

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

(10) FI 955254 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **955254**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08G 12/30
C08L 61/26**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **02.11.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **02.11.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **05.05.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

04.11.1994 DE 4439156

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Hoechst Aktiengesellschaft, 65926 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Ott, Jürgen, Germany, SAKSA, (DE)

2 •Schön, Manfred, Germany, SAKSA, (DE)

3 •Adam, Wilhelm, Germany, SAKSA, (DE)

4 •Scholl, Frank, Germany, SAKSA, (DE)

5 •Wolf, Alfons, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Kalvojen ja reunojen kyllästysharts

Impregneringshartser för filmer och kanter

Kalvojen ja reunojen kyllästyshartsit

Keksintö koskee melamiini-formaldehydi-kyllästys-
hartseja, jotka sisältävät guanamiinia, menetelmää niiden
5 valmistamiseksi sekä niiden käyttöä.

Paperiin, kuitumattoihin tai kankaisiin pohjautu-
vien puumateriaalien päällystämiseen käytettävät kalvot ja
reunamateriaalit valmistetaan perinteisen työtavan mukaan
ureahartsien vesiliuoksessa kyllästämällä ja kuivattamal-
10 la kyllästetyt tuotteet, mahdollisesti muovidispersioita
joustavuuden parantamiseksi lisäten.

Selluloosan suuren vedessä paisumisen johdosta nämä
kalvot ja reunat ovat hauraita, imevät paljon vettä ja
ovat lakattuna ulkonäöltään vähemmän miellyttävän näköi-
15 siä.

Julkaisusta DE-A 23 09 334 on tunnettua käyttää
(C₁-C₄)alkoholisten kyllästysliuosten eetteröityjä metylee-
nimelamiineja. Selluloosan paisumisen tukahduttamisen an-
siosta saadaan aikaan ulkonäöltään edullisempia pintoja,
20 joiden joustavuus on parempi, mutta jotka eivät kuiten-
kaan täytä pehmeämuovauskäsittelyn (saks. Softformingver-
arbeitung) vaatimuksia. Menetelmä vaatii lisäksi (C₁-C₄)al-
koholeja käytettäessä muita toimenpiteitä poistokaasujen
puhdistamiseksi. Mm. julkaisuista EP-B 0 268 809 ja EP
25 0 342 386 tunnetaan menetelmät, joissa ei käytetä matala-
arvoisia alkoholeja liuottimina tai vetenä paperia, kuitu-
mattoja tai kankaita kalvojen tai reunamateriaalien val-
mistamiseksi kyllästettäessä ja eetteröityjä melamiini-
hartseja käsiteltäessä.

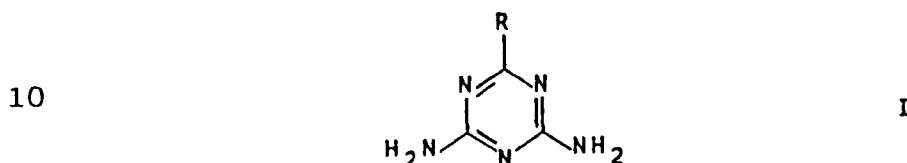
30 Hartseilta kyllästämisessä vaadittavat läpitunkeu-
tumisominaisuudet saavutetaan lisäämällä tai täyttämällä
esimerkiksi moniarvoisia hydrofiilisiä alkoholeja.

Alustan vettyminen on tällaisilla tuotteilla niiden
hydrofiilisen muuntamisen johdosta edelleen suurta, eri-
35 tyisesti pehmeämuovauskäsittelyssä.

On keksitty, että tämä haitta voidaan poistaa lisäämällä guanamiineja, jolloin kaikki edulliset ominaisuudet säilyvät.

Keksintö koskee siis vettä sisältäviä melamiini-formaldehydihartseja, jotka ovat tunnettuja siitä, että ne sisältävät guanamiinia.

Guanamiinien yleinen kaava I on



jossa R on vety, (C₁-C₂₀)alkyyli, (C₆-C₁₄)aryyli tai (C₆-C₁₄)aryyli(C₁-C₆)alkyyli.

