



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

209852
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 67/08

(22) Přihlášeno 05 01 72
(21) (PV 55-72)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 26 11 71
(P 21 58 679.8)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 31 12 80
(45) Vydáno 15 06 84

(72) (73)
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

FOCK JÜRGEN dr., HOLTSCHMIDT ULRICH dr., ESSEN (NSR)

(54) Způsob přípravy tvrditelných polyesterových pryskyřic

1

Vynález se týká způsobu přípravy tvrditelných polyesterových pryskyřic obsahujících nosné pásy zpracováním těchto pásů roztokem nebo emulzí polyesterových pryskyřic.

Pro zlepšení povrchu desek z hmot vyrobených ze dřeva se používají především tvrditelnými kondenzačními pryskyřicemi napojené nosné pásy, které se za podmínek vytvrzování nalisují na povrch desek hmot vyrobených ze dřeva. Příklady těchto kondenzačních pryskyřic jsou melaminformaldehydové, močovinoformaldehydové nebo fenolformaldehydové pryskyřice, jakož i jejich směsi. Tyto kondenzační pryskyřice mají výhodu v tom, že jsou v nízkokondenzovaném stavu ve vodě rozpustné a z vodných roztoků se zejména na nosné pásy z papíru dobře nanášejí. Vykazují však také celou řadu nevýhod. Tak při vytvrzování se odštěpují těkavé sloučeniny a pro dosažení hladkého povrchu je nutno použít poměrně vysokého tlaku. Kondenzační pryskyřice se mohou použít pouze v poměrně zředěných vrstvách a takto získané vytvrzené pryskyřičné povrchy jsou náchylné k trhlinám. Podmínky vytvrzování se musejí velmi pečlivě dodržovat, zejména se musí předcházet přílišnému vytvrzení, které vede ke křehlosti pryskyřičných vrstev. Nosný pás nasy-

2

cený kondenzačními pryskyřicemi vykazuje pouze malou ohebnost a je relativně křehký.

Tyto nevýhody je možno dalekosáhle snížit, jestliže se místo kondenzačních pryskyřic použijí pryskyřice obsahující olefinické dvojné vazby, které jsou přístupné adiční polymeraci. Tyto polymerovatelné pryskyřice, jako jsou například tvrditelné a také nenasyčené polyesterové pryskyřice, se vytvrzují bez odštěpování těkavých produktů. Je tak možno použít při vytvrzování nízkých tlaků, aniž dochází při vzniku povrchu k jeho poškození. Na rozdíl od kondenzačních pryskyřic je možno upustit od speciálního zpětného chlazení po vylisování. Použití polymerovatelných pryskyřic s dvojnými vazbami má vedle toho tu výhodu, že se mohou nanést na povrch desek z hmot vyrobených ze dřeva v silnějších vrstvách. Podmínky vytvrzování jsou relativně nerozhodující, neboť nemůže nastat přílišné vytvrzení a tím popraskání filmu. Další výhoda těchto polymerovatelných pryskyřic spočívá v tom, že tyto pryskyřice obsahující nosné pásy jsou před vytvrzováním, ale také ve formě polotovarů ohebnější než odpovídající za stejných podmínek připravený polotovar z kondenzačních pryskyřic.

Obtíže však vznikají při přípravě nosných

pruhů napojených polymerovatelnou pryskyřicí. Tak je nutné, aby se k polymerovatelné pryskyřici, například nenasyčené polyesterové pryskyřici, přidala připolymerizovatelná nenasyčená sloučenina, a to v množství, které zaručuje síťování při zvýšené teplotě. Příkladem sloučeniny tohoto typu je styren. Nanese-li se však ve styrenu rozpuštěná tvrditelná polyesterová pryskyřice na nosný pás, například z papíru, získá se lepidlo, na sebe lnoucí produkt, který je nutno ihned dále zpracovat. Získaný polotovar není možno uchovávat a musí se ihned použít pro zlepšení povrchu.

Určité stálosti tohoto polotovaru se může dosáhnout tak, že se pásy pokryjí odlepitelnými fóliemi. Další možnost spočívá v tom, že se nechá na povrchu proběhnout částečná polymerisace, např. ozařováním ultrafialovým světlem podle belgického patentu č. 714 605. Tato předběžná, i když pouze částečná polymerisace výchozího produktu není však vždy žádoucí.

