



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 300 706 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2

Patentgesetz der DDR

vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 G 12/38

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD C 08 G / 336 678 5

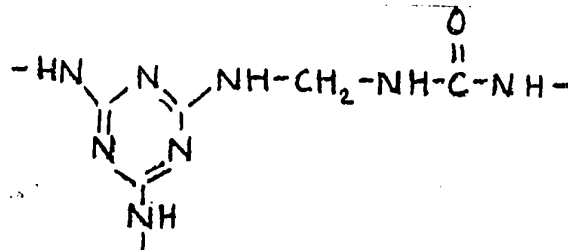
(22) 29. 12. 89

(45) 09. 07. 92

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

(72) Röhl, Heidrun, Dipl.-Chem.; Schüdwell, Helga; Dipl.-Chem.; Eberle, Joachim, Dipl.-Ing.; Köske, Karin,
Dipl.-Chem.; Schlieter, Lutz, DE
Sprela-Schichtstoff-GmbH, Westbahnstraße 1, O - 7590 Spremberg, DE
siehe (73)

(5) Verfahren zur Herstellung von modifizierten Harnstoff-Melaminharzlösungen

(55) Verfahren; Harnstoff; Melamin; Methanol;
mehrwertige Alkohole; Carbonsäureamide; Saccharose;
Stärke; Zellulosen; Weichmacher; Harzlösung;
Katalysatoren; Natronlauge; Ammoniak;
Triethanolamin; Härter; Schichtpreßstoffe(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
von modifizierten Harnstoff-Melaminharzlösungen, die
zum Tränken von Papierbahnen, die vorzugsweise zur
kontinuierlichen Schichtstoffertigung bei 1-5 MPa
geeignet sind, verwendet werden. Die Tränklösungen
können mit üblichen bekannten Härtern auf die für die
jeweiligen Verarbeitungsbedingungen und
Produkteigenschaften beliebig kurzen Gelierzeiten
eingestellt werden. Aufgabe der Erfindung ist, die
Reaktion so zu gestalten, daß Cokondensate der
bekannten theoretischen Struktur entstehen, die zu einer
inneren Weichmachung der Harnstoff-Melaminharze
durch die zwischen die Melaminmoleküle eingelagerten
Ketten führen und die Harnstoffanteile durch das feste
Einbauen in das Harzgefüge (Cokondensat) eine
qualitative Aufwertung erfahren. Durch den Einbau von
Stoffen mit reaktionsfähigen $-\text{CONH}_2$ - und/oder -
 CH_2OH - und/oder $-\text{CHOH}$ -Gruppen in das Harzgefüge
wird eine zusätzliche innere Weichmachung erreicht, die
noch durch äußere Weichmacher erhöht werden kann
und so Schichtpreßstoffe mit sehr guter
Thermoplastizität erhalten werden. Formel

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von modifizierten Harnstoff-Melaminharzlösungen, wobei als Katalysatoren NaOH und/oder Triethanolamin und/oder NH_4OH eingesetzt werden und die Kondensation in mehreren Stufen durchgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Formaldehydlösung mit 5–11,5 % Masseanteilen Methanol durch Zugabe von Triethanolamin oder NaOH oder NH_4OH auf einen pH-Wert von 7,5–8,1 und nach Zugabe von 0,5–10 % Masseanteilen, insbesondere 0,5–5 % Masseanteilen von Stoffen mit reaktionsfähigen – CONH_2 und/oder CH_2OH und/oder $>\text{CHOH}$ -Gruppen und durch weitere Zugabe von NaOH auf einen pH-Wert von 8,7–10, insbesondere 8,7–9,3 eingestellt wird, anschließend Melamin und Harnstoff in einem Molverhältnis von 1:1,3–2 bei einer Temperatur unter 323 K, insbesondere bei 308–318 K, in solchen Mengen zugegeben werden, daß sich ein Molverhältnis der Aminoverbindungen zum Formaldehyd von 1:1,5–1,9 einstellt, danach die Kondensation bei 363–373 K bis zu einer Wasserverträglichkeit von 1:1–2 geführt wird, wobei der pH-Wert in den ersten 15–25 Minuten der Kondensation durch schrittweise oder kontinuierliche Zugabe von NaOH von 8,7–9,3 zuerst auf 8,0–8,2 abfällt und die Kondensation bei einem pH-Wert von 7,5–8,0 beendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei den Stoffen mit reaktionsfähigen – CONH_2 -Gruppen um gesättigte und ungesättigte Carbonsäureamide handelt, dabei vorzugsweise um solche mit Kettenlängen bis 5 C-Atomen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei den Stoffen mit reaktionsfähigen – CH_2OH -Gruppen um Saccharide, Stärken und Stärkeprodukte sowie Zellulosen handelt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei den Stoffen mit reaktionsfähigen $>\text{CHOH}$ -Gruppen um mehrwertige Alkohole, Polyvinylalkohole und Polyesteralkohole handelt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