15 Edullisina guanamiineina pidetään bentsoguanamiinia sekä (C₅-C₁₇)alkyyliguanamiinia, erityisesti kaprinoguanamiinia.

Keksinnön mukaiset hartsit voivat sisältää guanamiinin kondensoituna tai voivat olla pelkkiä melamiini-formaldehydihartsin ja guanamiinin seoksia. Mukaan luetaan tietysti myös hartsit, jotka sisältävät sekä kondensoitua että mukaan sekoitettua guanamiinia.

Keksinnön mukaisten hartsien moolisuhde melamiini:guanamiini:formaldehydi on erityisesti 1:(0,001 - 0,5): (1,3 - 6).

Mainitut kondensaatit voivat olla ainakin osittain alkoholien avulla eetteröityjä. Sopivia alkoholeja ovat erityisesti (C₁-C₄)alkoholit, esimerkiksi metanoli ja butanoli.

30 Moolisuhde melamiini:alkoholi on tällöin edullisesti 1:(0,8 - 6).

Keksinnön mukaisten hartsien kiintoainepitoisuus on esimerkiksi 60 - 85, edullisesti 65 - 80, erityisen edullisesti 70 - 78 %.

Keksinnön mukaiset hartsit voidaan valmistaa sinän-
 sä tunnetulla tavalla esimerkiksi siten, että esimerkiksi
 melamiinia ja guanamiinia muunnetaan formaldehydin avulla,
 minkä jälkeen tapahtuu mahdollinen eetteröinti (C_1-C_4)al-
 5 koholin avulla, jonka jälkeen saadun tuotteen kiintoaine-
 pitoisuus asetetaan halutuksi.

Reaktion formaldehydin kanssa voidaan antaa tapah-
 tua myös suoraan mainitun alkoholin läsnä ollessa.

Hartsin valmistuksessa käytetty guanamiini voidaan
 10 lisätä kondensaatioreaktion aikana tai sitä ennen. Jos
 halutaan, voidaan käyttää myös tunnetulla tavalla valmis-
 tettua esikondensaattia.

Keksinnön mukaisia hartseja voidaan käyttää mela-
 miinihartsikalvojen ja -reunojen valmistukseen. Niitä le-
 15 vitetään sitä varten esimerkiksi 40 - 350 g/m² paperin,
 selluloosakuitumaton tai selluloosaratojen toiselle tai
 molemmille puolille ja kuivataan sitten.

Tämä levittäminen ja kuivaaminen suoritetaan sinän-
 sä tunnetulla tavalla siten, että 15 - 60 %, ensi sijassa
 20 20 - 50 % kyllästetyn kantaja-aineradan loppupainosta on
 kiinteää hartsia. Levittämistä seuraava kuivaus suori-
 taan tavallisesti 110 - 200 °C:n, ensi sijassa 140 -
 180 °C:n lämpötilassa tunnetuissa laitteissa, esimerkiksi
 kuivauskammioissa tai -kanavissa (leijukuivaimissa). Val-
 25 mistettujen kalvojen ja reunojen loppukosteuspitoisuus on
 tavallisesti 1 - 5 % (painoerona 5 minuutin kuluttua
 160 °C:ssa).

Keksinnön mukaiset hartsit voivat sisältää apu- ja
 lisäaineita, erityisesti tavallisia lisäaineita. Niitä
 30 ovat esimerkiksi kostutusaineet, kuten rasva-alkoholietok-
 sylaatti tai alkyyliifenolietoksylaatti, akryyli- ja metak-
 ryylihapon esterien polymeraattien ja kopolymeraattien
 vesidispersiot tai läpitunkeutumista parantavat aineet,
 erityisesti moniarvoiset alkoholit.

Myös sinänsä tunnettuja happamia katalyyttejä voidaan käyttää, jotta saavutettaisiin keksinnön mukaisen hartsin nopea kovettuminen seuraavassa kuivauksessa.

