartsin kiinteän aineen määrästä. Sopivia elektrolyyttejä ovat esimerkiksi alkalimetallihydroksidit tai -karbonaatit, kuten esim. natrium- tai kaliumhydroksidi tai kalium- tai natriumkarbonaatti tai aminoalkoholit, erityisesti tertiääriset aminoalkoholit, kuten esim. aminoetanoli, 3-aminopropanoli, N-metyyliaminoetanoli, N-etyyliaminoetanoli, N,N-dimetyyliaminoetanoli, N,N-dietyyliaminoetanoli, N,N-dipropyliaminoetanoli, N,N-dimetyyli-, -dietyyli- tai dipropyliaminopropanoli. Voidaan käyttää myös erilaisten sopivien elektrolyyttien seoksia. Käytettäessä edullisia tertiäärisiä aminoalkoholeja riittää normaalisti 0,1-0,5 paino-%, laskettuna valmiin hartsin kiinteän aineen määrästä. Kondensaatio saatetaan tapahtumaan lämpötiloissa 50-150°C, edullisesti 80-120°C, tarkoituksenmukaisesti sekoittaen kunnes haluttu kondensaatioaste on saavutettu. Kondensaatioaste mitataan kuten tavallisesti määrittämällä vedellä laimennettavuus. Tällöin titrataan mitattu tilavuusmäärä hartsia 20°C:ssa vedellä pysyvään samentumiseen. Vesiohennettavuuslukema 1: 0,5 tarkoittaa siten, että sekoitettaessa 1 tilavuusosa hartsia 0,5 tilavuusosan kanssa vettä syntyy pysyvä samennus.

Yleensä jatketaan kondensoimista niin kauan kunnes saavutetaan vedellä ohennettavuus 1: 0,5 - 1: 2,5, edullisesti 1: 0,5 - 1: 1,2. Sitten tislataan alennetussa paineessa, yleensä vesisuihkutyhjössä noin 10-100 mbar, lisätty vesi ja syntynyt reaktiovesi pois, jolloin mahdollisesti myös ylimääräinen kaavan I mukainen glykolimonoeetteri

poistuu mukana. Kondensaatiossa kulloinkin käytettävissä lämpötiloista riippuen tislautuu jo kondensoinnin aikana osa vedestä pois.

Yleisen kaavan I mukaisia glykolimonoeettereitä, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisten osittain eetteröityjen hartsi- valmisteeseen, ovat esimerkiksi metyyli- glykoli, etyyli- glykoli, diglykolimonometyyli- eetteri, diglykolimonometyyli- eetteri, diglykolimonopropyyli- eetteri, triglykolimonometyyli- eetteri, triglykolimonometyyli- eetteri, triglykolimonopropyyli- eetteri, triglykolimonobutyyli- eetteri, tetraglykolimonometyyli- eetteri, tetraglykolimonometyyli- eetteri, tetraglykolimonopropyyli- eetteri, tetraglykolimonobutyyli- eetteri, penta- glykolimonometyyli-, etyyli-, propyyli- tai butyyli- eetteri. Voidaan käyttää myös yleisen kaavan I eri glykolimonoeetterien seoksia.

Muotokappaleiden esimerkiksi iskusitkeyden parantamiseksi saattaa olla edullista hartsin valmistuksessa ennen kondensaatiota tai sen aikana lisätä enintään 5 paino-%, laskettuna valmiin hartsin kiinteään aineen kokonaispitoisuudesta, silloitusainetta, jolla on yleinen kaava II:



jossa R' on -H, -CH₃ tai -CH₂OH ja m on kokonaisluku 1-4. Esimerkkejä tällaisista silloitusaineista ovat: glykoli, etyleenidiglykoli, etyleenitriglykoli, etyleenitetraglykoli, propyleeniglykoli, dipropyleeniglykoli, tripropyleeniglykoli, tetrapropyleeniglykoli, glyseriini, polyglyseriini.

Kuvatulla menetelmällä voidaan valmistaa keksinnön mukaisia hartseja, joissa moolisuhde melamiini: formaldehydi on 1: (1,25-1,12). Hartsi- en, joissa melamiinin moolisuhde formaldehydiin on 1: (1,12 - 1,0) vaatii etyleeni- tai propyleenikarbamidilisäyksen kondensoimis- panoksessa läsnäolevan ylimääräisen formaldehydin, ts. formaldehydi- osuuden, joka ylittää moolisuhteen 1: 1,12, sitomiseksi.

