



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 58141

C Patenti tyhmentetty 10.12.1980
(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 G 8/26

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknings	3662/74
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	18.12.74
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	18.12.74
(41) Tullut julkiseksi — Blivt offentlig	21.06.75
(44) Nähtävöisyys ja kuul.julkaisu pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	29.08.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	20.12.73

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2363357.0

(71) Th. Goldschmidt AG, Goldschmidtstrasse 100, 43 Essen, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(72) Arnold Laqua, Essen, Ulrich Holtschmidt, Essen, Dietmar Schedlitzki, Niederwenigern, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(74) Oy Borenius & Co Ab

(54) Tapa valmistaa fenolin ja/tai kresolin kovettavia kondensaatiohartseja -
Sätt att framställa härdbara kondensationshartser av fenol och/eller kresol

Keksinnön kohteena on tapa valmistaa fenolin ja/tai kresolin kovettavia kondensaatiohartseja, jolloin mahdollisesti jopa 60 mooli-% fenolia ja/tai kresolia on korvattu melamiinilla, karbamidilla tai tiokarbamidilla, ja fenolia ja/tai kresolia käytettäessä moolisuhde formaldehydiin nähden on 1:1...1:3, ja melamiinia, karbamia tai tiokarbamia käytettäessä lisinä moolisuhde formaldehydiin on jopa 1:4, emäksisten katalyysaattoreiden läsnäollessa korotetussa lämpötilassa.

DE-patenttijulkaisusta 1.905.814 on tunnettua käyttää guanidiini-karbonaattia kovetuksen kiihdyttimenä. Guanidiinikarbonaatin lisäys tapahtuu esikondensoimisen jälkeen. Lisäys suoraan reaktiopanokseen on mahdoton, koska tällöin tapahtuu faasiin erottuminen. Guanidiinikarbonaatin lisäys nostaa pH-arvoa n. 0,5...0,8 pHyksiköllä, mikä vähentää tuotteen varastoimiskelpoisuutta. Tämän lisäksi guanidiinikarbonaatti hidastaa aminomuovihartsien kovettumista.

US-patenttijulkaisussa 2.636.019 on selitetty veteen liukenemattomia, toisin sanoen kovettuvia vaihtohartseja, jotka sisältävät vaihtokykyisinä ryhminä kvaternäärisiä ammoniumryhmiä. Hartsien huomattavana osana olevia Mannich-emäksiä on reaktioon lisättävä suurin määrin vaihtokykyisten kvaternääristen ammoniumryhmien sisällyttämiseksi hartsiin. Edelleen on R.W. Martinin kirjasta "The Chemistry of Phenolic Resins",

New York (1956), John Wiley & Sons Inc. p. 4, tunnettua, että fenolialdehydi- tai fenoliketoniyhdisteet, kuten esimerkiksi fenolista johdetut Mannich-emäkset vaikuttavat katalyysaattoreina polyepoksidi-hartsien kovettumisessa.

Kovetettavia fenoliformaldehydihartseja, joissa osa fenolista voi olla korvattu esim. kresolilla, sekä näiden hartsien seoksia tai sekakondensaatiotuotteita aminomuovin muodostajien, esim. melamiinin, karbamidin tai tiokarbamidin kanssa, käytetään kantavien rainojen kyllästämiseen ja päällystämiseen, joita rainoja kovettavissa olosuhteissa sovitetaan puuainelevujen pihtoihin tai puristusmassojen valmistukseen tai liimahartseina.

Näiden kovetettavien kondensaatiohartsien valmistusta voidaan nopeuttaa lisäämällä alkali- tai maa-alkalimetallihydroksidia sekä toimimalla korotetussa lämpötilassa. Tällöin on reaktiolämpötilalle ja katalyysaattorin lisäykselle asetettu rajansa, jotka riippuvat valmistusteknisistä olosuhteista ja hartsin lopullisista ominaisuuksista.

