

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 026 841
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80105172.3

(51)

Int. Cl.³: **C 08 L 61/32**

// D21H3/56, (C08L61/32, 33/04)

(22) Anmeldetag: 30.08.80

(30) Priorität: 10.09.79 DE 2936518

(71)

Anmelder: **CASELLA Aktiengesellschaft, Hanauer Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 15.04.81
Patentblatt 81/15

(72)

Erfinder: **Adam, Wilhelm, Dr., Schwalbenstrasse 15, D-6078 Neu-Isenburg (DE)**
 Erfinder: **Wagner, Curt A., Lauterbacher Strasse 16, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**
 Erfinder: **Konrad, Renate, Melsunger Strasse 18, D-6000 Frankfurt am Main 60 (DE)**
 Erfinder: **Engelhardt, Friedrich, Dr., Hünfelder Strasse 20, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**
 Erfinder: **Riegel, Ulrich, Steinäcker Strasse 6, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**
 Erfinder: **Eckardt, Georg-Wolfgang, Dr., Hünfelder Strasse 18, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**
 Erfinder: **Plesch, Steffen, Dr., An der Heide 32, D-6370 Oberursel (DE)**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **AT CH DE FR GB IT LI NL SE**

(74)

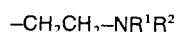
Vertreter: **Urbach, Hans-Georg, Dr. et al, Hanauer Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**(54) **Lagerstabile polyacrylatmodifizierte Melaminharzlösung, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

(57) Die niedrigviskose wäßrige Tränklarzlösung enthält 30 bis 70 Gew.% Festharz, das aus einem gegebenenfalls modifizierten Melamin-Formeldehyd-Vorkondensat, das 0,2 bis 1,0 Gew.% eines Amins der Formel I



EP 0 026 841 A1

worin R¹ und R² gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen und R³ 2-Hydroxyäthyl, 2-(2-Hydroxy-äthoxy)-äthyl, 3-Hydroxypropyl-(1), 3-Hydroxypropyl-(2), 2,3-Dihydroxypropyl oder ein Rest der Formel



bedeuten, enthält und aus einem wasserlöslichen Copolymerisat besteht.

0026841

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Ref. 3156

Lagerstabiles acrylatmodifiziertes Melaminharz, seine Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft eine wässrige Tränkhharzlösung auf der Basis eines Gemisches aus Melaminharz und eines wasserlöslichen Acrylatpolymerisats mit hervorragender Lagerfähigkeit, die zur Herstellung von Schichtstoffen und beschichteten Holzwerkstoffen mit Oberflächen von ausgezeichneter Wetterfestigkeit dient.

Tränkhharzlösungen auf Melaminharzbasis werden bei der Herstellung dekorativer Schichtpreßstoffe und bei der Oberflächenveredelung von Holzwerkstoffen, wie z.B. Holzspanplatten und Holzfaserhartplatten zur Imprägnierung von Papier- oder Gewebebahnen benötigt, welche bei den fertigen Schichtpreß- oder Holzwerkstoffen die dekorative oder schützende Oberfläche bilden.

Bei der Herstellung der dekorativen Schichtpreßstoffe und der Oberflächenveredelung von Holzwerkstoffen werden die Gewebe- oder Papierbahnen in den wässrigen Tränkhharzlösungen auf einen bestimmten Harzanteil imprägniert und bei Temperaturen von 120 - 160°C auf einen bestimmten Restfeuchtegehalt getrocknet. Die so behandelten Gewebe- oder Papierbahnen werden auf Holzwerkstoffe oder einen Stapel beharzter Papiere aufgepreßt, wobei Preßdrucke von 8. bis 120 bar und Temperaturen von 100 - 165°C angewandt werden.

Auf diese Weise werden dekorative Schichtpreßstoffe und beschichtete Holzwerkstoffe erhalten, die vornehmlich im In-

nenbau zur Herstellung von Möbeln, Auskleiden von Wänden und Decken und im sanitären Bereich, um nur einige Anwendungsgebiete zu nennen, eingesetzt werden. Für die Anwendung im Freien, z. B. für Fassaden oder Fertighäuser sind diese Lamine nicht geeignet, da es innerhalb von 3 - 5 Jahren zu starken Glanzverlusten und Angriffen der Oberfläche kommt.

Melaminharze werden durch Kondensation von Formaldehyd mit Melamin hergestellt, wobei die Kondensation nur soweit durchgeführt wird, daß die Reaktionsprodukte noch löslich und schmelzbar bleiben. Wenn dieser Zustand erreicht ist, wird die Kondensation abgebrochen, was z. B. durch Abkühlen und Einstellen eines schwach alkalischen pH-Wertes erfolgen kann. Man erhält so nicht voll auskondensierte Produkte, die auch als Melaminharzvorkondensate bezeichnet werden und die in Form ihrer wässrigen Lösungen als Tränkhharze verwendet werden. Das Tränkhharz kann auch zum Teil mit niederen Alkoholen veräthert oder mit Modifizierungsmitteln, wie Zucker, mehrwertigen Alkoholen, Carbamiden und Sulfonamiden modifiziert und auch mit sauer reagierenden anorganischen oder organischen Salzen katalysiert sein. Es ist vor allem bei der Beschichtung von Holzwerkstoffen wichtig, daß eine Elastifizierung der eingesetzten Melaminharze mit Elastifizierungsmitteln vorgenommen wird, um eine nachträgliche Rißbildung der beschichteten Oberfläche zu vermeiden.

Bei der Verpressung der mit Tränkhharz imprägnierten und getrockneten Gewebe- oder Papierbahnen zu Laminaten erfolgt eine Aushärtung infolge einer durchgehenden Vernetzung des Kondensates.

Es ist bekannt (DOS 144 156), den Aminoplasttränkhharzen wässrige Polymerisat-Dispersionen und hydroxylgruppenhaltige Substanzen sowie anorganische Verbindungen mit Schichtgitterstruktur zuzusetzen. Diese Produkte weisen jedoch die bekannten Nachteile wässriger Dispersionen auf, wie Absetz- neigung, Frostempfindlichkeit, schlechte Durchtränkbarkeit und nachteilige Wirkung der in den Dispersionen enthaltenen

Emulgatoren auf die Wasserfestigkeit der hergestellten Werkstoffe.

Ferner ist bekannt, (DAS 1 137 303) den Melaminharzen Verdickungsmittel zuzusetzen. Bei diesem Verfahren wird jedoch mit einer relativ hohen Viskosität gearbeitet, was die erforderliche Durchimprägnierung sehr erschwert.

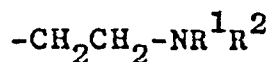
Ein weiteres Verfahren (DOS 2 146 101) beschreibt die Herstellung von haftvermittelnden Schichten unter Verwendung von Aminoplastharzen, die 25-75% eines wasserlöslichen Polymerisates enthalten.