Keksinnön mukaiset hartsit ovat vähähajuisia, jolloin vähä- hajaisuus vähenee laskevan formaldehydipitoisuuden mukana. Hartsit,

joissa melamiinin moolisuhde formaldehydiin on 1 : (1,12-1,0) ovat myös jatkokäsittelyssä hajuttomia.

Keksinnön mukaiset hartsit voidaan sinänsä tunnetulla tavalla valmistaa puristusmassoiksi. Puristusmassojen valmistus ja työstö on kuvattu esim. teoksissa Ullmanss Encyclopädie der techn. Chemie, 3. painos, nide 14 (1963) s. 364-374 sekä Bachmann-Bertz: "Aminoplaste" (1967). s. 93-122. Valmistettaessa puristusmassoja sekoitetaan hartsi täyteaineen ja muiden lisääaineiden kuten esim. väriaineiden, juoksevuutta parantavien aineiden, liuku- ja irrotusaineiden, kovettimien tai kovettumista kiihdyttävien aineiden kanssa, vaivataan, kuivataan, hienonnetaan tai rakeistetaan ja värjätään, jolloin yksittäiset työvaiheet eivät normaalisti ole selvästi erotettavissa toisistaan, koska useampia prosesseja tapahtuu yhden ainoan työvaiheen aikana. Tunnettuja täyteaineita ovat esimerkiksi puujauhe, selluloosa, selluloosaesterijauhe, kivijauhe, lasijauhe, lasikuidut, puuvillahöytleet, jauho, tärkkelys, turve, asbestikuidut, grafiitti, kiillesuomut, lintteri, hamppu, tekokuidut, liitu, kalkki, kipsi, tulenkestävät savet, metallipöly, kuten esim. kuparijauhe jne., joista puujauhe ja selluloosa ovat edullisia.

Sinänsä tunnettuja kovettimia tai kovettumista kiihdyttäviä aineita ovat esim. hapot tai happoa lohkaisevat yhdisteet. Valitsemalla sopivat kovettimet tai kovettumista kiihdyttävät aineet voidaan puristusmassoilla asettaa haluttu kovettumisnopeus ilman että niiden sulaviskositeetti oleellisesti kasvaa. Sopivia kovettimia ovat esim. meripihkahappo-anhydridi, ftaalihappo-anhydridi, maleiinihappo-anhydridi, bentseenitetra karbonihappoanhydridi, polyfosforihappoesteri, mutta edullisesti kuitenkin muurahaishappo/vetyperoksidi-systeemi. Muurahaishappo on tällöin yleensä 85-paino-%:nen, vetyperoksidi 30 paino-%:nen ja muurahaishapon sekoitussuhde vetyperoksidiin on normaalisti 1:0,75 paino-osaa. Muurahaishappo/vetyperoksidikovettinta, josta kovettumisen jälkeen ei jää jäännöksi, käytetään ensintään 2 paino-%, edullisesti 0,5-1,5 paino-% laskettuna puristusmassan kokonaispainosta. Käytettäessä muita kovettimia täytyy mahdollisesti käyttää suurempia määriä.

Tunnettuja juoksevuusapuaineita ovat sorbitoli, glykolit ja glykoli-johdannaiset sekä polyglykolit. Liuku- tai irrotusaineina, joita tarvitaan muotokappaleen moitteetonta irtoamista varten puristus-

muotista, käytetään metallistearaatteja, edullisesti sinkki-, kalsium- ja magnesiumstearaattia. Värjäämistä varten voidaan käyttää orgaanisia ja epäorgaanisia piomenteja ja liukoisia väriaineita. Sopivat epäorgaaniset pigmentit pohjautuvat yleensä metallien erityisesti titaanin, sinkin, raudan, kromin, koboltin, lyijyn tai kadmiumin sulfideihin, oksideihin tai sekaoksidiin. Eräs edullinen mustapigmentti on noki. Orgaanisina pigmentteinä tulevat kysymykseen 'Colourindex'issä" pigmenttiväriaineiksi mainitut yhdisteet. Lisäaineet täytyy valita haluttua päämäärää vastaavasti.

Niinpä esimerkiksi grafiitin ja noen suuret pitoisuudet lisäävät sähkönjohtokykyä. Lisäämällä edelleen sinänsä tunnettuja lisäaineita, kuten esim. valoaineita, saavutetaan erikoisominaisuuksia.