Siinä tapauksessa, että edellä mainittujen kondensaatiohartsien kovetettavia esikondensaatteja käytetään pääasiallisesti paperia olevien kantavien rainojen kyllästämiseen ja päällystämiseen puuainelevyjen pinnan laadun parantamiseksi, on kyllästetyt ja päällystetyt kantavat rainat kuivattava haihtuvien komponenttien määrättyyn pitoisuuteen, ns. "värinäarvoon". Kuivauksen aikana hartsin kondensoituminen jatkuu. Näin ollen kondensaatioreaktion nopeus myös vaikuttaa tällaisten hartsilla käsiteltyjen kantavien rainojen kuivaukseen, joka on tarpeen käytön kannalta välttämättömän määrätyn värinäarvon saavuttamiseksi.

Keksinnön tehtävänä on ensikädessä kiihdyttää reaktionopeutta hartsi-esikondensaattien valmistuksen yhteydessä, samoin kuin hartsiesikondensaatteja kovetettaessa valmiiksi kovettuneiksi lopullisiksi tuotteiksi.

Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaan siten, että reaktiopanokseen tai osittain jo esikondensoituneeseen hartsiin kerrallaan tai annoksis-
tain lisätään 10^{-3} ... 10^{-1} moolia Mannich-emästä fenolin ja/tai kresolin tai melamiinia, karbamidia tai tiokarbamidia sisältävän seoksen moolia kohden.

Mannich-emäksellä tarkoitetaan, kuten tunnettua, CH-happamen yhdisteen,

aldehydien ja amiinin reaktiotuotetta. CH-happamana yhdisteenä voidaan käyttää esim. ketoneja, kuten asetonia, butanonia, sykloheksanonia, syklopentanonia, asetofenonia, propiofenonia, p-metoksiasetofenonia, bentsasetonia ja muita tämänkaltaisia yhdisteitä. Muista CH-happamista yhdisteistä mainittakoon aromaattiset tai heterosykliset yhdisteet, joilla voidaan suorittaa elektrofiilinen substituutio, esim. fenoli, tiofeeni, pyrroli tai indoli. Aldehydinä käytetään sopivasti formaldehydiä, amiinina sopivasti alempia sekundäärisiä amiineja, esim. dimetyyliamiinia, dietyyliamiinia, morfoliinia tai piperidiinia. Edellä mainittujen yhdisteiden luettelo ei tietenkään ole täydellinen. Mannich-reaktion tyypistä ja kulusta saadaan tietoa esim. kirjasta Benno Reichert "Die Mannich-kondensation", Springer-Verlag, Berliini 1959 sekä kirjasta "Organikum" eines Autorenkollektivs, Verlag VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berliini 1970, sivu 511.

Keksinnön mukaista tapaa varten soveltuvat erikoisesti sellaiset Mannich-emäkset, joiden synteessissä ketoneja käytetään CH-happamina komponentteina. Erikoisesti on 2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanoni osoittautunut edulliseksi.

Jos sen sijaan hartsisynteessissä Mannich-emäksen asemesta käytetään tällaisen Mannich-emäksen muodostumiseen tarvittavia komponentteja, siis CH-hapanta yhdistettä, formaldehydiä ja amiinia, ei saavuteta reaktion kiihtymistä.

Mannich-emästä voidaan keksinnön mukaan lisätä reaktion alussa tai useampina yksittäisannoksina reaktion aikana. Siinä tapauksessa, että vähemmän arvoa annetaan kyllästyshartsin valmistuksen nopeutumiselle, mutta sen sijaan halutaan nopeuttaa esikondensoidun hartsin kuivausaikaa ja kovettumisnopeutta, voidaan lisäys suorittaa myös esikondensaatin valmistuksen jälkeen.

