

12 **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift:
16.05.84

51 Int. Cl.³: **C 08 L 61/32 // D21H3/56,**
(C08L61/32, 33/04)

21 Anmeldenummer: **80105172.3**

22 Anmeldetag: **30.08.80**

54 **Lagerstabile polyacrylatmodifizierte Melaminharzlösung, Verfahren zu Ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

30 Priorität: **10.09.79 DE 2936518**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.04.81 Patentblatt 81/15

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.05.84 Patentblatt 84/20

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI NL SE

56 Entgegenhaltungen:
DE - A - 2 635 732
DE - B - 1 260 772
FR - A - 1 599 439
US - A - 3 107 227

73 Patentinhaber: **CASELLA Aktiengesellschaft, Hanauer**
Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)

72 Erfinder: **Adam, Wilhelm, Dr., Schwalbenstrasse 15,**
D-6078 Neu-Isenburg (DE)
Erfinder: **Wagner, Curt A., Lauterbacher Strasse 16,**
D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)
Erfinder: **Konrad, Renate, Melsunger Strasse 18,**
D-6000 Frankfurt am Main 60 (DE)
Erfinder: **Engelhardt, Friedrich, Dr., Hünfelder**
Strasse 20, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)
Erfinder: **Riegel, Ulrich, Steinäcker Strasse 6,**
D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)
Erfinder: **Eckardt, Georg-Wolfgang, Dr., Hünfelder**
Strasse 18, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)
Erfinder: **Plesch, Steffen, Dr., An der Heide 32,**
D-6370 Oberursel (DE)

74 Vertreter: **Urbach, Hans-Georg, Dr. et al, Hanauer**
Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)

EP 0 026 841 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Lagerstabiles acrylatmodifiziertes Melaminharz, seine Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft eine wäßrige Tränkhharzlösung auf der Basis eines Gemisches aus Melaminharz und eines wasserlöslichen Acrylatpolymerisats mit hervorragender Lagerfähigkeit, die zur Herstellung von Schichtstoffen und beschichteten Holzwerkstoffen mit Oberflächen von ausgezeichneter Wetterfestigkeit dient.

Tränkhharzlösungen auf Melaminharzbasis werden bei der Herstellung dekorativer Schichtpreßstoffe und bei der Oberflächenveredelung von Holzwerkstoffen, wie z. B. Holzspanplatten und Holzfaserhartplatten zur Imprägnierung von Papier- oder Gewebefolien benötigt, welche bei den fertigen Schichtpreß- oder Holzwerkstoffen die dekorative oder schützende Oberfläche bilden.

Bei der Herstellung der dekorativen Schichtpreßstoffe und der Oberflächenveredelung von Holzwerkstoffen werden die Gewebe- oder Papierbahnen in den wäßrigen Tränkhharzlösungen auf einen bestimmten Harzanteil imprägniert und bei Temperaturen von 120—160°C auf einen bestimmten Restfeuchtegehalt getrocknet. Die so behandelten Gewebe- oder Papierbahnen werden auf Holzwerkstoffe oder einen Stapel beharzter Papiere aufgepreßt, wobei Preßdrucke von 8 bis 120 bar und Temperaturen von 100—165°C angewandt werden.

Auf diese Weise werden dekorative Schichtpreßstoffe und beschichtete Holzwerkstoffe erhalten, die vornehmlich im Innenbau zur Herstellung von Möbeln, Auskleiden von Wänden und Decken und im sanitären Bereich, um nur einige Anwendungsgebiete zu nennen, eingesetzt werden. Für die Anwendung im Freien, z. B. für Fassaden oder Fertighäuser sind diese Lamine nicht geeignet, da es innerhalb von 3—5 Jahren zu starken Glanzverlusten und Angriffen der Oberfläche kommt.

Melaminharze werden durch Kondensation von Formaldehyd mit Melamin hergestellt, wobei die Kondensation nur soweit durchgeführt wird, daß die Reaktionsprodukte noch löslich und schmelzbar bleiben. Wenn dieser Zustand erreicht ist, wird die Kondensation abgebrochen, was z. B. durch Abkühlen und Einstellen eines schwach alkalischen pH-Wertes erfolgen kann. Man erhält so nicht voll auskondensierte Produkte, die auch als Melaminharzvorkondensate bezeichnet werden und die in Form ihrer wäßrigen Lösungen als Tränkhharze verwendet werden. Das Tränkhharz kann auch zum Teil mit niederen Alkoholen veräthert oder mit Modifizierungsmitteln, wie Zucker, mehrwertigen Alkoholen, Carbamiden und Sulfonamiden modifiziert und auch mit sauer reagierenden anorganischen oder organischen Salzen katalysiert sein. Es ist vor allem bei der Beschichtung von Holzwerkstoffen wichtig, daß eine Elastifizierung der eingesetzten Melaminharze mit Elastifizierungsmitteln vorgenommen wird, um eine nachträgliche Rißbildung der beschichteten Oberfläche zu vermeiden.

Bei der Verpressung der mit Tränkhharz imprägnierten und getrockneten Gewebe- oder Papierbahnen zu Laminaten erfolgt eine Aushärtung infolge einer durchgehenden Vernetzung des Kondensates.

Es ist bekannt (DOS 144 156), den Aminoplasttränkhharzen wässrige Polymerisat-Dispersionen und hydroxylgruppenhaltige Substanzen sowie anorganische Verbindungen mit Schichtgitterstruktur zuzusetzen. Diese Produkte weisen jedoch die bekannten Nachteile wäßriger Dispersionen auf, wie Absetzneigung, Frostempfindlichkeit, schlechte Durchtränkbarkeit und nachteilige Wirkung der in den Dispersionen enthaltenen Emulgatoren auf die Wasserfestigkeit der hergestellten Werkstoffe.

Ferner ist bekannt (DAS 1 137 303) den Melaminharzen Verdickungsmittel zuzusetzen. Bei diesem Verfahren wird jedoch mit einer relativ hohen Viskosität gearbeitet, was die erforderliche Durchimprägnierung sehr erschwert.

Ein weiteres Verfahren (DOS 2 146 101) beschreibt die Herstellung von haftvermittelnden Schichten unter Verwendung von Aminoplastharzen, die 25—75% eines wasserlöslichen Polymerisates enthalten.

Aus der DOS 2 460 994 sind auch bereits Tränkhharze bekannt, die aus einer Mischung von Melaminharz und einem wasserlöslichen Polymerisat bestehen und für die Herstellung wetterfester Oberflächen dienen. Diese Produkte haben jedoch eine relativ geringe Lagerfähigkeit, was naturgemäß die Verarbeitung erschwert und z. B. den Versand anwendungsfertiger Produkte über größere Entfernungen unmöglich macht.

Die Deutsche Offenlegungsschrift 2 635 732 offenbart Mischungen aus einem Melamin-Formaldehydharz, das gegebenenfalls auch ganz oder teilweise mit Alkanolen veräthert sein kann, aber frei ist von Aminen mit einer Dispersion eines in Wasser nicht löslichen Copolymerisats aus Acrylsäure-alkylestern, die frei von Hydroxygruppen, gegebenenfalls Acrylnitril und/oder Acrylamid und einer geringen Menge Acryloyl-formyl-diaminomethan.

Aus der Deutschen Auslegeschrift 1 260 772 sind Mischungen bekannt aus 80—99,5 Gew.-% eines gegebenenfalls modifizierten Aminoplastharzes mit 0,5 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Salzes eines Copolymerisats aus Acryl- bzw. Methacrylsäure und Alkylestern dieser Säuren und/oder Styrol. Auch hier eingesetzten Copolymerisate sind frei von Hydroxylgruppen. Die Mischungen der DE-OS 2 635 732 und der DE-AS 1 260 772 werden als Tränkhharze empfohlen. Sie zeigen jedoch noch technische Nachteile, die, je nach der Verarbeitungsweise, mehr oder weniger ins Gewicht fallen. So ergeben sich Nachteile bezüglich der Ausgewogenheit von Aushärtungsgrad, Elastizität und Glanz. Auch die Lagerstabilität dieser bekannten Produkte läßt noch Wünsche offen.

Die Französische Patentschrift 1 599 439 betrifft Lackbindemittel bestehend aus einem thermopla-

stischen Copolymerisat aus Styrol bzw. Styrolderivaten, α,β -ungesättigten Carbonsäuren und deren Hydroxyalkylestern, das einen Zusatz von 10 bis 40 Gew.-% eines Aminoplasten zur Vernetzung und Härtung enthält. Solche Produkte sind als Tränkharze nicht zu verwenden.