Hartsin suhde täyteaineeseen määräytyy tunnetuksi täyteaineen lajin ja rakenteen mukaan. Hartsi/täyteaine-suhde vaihtelee tunnettu-
jen puristusmassojen valmistuksessa välillä 25:75 - 70:30, ts. 1 paino-
osaa hartsia kohti sekoitetaan 0,43-3 paino-osaa täyteainetta. Tätä
hartsi/täyteainesuhdetta käytetään myös valmistettaessa puristusmassoja
keksinnön mukaisia hartseja käyttäen.

Keksinnön mukaisten melamiini/formaldehydi-hartsien sekoittamisen täyteaineen ja muiden lisäaineiden kanssa tapahtuu tunnetuissa sekoituslaitteissa, kuten esimerkiksi sekoitusvalsseilla, sekoituskierukoilla, vaivaimilla, kierukkavaivaimilla, tarkoituksenmukaisesti lämpötiloissa väliltä 70-140°C, edullisesti välillä 105-120°C. Vaivaaminen korotetussa lämpötilassa tuo mukanaa, mitä vaivaamiseen tarvittavaan energiaan ja saavutettavissa olevaan seoksen homogeenisuuteen tulee, olennaisia etuja. Sekoittamisen jälkeen saatu seos jäähdytetään huoneen lämpötilaan, jolloin se yleensä jähmettyy. Jähmeä tuote hienonnetaan sitten kuten tavallista, tai rakeistetaan ja voidaan senjälkeen sinänsä tunnetulla tavalla puristamalla, siirtopuristamalla tai suulakepuristamalla valmistaa muotopuristeiksi. Puristaminen tapahtuu yleensä lämpötiloissa väliltä 120-180°C, edullisesti välillä 140-170°C paineissa väliltä 150-800 baaria, edullisesti 200-500 baaria. Puristusaika on yleensä 30 sekunnista 5 minuuttiin. Puristusmassoilla, jotka on valmistettu keksinnön mukaisilla hartseilla, on hyvä juoksevuus ja hyvin

vähäinen valmistus- ja jälkikutistuminen. Hartseilla, joissa melamiinin moolisuhde formaldehydin on 1: (1,20-1) saadaan valmistus- ja jälkikutistumiselle arvoja, jotka ovat käytännöllisesti katsoen 0. Keksinnön mukaisilla hartseilla valmistetuilla puristusmassoilla saadaan vähäisen reaktiivisuuden, kutistumattomuuden ja säröilykestävyyden perusteella suurempi työstölaajuus kuin tavallisilla melamiini-puristus-hartseilla. Ne kovettuvat värittöminä, pysyvät myös lämpökuormituksen alaisina kellastumattomina ja tarjoavat siten rajoittamattomia värjäysmahdollisuuksia. Näitä hartseja voidaan käyttää esimerkiksi kutistumattomina, pintavuotovirtoja kestävinä, mielivaltaisesti värjäytyvinä eristysaineina puristusmassoissa syömä- ja juoma-astioita varten, autoteollisuudessa, esim. jarru- ja kytkinpäällysteinä, sekä kaikenlaisten mitan pitävien muotokappaleiden valmistukseen.

Seuraavissa esimerkeissä ovat, ellei toisin ole esitetty, osat paino-osia, prosentit paino-prosentteja; ja lämpötilat on annettu Celsius-asteina.

Esimerkki 1

7,5 kg vesipitoista 39-%:sta formaldehydiliuosta, 7,5 kg vettä, 40 g dimetyyliamino-etanolia, 10,4 kg melamiinia ja 9,4 kg etyyliipolyglykolia (seos, jossa on n. 70% etyyliidiglykolia, 20% etyyliitriglykolia ja 10% etyyliitetraglykolia) sekoitetaan 100°C:ssa niin kauan kunnes saavutetaan vedellä ohennettavuus 1:1,0. Nyt tislataan vesisuihkutyössä lisätty vesi ja syntynyt reaktiovesi pois (yhteensä n. 12,7 g). Saadaan 22 kg käytännöllisesti 100%:sta puristusmassahartsia, jolla on suuri viskositeetti ja jota vielä voidaan vedellä laimentaa suhteessa 1:2. Melamiini/CH₂O/etyyliipolyglykoli-moolisuhde on 1 : 1,18:0,8.

