[B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. 133275

NORGE
[NO]

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl.² C 08 G 12/32

(21) Patentsøknad nr. 4097/72
(22) Inngitt 10.11.72
(23) Løpedag 10.11.72

(41) Alment tilgjengelig fra 11.05.73
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 29.12.75

(30) Prioritet begjært 10.11.71, Nederland, nr. 7115424

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av melamin-formaldehyd-harpiksoppløsninger.

(71)(73) Søker/Patenthaver STAMICARBON N.V.,
van der Maesenstraat 2,
Heerlen, Nederland.

(72) Oppfinner TINKELENBERG, Arie,
Sittard, Nederland.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr.ing. K.O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk patent nr. 130945

133275

Nærværende oppfinnelse vedrörer en fremgangsmåte for fremstilling av vandige opplösninger av melamin-formaldehydharpiks ved kondensasjon av melamin med formaldehyd i et nöytralt til alkalisk reagerende vandig medium. Harpiksopplösninger av denne art anvendes hyppig bl.a. for impregnering av papir, som utgangsstoff for fremstilling av laminater og som grunnstoff for presspulvere. Fremstillingen skjer vanligvis i form av en trinnvis fremgangsmåte. Man bringer en mengde melamin og en mengde formalin med en bestemt pH-verdi inn i en reaktor og oppvarmer blandingen under omröring til reaksjonstemperaturen. Reaksjonsblandingen holdes på denne temperatur inntil en harpiks med den önskete kondensasjonsgrad har dannet seg. Der-

på avkjöles den på denne måte utfallende harpiksopplösning, tappes av og bringes, hvis nödvendig, ved inndampning henholdsvis fortynning til det önskete faststoffinnhold og lagres. Dette betyr en uhensiktsmessig bruk av harpikskjelen, et meget stort energiforbruk for oppvarmning og avkjöling av reaksjonsblandingen og en sterkt varierende belastning av apparaturen, nödvendig for avmåling og tilförsel av reaksjonsdeltakene såvel som bortföring, etterbehandling og lagring av harpiksopplösningen.

Ifölge oppfinnelsen er det mulig å gjennomföre harpiksfremstillingen mere hensiktsmessig, og da ved at man lar melamin og formaldehyd reagere med hverandre i opplöst form mens periodisk en del av reaksjonsblandingen tappes av og erstattes med friske reaksjonsdeltakere i önsket forhold.

Reaksjonen skjer altså på en måte som kan betegnes halv-kontinuerlig.

Det viser seg at ved en sådan halv-kontinuerlig gjennomföring av kondensasjonsreaksjonen kan harpiksopplösninger danne seg som med hensyn til lagringsstabilitet og forarbeidelsesegenskaper ikke står tilbake for de som hittil vanlig, trinnvis fremstilte harpiksopplösninger. Ved fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen ökes imidlertid produksjonen pr. harpikskjele med 30 til 70 %. Dessuten unngås en toppbelastning av tilförsels- og bortförselsapparaturen, og reaksjonen lar ved innstilling av pH-verdien, reaksjonstemperaturen eller avtappingshastigheten og nytilförsel seg bedre overvåke. Ved dette kan kvaliteten for de slik fremstilte opplösninger holdes konstant, hvilket ikke alltid er mulig ved den vanlige trinnvise fremstilling.

Skjönt de etter oppfinnelsen fremstilte harpiksopplösninger er av samme kvalitet som de hittil på vanlig måte fremstilte harpiksopplösninger har de dog på forskjellige punkter tydelig