Další možnost pro snížení lepivosti získaného povrchu polotovaru spočívá ve využití odpovídajícího amerického patentu číslo 2 626 209, podle kterého se viskóza ve styrenu rozpuštěné polyesterové pryskyřice zvýší přidáním jemně rozemletého kysličníku hořečnatého.

Je možno též postupovat tak, že se podle německého patentu č. 948 816 přidá k roztoku nenasyčeného polyesteru ve styrenu malé množství parafinu. Při předpolymeraci se vyloučí parafin na povrch a zabezpečuje tak určité snížení lepivosti. Přídavek produktů, které se v systému dobře nesnášejí, je však zpravidla nutno omezit na co nejnižší míru.

Je však možno též použít pevných síťovacích činidel, jako je například akrylamid, diacetónakrylamid nebo trialkylkyanurát. Pak je však nutné rozpustit nenasyčenou polyesterovou pryskyřici a síťovací činidlo v organickém rozpouštědle nebo ve směsi rozpouštědel, jako jsou například aceton, methylenchlorid, methylethylketon nebo aromatičké uhlovodíky. Jako nosné pásy se běžně používají papírové pásy. Vzhledem k hydrofilnosti celulosových vláken působí však napojení organickými roztoky určité obtíže. Rozpuštěná umělá pryskyřice proniká do hydrofilních celulosových vláken pouze nedostatečně. Další nevýhoda spočívá v tom, že je nutno odstranit použité rozpouštědlo, přičemž zařízení pro napojování a sušení musí být takové, aby nedošlo k explozi, což zatěžuje náklady na výrobu, jejíž ekonomičnost je nutno zajistit. Nechybí ani pokusy nahradit organické roztoky vodnými dispersemi tvrditelných polyesterových pryskyřic a síťovacích činidel. Tyto pokusy jsou v praxi vždy odsouzeny k nezdaru, neboť papírové pásy fungují jako síta a tak koncentrace pryskyřice na papírové vrstvě klesá směrem dovnitř. Vytvrzuje-li se takovýto produkt, nemůže se voda obsažená ve

vnitřku nosných pásů odstranit před vytvořením uzavřeného povrchu. Vznikají bublinky a následkem malého množství pryskyřice uvnitř papírové vrstvy dochází k trhání papíru.

Dále je podle NSR patentového spisu číslo 1 256 036 známo modifikování aminoplastů pro napojení papíru tak, že se na ně speciálním komplikovaným postupem zabudovávají ve vodě rozpustné polyesterové pryskyřice, které pak umožňují na takto získané, tak zvané základní fólie lepší přilnavost pozdějšího lakování.

Vynález si vytknul za cíl odstranit zejména výše jmenované obtíže při přípravě nenasyčených polyesterových pryskyřic obsahujících nosné pásy a především vypracovat postup, který by hospodárným způsobem, stejnoměrně, ale také jednoduše zajistil napojení a potažení nosných pásů.

Postup podle vynálezu se provádí tak, že a) nosný pás se napojí vodným roztokem tvrditelné, ve vodě rozpustné polyesterové pryskyřice,

b) nosný pás, obsahující vodný roztok tvrditelné polyesterové pryskyřice, se úplně vysuší,

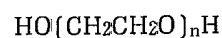
c) na nosný pás obsahující pryskyřici se nanese připolymerovatelná nenasyčená sloučenina v množství dostatečném pro pozdější zasíťování,

d) takto zpracovaný nosný pás obsahující pryskyřici se převrství roztokem nebo vodnou disperzí ve vodě nerozpustného tvrditelného síťovacího činidla obsahujícího tvrditelnou pryskyřici a

e) produkt získaný tímto způsobem se úplně vysuší.

Při dalším provádění výše uvedeného postupu bylo nalezeno, že zvláště výhodných výrobků je možno dosáhnout, jestliže se nosné pásy napojí vodným roztokem tvrditelné, ve vodě rozpustné polyesterové pryskyřice, přičemž vodný roztok navíc obsahuje neetherifikované tvrditelné melaminformaldehydové předkondensáty v takovém množství, že hmotnostní poměr polyesterové pryskyřice k melaminformaldehydovému předkondensátu je 0,5 : 1,5 až 1,5 : 0,15.

