



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 886726

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 10.04.78 (21) 2600552/23-04

(23) Приоритет - (32) 27.04.77

(31) 53301 (33) Греция

(51) М. Кл.³

В 01 J 23/04

В 01 J 31/00

С 08 G 14/08

Опубликовано 30.11.81 Бюллетень № 44

(53) УДК 66.097.
.3(088.8)

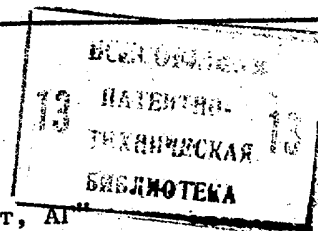
Дата опубликования описания 01.12.81

(72) Автор
изобретения

Иностранец
Эндрю Маркессини
(Греция)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Тойкрос Хандельсгезельшафт, АГ"
(Швейцария)



(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МОЧЕВИНО-ИЛИ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

1

Изобретение относится к катализатору для поликонденсации мочевино- или меламиноформальдегидных смол, применяемых для связывания проникающих частиц целлюлозы.

Известен катализатор для поликонденсации мочевино- или меламиноформальдегидных смол, содержащий водный раствор неорганической соли, 6 вес.% раствор Na_2SO_4 либо 10 вес.% раствор LiCl или KCl , или NaCl [1].

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому является катализатор для поликонденсации мочевино- или меламиноформальдегидных смол, представляющий собой водный раствор галогенида щелочного или щелочноземельного металла, например, хлористого натрия или калия, бромистого или иодистого калия, хлористого лития, хлорида магния, бария или стронция [2].

Недостатком известного катализатора является недостаточная его активность. Так, каталитическое действие

2

известного катализатора, выраженное через время гелеобразования при 100°C , составляет 90 с при поликонденсации мочевиноформальдегидных смол в присутствии известного катализатора в комбинации с отверждающими веществами: хлористым аммонием в количестве 0,5-5,0 вес.% в расчете на твердое вещество смолы и гексаметиленetetрамином в количестве 0,0-5,0 вес.% в расчете на твердое вещество смолы.

При получении древесностружечных плит с использованием известного катализатора скорость их изготовления составляет 9 с.

Цель изобретения - повышение активности катализатора.

Для достижения поставленной цели катализатор для поликонденсации мочевино- или меламиноформальдегидных смол, содержащий водный раствор галогенида щелочного металла, дополнительно содержит смесь мочевины формальдегида или несмолистого продукта конденсации формальдегида и мочевины

25

при весовом соотношении формальдегида и мочевины в расчете на твердое вещество 5:95-95:5 при следующем соотношении компонентов, вес. %:

Мочевина	0,5-30,0
Формальдегид или несмолистый продукт конденсации	1,0-20,0
Галогенид щелочного металла	2,0-30,0
Вода	Остальное

Предлагаемый катализатор обладает повышенной активностью по сравнению с известным.

Так, каталитическое действие катализатора, выраженное через время гелеобразования при 100°С, составляет 28-35 с при поликонденсации мочевиноформальдегидных смол в присутствии настоящего катализатора в комбинации с отверждающими веществами: хлористым аммонием в количестве 0,5-5,0 вес. % в расчете на твердое вещество смолы и гексаметиленetetрамином в количестве 0,0-5,0 вес. % в расчете на твердое вещество смолы. При получении древесностружечных плит с использованием катализатора скорость изготовления их составляет 7 с.

Катализатор состоит из органической и неорганической компонент и имеет синергетическое свойство. Когда отдельные компоненты одни добавляются к смоле, они ведут к определённому повышению скорости отверждения, но если они добавляются в виде композиции, то ведут к повышению, которое выше суммы результатов, получаемых в том случае, если каждая компонента добавляется отдельно.

В качестве органической компоненты катализатора используют мочевины и формальдегид или несмолистый продукт конденсации мочевины с формальдегидом, а в качестве неорганической компоненты - любой галогенид щелочного металла. Преимущественно, добавляется также поверхностно-активное вещество в небольших количествах, например от 0,1 до 2%, к катализатору, чтобы улучшить дисперсию смолы.

Весовое соотношение формальдегида и мочевины в расчете на твердое вещество составляет 5:95-95:5, как в том случае, когда они применяются в виде свободных соединений, так и в том случае, когда они применяются в виде несмолообразного продукта их конденсации.

Предлагаемый катализатор можно добавлять в различных количествах в пересчете на содержание твердого вещества 100%, особенно в количестве от 1 до 30% от примененных смоляных твердых веществ. Самым важным является тот факт, что катализатор может заменять часть смолы, не ухудшая свойств конечного продукта. Это достигается не тем, что катализатор добавляют в количествах, которые равны количеству замененной смолы, а тем, что катализатор добавляют в количествах от 50 до 70% от количества замененной смолы (приведенные величины относятся к весовым процентам и вся композиция составляет 100% твердых веществ).

Катализатор благодаря его синергетическим свойствам, может заменять смолу в количествах до 2-кратного ее собственного веса. Такое свойство катализатора проявляется при добавке до 20 вес. % смолы, которая соответствует замене от 40 вес. % примененной смолы. Если он добавляется в меньших количествах, например от 3 до 10%, появляется значительное ухудшение свойств конечного продукта. Если он добавляется в более высоких количествах, например до 30%, не наблюдается никакого различия в свойствах конечного продукта, но скорости отверждения значительно повышаются и при этом экономится смола.

Склеивание вызывается отверждением смолы при повышенных температурах и давлениях известными способами. Катализатор может применяться при всех видах продуктов, при которых используются мочевиноформальдегидные смолы для связывания продуктов из лигноцеллюлозы, независимо от того, идет ли при этом речь о частицах древесины для изготовления опорных плит с применением плоских прессов или каландров или о древесных шпонах, как, например, при изготовлении фанеры. Качество изготовленных досок или плит контролируется еженедельно в течение 6 мес. и не наблюдается ухудшение свойств.

Предлагаемый реакционноспособный катализатор имеет еще и другое преимущество. Ввиду небольшого количества примененной смолы, в виду достигнутого улучшенного коэффициента производительности, количество свободного формальдегида при изготовлении

плит и досок значительно уменьшается и полученные доски (плиты) почти не имеют запаха.