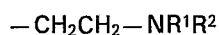
Die US-Patentschrift 3 107 227 beschreibt eine Mischung, bestehend überwiegend aus einem wasserlöslichen Aminsatz eines Copolymerisats aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und einem Zusatz von bis zu 50% eines methylverätherten Methylolmelamins. Die Produkte dienen bei der Herstellung von gegebenenfalls pigmentierten Überzügen als Filmbildner bzw. Pigmentbinder. Sie sind als Tränkharze ebenfalls nicht brauchbar.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß niedrigviskose wäßrige Tränkharzlösungen die 30 bis 70 Gew.-% Festharz enthalten, das zu

- A) 80—98 Gew.-% aus einem gegebenenfalls mit bekannten Modifizierungsmitteln modifizierten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, in dem das Molverhältnis Melamin zu Formaldehyd 1 : 1,4 bis 1 : 2,6, vorzugsweise 1 : 1,5 bis 1 : 2,3 beträgt, das 0,2 bis 1,0 Gew.-% vorzugsweise 0,25 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf Festkörper eines Amins der Formel I



worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen und R^3 2-Hydroxyäthyl, 2-(2-Hydroxyäthoxy)-äthyl, 3-Hydroxypropyl-(1), 3-Hydroxypropyl-(2), 2,3-Dihydroxypropyl oder einen Rest der Formel



bedeuten, wobei dieses Amin ganz oder teilweise in Form seiner Reaktionsprodukte mit dem Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt vorliegen kann, und gegebenenfalls 0,5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Festkörper eines Modifizierungsmittels auf Basis niederer, gesättigter Fettsäureamide enthält, und zu

- B) 2—20 Gew.-% aus einem wasserlöslichen Copolymerisat aus

- a) 0—53,3 Gew.-% eines Esters der Acrylsäure, Methacrylsäure Crotonsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure und eines Alkohols mit 1 bis 4 C-Atomen und/oder Acrylnitril, und/oder Methacrylnitril oder eines Gemisches dieser Verbindungen,
- b) 0,5—96,4 Gew.-% eines Oxyäthyl- oder Oxypropylesters der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure und/oder des Umsetzungsproduktes dieser Säuren mit Glycid oder eines Gemisches dieser Verbindungen,
- c) 0,5—25 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder Crotonsäure und/oder Acrylamid, Methacrylamid, Crotonamid, Maleinhalbamid oder eines Gemisches dieser Verbindungen besteht, die Nachteile der bisher bekannten Produkte nicht aufweisen, sich insbesondere durch eine hervorragende Lagerstabilität auszeichnen und bei bestimmungsgemäßer Verwendung Oberflächen von ausgezeichneter Wetterfestigkeit liefern.

Die unter a) erwähnten Ester der genannten Säuren können als alkoholische Komponente Methanol, Äthanol und n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol und tert.-Butanol enthalten.

Erfindungsgemäße Tränkharzlösungen werden hergestellt, indem man die Komponenten A und B in den angegebenen Mengenverhältnissen mischt.

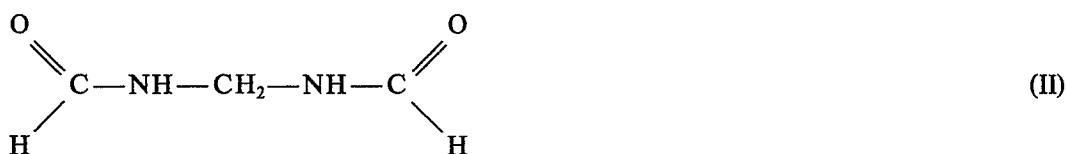
Zweckmäßigerweise erfolgt dabei die Zumischung des Polymerisats in Form einer Lösung, insbesondere in Form einer Lösung wie sie bei der Herstellung des Polymerisats anfällt.

Anschließend können den erfindungsgemäßen Harzlösungen noch bekannte Härter bzw. Härtungsbeschleuniger, z. B. Salze schwacher bis starker organischer Säuren, beispielsweise Diäthanolaminacetat, Äthanolaminhydrochlorid, Äthylendiaminacetat, Ammoniumrhodanid, Ammoniumlactat, Äthylendiaminphosphat oder Morpholin-p-toluolsulfonat zugefügt werden, um die Härtung zu beschleunigen.

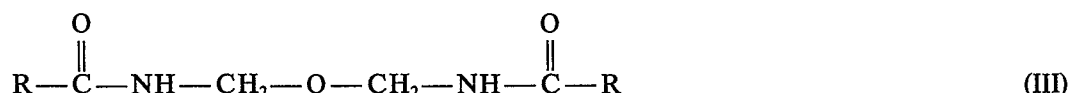
Aufgrund der hervorragenden Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Harze in Gegenwart bekannter Härter ist es auch möglich, den Harzen schon vor dem Versand einen Härter in der zur Aushärtung ausreichenden Menge zuzusetzen.

Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen acrylatmodifizierten Harzlösungen bevorzugt sind, sind solche, die ein Amin der Formel I enthalten in dem R^1 und R^2 Methylgruppen sind, oder in dem R^3 2-Hydroxyäthyl oder 2,3-Dihydroxypropyl ist. Besonders bevorzugt sind solche Vorkondensate, in denen bevorzugte Elemente kombiniert sind, wie z. B. solche die als Amin der Formel I Dimethyl-äthanolamin oder 1-(Dimethylamino) 2,3-dihydroxypropan enthalten.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Melamin-Formaldehyd Vorkondensaten sind diejenigen, welche 0,5 bis 40 Gew.-% bezogen auf Festkörper, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% Modifizierungsmittel auf Basis niederer, gesättigter Fettsäureamide enthalten. Bekannte derartige Modifizierungsmittel sind beispielsweise das aus der DOS 2 149 970 bekannte Methylenbisformamid der Formel II



die aus der DOS 2 558 148 bekannten Bis-(N-acylaminomethyl)äther der Formel III



worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

Weitere gut geeignete Modifizierungsmittel auf Basis niederer, gesättigter Fettsäureamide sind die Kondensationsprodukte aus ϵ -Caprolactam, Formaldehyd und Formamid im Molverhältnis 1 : a : b, wobei a eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 2 und b eine Zahl von 1 bis 19, vorzugsweise 1,

bedeutet und a und b so gewählt, daß der Quotient $\frac{a}{b+1} = 0,5$ bis 1 ist.

Hierbei sind unter den Kondensationsprodukten besonders das N-(Formylaminomethyl)- ϵ -caprolactam und das N-(N'-Formyl-N'-hydroxymethyl-aminomethyl)- ϵ -caprolactam zu erwähnen.

Die Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Harzlösungen erforderlichen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate werden hergestellt, indem in an sich bekannter Weise Melamin, Formaldehyd und gegebenenfalls an sich bekannte Modifizierungsmittel in Gegenwart üblicher anorganischer Basen im pH-Bereich von 8,2 bis 10,4 kondensiert werden, bis eine Wasserverdünnbarkeit von etwa 1 : 3,0 bis 1 : 0,8 erreicht ist. Vor, während oder nach der Kondensation wird dem Harzansatz 0,2 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf Feststoffe eines Amins der Formel I, worin die Reste R¹, R² und R³ die oben angegebenen Definitionen haben, zugesetzt. Eine Reihe an sich bekannter Modifizierungsmittel kann dem Kondensationsansatz auch nach der Kondensation in der gewünschten Menge noch zugefügt werden. Der pH-Wert von 8,2 bis 10,4, der zur Durchführung der Kondensation erforderlich ist, wird üblicherweise durch Zusatz bekannter anorganischer Basen, wie Alkalihydroxyde, z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxyd oder Alkalicarbonate, z. B. Soda oder Pottasche eingestellt.