avvikende egenskaper. Den midlere reaksjonstid som er nödvendig for fremstillingen av en harpiksopplösning med en bestemt vannfortynningsevne er ved fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen 10 - 30 % större (i avhengighet av frekvensen med hvilken deler av reaksjonsblandingen fornyes) enn ved hittil vanlige metoder. Dette er i overensstemmelse med den reaksjonsvarighet som er å vente på grunn av teoretiske betraktninger for en kontinuerlig metode i en omrört beholderformet reaktor. Denne forlengelse av reaksjonstiden utlignes imidlertid langtgående ved bortfall av den tid som er nödvendig for oppvarmning og avkjöling av det totale reaktorinnhold. Ved samme vannfortynningsevne er viskositeten for den halv kontinuerlig fremstilte harpiksopplösning lavere enn en trinnvis fremstilt harpiksopplösning. Dette kan være fordelaktig ved impregnering av papir. Den maksimale holdbarhet for ikke-modifiserte harpiksopplösninger ligger ved de halv kontinuerlig fremstilte harpikser ved tydelig lavere vannfortynningsevne. Også er påvirkningen av modifikatorer på egenskapene for harpiksopplösningen ved den halv kontinuerlige fremstillingsmåte utvilsomt en annen enn ved den hittil vanlige fremstillingsmåte.

Det antas at disse forskjeller i det minste delvis utlöses ved molekylvektsfordelingen, som ved de ifölge oppfinnelsen fremstilte harpiksopplösninger er langt videre enn ved de på vanlig måte fremstilte harpikser.

Oppfinnelsen vedrörer således en fremgangsmåte for fremstilling av en vandig melamin-formaldehyd-harpiksopplösning ved omsetning av formaldehyd og melamin i opplösning i et nöytralt til alkalisk vandig miljö, eventuelt i nærvær av en eller flere modifiserende forbindelser, fortrinnsvis en blanding av et arylsulfonamid og et laktam, idet omsetningen utföres ved atmosfærestrykk og ved en temperatur i området 90°C til reaksjonsblandingens kokepunkt i et enkelt kar under omröring, og karakteristisk er at det fra karet periodisk fjernes 1/3 til 1/10 av reaksjonsblandingen og erstattes med den samme mengde reaktanter i det opprinnelige molare forhold, idet reaktantene har en gjennomsnittlig oppholdstid på 1 - 4 timer.

Ved fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen tappes periodisk 1/3 til 1/10 av reaksjonsinnholdet av, hvoretter man etterfyller reaksjonsblandingen med nye reaksjonspartnere. I den avtappete harpiksopplösning må intet ulöst melamin være tilstede, slik at man, hvis dette skulle forekomme, er tvunget til å skille det ulöste melamin fra den avtappete harpiksopplösning og igjen tilföre det til reaksjonsblandingen. Dette lar seg f.eks. virkeliggjöre ved oppstilling av et filter foran avtrekksledningen og ved fornyet avdeling av det på filteret ansamlete melamin i reaksjonsblandingen. En slik utförelse krever imidlertid særlige foranstaltninger, som man heller ville unngå. Derfor velges de nye mengder - og dermed også frekvensen for denne fornyete tilsetning - på den måte, at melaminet kan opplöse seg fullstendig i perioden mellom nytilsetning til blandingen. Dette oppnås ved periodisk fornyelse av 1/3 til 1/10 av reaksjonsblandingen, og reaktantene skal ha en gjennomsnittlig oppholdstid på 1 - 4 timer.

Holdbarheten for de ifölge oppfinnelsen fremstilte harpiksopplösninger er avhengig av harpiksopplösningens vannfortynningsevne. Ved oppfriskning av reaktorinnholdet i til enhver tid små porsjoner er holdbarheten for umodifiserte harpiksopplösninger ved meget lav vannfortynningsevne, f.eks. ved verdier av störrelsesordenen 0,4 - 0,6 g vann pr. g harpiks, störst. Oppfriskes det med större porsjoner, f.eks. 1/3 - 1/5, innstilles reaksjonen fortrinnsvis slik at en harpiksopplösning med en vannfortynningsevne av störrelsesordenen 0,5 - 0,7 g vann pr. g harpiks faller ut. Ved anvendelse av modifiseringsmidler forholder saken seg anderledes slik som det forklares senere. Ved fremstillingen av modifiserte harpiksopplösninger med fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen oppfrisker man fortrinnsvis 1/3 -

- 1/8 av reaktorinnholdet, fordi på denne måte fordelene ved oppfinnelsen trer best i forgrunnen. Vannfortynningsevnen for harpiksopplösningen bringes da fortrinnsvis ved regulering av reaksjonsbetingelsene til 0,5 - 0,6 g vann/ g harpiks.