Пример 1. Постоянное количество мочевиноформальдегидной смолы (БАСФ 285) при контролируемых условиях температуры и давления получают с предлагаемым катализатором, причем состав катализатора варьируют в зависимости от количеств образующих катализаторный раствор компонентов. Ка-

тализатор применяется не один, а дополнительно к обычному известному катализатору, который, как правило, состоит из хлористого аммония, содержащего или не содержащего гексаметилентетрамин.

В табл. 1 показан синергетический эффект катализаторного раствора из органических и неорганических компонентов.

Т а б л и ц а 1

Компоненты, вес.ч.	Проба					
	1	2	3	4	5	6
Мочевиноформальдегидная смола (с содержанием твердого вещества 65%)	140	140	140	140	140	140
Вода	70	10	10	10	10	10
Катализаторный раствор	-	60	60	60	60	60
Хлористый раствор (20%-ный раствор в воде)	12	12	12	12	12	12
Гексаметилентетрамин (20%-ный раствор в воде)	8	8	8	8	8	8
Время гелеобразования при 100°C, с	90	85	80	60	35	28
Катализаторный раствор						
Мочевина (100%)	-	5,35	-	5,35	10,70	16,05
Формальдегид (100%)	-	2,75	-	2,75	5,50	8,25
Хлористый натрий (100%)	-	-	20,0	20,0	20,0	20,0
Поверхностно-активное средство (10%-ный раствор в воде)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Вода	-	90,9	79,0	70,9	62,8	54,7
Всего	-	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Проба 1, которую можно рассматривать как холостой опыт, не содержит катализаторный раствор, а содержит в качестве катализатора только известный хлористый аммоний, имеет при 100°C время гелеобразования 90 с.

Проба 2 содержит, кроме хлористого аммония, также определенное количество смеси мочевины-формальдегид и имеет несколько повышенное каталитическое действие при времени гелеобразования 85 с при 100°C.

Проба 3 содержит, кроме хлористого аммония, также определенное количество хлористого натрия, однако без смеси мочевины-формальдегид и имеет немного повышенное каталитическое действие при 100°C и при времени гелеобразования 80 с.

Проба 4 содержит, независимо от хлористого аммония, смесь мочевины-формальдегид и хлористый натрий, причем общее количество добавленной смеси равно количеству добавленных в пробах 2 и 3 отдельных компонентов. Пробы 4-6 показывают повышенное каталитическое действие благодаря синергетическому свойству примененных компонентов и полученные времена гелеобразования при 100°C составляют 60, 35 и 28 с.

Различие между пробами 4-6 является следствием различных количественных отношений примененной органической компоненты в сравнении с неорганической компонентой катализаторного раствора. Установлено, что проба 6, которая содержит повышенное количество органического вещества показывает также повышенное каталитическое действие.

Пример 2. Изготавливают опорные плиты, при этом к смеси добавляют предлагаемый катализатор. В трех случаях применяют одинаковое общее количество раствора.

В табл. 2 показаны отличия относительно различных свойств разных компонентов примененного раствора.

Следует заметить, что колонка А относится к раствору, использованному для опрыскивания тонкой древесной муки, которая, в свою очередь, применяется для изготовления наружной поверхности опорной плиты, в то время как колонка В относится к раствору, использованному для опрыскивания древесных стружек, которые, в свою очередь, применены для изготовления ядра опорной плиты.

Опорная плита изготавливается в этом случае по системе Бизона, т.е. при непрерывном образовании слоев и при контролируемых условиях, которые сохраняются постоянными для всех рассмотренных случаев:

Влажность мата перед прессованием, %	10,5-0,5
Температура прессования, °C	210
Давление, кг/см ²	35

Качества изготовленной таким путем опорной плиты в трех случаях не имеют заметных различий (табл. 2). Изготовленные в трех случаях различных растворов приводят к уменьшению времени прессования: проба 1 - 9,25 с на 1 мм неотшлифованной (очищенной наждаком) опорной плиты; проба 2-8,00 с на 1 мм неотшлифованной (очищенной наждаком) опорной плиты; проба 3-7,00 с на 1 мм неочищенной наждаком опорной плиты.

Проба 3, которая содержит наибольшее количество органической компоненты по сравнению с неорганической компонентой, показывает лучшие результаты.

Пример 2 показывает, что в результате применения предлагаемого катализатора можно сокращать время прессования при изготовлении опорных плит и одновременно можно при его применении снижать использование смолы на количество от 30 до 16,90% (проба 2) или до 21% (проба 3).

Т а б л и ц а 2

Компоненты, вес.ч. и свойства	Проба					
	1		2		3	
	А	В	А	В	А	В
Мочевиноформальдегидная смола (с содержанием твердого вещества 65%)	100,0	200,0	70,0	140,0	70,0	140,0
Хлористый аммоний (20%-ный раствор в воде)	-	8,0	-	8,0	-	8,0
Вода	68,5	31,0	58,5	20,0	58,5	20,0
Аммиак с 25 ⁰ Бомэ	1,5	1,0	1,5	2,0	1,5	2,0
Катализаторный раствор	-	-	40,0	70,0	40,0	70,0
Общее количество	170,0	240,0	170,0	240,0	170,0	240,0
Катализаторный раствор						
Мочевина (100%)	-	-	5,35	5,35	10,70	10,70
Формальдегид (100%)	-	-	2,75	2,75	5,50	5,50
Хлористый натрий (100%)	-	-	20,0	20,0	20,0	20,0
Поверхностно-активное средство (10%-ный раствор в воде)	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Вода	-	-	70,9	70,9	62,8	62,8
Общее количество	-	-	100,0	100,0	100,0	100,0
Плотность, кг/м ³	660		640		625	
Толщина, мм	16,2		16,0		16,1	
Модуль упругости	26000		23200		24000	
Прочность на разрыв, кг/см ²	5,0		4,5		4,2	
Прочность связи, кг/см ²	250		230		225	
Водопоглощение, % после 24 ч погружения	40		45		52	
Процент увеличения набухания после 24 ч погружения	13		15		20	

Пример 3. Увеличивают скорость изготовления опорных плит за счет добавления к смеси (т.е. смеси из хлористого натрия и мочевиноформальдегидных мономеров) предлагаемого катализатора в сравнении со скоростью, которая получается при простой добавке хлористого натрия (без мочевиноформальдегидных мономеров).