Jako ve vodě rozpustné polyesterové pryskyřice se podle vynálezu s výhodou používají reakční produkty polyalkylenglykolů s nenasyčenými dikarboxylovými kyselinami nebo jejich anhydridy, ke kterým jsou popřípadě přidány nasycené karboxylové kyseliny nebo anhydridy. Jako polyalkylenglykolidy se s výhodou zejména hodí sloučeniny obecného vzorce



kde n je s výhodou 2 až 8. Příklady α,β -nenasyčených dikarboxylových sloučenin, popřípadě jejich anhydridů jsou kyselina fumarová a anhydrid kyseliny maleinové. Jak již bylo uvedeno, mohou se k těmto kyseli-

nám nebo anhydridům přidat jiné kyseliny nebo anhydridy, jako je například anhydrid kyseliny ftalové, kyselina tereftalová, isoftalová, tetra-nebo hexahydroftalová, jantarová, adipová a hexachlorendomethylen-tetrahydroftalová. Polyesterové pryskyřice se s výhodou používají jako 10 až 50% hmot. vodné roztoky. Papír s plošnou hmotností asi 80 g/m² se napojí asi 30 % hmot. vodného roztoku tvrditelné polyesterové pryskyřice tak, že přírůstek pryskyřice je asi 50 g/m². Přírůstek pryskyřice závisí přirozeně jak na koncentraci roztoku pryskyřice, tak na druhu papíru použitého pro napojení. Při plošné hmotnosti papíru asi 80 g/m² se při prvním stupni postupu dosáhne přírůstku pryskyřice asi 30 až 70 g/m².

Jako síťovací činidlo se pro ve vodě rozpustné polyesterové pryskyřice používají s výhodou monomerní vinylové, akrylové a/nebo alkylové sloučeniny. Příklady těchto připolymerovatelných nenasyčených sloučenin jsou styren, substituovaný styren, jako je například p-vinylnoluen, dále akrylová kyselina, akryl- a methakrylester, vinylester, akryl- a methakrylamid a diacetonakrylamid. Dále se mohou použít di- a polyvinylsíťovací činidla, jako je divinylbenzen, trivinylbenzen, alkylen- nebo alkyliden-bis-akrylamid nebo analogický akrylester, divinylether, divinylsulfon, diallylglycerol, glyceroltrimethakrylát, triallylkyanurát, diallyladipát, diallylftalát, allylakrylát, hexaallylmelamin, triakrylperhydrotriazin apod.

Poměr množství síťovacího činidla k polyesterové pryskyřici rozpustné ve vodě je asi 1:1 až 1:3. Síťovací činidlo se nanáší ve formě vodné disperse nebo organického roztoku na úplně vysušenou, ve vodě rozpustnou polyesterovou pryskyřici, obsahující nosné pruhy. Použití roztoku v organickém rozpouštědle se pokud možno nepoužívá. Jako velmi výhodné síťovací činidlo je možno jmenovat styren, který se může nanést v kapalně formě bez použití rozpouštědla na vysušený film, a to v množství dostatečném pro zesíťování.

S výhodou se k síťovacím činidlům přidávají síťovací katalysátory a inhibitory polymerace. Například se jako síťovací katalysátory používají ty sloučeniny, které jsou při teplotě místnosti pokud možno stále a které při zahřátí uvolňují volné radikály, jež iniciují polymeraci, resp. síťování. Vhodnými takovými sloučeninami jsou například t-butylperbenzoát, dicymenperoxid, cymenhydroperoxid, benzoylperoxid, t-butylhydroperoxid a používají se v množstvích od 0,1 do 0,3 hmot. %, vztaženo na pryskyřici. S výhodou se též používají směsi různých vytvrzovacích katalysátorů.

Příklady inhibitorů polymerace jsou hydrochinon, t-butylkatechol, benzochinon, di-terc.butylbenzochinon, a to v množstvích od 0,001 až 0,5 hmot. %, vztaženo na polyester. Tyto inhibitory polymerace zajišťují skladovatelnost výrobků.

Jako polyester nerozpustné ve vodě se s výhodou používají reakční produkty alky-lenglykolů s nenasyčenými dikarboxylovými kyselinami nebo jejich anhydridy, ke kterým se mohou přidat jejich nasycené dikarboxylové kyseliny nebo anhydridy.

Příklady α,β -nenasyčených dikarboxylových kyselin, popřípadě jejich anhydridů, jsou kyselina fumarová nebo anhydrid kyseliny maleinové. Jako dvojsazné alkoholy přicházejí v úvahu zejména ethylenglykol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,3-diol, butan-1,4-diol, nebo 2,2-dimethylpropan-1,3-diol.

