

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 95997

Patent dodatkowy

do patentu _____

Zgłoszono: 27.05.75 (P. 180738)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.76

Opis patentowy opublikowano: 1.06.1979

Int. Cl.². C08L 61/32
B32B 27/42

MKP C08g 37/24

Twórcy wynalazku: Zbigniew Zabokrzecki, Andrzej Dudziński, Mieczysław Maciejewski,
Leszek Łukasik

Uprawniony z patentu : Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Płyt
Drewnopochodnych, Czarna Woda (Polska)

Sposób wytwarzania papierowych nośników impregnowanych utwardzalnymi żywicami aminowymi stosowanych do laminowania

Dziedzina techniki. Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania papierowych nośników impregnowanych utwardzalnymi żywicami aminowymi stosowanych do laminowania zwłaszcza płyt lignocelulozowych.

Stan techniki i cel wynalazku: Obecnie do wymienionego zastosowania używa się nośników nasyconych głównie produktami prostej kondensacji melaminy i/lub mocznika z formaldehydem.

Takie żywice, a zatem i nasycone nośniki mają szereg wad. Przede wszystkim dają one wyroby o powierzchniach łatwo pękających pod działaniem czynników atmosferycznych. Zmusza to do stosowania odpowiednich plastyfikatorów.

Znane są różne sposoby plastyfikacji żywic aminowych. Sposoby te oparte są na kondensacji żywicy aminowej w obecności zdolnego do współkondensacji plastyfikatora, względnie na wprowadzaniu małocząsteczkowego plastyfikatora do gotowej żywicy aminowej lub na wprowadzaniu do żywicy aminowej oddzielnie kondensowanej żywicy plastyfikującej lub też na plastyfikacji żywic aminowych związkami wielocząsteczkowymi.

Jako modyfikatory do plastyfikacji żywic aminowych według podanych wyżej sposobów stosowane są między innymi następujące grupy związków:

— jedno- lub wielofunkcyjne związki zawierające grupy aminowe lub amidowe na przykład benzoguanamina, 2,2'-cztero lub 2,2'-pięciometylo-bis (4,6-dwuaminotriazyna), toluenosulfonamidy, karbaminiany alkilowe, a także produkty kondensacji tych związków z formaldehydem,

— jedno- lub wielofunkcyjne związki zawierające grupy hydroksylowe na przykład alkohole wielowodorotlenowe lub ich kwaśne estry i/lub poliestry, aminoalkohole, cukry, a także żywice na bazie tych związków,

— związki wielocząsteczkowe, na przykład metylopoliakryloamid, częściowo zhydrolizowany polioctan winylu.

Wymienione sposoby plastyfikacji żywic aminowych znane są z publikacji Z. Wirpszy (Polimery 12, 52(1967)) oraz z opisów patentowych polskich nr 57646 i nr 59324, francuskiego nr 1495070, austriackiego nr

295142 i japońskich nr 10040 z 1959 r. i nr 555 z 1967 r. Wszystkie te wymienione sposoby plastyfikacji z reguły zmniejszają szybkość utwardzenia żywicy, co uniemożliwia praktycznie stosowane krótkich cykli laminowania w temperaturach poniżej 160°C. Pociąga to za sobą konieczność posługiwania się skomplikowanymi systemami grzewczymi w prasach do laminowania, takimi na przykład jak w przypadku stosowania olejów wysokoprężnych.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie negatywnego wpływu rozcieńczania żywicy plastyfikatorem i przyspieszenie procesu laminowania.

Istota wynalazku. W wyniku badań stwierdzono nieoczekiwanie, że przeznaczoną do nasycania nośników żywicę melaminową lub mocznikowo-melaminową o wystarczającej elastyczności oraz dużej szybkości utwardzania w procesie laminowania otrzymuje się poprzez jednoczesną jej modyfikację akryloamidem i /lub metakryloamidem lub ich metylołowymi pochodnymi oraz metylołokaprolaktamem, przy czym ilości tych składników mogą wynosić od 0,1 do 6 moli na jeden mol melaminy lub mocznika i melaminy w sumarycznej ilości jednego mola.