Mólforholdet mellom formaldehyd og melamin ligger generelt mellom 1 : 1 og 6 : 1 og fortrinnsvis mellom 1,5 : 1 og 2,5 : 1. Formaldehydet tilsettes for det meste i form av en vandig opplösning som kan være stabilisert ved tilsetning av metanol. För denne tilsetning til reaksjonsblandingen bringes formaldehydopplösningen fortrinnsvis på en pH på 8,5 - 9,5. Som reaksjonsmiddel kan også en blanding av vann og alkohol tjene. Formaldehyd og melamin innföres enten adskilt eller sammen i det riktige gjensidige forhold i en mengde som er tilstrekkelig til å komplettere mengden av reaksjonsblandingen etter uttakning av en del av denne igjen til den opprinnelige mengde. Ved tilsetning av friske reaksjonspartnere synker reaksjonstemperaturen forbigående, hvilket imidlertid ikke virker forstyrrende.

Det ved fremstillingen anvendte apparat er tilnærmet lik det ved den trinnvise harpiksproduksjon anvendte apparat. Reaksjonen skjer derfor også her i en omrört beholderformet reaktor. Eventuelt kan tilförsels- og uttakanordningene tilpasses tilsvarende, f.eks. for at doseringen av reaksjonspartnerne under reaksjonen kan skje nöyaktig og uten fare. Den uttatte harpiksopplösning bringes, hvis nödvendig, etter avkjöling, ved fordampning henholdsvis tilsetning av vann på det önskete faststoffinnhold. Også pH kan etter reaksjonens forlöp bringes til en bestemt sluttverdi.

Som ved den vanlige fremgangsmåte kan også ved fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen modifiseringsmidler anvendes. Innvirkningen av et bestemt modifiseringsmiddel eller modifiseringsmiddelblanding på harpiksopplösningens egenskaper er i mange tilfeller ved fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen en annen enn ved hittil kjente fremgangsmåter, særlig ved tilsetning för reaksjonen. Mange ganger er forskjellen bare graduell, i flere tilfeller imidlertid viser tilsetningen av et bestemt modifise-

ringsmiddel eller modifiseringsmiddelblanding en fullstendig annen virkning. En graduell forskjell ser man f.eks. ved tilsetning av krystallsukker. Tilsettes hver gang en lik vektsandel så öker holdbarheten for trinnvis fremstilte harpiksopplösninger bare lite, mens holdbarheten ved halv kontinuerlig fremstilte harpiksopplösninger ökes med en faktor 3 - 5. En virkningsforskjell gir seg f.eks. ved anvendelse av o-,p-toluensulfonamid eller ε-kaprolaktam. Disse modifiseringsmidler öker holdbarheten for en trinnvis fremstilt harpiksopplösning, men har ingen eller også en negativ innflytelse på holdbarheten for halv kontinuerlig fremstilte harpiksopplösninger. Desto mere bemerkelsesverdig er det at ved anvendelse av en blanding av o-, p-toluensulfonamid og kaprolaktam som modifiseringsmiddel ökes holdbarheten for ifölge oppfinnelsen fremstilte harpiksopplösninger vesentlig. Det foretrekkes derfor en modifiseringsmiddelkombinasjon som består av 1,5 - 5 vekts-% laktam og 2 - 5 vekts-% arylsulfonamid, begge beregnet på mengden melamin + formaldehyd. Eventuelt kan også ytterligere 0,5 - 4 vekts-% krystallsukker eller en annen polyol, f.eks. α-metyl-D-glukosid eller sorbitol,tilsettes.