Keksinnön mukaisen valmistustavan etuna on reaktionopeuden oleellinen kiihtyminen ilman, että hartsin pH-arvo sanottavasti suurenee. Reaktiionopeuden kiihtymisen ansiosta voidaan esikondensaatti valmistaa lyhyessä ajassa. Nopeutumisen etuna on kuitenkin myös, että kantavien raintojen tultua kyllästetyiksi ja päällystetyiksi hartsin esikondensaattilla, voidaan haluttu värinää (haihtuvien komponenttien pitoisuus) saavuttaa nopeammin, koska edelleen kondensoituminen myös kiihtyy. Värinäärvon saavuttamiseen tarvitaan tämän ansiosta myös lyhyempiä kuivausaikoja. Samalla täydellinen kovettuminen lämmössä ja paineessa nopeutuu.

Reaktion nopeutumisen ansiosta voidaan vähentää katalysaattorien, siis varsinkin alkali- tai maa-alkalimetallihydroksidien pitoisuutta, ja monissa tapauksissa jopa kokonaan luopua tällaisten katalysaattoreiden käytöstä. Tämä on mielenkiintoista varsinkin siinä tapauksessa, että käyttötarkoituksen takia halutaan hartseja, jotka sisältävät vain vähäisesti tai ei ollenkaan elektrolyyttejä.

Siinä tapauksessa, että keksinnön mukaan valmistettuja esikondensaatiohartseja käytetään kantavien rainojen kyllästämiseen ja päällystämiseen, osoittautuu, että tätä käyttöä varten oleelliset ominaisuudet, kuten läpätunkeutumiskyky, laimennettavuus vedellä ja stabiilisuus varastoitaessa, ovat samat kuin ennestään tunnettujen hartsien ominaisuudet.

Negatiivista vaikutusta ei kohdistu kovetettujen hartsien mekaanisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin, joista mainittakoon irtirepimislujuus, säänkestoisuus, liuotinainekestoisuus, kyky kestää emäksisiä väliaineita.

Keksinnön mukainen valmistustapa havainnollistetaan vielä lähemmin seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

Tyypillisen fenoli-kyllästyshartsin valmistus ja eri Mannich-emästen vaikutus kondensaatioaikaan

752 g fenolia, 648 g 37-painoprosenttista formaliinia ja 17,6 g 50-painoprosenttista natronlipeää lämmitetään 70 °C:een. 30 minuutin kuluessa lisätään 240 g paraformaldehydiä useina annoksina, jolloin reaktioseoksen lämpötila ei saa nousta yli 85 °C. Tämän jälkeen lämmitetään 90 °C:een ja kondensoidaan niin kauan, kunnes fenolihartsin DIN-pikariviskositeetti 20 °C:ssa on 80 sekuntia.

Muissa valmistuspanoksissa lisätään reaktion alussa eri Mannich-emäksiä. Muuten menetellään kuten edellä on selitetty.

Seuraavasta taulukosta 1 saadaan käytetyt Mannich-emäkset, niiden annokset ja fenolihartsin koko valmistusaika.

Taulukko 1

Mannich-emästä	Annostus moolia fenolien moolia kohden	Fenolihartsin valmistusaika, h
ilman Mannich-emästä	-	3,0
2-dimetyyliaminoetyyli-sykloheksanoni	0,0067	1,6
2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanoni	0,013	1,2
2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanoni	0,020	1,0

taul. 1 jatk.	Annostus moolia fenolien moolia kohden	Fenolihartsin valmistusaika, h
1-dimetyyliamino-butanoni-(3)	0,022	1,2
1-morfoliino-butanoni-(3)	0,020	1,6
1-dimetyyliamino-3-fenyylimpropanoni-(3)	0,014	1,3
2-dimetyyliaminometyyli-fenoli	0,017	2,3
2,4,6-tris-(dimetyyliamino-metyyli)- fenoli	0,010	2,4
2,4,6-tris-(dietyyliamino-metyyli)-fenoli	0,007	2,5
3-dimetyyliaminometyyli-indoli	0,014	2,3

Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukaan valmistettujen fenolihartsien pH-arvon määrittäminen

Seuraavasta taulukosta 2 nähdään, että hartsin pH-arvo vain vähäisesti muuttuu, kun lisätään Mannich-emästä. Reaktio kiihtymisen syytä ei siis voi olla hartsin suurentunut pH-arvo, vaan kiihtyminen riippuu yksinomaan Mannich-emästen katalyyttisestä vaikutuksesta.