Stwierdzono też, że otrzymaną w ten sposób żywicę można po jej wymieszaniu z niemodyfikowaną żywicą melaminową lub mocznikowo-melaminową, stosować do nasycania nośników. Udział żywicy modyfikowanej w mieszaninie żywic może się przy tym zawierać w granicach od 2 do 95%. Ponadto stwierdzono, że do nasycania nośników służyć może również mieszanina akryloamidu i (lub) metakryloamidu lub ich metylołowych pochodnych oraz metylołokaprolaktamu z niemodyfikowaną żywicą melaminową lub mocznikowo-melaminową, przy czym ilość akryloamidu i (lub) metakryloamidu lub ich metylołowych pochodnych może wynosić od 0,002 do 5,7 moli, a ilość metylołokaprolaktamu może wynosić od 0,1 do 6 moli na jeden mol melaminy lub mocznika i melaminy w sumarycznej ilości jednego mola.

Stosowanie do modyfikacji żywic aminowych jedynie amidów nienasyconych powoduje – jak wynika z badań laboratoryjnych – utratę elastyczności powłok laminowych. Żywice aminowe można natomiast modyfikować amidami kwasów nienasyconych bez obawy pogorszenia elastyczności powłok przy jednoczesnym zastosowaniu metylołokaprolaktamu. Metylołokaprolaktam w przeciwieństwie do kaprolaktamu łatwiej wchodzi w reakcję z żywicami aminowymi zapewniając korzystniejsze własności powłok laminowych.

Dużą szybkość utwardzania żywicy zapewnia obecność ugrupowań nienasyconych, wprowadzonych wraz z pochodnymi akrylowymi. Elastyczność nadają natomiast żywicy elementy metylołokaprolaktamu. Istnieje uzasadnione przypuszczenie, że na szybkość utwardzania wpływa również możliwość reakcji pierścienia laktamowego z wiązaniami nienasyconymi, zwłaszcza przy zastosowaniu katalizatorów typu jonowego.

Żywice do nasycania nośników według wynalazku utwardzają się zarówno pod wpływem katalizatorów jonowych jak i substancji dających wolne rodniki.

Nasycone wymienionymi kompozycjami nośniki po ich wysuszeniu stosowane być mogą zarówno do wytwarzania termoutwardzalnych laminatów warstwowych jak i do laminowania płyt lignocelulozowych. W pierwszym przypadku stanowią one zewnętrzne warstwy pakietów nośników o rdzeniu np. fenolowym, sprasowywanych następnie na gorąco pod ciśnieniem rzędu 100 kG/cm². W drugim przypadku naprasowuje się je również na gorąco na płyty wiórowe, pilśniowe, paździerzowe itp. o odpowiednio gładkiej powierzchni, przy czym ciśnienie laminowania jest tu niższe i w zależności od rodzaju użytych płyt waha się w granicach 10–50 kG/cm². Opisywane nośniki charakteryzują się wysoką elastycznością, wymagają znacznie krótszych niż stosowane obecnie czasów utwardzania w procesie laminowania oraz pozwalają na uzyskanie wyrobów o powierzchniach odpornych na działanie czynników atmosferycznych.

Przykłady realizacji wynalazku. Niżej podane przykłady wykonania ilustrują dokładniej istotę wynalazku.

Przykład I. Do reaktora ładuje się 450 kg 40% formaliny, 8,5 kg metakryloamidu, 126 kg melaminy, 858 kg metylołokaprolaktamu i ogrzewa całość w temperaturze 70°C w ciągu 0,5 godziny przy pH 5. Otrzymuje się żywicę o lepkości 20 sek. (kubek Forda nr 4) i czasie żelowania 10 minut. w temperaturze 100°C z udziałem 0,1 nadsiarżanu potasu. Żywicą zawierającą 0,1% nadsiarżanu potasu nasycy się papier dekoracyjny do laminowania tak, aby stopień nasycenia papieru żywicą zawierał się w granicach 140–160% gramatury papieru. Otrzymany nośnik suszy się w temperaturze 120–135°C do wilgotności 5–6%, a następnie naprasowuje się go na płyty wiórowe, przy czym czas prasowania wynosi 2 minuty, temperatura 140°C a ciśnienie 20 kG/cm².