Результаты испытаний показаны в табл. 3.

Проба 1 независимо от обычных добавок, которые добавляются к смеси смолы для изготовления опорных плит, содержит только хлористый натрий и поэтому имеет время гелеобразования

80 с, в то время как проба 2 содержит такие же добавки, как проба 2, но дополнительно еще мочевиноформальдегидные мономеры, а также одинаковое количество хлористого натрия, и имеет поэтому время гелеобразования 28 с.

Изготовленные при одинаковых условиях с применением установки Бизона для двух проб опорные плиты показывают скорость изготовления 9 с на 1 мм в случае пробы 1 и 7 с на 1 мм в случае пробы 2. Достигнутые механические свойства согласно ДИН 52360-52365 в обоих случаях одинаковы.

Т а б л и ц а 3

Компоненты, вес.ч. и свойства	Проба	
	1	2
Мочевиноформальдегидная смола (содержание твердого вещества 65%)	140	140
Вода	58	43,42
Хлористый аммоний (20%-ный раствор в воде)	12	12
Гексаметиленetetрамин	8	8
Хлористый натрий (100%)	12	12
Мочевина (100%)	-	9,63
Формальдегид (100%)	-	4,95
Общее количество	230,00	230,00
Время гелеобразования, с	80	28
Время прессования, с на 1 мм	-	-
Толщина неочищенной наждаком опорной плиты	9	7
Плотность, кг/м ³	660	640
Толщина, мм	16,05	16,20
Модуль упругости	24500	23200

Продолжение табл. 3

Компоненты, вес.ч. и свойства	Проба	
	1	2
Прочность на разрыв, кг/см ²	6,0	5,2
Прочность при изгибе, кг/см ²	235	240
Водопоглощение, % после 24 ч погружения	45	60
Процент увеличения на- бухания после 24 ч по- гружения	13,4	14,9

П р и м е р 4. Повышают количест-
во замены, полученной при добавке
предлагаемого катализатора мочевино-
формальдегидной смолы по сравнению
с меньшей заменой, которая достигну-
та при применении только хлористого
натрия без добавки мочевиноформальде-
гидных мономеров, причем изготавлива-
ют опорные плиты, которые в обоих
случаях имеют эквивалентные механи-
ческие свойства.

Замена в случае хлористого натрия
относительно смолы составляет 1:2.

Запас древесных стружек после рас-
пыления обрабатывается указанными в
табл. 4 соответствующими составами.

Состав 1 служит как холостая про-
ба без замены смолы. Составы отлича-
ются друг от друга тем, что в соста-
ве 2 сделана замена твердых веществ
смолы только хлористым натрием, в то
время как в составе 3 (предлагаемом)
сделана замена смолы смесью хлорис-
того натрия с мочевиноформальдегид-
ными мономерами.

В составе 2 19,5 ч. твердой смо-
лы заменяются 19,5 ч. твердого хло-
ристого натрия.

В составе 3 39 ч. твердой смолы
заменяются 19,5 ч. твердого реакци-
онноспособного катализатора (т.е.
хлористый натрий, мочевиноформаль-
дегид).

Следовательно, в составе 1 заме-
на 1:1, в то время как в составе 2
замена 1:2.

Изготовленные с обеими смесями
опорные плиты имеют одинаковые меха-
нические свойства, хотя состав 3 име-
ет более низкое содержание твердых
веществ. В обоих случаях опорные пли-
ты изготавливаются по системе Бизона,
т.е. с непрерывным образованием сло-
ев при контролируемых условиях, кото-
рые в обоих случаях остаются постоян-
ными:

40	Влажность мата перед прессова- нием, %	10,5±0,5
	Температура прес- сования, °C	210
	Давление, кг/см ²	25
45	Свойства (качество) изготовленных опорных плит указаны в табл. 4.	

Т а б л и ц а 4

Компоненты, вес.ч. и свойства	Проба					
	1		2		3	
	А	В	А	В	А	В
Мочевиноформальде- гидная смола	100	200	90	180	80	160
Содержание твердого вещества в мочевино- формальдегидной смоле	65	130	58,5	117,00	52	104,0

Компоненты, вес.ч. и свойства	Проба					
	1		2		3	
	А	В	А	В	А	В
Хлористый аммоний (20%-ный раствор)	-	8,0	-	8,0	-	8,0
Вода	68,5	31	72,0	38,0	66,17	26,3
Аммиак 25° Бомэ	1,5	1,0	1,5	1,0	1,5	1,0
Хлористый натрий (100%)	-	-	6,5	13,0	-	-
Хлористый натрий А+В	-	-	-	19,5	-	-
Реакционноспособ- ный катализатор	-	-	-	-	-	-
100% твердых веществ	-	-	-	-	6,5	13,0
100% твердых веществ А + В	-	-	-	-	-	19,5
Вода	-	-	-	-	15,83	31,6
Общее количество раствора смолы	170,00	240,00	170,00	240,00	170,00	240,00
Общее содержание твердого вещества	65	131,6	65,0	131,6	58,50	118,60
Содержание твердого вещества, %	38,3	54,8	38,2	54,8	34,4	49,4
Части замененных твердых веществ смолы	-	-	6,5	13,0	13,0	26,0
Части твердых ве- ществ смолы А (за- мена А + В)	-	-	-	19,5	-	39,0
% смолы, замененной через А + В	-	-	-	10	-	20
Отношение количества добавленных твердых заменителей к коли- честву замененных твердых веществ мо- чевины	-	-	-	1:1	-	1:2
Плотность, кг/м. ³	645	-	630	-	625	-

Компоненты, вес.ч. и свойства	Проба					
	1		2		3	
	A	B	A	B	A	B
Толщина, мм	16,1		16,5		16,2	
Модуль упругости	245000		25000		23800	
Прочность на разрыв, кг/см ²	4,5		5,0		4,8	
Прочность при изгибе, кг/см ²	235		223		240	
Водопоглощение, % после 24 ч погружения	45		50		53	
Процент увеличения набу- хания после 24 ч погружения	14		17		16	
Реакционноспособный катализатор						
Мочевина (100%)	19					
Формальдегид (100%)	10					
Хлористый натрий (100%)	71					
Всего	100					

Пример 5. В тех случаях, когда желательны высокие степени замены необходимо применять предлагаемую смесь, чтобы обрызгивать сырье за одну стадию, как это осуществляется у всех типов систем, которые применяются для изготовления опорных плит.