Taulukko 2

Mannich-emäs	Annostus	pH-arvo
ilman Mannich-emästä	-	8,2
2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanoni	0,0067	8,2
2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanoni	0,013	8,25
2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanoni	0,020	8,3
1-dimetyyliamino-butanoni-(3)	0,022	8,3
1-morfoliino-butanoni-(3)	0,020	8,35
1-dimetyyliamino-3-fenyylimpropanoni-(3)	0,014	8,2
2-dimetyyliaminometyyli-fenoli	0,017	8,2
2,4,6-tris-(dimetyyliaminometyyli)-fenoli	0,010	8,15
2,4,6-tris-(dietyyliaminometyyli)-fenoli	0,007	8,2
3-dimetyyliaminometyyli-indoli	0,014	8,25

Esimerkki 3

Mannich-emästen vaikutus kuivausaikaan fenolihartsikalvojen valmistuksessa

Esimerkissä 1 selitettyjä fenolihartseja käytetään kerrostettuja raken-

teita varten tarkoitettujen sydänkalvojen valmistukseen, jolloin valkaisuamatonta sulfaattivoimapaperia, jonka pintapaino on 150 g/m^2 , kyllästetään hartseilla ja sitten kuivataan ympäröivän ilman lämpötilassa 150°C haihtuvien komponenttien loppupitoisuuteen eli ns. värinäarvoon 6%. Kalvon pintapaino on 220 g/m^2 . Värinäarvo määritetään tärisyttämällä kalvoja 5 minuuttia 160°C :ssa.

Kuivauksen aikana fenolihartsi kondensoituu edelleen, erikoisesti kuivauksen loppuvaiheessa, koska fenolihartsikalvon luona vallitseva lämpötila tällöin on korkeimmillaan. Todetaan, että Mannich-emästä sisältäviä fenolihartseja käytettäessä kalvojen kuivausaika on 5...20% lyhyempi kuin käytettäessä hartsia ilman Mannich-emästä. Mannich-emästä. Mannich-emäkset vaikuttavat näin ollen kiihdyttävästi myös hartsin jatkuvan kondensoitumisen aikana.

Jos esimerkin 1 mukaiseen fenolihartsiin, jossa ei ole Mannich-emästä, myöhemmässä vaiheessa lisätään samat määrät eri Mannich-emäksiä, voidaan fenolihartsikalvon kuivauksessa todeta samankaltainen kiihdyttävä vaikutus.

Esimerkki 4

Mannich-emästen vaikutus fenolihartsien lopulliseen kovettumiseen

Esimerkissä 3 selitetyistä sydänkalvoista valmistetaan laminaatteja yhdessä puristamalla kulloinkin 6 fenolihartsikalvoa 145°C :ssa ja 50 kp/cm^2 paineessa. Puristusaikaa vaihdellaan.

Fenolihartsien lopullista kovettumista laminaateissa kokeillaan pitämällä näitä laminaatteja 48 tuntia vedessä, jonka lämpötila on 96°C , minkä jälkeen tutkitaan laminaatin hajoamista. Laminaatin hajoaminen pienenee yleensä puristusajan pidentyessä laminaatteja valmistettaessa, koska fenolihartsin kovettumistila suurenee samaan suuntaan.

Lyhin puristusaika, jonka kuluttua laminaatin hajoamista ei enää ole havaittavissa, on 10 minuuttia siinä tapauksessa, että käytetään fenolihartsia, jossa ei ole Mannich-emästä, mutta sen sijaan 7...9 minuuttia siinä tapauksessa, että käytetään Mannich-emästä sisältäviä fenolihartseja. Näin on myös asianlaita siinä tapauksessa, että Mannich-emäs jälkeensä lisätään kyllästyshartsiin.

Esimerkki 5

Tämä esimerkki osoittaa, että käytettäessä niitä komponentteja, joista Mannich-emäs muodostuu, ei saavuteta fenolihartsikondensaation kiihtymistä.