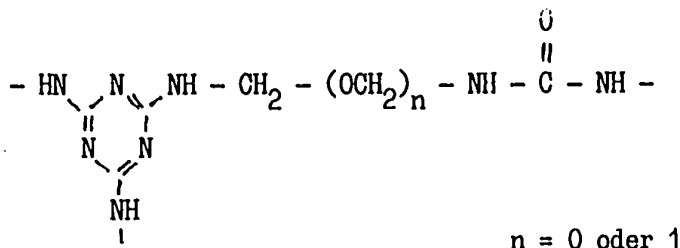
Die Erfindung betrifft die Herstellung von modifizierten Harnstoff-Melaminharzlösungen zum Tränken von Papierbahnen, die bei der Fertigung von hochwertigen, nachverformbaren, dekorativen sowie von technischen Schichtpreßstoffen eingesetzt werden. Das Verpressen der imprägnierten Papiere erfolgt auf kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitenden Anlagen, vorwiegend im Druckbereich von 1 bis 5 MPa.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Aminoharze werden, da sie farblose, harte, gegen Wasser, Chemikalien und Temperaturen bis etwa 473 K relativ beständige Produkte ergeben, u. a. bei der Oberflächenvergütung und der Fertigung von Schichtpreßstoffen eingesetzt. Während reine Melaminharze dafür durch ihre Sprödigkeit nur bedingt geeignet sind, ist die Verwendung von reinen Harnstoffharzen durch die geringe Wasserbeständigkeit und beginnende Zersetzungsnelung oberhalb 423 K nur für untergeordnete Zwecke möglich. Je nach den geforderten Eigenschaften der mit Aminoharzen hergestellten Erzeugnissen und deren Fertigungsbedingungen, wie z. B. Niederdruck- und Kurzaktbeschichtung, teilweise ohne Rückkühlung, diskontinuierliche Schichtstoffherstellung auf Etagenpressen und seit einigen Jahren auch verstärkt die kontinuierliche Fertigung von Schichtstoffen, werden an die Harzeigenschaften unterschiedliche Forderungen hinsichtlich Verarbeitbarkeit der Harzlösungen, wie z. B. Tränkfähigkeit, Feststoffgehalt, Härtungsgeschwindigkeit und Haltbarkeit und hinsichtlich der Produktionseigenschaften Einhaltung der Kennwerte der für die entsprechenden Projekte jeweils üblichen Standards gestellt, die durch die Wahl der Reaktionsbedingungen, Kombination verschiedener Aminoplastbildner und Modifizierungsmittel, wie Plastifikatoren, Stabilisatoren, Härter u. ä. in weiten Grenzen variiert werden können. Neben allen bisher erwähnten Anforderungen spielen auch die Materialkosten, die Verfügbarkeit der Einsatzstoffe und die technische Realisierbarkeit eine Rolle. Um bestimmte Wirkungen oder Eigenschaften zu erzielen, ist seit langem die Kombination der Aminoplastbildner Melamin und Harnstoff bekannt. Allgemein wird die teilweise Substitution des Melamins durch Harnstoff oder Harnstoffzusätze zu Melaminformaldehydkondensaten mit der Verschlechterung der guten Eigenschaften der Melaminharze, vor allem der Wasserfestigkeit in Verbindung gebracht. Gemische von Melaminharzen und Harnstoffharzen können zur Herstellung von Filmen verwendet werden, wenn die Qualitätsanforderungen an die Oberfläche nicht übermäßig hoch sind, wobei es gleichgültig ist, ob Melamin und Harnstoff gemeinsam mit Formaldehyd kondensiert oder ob man eine getrennte Kondensation durchführt und die Lösungen mischt. Es können aber auch positive Effekte erzielt werden. So verbessern Zusätze von Harnstoff zu Melaminformaldehydpreßmassen die Fließfähigkeit derselben. Während Tränkhharze zur Oberflächenbeschichtung in Form von zweistufige Mischkondensaten von Melamin und Harnstoff neben einer Kostensenkung die Verbesserung der Elastizität und Reißbeständigkeit bewirken (DE-OS 2904918), bringen Zusätze von Melamin zu Harnstoff-Formaldehydharzen bzw. Mischungen aus Harnstoff- und Melaminformaldehydkondensaten eine Erhöhung der Heißwasserbeständigkeit der Verleimung mit sich (Bachmann: „Aminoplaste“ ebenda S. 236, S. 254). Die

Mitverwendung von Melamin bei Harnstoff-Formaldehydkondensaten führt neben einer Erhöhung der Wasserbeständigkeit auch zur Verbesserung der mechanischen Prüfwerte. Da die praktische Bedeutung von Kondensationsprodukten aus Harnstoff, Melamin und Formaldehyd auf den Gebieten der Preßmassen, Leimharze und dem Lacksektor sowie bei der Papierverfestigung und der Nachbehandlung von Textilien zunimmt, hat sich die internationale Fachwelt mit dem Problem der gemeinsamen Kondensation von Harnstoff, Melamin und Formaldehyd beschäftigt.

Die wissenschaftlichen Erkenntnisse führen zu einer theoretischen Struktur eines möglichen Cokondensates, das wie folgt formuliert wurde:



Die Untersuchungen wurden an Mischharzen, die in jeweils 2stündiger Kondensation bei 363K und Molverhältnissen der Einsatzstoffe Harnstoff:Melamin:Formaldehyd = 0,5:1,0:6 bis 2:1:6, bei pH-Werten von 7,8 und 9 hergestellt wurden, durchgeführt. Im Ergebnis dieser Arbeiten wurden Hinweise auf die Bildung von Cokondensaten aus Harnstoff und Melamin im alkalischen Bereich gefunden. Über die Eigenschaften der kondensierten Harzlösungen oder deren Weiterverarbeitung bzw. mögliche Anwendungsgebiete wurden keine Angaben gemacht.

