



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 218 764 A3

4(51) C 08 G 12/32

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G / 241 234 2

(22) 30.06.82

(45) 13.02.85

(71) VEB Stickstoffwerk Piesteritz, 4602 Wittenberg, Straße der Neuerer, DD

(72) Horrmann, Heinz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Magdanz, Heinz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Daehre, Karl-Heinz, Dipl.-Chem.; Jentzsch, Renate, Dipl.-Chem.; Groß, Günter; Arndt, Günter, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven, partiell veretherten Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensaten

(57) Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven, partiell veretherten Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensaten. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dieser Kondensate, die allein oder in Kombination mit anderen Lackharzen, hauptsächlich mit kurzöiligen Alkydharzen, als Bindemittel in thermisch härtbaren Überzugsmitteln für Härtungstemperaturen unterhalb 90 °C anwendbar sind. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, daß durch rationelle Gestaltung des Verfahrensweges die Benutzung üblicher Anlagentechnik und ohne Rohstoffe erlaubt, wobei die Aufarbeitung der Kondensat-Lösung ohne zusätzliche Verfahrensstufen und ohne Anwendung von Unterdruck erfolgen soll. Es wurde gefunden, daß Kondensate mit ungewöhnlich großer Härtungsfähigkeit entstehen, wenn aus der Reaktionsmischung, enthaltend 1 Mol Melamin, 3-4 Mol Formaldehyd und mindestens 7 Mol Butanol, nach der alkalischen Kondensation 20 bis 30 Gew.-% des insgesamt abzuführenden Wassers entfernt wird und danach bei der sauren Kondensation durch Zusatz von wäßriger Salzsäure bei einem pH-Wert zwischen 6,2 und 6,8 unter Erwärmung die Entfernung des Restwassers erfolgt, wonach die Kondensat-Lösung bei Normaldruck direkt auf den gewünschten Feststoffgehalt eingeeengt wird.

Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven, partiell veretherten Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven, partiell veretherten Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensaten, die allein oder in Kombination mit anderen Lackharzen, hauptsächlich mit kurzöligen Alkydharzen, als Bindemittel in thermisch härtbaren Oberzugsmitteln für niedrige Härtungstemperaturen unterhalb 90 °C anwendbar sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensate, deren Methylolgruppen partiell oder total mit einwertigen aliphatischen Alkoholen verethert sind, werden schon seit langem als Bindemittel, hauptsächlich in Kombination mit anderen Lackharzen, für thermisch härtbare Oberzugsmittel eingesetzt. Im wesentlichen erfolgt die Herstellung dieser Kondensate in der Weise, daß ein Aminotriazin mit Formaldehyd und einem einwertigen aliphatischen Alkohol in der Wärme chemisch umgesetzt wird, wobei das in der Reaktionsmischung vorhandene und gebildete Wasser durch Kreislaufdestillation entfernt wird. Im Lauf der Zeit haben sich viele

verschiedene Verfahren zur Herstellung von veretherten Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensaten herausgebildet, die durch bestimmte technologische und stoffliche Merkmale ihre spezifische Gestaltung erfahren haben. Gewöhnlich erhält man nach diesen älteren Verfahren Kondensate, die in Kombination mit kurzöligen Alkydharzen erst nach einer thermischen Härtung bei 120 °C oder darüber Überzüge mit hinreichender Vernetzung und Härte ergeben.

Besonders in neuerer Zeit haben energiesparende Härtungsverfahren bei der Beschichtung mit thermisch härtbaren Überzugsmitteln großes Interesse gefunden. Diese hochreaktiven, partiell veretherten Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensate unterscheiden sich von entsprechenden Kondensaten mittlerer oder niedriger Reaktivität, weil sie in Kombination mit kurzöligen Alkydharzen Lackfilme ergeben, die schon nach einer thermischen Härtung bei 80 bis 90 °C innerhalb von 30 bis 60 Minuten eine hinreichende Vernetzung und Härte erlangen. Außerdem enthalten sie überhaupt keinen freien Formaldehyd oder ihr Gehalt daran ist zumindest nur gering, so daß die sonst üblichen Belästigungen durch den stechenden Geruch bei der Verarbeitung eingeschränkt sind und die hochreaktiven Kondensate als umweltfreundlicher gelten können.