Sofern der Zusatz des Amins der Formel I nach der Kondensation erfolgt, die in an sich bekannter Weise unter Verwendung von anorganischen Basen durchgeführt wurde, so ergibt sich im fertigen Harz ein Gesamtbasengehalt von anorganischer Base und Amin der Formel I, der geringfügig über den üblicherweise vorhandenen Basenmengen liegt. In der Regel wirkt sich dieser geringe Basenüberschuß in keiner Weise nachteilig aus. Will man absolut sicher gehen, daß keinerlei Abfall des Aushärtungsgrades eintritt, so kann man den Härter etwas höher dosieren oder die Preßbedingungen geringfügig verschärfen. Es ist auch möglich, jedoch nicht erforderlich, den geringen Basenüberschuß im fertigen Harz dadurch zu kompensieren, daß man einen dem bei der Kondensation anwesenden Alkali äquivalenten Teil des Amins der Formel I in Form seines Salzes mit einer starken anorganischen Säure, wie beispielsweise in Form des Sulfats oder des Hydrochlorids in das Harz nach der Kondensation einbringt, und nur den darüber hinausgehenden Teil des Amins der Formel I in Form der freien Base zusetzt. Am einfachsten gestaltet sich die Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte, wenn man das Amin der Formel I bereits vor Beginn der Kondensation dem Reaktionsansatz zufügt. In diesem Fall kann die Einstellung des zur Kondensation erforderlichen pH-Werts allein durch dieses Amin erreicht werden und der Zusatz an sich bekannter anorganischer Basen kann unterbleiben. Der Aminzusatz vor Beginn der Kondensation ist bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Harze daher bevorzugt.

Bei der Harzherstellung wird wie üblich die Kondensation nur soweit durchgeführt, daß die Harze noch löslich und schmelzbar bleiben. Dabei wird in der Regel bis zu einer begrenzten Wasserverdünnbarkeit — bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Harze in der Regel bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von etwa 1 : 3,0 bis 1 : 0,8 — kondensiert. In manchen Fällen, z. B. bei Zusatz von größeren Mengen von Salzen der Amidosulfosäure, können die erhaltenen Harze auch unbegrenzt wasserlöslich sein. Zur Bestimmung der Wasserverdünnbarkeit wird eine Probe des Harzes mit Wasser bei 20°C titriert. Zum Beispiel besagt die Angabe »Wasserverdünnbarkeit 1 : X«, daß a ml Harz bei 20°C X ml Wasser aufnehmen kann, ohne daß eine Trübung auftritt. Die Durchführung der Kondensation bei Aminoplastherstellung ist detailliert beschrieben, z. B. in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 1. Auflage, Vol. 1 (1947), 756—759; Houben-Weyl »Methoden der organischen Chemie«, Bd. XIV/2; »Makromolekulare Stoffe«, Teil 2, (1963), Georg Thieme Verlag Stuttgart, insbesondere Seiten 346 bis 357 (Harnstoffkondensate), S. 357—371 (Melaminkondensate), S. 382—388 (Kondensati-

onsprodukte von Dicyandiamid und Guanidin); John F. Blais »Amino Resins«. Reinhold Publishing Corp., New York (1959), Seiten 26—53; C. P. Vale »Aminoplastics« Cleaver Hume Press Ltd., London (1950), Seiten 12—87; Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7 (1973), Seiten 403 bis 414.

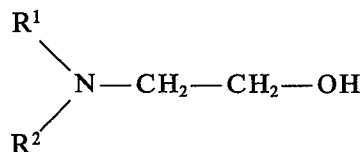
Bei der Herstellung der Harze können auch noch andere bekannte Modifizierungsmittel, beispielsweise wasserlösliche Mono- oder Dialkohole, wie Methanol, Äthanol, Äthylenglykol, Äthylendiglykol, ferner Pentaerythrit, Carbamate, wie Methylcarbamate, Methoxyäthylcarbamate, Salze der Malein- oder Furmaramidsäure, Zucker, Sorbit, Amidosulfonsäure, aromatische Sulfonsäureamide oder Salze zugefügt werden.

Die Herstellung des als Modifizierungsmittel einsetzbaren Kondensationsproduktes aus ϵ -Caprolactam, Formaldehyd und Formamid kann beispielsweise nach den Angaben der DOS 2 755 588 erfolgen.

Das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Harzlösung eingesetzte wasserlösliche Copolymerisat wird durch Copolymerisation der unter a), b) und c) genannten Verbindungen erhalten, wobei von den Gruppen b) und c) mindestens eine der genannten Verbindungen vorhanden sein muß. Es können in jeder der Gruppen a), b) oder c) aber auch ein Gemisch zweier oder mehrerer Verbindungen vorliegen, z. B. in der Gruppe c) ein Gemisch aus Acrylamid und Acrylsäure.

Die Copolymerisation wird in an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 20 und 130°C, vorzugsweise zwischen 50—90°C durchgeführt. Geeignete Polymerisationsmedien sind Wasser und mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, wie z. B. Methanol, Äthanol, Isopropanol, Aceton, Dioxan, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, usw. sowie Mischungen von wassermischbaren Lösungsmitteln untereinander und/oder mit Wasser. Die Copolymerisation soll so geführt werden, daß die Viskosität der erhaltenen Lösung des wasserlöslichen Polymerisats 100—10 000 mPas beträgt, vorzugsweise 100—2000 mPas, da höher viskose Produkte weniger gut mit dem Melaminharz mischbar sind, was dadurch erreicht wird, daß der Polymerisationslösung Regler wie Tetrachlorkohlenstoff, Isooctylthioglykolat, Thioglycerin, n-Butylmercaptan u. a. und/oder ein Gemisch dieser Verbindungen zugefügt werden.

Um eine Verträglichkeit mit dem Melaminharz sicherzustellen muß die fertige Polymerisationslösung auf einen schwach basischen pH-Wert, von z. B. pH = 7,5 bis 8,0, mit ausschließlich organischen Aminen der allgemeinen Formel



worin R₁ und R₂ die oben angegebenen Bedeutungen haben, vorzugsweise Dimethylaminoethanol, eingestellt werden.

Bevorzugte wasserlösliche Polymerisate sind solche, die durch Copolymerisation von

- 0—30 Gew.-% der unter a) genannten Verbindungen
- 25—80 Gew.-% der unter b) genannten Verbindungen
- 2—25 Gew.-% der unter c) genannten Verbindungen

erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen lagerstabilen niedrigviskosen wäßrigen Tränklarzlösungen eignen sich hervorragend für die Imprägnierung von saugfähigen Trägerbahnen, wie Papier, Vliese oder Gewebe, für Deckschichten bei der Herstellung von Schichtstoffen. Unter Schichtstoffen werden dabei insbesondere dekorative Schichtpreßstoffplatten, gemäß DIN 16 926, kunststoffbeschichtete dekorative Holzfasernplatten gemäß DIN 68 751 und kunststoffbeschichtete dekorative Flachpreßplatten gemäß DIN 68 765 sowie andere dekorativ beschichtete Holzwerkstoffe, wie dekorativ beschichtete Holzspanplatten verstanden. Die Herstellung solcher Schichtstoffe ist z. B. beschrieben in John F. Blais »Amino Resins« Reinhold Publishing Corp. New York (1959), 122—138; C. P. VALE »Aminoplastics« Cleaver—Hume Press LTD London (1950), 209—214; Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7 (1974), 417—418.

Es überraschte, daß man lagerstabile niedrigviskose wässrige Tränklarze für saugfähige Trägerbahnen für Deckschichten von Schichtstoffen herstellen kann, indem man eine Mischung aus einem Melaminharz und einem wasserlöslichen Polymerisat verwendet, das reaktive Gruppen im Makromolekül enthält, die mit dem Melaminharz reagieren können. Dies war insbesondere deshalb überraschend, weil zu erwarten war, daß die notwendige Wasserfestigkeit der getränkten und verpreßten Deckschichten durch die Mitverwendung wasserlöslicher Polymerisate leiden würde. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die erfindungsgemäßen lagerstabilen Tränklarze ausgezeichnet geeignet sind zur Herstellung von Schichtpreßstoffen mit erhöhter Außenwitterungsbeständigkeit und zur Herstellung besonders elastischer, hochglänzender und dabei wasserfester beschichteter Holzspanplatten. Aber auch für die Tränkung von Deckschichten anderer Schichtstoffe zeigen die erfindungsgemäßen Tränk-

harze Vorteile gegenüber den bisher bekannten Harzen.

Bei Herstellung von dekorativen Schichtstoffen für die Außenanwendung ist es naturgemäß zweckmäßig, ausgewählte Dekorpapiere, die insbesondere den Anforderungen an die Lichtechtheit nach der Textilnormen-Skala 7—8 entsprechen müssen, einzusetzen.

5 Zur Imprägnierung der Overlay- und Dekorbahnen für Schichtpreßstoffe ist vorzugsweise eine erfindungsgemäße Tränkhharzlösung geeignet, die 40 bis 56 Gew.-% Festharz enthält, das zu 80 bis 98 Gew.-% aus Melaminharz und zu 2 bis 20 Gew.-% aus einem wasserlöslichen Polymerisat besteht.