Aus der DOS 24 60 994 sind auch bereits Tränkharze bekannt, die aus einer Mischung von Melaminharz und einem wasserlöslichen Polymerisat bestehen und für die Herstellung wetterfester Oberflächen dienen. Diese Produkte haben jedoch eine relativ geringe Lagerfähigkeit, was naturgemäß die Verarbeitung erschwert und z. B. den Versand anwendungsfertiger Produkte über größere Entfernungen unmöglich macht.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß niedrigviskose wässrige Tränkharzlösungen die 30 bis 70 Gew.% Festharz enthalten, das zu 80 - 98 Gew.% aus einem gegebenenfalls mit bekannten Modifizierungsmitteln modifizierten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, in dem das Molverhältnis Melamin:Formaldehyd 1 : 1,4 bis 1 : 2,6, vorzugsweise 1 : 1,5 bis 1 : 2,3 beträgt, das 0,2 bis 1,0 Gew.% vorzugsweise 0,25 bis 0,5 Gew.% bezogen auf Festkörper eines Amins der Formel I



worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen und R^3 2-Hydroxyäthyl, 2-(2-Hydroxyäthoxy)-äthyl, 3-Hydroxypropyl-(1), 3-Hydroxypropyl-(2), 2,3-Dihydroxypropyl oder einen Rest der Formel



bedeuten, wobei dieses Amin ganz oder teilweise in Form seiner Reaktionsprodukte mit dem Melamin-Formaldehyd-Kon-

densationsprodukt vorliegen kann, und gegebenenfalls 0,5 bis 40 Gew.%, bezogen auf Festkörper eines Modifizierungsmittels auf Basis niederer, gesättigter Fettsäureamide enthält, und zu 2 - 20 Gew.% aus einem wasserlöslichen Copolymerisat aus

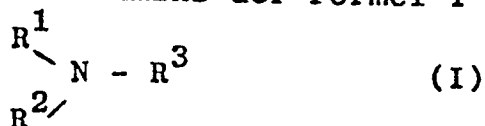
a) 0 - 40 Gew.% eines Esters der Acrylsäure, Methacrylsäure Crotonsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure und eines Alkohols mit 1 bis 4 C-Atomen und/oder Acrylnitril, und/oder Methacrylnitril oder eines Gemisches dieser Verbindungen,

b) 0,5 - 95 Gew.% eines Oxyäthyl- oder Oxypropylesters der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure und/oder des Umsetzungsproduktes dieser Säuren mit Glycid oder eines Gemisches dieser Verbindungen,

c) 0,5 - 25 Gew.% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder Crotonsäure und/oder Acrylamid, Methacrylamid, Crotonamid, Maleinhalbamid oder eines Gemisches dieser Verbindungen besteht, die Nachteile der bisher bekannten Produkte nicht aufweisen, sich insbesondere durch eine hervorragende Lagerstabilität auszeichnen und bei bestimmungsgemäßer Verwendung Oberflächen von ausgezeichneter Wetterfestigkeit liefern.

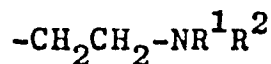
Die unter a) erwähnten Ester der genannten Säuren können als alkoholische Komponente Methanol, Äthanol und n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol und tert.-Butanol enthalten.

Erfindungsgemäße Tränkharzlösungen werden hergestellt, indem man einem gegebenenfalls mit bekannten Modifizierungsmitteln modifizierten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, in dem das Molverhältnis Melamin : Formaldehyd 1 : 1,4 bis 1 : 2,6, vorzugsweise 1 : 1,5 bis 1 : 2,3 beträgt, das 0,2 bis 1,0 Gew.%, vorzugsweise 0,25 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf Festkörper eines Amins der Formel I



worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit

1 bis 4 C-Atomen und R³ 2-Hydroxyäthyl, 2-(2-Hydroxyäthoxy)-äthyl, 3-Hydroxypropyl-(1), 3-Hydroxypropyl-(2), 2,3-Dihydroxypropyl oder einen Rest der Formel



bedeuten, wobei dieses Amin ganz oder teilweise in Form seiner Reaktionsprodukte mit dem Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt vorliegen kann, und gegebenenfalls 0,5 bis 40 Gew.%, bezogen auf Festkörper eines Modifizierungsmittels auf Basis niederer, gesättigter Fettsäureamide enthält, 2- 20 Gew.% eines wasserlöslichen Copolymerisats aus

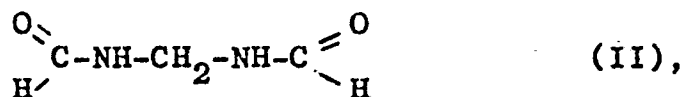
- a) 0-40 Gew.% eines Esters der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure und eines Alkohols mit 1 bis 4 C Atomen und/oder Acrylnitril, und/oder Methacrylnitril oder eines Gemisches dieser Verbindungen,
- b) 0,5 - 95 Gew.% eines Oxyäthyl- oder Oxypropylesters der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure und/oder des Umsetzungsproduktes dieser Säuren mit Glycid oder eines Gemisches dieser Verbindungen,
- c) 0,5 - 25 Gew.% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder Crotonsäure und/oder Acrylamid, Methacrylamid, Crotonamid, Maleinhalbamid oder eines Gemisches dieser Verbindungen zumischt.

Zweckmäßigerweise erfolgt dabei die Zumischung des Polymerisats in Form einer Lösung, insbesondere in Form einer Lösung wie sie bei der Herstellung des Polymerisats anfällt.

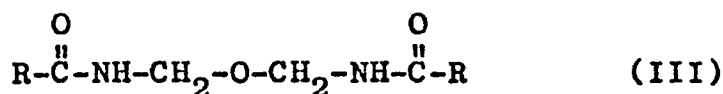
Anschließend können den erfindungsgemäßen Harzlösungen noch bekannte Härter bzw. Härtungsbeschleuniger, z.B. Salze schwacher bis starker organischer Säuren, beispielsweise Diäthanolaminacetat, Äthanolaminhydrochlorid, Äthylendiaminacetat, Ammoniumrhodanid, Ammoniumlactat, Äthylendiaminphosphat oder Morpholin-p-toluolsulfonat zugefügt werden, um die Härtung zu beschleunigen.

Aufgrund der hervorragenden Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Harze in Gegenwart bekannter Härter ist es auch möglich, den Harzen schon vor dem Versand einen Härter in der zur Aushärtung ausreichenden Menge zuzusetzen.

Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen acrylatmodifizierten Harzlösungen bevorzugt sind, sind solche, die ein Amin der Formel I enthalten in dem R¹ und R² Methylgruppen sind, oder in dem R³ 2-Hydroxyäthyl oder 2,3-Dihydroxypropyl ist. Besonders bevorzugt sind solche Vorkondensate, in denen bevorzugte Elemente kombiniert sind, wie z.B. solche die als Amin der Formel I Dimethyl-äthanolamin oder 1-(Dimethylamino) 2,3-dihydroxypropan enthalten. Eine weitere bevorzugte Gruppe von Melamin-Formaldehyd Vorkondensaten sind diejenigen, welche 0,5 bis 40 Gew.% bezogen auf Festkörper, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.% Modifizierungsmittel auf Basis niederer, gesättigter Fettsäureamide enthalten. Bekannte derartige Modifizierungsmittel sind beispielsweise das aus der DOS 2 149 970 bekannte Methylenbisformamid der Formel II



die aus der DOS 2 558 148 bekannten Bis-(N-acylaminomethyl)äther der Formel III



worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

Weitere gut geeignete Modifizierungsmittel auf Basis niederer, gesättigter Fettsäureamide sind die Kondensationsprodukte aus ε-Caprolactam, Formaldehyd und Formamid im Molverhältnis 1 : a : b, wobei a eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 2 und b eine Zahl von 1 bis 19, vorzugsweise 1, bedeutet und a und b so gewählt, daß der Quotient

$$\frac{a}{b + 1} = 0,5 \text{ bis } 1 \text{ ist.}$$

Hierbei sind unter den Kondensationsprodukten besonders das N-(Formylaminomethyl)- ϵ -caprolactam und das N-(N'-Formyl-N'-hydroxymethyl-aminomethyl)- ϵ caprolactam zu erwähnen.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Harzlösungen erforderlichen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate werden hergestellt, indem in an sich bekannter Weise Melamin, Formaldehyd und gegebenenfalls an sich bekannte Modifizierungsmittel in Gegenwart üblicher anorganischer Basen im pH-Bereich von 8,2 bis 10,4 kondensiert werden, bis eine Wasser- verdünnbarkeit von etwa 1 : 3,0 bis 1 : 0,8 erreicht ist. Vor, während oder nach der Kondensation wird dem Harzansatz 0,2 bis 1,0 Gew.% bezogen auf Feststoffe eines Amins der Formel I, worin die Reste R¹, R² und R³ die oben angegebenen Definitionen haben, zugesetzt. Eine Reihe an sich bekannter Modifizierungsmittel kann dem Kondensationsansatz auch nach der Kondensation in der gewünschten Menge noch zugefügt werden. Der pH-Wert von 8,2 bis 10,4, der zur Durchführung der Kondensation erforderlich ist, wird üblicherweise durch Zusatz bekannter anorganischer Basen, wie Alkalihydroxyde, z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxyd oder Alkalicarbonat, z.B. Soda oder Pottasche eingestellt.