Nach dem herkömmlichen Erkenntnisstand, der in Patentschriften und wissenschaftlichen Publikationen seinen Niederschlag gefunden hat, sind hochreaktive Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensate vergleichsweise zu mittelreaktiven Kondensaten durch folgende charakteristische Merkmale ausgezeichnet:

- geringerer Gehalt an freiem Formaldehyd
- geringerer Veretherungsgrad
- höherer Gehalt an Imin-/Amingruppen

- Bevorzugter Einsatz von Veretherungsalkoholen mit höherer Flüchtigkeit (beispielsweise Einsatz von i-Butanol anstelle von n-Butanol)

Für die Herstellung von hochreaktiven Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensaten sind schon mehrere Verfahren bekannt.

In der CH-PS 491.187 wird ein Einbrennlack auf Basis von Alkyd- und verethertem Aminotriazinharz vorgestellt, der - bezogen auf Aminotriazinharz - weniger als 1 % freien Formaldehyd enthält. Dies wird durch eine chemische Nachbehandlung erreicht.

In der NL-PS 6.805.915 werden veretherte Melaminharze beschrieben, die von vornherein keinen freien Formaldehyd enthalten. Hierbei wird Melamin mit festem Formaldehyd und einem einwertigen mit Wasser praktisch nicht mischbaren aliphatischen Alkohol in Gegenwart einer organischen oder anorganischen Säure in der Wärme umgesetzt. Charakteristische Merkmale dieses Verfahrens sind die alleinige Verwendung von festem Formaldehyd und die Durchführung der Veretherung von primär gebildeten Methylolmelamin-Verbindungen unter vermindertem Druck. Als ein sehr wesentlicher Faktor für die Qualität der Kondensate ist die schnelle Abführung des in der Reaktionsmischung vorhandenen Wassers zu bewerten. Infolgedessen wird auch der Zugabe des Schlepptittels zum richtigen Zeitpunkt große Bedeutung beigemessen, weil sonst die Gefahr einer Überkondensation besteht. Das in der DE-AS 1.669.868 vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung veretherter Melaminharze kommt dem in der NL-PS 6.805.915 beschriebenen Verfahren in vieler Hinsicht nahe. Charakteristisch auch für dieses Verfahren ist die Durchführung der Veretherung von primär gebildeten Methylolamin-Verbindungen durch den Alkohol unter soweit verringertem Druck, daß die Siedetemperatur unter 100 °C liegt.

Ein Mangel dieser beiden Verfahren ist die alleinige Verwendung von festem Formaldehyd.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Einbrennlacken auf Alkyd-Melaminharz-Basis für 80 bis 90 °C wird in der DE-AS 1.494.507 beschrieben. Ein wesentlicher Aspekt dieses Verfahrens ist die Anwesenheit von niederen wasserlöslichen Alkoholen, Ketonen oder Ethern während der Kondensation, um diese in gewünschte Richtung ablaufen zu lassen. Ein Vorteil des Verfahrens ist, daß Formaldehyd als wässrige Lösung eingesetzt werden kann und die Entfernung des Wassers während der Kondensation und Veretherung unter Normaldruck durchgeführt wird. Doch auch bei diesem Verfahren wird Unterdruck angewandt, um das Lösungsmittel abzu-destillieren und dabei eine Temperatur von 100 bis 105 °C nicht zu überschreiten. Nachteilig ist weiterhin die Mitverwendung von Methanol oder Benzen bei der Kondensation, weil diese in dem anfallenden Destillat enthalten sind und zur Vermeidung von Umweltbelastungen ein nicht unerheblicher Aufwand für die Destillataufarbeitung notwendig ist.