10 Zur Imprägnierung der für die Oberflächenbeschichtung von dekorativen Holzwerkstoffen benutzten Bahnen eignet sich vorzugsweise eine erfindungsgemäße Tränkhharzlösung, die 45 bis 56 Gew.-% Festharz enthält, das zu 80 bis 98 Gew.-% aus Melaminharz und zu 2 bis 20 Gew.-% aus einem wasserlöslichen Polymerisat besteht.

Für die Herstellung dünner hochelastischer Lamine ist vorzugsweise eine erfindungsgemäße Tränkhharzlösung geeignet, die 40 bis 56 Gew.-% Festharz enthält, das zu 80 bis 98 Gew.-% aus Melaminharz und zu 2 bis 20 Gew.-% aus einem wasserlöslichen Polymerisat besteht.

15 Die Tränkung der für die Deckschichten benutzten Papiere, Vliese oder Gewebe mit dem erfindungsgemäßen Tränkhharz erfolgt in bekannter Weise in Imprägnieranlagen und die Verpressung der imprägnierten und getrockneten Deckschichten erfolgt nach bekannten Methoden in Ein- oder Mehrtagenpressen. Es kann angenommen werden, daß —OH, —CONH₂, —CONH—CH₂OH Gruppierungen des wasserlöslichen Polymerisats mit der Melaminharzkomponente des Tränkhharzes unter den Verarbeitungsbedingungen in Reaktion treten.

20 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen. Die Beispiele 1 bis 3 betreffen die Herstellung erfindungsgemäßer Tränkhharzlösungen und deren Verwendung zur Herstellung von Schichtstoffen für die Außenverwendung. Die Beispiele A und B sind Vergleichsbeispiele.

25

Beispiel 1

a) 440 g 39 Gew.-% Formaldehydlösung, 25 ml Wasser, 3 g Dimethylaminoäthanol, 15 g 40 Gew.-%ige wäßrige Lösung von Amidosulfonsäurem Natrium, 35 g Methanol, 25 g Isopropanol und 345 g Melamin werden im Verlauf von 40 Minuten auf 90°C erwärmt und bei dieser Temperatur 2 Std. gerührt. Hierbei entsteht eine klare Harzlösung, die eine Wasserverdünnbarkeit von 1 : 2,0, aufweist. Diese Lösung wird noch mit 54 g Wasser und 54 g eines Mischkondensats aus Formaldehyd, Formamid und ϵ -Caprolactam im Molverhältnis 5 : 9 : 1 versetzt und dann für die im Abschnitt c) beschriebene Herstellung einer erfindungsgemäßen Harzlösung eingesetzt.

35 b) In einem mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Bodenauslauf versehenen Vorratsgefäß von 2 l Inhalt werden unter Rühren und Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes 550 g = 700 ml Isopropanol, 250 g = 250 ml Trinkwasser, 8 g = 5 ml Tetrachlorkohlenstoff, 182 g Oxäthylmethacrylat, 35 g Acrylamid und 20 g Acrylsäure nacheinander zugegeben, wobei eine klare, homogene Monomerenlösung entsteht.

40 Eine Lösung von 3,0 g Ammoniumpersulfat in 50 g = ml Trinkwasser wird getrennt hergestellt (Katalysatorlösung). Als Polymerisationsgefäß dient ein Glaskolben von 2 l Fassungsvermögen, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und 2 Zuläufen für die Monomeren- und katalysatorlösung. Der Polymerisationsreaktor wird mittels eines Wasserbades auf eine Temperatur von 78—80°C vorgeheizt. Man läßt nun 150 ml der Monomerenlösung über das Bodenventil aus dem Vorratsgefäß in den vorgeheizten Reaktionskolben zulaufen. Unter Rühren wird ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet. Dann werden 5 ml der Katalysatorlösung in einer Portion zugesetzt. Die Polymerisation setzt nach ca. 5 Min. ein, die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt auf 81—82° an, und es stellt sich ein schwacher Rückfluß ein. Die restliche Monomerenlösung und Katalysatorlösung wird nun in solcher Menge in den Reaktionskolben dosiert, daß ein schwacher Rückfluß aufrechterhalten bleibt. Der für den Zulauf der Monomerenlösung aus dem Vorratsgefäß in den Reaktor erforderliche Zeitraum, nachdem die Polymerisation angesprungen ist, beträgt 1½—2 Stunden.

45 Das Ende der Polymerisationsreaktion zeigt sich dadurch an, daß der Rückfluß schwächer wird. Bei gleicher Wasserbadtemperatur wird jetzt 2 Std. unter schwachem Rückfluß weitergerührt.

50 Man gibt nun 20 g Dimethylaminoäthanol zu und ersetzt den Rückflußkühler durch einen Destillationsaufsatz. Bei einer Badtemperatur von 60—70°C wird unter Wasserstrahlvakuum (20—50 mm) so lange destilliert, bis kein Isopropanol mehr übergeht. Die viskose Polymerisatlösung wird jetzt mit 200 ml Trinkwasser verdünnt und mit weiteren 10 g Dimethylaminoäthanol versetzt, um einen pH von 6,5—7 zu erreichen.

60 Als Endprodukt wird eine homogene, klare, gelblichbraune Polymerisatlösung mit einem Festgehalt von 40% erhalten.

c) 1000 g des gemäß Abschnitt a) hergestellten Melaminharzes werden mit 70 g der gemäß Abschnitt b) hergestellten Copolymerisatlösung gemischt. (Ca. 5% fest auf Melaminharz fest gerechnet).

65 In diese Mischung werden 2,8 g N,N-Dimethyläthanolaminformiat, 0,56 g eines Härters auf Basis

von Polyphosphorsäureestern und 1,7 g eines Tränkhilfsmittels auf Basis eines oxäthylierten Alkylphenols sowie 115 g Wasser eingerührt.

Man erhält ca. 1190 g einer Tränklösung mit einem Festkörpergehalt von ca. 50% und einer Viskosität von 15–20 s, gemessen gemäß 4 DIN 53 211 bei 20° C.

In der wie oben hergestellten Tränkharzlösung wurde ein Rohpapier, mit einem Flächengewicht von 80 g/m² ohne Luftschluß imprägniert und wie üblich unter Einwirkung von Umluft bei Temperaturen von 130–160° C getrocknet. Das imprägnierte Papier zeigte einen Harzanteil von 60% und eine Restfeuchte (5 min/160° C) von 5–6%. 5

Das imprägnierte Papier wurde auf konventionellen Kernlagen, wie sie zur Herstellung dekorativer Phenolkernschichtstoffen verwendet werden, zu einem Hochdruckschichtstoff mit dekorativer, hochglänzender Oberfläche, unter einem Preßdruck von 100 bar, einer Preßzeit von 12 min bei 140° C am Objekt, mit anschließender Rückkühlung auf 50° C verpreßt. 10

Die Prüfung des wie beschrieben hergestellten Schichtstoffes im Xeno-Test-Gerät der QLG-Hanau, Type 1200, ergab bei Bewetterung im Zyklus 17/3, d. h. während 20 min Bestrahlung zusätzlich 3 min Beregnung, bis zu einem Glanzabfall von ca. 50% eine Standzeit von 350 Stunden. 15

Die Stabilität der verwendeten Kombination des Melaminharzes mit dem Acrylatzusatz ohne Härter beträgt bei Raumtemperatur ca. 4 Wochen.