Przykład II. Do reaktora ładuje się 225 kg 40% formaliny, 426 kg akryloamidu, 14,3 kg metylołokaprolaktamu, 63 kg melaminy i 30 kg mocznika i ogrzewa całość w temperaturze 70°C w ciągu 0,5 godziny przy pH 5. Otrzymuje się żywicę o lepkości 30 sek. (kubek Forda nr 4) i czasie żelowania 1 minuta 10 sekund w temperaturze 100°C z udziałem 0,1% dwunitrylu kwasu azoizomastowego. Żywicą zawierającą 0,1% dwunitrylu kwasu azoizomastowego nasycy się papier dekoracyjny do laminowania tak, aby stopień nasycenia papieru żywicą zawierał się w granicach 140–160% gramatury papieru. Otrzymany nasycony nośnik suszy się w temperaturze 120–140°C do wilgotności 5–6%, a następnie sprasowuje wraz z papierem nasyconym żywicą fenolowo-formaldehydową, przy czym czas prasowania wynosi 3 minuty, temperatura 145°C, a ciśnienie 90 kG/cm².

Przykład III. Postępowanie analogiczne jak w przykładzie II z tym, że do nasycania papieru dekoracyjnego używa się mieszaniny żywic w stosunku wagowym 5 części żywicy otrzymanej jak w przykładzie II i 95 części żywicy melaminowo-formaldehadowej niemodyfikowanej o stosunku molowym melaminy do formaldehydu równym 1 : 2,2, przy czym udział dwunitrylu kwasu azoizomastowego wynosi 0,1% w stosunku do całości mieszaniny.

Przykład IV. Do reaktora ładuje się 225 kg 40% formaliny, 71 kg akryloamidu, 286 kg metylołokaprolaktamu oraz 126 kg melaminy i całość ogrzewa w ciągu 0,5 godz. w temperaturze 70°C przy pH 5. Otrzymana w ten sposób żywica posiada lepkość 25 sek. (kubek Forda nr 4) i żeluje w czasie 2 minut 15 sekund. w temperaturze 100°C z udziałem 0,1% nadtlenu wodoru. Żywicę tą miesza się w stosunku wagowym 10 : 90 z żywicą melaminowo-formaldehadową niemodyfikowaną o stosunku molowym melaminy do formaldehydu równym 1 : 2,2, a uzyskaną mieszaninę po dodaniu do niej 0,1% nadsiarczanu potasu nasycy się papier dekoracyjny do laminowania. Dalszy tok postępowania jak w przykładzie I.

Przykład V. Postępowanie analogiczne jak w przykładzie IV z tym że udział wagowy żywicy melaminowo-formaldehadowej niemodyfikowanej wynosi 20%.

Przykład VI. Do reaktora ładuje się 150 kg 40% formaliny i 286 kg metylołokaprolaktamu i roztwór ogrzewa się w ciągu 1 godziny w temperaturze 90°C i przy pH 9. Następnie dodaje się jeszcze 75 kg 40% formaliny oraz 71 kg akryloamidu i mieszaninę ogrzewa się jeszcze w ciągu 1 godziny, utrzymując nadal pH 9 i temperaturę 90°C (wskazane jest stosowanie niedużej ilości inhibitora polimeryzacji, np. butylowanego hydroksytoluenu w ilości 1%). Z kolei do otrzymanego w ten sposób roztworu metylołokaprolaktamu i metylołokaprolaktamu wprowadza się 126 kg melaminy i w ciągu 0,5 godziny utrzymuje się temperaturę 70°C. Powstaje żywica o lepkości 35 sek. (kubek Forda nr 4) i czasie żelowania 2 minut 30 sekund w temperaturze 100°C z udziałem 0,1% nadsiarczanu amonu. Żywicą zawierającą 0,1% nadsiarczanu amonu nasycy się papier dekoracyjny do laminowania tak, aby stopień nasycenia zawierał się w granicach 140–160% gramatury papieru. Otrzymany nasyczony nośnik suszy się w temperaturze 120–135°C do wilgotności 5–6%, a następnie naprasowuje na płyty paździerzowe, przy czym czas prasowania wynosi 1,5 minut, temperatura 145°C, a ciśnienie 18 kG/cm².