Die Kombination von Melamin und Harnstoff führt allgemein zu Produkten mit geringerer Sprödigkeit gegenüber reinen Melaminformaldehydharzen, die Elastizität ist jedoch nicht ausreichend, um die Nachformbarkeit der Schichtpreßstoffplatten in ausreichender Qualität zu sichern. Erreicht wird die Nachformbarkeit neben einer Unterhärtung der Schichtpreßstoffe oder den Einbau flexibler Lagen, vor allem durch den Einsatz spezieller Tränkhharze. Hier sind grundsätzlich zwei Möglichkeiten bekannt:

- Zusatz von Weichmachern, die nicht mit Formaldehyd und den Methylolgruppen der Aminoharze reagieren und
- Einbau von Substanzen in das Harzgefüge, die zu einer Auflockerung des starren Netzwerkes führen oder Verlangsamung der Vernetzung bewirken.

Die äußere Weichmachung hat einige Nachteile. Werden wasserlösliche Produkte, wie z. B. Glykole zugesetzt, führt das zur Verschlechterung der Produkteigenschaften durch nachträgliches Auswandern der Weichmacher. Dispersionen von Polymeren wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyacrylnitril oder Polyvinylazetat führen schon bei Imprägnierung zu Schwierigkeiten. Allgemein ist bei der äußeren Weichmachung ein höherer Weichmacheranteil erforderlich, was zu einer Verteuerung der Produkte führt. Für die innere Weichmachung, d. h. Einbau in die Harzmoleküle sind eine Reihe von Verbindungsklassen bekannt, wobei die Polysaccharide die gebräuchlichsten sind.

Je nach Wirkung der eingebauten Substanzen ist die erforderliche Menge recht unterschiedlich. So erzielt man z. B. durch Einbau von 1,25% Masseanteilen Acetoguanamin in ein Melaminformaldehydharz eine Verlängerung der Fließzeit und Erhöhung der Elastizität, da diese Verbindung nur zwei reaktionsfähige Gruppen besitzt. Durch die gleichzeitige Einkondensation von 1,25% Masseanteilen Diethylenglykol wird die Thermoplastizität noch weiter erhöht. (Dr. Josef Seeholzer, Kunststoffe 69 (1979) S. 263 ff.).

Die Modifizierung mit Glykolen oder Glycerin zum Erreichen der Nachformbarkeit wird durch eine DE-PS 1146655 und im DE-PS 1149890 beschrieben. Zum Einsatz kommen Mischharze, die gleiche Teile getrennt kondensierte Melaminformaldehyd- und Harnstoffformaldehydharze enthalten. Als Modifizierungsmittel werden z. B. Äthylenglykol, Propylenglykol oder Glycerin in Mengen von 15–40% Masseanteilen eingesetzt, wobei sie mit Harnstoff und Formaldehyd über einen Zeitraum von 40–50 Stunden gemeinsam kondensiert werden. Neben der sehr aufwendigen Kondensation ist der Anteil an Modifizierungsmitteln unverhältnismäßig hoch.

Die gemeinsame Kondensation von Melamin und Harnstoff (Molverhältnis 1:1–1,5) mit Formaldehyd, Methanol und Glykolen in teilweise sauren pH-Bereichen ergibt echte Mischkondensate, die als Binder für Spanplatten oder zur Naßfestausrüstung von Papieren eingesetzt werden. Eine Variante ohne Harnstoff mit 5,3% Masseanteilen Diethylenglykol wird als Tränkhharz für die Oberflächenvergütung verwendet (DE-OS 2715020).

Ein bekanntes modifiziertes Tränkhharz enthält 0,16 Mol Harnstoff pro Mol Melamin und als Modifizierungskomponenten Natriumbisulfat, Aceton, Borax, Ethanolamin und Isopropanol (DE-OS 1745316). Außer dem Harnstoff müssen alle Komponenten (5–6% Masseanteile) enthalten sein, um die Nachformbarkeit zu gewährleisten. Dieses Tränkhharz ist, ausgehend von der Vielzahl der Modifizierungskomponenten, nur mit erhöhtem Aufwand herstellbar.

Durch wenigstens zweistufige Mischkondensation von Melamin und Harnstoff (Endmolverhältnis Melamin:Harnstoff 1:0,2 bis 0,7) mit Formaldehyd werden Tränkhharze mit Viskositäten von 30–80 mPas erhalten, die für die Oberflächenbeschichtung geeignet sind. Neben einer Verbilligung des Harzes durch den teilweisen Ersatz von Melamin durch Harnstoff wird eine Verbesserung der Produktionseigenschaften hinsichtlich Elastizität und Reißbeständigkeit erzielt. Dekorpapiere, die mit diesen Tränkhharzlösungen mit Härterzusatz imprägniert sind, lassen sich für die Kurztahtbeschichtung (463K, 50 s, 2N/mm²) verwenden. Das in DE-OS 2904918 beschriebene Verfahren ist sehr zeitaufwendig. So werden für die 1. Stufe, der Kondensation von Melamin mit Formaldehyd bei pH 9,2 eine Temperatur von 363K über 110 min und für die 2. Stufe, nach Zugabe von Formaldehyd mit Harnstoff, weitere 18 min benötigt. Zudem haben die Tränkhharze hohe Anteile an Modifizierungsmitteln, z. B. 2,5% E-Caprolactam, 1,9% Butandiol, 1,9–5% Monoethylenglykol, 2,1–4% Dimethylformamid, die während und nach der Kondensation zugegeben werden und die teilweise filtriert werden müssen. Der Harnstoffanteil ist mit 0,2–0,7 Mol pro Mol Melamin gering. Zum Einsatz des Tränkhharzes für nachformbare dekorative Schichtpreßstoffe liegen keine Erkenntnisse vor. Speziell für den Einsatz im Niederdruckbereich gelten reine Melaminharze seit langem als ungeeignet. Durch Zusätze von Modifizierungsmitteln, die jedoch ihrerseits zu Störungen führen können, soll dieser Mangel behoben werden (DE-OS 1544662).

