



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 G / 301 595 7	(22)	08.04.87	(44)	24.08.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Agrochemie Piesteritz, Straße der Neuerer 126, Wittenberg-Piesteritz, 4602, DD
(72)	Goerke, Jutta; Schubert, Werner; di Dio, Peter, Dipl.-Chem.; Teige, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Melzer, Karl-Heinz, Dipl.-Chem.; Schmidt, Rosemarie, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Melamin-Formaldehydharz-Lösungen

(55) Verfahren, Herstellung, Melamin-Formaldehydharz-Lösungen, lagerstabil, Überlagerung, Kondensation, Temperatur, Wasserverträglichkeit, Melamin-Flüssigharz, Melamin-Festharz, Sprühtrocknung, Aminoplastformmassen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen wäßrigen Melamin-Formaldehydharz-Lösungen. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, Melamin-Formaldehydharz-Lösungen herzustellen, die bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 3 Wochen lagerstabil sind und auch nach Lagerung bei Temperaturen unter 0°C und bei Überlagerung noch verarbeitbar sind. Erfindungsgemäß wird die Kondensation von Melamin und Formaldehyd im Molverhältnis 1:1,6 bis 3,0 bei einem pH-Wert von 7,5 bis 9,0 ohne Bewegung des Reaktionsgemisches bei einer Temperatur von 80 bis 100°C bis zu einer Wasserverträglichkeit von 1:1 bis 3 durchgeführt. Die erhaltenen Harzlösungen können als Melamin-Flüssigharz oder nach erfolgter Sprühtrocknung als Melamin-Festharz zur Herstellung von Aminoplastformmassen eingesetzt werden.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Melamin-Formaldehydharz-Lösungen durch Kondensation von Melamin und Formaldehyd im molaren Verhältnis 1:1,6 bis 3,0 bei einem pH-Wert von 7,5 bis 9,0, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kondensation ohne Bewegung des Reaktionsgemisches bei einer Temperatur von 80 bis 100°C bis zu einer Wasserverträglichkeit von 1:1 bis 3 durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von lagerstabilen wäßrigen Melamin-Formaldehydharz-Lösungen, die sowohl als Melamin-Flüssigharz als auch als Melamin-Festharz zur Herstellung von Aminoplastformmassen eingesetzt werden können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Herstellung von lagerstabilen Melamin-Formaldehydharz-Lösungen sind bisher nur Verfahren bekannt, die durch Zusatz von Stabilisatoren, wie z. B. Harnstoff oder Thioharnstoff, oder Harzmodifizierungen, eine gewisse Lagerstabilität erreichen. Nach DE-AS 1.570.240 wird wäßrigen Tränkharnzen 5–10% Harnstoff und/oder Thioharnstoff, bezogen auf den Feststoffgehalt der Lösung, zugesetzt. DE-OS 3.048.448 beschreibt ein Verfahren, bei dem die Lagerstabilität der Harzlösungen durch Zugabe von Harnstoff nach der Kondensation in einer Größenordnung von 1–10%, bezogen auf das Flüssigharz, bei gleichzeitiger Korrektur des pH-Wertes auf 9–11 erreicht wird.

Des weiteren ist bekannt, Rohrzucker und gegebenenfalls Thioharnstoff (DE-AS 1.210.173) oder Alkanole und Amidosulfonsäuresalze (DE-OS 1.158.705) zuzusetzen.

Die nach diesen Verfahren hergestellten Harzlösungen sind eine gewisse Zeit lagerstabil, altern jedoch während dieser Zeit stark. Sie werden durch das Ausfallen von Methylolen trüb, sind dann fest und nicht mehr verarbeitbar. Hierdurch entstehen bei Havarien oder Überlagerung technische Probleme.

Außerdem bringt der Zusatz von Stabilisatoren oder eine Modifizierung der Harzlösungen oft große Nachteile mit sich, da hierdurch die Einsatzmöglichkeiten dieser Harze stark eingeschränkt oder die Eigenschaften der daraus gefertigten Produkte stark in Mitleidenschaft gezogen werden. Durch den Zusatz von Harnstoff werden sowohl die Formaldehydabspaltung der unter Verwendung dieser Harze gefertigten Formteile als auch die Stabilität in der Feuchte (Wasseraufnahme) stark negativ beeinflusst. Des weiteren sind solche Harzlösungen für die Festharzherstellung über Sprühtrocknungsverfahren nicht geeignet, da der Schmelzpunkt durch den Harnstoffanteil so stark erniedrigt wird, daß keine Sprühtrocknung mehr möglich ist.