Esimerkki 2

600 g vesipitoista 39-%:sta formaldehydi-liuosta, 5 g dimetyyliaminoetanolia, 700 g vettä, 700 ml metyyliidiglykolia, 50 g diglykolia (silloitusaineena) ja 810 g melamiinia kondensoidaan sekoittaen 110°C:ssa n. 3 tunnin ajan, kunnes vedellä ohennettavuus on 1:1,0. Sitten tislataan vesisuihkutyössä pois n. 700 ml vettä. Saatu hartsi on 71-%:nen ja sen melamiini/formaldehydi-moolisuhde on 1 : 1,21; tällä hartsilla valmistetun muotokappaleen ominaisuudet on esitetty taulukossa.

Esimerkki 3

923 g vesipitoista 39-%:sta formaldehydiliuosta, 1020 g vettä, 660 g etyyliipolyglykolia, jolla on sama koostumus kuin esimerkissä 1 annettu, 6 g dimetyyliaminoetanolia, 120 g diglykolia, ja 1260 g melamiinia kondensoidaan sekoittaen 120°C:n haudelämpötilassa kunnes vedellä ohennettavuus on 1 : 1,0. Sitten tislataan vesisuihkutyhjössä pois n. 1100 g vettä. Saatu hartsi on n. 60-%:nen ja sen melamiiniformaldehydi-moolisuhde on 1 : 1,20. Tällä hartsilla valmistetun muotokappaleen ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa.

Esimerkki 4

360 g vesipitoista 39-%:sta formaldehydiliuosta, 2 g dimetyyliaminoetanolia, 360 g vettä, 500 g melamiinia ja 450 g etyyliitriglykolia kondensoidaan 100°C:ssa kunnes vedellä ohennettavuus on 1 : 0,5, minkä jälkeen tislataan vesisuihkutyhjössä pois 300 ml vettä. Lopputuotteen vedellä ohennettavuus on 1 : 1,2. Tällä hartsilla valmistettujen muotokappaleiden ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa.

Esimerkki 5

1800 g vesipitoista 39-%:sta formaldehydiliuosta, 2100 g vettä, 1650 g metyyliidiglykolia, 10 g dimetyyliaminoetanolia ja 2400 g melamiinia (melamiini:formaldehydi = 1 : 1,23) kondensoidaan kunnes vedellä laimennettavuus on 1 : 1,0, 100°C:ssa. Vesisuihkutyhjössä tislataan pois n. 1950 ml vettä. Saadun hartsin vedellä laimennettavuus on 1 : 2,7. Tällä hartsilla valmistetun muotokappaleen ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa.

Esimerkki 6

720 g vesipitoista 39-%:sta formaldehydiliuosta, 1 g K_2CO_3 , 1000 g melamiinia, 600 g vettä, 1000 g etyyliipolyglykolia, jolla on esimerkissä 1 annettu koostumus, kondensoidaan 102°C:ssa n. 12 tuntia sekoittaen, kunnes saavutetaan vedellä laimennettavuus 1 : 1,1, sitten tislataan 50°C:n sisälämpötilassa ja 56,5 millibaarin paineessa pois n. 520 g vettä. Saatu hartsi on 62-%:nen ja melamiinin moolisuhde formaldehydiin on 1 : 1,179. Tällä hartsilla valmistetun muotokappaleen ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa.

Hartsien pitoisuusmäärittäminen laskettiin painohäviöstä, joka tapahtui näytteessä, jota kuumennettiin 1 tunti 13,3 mbaarin paineessa 120°C:ssa

Esimerkki 7 (vertailuesimerkki)

700 g vesipitoista 39-%:sta formaldehydiliuosta, 700 g vettä, 400 g metyyliiglykolia, 5 g dimetyyliaminoetanolia ja 810 g melamiinia (melamiini:formaldehydi = 1 : 1,41) kondensoidaan 100°C:ssa kunnes vedellä laimennettavuus on 1:1,0 ja tislataan sitten vesi pois vesisuihkutyhjössä. Saadaan 1800 g 75-%:sta hartsia, jonka vedellä laimennettavuus on 1 : 2,0. Tällä hartsiilla valmistetun muotokappaleen ominaisuudet on esitetty seuraavassa taulukossa.

