

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

85670

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.02.74 (P. 168910)

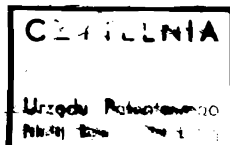
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.04.75

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1976

MKP C08g 51/80

Int. Cl.² C08K 5/09



Twórcy wynalazku: Stefan Kinastowski, Zbigniew Morze, Anna Cendrowska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Rolnicza, Poznań (Polska)

Sposób utwardzania spoiw mocznikowo-formaldehydowych

Określenie dziedziny techniki. Wynalazek dotyczy sposobu utwardzania spoiw mocznikowo-formaldehydowych przeznaczonych zwłaszcza do wytwarzania płyt lignocelulozowych, sklejk i wyrobów meblarskich, przy zastosowaniu chlorku amonu jako katalizatora polikondensacji.

Stan techniki. Utwardzanie spoiw mocznikowo-formaldehydowych przyspiesza się jak wiadomo przy pomocy katalizatorów kwasowych. Szybkość reakcji utwardzania zależy bowiem od stężenia jonów wodorowych. Szybkość utwardzania tych spoiw zależy oczywiście również od temperatury. Wiadomo jednak, że nie można stosować do utwardzania temperatur zbyt wysokich, gdyż wpływa to niekorzystnie na właściwości wytrzymałościowe wyrobu. Przy wytwarzaniu płyt drewnopodobnych z cząstek lignocelulozowych prasowanie tych płyt w podwyższonej temperaturze w celu utwardzenia spoiwa jest zasadniczym ogniwem procesu. Parametry prasowania mają najistotniejszy wpływ na jakość płyt, a przepustowość pras limituje zdolność produkcyjną ciągów technologicznych.

Przy wyrobie płyt jako spoiwo cząstek lignocelulozowych stosuje się najczęściej żywice mocznikowo-formaldehydowe z domieszką 0,5— do około 1,5% chlorku amonu jako katalizatora. Czas prasowania płyt wynosi około 0,25—0,50 minuty na 1 milimetr grubości płyty przy temperaturze płyt grzejnych prasy wielopółkowej wynoszącej 150—160°C. Prowadzono już wiele prac nad skróceniem czasu utwardzania spoiw przy produkcji płyt. W tym celu dla przyspieszenia przenikania ciepła stosowano różne czynniki fizyczne, takie jak na przykład tzw. uderzenie parowe (w których ciepło doprowadzane jest do wglębnych warstw płyty za pomocą pary wodnej) jak również uderzenie gazowe. W tym ostatnim przypadku powierzchnię przeznaczonych do prasowania płyt zrasza się roztworem substancji, które w zetknięciu z powierzchnią płyt grzejnych prasy pod wpływem ich wysokiej temperatury ulegają rozkładowi dając stosunkowo duże ilości gorących gazów przenikających w głąb płyty i stanowiących czynnik grzewczy przy utwardzaniu całej masy płyty. Substancją taką jest na przykład urotropina, która w zetknięciu z płytą grzejącą o temperaturze około 150°C rozpada się na amoniak i formaldehyd w postaci gorących gazów przyspieszających proces polikondensacji żywicy.

W przypadku stosowania urotropiny dobrze jest jednak — dla przyspieszenia rozkładu zastosować wysokie temperatury płyt prasujących, a mianowicie 180—190°C. W tych warunkach osiągnięto czasy prasowania