Ein hochreaktives Melamin-Formaldehyd-Tränkharz für den Niederdruckbereich erhält man durch Zusatz bzw. Einkondensieren von je 0,5–15 Gew.-% eines Hydrogensulfits, Sulfits, Dithionits oder Sulfoxylats (DE-OS 2637424). Harze dieser Rezepturen sind auf Grund der hohen Preise kostengünstig.

Schnellhärtende Kondensationsprodukte, geeignet zum Tränken von Papierbahnen und Weiterverarbeitung derselben auf Doppelbandpressen sind in DE-OS 3528735 beschrieben. Zur Erzielung hoher Härtungsgeschwindigkeiten machen sich spezielle Harzrezepturen erforderlich, da dieser Effekt durch erhöhte Härterzugabe zu Melaminharzen nicht erreicht wird. Die Kondensationsprodukte auf Basis Formaldehyd mit Melamin, Diethylenglykol und Thioharnstoff für die Schichtstoffoberfläche und überwiegend Formaldehyd, Harnstoff und Thioharnstoff sowie ggf. etwas Melamin für die Kernlagen haben Reaktionszeiten von ca. 140 Minuten für das Dekorharz und 90 Minuten für das Kernharz, wobei die Einsatzstoffe in Etappen zugegeben und die Temperatur für die einzelnen Schritte unterschiedlich sind, so daß die Harzkondensation insgesamt sehr arbeitsintensiv ist. Die bekannten, zur Herstellung von hochwertigen dekorativen Schichtpreßstoffen mit Nachformeigenschaften eingesetzten Aminoharze enthalten hauptsächlich Melamin als Aminkomponente. Das Einsatzgebiet dieser, z. T. mit erheblichen Anteilen Modifizierungsmitteln versehener Tränkharze liegt im Oberflächenbereich. Neben aufwendigen Kondensationsprozessen und hohen Materialkosten sind die meisten dieser Tränkharze nicht für den Niederdruckbereich und sehr kurze Reaktionszeiten, bei gleichzeitiger Gewährleistung der Nachformbarkeit, geeignet. Harnstoff-Melaminkondensationsprodukte, speziell für dieses Einsatzgebiet, sind nur von untergeordneter Bedeutung.

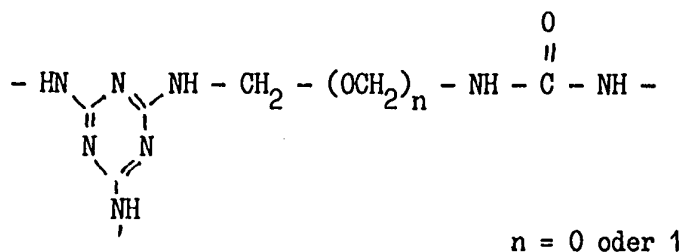
Hohe Reaktivität bei gleichzeitigem guten Fließvermögen im Niederdruckbereich werden durch den Einsatz großer Mengen Modifizierungsmittel bzw. Mitverwendung anderer Aminoplastbildner, insbesondere Thioharnstoff, erreicht.

Ziel der Erfindung

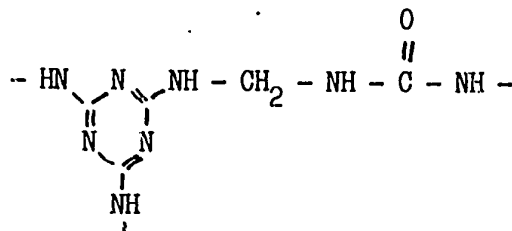
Ziel der Erfindung ist die kostengünstige Herstellung von modifizierten Harnstoff-Melaminharzlösungen, die zur Tränkung üblicher, bei der Schichtstoffherstellung verwendeter Papierbahnen geeignet sind. Die imprägnierten Papierbahnen sollen vorwiegend im Niederdruckbereich von 1–5 MPa auf einer kontinuierlichen Doppelbandpresse verarbeitet werden, wobei Preßzeiten ≥ 10 sec möglich sein müssen. Die mit diesen Harzlösungen gefertigten Schichtpreßstoffe sollen sich durch nachträgliche thermische Behandlung verformen lassen und den geltenden Standards genügen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die Harzkondensation so zu führen, daß bei Verwendung von Harnstoff eine innere Weichmachung erzielt wird. Gleichzeitig ist der Einbau von Stoffen solcher Verbindungsklassen, die zu Reaktionen mit Formaldehyd oder den Aminkomponenten befähigt sind, zu gewährleisten, wobei eine weitere Modifizierung hinsichtlich der Weichmachung der Kondensationsprodukte möglich sein muß. Durch die Reaktionsführung sollen bei kurzen Reaktionszeiten niedermolekulare, niedrigviskose und reaktive Tränkharze oder höherviskose, reaktive Beschichtungsharze erhalten werden. Die Reaktionsführung soll, ausgehend von der theoretischen Struktur



zu Cokondensaten der Struktur



führen.