Esimerkissä 1 selitetyissä olosuhteissa valmistetaan fenolihartsia käyttämällä 752 g fenolia, 648 g 37 paino-prosenttista formaliinia, 240 g paraformaldehydiä ja 17,6 g 50 painoprosenttista natronlipeää. Valmistuksen alussa ei nyt lisätä Mannich-emäksiä, vaan sen sijaan ekvimolekyylisin määrin Mannich-emästen synteessissä tarvittavia komponentteja:

- a) sen sijaan, että käytettäisiin 0,020 moolia 2-dimetyyliamino-metyyli-sykloheksanonia fenolin moolia kohden, käytetään kulloinkin samat moolimäärät sykloheksanonia, formaldehydiä ja dimetyyliamiinia.
- b) sen sijaan, että käytettäisiin 0,020 moolia 1-morfolino-butanoni-3:a fenolin moolia kohden, käytetään kulloinkin samat moolimäärät asetonia, formaldehydiä ja morfoliinia.
- c) sen sijaan, että käytettäisiin 0,007 moolia 2,4,6-tris-(dietyyli)-aminometyyli)-fenolia fenolin moolia kohden, käytetään samat moolimäärät fenolia ja kulloinkin 0,021 moolia formaldehydiä ja dietyyliamiinia fenolin moolia kohden.

Fenolihartsin valmistusajan selvää lyhenemistä ei voida todeta missään kohdassa a), b) tai c).

Esimerkki 6

Mannich-emästen vaikutus 90 °C:n alapuolella olevissa kondensoimislämpötiloissa

752 g fenolia, 648 g 37-painoprosenttista formaliinia, 240 g paraformaldehydiä, 17,6 g 50-painoprosenttista natronlipeää ja 24,9 g 2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanonia lämmitetään 90 °C:ssa niin kauan, kunnes fenoliharts on saavuttanut DIN-pikariviskositeetin 25 sekuntia 20 °C:ssa. Näin on laita jo 50 minuutin kuluttua. Ilman Mannich-emästä kuluu sen sijaan aikaa 4,5 tuntia.

Jos reaktioseokseen lisätään 2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanonin asemesta 24,9 g 1-morfolino-butanoni-(3):a, kuluu hartsin valmistukseen 1,5 tuntia.

Esimerkki 7

Niukasti elektrolyyttiä sisältävän fenolihartsin valmistus

376 g fenolia, 235 g 37-painoprosenttista formaliini ja 11,1 g 2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanonia lämmitetään 80 °C:een. 30 minuutin kuluessa lisätään tässä lämpötilassa annoksittain 129 g paraformaldehydiä, ja lämmitetään tämän jälkeen niin kauan 90 °C:ssa, kunnes on saavutettu DIN-pikariviskositeetti 25 sekuntia 20 °C:ssa. Tämä arvo saavutetaan yhteensä 80 minuutin kuluttua.

Ilman Mannich-emästä saavutetaan jopa 8 tuntia 90 °C:ssa lämmittäen ainoastaan 13 sekunnin viskositeetti 20 °C:ssa. Tämän hartsin esikondensoitumisaste on kuitenkin pitkästä reaktioajasta huolimatta alempi kuin Mannich-emästä sisältävän fenolihartsin.

Ainoastaan Mannich-emäksellä katalysoitu fenolihartsi soveltuu ennen kaikkea sellaisten fenolihartsikalvojen valmistukseen, joilla kovettuneena on oltava erikoisen suuri kestävyys veteen tai vettä sisältäviin väliaineisiin nähden.

Esimerkki 8

Valmistetaan fenolihartsia käyttämällä emäksisenä katalyysaattorina bariumhydroksidia, jolloin 282 g fenolia, 279 g 37-painoprosenttista formaliinia ja 11,7 g bariumhydroksidi-oktahydraattia lämmitetään 70 °C:een, ja tähän seokseen lisätään annoksittain 20 minuutin kuluessa 76,5 g paraformaldehydiä. Tämän jälkeen lämmitetään 85 °C:ssa, kunnes on saavutettu DIN-pikariviskositeetti 30 sekuntia 20 °C:ssa. Näin tapahtuu yhteensä 2,5 tunnin kuluttua.