Die DE-AS 1.278.051 bezieht sich auf die Verwendung von formaldehydfreien veretherten Melamin-Formaldehyd-Harzen in Kombination mit Alkydharzen für Einbrennlacke. Das Verfahren beschränkt sich auf die Verwendung von i-Butanol als Veretherungsalkohol und bevorzugt den Formaldehyd in möglichst wasserarmer Form.

In der AT-PS 304.725 wird ein Verfahren beschrieben, das zur Herstellung von hochreaktiven Aminotriazin-Aldehyd-Kondensaten Tris-(2-hydroxyethyl)-iso-cyanurat verwendet.

Die der AT-PS 313.437 zugrundeliegenden Melamin-Aldehyd-Kondensate sind N-Butylolalkylether des Melamins mit einem Alkylrest von 1 bis 4 C-Atomen, die allein oder gemeinsam mit den gewöhnlichen Melamin-Formaldehyd-Kondensaten eingesetzt werden.

Bevorzugt wird Trimethoxyisobutylmelamin verwendet. In der DE-PS 970.453 ist ein Verfahren zur Herstellung butanolmodifizierter Melaminharze beschrieben, bei dem ca. 6 Mol Melamin in einer wäßrigbutanolischen Lösung zunächst bei einem pH-Wert von mindestens 8,5 umgesetzt werden, dann das Vorkondensat teilweise, d. h. bis zu 50 %, entwässert wird und im Anschluß daran in bekannter Weise durch Ansäuern auf einem pH-Wert von 4,5 - 5,5 die Kondensation unter Temperaturerhöhung auf über 90 °C (bis ca. 100 °C DE-PS 1.055.811) erfolgt. Gerade nach diesem Verfahren wurden aber Kondensate erhalten, die sich durch eine ungewöhnliche Stabilität gegenüber weiterkondensierenden bzw. aushärtenden Einflüssen wie Wärme und Säure auszeichnen.

Den schon bekannten Verfahren haften verschiedene technologische und ökonomische Mängel an, deren Beseitigung oder zumindest Minderung an sich wünschenswert und dem technischen Fortschritt dienlich wäre. Bei den einzelnen Verfahren sind nicht alle Mängel zugleich zu finden, vielmehr treten sie verschiedentlich nur gesondert auf. Zu den Mängeln gehören: (a) die Anwendung von Vakuum zur Regulierung der Destillationstemperatur bei der Kondensation und Einengung der Kondensatlösung, (b) der Einsatz von Schleppmitteln bei der Kreislaufdestillation sowie die Beseitigung bzw. Aufarbeitung der schleppmittelhaltigen Destillate, (c) der höhere Aufwand für die Kontrolle und Steuerung der Verfahrensdurchführung, (d) die längere Zeit für die Kondensatherstellung und Aufarbeitung der Kondensatlösungen, (e) die Verwendung von bestimmten, nicht unbedingt üblichen Rohstoffen und (f) die Schwierigkeiten der Einpassung des Verfahrens in eine vorhandene Anlagentechnik, die schon für die Herstellung von mittel- und niedrigreaktiven Kondensaten benutzt wird.

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von Lösungen hochreaktiver partiell veretherter Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensate, die mit den üblichen Lösungen von kurzöligen Alkydharzen oder wärmehärtbaren Acryl-polymeren unbegrenzt verträglich sind und in kombinierter Form bei Temperaturen zwischen 70 und 90 °C innerhalb von 20 bis 60 Minuten Filme von hoher Härte ergeben.

Weiterhin sollen die Kondensate in zeit- und kostensparender Weise herstellbar sein.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven partiell veretherter Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensaten zu schaffen, daß durch rationelle Gestaltung des Verfahrensweges die Benutzung derselben Anlagentechnik unter Einsatz der üblichen Rohstoffe erlaubt, die man auch bei der Herstellung von mittel- und niedrigreaktiven Kondensaten anwendet. Die Aufarbeitung der Kondensatlösung soll ohne zusätzliche Verfahrensstufen und ohne Anwendung von Unterdruck erfolgen.