Povlečení nosných pásů, které byly v prvním stupni podle vynálezu napojeny ve vodě rozpustnou polyesterovou pryskyřicí a v druhém stupni potaženy síťovacím činidlem, se provádí ve vodě nerozpustnou polyesterovou pryskyřicí, a to buď roztokem v organickém rozpouštědle, nebo vodnou disperzí ve vodě nerozpustné tvrditelné polyesterové pryskyřice. S výhodou se zde používá vodná disperse, neboť účelem postupu je pokud možno vyloučit použití rozpouštědel nebo použít ve všech stupních jako rozpouštědlo vodu.

Roztok nebo vodná disperse ve vodě nerozpustné tvrditelné polyesterové pryskyřice již s výhodou obsahuje pro vytvrzování nutné síťovací činidlo. Zde přicházejí v úvahu stejná síťovací činidla, která byla již uvedena výše. Při použití kapalných síťovacích činidel, jako je například styren, s výhodou tento slouží jako rozpouštědlo pro polyesterovou pryskyřici, popřípadě se může z roztoku polyesterové pryskyřice v síťovacím činidle připravit vodná disperse. Síťovací činidlo se může přimístit k vodě nerozpustné polyesterové pryskyřici nebo se může na polyesterovou pryskyřici chemicky vázat. V případě přimísení síťovacího činidla se může místo připolymerovatelného polymeru též použít síťovatelný předpolymerát. Příkladem výhodného předpolymerátu je diallylftalátový předpolymerát.

Síťovací činidlo může též být chemicky vázáno na polyesterovou pryskyřici. Výhodným příkladem chemicky vázaného síťovacího činidla je styren. Napolymerování síťovacího činidla je například popsáno v německém vyložení spisu č. 1 136 486. V tomto vyložení spisu je popsáno napolymerování v organickém rozpouštědle. Bylo již však také ukázáno, že napolymerování je též možné z vodné disperse.

K polyesterové pryskyřici nerozpustné ve vodě se mohou přidávat síťovací katalysátory a inhibitory polymerace, stejným způsobem, jako k polyesterovým pryskyřicím rozpustným ve vodě, a to i ve stejném běžném množství.

Například papír s plošnou hmotností 80 g/m², jak bylo uvedeno výše, má v prvním stupni přírůstek na hmotnosti ve vodě rozpustné polyesterové pryskyřice asi 50 g/m².

Přírůstek hmotnosti při povlečení ve vodě nerozpustnou polyesterovou pryskyřicí je asi 50 až 100 g/m².

Jak již bylo výše uvedeno, je možno k polyesterové pryskyřici rozpustné ve vodě přidat určité množství melaminformaldehydového předkondensátu.

S překvapením bylo zjištěno, že přes známou nesnášenlivost polyesterových pryskyřic s neetherifikovanými melaminformaldehydovými předkondensačními pryskyřicemi nevznikají ve vytvrzeném filmu žádné zákal, ale získá se čirá průhledná vrstva pryskyřice. Jakmile se však překročí výše uvedený hmotnostní poměr, tyto zákal se objeví.

Přimísení neetherifikované melaminové pryskyřice podle vynálezu se provádí k nenasyčené ve vodě rozpustné polyesterové pryskyřici používané pro první impregnaci, nepřidává se však k napolymerovatelné nenasyčené sloučenině, která se používá po impregnaci a sušení nasycených pásů.

Technický význam má zejména zjištění, že se přidávkou melaminformaldehydové předkondensační pryskyřice při napojení nosných pásů z papíru snižuje nebo úplně odstraní lámavost vytvrzených nosných pásů, která se více nebo méně objevuje po vylisování u nosných pásů napojených pouze polyesterem. Lámavost v povrchové vrstvě je viditelná. Tím se také zvyšuje mechanická stabilita povrchu desek ze hmot, zejména ze hmot vyrobených ze dřeva.

Další výhoda spočívá v tom, že vytvrzená melaminformaldehydová pryskyřice účinkuje jako bariéra pro podle stupně d) použité ve vodě nerozpustné polyesterové pryskyřice, to jest při vylisování výrobku je menší nebezpečí nebo je úplně odstraněno, že se ve vodě nerozpustná polyesterová pryskyřice do podložky nasákne a tak eventuálně vzniknou závady na povrchu zušlechťeného filmu.

Podle další obměny postupu se může ke směsi vodného roztoku nenasyčeného polyesteru a neetherifikované melaminové pryskyřice přidat malé množství, například 0,1 až 5 hmot. % monoethanolaminu, vztaženo na hmotnost pevné pryskyřice. Tím se podstatně sníží příliš krátká stálost vodného roztoku, a to bez nepříznivého vlivu na další zpracování nebo na vlastnosti konečného produktu.