Es wurde gefunden, daß beim Einsatz von Melamin und Harnstoff in den Molverhältnissen 1:1,3–2,0 und einem Molverhältnis der Aminoverbindungen zum Formaldehyd von 1:1,5–1,9, bei den nachfolgende beschriebenen Kondensationsbedingungen Tränkharze entstehen, die alle zur Weiterverarbeitung geforderten Bedingungen erfüllen und die mit Trägerwerkstoffen zu hochwertigen dekorativen Schichtpreßstoffen auf kontinuierlichen Anlagen verarbeitet werden können. Weiter wurde gefunden, daß die gleichzeitige Mitkondensation von Stoffen solcher Verbindungsklassen, die gleiche oder ähnliche funktionelle Gruppen wie die Einsatzstoffe haben, bzw. ebenfalls mit diesen reagieren können, zu einer weiteren Erhöhung der inneren Weichmachung führt, so daß sich damit gefertigte Schichtpreßstoffe bei nachträglicher thermischer Behandlung sehr gut verformen lassen.

Zu Formaldehydlösungen, deren pH-Wert auf 8,7–10,0 eingestellt ist, werden Harnstoff, Melamin und Modifikatoren, die nachfolgend näher beschrieben werden, gegeben, wobei die Temperatur zwischen 308K und 318K gehalten wird. Beim Aufheizen des Reaktionsgemisches, das unmittelbar nach dem Lösen des Harnstoffes erfolgt, setzt die Bildung von Harnstoffmethylole ein, wobei auf Grund des zu diesem Zeitpunkt bestehenden Formaldehydüberschusses hauptsächlich Dimethylolharnstoff gebildet wird. Die Reaktion ist deutlich exotherm und kann beim Aufheizen des Reaktionsgemisches genutzt werden. Bei 353–358K, die Temperatur wird nach 15–25 min erreicht, geht das Melamin in Lösung und die Kokondensation setzt ein. Ein Teil der NH_2 -Gruppen des Melamins reagiert mit Methylolegruppen der Harnstoffmethylole unter Wasserabgabe und führt zu Verkettungen der angegebenen Struktur, während die verbleibenden NH_2 -Gruppen mit dem noch vorhandenen Formaldehyd über die Bildung von Melaminmethylole zur Vernetzung führt. Durch diese Grundreaktion erhält man niedermolekulare, niedrigviskose Tränkharze. In Abhängigkeit von Art und Menge des mit einkondensierten Modifikators können auch niedermolekulare, höherviskose Beschichtungsharze erhalten werden. Alle unter den angeführten Kondensationsbedingungen hergestellten Harzlösungen sind reaktiv und ergeben bei der Vernetzung unter Zusatz bekannter Härter hochwertige Produkte, die gegen kochendes Wasser und Wasserdampf eine sehr gute Beständigkeit aufweisen und elastisch sind.

Eine nachteilige Bildung von Etherbrücken durch die Reaktion von Methylolegruppen untereinander ist kaum zu erwarten, da wesentlich mehr reaktive NH_2 -Gruppen im Reaktionsgemisch vorhanden sind und somit das Gleichgewicht zur Bildung der Methylenbrücken verschoben ist, was für die Eigenschaften des Endproduktes durch den hydrophilen Charakter der Methylenbrücken hinsichtlich der Beständigkeit gegen Wasser und Chemikalien einen positiven Effekt bringt.

Die mitkondensierten Modifikatoren werden bis etwa 5% Masseanteile, bezogen auf die Harzlösung, eingesetzt, so daß die Kokondensation überwiegend in der beschriebenen Art abläuft. Durch den Einbau der Modifikatoren in das Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Kokondensat wird das schon durch den Harnstoff aufgeweitete starre Netzwerk des Melamins noch weiter gelockert, so daß die Thermoplastizität der Endprodukte weiter verbessert wird, ohne Einbuße der guten Wasserfestigkeit. Die Reaktivität der Harzlösungen wird durch den Einbau dieser Stoffe nicht verringert, sondern sogar in einigen Fällen noch weiter erhöht.

Modifikatoren, die obige Bedingungen erfüllen, sind u. a. Stoffklassen wie

- Carbonsäureamide mit ein oder zwei funktionellen – $\text{CO}-\text{NH}_2$ -Gruppen (z. B. Formamid, Acetamid, Propionamid, Oxamid, Acrylamid)
- Saccharosen, Stärken und Zellulosen mit reaktionsfähigen – CH_2OH -Gruppen (z. B. Zuckerarten, wasserlösliche Stärken oder handelsübliche Reaktionsprodukte auf Stärkebasis, wie Carboxymethylcellulose, die auch in Form handelsüblicher Tapetenleime eingesetzt werden können oder Sulfitaugaugen, die neben Hemicellulosen und Saccharosen weitere reaktionsfähige Verbindungen enthalten)
- Mehrwertige Alkohole, die oft nur teilweise eingebaut werden (z. B. Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Polyvinylalkohole, Polyesteralkohole).

Verbindungen dieser Stoffklassen können allein oder in Kombination eingesetzt werden, wobei es mitunter zu synergistischen Effekten kommt.

Übliche bekannte Modifikatoren für Aminoharze wie z. B. ϵ -Caprolactam, p-Toluolsulfonamid oder auch Polyvinylacetat werden nur bedingt mit in das Harzgefüge eingebaut, sie werden jedoch in Verbindung mit vorgenannten Stoffklassen besser wirksam. Die besten Ergebnisse für die Eigenschaften der Endprodukte werden erhalten, wenn die Einsatzstoffe Melamin, Harnstoff und Formaldehyd so kombiniert werden, daß theoretisch alle NH_2 -Gruppierungen des Melamins und des Harnstoffes, wobei für Melamin 6-Bindigkeit und für Harnstoff bei den angegebenen Reaktionsbedingungen 2-Bindigkeit angenommen wird, abgesättigt werden. Aus den eingesetzten Mengen Melamin, Harnstoff und Formaldehyd in Mol und den Wertigkeiten der Einsatzstoffe, für Formaldehyd wird im Idealfall die Verknüpfung von zwei Aminoverbindungen vorausgesetzt, läßt sich ein Faktor nach folgender Formel errechnen:

$$F = \frac{6 \times \text{Mol Melamin} + 2 \times \text{Mol Harnstoff}}{2 \times \text{Mol Formaldehyd}}$$

Faktor 1 entspricht der theoretisch vollkommenen Absättigung der NH_2 -Gruppierungen. Die Eigenschaften der Endprodukte werden umso besser, je näher der errechnete Faktor bei 1 liegt.