Esimerkki 8

440 g vesipitoista 39-%:sta formaldehydiliuosta, 500 g vettä, 350 g metyyliidiglykolia, 3 g dimetyyliaminoetanolia, 40 g diglykolia ja 600 g melamiinia sekoitetaan n. 3 tuntia 100°C:ssa kunnes vedellä laimennettavuus on 1:1. Sitten tislataan vesisuihkutyhjössä pois n. 400 ml vettä ja lisätään senjälkeen sekoittaen 50°C:ssa 45 g etyleenivirtsa-ainetta. Saatua hartsi on 82%:nen, melamiini:formaldehydimoollisuhte on 1 : 1 ja se on rajoittamattomasti laimennettavissa metyyliidiglykolilla. Happaman katalyyysin alaisessa termisessä purkukondensoinnissa ei vapaudu formaldehydiä, ts. kondensaatti on myös työstöolosuhteissa hajuton.

Valmistus- ja jälkikutistumisen määrittämiseksi DIN 53 464:n mukaisesti ja pintavuotovirtalujuuden määrittämiseksi DIN 53 480 mukaisesti valmistettiin DIN 7708:n mukaisesti tyyppin 152 puristusmassoja seuraavasti:

70 osaa hartsia, 30 osaa selluloosaa, 1 osa sinkkistearaattia, 1 osa selityksessä mainitun systeemin kovetinta: muurahaishappo (85-%:nen) : vetyperoksidi (30-%:nen) = 1 : 0,75, valssataan 110°C:ssa valssissa valssimatoksi. Valssimatton rakeistamisen jälkeen valmistetaan normaalisauvanmuotissa 150-155°C:ssa, 250 baarissa ja 8 minuutin puristusajalla muotokappale. Valmistetulla muotokappaleella saadut tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon:

Taulukko

DIN 7708:n mukainen tyyppin 152 puristus- massa
Hartsin melamiini:formaldehydimoolisuhde
DIN 53464:n mukainen kutistuminen
Valmistus- Jälkikutistuminen, %
Pintavuotovirtalujuus DIN 53480:n mukaan

Kaupallinen Melamiinihartsi	1 : 2,6	0,46	1,1	KA3c
Kaupallinen Melamiinihartsi	1 : 1,8	0,4	1,0	KA3c
Kaupallinen Melamiinihartsi	1 : 1,65	0,4	0,9	KA3c
Esimerkki 7	1 : 1,41	0,38	0,85	KA3b
Esimerkki 5	1 : 1,23	0,25	0,5	KA3c
Esimerkki 2	1 : 1,21	0,25	0,45	KA3c
Esimerkki 3	1 : 1,20	0	0	KA3c
Esimerkki 1	1 : 1,18	0	0	KA3c
Esimerkki 4	1 : 1,18	0	0,05	KA3b
Esimerkki 6	1 : 1,18	0	0	KA3c

Keksinnön mukaisilla hartseilla valmistetut puristusmassat vastaavat muutoin muita DIN-määräyksissä puristusmassoille asetettuja vaatimuksia.

Patenttivaatimukset

1. Puristusmassana käyttökelpoinen osittain eetteröity melamiini-formaldehydiharts, jonka moolisuhde melamiini:formaldehydi on 1: (1,25-1), t u n n e t t u siitä, että hartsi on eetteröity glykolimonoeetterillä, jonka yleinen kaava on I



jossa R on 1-4 C-atomia sisältävä alkyyl, ja n on kokonaisluku 1-5.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen osittain eetteröity melamiini-formaldehydi-harts, t u n n e t t u siitä, että moolisuhde melamiini:formaldehydi on 1: (1,2 - 1,12).

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen osittain eetteröity melamiini-formaldehydiharts, t u n n e t t u siitä, että hartsi, laskettuna kiinteään aineen määrästä, sisältää enintään 5 paino-% glykolia, jonka yleinen kaava on II



jossa R' on -H, -CH₃ tai -CH₂OH ja m on kokonaisluku 1-4.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen osittain eetteröity melamiini-formaldehydiharts, t u n n e t t u siitä, että hartsi moolisuhteen melamiini:formaldehydi ollessa 1: (1,12-1) melamiinin ohella sisältää etyleeni- ja/tai propyleenikarbamidia.

5. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukaisten osittain eetteröityjen melamiini-formaldehydihartsien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että melamiinia ja formaldehydiä moolisuhteessa 1: (1,25 - 1) kondensoidaan glykolimonoeetterin läsnäollessa, jonka yleinen kaava on I



jossa R on 1-4 C-atomia sisältävä alkyyl, ja n on kokonaisluku 1-5, sekä sellaisen elektrolyytin läsnäollessa, että pH-arvo on suunnilleen neutraalista heikosti emäksiseen, kunnes vedellä ohentuvuus on 1: (0,5 - 2,5), jolloin moolisuhteen melamiini:formaldehydi ollessa 1: (1,12 - 1) kondensoidaan etyleeni- ja/tai propyleenikarbamidin läsnäollessa.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kondensoidaan kun läsnä on 0,05 - 0,8 paino-%:n elektrolyyttiä, laskettuna valmiin hartsin kiinteään aineen määrästä.

7. Patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kondensoidaan alkalimetallikarbonaatin ja/tai aminoalkoholin läsnäollessa.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 5-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kondensoidaan lämpötilassa 50 - 150°C kunnes vedellä laimentuvuus on 1: (0,5 - 1,1).

9. Jonkin patenttivaatimuksen 5-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätään, laskettuna kiinteään aineen määrästä, enintään 5 paino-% glykolia, jonka yleinen kaava on II



jossa R' on -H, -CH₃ tai -CH₂OH ja n on kokonaisluku 1-4.

10. Aminomuovipuristusmassa, jossa suhde hartsi:täyteaine on 1: (0,42 - 3), t u n n e t t u siitä, että massa on valmistettu sinänsä tunnetulla tavalla täyteaineesta, lisäaineista ja hartsista, jonka moolisuhde melamiini: formaldehydi = 1 : (1,25 - 1) ja joka on eetteröity glykolimonoeetterillä, jonka yleinen kaava on (I)



jossa R on 1-4 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, ja n on kokonaisluku 1-5.

Patentkrav

1. Såsom pressmassa användbart partiellt företrat melamin-formaldehydharts med ett molförhållande av melamin:formaldehyd av 1: (1,25-1), k ä n n e t e c k n a t därav, att hartset är företrat med en glykolmonometer med den allmänna formeln I



vari R är alkyl med 1-4 C-atomer och n är ett heltal 1-5.

2. Partiellt företrat melamin-formaldehydharts, enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att molförhållandet melamin:formaldehyd är 1: (1,2 - 1).

3. Partiellt företrat melamin-formaldehydharts enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att hartset, beräknat på mängden av det fasta ämnet, innehåller högst 5 vikt-% av en glykol med den allmänna formeln II



vari R' är -H, -CH₃ eller -CH₂OH och m är ett heltal 1-4.

4. Partiellt företrat melamin-formaldehydharts enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att hartset, då molförhållandet melamin: formaldehyd är 1: (1,12-1), jämte melamin innehåller etylen- och/eller propylenkarbamid.

5. Förfarande för framställning av partiellt företrade melamin-formaldehydhartser enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att melamin och formaldehyd i ett molförhållande av 1: (1,25-1) kondenseras i närvaro av en glykolmonometer med den allmänna formeln I



vari R är alkyl med 1-4 C-atomer och n är ett heltal 1-5 samt i närvaro av en sådan elektrolyt, att pH-värdet är ungefär från neutralt till svagt alkaliskt, tills vattenspädbarheten är 1: (0,5-2,5), varvid, då molförhållandet melamin:formaldehyd är 1: (1,12 - 1), man

kondenserar i närvaro av etylen- och/eller propylenkarbamid.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att man kondenserar i närvaro av 0,05 - 0,8 vikt-% av en elektrolyt beräknat på mängden av det fasta ämnet.

7. Förfarande enligt patentkravet 5 eller 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att man kondenserar i närvaro av ett alkalimetallkarbonat och/eller en aminoalkohol.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 5 - 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att man kondenserar vid en temperatur av 50-150°C tills vattenspädbarheten är 1: (0,5 - 1,1).

9. Förfarande enligt något av patentkraven 5 - 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att man tillsätter, beräknat på mängden av det fasta ämnet, högst 5 vikt-% av en glykol med den allmänna formeln II



vari R' är -H, -CH₃ eller -CH₂OH och n är ett heltal 1-4.

10. Aminoplastpressmassa, vari förhållandet harts:fyllmedel är 1: (0,42 - 3), k ä n n e t e c k n a t därav, att massan är framställd på i och för sig känt sätt av ett fyllmedel, tillsatsmedel och ett harts, vilket har ett molförhållande melamin: formaldehyd = 1 : (1,25-1) och vilket företrats med en glykolmonoeter med den allmänna formeln (I)



vari R är en alkylgrupp med 1-4 kolatomer och n är ett heltal 1-5.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 603 767 (C 08 L 61/26), 2 603 768 (C 07 D 251/64).