



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 290 016 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 L 61/28
C 08 G 12/40
B 29 C 33:72

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 L / 335 682 2	(22)	14. 12. 89	(44)	16. 05. 91
------	-----------------------	------	------------	------	------------

(71) siehe (73)

(72) Lichota, Danuta; Zielonka, Maria; Skupnik, Czeslaw; Jarosiewicz, Grazyna; Latoszek, Izabella; Stawicka, Joanna; Chracewicz, Bogdan; Wasowska, Maria; Jagiello, Stanislaw; Michalec, Jozefa, PL

(73) Institut Chemii Przemyslowej, Warszawa; Zaklady Tworzyw Sztucznych „ERG”, Pustkow, PL

(74) vormals Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, O - 1020 Berlin, DE

(54) Verfahren zur Herstellung einer hitzehärtbaren Komposition mit guter Fließbarkeit

(55) Komposition-Herstellung; gut fließbar; bei niederem Druck verarbeitbar; Freisetzung Formaldehyd, gering; Reinigung Preß- und Spritzgußformen

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer hitzehärtbaren Komposition mit guter Fließbarkeit, die Melaminformaldehydharz, minerale und/oder faserige Fällstoffe sowie Modifikatoren enthält. Die Erfindung löst das Problem der Herstellung einer gut fließbaren Komposition, die unter dem niedrigen Druck verarbeitet werden kann und wenig freies Formaldehyd bei der Verarbeitung abgibt. Das Wesen der Erfindung besteht im Einsatz von Melaminformaldehydharz, Mineralfüller entsprechender Granulation und/oder faseriger Fällstoffe sowie von Glykolen und Harnstoff und/oder Triazinderivaten eventuell von Dicyandiamid und der Plastifizierung auf den Walzen bei 60–110 °C während 1–30 Minuten. Während des Walzens reagiert das abgegebene Formaldehyd mit den eingeführten Modifikatoren und die sich bildenden niedermolekulären Reaktionsprodukte plastifizieren die Komposition zusätzlich. Die erfindungsgemäß hergestellte Komposition kann besonders zum Reinigen von Preß- und Spritzgußformen eingesetzt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von hitzehärtbarer Komposition von guter Fließbarkeit, die Melaminformaldehydharz, Fällmittel, Modifikatoren enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Mischung, die aus 20–70 Massenanteile in % minerale, 0,001–0,1 mm zerkleinerte, und/oder faserige Füllstoffe, 0,1–15 Massenanteile in % Glykole und Harnstoff und/oder Triazinderivaten, eventuell Dicyandiamid, besteht, bei 60–140°C 1–30 Minuten auf den Walzen plastifiziert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Mineralfüller Quarzmehl eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als faserige Füller Glasfaser und/oder Zellulose eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß 30–60 Massenanteile in % Melaminformaldehydharz eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Glykol Ethylenglykol eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 oder 3 oder 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß Plastifizierung auf den Walzen bei 80–110°C verläuft.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer hitzehärtbaren Komposition von hoher Fließbarkeit, die ein Melaminformaldehydharz, minerale und/oder faserige Füllstoffe und Modifikatoren enthält und besonders zur Formreinigung geeignet ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die bisher bekannten, aus Melaminformaldehydharz, mineralen und faserigen Füllstoffen sowie Modifikatoren erhaltenen Kompositionen waren dadurch gekennzeichnet, daß für deren Verwandlung in bestimmte Details hoher Druck, über 30 MPa, unbedingt notwendig war. Anwendung eines niedrigeren Druckes macht die Herstellung richtiger Formstücken unmöglich, besonders im Falle von Details komplizierter Form.

Bekannt waren auch Verfahren zur Herstellung von Kompositionen mit Einsatz von Modifikatoren zum Erhöhen der Fließbarkeit, was aber nur in bestimmten Grenzen möglich war. Doch keines dieser Verfahren konnte eine Komposition ergeben, die unter dem Druck von weniger als 30 MPa verarbeitbar war.

Die nach bisher bekannten Methoden hergestellten Melamin-Formaldehyd-Kompositionen geben hohe Mengen von freiem Formaldehyd während der Verarbeitung ab, was durch den hohen Gehalt an freiem Formaldehyd in der Komposition verursacht ist. Die Abgabe von freiem Formaldehyd erfolgt beim unmittelbaren Kontakt der Komposition mit der erhitzten Form. Dieser Nachteil limitiert die Anwendung der Methode aus toxikologischen Gründen.

Während der Verarbeitung von Platten durch Pressen und Spritzgießen bleiben auf den Kontaktflächen der Werkzeuge verschiedene Verunreinigungen, die aus dem Material und aus den angewendeten Hilfsmitteln, z. B. Schmiermitteln, stammen und eine periodische Beseitigung benötigen. Bekannte Reinigungsmethoden beruhen auf der mechanischen Reinigung mit speziellen Werkzeugen und Reinigungsmaterialien, was arbeitsaufwendig ist und das Öffnen oder Demontage der Form und dadurch die Unterbrechung des Produktionsprozesses erfordert. Zu den bekannten Reinigungsmaterialien gehören Kreide, Dolomitmehl und ähnliche Mineralpulver.