Die schon bekannten Verfahren beruhen im wesentlichen auf der Erkenntnis, daß die hohe Reaktivität der Kondensate in Beziehung zu dem niedrigen Gehalt an freiem Formaldehyd und zu dem hohen Gehalt an Amin- bzw. Imingruppen besteht. Außerdem wird die Verwendung von i-Butanol anstelle von n-Butanol als förderlich für die Reaktivität der Kondensate angesehen. Bei der Wahl der Verfahrensbedingungen und der Gestaltung der Verfahren überhaupt bestand ein maßgebender Gesichtspunkt darin, die sogenannte Überkondensation bei der Herstellung der Kondensate zu vermeiden.

Überraschend wurde gefunden, daß partiell mit n-Butanol veretherte Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensate eine außerordentlich hohe Härtungsfähigkeit unterhalb 90 °C besitzen, allein oder in Kombination mit kurzöligen Alkydharzen, wenn diese neben einem relativ hohen Gehalt an Amin- bzw. Imingruppen auch eine relativ hohe Molmasse haben. Der erfinderischen Lösung liegt demnach die wichtige neue Erkenntnis zugrunde, daß die Härtung der Kondensate - entgegen der üblichen Auffassung - durch Weiterführung der Kondensation zu größeren Molmassen noch erheblich gesteigert werden kann. Demnach wird die Härtungsfähigkeit von partiell veretherten Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensaten unterhalb 90 °C sowohl durch ihre Funktionalität als auch durch ihre Molmasse entscheidend bestimmt.

Der Einsatz von anderen Alkoholen als n-Butanol ist hingegen keine notwendige Bedingung zur Steigerung der Härtungsfähigkeit.

Es mußte deshalb eine technologische Lösung gefunden werden, um hochreaktive partiell veretherte Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensate mit relativ hohen Gehalten an Amin- bzw. Imingruppen und relativ großen mittleren Molmassen herzustellen.

Erfindungsgemäß werden die hochreaktiven partiell veretherten Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensate erhalten, indem Aminotriazin mit Formaldehyd und einwertigen mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbaren Alkoholen in der Wärme chemisch umgesetzt wird, wobei das während der Reaktion gebildete und das durch die Rohstoffe in die Reaktionsmischung eingebrachte Wasser durch azeotrope Kreislaufdestillation unter Normaldruck fortlaufend entfernt werden muß. Für das erfinderische Verfahren wird als Aminotriazin bevorzugt Melamin eingesetzt. Neben Melamin können anteilig auch Diaminotriazine wie Benzoguanamin oder substituierte Melamine eingesetzt werden. Harnstoff oder Harnstoffderivate sind ebenfalls

für den partiellen Ersatz des Melamins geeignet, doch sollte die substituierte Menge - bezogen auf Melamin - 25 Gew.-% nicht überschreiten. Formaldehyd wird bevorzugt in Form seiner wässrigen Lösung (ca. 30 Gew.-%) eingesetzt. Daneben kann Formaldehyd auch in polymerer Form, beispielsweise als Paraformaldehyd mit ca. 5 Gew.-% Wasser, anteilig verwendet werden. Die Mitverwendung von Paraformaldehyd erweist sich als günstig, wenn die Kreislaufdestillation in kürzerer Zeit durchgeführt werden soll. Ein wesentlicher energetischer oder ökonomischer Vorteil ist allerdings durch den Einsatz von Paraformaldehyd nicht zu erzielen, weil für dessen Gewinnung der Aufwand an Energie und Technologie ohnehin bedeutend größer ist. Zur Veretherung der methylierten Aminotriazin-Verbindungen wird bevorzugt n-Butanol eingesetzt. Die Verwendung von Amylalkoholen oder noch anderen aliphatischen Alkoholen mit längeren C-Ketten ist möglich, doch entsteht daraus kein Vorteil.