Sofern der Zusatz des Amins der Formel I nach der Kondensation erfolgt, die in an sich bekannter Weise unter Verwendung von anorganischen Basen durchgeführt wurde, so ergibt sich im fertigen Harz ein Gesamtbasengehalt von anorganischer Base und Amin der Formel I, der geringfügig über den üblicherweise vorhandenen Basenmengen liegt. In der Regel wirkt sich dieser geringe Basenüberschuß in keiner Weise nachteilig aus. Will man absolut sicher gehen, daß keinerlei Abfall des Aushärtungsgrades eintritt, so kann man den Härter etwas höher dosieren oder die Pressbedingungen geringfügig verschärfen. Es ist auch möglich, jedoch nicht erforderlich, den geringen Basenüberschuß im fertigen Harz dadurch zu kompensieren, daß man einen dem bei der Kondensation anwesenden Alkali äquivalenten Teil des Amins der Formel I in Form seines Salzes mit einer starken anorganischen

Säure, wie beispielsweise in Form des Sulfats oder des Hydrochlorids in das Harz nach der Kondensation einbringt, und nur den darüber hinaus gehenden Teil des Amins der Formel I in Form der freien Base zusetzt. Am einfachsten gestaltet sich die Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte, wenn man das Amin der Formel I bereits vor Beginn der Kondensation dem Reaktionsansatz zufügt. In diesem Fall kann die Einstellung des zur Kondensation erforderlichen pH-Werts allein durch dieses Amin erreicht werden und der Zusatz an sich bekannter anorganischer Basen kann unterbleiben. Der Aminzusatz vor Beginn der Kondensation ist bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Harze daher bevorzugt.

Bei der Harzherstellung wird wie üblich die Kondensation nur soweit durchgeführt, daß die Harze noch löslich und schmelzbar bleiben. Dabei wird in der Regel bis zu einer begrenzten Wasserverdünnbarkeit - bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Harze in der Regel bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von etwa 1 : 3,0 bis 1 : 0,8 - kondensiert. In manchen Fällen, z.B. bei Zusatz von größeren Mengen von Salzen der Amidosulfosäure, können die erhaltenen Harze auch unbegrenzt wasserlöslich sein. Zur Bestimmung der Wasserverdünnbarkeit wird eine Probe des Harzes mit Wasser bei 20°C titriert. Z. B. besagt die Angabe "Wasserverdünnbarkeit 1 : X", daß a ml Harz bei 20°C X ml Wasser aufnehmen kann, ohne daß eine Trübung auftritt. Die Durchführung der Kondensation bei der Aminoplastherstellung ist detailliert beschrieben z.B. in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 1. Auflage, Vol. 1 (1947), 756 - 759; Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Bd. XIV/2; "Makromolekulare Stoffe", Teil 2, (1963), Georg Thieme Verlag Stuttgart, insbesondere Seiten 346 bis 357 (Harnstoffkondensate), S. 357 - 371 (Melaminkondensate), S. 382 - 388 (Kondensationsprodukte von Dicyandiamid und Guanidin); John F. Blais "Amino Resins", Reinhold Publishing Corp., New York (1959), Seiten 26 - 53; C.P. Vale "Aminoplastics" Cleaver Hume Press Ltd., London (1950), Seiten 12 - 87; Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7 (1973), Seiten 403 bis 414.

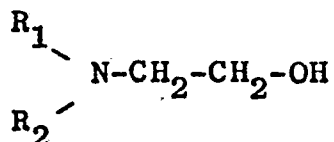
Bei der Herstellung der Harze können auch noch andere bekannte Modifizierungsmittel, beispielsweise wasserlösliche Mono- oder Dialkohole, wie Methanol, Äthanol, Äthylenglykol, Äthylendiglykol, ferner Pentaerythrit, Carbamate, wie Methylcarbamat, Methoxyäthylcarbamat, Salze der Malein- oder Fumaramidsäure, Zucker, Sorbit, Amidosulfosäure, aromatische Sulfonsäureamide oder Salze zugefügt werden.

Die Herstellung des als Modifizierungsmittel einsetzbaren Kondensationsproduktes aus ϵ -Caprolactam, Formaldehyd und Formamid kann beispielsweise nach den Angaben der DOS 2 755 588 erfolgen.

Das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Harzlösung eingesetzte wasserlösliche Copolymerisat wird durch Copolymerisation der unter a), b) und c) genannten Verbindungen erhalten, wobei von den Gruppen b) und c) mindestens eine der genannten Verbindungen vorhanden sein muß. Es können in jeder der Gruppen a), b) oder c) aber auch ein Gemisch zweier oder mehrerer Verbindungen vorliegen, z.B. in der Gruppe c) ein Gemisch aus Acrylamid und Acrylsäure.

Die Copolymerisation wird in an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 20 und 130°C, vorzugsweise zwischen 50 - 90°C durchgeführt. Geeignete Polymerisationsmedien sind Wasser und mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, wie z. B. Methanol, Äthanol, Isopropanol, Aceton, Dioxan, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, usw. sowie Mischungen von wassermischbaren Lösungsmitteln untereinander und/oder mit Wasser. Die Copolymerisation soll so geführt werden, daß die Viskosität der erhaltenen Lösung des wasserlöslichen Polymerisats 100 - 10000 cP beträgt, vorzugsweise 100 - 2000 cP, da höher viskose Produkte weniger gut mit dem Melaminharz mischbar sind, was dadurch erreicht wird, daß der Polymerisationslösung Regler wie Tetrachlorkohlenstoff, Isooctylthioglykolat, Thioglycerin, n-Butylmercaptan u.a. und/oder ein Gemisch dieser Verbindungen zugefügt werden.

Um eine Verträglichkeit mit dem Melaminharz sicherzustellen muß die fertige Polymerisatlösung auf einen schwach basischen pH-Wert, von z.B. pH = 7,5 bis 8,0, mit ausschließlich organischen Aminen der allgemeinen Formel



worin R_1 und R_2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, vorzugsweise Dimethylaminoethanol, eingestellt werden.

Bevorzugte wasserlösliche Polymerisate sind solche, die durch Copolymerisation von

- 0 - 30 Gew.% der unter a genannten Verbindungen
- 25 - 80 Gew.% der unter b genannten Verbindungen
- 2 - 25 Gew.% der unter c genannten Verbindungen

erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen lagerstabilen niedrigviskosen wässrigen Tränkhharzlösungen eignen sich hervorragend für die Imprägnierung von saugfähigen Trägerbahnen, wie Papier, Vliese oder Gewebe, für Deckschichten bei der Herstellung von Schichtstoffen. Unter Schichtstoffen werden dabei insbesondere dekorative Schichtpreßstoffplatten, gemäß DIN 16926, kunststoffbeschichtete dekorative Holzfaserverleimplatten gemäß DIN 68751 und kunststoffbeschichtete dekorative Flachpreßplatten gemäß DIN 68765 sowie andere dekorativ beschichtete Holzwerkstoffe, wie dekorativ beschichtete Holzspanplatten verstanden. Die Herstellung solcher Schichtstoffe ist z. B. beschrieben in John F. Blais "Amino Resins" Reinhold Publishing Corp. New York (1959), 122 - 138; C.P. VALE "Aminoplastics" Cleaver - Hume Press LTD London, (1950) 209 - 214; Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage Band 7 (1974), 417 - 418.

