



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.12.78 (P. 212230)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.07.80

Opis patentowy opublikowano: 10.01.1984

Int. Cl.³

**C08G 8/28
B32B 27/42**

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
P. 4, Białostocka 11 (Warszawa)

Twórcy wynalazku: Adam Fidelus, Stanisław Lutostański, Stanisław Osika, Jan Krajecki, Michał Wiechowski, Zygfryd Małkowski, Zygmunt Kaliszewski

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

Sposób wytwarzania termoutwardzalnych filmów do produkcji i uszlachetniania tworzyw warstwowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania termoutwardzalnych filmów do produkcji i uszlachetniania tworzyw warstwowych poprzez impregnację nośników włóknistych takich jak: papier, runo, tkaniny i tym podobnych, roztworami polikondensatów aldehydowo-fenolowych i aldehydowo-fenolowo-aminowych.

Znane są sposoby impregnacji włóknistych nośników prekondensatami aminoplastowymi, fenoloplastowymi i aminofenoloplastowymi w jednokąpielowej lub dwukąpielowej impregnacji w celu wytworzenia filmów służących do uszlachetniania drewnopochodnych tworzyw warstwowych.

Sposoby te przedstawione są w opisach patentowych: austriackim nr 295867, brytyjskim nr 1253386, francuskim nr 2055304 i RFN nr 2144564.

Wytwarzanie termoutwardzalnych filmów według wymienionych sposobów wymaga stosowania drogich surowców jak na przykład deficytowej rezorcyny (opis patentowy brytyjski nr 1253386) albo też dwóch rodzajów żywic impregnacyjnych (opis patentowy francuski nr 2055304) co bardzo komplikuje proces technologiczny produkcji tych filmów.

Znane są również sposoby wytwarzania termoutwardzalnych filmów poprzez impregnację włóknistych nośników roztworami polikondensatów w rozpuszczalnikach organicznych. Sposoby te przedstawione w opisach patentowych brytyjskim

2

nr 1267507, japońskich nr 7008345 i nr 7011424 oraz St. Zjedn. Am. nr 3551405, wymagają jednak stosowania hermetycznych i iskrobezpiecznych instalacji w procesie impregnacji nośników włóknistych.

Niedogodność tę eliminują wprowadzając wynalazki, według których stosuje się wodne emulsje różnorodnych żywic syntetycznych (opisy patentowe: holenderski nr 299534, japoński nr 7017314, RFN nr 2330852 i St. Zjedn. Am. nr 3666694) lecz wynalazki te obciążone są inną niedogodnością: wymagają one mianowicie stosowania emulgatorów, stabilizacji zemulgowanych układów oraz aparatury emulgującej.

Ponadto znane są również z polskiego zgłoszenia P: 171038 płynne żywice fenolowo-formaldehadowe, nie wymagające stosowania paraformaldehydu, dwuskładnikowe, służące do wytwarzania wodoodpornych tworzyw sztucznych i innych, a w tym sklejki, lignofolu i konstrukcji drewnianych do metody „bez uprzedniego zasuszania na sklejo-
20
25
30
ze sobą płaszczyznach”. Żywice te składają się z dwóch składników: z płynnej nisko skondensowanej, modyfikowanej kaprolaktamem, żywicy fenolowo-formaldehadowej o lepkości od 100 do 3000 mPa·s jako składnika podstawowego oraz wypełniacza jak na przykład kredy, mączki dolomitowej, mączki fyllitowej, niepalonego gipsu, mączki drzewnej i innych nie nadają się jednak do impregnacji nośników włóknistych z uwagi na ich

stosunkowo małą hydrofobowość i wysoką lepkość.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania termoutwardzalnych filmów do produkcji i uszlachetniania tworzyw warstwowych nadających tym tworzywom wysoką hydrofobowość, pozbawionego niedogodności wyżej wymienionych sposobów, to jest sposobu umożliwiającego wytwarzanie takich filmów bez konieczności stosowania w procesie ich produkcji iskrobezpiecznej, hermetycznej aparatury, emulgatorów i układów emulgujących.