Fra litteraturen er mange modifiseringsmidler kjent som anvendes i melamin-formaldehyd-harpiksopplösninger. Disse modifiseringsmidler kan også finne anvendelse ved fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen. Til opplysning nevnes följende forbindelser: Dicyandiamid, akrylamid, heksametylentetramin, ammelid, cyanursyre, N-metylarylsulfonamider, polyoler som glycerol, sorbitol, mannitol, α-metyl-D-glukosid, glycerol-monoetyleter, bis(β-cyanoetyl)amin, aralkylguanaminer, acetoguanamin og benzoguanamin. Også blandinger av modifiseringsmidler kan brukes.

Oppfinnelsen forklares nærmere i de följende eksempler.

Eksempel 1

I en glassreaktor av innhold 3 liter forsynt med en omrörer, varmekappe, tilbakelöpskjöler og utlöpskran, innföres 832 g melamin, 1212 g 30 %'s formalin, som ved tilsetning av 14cm^3 1,6 N sodaopplösning er bragt til pH 9,0, såvel som 120 g vann. Reaksjonsblandingen oppvarmes til 95°C. Etter ca. 140 minutter danner en harpiksopplösning seg med en vannfortynningsevne på 0,5 g/g. Derpå tas 1/8 av reaksjonsblandingen ut, hvoretter samtidig en ekvivalent mengde friske reaksjonspartnere tilsettes (104 g melamin, 152 g formalin, 1,3 cm^3 sodaopplösning og 15 g vann). Temperaturen synker da noen grader, men er i löpet av 3 minutter igjen steget til 95°C. Derpå gjentas hvert 20. minutt uttakningen og etterfyllingen. Etter uttakning av ca. 10 til 12 fraksjoner oppnås en stabil tilstand, hvorved egenskapene for de deretter utvunne fraksjoner ikke mere endrer seg. De uttatte harpiksopplösninger viser en vannfortynningsevne på 0,45 - 0,50 g/g, en viskositet på ca. 45 c.p., en pH på ca. 9,4 og en lagringsstabilitet ved 20°C på ca. 8 dager.

Ved små variasjoner i tidspunktene mellom uttakningen av de forskjellige fraksjoner (18 - 22 minutter) og tilsetningen av soda kan foranstående egenskaper lett innstilles på en konstant verdi. Det er påfallende at ved oppfriskningen er mindre enn 1/8 av den ved reaksjonens begynnelse tilsatte mengde sodaopplösning nödvendig for å holde pH-verdien konstant.

Eksempel 2.

På den i eksempel 1 beskrevne måte fremstilles ved et molforhold mellom formaldehyd og melamin på 1,9 : 1, en pH på 9,5 og en temperatur på 95°C en harpiksopplösning. Ved dette forsök oppfriskes imidlertid hvert 50. minutt 1/3 av reaksjonsblandingen, og da for förste gang såsnart harpiksopplösningen har nådd en vannfortynningsevne på 0,7. Etter 4 til 5 gangers oppfriskning viser den uttatte harpiksopplösning konstante egenskaper. Vannfortynningsevnen er da 0,60 - 0,65 g vann / g harpiks, viskositeten er ca. 45 c.p., pH ca. 9,5 og lagringsstabiliteten ved 20°C ca. 3 uker.

Eksempel 3.

På den i eksemplene 1 og 2 beskrevne måte utvinner man melamin-formaldehyd-harpiksopplösninger ved et molforhold mellom formaldehyd og melamin på 1,65 : 1 til 1,9 : 1 med en beregnet faststoffandel på 55-57 vekts-%, såvel uten modifiseringsmiddel som med forskjellige modifiseringsmidler og blandinger av slike modifiseringsmidler. Lagringsstabiliteten for disse harpiksopplösninger ved 20°C er angitt i tabellen nedenfor. Dessuten er lagringsstabiliteten for de under samme betingelser trinnvis fremstilte harpiksopplösninger gjengitt.