Zu einem praktisch gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Harzlösung anstelle des nach Absatz a) hergestellten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats ein gemäß Absatz a) hergestelltes verwendet, oder wenn man das gemäß Absatz b) hergestellte Copolymerisat durch ein gemäß Absatz b) hergestelltes ersetzt. 20

a) 1435 g 39 Gew.-%ige wäßrige Formaldehydlösung, 80 ml Wasser, 9 g Dimethylaminoäthanol, 50 g 40 Gew.-%ige wäßrige Lösung von amidosulfonsaurem Natrium, 115 g Methanol und 1132 g Melamin werden im Verlauf von 40 Minuten auf 90° C erwärmt und 2 Std. bei dieser Temperatur gerührt. Hierbei entsteht eine klare Harzlösung, die eine Wasserverdünnbarkeit von 1 : 2,0 aufweist. Diese Lösung wird noch mit 116 g Wasser und 175 g eines Mischkondensats aus Formaldehyd, Formamid und ϵ -Caprolactam im Molverhältnis 5 : 9 : 1 versetzt und kann dann ebenfalls für die im Abschnitt c) beschriebene Herstellung einer erfindungsgemäßen Harzlösung eingesetzt werden. 25 30

b) In einem mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Bodenauslauf versehenen Vorratsgefäß von 2 l Inhalt werden unter Rühren und Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes 392 g = 500 ml Isopropanol, 150 g = ml Trinkwasser, 4,8 g = 3 ml Tetrachlorkohlenstoff, 100 g Oxäthylmethacrylat, 84 g Methacrylsäureglycerinester, 7 g Methacrylsäure, 9 g Glycid und 2 g Azodiisobuttersäurenitril nacheinander zugegeben, wobei eine klare, homogene Monomerenlösung entsteht. 35

Als Polymerisationsgefäß dient ein Glaskolben von 2 l Fassungsvermögen, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und 1 Zulauf für die Monomerenlösung. Man läßt nun 200 ml der Monomerenlösung über das Bodenventil aus dem Vorratsgefäß in den Reaktionskolben zulaufen. Unter Rühren wird ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet. Der Polymerisationsreaktor wird mittels eines Wasserbades auf eine Temperatur von 78–80° C angeheizt. Die Polymerisation setzt nach ca. 5 Min. ein. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt auf 81–82° C an, und es stellt sich ein schwacher Rückfluß ein. Die restliche Monomerenlösung wird nun in solcher Menge in den Reaktionskolben dosiert, daß ein schwacher Rückfluß aufrechterhalten bleibt. Der für den Zulauf der Monomerenlösung aus dem Vorratsgefäß in den Reaktor erforderliche Zeitraum, nachdem die Polymerisation angesprungen ist, beträgt 1 1/2–2 Stunden. 40 45

Das Ende der Polymerisationsreaktion zeigt sich dadurch an, daß der Rückfluß schwächer wird. Bei gleicher Wasserbadtemperatur wird jetzt 2 Std. unter schwachem Rückfluß weitergerührt. Man gibt nun 6 g Dimethylaminoäthanol zu und ersetzt den Rückflußkühler durch einen Destillationsaufsatz. Bei einer Badtemperatur von 60–70° C wird unter Wasserstrahlvakuum (20–50 mm) so lange destilliert, bis kein Isopropanol mehr übergeht. Die viskose Polymerisatlösung wird jetzt mit 300 ml Trinkwasser verdünnt und durch Zugabe von weiteren 5 g Dimethylaminoäthanol auf einen pH von 7,5–8,0 eingestellt. Als Endprodukt wird eine homogene, schwachtrübe gelblich-braune Polymerisatlösung mit einem Festgehalt von 40% erhalten, die ebenfalls für die im Abschnitt c) beschriebene Herstellung einer erfindungsgemäßen Harzlösung eingesetzt werden kann. 50 55

Beispiel 2

a) 2870 g 39 Gew.-%ige wäßrige Formaldehydlösung, 160 ml Wasser, 18 g Dimethylaminoäthanol, 100 g 40 Gew.-%ige wäßrige Lösung von amidosulfonsaurem Natrium, 230 g Methanol, 100 g Isopropanol, 65 g n-Butanol und 2265 g Melamin werden im Verlauf von 40 Min. auf 90° C erwärmt und 2 Std. bei dieser Temperatur gerührt. Hierbei entsteht eine klare Harzlösung, die eine Wasserverdünnbarkeit von 1 : 2,0 aufweist. Diese Lösung wird noch mit 350 g Wasser und 350 g eines 60 65

Mischkondensats aus Formaldehyd, Formamid und ϵ -Caprolactam im Molverhältnis 5 : 9 : 1 versetzt und dann für die im Abschnitt c) beschriebene Herstellung einer erfindungsgemäßen Harzlösung eingesetzt.

b) Entspricht dem Ansatz von Beispiel 1, Abschnitt b).

5 c) 1000 g des wie in Abschnitt a) beschriebenen hergestellten Melaminharzes werden mit 70 g der nach Beispiel 1 b) hergestellten Copolymerisatlösung gemischt. Ca. 5% fest auf Melaminharz fest gerechnet.

10 In diese Mischung werden 2,8 g N,N-Dimethyläthanolaminformiat, 0,56 g eines Härters auf Basis von Polyphosphorsäureestern, 1,7 g auf Basis eines oxäthylierten Alkylphenols als Tränkhilfsmittel sowie 115 g Wasser eingerührt.

Man erhält ca. 1190 g einer Tränklösung mit einem Festkörpergehalt von ca. 50% und einer Viskosität von 14—18 s, gemessen gemäß 4 DIN 53 211 bei 20° C.

15 In der so erhaltenen Tränkharzlösung wurde ein Rohpapier analog den Angaben in Beispiel 1, Abs. c) ohne Lufteinschluß imprägniert getrocknet und verpreßt.

Die Prüfung des hergestellten Schichtstoffes im Xeno-Test-Gerät der QLG-Hanau, Type 1200, ergab bei Bewetterung im Zyklus 17/3, d. h. während 20 Min. Bestrahlung zusätzlich 3 Min. Beregnung, bis zu einem Glanzabfall von ca. 50% eine Standzeit von 3000 Stunden.

20 Die Stabilität der verwendeten Kombination des Melaminharzes mit dem Acrylatzusatz ohne Härter beträgt bei Raumtemperatur ca. 3 Wochen.

Zu einem praktisch gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Harzlösung anstelle des nach Absatz a) hergestellten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats ein gemäß Absatz al) hergestelltes verwendet oder wenn man das gemäß Absatz b) hergestellte Copolymerisat durch ein gemäß Absatz bl) hergestelltes ersetzt.

25 a) 45 kg 39 Gew.-%ige wäßrige Formaldehydlösung, 16 kg Wasser, 0,36 kg Dimethylaminoäthanol, 2,24 kg 40 Gew.-%ige wäßrige Lösung von amidosulfonsäurem Natrium, 0,56 kg Diglycol, 1,12 kg ϵ -Caprolactam und 43 kg Melamin werden 3 Stunden bei 90° C gerührt. Hierbei entsteht eine klare Harzlösung, die eine Wasserverdünnbarkeit von 1 : 2,2 aufweist. Diese Lösung wird noch mit 5 kg Mischkondensats aus Formaldehyd, Formamid und ϵ -Caprolactam im Molverhältnis 5 : 9 : 1 versetzt und kann dann ebenfalls für die im Abschnitt c) beschriebene Herstellung einer erfindungsgemäßen Harzlösung eingesetzt werden.

30 bl) In einem mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Bodenauslauf versehenen Vorratsgefäß von 2 l Inhalt werden unter Rühren und Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes 550 g = 700 ml Isopropanol, 250 g = ml Trinkwasser, 11,1 g = 7 ml Tetrachlorkohlenstoff, 200 g Oxäthylmethacrylat, 35 g Acrylamid, 20 g Methacrylsäureglycerinester, und 2,0 g Azodiisobuttersäurenitril nacheinander zugegeben, wobei eine klare, homogene Monomerenlösung entsteht.

40 Als Polymerisationsgefäß dient ein Glaskolben von 2 l Fassungsvermögen, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und 1 Zulauf für die Monomerenlösung. Man läßt nun 200 ml der Monomerenlösung über das Bodenventil aus dem Vorratsgefäß in den Reaktionskolben zulaufen. Unter Rühren wird ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet. Der Polymerisationsreaktor wird mittels eines Wasserbades auf eine Temperatur von 78—80° C angeheizt. Die Polymerisation setzt nach ca. 5 Min. ein. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt auf 81—82° an und es stellt sich ein schwacher Rückfluß ein. Die restliche Monomerenlösung wird nun in solcher Menge in den Reaktionskolben dosiert, daß ein schwacher Rückfluß aufrecht erhalten bleibt. Der für den Zulauf der Monomerenlösung aus dem Vorratsgefäß in den Reaktor erforderliche Zeitraum, nachdem die Polymerisation angesprungen ist, beträgt 1½—2 Stunden.

50 Das Ende der Polymerisationsreaktion zeigt sich dadurch an, daß der Rückfluß schwächer wird. Bei gleicher Wasserbadtemperatur wird jetzt 2 Std. unter schwachem Rückfluß weitergerührt.