Bekannt sind auch Reinigungsmethoden, in denen gewisse Typen von gut fließbaren Melamin-Formaldehyd-Preßmassen mit einem Zellulosefäher eingesetzt werden, die aber hohe Verarbeitungsdrücke, gewöhnlich über 30 MPa, erfordern, was ihre Anwendung limitiert. Diese Preßmassen enthalten immer Schmierstoffe wie z. B. Stearin und/oder Zinkstearat und/oder Magnesiumstearat, deren Anwesenheit das Abtrennen der Preßstücke von der Form erleichtern soll. Die Schmierstoffe können jedoch auf die Oberfläche des Preßstückes ausschwitzen, was als ein fetter Beschlag sichtbar wird und die Reinigung der Form erschwert. Darüber hinaus, beim direkten Kontakt mit der heißen Form, geben diese Preßmassen viel freien Formaldehyd ab, was ihre Anwendung aus gesundheitlichen Gründen limitiert.

Effektive Reinigung der Kontaktfläche von Formen erfordert ein Reinigungsmaterial mit hoher Fließbarkeit, die das Druckdrücken bei weniger als 20 MPa ermöglicht, das chemische und physikalische Wirkung auf die Verunreinigungen ausübt und eine minimale Formaldehydabgabe aufweist. Die Verarbeitbarkeit beim niedrigen Druck ist besonders wichtig in Fällen von Formen, die für Hermetisierung von elektronischen Bausteinen mit Epoxyd-Preßmassen eingesetzt werden. Solche Preßmassen werden üblicherweise unter 3–12 MPa verarbeitet. Außerdem muß das eingesetzte Reinigungsmaterial seine gute Fließbarkeit bei mehrmonatiger Lagerung behalten.

Ziel der Erfindung

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine gutfließende und unter niederem Druck verarbeitbare Melamin-Formaldehyd-Komposition mit verminderter Formaldehydabgabe, die zur Reinigung von Formen eingesetzt werden kann, zur Verfügung gestellt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren einer zum Reinigen von Formen geeigneter Komposition aufzufinden und bereitzustellen.

Unerwarteterweise wurde gefunden, daß das Verfahren gemäß der Erfindung eine gutfließende und unter niedrigem Druck verarbeitbare Melamin-Formaldehyd-Komposition mit verminderter Formaldehydabgabe ergibt und daß diese Komposition zum Reinigen von Formen eingesetzt werden kann.

Das Verfahren gemäß der Erfindung besteht darin, daß eine Mischung, die 20–70 Massenanteile in % minerale, auf 0,001–0,1 mm zerkleinerte, und/oder faserige Füllstoffe, 0,1–15 Massenanteile in % Glykole und Harnstoff und/oder Triazinderivate, eventuell Dicyandiamid, enthält, mit Hilfe eines Walzwerkes bei 60–140°C 1–30 Minuten plastifiziert wird.

Als Bindemittel wird in dem Verfahren gemäß der Erfindung ein Melaminformaldehydharz in fester Form eingesetzt, das durch einen niedrigen Gehalt an freiem Formaldehyd, unter 0,5 Massenanteile in % gekennzeichnet ist. Vorteilhaft beträgt der Harzgehalt in der Komposition 30–60 Massenanteile in %.

Im Verfahren gemäß der Erfindung wird Quarzmehl entsprechender Granulation als Mineralfüller eingesetzt. Eine Granulation im Bereich von 0,001–0,1 mm ermöglicht eine gute Fließbarkeit. Außer dem Quarzmehl werden in die Komposition solche Mineralfüller wie Talk, Kreide, Titanweiß eingeführt. Ihre Anwesenheit beeinflusst die Farbe der Komposition und hilft, hellere Preßstücke zu erhalten. Mineralfüller werden vorteilhaft in Mengen von 30–60 Massenanteile in % eingesetzt. Als faserige Füller werden vorteilhaft Glasfaser (Länge weniger als 6 mm) und/oder zerkleinerte Zellulose eingesetzt.

Um die Fließbarkeit der Komposition zu verbessern, werden Glykole, vorteilhaft Ethylenglykol, und, um die Formaldehydabgabe zu vermindern, leicht mit ihm reagierende Substanzen, wie Harnstoff, Triazinderivate und Dicyandiamid, eingeführt.

Anwesenheit von Dicyandiamid erhöht die Adhäsion der Komposition an der Glasfaser.

Die Komponenten der Komposition werden in einem Trockenmischer oder in einer Kugelmühle verhomogenisiert. Die homogene Mischung wird bei 60–140°C, vorteilhaft bei 80–110°C, 1–30 Minuten gewälzt.