Sopivia happamia katalyyttejä ovat esimerkiksi ammonium- ja amiinisulolat, erityisen edullisena pidetään p-tolueenisulfonihappoa.

Valmistettujen kyllästettyjen tuotteiden paremman joustavuuden aikaansaamiseksi voidaan hartsiliuoksiin lisätä myös esimerkiksi polyvinyyliasetaattidispersioita, vesiliukoisia alkydihartseja tai akrylaattidispersioita.

Keksinnön mukaiset kyllästyshartsit levitetään kantaja-aineelle esimerkiksi telalla, raakelilla tai ruiskutamalla tai kyllästämällä.

Syntyneet hartsatut kantaja-aineradat sopivat sekä pintojen päällystämiseen että erityisesti reunojen päällystämiseen ja täyttävät erinomaisen kosteudenpitävyytensä ansiosta myös vaatimukset, jotka asetetaan pehmeille reunoille. Niiden joustavuus ja taipuisuus ovat erinomaisia, esimerkiksi 5 mm:n taivutussäteen taivutuskokeessa mitattuna, pingotuskäyttäytyminen hyvä ja halkeamistaipumus vähäinen.

Esimerkki 1

2 litran monikaulakeittopulloon (saks. Mehrhalskolben), jossa on sekoitin, lämpömittari, pH-mittari ja paluujäähdytin, syötetään 392,1 g (5,11 mol) vetistä 39-%:ista formaldehydiä, joka lämmitetään 68 °C:seen.

Kun on lisätty 1,7 ml 2N natronlipeää, 225 g (1,79 mol) melamiinia ja 5 g (0,021 mol) kemiallisesti puhdasta kaprinoguanamiinia, yhdistettä pidetään 83 °C:ssa hieman pidempään kuin liukeneminen vaatisi.

55 °C:seen jäähdyttämisen jälkeen lisätään 1 404 ml (34,66 mol) metanolia ja 2,0 ml 53-%:ista typpihappoa ja eetteröidään kirkkaaksi liuokseksi 59 °C:ssa. pH asetetaan 9,8:aan ja matalassa lämpötilassa kiehuvat liuottimet poistetaan vesisuihkutyhjiössä. Kiintoainepitoisuus (2 g,

tunti 120 °C:ssa, alumiiniastia) asetetaan sitten veden avulla 72,6 %:iin.

Hartsin kovettumisaika (saks. Auslaufzeit) on 63 sekuntia (DIN-4mm-astia/23 °C) ja vesiohenteisuus 1:1,2. Pysyvyys on yli 3 kuukautta.

Esimerkit 2 - 4

Nämä esimerkit vastaavat esimerkkiä 1 sillä erolla, että käytetään 230 g (1,83 mol) melamiinia ja 4 g (0,0168 mol) (esimerkissä 2), 3 g (0,0126 mol) (esimerkissä 3) tai 2,5 g (0,0105 mol) kaprinoguanamiinia (esimerkissä 4).

Esimerkki 5

Toistetaan esimerkki 1 käyttämällä teknistä laatua olevaa (saks. technischer Qualität) kaprinoguanamiinia. Kovettumisaika on 72,5 %:n kiintoainepitoisuudella (2 g, tunti 120 °C:ssa, alumiiniastia) 83 sekuntia (DIN-4mm-astia/23°C). Vesiohenteisuus 20 °C:ssa on 1:0,8.

Esimerkit 6 - 9

Esimerkeissä 6 - 9 käytetään 230 g (1,83 mol) melamiinia vaihtelevan kaprinoguanamiinimäärän kanssa kuviota 5 vastaavasti, esimerkissä 6: 4 g (0,0168 mol), esimerkissä 7: 3 g (0,0126 mol), esimerkissä 8: 2 g (0,0084 mol) ja esimerkissä 9: 1 g (0,0042 mol) kaprinoguanamiinia.

Esimerkit 10 ja 11

Hartsi valmistetaan täysin yhdenmukaisesti kuvion 5 kanssa, mutta käytetään 355 g (4,63 mol) (esimerkissä 10) tai 345 g (4,40 mol) (esimerkissä 11) 39-%:ista formaldehydiä.