Если добавляется только хлористый натрий к смоле, без добавки мочевиноформальдегидных мономеров, также требуется, независимо от того факта, что скорость небольшая, как показано в уже описанных примерах, отдельное обрызгивание древесных стружек хлористым натрием с последующей сушкой древесной смеси и с дальнейшим нанесением клея. Это обуславливает применение дополнительных устройств, которые являются дорогими и уменьшают производительность.

Дополнительные стадии требуются ввиду небольшой растворимости хлористого натрия в воде и также по той причине, что в этом случае замена в смоле достигается добавкой такого количества твердых веществ, которое равно количеству твердых веществ в замещенной смоле. Чтобы заменить более высокие количества смолы в сме-

30 си требуется слишком много воды, которая не может осушиться за одну стадию в прессе в течение обычных времен прессования.

Предлагаемая смесь применяется для замены повышенных количеств смолы, без использования слишком большого количества воды, и причем изготовление возможно в одну стадию, как это обычно осуществляется при изготовлении опорных плит, без изменения производственных стадий. Это возможно благодаря тому, что растворимость в воде выше и поэтому применяется мало воды, замена достигается также добавкой только половины количества замещенного материала, в пересчете на твердый материал.

Для достижения одинаково высокой степени замещения (35% в примере 5) при применении реакционноспособного предлагаемого катализатора получают большее время гелеобразования и поэтому более высокую скорость производства (смесь 3). При применении только хлористого натрия без добавки мочевиноформальдегидных мономеров получают более высокое время гелеобразования, так как добавленные заместители в этом случае действуют

как замедлители вместо катализаторов (смесь 2). Все названные пункты получаются из смесей табл. 5.

В табл. 5 представлены три смеси.

Смесь 1 рассматривается как холостой опыт, в котором смола применяется без каких-либо заместителей (заместителей).

Смесь 2 содержит только хлористый натрий, который заменяет смолу, и смесь 3 содержит реакционноспособный предлагаемый катализатор, т.е. смесь из хлористого натрия и мочевиноформальдегидных мономеров. Процент замещенной смолы в смесях 2 и 3 составляет соответственно 35%. В смеси 3 добавлены 37,5 ч. реакционноспособного катализатора, которые заменяют 68,5 ч. хлористого натрия, которые заменяют такое же количество смолы, т.е. 68,5 ч. смолы.

Это показывает, что достигнуто замещение 1:1,8, в то время как при применении только хлористого натрия достигнуто замещение 1:1.

Общее количество раствора смолы в смеси 3, которое содержит реакционноспособный предлагаемый катализатор, сохраняется при такой же величине в смеси 1. Это невозможно в случае смеси 3, в которой добавляется только хлористый натрий, ввиду большого количества воды, которая требуется в смеси по причине высокого замещения смолы.

Время гелеобразования в холостом опыте составляет 60 с. В содержащей реакционноспособный катализатор смеси 3 получают более низкое время гелеобразования 40 с, которое позволяет иметь более высокие производственные нормы или скорости. В смеси 2, в которой применяется только хлористый

натрий, время гелеобразования составляет 110 с, так как добавленные компоненты действуют как замедлители вместо катализаторов.

5 Колонка А во всех трех случаях относится к примененному для опрыскивания тонкой древесной муки раствору, который используется для изготовления наружной поверхности опорных плит, в то время как колонка В во всех трех случаях относится к примененному для опрыскивания древесных стружек раствору, который используется для изготовления ядра опорной плиты.

10 С применением смесей смолы, которые указаны в трех случаях табл. 5, изготавливаются опорные плиты. При использованном способе изготовления речь идет о системе Бизона и условия во всех случаях сохраняются постоянными:

Влажность мата перед прессованием, % 10,5±0,5

25 Температура прессования, °С 2 210

Давление, кг/см 35

30 Качество изготовленной опорной плиты соответствует ДИН 52 360-52 365 и оно не имеет различий в случаях 1 и 3. В случае 2, где имеется только хлористый натрий вместо реакционноспособного предлагаемого катализатора, свойства изготовленной опорной плиты не определены, так как полученные плиты растягиваются уже при нормальных временах прессования. Это показывает, что даже примененный хлористый натрий не может давать высоких степеней замещения порядка 35%, если он применяется для изготовления опорных плит только с одной стадией опрыскивания по известному способу.

Т а б л и ц а 5

Компоненты, вес.ч. и свойства	Проба					
	1		2		3	
	А	В	А	В	А	В
Мочевиноформальдегидная смола	100	200	65	130	65	130
Твердые вещества смолы	65	100	42	84,5	42	84,5
Хлористый аммоний (20%-ный раствор)	-	8	-	8	-	8

Компоненты, вес.ч. и свойства	Проба					
	1		2		3	
	A	B	A	B	A	B
Вода	68,5	31	-	-	68,5	31
Аммиак 25° Бомэ	1,5	1,0	1,5	1,0	1,5	1,0
Хлористый натрий (100%)	-	-	23	45,5	-	-
Хлористый натрий А + В	-	-	68,5		-	-
Реакционноспособный катализатор (100%)	-	-	-	-	12,5	25
Реакционноспособный катализатор А + В	-	-	-	-	-	37,5
Вода	-	-	82	161,5	22,5	45
Общее количество раствора смолы	170	240	213,5	346,0	170,0	240
Общее содержание твердого вещества	65	131,6	65	131,6	54,5	111,1
Содержание твердого вещества	88,2	54,8	30,8	38	54	53
Части замещенной твердой смолы	-	-	23	45,5	23	45,5
Части замещенной через А + В твердой смолы	-	-	68,5		68,5	
% смолы, замещенной А + В	-	-	35		35	
Отношение добавленного твердого заместителя к замещенным твердым веществам смолы	-	-	1:1		1:1,8	
Время гелеобразования, °С	-	60	110		40	
Реакционноспособный катализатор, %	-	-	-	-	-	-
Мочевина (100%)	30	-	-	-	-	-
Формальдегид (в пересчете на 100% твердых веществ)	15	-	-	-	-	-
Хлористый натрий (100%)	55	-	-	-	-	-

Пример 6. Синергетическое действие наблюдается, когда смесь хлористого натрия вместе с несмоли-

тым продуктом конденсации мочевино-формальдегидных мономеров добавляют к составу смолы.