Dále se s výhodou mohou přidávat v chemii aminoplastů běžná latentní, tepelná vytvrzovací. Příklady takovýchto vytvrzovacích jsou chloracetát sodný, N-methylethanolamoniumacetát a morfolin-p-toluensulfonát.

Nosné pásy připravené podle vynálezu vykazují na základě svého dobrého napojení a převrstvení pryskyřicí vynikající vlastnosti použití. Mohou se jednoduchým způsobem nalisovávat na desky vyrobené ze dřevěných hmot a poskytují vysoce lesklé transparentní povrchové vrstvy, které mají vynikající

chemické a mechanické odolnosti. Pro nalisování produktů podle vynálezu na desky z dřevěných hmot se používá tlak 5 až 15 kg/cm² při teplotě 120 až 150 °C.

Na rozdíl od postupu podle německého patentového spisu se s jednou a stejnou skupinou pryskyřice provede napojení a převrstvení. Dosáhne se tak vynikající vazby mezi jednotlivými použitými vrstvami.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech.

Příklad 1

a) Příprava ve vodě rozpustného polyesteru

370 hmot. dílů oktaethylenglykolu, 98 hmot. dílů anhydridu kyseliny maleinové a 5 hmot. dílů p-toluensulfonové kyseliny se běžným způsobem kondensuje v tavenině za zavádění kysličníku uhlíkatého a pomalého zvyšování teploty až do 220 °C. S přibývajícím dobou kondensace stoupá viskozita taveniny, až se přestane uvolňovat voda. Asi dvě hodiny po posledním uvolnění vody se získá žlutě zabarvený viskózní olej s číslem kyselosti 10, který je bez omezení rozpustný ve vodě.

b) Napojení ve vodě rozpustným polyesterem

30 hmot. dílů ve vodě rozpustného polyesteru se rozpustí v 70 hmot. dílech vody. Tímto roztokem se napojuje dekorativní papír s plošnou hmotností 80 g/m². Po odpaření vody má plošnou hmotnost 130 g/m². Pak se nanese styren, ke kterému se na 100 hmotnostních dílů přidají 3 hmotnostní díly t-butylperbenzoátu a 0,2 hmot. díly hydrochinonu; plošná hmotnost filmu se tím zvýší na 155 g/m².

c) Příprava ve vodě nerozpustného polyesteru

236 hmot. dílů propan-1,2-diolu, 196 hmot. dílů anhydridu kyseliny maleinové, 186 hmot. dílů kyseliny italové se běžným způsobem esterifikuje spolu s 5 hmot. díly p-toluensulfonové kyseliny, a to kondensací v tavenině za zavádění kysličníku uhlíkatého při pomalém stoupaní teploty až na 220°. Esterifikace se provádí až do čísla kyselosti 15. 60 hmot. dílů tohoto polyesteru se rozmíchá s 40 hmot. díly styrenu a stabilizuje se přidáním 0,01 hmot. dílu hydrochinonu.

d) Příprava polyester-styrenového předpolymerátu

300 hmot. dílů methylenchloridu, 150 hmot. dílů směsi polyesteru a styrenu připravené podle 1c), 0,3 hmot. dílu isopropylperuhličitanu a 1 hmot. díl benzoylperoxidu se za míchání a zavádění dusíku zahřeje k varu. Po nějaké době se směs ochladí a

stoupne viskositá, načež se přidá ještě 0,01 hmot. dílu hydrochinonu rozpuštěného v 20 hmot. dílech ethylacetátu, a směs se ochladí na 0 °C. Ze získaného roztoku předpolymerátu se odpaří takové množství těkavých podílů, až je obsah pevných látek 50 %.

e) Napojení polyesterstyrenovým předpolymerátem

Podle postupu 1b) získaný film se napojí roztokem předpolymerátu obsahujícího 2 hmot. díly benzoylperoxidu na 100 hmot. dílů, přičemž plošná hmotnost filmu stoupne na 230 g/m². Tento film je téměř nelepivý a je možno jej uchovat několik týdnů.

f) Nalisování fólie na desku z dřevěných hmot

Fólie se nalisuje na třískovou desku pomocí chromovaných plechů a lisovacího polštáře tlakem 8 kg/cm² a při teplotě 135 °C. Získá se tak povrch s vysokým leskem, který je resistantní vůči organickým rozpouštědlům a vodě a je odolný na poškrábání.