Cel ten został osiągnięty w ten sposób, że do impregnacji włóknistego nośnika używa się specjalnie skondensowanej żywicy aldehydowo-fenolowo-antrcinowej nie zawierającej emulgatorów oraz wprowadzanych rozpuszczalników organicznych nadających rozpuszczalność polikondensatom. Żywicę tę pozyskuje się w ten sposób, że do uprzednio przygotowanego fenolanu metalu jednowartościowego dodaje się formaldehyd w postaci ok. 37% roztworu wodnego w takiej ilości, aby stosunki molowe formaldehydu do fenolu i wodorotlenku metalu jednowartościowego wynosiły odpowiednio 1,7–2,1 : 1 : 0,02–0,2 korzystnie 1,9–2,0 : 1 : 0,5–0,1.

Tak przygotowaną mieszaninę reakcyjną kondensuje się w temperaturze 40–70°C, korzystnie w temperaturze 50–60°C, aż do chwili obniżenia zawartości wolnego formaldehydu i fenolu poniżej 4,5% wagowych dla każdego z tych składników. Po uzyskaniu tych wskaźników wprowadza się 1–10% korzystnie 3–5% wagowych kaprolaktamu, w stosunku do ilości użytego fenolu po czym kondensację prowadzi się w temperaturze 70–90°C, korzystnie w temperaturze 75–80°C, aż do chwili uzyskania lepkości 50–120 mPa·s mierzonej w temperaturze 20°C. Po uzyskaniu żądanej lepkości żywicę intensywnie chłodzi się do temperatury poniżej 25°C. Tak otrzymaną żywicą impregnuje się nośnik włóknisty w jednokąpielowej lub dwukąpielowej impregnacji w taki sposób, że w impregnacji dwukąpielowej w pierwszej kąpeli nasycą się włóknisty nośnik żywicą o lepkości poniżej 200 mPa·s do zawartości 80–150%, korzystnie 100–120% wagowych w stosunku do gramatury nośnika, przy zawartości lotnych składników po wysuszeniu filmu 3–15, korzystnie 5–8% wagowych, a następnie dosyca się w drugiej kąpeli żywicą o lepkości poniżej 300 mPa·s do zawartości 120–300, korzystnie 135–200% wagowych w stosunku do gramatury nośnika przy zawartości składników lotnych 3–10, korzystnie 4–6% wagowych.

W impregnacji jednokąpielowej nośnik nasycą się żywicą do zawartości 100–300, korzystnie 135–200% wagowych w stosunku do gramatury nośnika przy zawartości lotnych składników po wysuszeniu filmu 3–10, korzystnie 4–6% wagowych.

Użyta w jednokąpielowej impregnacji żywica powinna mieć lepkość do 300 mPa·s lub być mieszaniną dwóch żywic o lepkościach do 150 mPa·s i do 300 mPa·s, w której żywica o lepkości do 150 mPa·s stanowi do 70% wagowych. Nośnik

może być nasycany symetrycznie lub asymetrycznie.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie termoutwardzalnych filmów bez konieczności stosowania w procesie ich otrzymywania iskrobezpiecznej, hermetycznej aparatury lub układów emulgujących.

Dotychczas bowiem uzyskanie na płytach drewnopochodnych powłok o wysokiej hydrofobowości było tylko możliwe w przypadku stosowania układów iskrobezpiecznych i hermetycznej aparatury co wynikało z wprowadzania rozpuszczalników organicznych do żywic w celu nadania im rozpuszczalności a co jest koniecznym warunkiem przydatności żywic do nasycania, lub w przypadku stosowania układów zemulgowanych, które pociągają za sobą konieczność stosowania emulgatorów i urządzeń emulgujących.

W sposobie tym stosując NaOH uzyskano żywicę hydrofobową pomimo tego, że rzeczą ogólnie znaną jest to, iż wodorotlenek sodowy jest bardzo hydrofilny i wydawało się, że nie będzie możliwym uzyskanie przy jego użyciu żywicy hydrofobowej przy jednoczesnym zapewnieniu odpowiedniej konwersji surowców (uznanych za szkodliwe).