Полученные при этом результаты указаны в табл. 6.

Проба 1 независимо от обычных добавок, которые добавляют к составу смолы для изготовления опорных плит, содержит только хлористый натрий и имеет время гелеобразования 49 с.

Проба 2 содержит мочевиноформальдегидный конденсат и имеет время

гелеобразования 51 с, а пробы 3 и 4 содержат хлористый натрий и мочевиноформальдегидный конденсат, сумма которых как раз соответствует примененному в пробе 1 количеству хлористого натрия, все в пересчете на 100% твердых веществ. Пробы 3 и 4 имеют более низкое время гелеобразования, чем пробы 1 и 2, и имеют время гелеобразования 42 с.

Т а б л и ц а 6

Компоненты, вес.ч. и свойства	Проба			
	1	2	3	4
Мочевиноформальдегидная смола (содержание твердых веществ 65%)	140	140	140	140
Хлористый аммоний (20%-ный раствор в воде)	8	8	8	8
Аммиак 25° Бомэ	2	2	2	2
Хлористый натрий (100%)	12	-	8,53	5,5
Мочевина (100%)	-	1,73	1,73	3,16
Формальдегидная мочевина (18%-ный раствор в воде)	-	2,15	2,15	4,18
Вода	64	72,12	63,57	63,16
Общее количество	226	226	226	226
Время гелеобразования при 100°С, с	49	51	42	42
Формальдегидная мочевина				
Формальдегид	55			
Мочевина	25			
Вода	20			

Пример 7. Синергетическое свойство установлено, когда смесь хлористого калия вместе с продуктом конденсации мочевиноформальдегидных мономеров добавляют в состав смолы.

Полученные результаты указаны в табл. 7, в которой проба 1 представляет холостой опыт, причем содержит воду вместо предлагаемого катализатора.

Проба 2 содержит хлористый калий и проба 3 содержит смесь хлористого калия и конденсата мочевиноформальдегидных мономеров.

Проба 1 имеет время гелеобразования 93 с, проба 2 имеет слабое каталитическое действие при времени гелеобразования 82 с, проба 3, которая содержит реакционноспособный предлагаемый катализатор показывает однако неожиданное высокое каталитическое действие с временем гелеобразования 42 с.

Т а б л и ц а 7

Компоненты, вес.ч. и свойства	Проба		
	1	2	3
Мочевиноформальдегидная смола (содержание твердого вещества 65%)	140	140	140
Хлористый аммоний (20%-ный раствор в воде)	8	8	8
Аммиак 25° Бомэ	3	3	3
Хлористый калий (100%)	-	12	12
Мочевина (100%)	-	-	7,38
Формальдегидная мочевина (80%-ный раствор в воде)	-	-	9
Вода	75	63	46,62
Общее количество	226	226	226
Время гелеобразования при 100°С, с	93	82	42
Формальдегидная мочевина			
Формальдегид	55		
Мочевина	25		
Вода	20		

Пример 8. Изготавливают фанерную опорную плиту. Предлагаемый катализатор может применяться также для склеивания плоских досок (плит), как, например, для изготовления фанеры листовых слоистых пластинок, фанерных плит (досок) или других многослойных плит или многослойных досок. В этом случае фанерная планка типа Тиама с толщиной 0,6 мм и с содержанием влаги 10% наклеивается на обе поверхности очищенной наждаком опорной плиты с толщиной 15 мм, размером 185x305 см и с содержанием влаги 9%. Клей распределяется на опорной плите при помощи устройства для распределения клея.

Плиты прессуются под давлением 7 кг/см² при 120°С. В пробе 1 приме-

няется нормальный состав клея, в то время как в пробе 2 применяется предлагаемый состав.

Составы 1 и 2 указаны в табл. 8.

В то время как плиты, изготовленные с составом пробы 1, требуют времени прессования 2 мин, плиты изготовленные с составом пробы 2, требуют времени прессования только 1,7 мин. Клеевой состав, использованный с применением предлагаемого катализатора для изготовления фанерных опорных плит, имеет следующие свойства:

Повышение скорости изготовления, %	15
Экономия клея, %	26

Т а б л и ц а 8

Компоненты, вес.ч.	Проба	
	1	2
Мочевиноформальдегидная смола (содержание твердых веществ 65%)	100	70
Хлористый аммоний (20%-ный раствор в воде)	8	8
Хлористый натрий	-	6,00
Мочевина (100%)	-	1,62
Формальдегид (100%)	-	0,83
Вода	-	21,55
Мука	7	10
Общее количество	115	118

Пример 9. Синергетическое свойство наблюдается, когда смесь хлористого натрия вместе с мочевиноформальдегидными мономерами добавляется к составу смолы на основе меламиноформальдегидной смолы (Каурамин 542 фирмы BASF).

Полученные при этом результаты указаны в табл. 9.

Проба 1 является холостой пробой. Проба 2 содержит независимо от обычного состава смолы хлористый аммоний и аммиак, а также хлористый натрий. Проба 3 содержит независимо от обычного состава смолы хлористый аммоний, аммиак, а также мочевину и формальдегид. Все эти пробы имеют одинаковое время гелеобразования (65 с). Проба 4 содержит независимо от обычного состава смолы хлористый аммоний и аммиак, а также мочевину, формальдегид и хлористый натрий, причем общая сумма указанной смеси равна количеству добавленных в пробах 2 и 3 отдельных компонентов. Проба 4 иллюстрирует применение предлагаемого катализатора, имеет более низкое время гелеобразования (48 с).