Es überraschte, daß man lagerstabile niedrigviskose wässrige Tränkhharze für saugfähige Trägerbahnen für Deckschichten von Schichtstoffen herstellen kann, indem man eine Mi-

schung aus einem Melaminharz und einem wasserlöslichen Polymerisat verwendet, das reaktive Gruppen im Makromolekül enthält, die mit dem Melaminharz reagieren können. Dies war insbesondere deshalb überraschend, weil zu erwarten war, daß die notwendige Wasserfestigkeit der getränkten und verpreßten Deckschichten durch die Mitverwendung wasserlöslicher Polymerisate leiden würde. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die erfindungsgemäßen lagerstabilen Tränkhharze ausgezeichnet geeignet sind zur Herstellung von Schichtpreßstoffen mit erhöhter Außenwitterungsbeständigkeit und zur Herstellung besonders elastischer, hochglänzender und dabei wasserfester beschichteter Holzspanplatten. Aber auch für die Tränkung von Deckschichten anderer Schichtstoffe zeigen die erfindungsgemäßen Tränkhharze Vorteile gegenüber den bisher bekannten Harzen.

Bei Herstellung von dekorativen Schichtstoffen für die Außenanwendung ist es naturgemäß zweckmäßig, ausgewählte Dekorpapiere, die insbesondere den Anforderungen an die Lichtechtheit nach der Textilnormen-Skala 7 - 8 entsprechen müssen, einzusetzen.

Zur Imprägnierung der Overlay- und Dekorbahnen für Schichtpreßstoffe ist vorzugsweise eine erfindungsgemäße Tränkhharzlösung geeignet, die 40 bis 56 Gew.% Festharz enthält, das zu 80 bis 98 Gew.% aus Melaminharz und zu 2 bis 20 Gew.% aus einem wasserlöslichen Polymerisat besteht.

Zur Imprägnierung der für die Oberflächenbeschichtung von dekorativen Holzwerkstoffen benutzten Bahnen eignet sich vorzugsweise eine erfindungsgemäße Tränkhharzlösung, die 45 bis 56 Gew.% Festharz enthält, das zu 80 bis 98 Gew.% aus Melaminharz und zu 2 bis 20 Gew.% aus einem wasserlöslichen Polymerisat besteht.

Für die Herstellung dünner hochelastischer Lamine ist vorzugsweise eine erfindungsgemäße Tränkhharzlösung geeignet, die 40 bis 56 Gew.% Festharz enthält, das zu 80 bis 98 Gew.

% aus Melaminharz und zu 2 bis 20 Gew.% aus einem wasserlöslichen Polymerisat besteht.

Die Tränkung der für die Deckschichten benutzten Papiere, Vliese oder Gewebe mit dem erfindungsgemäßen Tränkharz erfolgt in bekannter Weise in Imprägnieranlagen und die Verpressung der imprägnierten und getrockneten Deckschichten erfolgt nach bekannten Methoden in Ein- oder Mehretagenpressen. Es kann angenommen werden, daß $-OH$, $-CONH_2$, $-CONH-CH_2OH$ Gruppierungen des wasserlöslichen Polymerisats mit der Melaminharzkomponente des Tränkharzes unter den Verarbeitungsbedingungen in Reaktion treten.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen. Die Beispiele 1 bis 3 betreffen die Herstellung erfindungsgemäßer Tränkharzlösungen und deren Verwendung zur Herstellung von Schichtstoffen für die Außenverwendung. Die Beispiele A und B sind Vergleichsbeispiele.

Beispiel 1

a) 440 g 39 Gew.%ige wässrige Formaldehydlösung, 25 ml Wasser, 3 g Dimethylaminoäthanol, 15 g 40 Gew.%ige wässrige Lösung von Amidosulfonsaurem Natrium, 35 g Methanol, 25 g Isopropanol und 345 g Melamin werden im Verlauf von 40 Minuten auf 90°C erwärmt und bei dieser Temperatur 2 Std. gerührt. Hierbei entsteht eine klare Harzlösung, die eine Wasserverdünnbarkeit von 1 : 2,0 aufweist. Diese Lösung wird noch mit 54 g Wasser und 54 g eines Mischkondensats aus Formaldehyd, Formamid und ϵ -Caprolactam im Molverhältnis 5 : 9 : 1 versetzt und dann für die im Abschnitt c) beschriebene Herstellung einer erfindungsgemäßen Harzlösung eingesetzt.

b) In einem mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Bodenauslauf versehenen Vorratsgefäß von 2 l Inhalt werden unter Rühren und Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes 550 g = 700 ml Isopropanol, 250 g = 250 ml Trinkwasser, 8 g = 5 ml Tetrachlorkohlenstoff, 182 g Oxäthylmethacrylat, 35 g Acrylamid und 20 g Acrylsäure nacheinander zugegeben, wobei eine klare, homogene Monomerenlösung entsteht.

Eine Lösung von 3,0 g Ammoniumpersulfat in 50 g = ml Trinkwasser wird getrennt hergestellt (Katalysatorlösung). Als Polymerisationsgefäß dient ein Glaskolben von 2 l Fassungsvermögen, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und 2 Zuläufen für die Monomeren- und katalysatorlösung. Der Polymerisationsreaktor wird mittels eines Wasserbades auf eine Temperatur von 78-80°C vorgeheizt. Man läßt nun 150 ml der Monomerenlösung über das Bodenventil aus dem Vorratsgefäß in den vorgeheizten Reaktionskolben zulaufer. Unter Rühren wird ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet. Dann werden 5 ml der Katalysatorlösung in einer Portion zugesetzt. Die Polymerisation setzt nach ca. 5 Min. ein, die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt auf 81-82°C an, und es stellt sich ein schwacher Rückfluß ein. Die restliche Monomerenlösung und Kataly-

satorlösung wird nun in solcher Menge in den Reaktionskolben dosiert, daß ein schwacher Rückfluß aufrecht erhalten bleibt. Der für den Zulauf der Monomerenlösung aus dem Vorratsgefäß in den Reaktor erforderliche Zeitraum, nachdem die Polymerisation angesprungen ist, beträgt 1 1/2 - 2 Stunden.

Das Ende der Polymerisationsreaktion zeigt sich dadurch an, daß der Rückfluß schwächer wird. Bei gleicher Wasserbadtemperatur wird jetzt 2 Stdn. unter schwachem Rückfluß weitergerührt.

Man gibt nun 20 g Dimethylaminoäthanol zu und ersetzt den Rückflußkühler durch einen Destillationsaufsatz. Bei einer Badtemperatur von 60-70°C wird unter Wasserstrahlvakuum (20-50 mm) solange destilliert, bis kein Isopropanol mehr übergeht. Die viskose Polymerisatlösung wird jetzt mit 200 ml Trinkwasser verdünnt und mit weiteren 10 g Dimethylaminoäthanol versetzt, um einen pH von 6,5 - 7 zu erreichen.

Als Endprodukt wird eine homogene, klare, gelblichbraune Polymerisatlösung mit einem Festgehalt von 40 % erhalten.

- c) 1000 g des gemäß Abschnitt a) hergestellten Melaminharzes werden mit 70 g der gemäß Abschnitt b) hergestellten Copolymerisatlösung gemischt. (Ca. 5 % fest auf Melaminharz fest gerechnet).

In diese Mischung werden 2,8 g N,N-Dimethyläthanolaminformiat, 0,56 g eines Härters auf Basis von Polyphosphorsäureestern und 1,7 g eines Tränkhilfsmittels auf Basis eines oxäthylierten Alkylphenols sowie 115 g Wasser eingebracht.

Man erhält ca. 1190 g einer Tränklösung mit einem Festkörpergehalt von ca. 50 % und einer Viskosität von 15 - 20 s, gemessen gemäß 4 DIN 53 211 bei 20°C.

In der wie oben hergestellten Tränkhharzlösung wurde ein Rohpapier, mit einem Flächengewicht von 80 g/m² ohne Lufteinschluß imprägniert und wie üblich unter Einwirkung von Umluft bei Temperaturen von 130 - 160°C ge-

trocknet. Das imprägnierte Papier zeigte einen Harzanteil von 60 % und eine Restfeuchte (5 min/160°C) von 5 - 6 %.