Příklad 2

Postup podle příkladu 1 se obmění pouze při přípravě předpolymerátu 1d). Nejprve se 150 hmot. dílů polyesterstyrenové směsi rozpustí v 300 hmot. dílech ethylacetátu a přidá se 1,5 hmot. dílu terc.butylhydroperoxidu a 0,25 hmot. dílu benzoylperoxidu. Po objevení se zákalu započne polymerace a ukončí se přidáním 0,01 hmot. dílu hydrochinonu v 200 hmot. dílech ethylacetátu. Ihned se přidá 150 hmot. dílů deionizované vody a 6 hmot. dílů p-terc-oktylfenoxypolyethylenglykoletheru a organické rozpouštědlo se odpaří zahřátím ve vakuu. Získá se tak stabilní vodná emulze. K emulsi se přidají 3 g terc.butylperbenzoátu a takto se nanese na předem napojený papír a voda se odpaří zahřátím. Získá se téměř nelepivý a skladovatelný film. Povrchová vrstva na třískové desce, získaná vylisováním tlakem 8 kg/cm² při teplotě 135 °C, je odolná vůči poškrábání a stálá vůči organickým rozpouštědlům a vůči vodě.

Příklad 3

a) Příprava ve vodě rozpustného polyesteru

190 hmot. dílů tetraethylenglykolu, 98 hmot. dílů anhydridu kyseliny maleinové a 3 hmot. díly p-toluensulfonové kyseliny se esterifikuje postupem podle příkladu 1. Číslo kyselosti produktu je 12.

b) Napojení ve vodě rozpustným polyesterem

30 hmot. dílů ve vodě rozpustného polyesteru

se rozpustí v 70 hmot. dílech vody. Tímto roztokem se napojí dekorativní papír s plošnou hmotností 75 g/m². Po odpaření vody je plošná hmotnost 125 g/m². Po napojení styrenem, který na 100 hmot. dílů obsahuje 3 hmot. díly terc.butylperbenzoátu a 0,2 hmot. dílu hydrochinonu. Plošná hmotnost se tím zvýší na 150 g/m².

c) Příprava ve vodě nerozpustného polyesteru

Příprava se provádí postupem popsaným v příkladu 1c).

d) Předpolymerace směsi polyesteru nerozpustného ve vodě a styrenu

60 hmot. dílů polyesteru se smísí s 40 hmot. díly styrenu, 1 hmot. dílem terc.butylperbenzoátu, 1,5 hmot. dílu isopropylbenzoinetheru, 0,2 hmot. dílu parafinu a 2 hmot. díly kysličníku hořečnatého. Tímto roztokem se napojí film připravený v odstavci b) a získá se konečná plošná hmotnost 240 g/m². Film se ozařuje UV lampou (Philips TLM W/OSRS) na vzdálenost 10 cm po dobu dvou minut, přičemž vznikne téměř nelepivý povrch, který navíc nestéká.

e) Lisování fólie na desku z dřevité hmoty

Fólie se nalisuje na třískovou hmotu pomocí chromového plechu a lisovacího polštáře tlakem 8 kg/cm² při teplotě 140 °C. Získá se povrch s vysokým leskem, který je resistantní vůči organickým rozpouštědlům a vodě a je odolný na poškrábání.

Příklad 4

a) Příprava ve vodě rozpustného polyesteru

190 hmot. dílů tetraethylenglykolu, 74 hmot. dílů anhydridu kyseliny italoové a 49 hmot. dílů anhydridu kyseliny maleinové se esterifikuje za přídavku 2 hmot. dílů p-toluensulfonové kyseliny postupem uvedeným v příkladu 1a). Číslo kyselosti produktu je 15.

b) Napojení polyesterem rozpustným ve vodě

30 hmot. dílů ve vodě rozpustného polyesteru se rozpustí v 70 hmot. dílech vody. Tímto roztokem se napojí dekorativní papír, jehož plošná hmotnost je 80 g/m². Po odpaření vody se získá plošná hmotnost 119 g/m². Pak se napojí diallylftalátem obsahujícím na 100 hmot. dílů 3 hmot. díly terc.butylperbenzoátu a 0,2 hmot. dílu hydrochinonu, přičemž se plošná hmotnost zvýší na 137 g/m².

c) Příprava ve vodě nerozpustného polyesteru

Příprava se provádí postupem popsaným v příkladu 1c).