Т а б л и ц а 9

Компоненты, вес.ч. и свойства	Проба			
	1	2	3	4
Меламиноформальдегидная смола (содержание твердых веществ 65%)	140	140	140	140
Хлористый аммоний (20%-ный раствор в воде)	8	8	8	8
Аммиак 25° Бомэ	2	2	2	2
Хлористый натрий (100%)	-	12	-	12
Мочевина (100%)	-	-	3,2	3,2
Формальдегид (100%)	-	-	1,65	1,65
Вода	76	64	71,15	59,15
Общее количество	226	226	226	226
Время гелеобразования при 100°С, с	63	65	65	48

Подобные результаты получаются, когда в указанных примерах хлористый натрий или хлористый калий заменяется хлористым литием или фторидами, бромидами или иодидами натрия, калия или лития.

Пример 10. Показаны экстремальные значения приведенных соотношений. Приготовлены три раствора со следующими рецептурами, вес.ч.:

	1	2	3
Формальдегид (в расчете на 100%)	106	11	183
Мочевина	160	16	292
Хлористый нат- рий	27	260	98
Вода	707	713	427

Всего	1000	1000	1000

В растворе 1 отношение органических к неорганическим компонентам составляет 10,0/1,0, а в растворе 2 - 0,1/1,0. В обоих образцах содержание твердых веществ составляет 29%. Раствор 3 является более концентрированным и содержит 57% твердых компонентов, причем отношение органических

к неорганическим компонентам равно 4,8/1,0.

Растворы использованы в составах 1-3, представленных в табл. 10, кото-
5 рые, в свою очередь, использованы для приготовления 16 мм древесностру-
жечных плит.

Состав 4 является контрольным, в
10 котором используется обычное мочевино-
формальдегидное клеящее вещество без
добавления предлагаемого катализатора.

Древесностружечные плиты изготов-
лены на лабораторном прессе размером
40 x 56 см.

15 Каждый состав использован для об-
работки 10 кг древесных стружек. С
помощью каждого из составов изготов-
лено (вручную) по три древесностружеч-
ных плиты. Плиты прессуются со скорос-
20 тью 1 мм за 11 с ($1/11 = 0,099$ мм/с).
Температура пресса 200°C, давление
35 кгс/см².

В табл. 11 представлены результа-
25 ты, полученные как среднее значение
из трех измерений.

30 Ясно, что все три состава являются
эквивалентными и что они лучше соста-
ва 4 (контрольные), т.е. не содержит
предлагаемого катализатора.

Т а б л и ц а 10

Компоненты, вес.ч.	Проба			
	1	2	3	4
Мочевиноформальдегид- ное клеящее веществ- во (65%)	1177	1177	1177	1385
Раствор хлористого аммония (15%)	270	270	270	270
Эмульсия	77	77	77	77
Гексаметилентетрамин (в 20%-ном растворе)	203	203	203	203
Раствор 1	208	-	-	-
Раствор 2	-	208	-	-
Раствор 3	-	-	208	-
Вода	53	53	53	53

Т а б л и ц а 11

Состав	Плотность, кг/м ³	Модуль разрушения, кгс/см ²	Прочность на разрыв, кгс/см ²	Набухание в течение 2 ч, %	Набухание в течение 24 ч, %
1	712	184	5,2	6,0	21,4
2	668	144	4,9	8,0	24,3
3	701	204	6,8	5,0	17,0
4	731	195	4,4	13,1	23,2

Пример 11. Используют другие галогениды, а именно иодид натрия и бромид натрия. Приготовлены два раствора состава, вес.ч.:

	1	2
Формальдегид (из расчёта на 100%)	40	40
Мочевина	100	100
Иодид натрия	260	-
Бромид натрия	-	-
Вода	600	600
Всего	1000	1000

Растворы использованы в составах 1 и 2, представленных в табл. 12, которые, в свою очередь, использованы для 16 мм древесностружечных плит.

Состав 3 является контрольным с использованием обычных мочевиноформаль-

дегидных клеящих веществ известных и без добавления предлагаемого катализатора.

Древесностружечные плиты изготавливаются в лаборатории на прессе размером 40 x 56 см.

Каждый состав использован для обработки 10 кг древесных стружек. С помощью каждого состава изготовлено (вручную) по три древесностружечных плиты. Плиты прессуются со скоростью 1 мм за 11 с (0,099 мм/с). Температура пресса 200°C, давление 35 кгс/см².

В табл. 12 приведены средние результаты, полученные из трех значений.

Ясно, что все три состава являются эквивалентными и более лучшими, чем состав 3 (контрольный), т.е. изготовленный без предлагаемого катализатора.

Т а б л и ц а 12

Компоненты, вес.ч.	Состав		
	1	2	3
Мочевиноформальдегидное клеящее вещество (65%)	1177	1177	1385
Раствор хлористого аммония (15%)	30	30	30
Эмульсия	77	77	77
Раствор 1	208	-	-
Раствор 2	-	208	-
Вода	53	53	53

Т а б л и ц а 13

Состав	Плотность ³ кг/м ³	Модуль разрушения ² кгс/см ²	Прочность на разрыв, ² кгс/см ²	Набухание в течение 2 ч, %	Набухание в течение 24 ч, %
1	720	159	6,5	17,4	27,5
2	711	145	10,0	13,2	25,4
3	732	169	7,4	17,2	26,0

Проведены также опыты с хлористым калием. С этой целью в растворе 2 (сравнительные опыты) хлористый натрий заменяется хлористым калием. Для сравнения используется состав 3 из табл. 10 тех же опытов. Как и в опытах в составе 2 используется раствор 2, содержащий хлористый калий. При этом получены следующие результаты:

Сравнительный пример

Плотность, кг/см ³	680	695
Прочность при изгибе, кг/см ²	175	183
Предел прочности при растяжении, кг/см ²	4,8	4,6
Набухание через 2 ч, %	14,0	13,0
Водопоглощение через 24 ч, %	23,0	25,0

Соотношение формальдегида и мочевины в органическом компоненте составляет от 95:5 до 5:95, причем имеется в виду, что оба продукта имеют 100%-ную концентрацию.