Das imprägnierte Papier wurde auf konventionellen Kernlagen, wie sie zur Herstellung dekorativer Phenolkernschichtstoffe verwendet werden, zu einem Hochdruckschichtstoff mit dekorativer, hochglänzender Oberfläche, unter einem Preßdruck von 100 bar, einer Preßzeit von 12 min bei 140°C am Objekt, mit anschließender Rückkühlung auf 50°C verpreßt.

Die Prüfung des wie beschrieben hergestellten Schichtstoffes im Xeno-Test-Gerät der QLG-Hanau, Type 1200, ergab bei Bewetterung im Zyklus 17/3, d.h. während 20 min Bestrahlung zusätzlich 3 min Beregnung, bis zu einem Glanzabfall von ca. 50 % eine Standzeit von 3500 Stunden.

Die Stabilität der verwendeten Kombination des Melaminharzes mit dem Acrylatzusatz ohne Härter beträgt bei Raumtemperatur ca. 4 Wochen.

Zu einem praktisch gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Harzlösung anstelle des nach Absatz a) hergestellten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats ein gemäß Absatz aI) hergestelltes verwendet, oder wenn man das gemäß Absatz b) hergestellte Copolymerisat durch ein gemäß Absatz bI) hergestelltes ersetzt.

aI) 1435 g 39 Gew.%ige wässrige Formaldehydlösung, 80 ml Wasser, 9 g Dimethylaminoäthanol, 50 g 40 Gew.%ige wässrige Lösung von amidosulfonsaurem Natrium, 115 g Methanol und 1132 g Melamin werden im Verlauf von 40 Minuten auf 90°C erwärmt und 2 Std. bei dieser Temperatur gerührt. Hierbei entsteht eine klare Harzlösung, die eine Wasserverdünnbarkeit von 1 : 2,0 aufweist. Diese Lösung wird noch mit 116 g Wasser und 175 g eines Mischkondensats aus Formaldehyd, Formamid und ϵ -Caprolactam im Molverhältnis 5 : 9 : 1 versetzt und kann dann ebenfalls für die im Abschnitt c) beschriebene Herstellung einer erfindungsgemäßen Harzlösung eingesetzt werden.

bI) In einem mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Bodenauslauf versehenen Vorratsgefäß von 2 l Inhalt werden unter Rühren und Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes 392 g = 500 ml Isopropanol, 150 g = ml Trinkwasser, 4,8 g = 3 ml Tetrachlorkohlenstoff, 100 g Oxäthylmethacrylat, 84 g Methacrylsäureglycerinester, 7 g Methacrylsäure, 9 g Glycid und 2 g Azodiisobuttersäurenitril nacheinander zugegeben, wobei eine klare, homogene Monomerenlösung entsteht.

Als Polymerisationsgefäß dient ein Glaskolben von 2 l Fassungsvermögen, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und 1 Zulauf für die Monomerenlösung. Man läßt nun 200 ml der Monomerenlösung über das Bodenventil aus dem Vorratsgefäß in den Reaktionskolben zulaufen. Unter Rühren wird ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet. Der Polymerisationsreaktor wird mittels eines Wasserbades auf eine Temperatur von 78 - 80°C angeheizt. Die Polymerisation setzt nach ca. 5 Min. ein. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt auf 81 - 82° an, und es stellt sich ein schwacher Rückfluß ein. Die restliche Monomerenlösung wird nun in solcher Menge in den Reaktionskolben dosiert, daß ein schwacher Rückfluß aufrecht erhalten bleibt. Der für den Zulauf der Monomerenlösung aus dem Vorratsgefäß in den Reaktor erforderliche Zeitraum, nachdem die Polymerisation angesprungen ist, beträgt 1 1/2 - 2 Stunden.

Das Ende der Polymerisationsreaktion zeigt sich dadurch an, daß der Rückfluß schwächer wird. Bei gleicher Wasserbadtemperatur wird jetzt 2 Stdn. unter schwachem Rückfluß weitergerührt.

Man gibt nun 6 g Dimethylaminoäthanol zu und ersetzt den Rückflußkühler durch einen Destillationsaufsatz. Bei einer Badtemperatur von 60-70°C wird unter Wasserstrahlvakuum (20-50 mm) solange destilliert, bis kein Isopropanol mehr übergeht. Die viskose Polyme-

risatlösung wird jetzt mit 300 ml Trinkwasser verdünnt und durch Zugabe von weiteren 5 g Dimethylaminoäthanol auf einen pH von 7,5 - 8,0 eingestellt. Als Endprodukt wird eine homogene, schwachtrübe gelblichbraune Polymerisatlösung mit einem Festgehalt von 40 % erhalten, die ebenfalls für die im Abschnitt c) beschriebene Herstellung einer erfindungsgemäßen Harzlösung eingesetzt werden kann.

Beispiel 2

- a) 2870 g 39 Gew.%ige wässrige Formaldehydlösung, 160 ml Wasser, 18 g Dimethylaminoäthanol, 100 g 40 Gew.%ige wässrige Lösung von amidosulfonsaurem Natrium, 230 g Methanol, 100 g Isopropanol, 65 g n-Butanol und 2265 g Melamin werden im Verlauf von 40 Min. auf 90°C erwärmt und 2 Std. bei dieser Temperatur gerührt. Hierbei entsteht eine klare Harzlösung, die eine Wasserverdünnbarkeit von 1 : 2,0 aufweist. Diese Lösung wird noch mit 350 g Wasser und 350 g eines Mischkondensats aus Formaldehyd, Formamid und ϵ -Caprolactam im Molverhältnis 5 : 9 : 1 versetzt und dann für die im Abschnitt c) beschriebene Herstellung einer erfindungsgemäßen Harzlösung eingesetzt.
- b) Entspricht dem Ansatz von Beispiel 1, Abschnitt b.
- c) 1000 g des wie in Abschnitt a) beschrieben hergestellten Melaminharzes werden mit 70 g der nach Beispiel 1 b) hergestellten Copolymerisatlösung gemischt. Ca. 5 % fest auf Melaminharz fest gerechnet. In diese Mischung werden 2,8 g N,N-Dimethyläthanolaminformiat, 0,56 g eines Härters auf Basis von Polyphosphorsäureestern, 1,7 g auf Basis eines oxäthylierten Alkylphenols als Tränkhilfsmittel sowie 115 g Wasser einge-rührt. Man erhält ca. 1190 g einer Tränklösung mit einem Festkörpergehalt von ca. 50 % und einer Viskosität von 14 - 18 s, gemessen gemäß 4 DIN 53 211 bei 20°C.

In der so erhaltenen Tränkharzlösung wurde ein Rohpapier analog den Angaben in Beispiel 1, Abs. c) ohne Luftein-schluß imprägniert getrocknet und verpreßt.

Die Prüfung des hergestellten Schichtstoffes im Xeno-Test-Gerät der QLG-Hanau, Type 1200, ergab bei Bewette-rung im Zyklus 17/3, d.h. während 20 Min. Bestrahlung zusätzlich 3 Min. Beregnung, bis zu einem Glanzabfall von ca. 50 % eine Standzeit von 3000 Stunden.

Die Stabilität der verwendeten Kombination des Melamin-harzes mit dem Acrylatzusatz ohne Härter beträgt bei Raumtemperatur ca. 3 Wochen.