Neben der Menge der Einsatzstoffe sind die zur pH-Einstellung verwendeten Basen und die pH-Führung bei der Reaktion selbst ebenfalls von Einfluß auf die Eigenschaften der Tränkharze und der Eigenschaften der damit gefertigten Schichtstoffe. Wird der pH-Wert der Formaldehydlösung zunächst mit NH_4OH auf einen Wert von 7,5–8,1 gebracht und danach durch Zugabe von NaOH auf pH 8,7–10,0, ist die Reaktionszeit bei gleicher Weiterführung der Reaktion bis zum Erreichen einer Wasserverträglichkeit von 1:1,5 wesentlich kürzer als bei einem ausschließlichen Einsatz von NaOH . Die Tränkharze haben eine niedrigere Viskosität und einen geringeren Anteil an verbliebenen freiem Formaldehyd in der Harzlösung. Bei Zusatz von gleichen Mengen des gleichen Härters haben die Tränkharze mit der Basenkombination $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NaOH}$ wesentlich kürzere Gelierzeiten, während die Wasserbeständigkeit der damit gefertigten Produkte, gegenüber einem ausschließlichen Einsatz von NaOH als Base, etwas schlechter ist. Wird der pH-Wert der Formaldehydlösung mit Triethamelamin auf einen pH-Wert von 7–8 gebracht und dann durch Zusatz von NaOH ein pH-Wert von 8,7–10,0 eingestellt, erhält man Produkte mit guter Elastizität und besserer Wasserfestigkeit der Produkte. Diese Wirkung von Aminen ist bekannt, wurde bisher aber praktisch nicht genutzt. Die Reaktionsführung mit Triethamelamin und Natronlauge ist einfacher, da der pH-Abfall, hervorgerufen durch die Cannizzaro-Reaktion, geringer ist als er bei einem ausschließlichen Einsatz von NaOH wäre. Die mit der Kombination Triethamelamin/ NaOH katalysierten Tränkharze lassen sich durch unterschiedliche Mengen Härter differenzierter auf eine bestimmte Gelierzeit einstellen, was für die weitere Verarbeitung der imprägnierten Papierbahnen von Bedeutung ist. Nach der Zugabe der Modifikatoren wird der pH-Wert der Formaldehydlösung auf 8,7–10,0 eingestellt, Melamin und Harnstoff zugegeben und das Gemisch innerhalb von 25–40 Minuten auf die Reaktions Temperatur von 363 bis 368K gebracht. Die Reaktion wird über einen Zeitraum von 15–20 Minuten mit abfallendem pH-Wert, beginnend bei 363K mit einem pH-Wert von 8,7–10,0 und gegen Ende bis zu einem pH-Wert von 8 bei Zugabe von NaOH geführt. Danach läßt man den pH-Wert ohne weitere Korrektur auf 7,9–7,5

abfallen und kontrolliert die Wasserverträglichkeit, die bei der Tränkharzlösung 1:1–2 betragen soll. Der Beginn der begrenzten Wasserverträglichkeit der Harzlösung ist auch am Ansteigen der Temperatur des Reaktionsgemisches um 1–3 K festzustellen. Die Reaktion wird zum entsprechenden Zeitpunkt durch NaOH-Zugabe und Kühlung abgebrochen. Längeres Halten des pH-Wertes bei einem Wert –8,2 über den angegebenen Zeitraum von 15–20 min in der ersten Phase der Harzkondensation führt zu langsameren Gellierzeiten. Die Endprodukte weisen eine verringerte Wasserbeständigkeit auf, die auch durch erhöhte Härterzugabe nicht verbessert werden kann; die Viskositäten der Tränkharzlösungen liegen höher.

Die Lagerfähigkeit der Tränkharze wird im wesentlichen durch den während der Kondensation anwesenden Methanolanteil bestimmt. So ist die Lagerfähigkeit bei einem Methanolgehalt unter 5% Masseanteilen 2–3 Tage und wird bei Erhöhung des Methanolgehaltes wesentlich verlängert. Bei Anteilen von 11,5% Masseanteilen Methanol ist das Tränkharz über mehrere Wochen verarbeitbar, wobei bei zu hohem Methanolgehalt eine Verschlechterung der Wasserbeständigkeit der Produkte eintritt. Der günstigste Bereich liegt bei 6,5–9% Masseanteilen Methanol, die Lagerfähigkeit beträgt dabei mindestens 14 Tage. Die nach einigen Tagen auftretende leichte Trübung beeinflusst weder die Tränkharz- noch die Produkteigenschaften.

Die zur Katalysierung der Reaktion eingesetzten Basen und die pH-Führung während der Harzkondensation sowie der mitkondensierten Modifikatoren haben ebenfalls einen Einfluß auf die Lagerfähigkeit der Tränkharze.