Esimerkit 12 ja 13

Hartsin valmistus tapahtuu esimerkin 10 mukaisesti, mutta käytetään 4 g (0,0168 mol) (esimerkissä 12) tai 3 g (0,0126 mol) (esimerkissä 13) kaprinoguanamiinia.

Esimerkki 14

Kaprinoguanamiinin lisäys tapahtuu esimerkistä 5 poiketen ennen formaldehydin lämmitystä. Tulokseksi saa-

daan hartsiliuos, jonka kiintoainepitoisuus on 72,5 % (2 g, tunti 120 °C:ssa, alumiiniastia) ja kovettumisaika 58 sekuntia (DIN-4mm-astia/23°C).

Esimerkki 15

5 2 litran monikaulakeittopulloon, jossa on sekoi-
tin, lämpömittari, pH-mittari ja paluujäähdytin, syötetään
392,1 g (5,11 mol) vetistä 39-%:ista formaldehydiä, joka
lämmitetään 68 °C:seen. Kun on lisätty 1,7 ml 2N natronli-
peää, 200 g (1,59 mol) melamiinia ja 40 g (0,214 mol)
10 bentsoguanamiinia, yhdistettä pidetään 83 °C:n lämpötilas-
sa hieman pidempään kuin kiintoaineiden liukeneminen vaa-
tisi. 55 °C:seen jäähdyttämisen jälkeen lisätään 1 404 ml
(34,66 mol) metanolia ja 2,0 ml 53-%:ista typpihappoa ja
eetteröidään kirkkaaksi liuokseksi 59 °C:ssa. pH asetetaan
15 9,8:aan ja matalassa lämpötilassa kiehuvat liuottimet
poistetaan vesisuihkutyhjiössä. Kiintoainepitoisuus (2 g,
tunti 120 °C:ssa, alumiiniastia) asetetaan sitten veden
avulla 72,9 %:iin. Hartsin kovettumisaika on 53 sekuntia
(DIN-4mm-astia/23°C) ja vesiohenteisuus 20 °C:ssa suurempi
20 kuin 1:50. Isopropanoliohenteisuus 20 °C:ssa on 1:9.

Esimerkit 16 - 19

Nämä esimerkit vastaavat esimerkkiä 15 sillä erol-
la, että valmistuksessa käytettiin erilaisia määriä mela-
miinia ja bentsoguanamiinia. Esimerkissä 16 käytettiin
25 230 g (1,83 mol) melamiinia ja 5 g (0,027 mol) bentsoguan-
amiinia, esimerkissä 17: 220 g (1,75 mol) melamiinia ja
20 g (0,107 mol) bentsoguanamiinia, esimerkissä 18: 180 g
(1,43 mol) melamiinia ja 60 g (0,321 mol) bentsoguanamii-
nia, esimerkissä 19: 180 g (1,43 mol) melamiinia ja 90 g
30 (0,481 mol) bentsoguanamiinia.

Esimerkki 20

Bentsoguanamiinin lisäys tapahtuu esimerkistä 15
poiketen ennen formaldehydin lämmitystä.

Esimerkki 21

35 230 g (1,83 mol) melamiinia, 60 g (0,321 mol) bent-
soguanamiinia ja 355 g (4,63 mol) 39-%:ista formaldehydiä

muunnetaan täysin kuviota 15 vastaavasti. Värittömän hartsin kiintoainepitoisuus on 72,8 % (2 g, tunti 120 °C:ssa, alumiiniastia) ja kovettumisaika 105 sekuntia (DIN-4mm-astia/23°C).

5 **Vertailuesimerkki**

Menetellään kuten esimerkissä 1, käytetään 230 g (1,83 mol) melamiinia, mutta ei guanamiinia.

Käyttöesimerkkejä

10 Kulloinkin saadut kondensaatit sekoitetaan PEG 400:n kanssa 75-%:isesti veteen painosuhteessa 75:25. Tällä tavalla saadaan aikaan matalaviskoosisia kyllästyshartsseja, joiden paperin, kuitumattojen ja kankaiden kyllästysominaisuudet ovat erinomaiset.