Modifizierungsmittel, wie z. B. Zucker, beeinträchtigen die thermische Stabilität negativ und erhöhen die Brennbarkeit der unter Verwendung dieser Harze hergestellten Formteile.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Melamin-Formaldehydharz-Lösungen herzustellen, die bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 3 Wochen lagerstabil sind. Die Harzlösungen sollen auch nach längerer Lagerung bei Temperaturen unter 0°C und bei Überlagerung noch verarbeitbar sein und ihre anwendungstechnische Eigenschaften beibehalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Melamin-Formaldehydkondensation so durchzuführen, daß eine Polymerstruktur entsteht, die das Ausfallen von Methylolen unmöglich macht.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Kondensation von Melamin und Formaldehyd im Molverhältnis 1:1,6 bis 3,0 bei einem pH-Wert von 7,5 bis 9,0 ohne Bewegung des Reaktionsgemisches bei einer definierten Temperatur im Bereich von 80 bis 100°C bis zu einer Wasserverträglichkeit von 1:1 bis 3 durchgeführt wird. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einem Gemisch von Melamin und Formaldehyd im molaren Verhältnis von 1:1,6 bis 3,0 bei Raumtemperatur ein pH-Wert von 7,5 bis 9,0, vorzugsweise 8,7, eingestellt und die Melamin-Formalinsuspension unter ständigem Rühren innerhalb von 20 bis 30 Minuten zum Sieden gebracht. Die klare Lösung wird anschließend nach Ausschalten des Rührers bei einer Temperatur von 80 bis 100°C bis zu einer Wasserverträglichkeit von 1:1 bis 3, vorzugsweise 1:2,0, kondensiert, wobei während der Kondensation ein gleichzeitiger Abfall des pH-Wertes der Lösung bis in den schwach sauren Bereich zu verzeichnen ist. Unter Wasserverträglichkeit ist die Volumenmenge Wasser von 20°C zu verstehen, die beim Vermischen mit einem Volumenanteil Harzlösung bei 20°C eine beginnende Trübung zeigt. Die Reaktionsdurchführung erfolgt vorzugsweise in einer mit Rückflußkühler oder Kondensatabscheider ausgerüsteten Kondensationsapparatur, da hierdurch die Möglichkeit besteht, den Feststoffgehalt oder die erwünschte Viskosität der Harzlösung zu variieren. Bei Einhaltung der angegebenen Kondensationsbedingungen werden Melamin-Formaldehydharz-Lösungen mit einer Polymerstruktur erhalten, die das Ausfallen von Methylolen unmöglich macht. Die resultierenden Harzlösungen sind bei Raumtemperatur bis zu 3 Wochen lagerstabil. Bei längerer Lagerung bei Temperaturen unter 0°C werden die Harzlösungen fest. Sie werden jedoch nach dem Erwärmen auf ca. 50°C wieder dünnflüssig und lassen sich in üblicher Weise verarbeiten. Das gilt auch für Harzlösungen, die durch Überlagerung dickflüssig geworden sind, so daß diese Harze bis zu 3 Monaten verarbeitbar sind.

Die Melamin-Formaldehydharz-Lösungen lassen sich durch Sprühtrocknung zu Festharzen verarbeiten. Die daraus gefertigten Aminoplastformteile besitzen eine thermische Stabilität von > 110°C und eine gute Feuchtestabilität (Wasseraufnahme < 150 mg).

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Harzlösungen können auch zur Herstellung von Imprägnierharzen, Bindemitteln und Leimharzen, dessen Modifizierung sowie zur Herstellung von Mischharzen eingesetzt werden. Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

700 Gew.-Teile Melamin und 1000 Gew.-Teile Formalin (30%ig) werden in einem Rührgefäß auf einen pH-Wert von 8,7 bei Raumtemperatur mit Natronlauge eingestellt und innerhalb von 30 Minuten zum Sieden gebracht. Danach wird der Rührer ausgestellt und die Temperatur des Reaktionsgemisches durch Drosselung der Heizung auf 96°C eingestellt. Nachdem die Harzlösung eine Wasserverträglichkeit von 1:2,0 aufweist und der pH-Wert auf 6,9 abgefallen ist, wird die Kondensation abgebrochen und die Harzlösung unter Rühren auf 50°C abgekühlt. Das erhaltene Harz weist einen Feststoffgehalt von 67 % auf. Die mittels DIN-Becher (Düse 3 mm) gemessene Auslaufzeit beträgt 23 s.

Das Harz ist bei Raumtemperatur 22 Tage lagerfähig. Nach dieser Lagerzeit beträgt die Auslaufzeit 120 s. Nach dem Erwärmen des Harzes auf 50°C wird wieder eine Auslaufzeit von 23 s gemessen. Das so hergestellte Harz bleibt klar und ist während eines Zeitraumes von 3 Monaten durch Erwärmen verarbeitbar.