Durch die Art der Reaktionsführung und die Wahl der Molverhältnisse der Einsatzstoffe werden Harnstoff-Melamin-Cokondensate erhalten, was u. a. an den Reaktionszeiten deutlich wird. Die Gesamtkondensationszeit bei $T > 363\text{ K}$ liegt ohne Zusatz von Modifikatoren zwischen 30 und 50 min, was ein deutlicher Beweis dafür ist, daß eine Cokondensation stattfindet. Sowohl Melamin als auch Harnstoff haben bei den angegebenen Reaktionsbedingungen mit Formaldehyd wesentlich längere Reaktionszeiten, die bei Melamin mindestens 60 min und bei Harnstoff mehrere Stunden betragen.

Die mitkondensierten Modifikatoren beeinflussen den beschriebenen Reaktionsverlauf nicht wesentlich. Während Säureamide sowie Polyvinylalkohol keinen Einfluß auf den Zeitpunkt des Eintretens der begrenzten Wasserverträglichkeit haben, wird dieser durch mehrwertige Alkohole teilweise und in Abhängigkeit der zugesetzten Menge um 5–20 min verzögert. Die Stoffklassen Saccharose, Stärken und Zellulosen beeinflussen die Reaktionszeit in unterschiedlicher Weise. Eine deutliche Reaktionsbeschleunigung ist z. B. beim Einsatz von Sulfatablauge festzustellen.

Daß die Modifikatoren wie Carbonsäureamide, Stärken und Zellulosen in den eingesetzten Mengen von 0,5–5% Masseanteilen, bezogen auf die Harzlösung, mit ins Harzgefüge eingebaut werden, macht sich an der nicht veränderten bzw. verbesserten Heißwasserbeständigkeit gegenüber Harnstoff-Melamin-Formaldehydharzen, die unter sonst gleichen Bedingungen jedoch ohne Modifikator kondensiert wurden, bemerkbar. Der Einbau von mehrwertigen Alkoholen erfolgt teilweise, was u. a. an einem erhöhten Festharzgehalt und besserer Wasserbeständigkeit gegenüber gleicher Harzrezeptur, wobei die entsprechenden Alkohole nachträglich zugesetzt werden, festzustellen ist.

Modifikatoren wie Stärke, Carboxymethylzellulose (Tapetenleim), Amocoll, Polyvinylalkohol, Acrylamid, Sulfatablauge u. a. erhöhen in Abhängigkeit der Masseanteile die Viskosität der Harzlösungen z. T. erheblich, so daß hier die sehr gute Thermoplastizität der modifizierten Harze durch asymmetrische Beschichtung der Dekorpapiere genutzt werden kann. Durch Kombination der inneren Weichmachung mit diesen Modifikatoren in Masseanteilen, die die Viskosität nur geringfügig erhöhen und der äußeren Weichmachung durch Zusatz von 1–2% Masseanteilen Glykol, bezogen auf die Harzlösung, werden sehr gute Nachformigenschaften erzielt, die sehr kleine Biegeradien ermöglichen. Die Heißwasserbeständigkeit wird durch die niedrigen Anteile an äußeren Weichmachern nicht beeinträchtigt.

Neben den Modifikatoren spielt das Molverhältnis Harnstoff zu Melamin ebenfalls eine Rolle für die Nachformbarkeit der mit diesen Harzen gefertigten Schichtpreßstoffe. Die Nachformbarkeit nimmt bei höheren Harnstoffanteilen zu, so daß mit geringeren Mengen an Modifikatoren gearbeitet werden kann, was sich positiv auf die Tränkfähigkeit auswirkt.

Auf Grund der niedermolekularen Strukturen sind die erfindungsgemäß modifizierten Harnstoff-Melaminharzlösungen, die als Tränkharze eingesetzt werden, zur Imprägnierung von Papierbahnen auf Hochleistungsimprägniermaschinen geeignet. Die Gellierzeiten der modifizierten Harnstoff-Melaminharzlösungen lassen sich je nach den Trocknungsbedingungen beim Imprägnieren und den weiteren Verarbeitungsbedingungen der imprägnierten Papiere mit üblichen bekannten Härtern auf Basis saurer Salze oder latenter Härter beliebig einstellen. Die gefertigten dekorativen Schichtpreßstoffe, die durch kontinuierliches Verpressen erhalten werden, zeichnen sich durch eine sehr gute Thermoplastizität und hohe Wasserbeständigkeit aus, was nach dem bekannten Stand der Technik nicht zu erwarten war. Durch Zusatz von 1–2 Masseanteilen eines Glykols zur Imprägnierlösung lassen sich synergistische Effekte hinsichtlich der Nachformbarkeit erzielen.

Ausführungsbeispiele

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten modifizierten Harnstoff-Melaminharzlösungen und die damit gefertigten Produkte sollen anhand von Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Zu 3000 kg Formaldehydlösung (37,4%) wird unter Rühren soviel Methanol zugegeben, daß der Gesamtmasseanteil 8,5% Methanol im Formaldehyd beträgt. Mit Triethanolamin wird ein pH-Wert von 7,5–8,1 eingestellt und nach Zugabe von 170 kg Diethylglykol der pH-Wert mit Natronlauge auf 8,7–9,3 erhöht. Während die Temperatur auf 308–318 K eingestellt wird, werden 975 kg Melamin und 825 kg Harnstoff zugegeben, wobei die Temperatur im angegebenen Temperaturbereich gehalten wird. Danach wird das Reaktionsgemisch aufgeheizt. Bei 363 K erfolgt die Kontrolle und ggf. Korrektur des pH-Wertes durch Zugabe von Natronlauge, wobei der pH-Wert 8,6–8,8 beträgt. Die Cokondensation wird bei 367–369 K weitergeführt, wobei über einen Zeitraum von 15–20 Minuten nach der ersten pH-Kontrolle der pH-Wert von 8,6–8,8 auf 8,0–8,2 abfällt. Durch ein- bis mehrmalige Zugabe von Natronlauge wird der pH-Wert in den angegebenen Bereichen gehalten, danach wird der pH-Wert auf 7,8 bis 7,5 eingestellt. Die Cokondensation wird bis zu einer begrenzten Wasserverträglichkeit weitergeführt, die in der