Lisättäessä reaktioseokseen alussa 9,7 g 2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanonia, lyhenee fenolihartsin valmistusaika 55 minuuttiin.

Esimerkki 9

Fenolihartsia, joka erikoisesti soveltuu fenolihartsikalvojen valmis-

tamiseksi vanerin päällystämistä varten, valmistetaan käyttämällä 376 g fenolia, 648 g 37-painoprosenttista formaliinia ja 32 g 50-painoprosenttista natronlipeää, ja lämmittämällä seosta 2 1/2 tuntia 90 °C:ssa. Fenolihartsin DIN-pikariviskositeetti on tällöin noin 80 sekuntia 20 °C:ssa.

Lisättäessä reaktioseokseen alussa 16,9 g 2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanonia, on reaktioaika ainoastaan 50 minuuttia.

Esimerkki 10

Esimerkissä 9 selitetyt fenolihartseja käytetään fenolihartsikalvojen valmistamiseksi, jolloin valkaisematonta sulfaattivoimapaperia, jonka pintapaino on 40 g/m², kyllästetään fenolihartseilla ja tämän jälkeen kuivataan 150 °C:ssa värinäarvoon 6,5%. Kalvon pintapaino on 120 g/m².

Tämän jälkeen fenolihartsikalvot puristetaan 130 °C:ssa ja 16 kp/cm² paineessa viisikerroksiseen "Gaboon"-puusta valmistettuun ristivaneeriin.

Fenolihartsin kovettumiseen kuuluva minimipuristusaika on 8 minuuttia siinä tapauksessa, että käytetään fenolihartsia ilman Mannich-emästä, mutta ainoastaan 6 minuuttia siinä tapauksessa, että käytetään fenolihartsia, jossa on 2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanonia.

Esimerkki 11

Kresolihartsin valmistus

338 g kresolia, jonka m-kresolipitoisuus on 50 paino-%, 405 g 37-painoprosenttista formaliinia, 7,7 g 2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanonia ja 24,8 g 50 painoprosenttista natronlipeää lämmitetään 1,9 tuntia 80 °C:ssa, kunnes kresolihartsi on saavuttanut DIN-pikariviskositeetin 60 sekuntia 20 °C:ssa. Ilman Mannich-emästä tarvitaan sen sijaan 4 tuntia kondensoitumisreaktiota varten.

Esimerkki 12

Erikoisesti liimaustarkoituksiin käytettävän fenolihartsin valmistus

Hartsisynteesin ensimmäisessä vaiheessa 752 g fenolia, 292 g 37-painoprosenttista formaliinia, 54 g paraformaldehydiä, 12,5 g 50-painoprosenttista natronlipeää ja 130 g etanolia lämmitetään niin kauan 90 °C:ssa, kunnes vapaan formaldehydin pitoisuus on laskenut arvoon noin 0,1 paino-%. Tämän jälkeen lisätään toisessa vaiheessa 150 g paraformaldehydiä ja lämmitetään edelleen 90 °C:ssa, kunnes fenolihartsin on saavuttanut DIN-pikariviskositeetin 80 sekuntia 20 °C:ssa.

Reaktioajan pituus on ensimmäisessä vaiheessa 4 tuntia ja toisessa vaiheessa 3 tuntia.

Lisättäessä ensimmäisen vaiheen alussa 18,9 g 2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanonia kestää ensimmäinen vaihe vain 40 minuuttia ja toinen vaihe 2 tuntia. Jos sen sijaan Mannich-emäsmäärästä puolet lisätään ensimmäisen ja puolet toisen vaiheen alussa, ovat kondensoitumisajat 1 tuntia ja 1 3/4 tuntia.

Mannich-emäksen lisääminen ei vaikuta fenolihartsin liimausominaisuuksiin.