Примеры для иллюстрации изложенного могут быть взяты из дополнительных примеров, приведенных ниже.

Приготовлены три типа растворов состава, вес.ч.:

	1	2	3
Формальдегид 44%	239	28	151
Мочевина	6	219	94
Хлористый натрий	220	220	220
Вода	535	533	535

В растворе 1 соотношение формальдегида (взятого из расчета 100%) и мочевины составляет 95:5 вес.ч.; в растворе 2 - 5:95 вес.ч.; в растворе 3 - 41:59 вес.ч.

Растворы использованы в составах 1-3, представленных в табл. 14, которые, в свою очередь, использованы для изготовления 16 мм древесностружечных плит. Состав 4 является контрольным с использованием обычных мочевиноформальдегидных клеящих веществ и известного метода.

Древесностружечные плиты изготавливаются на лабораторном прессе размером 40 x 56 см.

Каждый состав используется для обработки 10 кг древесных стружек. С помощью каждого состава вручную изготавливаются три древесностружечных плиты.

Одна плита прессуется со скоростью 1 мм за 10 с, другая - 1 мм за 9 с и третья - 1 мм за 8 с.

Температура пресса составляет 200°C, давление прессования 35 кгс/см².

Показатели плит приведены в табл. 15.

Из табл. 15 вытекает, что три состава 1-3 являются эквивалентными и более лучшими, чем состав 4 (контрольный), т.е. не содержит предлагаемого катализатора.

Те же самые результаты получаются, когда органическая часть катализатора получается путем конденсации формальдегида с мочевиной без образования смолы.

Т а б л и ц а 14

Компоненты, вес.ч.	Состав			
	1	2	3	4
Мочевиноформальдегидное клеящее вещество (65%)	1247	1247	1247	1385
Раствор хлористого аммония (15%)	150	150	150	150
Эмульсия	77	77	77	77
Аммиак	5	5	5	5
Раствор 1	138	-	-	-
Раствор 2	-	138	-	-
Раствор 3	-	-	138	-
Вода	53	53	53	53
Всего	1670	1670	1670	1670

Т а б л и ц а 15

Состав	Скорость прессования, с/мм	Плотность, кг/м ³	Модуль разрушения, кг/см ²	Усилие разрыва, кг/см ²	Набухание в течение 2 ч, %	Набухание в течение 24 ч, %	Модуль эластичности, кг/см ²
1	10	709	166	6,2	14,3	24,9	25690
2	10	714	184	9,2	6,0	20,9	27250
3	10	711	166	7,1	8,5	22,8	25450
4	10	713	135	5,9	14,1	25,6	20020
1	9	699	147	7,4	15,3	25,1	23800
2	9	704	170	8,7	6,5	19,4	25920
3	9	687	154	6,8	10,1	22,5	24900
4	9	708	146	6,1	13,3	24,9	24500
1	8	679	141	5,5	14,6	22,9	21900
2	8	683	171	7,5	6,0	18,4	25200
3	8	697	155	6,0	10,7	22,2	24750
4	8	680	144	6,6	9,4	20,4	22776

Сравнительный опыт.
Приготовлено два различных раствора:
известный (раствор 1) и предлагаемый
(раствор 2).

В табл. 16 приведены составы извест-
ного и предлагаемого растворов.

Т а б л и ц а 16

Состав, вес. %	Раствор	
	1	2
Мочевинформальдегид- ный клей (65%)	-	75,0
Мочевинформальдегид- ный конденсат (80%*)	60,75	4,5
Мочевина	29,25	1,9
Хлористый натрий	10,00	5,0
Вода	-	13,6
Итого	100,00	100,00
Процент твердых веществ	88	59

* Конденсат содержит, вес. % формаль-
дегид 55, мочевина 25, вода 20.

Для растворения твердых веществ
при приготовлении раствора 1 необхо-
димо около 8 ч интенсивного перемеши-
вания, в то время как при пригото-
влении раствора 2 для растворения твер-
дых веществ необходимо лишь несколь-
ко минут.

Это является существенным преиму-
ществом, когда речь идет о способе по-
лучения необходимого продукта.

Указанные растворы используют в
соответствующих составах 1 и 2, ука-
занных в табл. 17.

Т а б л и ц а 17

Компоненты и свойства	Состав		
	1	2	3
Мочевинформальдегид- ный клей (65%)	-	-	1385
Хлористый аммоний (15%-ный раствор)	0150	0150	0150
Эмульсия парафина	0077	0077	0077
Аммиак (25%)	0005	0005	0005

Продолжение табл. 17

Компоненты и свойства	Состав		
	1	2	3
Раствор 1	0939	-	-
Раствор 2.	-	1385	-
Вода	0153	0053	0053
Итого	1324	1670	1670
Количество твер- дых веществ	887	882	961
Время гелеобразо- вания при 100°C, с	67	79	82
Время жизни в сосуде при комнатной темпе- ратуре, ч	1,5	20,5	19

Состав 3 с мочевиноформальдегид-
ным клеем (контрольный) приготовлен
в соответствии с известным способом.

Из табл. 17 можно заметить, что
составы 1 и 2 приготовлены таким об-
разом, чтобы количество твердых ве-
ществ в них было одинаковым, для
того чтобы составы можно было срав-
нить.

Из табл. 17 видно также, что со-
став 2 показывает более короткое вре-
мя гелеобразования, чем состав 3.
Предлагаемые составы дают более ко-
роткое время гелеобразования и в то
же время более короткие циклы прес-
сования.

Обычно быстрые клеи дают более
длительную предварительную вулкани-
зацию. Это заметно также на составе 1,
который дает более короткое время ге-
леобразования, чем составы 2 и 3, но
определенно очень короткое время
жизни в сосуде, что приводит к силь-
ной предварительной вулканизации, и
таким образом в промышленности пли-
та полностью вулканизируется еще до
достижения пресса.

Составы 1-3 используют в одинако-
вых условиях для изготовления 16 мм
древесностружечной плиты на лабора-
торном прессе, имеющем размер 40 х
х 36 см. Каждый состав применяют для
обработки 10 кг древесных стружек.
Для каждого состава вручную изготов-
лено по три плиты.