Man gibt nun 2 g Dimethylaminäthanol zu und ersetzt den Rückflußkühler durch einen Destillationsaufsatz. Bei einer Badtemperatur von 60—70° C wird unter Wasserstrahlvakuum (20—50 mm) so lange destilliert, bis kein Isopropanol mehr übergeht. Die viskose Polymerisatlösung wird jetzt mit 250 ml Trinkwasser verdünnt und durch weitere Zugabe von 3 g Dimethyläthanol auf einen pH von 7,5—8,0 eingestellt. Als Endprodukt wird eine homogene, schwach trübe gelblichbraune Polymerisatlösung mit einem Festgehalt von 40% erhalten, die ebenfalls für die im Abschnitt c) beschriebene Herstellung einer erfindungsgemäßen Harzlösung eingesetzt werden kann.

60

Beispiel 3

a) Als Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat wird das gemäß Beispiel 2 Abschnitt a) hergestellte Produkt eingesetzt.

65 b) In einem mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Bodenauslauf versehenen Vorratsgefäß von 2 l Inhalt

werden unter Rühren und Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes 550 g = 700 ml Isopropanol, 250 g = ml Trinkwasser, 8 g = 5 ml Tetrachlorkohlenstoff, 100 g Oxäthylmethacrylat, 35 g Acrylamid, 40 g Acrylsäure, 100 g Acrylnitril und 100 g Acrylsäuremethylester nacheinander zugegeben, wobei eine klare, homogene Monomerenlösung entsteht.

Eine Lösung von 3,0 g Ammoniumpersulfat in 50 g = ml Trinkwasser wird getrennt hergestellt (Katalysatorlösung). Als Polymerisationsgefäß dient ein Glaskolben von 2 l Fassungsvermögen, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und 2 Zuläufen für die Monomeren- und katalysatorlösung. Der Polymerisationsreaktor wird mittels eines Wasserbades auf eine Temperatur von 78–80°C vorgeheizt. Man läßt nun 150 ml der Monomerenlösung über das Bodenventil aus dem Vorratsgefäß in den vorgeheizten Reaktionskolben zulaufen. Unter Rühren wird ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet. Dann werden 5 ml der Katalysatorlösung in einer Portion zugesetzt. Die Polymerisation setzt nach ca. 5 Min. ein, die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt auf 81–82° an, und es stellt sich ein schwacher Rückfluß ein. Die restliche Monomerenlösung und Katalysatorlösung wird nun in solcher Menge in den Reaktionskolben dosiert, daß ein schwacher Rückfluß aufrechterhalten bleibt. Der für den Zulauf der Monomerenlösung aus dem Vorratsgefäß in den Reaktor erforderliche Zeitraum, nachdem die Polymerisation angesprungen ist, beträgt 1½–2 Stunden.

Das Ende der Polymerisationsreaktion zeigt sich dadurch an, daß der Rückfluß schwächer wird. Bei gleicher Wasserbadtemperatur wird jetzt 2 Std. unter schwachem Rückfluß weitergerührt.

Man läßt unter Rühren auf 50–60°C abkühlen und gibt 55,6 g Dimethylaminoäthanol zu. Die Lösung soll jetzt einen pH von 8,0–8,5 haben.

Als Endprodukt wird eine homogene, schwach trübe gelblichbraune Polymerisatlösung mit einem Festgehalt von 30% erhalten, die über ein Polyestersieb von 105 µm filtriert wird.

- c) 1000 g des nach Beispiel 2, Abschnitt a) hergestellten Melaminharzes werden mit 95 g der nach Absatz b) dieses Beispiels hergestellten Copolymerisatlösung gemischt (ca. 5% fest auf Melaminharz fest gerechnet). In dieser Mischung werden 2,8 g N,N-Dimethyläthanolamin-formiat, 0,56 g eines Härters auf Basis von Polyphosphorsäureestern und 1,7 g auf Basis eines oxäthylierten Alkylphenols als Tränkhilfsmittel sowie 115 g Wasser eingerührt.

Man erhält ca. 1190 g einer Tränklösung mit einem Festkörpergehalt von ca. 50% und einer Viskosität von 15–20 s gemessen 4 DIN 53 211 bei 20°C. In der so erhaltenen Tränklarzlösung wurde ein Rohpapier analog den Angaben im Beispiel 1, Abs. c) imprägniert, wie üblich getrocknet und verpreßt. Die Prüfung des hergestellten Schichtstoffes im Xeno-Test-Gerät der QLG-Hanau, Type 1200, ergab bei Bewetterung im Zyklus 17/3, d. h. während 20 Min. Bestrahlung zusätzlich 3 Min. Beregnung, bis zu einem Glanzabfall von ca. 50% eine Standzeit von 3500 Std. Die Stabilität der verwendeten Kombination des Melaminharzes mit dem Acrylatzusatz ohne Härter beträgt bei Raumtemperatur ca. 2 Wochen.

In einem praktisch gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Harzlösung das gemäß Absatz b) hergestellte Copolymerisat durch ein gemäß Absatz bl hergestelltes ersetzt.

- bl) In einem mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Bodenauslauf versehenen Vorratsgefäß von 2 l Inhalt werden unter Rühren und Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes 550 g = 700 ml Isopropanol, 250 g = ml Trinkwasser, 8 g = 5 ml Tetrachlorkohlenstoff, 200 g Oxäthylmethacrylat, 35 g Acrylamid, 20 g Acrylsäure und 1,3 g Tetraallyloxäthan 60%ig nacheinander zugegeben, wobei eine klare, homogene Monomerenlösung entsteht. Eine Lösung von 3,0 g Ammoniumpersulfat in 50 g = ml Trinkwasser wird getrennt hergestellt (Katalysatorlösung).

Als Polymerisationsgefäß dient ein Glaskolben von 2 l Fassungsvermögen, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und 2 Zuläufen für die Monomeren- und Katalysatorlösung. Der Polymerisationsreaktor wird mittels eines Wasserbades auf eine Temperatur von 78–80°C vorgeheizt. Man läßt nun 150 ml der Monomerenlösung über das Bodenventil aus dem Vorratsgefäß in den vorgeheizten Reaktionskolben zulaufen. Unter Rühren wird ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet. Dann werden 5 ml der Katalysatorlösung in einer Portion zugesetzt. Die Polymerisation setzt nach ca. 5 Min. ein, die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt auf 81–82° an, und es stellt sich ein schwacher Rückfluß ein. Die restliche Monomerenlösung und Katalysatorlösung wird nun in solcher Menge in den Reaktionskolben dosiert, daß ein schwacher Rückfluß aufrechterhalten bleibt. Der für den Zulauf der Monomerenlösung aus dem Vorratsgefäß in den Reaktor erforderliche Zeitraum, nachdem die Polymerisation angesprungen ist, beträgt + 2½–2 Stunden. Das Ende der Polymerisationsreaktion zeigt sich dadurch an, daß der Rückfluß schwächer wird. Bei gleicher Wasserbadtemperatur wird jetzt 2 Std. unter schwachem Rückfluß weitergerührt.

Man läßt unter Rühren auf 50–60°C abkühlen und gibt 35 g Dimethylaminoäthanol zu. Der Rückflußkühler wird nun durch einen Destillationsaufsatz ersetzt. Bei einer Badtemperatur von 60–70°C wird unter Wasserstrahlvakuum (20–50 mm) so lange destilliert, bis kein Isopropanol mehr übergeht. Die viskose Polymerisatlösung wird jetzt mit 270 ml Trinkwasser verdünnt.

Als Endprodukt werden 730 g einer homogenen, klaren, gelblichbraunen Polymerisatlösung mit einem Festgehalt von 40% erhalten.

5

Vergleichsbeispiel A

Zum Vergleich wurde ein konventionelles Melaminharz in Pulverform herangezogen, welches, dem Stand der Technik entsprechend, zur Herstellung von dekorativen Hochdruckschichtstoffen mit den Anforderungen nach DIN 16 926 eingesetzt wird.

10 500 g des Melaminharzpulvers werden in 450 g Wasser gelöst und mit 1,5 g eines Tränkhilfsmittels auf Basis eines oxäthylierten Alkylphenols gemischt.

Man erhält ca. 950 g einer Tränklösung mit einem Festkörpergehalt von ca. 53% und einer Viskosität von 15–18 s gemessen nach 4 DIN 53 211 bei 20° C.

15 Nach Zusatz der Härter und weiter gleicher Verfahrensweise, wie in Beispiel 1c) beschrieben, und unter gleichen Prüfbedingungen zeigt der hergestellte Schichtstoff bis zu einem Abfall des Glanzgrades auf 50% im Xeno-Test eine Standzeit von 500 Stunden.