Zu einem praktisch gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Harzlösung anstelle des nach Absatz a) hergestellten Melamin-For-maldehyd-Vorkondensats ein gemäß Absatz aI) hergestelltes verwendet oder wenn man das gemäß Absatz b) hergestellte Copolymerisat durch ein gemäß Absatz bI) hergestelltes ersetzt.

aI) 45 kg 39 Gew.%ige wässrige Formaldehydlösung, 16 kg Wasser, 0,36 kg Dimethylaminoäthanol, 2,24 kg 40 Gew.%ige wässrige Lösung von amidosulfonsäurem Natrium, 0,56 kg Diglycol, 1,12 kg ϵ -Caprolactam und 43 kg Melamin werden 3 Stunden bei 90°C gerührt. Hierbei entsteht eine klare Harzlösung, die eine Wasserverdünnsbarkeit von 1 : 2,2 aufweist. Diese Lösung wird noch mit 5 kg eines Mischkondensats aus Formaldehyd, Formamid und ϵ -Caprolactam im Molverhältnis 5:9:1 versetzt und kann dann ebenfalls für die im Abschnitt c) beschriebene Herstellung einer erfindungsgemäßen Harzlösung eingesetzt werden.

bI) In einem mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Boden-auslauf versehenen Vorratsgefäß von 2 l Inhalt wer-den unter Rühren und Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes 550 g - 700 ml Isopropanol, 250 g

= ml Trinkwasser, 11,1 g = 7 ml Tetrachlorkohlenstoff, 200 g Oxäthylmethacrylat, 35 g Acrylamid, 20 g Methacrylsäureglycerinester, und 2,0 g Azodiisobuttersäurenitril nacheinander zugegeben, wobei eine klare, homogene Monomerenlösung entsteht.

Als Polymerisationsgefäß dient ein Glaskolben von 2 l Fassungsvermögen, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und 1 Zulauf für die Monomerenlösung. Man läßt nun 200 ml der Monomerenlösung über das Bodenventil aus dem Vorratsgefäß in den Reaktionskolben zulaufen. Unter Rühren wird ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet. Der Polymerisationsreaktor wird mittels eines Wasserbades auf eine Temperatur von 78 - 80°C angeheizt. Die Polymerisation setzt nach ca. 5 Min. ein. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt auf 81 - 82° an und es stellt sich ein schwacher Rückfluß ein. Die restliche Monomerenlösung wird nun in solcher Menge in den Reaktionskolben dosiert, daß ein schwacher Rückfluß aufrecht erhalten bleibt. Der für den Zulauf der Monomerenlösung aus dem Vorratsgefäß in den Reaktor erforderliche Zeitraum, nachdem die Polymerisation angesprungen ist, beträgt 1 1/2 - 2 Stunden.

Das Ende der Polymerisationsreaktion zeigt sich dadurch an, daß der Rückfluß schwächer wird. Bei gleicher Wasserbadtemperatur wird jetzt 2 Stdn. unter schwachem Rückfluß weitergerührt.

Man gibt nun 2 g Dimethylaminäthanol zu und ersetzt den Rückflußkühler durch einen Destillationsaufsatz. Bei einer Badtemperatur von 60-70°C wird unter Wasserstrahlvakuum (20-50 mm) solange destilliert, bis kein Isopropanol mehr übergeht. Die viskose Polyme-

risatlösung wird jetzt mit 250 ml Trinkwasser verdünnt und durch weitere Zugabe von 3 g Dimethylamin-äthanol auf einen pH von 7,5 - 8,0 eingestellt.

Als Endprodukt wird eine homogene, schwach trübe gelblichbraune Polymerisatlösung mit einem Festgehalt von 40 % erhalten, die ebenfalls für die im Abschnitt c) beschriebene Herstellung einer erfindungsgemäßen Harzlösung eingesetzt werden kann.

Beispiel 3

a) Als Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat wird das gemäß Beispiel 2 Abschnitt a) hergestellte Produkt eingesetzt.

b) In einem mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Bodenauslauf versehenen Vorratsgefäß von 2 l Inhalt werden unter Rühren und Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes 550 g = 700 ml Isopropanol, 250 g = ml Trinkwasser, 8 g = 5 ml Tetrachlorkohlenstoff, 100 g Oxäthylmethacrylat, 35 g Acrylamid, 40 g Acrylsäure, 100g Acrylnitril und 100 g Acrylsäuremethylester nacheinander zugegeben, wobei eine klare, homogene Monomerenlösung entsteht.

Eine Lösung von 3,0 g Ammoniumpersulfat in 50 g = ml Trinkwasser wird getrennt hergestellt (Katalysatorlösung). Als Polymerisationsgefäß dient ein Glaskolben von 2 l. Fassungsvermögen, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und 2 Zuläufen für die Monomeren- und katalysatorlösung. Der Polymerisationsreaktor wird mittels eines Wasserbades auf eine Temperatur von 78-80°C vorgeheizt. Man läßt nun 150 ml der Monomerenlösung über das Bodenventil aus dem Vorratsgefäß in den vorgeheizten Reaktionskolben zulaufen. Unter Rühren wird ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet. Dann werden 5 ml der Katalysatorlösung in einer Portion zugesetzt. Die Polymerisation setzt nach ca. 5 Min. ein, die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt

auf 81-82° an, und es stellt sich ein schwacher Rückfluß ein. Die restliche Monomerenlösung und Katalysatorlösung wird nun in solcher Menge in den Reaktionskolben dosiert, daß ein schwacher Rückfluß aufrechterhalten bleibt. Der für den Zulauf der Monomerenlösung aus dem Vorratsgefäß in den Reaktor erforderliche Zeitraum, nachdem die Polymerisation angesprungen ist, beträgt 1 1/2 - 2 Stunden.

Das Ende der Polymerisationsreaktion zeigt sich dadurch an, daß der Rückfluß schwächer wird. Bei gleicher Wasserbadtemperatur wird jetzt 2 Stdn. unter schwachem Rückfluß weitergerührt.

Man läßt unter Rühren auf 50 - 60°C abkühlen und gibt 55,6 g Dimethylaminoäthanol zu. Die Lösung soll jetzt einen pH von 8,0 - 8,5 haben.

Als Endprodukt wird eine homogene, schwach trübe gelblichbraune Polymerisatlösung mit einem Festgehalt von 30 % erhalten, die über ein Polyestersieb von 105 µ filtriert wird.

- c) 1000 g des nach Beispiel 2, Abschnitt a) hergestellten Melaminharzes werden mit 95 g der nach Absatz b) dieses Beispiels hergestellten Copolymerisatlösung gemischt. (Ca. 5 % fest auf Melaminharz fest gerechnet). In dieser Mischung werden 2,8 g N,N-Dimethyläthanolamin-formiat, 0,56 g eines Härters auf Basis von Polyphosphorsäureestern und 1,7 g auf Basis eines oxäthylierten Alkylphenols als Tränkhilfsmittel sowie 115 g Wasser eingeührt.

Man erhält ca. 1190 g einer Tränklösung mit einem Festkörpergehalt von ca. 50 % und einer Viskosität von 15 - 20 s gemessen gemäß 4 DIN 53 211 bei 20°C.

In der so erhaltenen Tränkhharzlösung wurde ein Rohpapier analog den Angaben im Beispiel 1, Abs. c) imprägniert, wie üblich getrocknet und verpreßt.

Die Prüfung des hergestellten Schichtstoffes im Xeno-Test-Gerät der QLG-Hanau, Type 1200, ergab bei Bewetterung im Zyklus 17/3, d.h. während 20 Min. Bestrahlung zusätzlich 3 Min. Beregnung, bis zu einem Glanzabfall von ca. 50 % eine Standzeit von 3500 Std.

Die Stabilität der verwendeten Kombination des Melaminharzes mit dem Acrylatzusatz ohne Härter beträgt bei Raumtemperatur ca. 2 Wochen.

In einem praktisch gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Harzlösung das gemäß Absatz b) hergestellte Copolymerisat durch ein gemäß Absatz bI hergestelltes ersetzt.

bI) In einem mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Bodenauslauf versehenen Vorratsgefäß von 2 l Inhalt werden unter Rühren und Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes 550 g = 700 ml Isopropanol, 250 g = ml Trinkwasser, 8 g = 5 ml Tetrachlorkohlenstoff, 200 g Oxäthylmethacrylat, 35 g Acrylamid, 20 g Acrylsäure und 1,3 g Tetraallyloxäthan 60 %ig nacheinander zugegeben, wobei eine klare, homogene Monomerenlösung entsteht. Eine Lösung von 3,0 g Ammoniumpersulfat in 50 g = ml Trinkwasser wird getrennt hergestellt (Katalysatorlösung).