Równocześnie uzyskane według wynalazku filmy posiadają zdolność utwardzania się w krótkich czasach prasowania pod niewielkimi naciskami jednostkowymi dając odporne laminaty na czynniki zewnętrzne oraz mogą służyć do sklejania warstw drewnopochodnych zapewniając wodoodporność spoin.

Przykład I. Do 3810 g 90% wodnego roztworu fenolu (36,437 mola fenolu) umieszczonego w reaktorze metalowym wprowadzono przy ciągłym mieszanii 162 g 45% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego (1,822 mola NaOH). Po ustabilizowaniu się temperatury mieszaniny reakcyjnej na poziomie 45°C wprowadzono 5918 g 37% wodnego roztworu formaldehydu (72,925 mola formaldehydu) i prowadzono proces kondensacji w temperaturze 50–60°C przez okres 4 godzin uzyskując w tym czasie zawartość 2,42% wagowych wolnego fenolu i 3,26% wagowych wolnego formaldehydu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono 172 g kaprolaktamu (5% w stosunku do ilości zużytego fenolu) i prowadzono dalej proces kondensacji w temperaturze 75–80°C przez okres 1,5 godzin, uzyskując po tym czasie lepkość 110 mPa·s mierzoną w temperaturze 20°C, po czym tak uzyskaną żywicę intensywnie schłodzono do temperatury 20°C uzyskując jej końcową lepkość 170 mPa·s. Tak przygotowaną żywicą impregnowano w jednej kąpeli papier z celulozy siarczanowej niebielonej o gramaturze 140 g/m² przy szybkości przesuwu nośnika 3 m/min oraz temperaturze suszenia 110°C uzyskując stopień nasycenia 145% w stosunku do gramatury nośnika przy zawartości części lotnych 5% wagowych.

Przykład II. Do 4183 g 90% wodnego roztworu fenolu (40 moli fenolu) umieszczonego w reaktorze metalowym wprowadzono przy ciągłym mieszanii 355,6 g 45% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego (4 mole NaOH). Po ustabilizowa-

niu temperatury mieszaniny reakcyjnej na poziomie 45°C wprowadzono 5843 g 37% wodnego roztworu formaldehydu (72 mole CH_2O) i prowadzono proces kondensacji w temperaturze 60–70°C przez okres 3,5 godzin uzyskując po tym czasie zawartość wolnego fenolu 2,7% i 2,9% wagowych wolnego formaldehydu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono 113 kaprolaktamu (3% wagowych w stosunku do ilości użytego fenolu) i prowadzono dalej proces kondensacji w temperaturze 80–85°C przez okres 40 minut uzyskując po tym czasie lepkość 65 mPa·s mierzoną w temperaturze 20°C, po czym wytworzoną żywicę intensywnie schłodzono do temperatury 20°C uzyskując jej końcową lepkość 103 mPa·s. Tak przygotowaną żywicą impregnowano w pierwszej kąpeli papier z celulozy siarczanowej niebielonej o gramaturze 100 g/m² przy szybkości przesuwu nośnika 5,5 m/min i temperaturze suszenia 120°C uzyskując przed dosycarką stopień nasycenia 100% żywicy w stosunku do gramatury papieru przy zawartości lotnych składników 8% wagowych. Wstępnie przesycony nośnik z tą samą szybkością przechodził dalej przez asymetryczną dosycarkę, w której znajdowała się żywica otrzymana według przykładu I, oraz przez komory suszące nastawione na temperaturę suszenia 120°C. Otrzymany w takich warunkach film wykazywał stopień nasycenia 170% w stosunku do gramatury nośnika przy zawartości części lotnych 5%.

Przykład III. Do jednokąpielowej impregnacji użyto sporządzonej w wyniku zmieszania po 5000 g żywic otrzymanych według sposobów podanych w przykładach I i II oraz ogólnie stosowanego, w celu poprawy warunków impregnacji, środka powierzchniowo-czynnego pod nazwą Willeks W w ilości 10 gramów. Tak przygotowaną kąpielą impregnowano papier z celulozy siarczanowej niebielonej o gramaturze 100 g/m² stosując szybkość posuwu nośnika 3,5 m/min oraz temperaturę suszenia 125°C. Uzyskano stopień nasycenia 160% w stosunku do gramatury nośnika przy zawartości części lotnych 4,5% wagowych.