Die Stabilität des verwendeten Tränkmelaminharzes in wäßriger Lösung ohne Härter beträgt bei Raumtemperatur ca. 72 Stunden.

20

Vergleichsbeispiel B

500 g des Melaminharzpulvers werden in 475 g Wasser gelöst und mit 125 g der nach Beispiel 1b) hergestellten Polymerisatlösung (ca. 10% fest auf Melaminharz fest gerechnet) sowie 1,5 g eines Tränkhilfsmittels auf Basis eines oxäthylierten Alkylphenols gemischt.

25 Man erhält ca. 1100 Gew.-Teile einer Tränklösung mit einem Festkörpergehalt von ca. 50% und einer Viskosität von 15 bis 20 s gemessen nach 4 DIN 53 211 bei 20° C.

30 Nach Zusatz der Härter und weiter gleicher Verfahrensweise, wie in Beispiel 1c) beschrieben, und unter gleichen Prüfbedingungen zeigt der hergestellte Schichtstoff bis zu einem Abfall des Glanzgrades auf 50% im Xeno-Test eine Standzeit von 2000 Stunden.

Die Stabilität der verwendeten Kombination des Melaminharzes mit dem Acrylat-Copolymerisat ohne Härter beträgt bei Raumtemperatur ca. 24 Stunden.

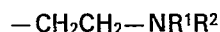
35 **Patentansprüche**

1. Niedrigviskose wäßrige Tränkharzlösung mit verbesserter Haltbarkeit, dadurch gekennzeichnet, daß sie 30 bis 70 Gew.-% Festharz enthält, das zu

40 A) 80–98 Gew.-% aus einem gegebenenfalls mit bekannten Modifizierungsmitteln modifizierten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, in dem das Molverhältnis Melamin : Formaldehyd 1 : 1,4 bis 1 : 2,6 beträgt, das 0,2 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf Festkörper eines Amins der Formel I



50 worin R¹ und R² gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen und R³ 2-Hydroxyäthyl, 2-(2-Hydroxyäthoxy)-äthyl, 3-Hydroxypropyl-(1), 3-Hydroxypropyl-(2), 2,3-Dihydroxypropyl oder ein Rest der Formel



bedeuten, wobei dieses Amin ganz oder teilweise in Form seiner Reaktionsprodukte mit dem Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt vorliegen kann, und gegebenenfalls 0,5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Festkörper eines Modifizierungsmittels auf Basis niederer, gesättigter Fettsäureamide enthält, und zu

60

B) 2–20 Gew.-% aus einem wasserlöslichen Copolymerisat aus

a) 0–53,3 Gew.-% eines Esters der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure und einem Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen und/oder Acrylnitril, und/oder Methacrylnitril oder eines Gemisches dieser Verbindungen,

65

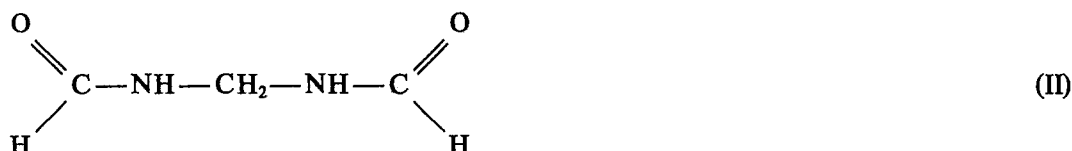
- b) 0,5—96,4 Gew.-% eines Oxyäthyl- oder Oxypropylesters der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure und/oder des Umsetzungsproduktes dieser Säuren mit Glycid oder eines Gemisches dieser Verbindungen,
- c) 0,5—25 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder Crotonsäure und/oder Acrylamid, Methacrylamid, Crotonamid, Maleinhalbamid oder eines Gemisches dieser Verbindungen besteht.

5

2. Niedrigviskose wäßrige Tränkhazrlösung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat ein Amin der Formel I enthält, worin R¹ und R² beide Methyl und R³ 2-Hydroxyäthyl oder 2,3-Dihydroxypropyl bedeuten.

10

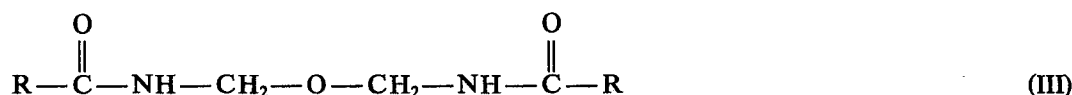
3. Niedrigviskose wäßrige Tränkhazrlösung gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Modifizierungsmittel auf Basis niederer, gesättigter Fettsäureamide, Methylenbisformamid der Formel II



15

20

Bis-(N-acylaminomethyl)-äther der Formel III



25

worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet, oder ein Kondensationsprodukt aus ϵ -Caprolactam, Formaldehyd und Formamid im Molverhältnis 1 : a : b ist, wobei a eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 2 und b eine Zahl von 1 bis 19, vorzugsweise 1, bedeutet und a und b so gewählt werden, daß der

30

Quotient $\frac{a}{b+1} = 0,5$ bis 1 ist.

4. Niedrigviskose wäßrige Tränkhazrlösung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Copolymerisat ein solches aus 0—30 Gew.-% der unter a genannten Verbindungen, 25—80 Gew.-% der unter b genannten Verbindungen, 2—25 Gew.-% der unter c genannten Verbindungen ist.

35

5. Verfahren zur Herstellung einer niedrigviskosen wäßrigen Tränkhazrlösung des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen gegebenenfalls mit bekannten Modifizierungsmitteln modifizierten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat der im Anspruch 1 angegebenen Zusammensetzung 2—20 Gew.-% eines wasserlöslichen Copolymerisats der im Anspruch 1 angegebenen Zusammensetzung zumischt.

40

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Copolymerisat in Form einer Lösung zugemischt wird.

7. Verwendung der niedrigviskosen wäßrigen Tränkhazrlösung zur Herstellung von beschichteten Holzwerkstoffen und Schichtpreßstoffen.

45

Claims

1. Low-viscosity, aqueous impregnating resin solution with improved stability, characterised in that it contains 30 to 70% by weight of solid consisting, to the extent of

50

A) 80—98% by weight, of a melamine-formaldehyde precondensate which has optionally been modified with known modifying agents and in which the molar ratio of melamine : formaldehyde is 1 : 1.4 to 1 : 2.6, and which contains 0.2 to 1.0% by weight, relative to solids content, of an amine of the formula I

55

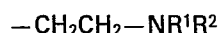


60

wherein R¹ and R² denote identical or different alkyl radicals having 1 to 4 C atoms and R³ denotes 2-hydroxyethyl, 2-(2-hydroxyethoxy)-ethyl, 3-hydroxy-1-propyl, 3-hydroxy-2-propyl, 2,3-dihydrox-

65

ypropyl or a radical of the formula

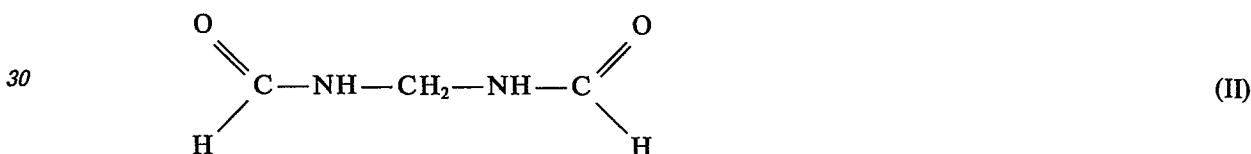


5 it being possible for this amine to be present wholly or partly in the form of its reaction products with the melamine-formaldehyde condensation product, and optionally contains 0.5 to 40% by weight, relative to solids content, of a modifying agent based on lower, saturated fatty acid amides, and consisting, to the extent of

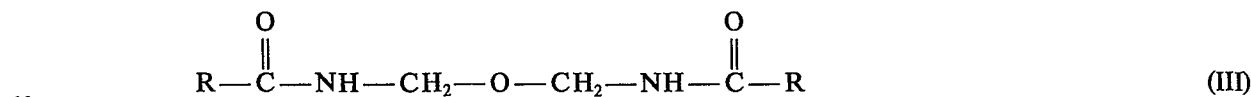
- 10 B) 2—20% by weight, of a water-soluble copolymer formed from
- a) 0—53.3% by weight of an ester of acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic acid or itaconic acid and an alcohol having 1 to 4 C atoms and/or acrylonitrile and/or methacrylonitrile or a mixture of these compounds,
 - 15 b) 0.5—96.4% by weight of a hydroxyethyl or hydroxypropyl ester of acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic acid or itaconic acid and/or the reaction product of these acids with glycidol or a mixture of these compounds,
 - c) 0.5—25% by weight of acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, itaconic acid or crotonic acid and/or acrylamide, methacrylamide, crotonamide, maleic acid halfamide or a mixture of these compounds.