wynoszące około 0,3 min./mm grubości płyty. Dla jeszcze większego skrócenia tego czasu próbowano też do roztworu urotropiny, którym zrasza się powierzchnię warstwy przeznaczonej do prasowania, dodawać kwasy organiczne takie jak: kwas salicylowy, mlekowy i maleinowy. Należy jednak podkreślić, że działanie tych czynników gazotwórczych związane jest nieodłącznie z przekroczeniem przez nie temperatury 150°C, poniżej której to temperatury praktycznie nie rozkładają się a więc nie mają wpływu na czas prasowania płyt. Wiadomo przy tym, że stosowanie wysokich temperatur utwardzania może łatwo doprowadzić do przesieciowania żywic mocznikowo-formaldehydowych i związanego z tym obniżenia jakości tych płyt. W wcześniejszym zgłoszeniu patentowym podany jest sposób utwardzania spoiw mocznikowo-formaldehydowych pozwalający na uniknięcie niebezpieczeństwa przesieciowania tych żywic. Sposób ten polega na tym, że do żywicy jako katalizator dodaje się nietrwałe w podwyższonej temperaturze kwasy organiczne, które w trakcie termicznego zabiegu polikondensacji ulegają rozkładowi.

Sposób ten ma tę dodatkową zaletę, że pozwala na skrócenie czasu polikondensacji w porównaniu z czasem koniecznym w przypadku użycia chlorku amonowego jako katalizatora. Wolne kwasy organiczne przyspieszają bowiem polikondensację dość silnie już w stosunkowo niskich temperaturach na przykład 50°C, przy której to temperaturze chlorek amonu działa jeszcze stosunkowo słabo.

Istota wynalazku. Okazało się obecnie, że według wynalazku można wydatnie skrócić czas utwardzania spoiw mocznikowo-formaldehydowych, jeżeli jako katalizator procesu polikondensacji zastosuje się równocześnie nietrwałe w podwyższonej temperaturze kwasy organiczne oraz chlorek amonu. W sposobie według wynalazku stosuje się więc jako katalizator polikondensacji spoiw mocznikowo-formaldehydowych oprócz chlorku amonu także kwasy organiczne jak kwas malonowy, acetylooctowy, winylooctowy, nitrooctowy, trójnitrobenzoesowy lub kwasy α -chlorowcokarboksylowe. Kwasy te działają w sposobie według wynalazku w niższym zakresie temperatur, to znaczy w okresie nagrzewania się masy płyty, ulegając w miarę podwyższania się tej temperatury stopniowemu rozkładowi na substancje katalityczne nieaktywne.

W temperaturze 98°C wyżej wymienione kwasy ulegają w środowisku żywicy rozkładowi w 95% już w ciągu 3 minut. W miarę zbliżania się temperatury wnętrza płyty do 100°C coraz intensywniej zaczyna działać chlorek amonu a ściślej rzecz biorąc kwas solny powstający na skutek hydrolizy tej soli. Stosując sposób według wynalazku, polikondensacja biegnie więc praktycznie przez cały czas nagrzewania materiału w prasie a nie tylko – jak dotychczas przy stosowaniu samego chlorku amonu – w ostatniej fazie nagrzewania. Sposób według wynalazku pozwala na skrócenie czasu utwardzania spoiw mocznikowo-formaldehydowych o 30–60% w porównaniu z procesami, w których stosuje się jako katalizator polikondensacji sam chlorek amonu. Tak znaczne skrócenie czasu utwardzania spoiw pozwala oczywiście na znaczne zaoszczędzenie energii oraz na wydatne zwiększenie przelotowości pras, zwłaszcza tych, w których prasowanie odbywa się przy stosunkowo niskich temperaturach do 140°C. Ponadto sposób według wynalazku może w niektórych przypadkach pozwolić na obniżenie temperatury prasowania. Ma to duże znaczenie wtedy, gdy prasy z uwagi na swą konstrukcję, jakość materiałów lub stopień zużycia nie mogą być zbyt silnie termicznie obciążone.