Als Polymerisationsgefäß dient ein Glaskolben von 2 l Fassungsvermögen, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und 2 Zulaufen für die Monomeren- und Katalysatorlösung. Der Polymerisationsreaktor wird mittels eines Wasserbades auf eine Temperatur von 78-80°C vorgeheizt. Man läßt nun 150 ml der Monomerenlösung über das Bodenventil aus dem Vorratsgefäß in den vorgeheizten Reaktionskolben zulaufen. Unter Rühren wird ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet. Dann werden 5 ml der Katalysatorlösung in einer Portion zugesetzt. Die Polymerisation setzt nach ca. 5 Min. ein, die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt auf 81-82°C an, und es stellt sich ein schwacher Rückfluß ein. Die restliche Monomerenlösung und Katalysatorlösung wird nun in solcher Menge in den Reaktionskolben dosiert, daß ein schwacher Rückfluß aufrecht erhalten bleibt. Der für den Zulauf der Monomerenlösung

aus dem Vorratsgefäß in den Reaktor erforderliche Zeitraum, nachdem die Polymerisation angesprungen ist, beträgt 1 1/2 - 2 Stunden. Das Ende der Polymerisationsreaktion zeigt sich dadurch an, daß der Rückfluß schwächer wird. Bei gleicher Wasserbadtemperatur wird jetzt 2 Stdn. unter schwachem Rückfluß weitergerührt.

Man läßt unter Rühren auf 50 - 60°C abkühlen und gibt 35 g Dimethylaminoäthanol zu. Der Rückflußkühler wird nun durch einen Destillationsaufsatz ersetzt. Bei einer Badtemperatur von 60 - 70°C wird unter Wasserstrahlvakuum (20 - 50 mm) solange destilliert, bis kein Isopropanol mehr übergeht. Die viskose Polymerisatlösung wird jetzt mit 270 ml Trinkwasser verdünnt.

Als Endprodukt werden 730 g einer homogenen, klaren, gelblichbraunen Polymerisatlösung mit einem Festgehalt von 40 % erhalten.

Vergleichsbeispiel A

Zum Vergleich wurde ein konventionelles Melaminharz in Pulverform herangezogen, welches, dem Stand der Technik entsprechend, zur Herstellung von dekorativen Hochdruckschichtstoffen mit den Anforderungen nach DIN 16 926 eingesetzt wird.

500 g des Melaminharzpulvers werden in 450 g Wasser gelöst und mit 1,5 g eines Tränkhilfsmittels auf Basis eines oxäthylierten Alkylphenols gemischt.

Man erhält ca. 950 g einer Tränkflotte mit einem Festkörpergehalt von ca. 53 % und einer Viskosität von 15 - 18 s gemessen nach 4 DIN 53 211 bei 20°C.

Nach Zusatz der Härter und weiter gleicher Verfahrensweise, wie in Beispiel 1c) beschrieben, und unter gleichen Prüfbedingungen zeigt der hergestellte Schichtstoff bis zu einem Abfall des Glanzgrades auf 50 % im Xeno-Test eine Standzeit von 500 Stunden.

Die Stabilität des verwendeten Tränkmelaminharzes in wäßrigen Lösung ohne Härter beträgt bei Raumtemperatur ca. 72 Stunden.

Vergleichsbeispiel B

500 g des Melaminharzpulvers werden in 475 g Wasser gelöst und mit 125 g der nach Beispiel 1b) hergestellten Polymerisationslösung (ca. 10 % fest auf Melaminharz fest gerechnet) sowie 1,5 g eines Tränkhilfsmittels auf Basis eines oxäthylierten Alkylphenols gemischt.

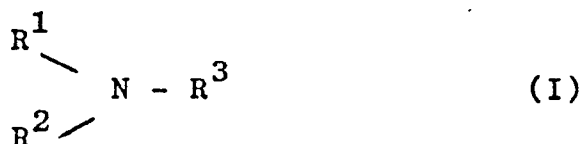
Man erhält ca. 1100 Gew.-Teile einer Tränklösung mit einem Festkörpergehalt von ca. 50 % und einer Viskosität von 15 bis 20 s gemessen nach 4 DIN 53 211 bei 20°C.

Nach Zusatz der Härter und weiter gleicher Verfahrensweise, wie in Beispiel 1c) beschrieben, und unter gleichen Prüfbedingungen zeigt der hergestellte Schichtstoff bis zu einem Abfall des Glanzgrades auf 50 % im Xeno-Test eine Standzeit von 2000 Stunden.

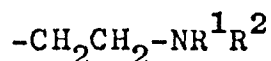
Die Stabilität der verwendeten Kombination des Melaminharzes mit dem Acrylat-Copolymerisat ohne Härter beträgt bei Raumtemperatur ca. 24 Stunden.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Niedrigviskose wässrige Tränkhharzlösung mit verbesserter Haltbarkeit, dadurch gekennzeichnet, daß sie 30 bis 70 Gew.% Festharz enthält, das zu 80 - 98 Gew.% aus einem gegebenenfalls mit bekannten Modifizierungsmitteln modifizierten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, in dem das Molverhältnis Melamin : Formaldehyd 1 : 1,4 bis 1 : 2,6 beträgt, das 0,2 bis 1,0 Gew.%, bezogen auf Festkörper eines Amins der Formel I



worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen und R^3 2-Hydroxyäthyl, 2-(2-Hydroxyäthoxy)-äthyl, 3-Hydroxypropyl-(1), 3-Hydroxypropyl-(2), 2,3-Dihydroxypropyl oder ein Rest der Formel



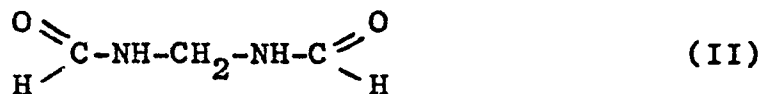
bedeuten, wobei dieses Amin ganz oder teilweise in Form seiner Reaktionsprodukte mit dem Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt vorliegen kann, und gegebenenfalls 0,5 bis 40 Gew.%, bezogen auf Festkörper eines Modifizierungsmittels auf Basis niederer, gesättigter Fettsäureamide enthält, und zu 2 - 20 Gew.% aus einem wasserlöslichen Copolymerisat aus

- a) 0 - 40 Gew.% eines Esters der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure und einem Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen und/oder Acrylnitril, und/oder Methacrylnitril oder eines Gemisches dieser Verbindungen,
- b) 0,5 - 95 Gew.% eines Oxyäthyl- oder Oxypropylesters der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure und/oder des Umsetzungsproduktes dieser Säuren mit Glycid oder eines Gemisches dieser Verbindungen,

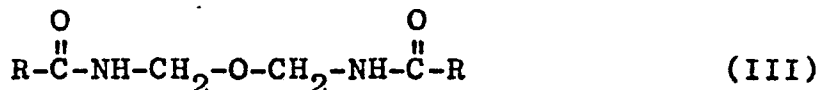
c) 0,5 - 25 Gew.% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder Crotonsäure und/oder Acrylamid, Methacrylamid, Crotonamid, Maleinhalbamid oder eines Gemisches dieser Verbindungen besteht.

2. Niedrigviskose wässrige Tränkhharzlösung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat ein Amin der Formel I enthält, worin R^1 und R^2 beide Methyl und R^3 2-Hydroxyäthyl oder 2,3-Dihydroxypropyl bedeuten.