15 Kuvioissa 6 - 9 ja 15 - 19 sekä vertailuesimerkissä valmistetut kyllästyshartsit sekoitetaan, kiinteästä hartsista laskettuna, 40 %:n vesiliuoksen muodostamaan 2-%:iseen p-tolueenisulfohappoon ja 0,5-%:iseen Hypersal XT 793:een ja näin saatua kyllästysliuosta levitetään raakelilla reunakartongille 200 g/m². Kyllästetty tuote kuivataan sen jälkeen kiertoilman avulla 160 °C:ssa.

20 Tulokset olivat seuraavat:

Esim. nro	Kylläs- tysliuos DIN 4 mm (s)	Alustaan tunkeutu- minen 23 °C (s)	Kyllästetyn tuotteen hart- siosuus (%)	Haihtuva osuus 5 ¹ /160 °C (%)	Vesi (%)	Pisara- aika (min)	Tappi- taivutus- koe Huoneen- lämpötila	Taivutus- koe pituus- suunnassa (NMM)	Taivutus- koe poikki- suunnassa (NMM)	
6	25	19	34,2	2,0	15,7	>120	120	>180	18	14
7	27	15	33,4	2,1	16,2	>120	110	120	19	13
8	25	13	35,1	2,3	20,6	95-115	115	>180	22	16
9	24	12	34,9	2,7	22,4	73-82	115	>180	20	15
15	30	20	34,8	2,2	17,8	>120	80	120	13	10
16	33	17,5	35,2	3,1	29,8	-	80	>180	-	-
17	28	15	34,9	2,6	23,1	95-108	95	100	15	11
18	29	14	35,2	2,7	14,1	>120	110	100	16	10
19	29	19	35,0	2,5	17,5	>120	100	>180	16	11

Vertailu-
esim.

38 24 33,4 1,8 25,8 39-60 n. 90 n. 140 n. 16 n. 12

VC = Haihtuva osuus

Patenttivaatimukset

1. Vettä sisältävät melamiiniformaldehydihartsit, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät guanamiinia.

5 2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset hartsit, t u n -
n e t t u siitä, että guanamiineina käytetään bentsoguan-
amiinia tai (C₅-C₁₇)alkyyliguanamiineja, erityisesti kapri-
noguanamiinia.

10 3. Patenttivaatimuksen 1 ja/tai 2 mukaiset hartsit,
t u n n e t u t siitä, että moolisuhde melamiini:guan-
amiini:formaldehydi on 1:(0,001 - 0,5):(1,3 - 6).

15 4. Jonkin tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 3
mukaiset hartsit, t u n n e t u t siitä, että ne on ai-
nakin osittain eetteröity 1 - 4 hiiliatomia sisältävien
alkoholien avulla.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukaiset hartsit, t u n -
n e t u t siitä, että moolisuhde melamiini:alkoholi on
1:(0,8 - 6).

20 6. Jonkin tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 5
mukaiset hartsit, t u n n e t u t siitä, että niiden
kiintoainepitoisuus on 60 - 85 %.

25 7. Menetelmä jonkin tai useamman patenttivaatimuk-
sista 1 - 6 mukaisten hartsien valmistamiseksi, t u n -
n e t t u siitä, että melamiinia ja guanamiinia muunne-
taan formaldehydin avulla, minkä jälkeen tapahtuu mahdol-
linen eetteröinti (C₁-C₄)alkoholin avulla, jonka jälkeen
saadun tuotteen kiintoainepitoisuus asetetaan halutuksi.

30 8. Jonkin tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 6
mukaisten hartsien käyttö melamiinihartsikalvojen ja -reu-
nojen valmistukseen.

9. Melamiinihartsikalvot ja -reunat, t u n n e -
t u t siitä, että ne on valmistettu käyttämällä jonkin
tai useamman patenttivaatimuksista 1 - 6 mukaista hartsia.