In erster Stufe wird die Herstellung der Kondensate in alkalischem Medium durchgeführt, indem die Reaktionsmischung, bestehend aus Melamin, Formaldehyd in wässriger Lösung (ca. 30 %ig) und Butanol, durch Zugabe von Alkali auf einen pH-Wert zwischen 8.2 und 9.8 eingestellt und auf 90 bis 95 °C erwärmt wird. In diesem Temperaturbereich werden unter Normaldruck 20 bis 30 Gew.-% des insgesamt abzuführenden Wassers durch Kreislaufdestillation aus der Reaktionsmischung bei Rückführung des Butanols entfernt. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung wird so gewählt, daß 3 bis 4 Mole Formaldehyd und 7 bis 12 Mole Butanol auf 1 Mol Melamin entfallen.

In zweiter Stufe wird die Kondensation und Veretherung der Reaktionsmischung in saurem Medium fortgesetzt. Ein pH-Wert zwischen 6.2 und 6.8 wird durch Zugabe von wässriger Salzsäure eingestellt. Das Restwasser wird in

der Wärme durch Kreislaufdestillation unter Normaldruck entfernt, wobei die Temperatur im Bereich zwischen 95 und 116 °C allmählich ansteigt. Nach Beendigung der Wasserabführung durch Kreislaufdestillation wird die Kondensatlösung eingeeengt, indem Butanol am absteigenden Kühler unter Normaldruck abdestilliert wird, bis ein Feststoffgehalt zwischen 52 und 62 Gew.-% erreicht ist. Durch Zugabe von Butanol-Xylen-Mischungen oder Butanol allein wird die Kondensatlösung auf einen handelsüblichen Feststoffgehalt von 50 Gew.-% eingestellt. Zuletzt wird die Kondensatlösung noch filtriert. Eine besondere Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, daß nach Beendigung der Wasserabführung durch Kreislaufdestillation diese noch ca. 60 Minuten fortgesetzt wird, ehe mit der Einengung der Kondensatlösung begonnen wird. Bei dieser Ausführungsform wird vor allem der erwünschte Effekt einer Molmassenvergrößerung merklich verstärkt.

Durch diese Maßnahmen wird außerdem eine zusätzliche Möglichkeit erschlossen, um Kondensate mit ungewöhnlich großer Härtungsfähigkeit zu gewinnen. Im Gegensatz zu den Darlegungen in einigen schon bekannten Verfahrensbeschreibungen, wonach Überkondensationen sorgsam zu vermeiden sind, werden erfindungsgemäß Kondensate mit relativ großen mittleren Molmassen angestrebt. Ein besonderes Merkmal des neuen Verfahrens besteht darin, daß auf die bei den bekannten Verfahren übliche Neutralisation am Ende der Wasserabführung durch Kreislaufdestillation verzichtet wird. Infolgedessen erübrigt sich die sonst notwendige Abkühlung und erneute Erhitzung sowie die evtl. zweckmäßige Abscheidung von ausgeschiedenen Salzen vor der weiteren Aufarbeitung der Kondensatlösungen. Die Neutralisation kann unterbleiben, weil Salzsäure zur Einstellung des sauren Mediums verwendet wird, die infolge ihrer Flüchtigkeit mit den Resten von Wasser und freiem Formaldehyd bei der

destillativen Aufarbeitung der Kondensatlösung entweicht. Deshalb ist die Kondensatlösung nach vollzogener Einengung nahezu neutral und bei Normaltemperatur allein oder in Kombination mit kurzöligen Alkydharzen über mehrere Monate lagerstabil.