d) 120 hmot. dílů ve vodě nerozpustného polyesteru se rozpustí spolu s 60 hmot. díly diallylftalátového předpolymerátu a 4 hmot. díly terc.butylperbenzoátu v 180 hmot. dílech methylenchloridu. Tímto roztokem se napojí film připravený podle 4b). Po odpaření rozpouštědla se získá plošná hmotnost 215 g/m². Film je nelepivý a může se skladovat několik týdnů.

e) Nalisování filmu na desku z dřevité hmoty

Film se nalisovává na překližkovou desku pomocí separačního papíru a tlakového polštáře tlakem 8 kg/cm² při teplotě 135 °C po dobu 10 minut. Získá se nelesklý povrch, stálý vůči poškrábání organickým rozpouštědly a vůči vodě.

Příklad 5

a) Příprava ve vodě rozpustného polyesteru

Příprava se provádí postupem popsaným v příkladu 1a).

b) Příprava melaminformaldehydového předkondensátu

S vodou neomezeně mísitelný melaminformaldehydový předkondensát se připraví běžným způsobem alkalickou kondensací melaminu a formaldehydu v molárním poměru 1 : 2.

c) Příprava směsi pro první napojení

30 hmot. dílů polyesteru připraveného podle odstavce a) se smísí s 30 hmot. díly vody a přimísí se 50 hmot. dílů 55 % vodného roztoku melaminformaldehydového předkondensátu a 1,3 hmot. dílu ethanolaminu.

d) Napojení směsi polyesteru rozpustného ve vodě a maleinformaldehydového předkondensátu

Směs připravenou v odstavci c) se z obou stran napojí dekorativní papír, jehož plošná hmotnost je 80 g/m². Po odpaření vody se získá plošná hmotnost filmu 130 g/m².

e) Příprava ve vodě nerozpustného polyesteru

Polyester se připraví běžným způsobem kondensací 1 molu ftalové kyseliny, 1 molu anhydridu kyseliny maleinové a 2,05 molu propan-1,2-diolu v přítomnosti 1 hmot. % p-toluensulfonové kyseliny při teplotě 150 až 220 °C. Získá se produkt s číslem kyselosti 30.

f) Příprava polyesterového předpolymerátu

65 hmot. dílů polyesteru se rozpustí v 35 hmot. dílech styrenu a stabilizuje se 0,01 hmot. dílu hydrochinonu. K 100 hmot. dílům tohoto roztoku se přidá 0,165 hmot. dílu benzoylperoxidu, 1 hmot. díl t-butylhydroperoxidu a 1 hmot. díl oktylfenylpolyethylenglykolu. V této směsi se rozmělní 2 hmot. díly aerosilu v 82 hmot. dílech vody pomocí rychloběžného míchadla s vysokou stříhovou silou.

Současně se připraví disperse podle německého patentu č. 1 067 216, obsahující pevný diallylftalátový předpolymerát ve vodě. Příprava se provádí tak, že se 100 hmot. dílů diallylftalátového předpolymerátu rozpustí v 75 hmot. dílech methylenchloridu a k tomuto roztoku se přidají 2 hmot. díly oktylfenylpolyethylenglykolu a 100 hmot. dílů vody, obsahující 2,5 hmot. dílu kopolymeru ze styrenu a maleinátu sodného (1 : 1), načež se organická rozpouštědla oddestilují zahřátím na 60 °C. Získá se tak stabilní disperse s DIN-Becher-viskositou (DIN 53 211) 80 sek. při 20 °C.

20 hmot. dílů diallylftalátová předpolymerární disperse se přidá k výše uvedené polyester-styrenové dispersi a získaná směs se 5% vodným roztokem amoniaku upraví na pH asi 6, načež se přidá ještě 5 hmot. dílů 1,2-dichlorethanu. Tímto způsobem získaná disperse se zahřívá v tříhrdlé baňce, opatřené míchadlem, zpětným chladičem a uváděčkou na dusík, na 70 °C. Po 55 minutách se přidá 0,01 hmot. dílu hydrochinonu a reakční směs se rychle ochladí na teplotu místnosti. Získá se tak disperse stálá jeden až více dnů, vykazující DIN-Becher-viskozitu 45 sek.