Sposób według wynalazku pozwala ponadto na wydatne zmniejszenie ilości wprowadzanego do żywicy chlorku amonowego, nawet poniżej zalecanego dotąd minimum ilości tej soli. Jest to korzystne z tego względu, że w tak uzyskanym produkcie pozostaje mniej silnych elektrolitów a zwłaszcza kwasu solnego, które – jak wiadomo w gotowym już wyrobie powodują dalsze sieciowanie żywicy mogące doprowadzić po pewnym czasie do przesieciowania i związanego z tym obniżenia właściwości wytrzymałościowych. Równoczesne zastosowanie według wynalazku termicznie nietrwałych kwasów organicznych i chlorku amonowego pozwala ponadto – przez odpowiedni dobór proporcji tych składników – na osiągnięcie żadanego stopnia polikondensacji w minimalnym – dla danej wybranej temperatury-czasie.

Optymalny stosunek ilościowy nietrwałych termicznie kwasów organicznych do chlorku amonu maleje wraz ze wzrostem wybranej temperatury procesu. Ponieważ czasy rozkładu poszczególnych termicznie nietrwałych kwasów organicznych w środowisku żywicy zależą od rodzaju tej żywicy, więc warunki utwardzania winny być każdorazowo określone doświadczalnie.

Szczególnie korzystne wyniki osiągnięto przy dodaniu do żywicy mocznikowo-formaldehydowej jako katalizatora 0,1–1% wagowych, a zwłaszcza 0,5–0,7% wagowych kwasu tróchlorooctowego oraz 0,2–1,5% wagowych, a zwłaszcza 0,2–0,8% wagowych chlorku amonowego w stosunku do suchej masy żywicy.

P r z y k ł a d. Do 100 g żywicy mocznikowo-formaldehydowej o fabrycznym oznaczeniu U-70 produkowanej przez Zakłady Azotowe w Kędzierzynie i zawierającej 70% suchej masy dodano 25,7 g wody oraz 10,8 g masy dodano 25,7 g wody oraz 10,8 g 4% wodnego roztworu kwasu tróchlorooctowego i 3,5 g 10% wodnego roztworu chlorku amonowego, uzyskując w ten sposób klej mocznikowy o zawartości 50% suchej masy. Klej ten zachowywał konsystencję ciekłą w ciągu co najmniej 2 godzin w temperaturze 20°C. Powyższym klejem

oklejono 700 g wiórów sosnowych o wilgotności 3–4%. Z uzyskanych oklejonych wiórów uformowano płyty o formacie 300X 250 X 19 mm. Prasowanie płyt prowadzono w prasie o nacisku 20 KG/cm² i przy temperaturze płyt grzejnych prasy wynoszącej 140°C lub 180°C. Przy temperaturze 140°C wystarczający był czas prasowania wynoszący 0,18 min/mm grubości płyty do osiągnięcia wskaźników wytrzymałościowych wymaganych przez odpowiednie normy polskie. W przypadku prasowania w 180°C wystarczający był czas prasowania 0,13 min/mm grubości płyty dla osiągnięcia wymaganej wytrzymałości. Dla osiągnięcia tych wytrzymałości przez płyty wytwarzane przy użyciu tej samej żywicy z chlorkiem amonu jako katalizatorem należy przy temperaturze płyt grzejnych 140°C stosować czas prasowania wynoszący 0,37 min/mm grubości płyty, natomiast przy temperaturze 180°C – czas 0,18 min/mm grubości płyty.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utwardzania spoiw mocznikowo-formaldehydowych przy zastosowaniu chlorku amonu jako katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że oprócz chlorku amonu stosuje się jako katalizator nietrwałe w podwyższonej temperaturze kwasy organiczne, takie jak kwas malonowy, kwas acetylooctowy, kwas winylooctowy, kwasy α -chlorowcokarboksylowe, kwas nitrooctowy, kwas trójnitrobenzoesowy

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator do utwardzania żywicy mocznikowo-formaldehydowej stosuje się dodatek 0,1–1% wagowych, zwłaszcza 0,5–0,7% wagowych kwasu trójchlorooctowego oraz 0,2–1,5% a zwłaszcza 0,2–0,8% wagowych chlorku amonowego w stosunku do suchej masy żywicy.