abgekühlten modifizierten Harnstoff-Melaminharzlösung 1:1-2 betragen soll. Der Reaktionsabbruch erfolgt durch Zugabe von Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 8,6-8,3 und durch Kühlen des Reaktionsgemisches. Dabei werden folgende Molverhältnisse eingehalten:

- Melamin:Harnstoff 1:1,178
- Aminoverb.:Formaldehyd 1:1,74
- Faktor:1,01

Beispiel 2

Einsatzmengen und Durchführung der Harzkondensation sind wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß anstelle des Triethanolamins NH_4OH zum Einstellen des pH-Wertes der Formaldehydlösung verwendet wird. Die Wasserverträglichkeit, bei der die Reaktion abgebrochen wird, wird 10-15 Minuten früher erreicht.

Beispiel 3

Einsatzmengen und Durchführung der Harzkondensation sind wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß anstelle des Triethanolamins Natronlauge zum Einstellen des pH-Wertes der Formaldehydlösung verwendet wird, der in diesem Fall in einem Schritt auf einen Wert von 8,7-9,3 eingestellt wird. Während der Kondensation ist eine verstärkte Kontrolle und Korrektur der pH-Bereiche erforderlich. Die Wasserverträglichkeit, bei der die Reaktion abgebrochen wird, ist etwa zum gleichen Zeitpunkt wie in Beispiel 1 erreicht.

Beispiel 4

811 g Formaldehyd (36,5%) wird auf einen Methanolgehalt von 8,0% eingestellt. Durch Zugabe von Triethanolamin wird der pH-Wert auf 7,5-8,1 und nach Auflösen von 25 g Propionamid durch anschließende Natronlaugezugabe auf 8,7-9,3 gebracht. Bei Temperaturen von 308-318 K werden 245 g Melamin und 230 g Harnstoff unter Rühren zugegeben und anschließend die Temperatur in einem Zeitraum von 20-25 min auf 363 K erhöht. PH-Kontrolle und Fñhrung wie in Beispiel 1. Die Temperatur erhöht sich in diesem Zeitraum auf 368-370 K. Bei einer Wasserverträglichkeit von 1:1,5-2,5 wird der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge auf 8,3-8,6 eingestellt und die Harzlösung gekühlt. Dabei fällt die Wasserverträglichkeit der Lösung auf Werte zwischen 1:1,2-2,0 ab.

Beispiel 5

Reaktionsausführung wie Beispiel 4. Anstelle des Propionamids werden 25 g wasserlösliche Stärke zugegeben.

Beispiel 6

Wie Beispiel 4. Anstelle des Propionamids werden 25 g Sulfatablage zugegeben.

Beispiel 7

Wie Beispiel 4. Anstelle des Propionamids werden 33 g Propylenglykol zugegeben.

Beispiel 8

Einsatzstoffe und Reaktionsführung wie in Beispiel 4. (Ohne Propionamid). Das zum Einstellen des Methanolgehaltes auf 8% Masseanteile zusätzlich zuzugebende Methanol wird zum Anrühren von 10 g Tapetenleim verwendet. Der Tapetenleim wird dadurch gut im Formaldehyd verteilt.

Beispiel 9

Wie Beispiel 8. Anstelle des Tapetenleimes werden 12,5 g Polyvinylalkohol in Methanol eingerührt. Zum Reaktionsgemisch werden außerdem noch 25 g Ethylenglykol gegeben.

Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

Wie Beispiel 4-9, ohne Zusatz eines Modifikators.

Molverhältnis	Melamin:Harnstoff	1:1,96
	Aminoverb.:Formaldehyd	1:1,71
Faktor		0,98

Beispiel 11

811 g Formaldehyd (36,5%) mit einem Gesamtmethanolanteil von 8,0% Masseanteilen werden mit 288 g Melamin, 206 g Harnstoff und 10 g Stärke kondensiert. Ein Teil der Harzlösung wird mit 1% Masseanteilen Diethylenglykol versetzt.

Molverhältnis	Melamin:Harnstoff	1:1,5
	Aminoverb.:Formaldehyd	1:1,725
Faktor		1,04

Tabelle 1

Harz nach Beispiel	Modifikator %	Reaktionszeit min	Viskosität mPas	Schichtpreßstoff Masseverlust %	Randquellung %	Nachform- barkeit
1 + 3	3,35	36	35	7	5	gut
2		25	32	8	6	gut
4	1,85	29	33	6	4	sehr gut
5	1,85	35	34	6	4	sehr gut
6	1,85	22	24	7	4	sehr gut
7	2,45	40	24	6	4	sehr gut
8	0,75	32	140	7	4	gut
9	0,95 + 1,85	38	40	5	4	sehr gut
11	0,75	20	34	6	3	teilweise
11	0,75 + 1,0			6	4	sehr gut
10 (Vergleich)	—	34	26	6	3	teilweise