Одна плита прессуется со скоростью 10 с/мм, другая - 9 с/мм и третья - 8 с/мм.

Температура пресса составляет 200°С и давление 35 кг/см².

Результаты по исследованию плит приведены в табл. 18 (лабораторные тесты проводились из-за невозможности применения известного продукта в промышленности).

Т а б л и ц а 18

Состав	Время прес-сова-ния, с/мм	Плот-ность кг/м ³	Проч-ность на из-гиб, кг/см ²	Проч-ность на раз-рыв, кг/см ²	Модуль элас-тич-ности, кг/см ²	Набухание за 2 ч	Адсорбция за 24 ч
1	10	686	13,8	0,74	22,145	7,7	25,9
2	10	711	16,3	0,76	25,252	5,2	20,8
3	10	713	13,5	0,59	20,022	14,1	25,6
4	9	683	12,7	0,60	22,161	6,9	25,4
2	9	677	13,7	0,76	22,496	5,5	18,5
3	9	708	14,6	0,61	24,550	13,3	24,9
1	8	Происходит разрушение плиты					
2	8	663	13,7	0,72	24,060	6,9	21,4
3	8	680	14,4	0,66	22,776	9,4	20,4

Из табл. 18 видно, что в то время как плиты с составом 2 (предлагаемый) по свойствам лучше, чем плиты состава 3 (контрольный).

Плиты состава 1 (известный) хуже по свойствам, чем плиты, приготовленные с использованием состава 2.

Очень важно, что при времени прессования 8 с/мм, представляющее собой время прессования соответствующее применяемому в промышленности, невозможно получить плиты при использовании состава 1. Плиты полностью разрушаются.

Состав 1 применим только в лаборатории, если речь идет о древесностружечных плитах или для получения твердого картона.

Для того, чтобы расширить область галогенидов щелочных металлов, приготовлен раствор, использованный для приготовления древесностружечных плит, которые подвергаются испытаниям для оценки их механических характеристик. Состав раствора следующий, г:

Формальдегид	
(в форме 100%-ного)	116
Мочевина	180
Хлористый литий	170
Вода	534

Раствор использован для рецептуры 2, приведенной в табл. 19, которая, в свою очередь, использована для изготовления древесностружечных плит.

Рецептура 1, приведенная в табл. 19 (контрольная) использована для сравнения.

Древесностружечные плиты изготовлены на лабораторном прессе с размерами 40 x 56 см.

Каждая рецептура использована для опрыскивания 10 г древесных стружек. Из каждой рецептуры получены три древесностружечные плиты. Плиты прессуют при 11 с/мм. Температура пресса составляет 200°С, давление 35 кг/см².

В табл. 20 приведены результаты, являющиеся средними из трех определенных.

Из приведенных данных можно заметить, что плиты являются эквивалентными по своему качеству.

Т а б л и ц а 19

Компоненты	Рецептура	
	1	2
Продукт конденсации мочевины с формальдегидом 15%-ным раствором хлористого аммония	1385	1212
Эмульсия	0077	0077
Раствор	-	0138
Вода	0053	0053

Т а б л и ц а 20

Рецептура	Плотность, кг/м ³	Модуль разрыва, кг/см ²	Прочность на разрыв, кг/см ²	Набухание, % за 2 ч	Набухание, % за 24 ч
1	705	215	5,5	8,0	18,0
2	695	225	5,8	7,0	20,0

Продукт конденсации мочевины с формальдегидом, не имеющий характера смолы.

Приготовлены следующие растворы составов, г:

Раствор 1

Продукт конденсации, содержащий 40% формальдегида и 20% мочевины	299
10 Мочевина	122
Хлористый натрий	170
Вода	418

Раствор 2

15 Продукт конденсации, содержащий 60% формальдегида и 25% мочевины	194
Мочевина	132
Хлористый натрий	170
Вода	504

Раствор 3

25 Продукт конденсации, содержащий 35% формальдегида и 5% мочевины	332
Мочевина	163
Хлористый натрий	170
Вода	335

Приведенные растворы используют в рецептурах 2, 3 и 4, которые представлены в табл. 21, и которые, в свою очередь, используют для изготовления древесностружечных плит толщиной 16 мм.

Вместе с этими растворами используют и стандартный клей на основе стандартной смолы, как это показано в рецептуре 1 табл. 21.

Т а б л и ц а 21

Компоненты	Рецептура			
	1	2	3	4
Мочевинформальдегидный клей 65%	1385	970	970	970
Хлористый аммоний (15%)	0300	0300	0300	0300
Эмульсия	0077	0077	0077	0077
Раствор 1	-	332	-	-
Раствор 2	-	-	332	-
Раствор 3	-	-	-	332
Вода	0060	0060	0060	0060

Рабочие условия такие же, как это описано в предшествующем примере.

Измеренные свойства рецептур 1-4 приведены в табл. 22.

Т а б л и ц а 22

Рецептура	Плотность, кг/м ³	Модуль разрыва, кг/см ²	Прочность на разрыв, кг/см ²	Набухание, % после 2 ч	Набухание, % после 24 ч
1	680	205	5,0	7,0	16,0
2	676	198	5,2	6,0	15,5
3	700	220	5,8	8,0	18,0
4	695	195	4,9	7,5	14,0

Формула изобретения

Катализатор для поликонденсации мочевино- или меламинаформальдегидных

смола, содержащий водный раствор галогенида щелочного металла, отличающийся тем, что, с целью повышения активности катализатора, он дополнительно содержит смесь мочевины и формальдегида или несмолистого продукта конденсации формальдегида и мочевины при весовом соотношении формальдегида и мочевины в расчете на твердое вещество 5:95-95:5 при следующем соотношении компонентов, вес. %:

Мочевина	0,5-30,0
Формальдегид или несмолистый продукт конденсации	1,0-20,0
Галогенид щелочного металла	2,0-30,0
Вода	Остальное

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США № 3826770,

кл. 260-29.4, опублик. 1974.

2. Патент США № 3905847,

кл. 156-62.2, опублик. 1975 (прототип).

Составитель В. Теплякова

Редактор В. Матюхина Техред З. Фанта: Корректор Н. Швыдкая

Заказ 10597/88

Тираж 570

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4