Während des Walzens reagiert das abgespaltene Formaldehyd mit Harnstoff oder mit Triazinderivaten, und die sich bildenden niedrigmolekularen Reaktionsprodukte plastifizieren zusätzlich die Komposition und verbessern dadurch ihre Fließbarkeit. Die homogenisierte Mischung, in Form eines Lederbogens, wird abgenommen und, nach Erkalten, in einer Schlagmühle zerkleinert, wobei die Komposition die Form eines Granulats erhält. Diese Komposition behält ihre gute Fließbarkeit während mehrerer Monate der Lagerung bei Zimmertemperatur.

Das Problem der effektiven Formenreinigung kann durch Anwendung der Komposition gemäß der Erfindung gelöst werden, deren alkalische Komponenten chemisch mit den polymeren Verunreinigungen reagieren und die physikalisch die Überreste von Verunreinigungen, z. B. von Schmierstoffen, beseitigt. Die hitzehärtbare Reinigungskomposition sammelt an ihrer Oberfläche, in der plastischen Phase, die an der Form anklebenden Verunreinigungen und kann nach kompletter Härtung, zusammen mit ihnen von dem Gesenkhohlraum abgetrennt werden.

Preß- und Spritzgußformen werden durch Einführen der hitzehärtbares Harz enthaltenden Reinigungskomposition in die Form und Entfernung der erhärteten Komposition zusammen mit den Verunreinigungen gereinigt.

Ausführungsbeispiele

Folgende Beispiele veranschaulichen das Verfahren gemäß der Erfindung:

Beispiele I, II, III, IV. In einem Bandmischer werden: festes Melaminformaldehydharz, minerale und/oder faserige Füllstoffe entsprechender Granulation, Glykole und Harnstoff und/oder Triazinderivate, eventuell Dicyandiamid, eingeführt und eine Stunde gerührt bis zum Erhalten einer homogenen Mischung. Erhaltene Mischung wird mit einem Friktionswalzwerk bei 80–120°C 5–18 Minuten plastifiziert. Gekühlte und zerkleinerte Komposition, in Form eines feinen Granulats, weist die in der Tabelle 1 angeführte rheologische und anwendungstechnische Eigenschaften, die mit Kanavec-Plastometer bei 177°C und unter 5 MPa bestimmt wurden, auf.

Beispiel V. Die gemäß den Beispielen I, II, III und IV hergestellte Komposition, in Form eines Granulats, wird bei Zimmertemperatur in Tabletten von 40 g Gewicht geformt. Vorgewärmte Tabletten werden in die Presse eingeführt und unter dem Druck von 80 MPa in die auf 170–180°C erwärmten Formen durchgedrückt. Verweilzeit in der Form beträgt ca. 6 min.

Nachher wird die Form geöffnet und die erhärtete Komposition zusammen mit den auf der Oberfläche sichtbaren Verunreinigungen entfernt.

Reinigungsprozeß wird so lange wiederholt, bis die Formoberfläche vollständig gereinigt ist, was normalerweise nach 3–6 Operationen erreicht wird.

Während des Reinigungsprozesses ist in dem Produktionsraum kein scharfer Formaldehydgeruch spürbar.

Tabelle 1. Zusammensetzung, Parameter der Plastifizierung, rheologische und anwendungstechnische Eigenschaften von Kompositionen

Beispiel Nr.	Rohstoffe	Masse	Dauer des Walzens	Rheologische und anwendungstechnische Eigenschaften			
				a	b	c	d
		kg	min	MPa	s	s	s
I	Melaminformaldehydharz	20,0	15	0,01	82	91	112
	Quarzmehl, Granulation unter 100 µm	30,0					
	Talk	1,0					
	Titanweiß	1,0					
	Propylenglykol	1,5					
	Benzoguanamin	1,0					
II	Melaminformaldehydharz	25,0	18	0,05	40	49	64
	Quarzmehl, Granulation unter 60 µm	28,0					
	Talk	2,5					
	Ethylenglykol	1,0					
	Harnstoff	2,0					
III	Melaminformaldehydharz	25,0	5	0,03	50	61	79
	Quarzmehl, Granulation 40–50 µm	27,9					
	Talk	1,5					
	Titanweiß	0,5					
	Glasfaser, Länge 1 mm	1,0					
	Harnstoff	1,2					
	Ethylenglykol	0,6					
IV	Melaminformaldehydharz	30,0	10	0,01	70	90	106
	Quarzmehl, Granulation 30–150 µm	15,0					
	Titanweiß	4,5					
	Glasfaser	3,4					
	Melamin	3,0					
	Dicyandiamid	0,6					
	Diethylenglykol	0,7					

a = Scherspannung im plastischen Bereich

b = Minimale Verweilzeit im plastischen Bereich

c = Verweilzeit im plastischen Bereich

d = Minimale Härtingszeit