Dispergovaný předpolymerát je snadno rozpustný v benzenu, methylenchloridu, ethylacetátu, acetonu a podobně. Mezní viskozita (chloroform/20 °C) je 0,8 [100 ml. . g⁻¹].

g) Napojení vodnou dispersí polyesterového předpolymerátu

Film získaný podle odstavce d) se napojí 100 hmot. díly síťující disperse, obsahující 2,5 hmot. dílu t-butylperbenzoátu; plošná hmotnost filmu po vysušení je 250 g/m². Film je téměř nelepivý a je skladovatelný několik týdnů.

h) Nalisování fólie na desku z dřevěné hmoty

Film se nalisuje na třískovou hmotu pomocí chromovaného plechu a lisovacího polštáře tlakem 8 kg/cm² při teplotě 135 °C. Získá se povrch s vysokým leskem, který je stálý vůči poškrábání a vykazuje tvrdost podle Herberta 120 sek./DIN 53 157). Nalisovaný film je stálý vůči 5% kyselině chlorovo-

díkové a kyselině octové a je pouze mírně poškozen 10% hydroxidem sodným. Mírné porušení bylo pozorováno po 30minutovém působení methylenchloridu. Vůči acetonu, ethylacetátu a toluenu je film úplně stálý.

Vodní páry nemají žádný vliv, nevzniká ani zákal. Skladováním 24 hodin při 80 °C se film nemění. Nalisovaný film vykazuje velkou stálost vůči vzniku trhlin v papíru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy tvrditelných polyesterových pryskyřic obsahujících nosné pásy zpracováním těchto nosných pásů roztokem nebo emulsi polyesterových pryskyřic, vyznačený tím, že se nosný pás napojí vodným roztokem tvrditelné ve vodě rozpustné polyesterové pryskyřice, který popřípadě navíc obsahuje tvrditelný neetherifikovaný melaminformaldehydový předkondensát v takovém množství, že hmot. poměr polyesterové pryskyřice k melaminformaldehydovému předkondensátu je 0,5 : 1,5 až 1,5 : 0,15,

nosný pás obsahující vodný roztok tvrditelné polyesterové pryskyřice se úplně vysuší,

na nosný pás obsahující pryskyřici se nanese připolymerovatelná nenasyčená sloučenina v množství dostatečném pro pozdější síťování,

takto zpracovaný nosný pás obsahující pryskyřici se převrství roztokem nebo vodnou dispersí ve vodě nerozpustné tvrditelné pryskyřice obsahující síťovací činidlo a produkt získaný tímto postupem se úplně vysuší.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako ve vodě rozpustné polyesterové pryskyřice použijí reakční produkty polyalkylenglykoldiolů s nenasyčenými a popřípadě i nasycenými dikarboxylovými kyselinami nebo jejich anhydridy.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že se jako síťovací činidlo pro ve vodě rozpustnou polyesterovou pryskyřici použije vinyl-, akryl- a/nebo allylsloženéiny.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že se k síťovacímu činidlu přidají v běžném množství síťovací katalyzátory a inhibitory polymerisace.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že

se jako ve vodě nerozpustné polyesterové pryskyřice použijí reakční produkty alkyldiglykolů s nenasyčenými a popřípadě i s nasycenými dikarboxylovými kyselinami nebo jejich anhydridy.

6. Způsob podle bodu 1 nebo 5, vyznačený tím, že ve vodě nerozpustná polyesterová pryskyřice obsahuje přimíšené nebo chemicky vázané síťovací činidlo.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačený tím, že přimíšené síťovací činidlo je napolymerovaný monomer nebo síťovatelný předpolymer.

8. Způsob podle bodu 7, vyznačený tím, že se použije monomer styrenu.

9. Způsob podle bodu 7, vyznačený tím, že se jako předpolymer použije diallylftalátový předpolymer.

10. Způsob podle bodu 7, vyznačený tím, že se jako chemicky vázané síťovací činidlo použije styren.

11. Způsob podle bodu 1 nebo 5, vyznačený tím, že vodný roztok nebo emulze ve vodě nerozpustných polyesterových pryskyřic obsahuje síťovací katalyzátory a polymerizační inhibitory v běžném množství.

12. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se k společnému roztoku polyesterové pryskyřice a neetherifikovanému melaminformaldehydovému předkondensátu přidá 0,1 až 5 hmot. % monoethanolaminu, vztaženo na pevnou pryskyřici.

13. Způsob podle bodu 1 nebo 12, vyznačený tím, že se k společnému roztoku polyesterové pryskyřice a neetherifikovanému melaminformaldehydovému předkondensátu přidá 0,001 až 1 hmot. %, vztaženo na melaminovou pryskyřici, známého latentního tepelného tvrdidla pro melaminformaldehydový předkondensát.