Esimerkki 13

Valmistetaan fenolin ja karbamidin sekahartsia lämmittämällä 282 g fenolia, 351 g 37-painoprosenttista formaliinia, 108 g karbamidia, 13,6 g 2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanonia ja 6 g 50-painoprosenttista natronlipeää 80 °C:een ja lisäämällä 20 minuutin kuluessa annokittain 157,5 g paraformaldehydiä. Tämän jälkeen reaktioseosta vielä lämmitetään noin 15 minuuttia 90 °C:ssa, kunnes on saavutettu DIN-pikariviskositeetti 80 sekuntia.

Ilman Mannich-emästä kestää hartsin valmistus kaikkiaan 3 1/4 tuntia.

Sekahartsin soveltuu kalvojen valmistamiseksi kerrostettuja tuotteita varten.

Esimerkki 14

Koristepapereiden kyllästämiseen soveltuvan fenoli-melamiinisekahartsin valmistus

Koristepapereiden kyllästämiseen soveltuvan
fenoli-melamiinisekahartsin valmistus

282 g fenolia, 227,4 g melamiinia, 420 g 37-prosenttista formaliinia, 16,0 g 2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanonia ja 6 g 50-painoprosenttista natronlipeää lämmitetään 80 °C:een ja lisätään 20 minuutin kuluessa annoksittain 133,2 g paraformaldehydiä. Lämmitetään noin 30 minuuttia 85 °C:ssa, kunnes on saavutettu DIN-pikariviskositeetti 60 sekuntia 20 °C:ssa. Ellei mitään Mannich-emästä lisätä, on kondensoitumisajan kokonaispituus 2,5 tuntia.

Patenttivaatimukset

1. Tapa valmistaa fenolin ja/tai kresolin kovetettavia kondensaatiohartseja, jolloin mahdollisesti jopa 60 mooli-% fenolia ja/tai kresolia on korvattu melamiinilla, karbamidilla tai tiokarbamidilla, ja fenolia ja/tai kresolia käytettäessä moolisuhde formaldehydiin nähden on 1:1... 1:3, ja melamiinia, karbamidia tai tiokarbamidia käytettäessä lisänä moolisuhde formaldehydiin on jopa 1:4, emäksisten katalysaattoreiden läsnäollessa korotetussa lämpötilassa, t u n n e t t u siitä, että reaktiopanokseen tai osittain jo esikondensoituneeseen hartsiin kerrallaan tai annoksittain lisätään 10^{-3} ... 10^{-1} moolia Mannich-emästä fenolin ja/tai kresolin tai melamiinia, karbamidia tai tiokarbamidia sisältävän seoksen moolia kohden.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että käytetään Mannich-emäksiä, jotka on valmistettu ketoneista, formaldehydistä ja sekundäärisistä amiineista.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että Mannich-emäksenä lisätään 2-dimetyyliaminometyyli-sykloheksanonia.

Patentkrav

1. Sätt att framställa härdbara kondensationshartser av fenol och/eller kresol, varvid eventuellt upp till 60 mol-% fenol och/eller kresol ersatts med melamin, karbamid eller tiokarbamid och i fall av användning av fenol och/eller kresol molförhållandet till formaldehyd

är 1:1...1:3 och i fall att man använder melamin, karbamid eller tiokarbamid som tillsats molförhållandet till formaldehyd är upp till 1:4, i närvaro av basiska katalysatorer vid förhöjd temperatur, k ä n n e t e c k n a t därav, att man tillsätter reaktionsatsen eller det redan delvis förkondenserade hartset på en gång eller portionsvis 10^{-3} ... 10^{-1} mol av en Mannich-bas per mol fenol och/eller kresol, resp. blandningen med melamin, karbamid eller tiokarbamid.

2. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder Mannich-baser framställda ur ketoner, formaldehyd och sekundära aminer.

3. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man som Mannich-bas tillsätter 2-dimetylaminometyl-cyklohexanon.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 2 636 019 (260-45).