Przykład IV. Żywicą otrzymaną w sposób jak w przykładzie II impregnowano w pierwszej kąpeli papier z celulozy siarczanowej niebielonej o gramaturze 100 g/m² stosując szybkość przesuwu nośnika 4,5 m/min oraz temperaturę suszenia 115°C. Uzyskano przed dosycarką stopień nasycenia 120% w stosunku do gramatury papieru przy zawartości lotnych składników 10% wagowych. Tak nasycony nośnik przechodził dalej przez dosycarkę nakładającą symetrycznie żywicę otrzymaną w sposób opisany w przykładzie 2 lecz o wyższym stopniu skondensowania to jest o lepkości 210 mPa·s oraz przez komory suszące nastawione na temperaturę suszenia 120°C. Otrzymany w takich warunkach film posiadał stopień nasycenia 200% w stosunku do gramatury nośnika przy zawartości części lotnych 5,5% wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1 Sposób wytwarzania termoutwardzalnych filmów do produkcji i uszlachetniania tworzyw warstwowych poprzez jedno — lub dwukąpielową impregnację nośników włóknistych takich jak: papier, runo, tkaniny i tym podobne roztworami polikondensatów aldehydowo-fenolowo-aminowych, **znamienny tym**, że do impregnacji nośników włóknistych używa się żywicy uzyskanej w taki sposób, że do uprzednio przygotowanego fenolanu metalu jednowartościowego dodaje się formaldehyd, w postaci około 37% roztworu wodnego, w takiej ilości aby stosunki molowe formaldehydu do fenolu i wodorotlenku metalu jednowartościowego wynosiły odpowiednio: 1,7—2,1 : 1 : 0,02—0,2, korzystnie 1,9—2,0 : 1 : 0,05—0,1, powstałą mieszaninę kondensuje się w temperaturze 40—70°C, korzystnie w temperaturze 50—60°C aż do obniżenia w niej zawartości wolnego fenolu i formaldehydu poniżej 4,5% wagowych dla każdego z nich, a następnie wprowadza się 1—10%, korzystnie 3—5% wagowych kaprolaktamu w stosunku do ilości użytego fenolu i prowadzi dalej kondensację w temperaturze 70—90°C, korzystnie w temperaturze 75—80°C aż do uzyskania lepkości 50—120 mPa·s mierzonej w temperaturze 20°C, po czym żywicę tą chłodzi się intensywnie a następnie impregnuje się nią włóknisty nośnik w dwukąpielowej lub jednokąpielowej impregnacji przy czym w impregnacji dwukąpielowej w pierwszej kąpeli nasyca się nośnik włóknisty żywicą o lepkości do 200 mPa·s, a w drugiej kąpeli powleka się go żywicą o lepkości do 300 mPa·s, natomiast w przypadku impregnacji jednokąpielowej impregnuje się nośnik włóknisty żywicą o lepkości do 300 mPa·s lub mieszaniną żywic o lepkości do 150 mPa·s i do 300 mPa·s, w której żywica o lepkości do 150 mPa·s stanowi do 70% wagowych tej mieszaniny.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy stosowaniu dwukąpielowej impregnacji po pierwszym nasyceniu zawartość użytej do impregnacji żywicy w nośniku włóknistym wynosi 80—150%, korzystnie 100—120% wagowych w stosunku do gramatury nośnika, przy zawartości lotnych składników po wysuszeniu filmu 3—15%, korzystnie 5—8% wagowych, a po dosyceniu w drugiej kąpeli zawartość użytej do impregnacji żywicy w nośniku wynosi 120—300%, korzystnie 135—200% wagowych przy zawartości lotnych składników 3—10%, korzystnie 4—6% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy stosowaniu impregnacji jednokąpielowej końcowa zawartość żywicy w nośniku włóknistym wynosi 120—300%, korzystnie 135—200% wagowych w stosunku do gramatury nośnika przy końcowej zawartości składników lotnych 3—10%, korzystnie 4—6% wagowych.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nośnik jest nasycony symetrycznie lub asymetrycznie.