3. Niedrigviskose wässrige Tränkhharzlösung gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Modifizierungsmittel auf Basis niederer, gesättigter Fettsäureamide, Methylenbisformamid der Formel II



Bis-(N-acylaminomethyl)-äther der Formel III

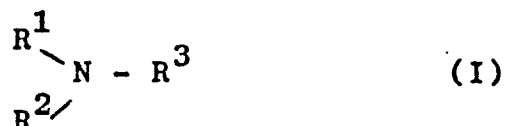


worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet, oder ein Kondensationsprodukt aus ϵ -Caprolactam, Formaldehyd und Formamid im Molverhältnis 1 : a : b ist, wobei a eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 2 und b eine Zahl von 1 bis 19, vorzugsweise 1, bedeutet und a und b so gewählt werden, daß der Quotient $\frac{a}{b+1} = 0,5 \text{ bis } 1$ ist.

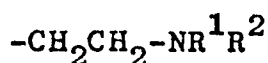
4. Niedrigviskose wässrige Tränkhharzlösung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Copolymerisat ein solches aus 0 - 30 Gew.% der unter a genannten Verbindungen, 25 - 80 Gew.% der unter b genannten Verbindungen, 2 - 25 Gew.% der unter c genannten Verbindungen ist.

5. Verfahren zu Herstellung einer niedrigviskosen wässri-

gen Tränkhharzlösung mit verbesserter Haltbarkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man einem gegebenenfalls mit bekannten Modifizierungsmitteln modifizierten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, in dem das Molverhältnis Melamin : Formaldehyd 1 : 1,4 bis 1 : 2,6 beträgt, das 0,2 bis 1,0 Gew.%, bezogen auf Festkörper eines Amins der Formel I



worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen und R^3 2-Hydroxyäthyl, 2-(2-Hydroxyäthoxy)-äthyl, 3-Hydroxypropyl-(1), 3-Hydroxypropyl-(2), 2,3-Dihydroxypropyl oder einen Rest der Formel



bedeuten, wobei dieses Amin ganz oder teilweise in Form seiner Reaktionsprodukte mit dem Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt vorliegen kann, und gegebenenfalls 0,5 bis 40 Gew.%, bezogen auf Festkörper eines Modifizierungsmittels auf Basis niederer, gesättigter Fettsäureamide enthält, 2 - 20 Gew.% eines wasserlöslichen Copolymerisats aus

- a) 0 - 40 Gew.% eines Esters der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure und eines Alkohols mit 1 bis 4 C-Atomen und/oder Acrylnitril, und/oder Methacrylnitril oder eines Gemisches dieser Verbindungen,
- b) 0,5 - 95 Gew.% eines Oxyäthyl- oder Oxypropylesters der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure und/oder des Umsetzungsproduktes dieser Säuren mit Glycid oder eines Gemisches dieser Verbindungen,
- c) 0,5 - 25 Gew.% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder Crotonsäure und/oder Acrylamid, Methacrylamid, Crotonamid, Maleinhalbamid oder eines Gemi-

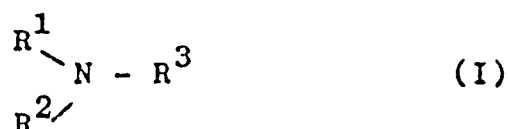
ches dieser Verbindungen zumischt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Copolymerisat in Form einer Lösung zugemischt wird.

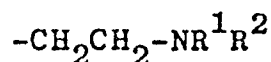
7. Verwendung der niedrigviskosen wässrigen Tränkharzlösung zur Herstellung von beschichteten Holzwerkstoffen und Schichtpreßstoffen.

P A T E N T A N S P R Ü C H E für Österreich

1. Verfahren zur Herstellung einer niedrigviskosen wäßrigen Tränkhharzlösung mit verbesserter Haltbarkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man einem gegebenenfalls mit bekannten Modifizierungsmitteln modifizierten Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, in dem das Molverhältnis Melamin : Formaldehyd 1 : 1,4 bis 1 : 2,6 beträgt, das 0,2 bis 1,0 Gew.%, bezogen auf Festkörper eines Amins der Formel I



worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen und R^3 2-Hydroxyäthyl, 2-(2-Hydroxyäthoxy)-äthyl, 3-Hydroxypropyl-(1), 3-Hydroxypropyl-(2), 2,3-Dihydroxypropyl oder einen Rest der Formel



bedeuten, wobei dieses Amin ganz oder teilweise in Form seiner Reaktionsprodukte mit dem Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt vorliegen kann, und gegebenenfalls 0,5 bis 40 Gew.%, bezogen auf Festkörper eines Modifizierungsmittels auf Basis niederer, gesättigter Fettsäureamide enthält, 2 - 20 Gew.% eines wasserlöslichen Copolymerisats aus

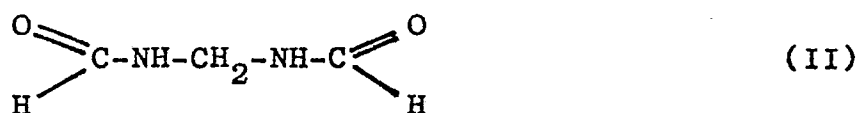
- a) 0 - 40 Gew.% eines Esters der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure und eines Alkohols mit 1 bis 4 C-Atomen und/oder Acrylnitril, und/oder Methacrylnitril oder eines Gemisches dieser Verbindungen,
- b) 0,5 - 95 Gew.% eines Oxyäthyl- oder Oxypropylesters der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure und/oder des Umsetzungsproduktes dieser Säuren mit Glycid oder eines Gemisches dieser Verbindungen,

c) 0,5 - 25 Gew.% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder Crotonsäure und/oder Acrylamid, Methacrylamid, Crotonamid, Maleinhalbamid oder eines Gemisches dieser Verbindungen zumischt.

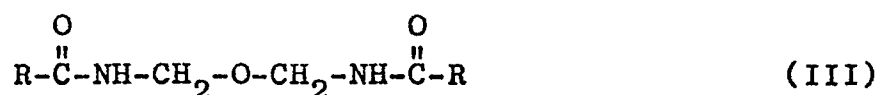
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Copolymerisat in Form einer Lösung zuge-mischt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeich-net, daß man ein Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat verwendet, das ein Amin der Formel I enthält, worin R^1 und R^2 beide Methyl und R^3 2-Hydroxyäthyl oder 2,3-Dihydroxypropyl bedeuten.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-net, daß als Modifizierungsmittel eines auf der Basis niederer, gesättigter Fettsäureamide, Methylenbisformamid der Formel II



Bis-(N-acylaminomethyl)-äther der Formel III



worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet, oder ein Konden-sationsprodukt aus ϵ -Caprolactam, Formaldehyd und Formamid im Molverhältnis 1 : a : b verwendet wird, wobei a eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 2 und b eine Zahl von 1 bis 19, vorzugsweise 1, bedeutet und a und b so gewählt werden, daß der Quotient $\frac{a}{b+1} = 0,5$ bis 1 ist.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeich-net, daß als wasserlösliches Copolymerisat ein solches aus 0 bis 30 Gew.% der unter a genannten Verbindungen, 25 bis 80 Gew.% der unter b genannten Verbindungen, 2 bis 25 Gew.% der unter c genannten Verbindungen verwendet wird.

6. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 5 hergestellten niedrigviskosen wäßrigen Tränkhharzlösung zur Herstellung von beschichteten Holzwerkstoffen und Schichtpreßstoffen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0026841
Nummer der Anmeldung
EP 80105172.3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	DE - A1 - 2 635 732 (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) + Ansprüche; Beispiele; Beschreibung, Seite 15, Zeilen 4-10 + --	1,3,5,7	C 08 L 61/32// D 21 H 3/56 (C 08 L 61/32 C 08 L 33/04)
	DE - B - 1 260 772 (BASF AG) + Gesamt + --	1,5-7	
	FR - A - 1 599 439 (SOCIETA ITALIANA RESINE S.P.A.) + Gesamt + --	1,5,7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
	US - A - 3 107 227 (TZENG JIUEQ SUEN) + Gesamt + ----	1,5-7	C 08 L 61/00 D 21 H C 08 L 33/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 11-12-1980	Prüfer PAMMINGER