Przykład VII. Żywicę otrzymaną jak w przykładzie VI miesza się w stosunku wagowym 10 : 90 z żywicą mocznikowo-melaminowo-formaldehadową o stosunku molowym reagentów 1 : 0,2 : 2. Mieszaninę zawierającą 0,1% nadsiarczanu potasu nasycy się papier dekoracyjny do laminowania tak, aby stopień nasycenia zawierał się w granicach 140–160%, otrzymany nasyczony nośnik suszy w temperaturze 120–135°C do wilgotności 5–6%, a następnie naprasowuje wraz z analogicznie nasyconym papierem przeciwpężnym na płyty wiórowe, przy czym czas prasowania wynosi 2 minuty, temperatura 135°C a ciśnienie 20 kG/cm².

Przykład VIII. Do 1000 cz.wagowych niemodyfikowanej żywicy melaminowo-formaldehadowej o stosunku molowym melaminy do formaldehydu równym 1 : 2,2 dodaje się 11 części wagowych akryloamidu, 45 części wagowych metylołokaprolaktamu i 1 cz. wagową nadsiarczanu potasu. Uzyskaną mieszaninę nasycy się papier dekoracyjny do laminowania tak, aby stopień nasycenia zawierał się w granicach 140–160%. Otrzymany nasyczony nośnik suszy się w temperaturze 120–135°C do wilgotności 5–6%, a następnie naprasowuje wraz z analogicznie nasyconym papierem przeciwpężnym, przy czym czas prasowania wynosi 2,5 minuty i temperatura 135°C, a ciśnienie 20 kG/cm².

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania papierowych nośników impregnowanych utwardzalnymi żywicami aminowymi, stosowanych do laminowania poprzez traktowanie surowych nośników roztworami żywic aminowych, z n a m i e n n y t y m, że nośnik papierowy nasycy się wodnym roztworem żywicy melaminowej lub mocznikowo-melaminowej, modyfikowanych w trakcie ich syntezy amidami kwasów nienasyconych, przy czym modyfikację przeprowadza się akryloamidem i/lub metakryloamidem ewentualnie ich metylołowymi pochodnymi oraz metylołokaprolaktamem.

2. Sposób według zastrz.1 z n a m i e n n y t y m, że stosuje się żywicę modyfikowaną, w której każdy modyfikator stanowi od 0,1 do 6 moli na jeden mol melaminy lub mocznika i melaminy w sumarycznej ilości jednego mola.

3. Sposób wytwarzania papierowych nośników impregnowanych utwardzalnymi żywicami aminowymi, stosowanych do laminowania poprzez traktowanie surowych nośników roztworami żywic aminowych, z n a m i e n n y t y m, że nośnik papierowy nasycy się mieszaniną wodnych roztworów niemodyfikowanej żywicy melaminowej lub niemodyfikowanej żywicy mocznikowo-melaminowej oraz wodnych roztworów tych żywic modyfikowanych w trakcie ich syntezy akryloamidem i/lub metakryloamidem ewentualnie ich metylołowymi pochodnymi oraz metylołokaprolaktamem.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m że stosuje się mieszaninę roztworów żywic o zawartości od 2 do 95% żywic modyfikowanych.

5. Sposób wytwarzania papierowych nośników impregnowanych utwardzalnymi żywicami aminowymi, stosowanych do laminowania poprzez traktowanie surowych nośników roztworami żywic aminowych, z n a m i e n n y t y m, że nośnik papierowy nasycza się mieszaniną wodnego roztworu niemodyfikowanej żywicy melaminowej lub mocznikowo-melaminowej akryloamidu i (lub) metakryloamidu ewentualnie ich metylolowych pochodnych oraz metylołokaprolaktamu.

6. Sposób według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się roztwór żywic o zawartości od 0,002 do 5,7 moli akryloamidu i (lub) metakryloamidu lub ich metylolowych pochodnych oraz od 0,1 do 6 moli metylołokaprolaktamu na jeden mol melaminy lub mocznika i melaminy w sumarycznej ilości jednego mola.