Ein weiteres besonderes Merkmal des neuen Verfahrens besteht noch darin, daß die chemische Umsetzung der Reaktionsmischung unter Normaldruck erfolgt und auf die zusätzliche Verwendung eines Schleppmittels verzichtet wird. Die Abführung des Wassers geschieht in der Weise, daß Wasser mit dem als Veretherungsalkohol und Lösungsmittel fungierenden Butanol azeotrope Gemische bildet, die bei der Kreislaufdestillation abgeführt werden. Das im Kondensat freigesetzte Butanol wird in die Reaktionsmischung zurückgeführt. Die bei den bekannten Verfahren gerade angestrebte schnelle Abführung des Wassers aus der Reaktionsmischung, die den Einsatz zusätzlicher Schleppmittel und die Anwendung von Unterdruck geraten erscheinen lassen, wird nach dem neuen Verfahren unterlassen. Durch die längere Verweilzeit des Wassers in der Reaktionsmischung wird die Kondensation zu Lasten der Veretherung gefördert und Kondensate mit größeren mittleren Molmassen entstehen. Durch Verzicht auf die Anwendung eines Schleppmittels neben den Rohstoffkomponenten ergeben sich technologische Vereinfachungen.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

Eine Reaktionsmischung bestehend aus

200 g Melamin

630 g wässrige Formaldehyd-Lösung (30 %ig)

760 g n-Butanol

in einem Dreihalskolben mit aufgesetzter Vorrichtung für

Kreislaufdestillation wird durch Zusatz von 3 ml 1 n wässriger Natronlauge auf einen pH-Wert von 9,0 eingestellt und danach unter Rühren bei Normaldruck auf 93 °C erhitzt. Das bei der Erhitzung aus der Reaktionsmischung entweichende wasserhaltige Destillat wird abgeführt, wobei das aus dem Kondensat sich abscheidende n-Butanol in die Reaktionsmischung fortlaufend zurückläuft. In alkalischem Medium wird die Kreislaufdestillation durchgeführt, bis ungefähr 125 g Wasser aus der Reaktionsmischung entfernt sind.

Ohne Unterbrechung der Kreislaufdestillation wird die Reaktionsmischung durch Zusatz von 4,3 ml 1n wässriger Salzsäure auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt. Die Erhitzung der Reaktionsmischung wird unter Normaldruck fortgesetzt, wobei die Temperatur allmählich auf 116 °C ansteigt und noch ungefähr 390 g Wasser abgeführt werden. Danach wird die butanolische Kondensat-Lösung ohne vorherige Abkühlung und Neutralisation eingeeengt. Am absteigenden Kühler werden noch ungefähr 270 g n-Butanol aus der Kondensat-Lösung bei Normaldruck abdestilliert. Die eingeengte Kondensat-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 58 Gew.-% (bestimmt bei 105 °C/2 Stunden) wird durch Zusatz von n-Butanol auf einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-% eingestellt und noch warm filtriert. Das erhaltene partiell mit n-Butanol veretherte Melamin-Formaldehyd-Kondensat hat folgende Kennzahlen:

Methylolzahl (1,2)	95 mg KOH/g
Butoxyzahl (1,2)	340 mg KOH/g
Iminzahl (2)	430 mg KOH/g
Molmasse $M_n$ (3)	1300
Gelzeit (1)	7 Minuten
Freier Formaldehyd (1)	0,8 Gew.-%
Viskosität bei 20 °C	330 mPa.s

(nach TGL 29202/03)

Anmerkungen zu den Methoden:

- (1) Plaste und Kautschuk 25(1978), 1, 48...51
- (2) Plaste und Kautschuk 27(1980), 9, 528...532
- (3) gelchromatografisch bestimmt  
bei Verwendung von HMMM als Bezugssubstanz

Die 50 %ige Kondensat-Lösung wird mit einer 60 %igen Lösung eines kurzöligen Sojaöl-alkydharnes in Xylen im Verhältnis Alkydharz zu Kondensat wie 2 : 1 (fest auf fest) kombiniert. Die Filme werden auf Prüftafeln aus Glas und Tiefziehblech in Trockenschichtdicken von ca. 30 µm aufgebracht und nach kurzer Ablüftung bei 90 °C 30 Minuten lang eingebrannt. Eine Bindemittelkombination gleicher Zusammensetzung wird durch Zugabe einer Mischung von Xylen und n-Butanol (Mengenverhältnis 2 : 1) verdünnt und danach mit Titandioxid - Rutil pigmentiert, indem dieses mit einem Labor-Schnellrührer in die Bindemittel-Lösung eingerührt wird. Die Menge des Verdünnersatzes beträgt 20 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Bindemittel-Lösung, der Pigmentanteil liegt bei 7 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile an festem Bindemittel. Der pigmentierte Lack wird in derselben Weise wie Klarlack auf Prüftafeln aufgebracht und die Filme werden ebenfalls nach kurzem Ablüften bei 90 °C 30 Minuten eingebrannt. Die Ergebnisse der Prüfungen an den Lackfilmen mit dem erfindungsgemäß hergestellten hochreaktiven Melamin-Formaldehyd-Kondensat sind den in der DE-AS 1.494.507 ausgewiesenen Prüfergebnissen in Tabelle 1 vergleichsweise gegenübergestellt.