Modifiseringsmiddel		Lagringsstabilitet i dager		
Art	Vekts% overfor melamin	Periodisk oppfriskn. 1/3	1/8	Trinnvis
-	-	21	3-8	± 25
Acetonguanamin	10	35-40	35	50
Etylenglycol	10	25	-	30
Krystallsukker	8	-	20	± 30
ε-kaprolaktam	10	-	< 4	40
o-, p-toluensulfonamid	5	-	< 4	60
Kaprolaktam o-, p-toluensulfonamid	4,3 5,2	-	42	± 50
Kaprolaktam o-, p-toluensulfonamid Krystallsukker	3,4 4,4 1,8	40-60	35-45	60

Eksempel 4.

På den i eksempel 1 beskrevne måte fremstilles på basis av 825 g melamin, 1080 g 30 %'s formaldehydopplösning, 35 g ε-kaprolaktam, 43 g o-, p-toluensulfonamid og 215 g vann en harpiksopplösning. Man lar blandingen reagere ved en temperatur på 95°C inntil en vannfortynningsevne på 0,6 er nådd, hvoretter man hvert 18. minutt oppfrisker 1/8 av reaksjonsblandingen. Etter uttakning av 11-12 fraksjoner forblir egenskapene for de uttatte harpiksopplösninger uforandret. Vannfortynningsevnen er 0,50 - 0,55 g vann/g harpiks, viskosite-

ten er ca. 41 c.p., pH ca. 9,8 og lagringsstabiliteten ved 20°C ca. 6 uker.

Eksempel 5

I en rustfri stålreaktor med et innhold på 5 liter fremstilles på basis av 2260 g melamin, 78 g kaprolaktam, 99 g o-, p-toluensulfonamid, 42 g krystallsukker og 3080 g 30%'s formalin en harpiksopplösning. Man lar blandingen reagere ved 95°C inntil en vannfortynningsevne på 0,65 foreligger, hvorpå man hvert 32. minutt oppfrisker 1/5 av reaksjonsblandingen. Etter 7 til 8 gangers oppfriskning endrer egenskapene seg for de uttatte harpiksopplösninger ikke mer. Vannfortynningsevnen er 0,55 - 0,60 g vann / g harpiks, viskositeten er ca. 53 c.p., pH ca. 9,4 og lagringsstabiliteten ca. 8 uker. Ved hjelp av den på denne måte fremstilte harpiksopplösning impregneres på vanlig måte dekorasjonspapir, hvoretter det impregnerte papir presses på en sperreplate.

Til sammenligning fremstilles på vanlig måte, altså i en eneste sats en harpiksopplösning på basis av de samme reaksjonspartnere i samme forhold. Med denne harpiksopplösning impregnerer man dekorasjonspapir, som deretter likeledes presses til et laminat. Laminatet, dannet under anvendelse av den ifölge oppfinnelsen fremstilte harpiksopplösning, viser de samme eller muligvis sogar noe bedre egenskaper enn sammenligningsmaterialet.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte for fremstilling av en vandig melamin-formaldehyd-harpiksopplösning ved omsetning av formaldehyd og melamin i opplösning i nöytralt til alkalisk vandig miljö, eventuelt i nærvær av en eller flere modifiserende forbindelser, fortrinnsvis en blanding av et arylsulfonamid og et laktam,

idet omsetningen utföres ved atmosfærestrykk og ved en temperatur i området 90°C til reaksjonsblandingens kokepunkt i et enkelt kar under omröring, k a r a k t e r i s e r t v e d at det fra karet periodisk fjernes 1/3 til 1/10 av reaksjonsblandingen og erstattes med den samme mengde reaktanter i det opprinnelige molare forhold, idet reaktantene har en gjennomsnittlig oppholdstid på 1 - 4 timer.