20 2. Low-viscosity, aqueous impregnating resin solution according to Claim 1, characterised in that the melamine-formaldehyde precondensate contains an amine of the formula I wherein R¹ and R² both denote methyl and R³ denotes 2-hydroxyethyl or 2,3-dihydroxypropyl.

25 3. Low-viscosity, aqueous impregnating resin solution according to Claims 1 and 2, characterised in that the modifying agent is based on lower, saturated fatty acid amides, methylenbisformamide of the formula II



35 or bis-(N-acylaminomethyl) ether of the formula III



wherein R denotes hydrogen or methyl, or is a condensation product formed from ϵ -caprolactam, formaldehyde and formamide in a molar ratio of 1 : a : b, wherein a denotes a number from 1 to 20, preferably 1 to 2, and b denotes a number from 1 to 19, preferably 1, and a and b are so chosen that the

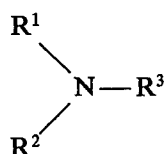
45 quotient $\frac{a}{b+1} = 0.5$ to 1.

50 4. Low-viscosity, aqueous impregnating resin solution according to Claims 1 to 3, characterised in that the water-soluble copolymer is a copolymer formed from 0—30% by weight of the compounds mentioned under a, 25—80% by weight of the compounds mentioned under b and 2—25% by weight of the compounds mentioned under c.

5. Process for the manufacture of a low-viscosity, aqueous impregnating resin solution with improved stability, characterised in that 2—20% by weight of a water-soluble copolymer formed from

- 55 a) 0—40% by weight of an ester of acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic acid or itaconic acid and an alcohol having 1 to 4 C atoms and/or acrylonitrile and/or methacrylonitrile or a mixture of these compounds,
- 60 b) 0.5—95% by weight of a hydroxyethyl or hydroxypropyl ester of acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic acid or itaconic acid and/or the reaction product of these acids with glycidol or a mixture of these compounds,
- 65 c) 0.5—25% by weight of acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, itaconic acid or crotonic acid and/or acrylamide, methacrylamide, crotonamide, maleic acid half-amide or a mixture of these compounds, is mixed into a melamine-formaldehyde precondensate which has optionally been modified with known modifying agents and in which the molar ratio of melamine : formaldehyde is 1 : 1.4 to 1 : 2.6 and which contains 0.2 to 1.0% by weight, relative to solids content, of an amine

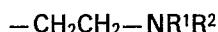
of the formula I



(I) 5

wherein R¹ and R² denote identical or different alkyl radicals having 1 to 4 C atoms and R³ denotes 2-hydroxyethyl, 2-(2-hydroxyethoxy)-ethyl, 3-hydroxy-1-propyl, 3-hydroxy-2-propyl, 2,3-dihydroxypropyl or a radical of the formula

10



it being possible for this amine to be present wholly or partly in the form of its reaction products with the melamine-formaldehyde condensation product, and which optionally contains 0.5 to 40% by weight, relative to solids content, of a modifying agent based on lower, saturated fatty acid amides.

15

6. Process according to Claim 5, characterised in that the water-soluble copolymer is mixed in the form of a solution.

20

7. Use of the low-viscosity, aqueous impregnating resin solution for the production of coated wood materials and laminated sheets.

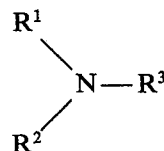
25

Revendications

1. Solution aqueuse à basse viscosité d'une résine d'imprégnation ayant une stabilité améliorée, caractérisée en ce quotient 30 à 70% en poids d'une résine solide formée pour

30

(A) 80 à 98% en poids d'un précondensat mélamine-formaldéhyde éventuellement modifié par des agents modifiants connus, dans lequel le rapport molaire mélamine : formaldéhyde est compris entre 1 : 1,4 et 1 : 2,6, et contenant 0,2 à 1% en poids, en matière solide, d'une amine de formule I

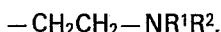


(I)

35

dans laquelle R¹ et R² représentent des alkyles identiques ou différents en C₁ à C₄ et R³ est un radical 2-hydroxyéthyle, 2-(2-hydroxyéthoxy)-éthyle, 3-hydroxypropyle-(1), 3-hydroxypropyle-(2), 2,3-dihydroxypropyle ou un radical

40



45

amine qui peut être en totalité ou en partie sous la forme de son produit de réaction avec le produit de condensation mélamine-formaldéhyde, et le cas échéant 0,5 à 40% en poids, également en matière solide, d'un agent modifiant à base d'amides d'acides gras inférieurs saturés, et pour

(B) 2 à 20% en poids d'un copolymère hydrosoluble de

50

a) 0 à 53,3% en poids d'un ester de l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, maléique ou itaconique et d'un alcool en C₁ à C₄, et/ou d'acrylonitrile et/ou de méthacrylonitrile ou d'un mélange de ces composés,

b) 0,5 à 96,4% en poids d'un ester hydroxyéthylrique ou hydroxypropylique de l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, maléique ou itaconique et/ou du produit de réaction de ces acides avec le glycidol ou d'un mélange de ces composés, et

55

c) 0,5 à 25% en poids d'acide acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique ou crotonique et/ou d'acrylamide, de méthacrylamide, de crotonamide, de semi-amide maléique ou d'un mélange de ces composés.

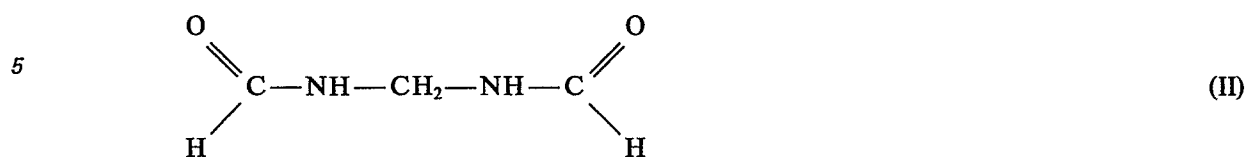
60

2. Solution aqueuse à basse viscosité d'une résine d'imprégnation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le précondensat mélamine-formaldéhyde contient une amine de formule I dans laquelle R¹ et R² sont chacun un méthyle et R³ est un groupe 2-hydroxyéthyle ou 2,3-hydroxypropyle.

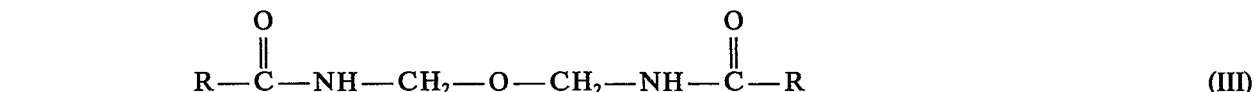
3. Solution aqueuse à basse viscosité d'une résine d'imprégnation selon la revendication 1 ou 2,

65

caractérisée en ce que l'agent modifiant à base d'amides d'acides gras inférieurs saturés est le méthylène-bis-formamide de formule II



10 un éther bis-(N-acylaminométhylique) de formule III



(R désignant l'hydrogène ou un méthyle) ou un produit de condensation d' ϵ -caprolactame, de formaldéhyde et de formamide dans les proportions molaires 1 : a : b, a étant un nombre de 1 à 20, de préférence de 1 à 2, et b un nombre de 1 à 19, de préférence le nombre 1, et les valeurs de a et b étant

20 telles que le quotient $\frac{a}{b+1}$ soit compris entre 0,5 et 1.

4. Solution d'imprégnation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le copolymère formé de 0 à 30% en poids des composés indiqués sous a, 25 à 80% des composés indiqués sous c.

25 5. Procédé de préparation d'une solution d'imprégnation selon la revendication 1, procédé caractérisé en ce que l'on mélange un précondensat mélamine-formaldéhyde ayant la composition indiquée à la revendication 1, éventuellement modifié avec des agents modifiants connus, avec 2 à 20% en poids d'un copolymère hydrosoluble ayant la composition indiquée à la revendication 1.

30 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le copolymère hydrosoluble est mélangé sous la forme d'une solution.

7. Utilisation d'une solution aqueuse à basse viscosité d'une résine d'imprégnation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour la fabrication de panneaux de bois aggloméré et de stratifiés enduits.