Tabelle 1

Pendelhärte, Tiefung und Gitterschnitt  
von Alkyd-Melaminharz-Filmen  
nach dem Einbrennen bei 90 °C 30 Minuten

---

Filme mit hochreaktivem MF-Kondensat  
nach neuem Verfahren Lack nach DE-AS 1.494.507

---

Pendelhärte (s)	nach TGL 29771	nach DIN 53157
unpigmentiert	80	60...62
pigmentiert	98	93
Tiefung (mm)	nach TGL 14302/03	nach Erichsen
unpigmentiert	8.7	--
pigmentiert	8.4	10.2...10.3
Gitterschnitt	nach TGL 14302/05	
unpigmentiert	1	--
pigmentiert	1	--

---

### Beispiel 2

Reaktionsmischung sowie Durchführung von Kondensation und Veretherung in alkalischem und saurem Medium nacheinander wie in Beispiel 1. Abweichend von Beispiel 1 wird die Kreislaufdestillation nach Beendigung der Wasserabführung noch 60 Minuten lang fortgesetzt, bevor die Einengung der Kondensat-Lösung auf einen Feststoffgehalt von 62 Gew.-% (bestimmt bei 105 °C/2 Stunden) vorgenommen wird. Hierzu werden am absteigenden Kühler bei Normaldruck noch ungefähr 330 g n-Butanol überdestilliert. Die eingeengte Kondensat-Lösung wird durch Zusatz von 21 g Xylen und 145 g n-Butanol auf einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-% eingestellt.

Die Kennzahlen des Melamin-Formaldehyd-Kondensates sind analog zu Beispiel 1 bestimmt worden.

Methylolzahl	85 mg KOH/g
Butoxyzahl	330 mg KOH/g
Iminzahl	410 mg KOH/g
Molmasse $M_n$	1400
Gelzeit	5.5 Minuten
Freier Formaldehyd	0.5 Gew.-%
Viskosität bei 20 °C	247 mPa.s

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von hochreaktiven, partiell veretherten Aminotriazin-Formaldehyd-Kondensaten in einem 2-Stufen-Prozeß durch Kondensation eines Aminotriazins mit Formaldehyd in wäßriger Lösung und einwertigen, mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbaren Alkoholen in der Wärme unter Anwendung einer azeotropen Kreislaufdestillation bei Normaldruck, in einer ersten, alkalischen Kondensationsstufe bei pH-Werten zwischen 8,0 und 12,0 unter teilweiser Entwässerung und einer anschließenden sauren Kondensationsstufe, dadurch gekennzeichnet, daß eine Reaktionsmischung, in der auf 1 Mol Melamin 3 bis 4 Mol Formaldehyd und mindestens 7 Mol Butanol entfallen, in Abwesenheit eines zusätzlichen Schleppmittels der Kreislaufdestillation unterworfen wird und nach der alkalischen Kondensationsstufe mit Salzsäure versetzt und bei pH 6,2 bis 6,8 der sauren Kondensation unterworfen wird, worauf bei Normaldruck und fortlaufend steigender Temperatur bis 116 °C die Kondensatlösung direkt auf den gewünschten Feststoffgehalt eingeeengt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß ausschließlich n-Butanol als einwertiger Alkohol eingesetzt wird.