PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

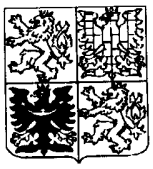
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2424-98

(19)

ČESKÁ REPUBLIKA



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20. 01. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **31.01.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/19603330**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 10. 98**
(Věstník č. 10/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP97/00237**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/28202**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6]:
C 08 G 18/18
B 27 N 3/00
C 08 L 97/02

(71) Přihlášovatel:
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Původce:
Haas Peter, Haan, DE;
Vehlewald Peter, Leichlingen, DE;
Kasperek Peter, Much, DE;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš Dr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob výroby lisovaných hmot s polyisokyanátovými pojivy za použití latentních katalyzátorů, aktivovatelných teplem

(57) Anotace:
Způsob výroby lisovaných hmot, zejména dřevotřískových desek, lisováním za horka z lignocelulosových surovin, smíchaných s polyisokyanáty a/nebo impregnovaných polyisokyanáty jako pojivem, za použití latentních katalyzátorů, přičemž se jako katalyzátory použijí amoniové soli z reakce s kyselinou nalonovou.

CZ 2424-98 A3

PV 2454-98

31.07.98

Způsob výroby lisovaných hmot s polyisokyanátovými pojivy za použití latentních katalyzátorů, aktivovatelných teplem

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby lisovaných hmot, výhodně třískových desek, lisováním za horka z lignocelulosových surovin, smíchaných s polyisokyanáty a/nebo impregnovaných polyisokyanáty jako pojivem, za použití nových latentních katalyzátorů, aktivovatelných teplem, na bázi amoniových solí, které vznikají reakcí primárních, sekundárních a/nebo terciárních aminů s kyselinou malonovou.

Dosavadní stav techniky

Lisované hmoty, jako jsou například třískové desky, kombinované desky nebo jiná tvarová tělesa, se obvykle vyrábějí tak, že se anorganické nebo organické suroviny, například hmota z dřevěných štěpek, dřevěných vláken a/nebo jiného lignocelulosového materiálu, lisuje za horka s polyisokyanáty a vodou, případně s polyoly nebo s jinými pojivy, jako je například močovinoformaldehydová pryskyřice, nebo fenolformaldehydová pryskyřice, takzvaným směsným lepením. Použití polyisokyanátů jako pojiva zlepšuje u produktu stabilitu a chování za vlhka a zvyšuje jeho mechanické vlastnosti. Nadto mají polyisokyanáty jako pojivo, jak bylo zveřejněno v DO-OS 2 109 686, dalekosáhlé provozně technické výhody.

V zásadě se mohou při postupu dle současného stavu

31.07.98

techniky (viz například DE-AS 2 711 958) společně použít též katalyzátory o sobě známých druhů z chemie polyurethanů, například takové, které jsou uvedeny v DE-OS 2 854 384 na stránkách 26 až 29 a 31 až 33, aby se zkrátily doby lisování. To je zvláště důležité u takzvaných jednoetážových lisů. Při tom však dochází většinou již před lisováním při směšování složek a při skladování třísek, naklížených isokyanátem, k nežádoucí tvorbě pěny a k předčasnému slepování v důsledku katalyzátorů ihned působících na reaktivní skupiny NCO. Proto je většinou nutné vzdát se použití katalyzátorů a počítat s delšími dobami lisování.

Z EP 133 680 je známý způsob výroby lisovaných hmot s použitím polyurethanů jako pojiva, kde se používají terciární nebo kvartérní fosfonáty amonné nebo fosforečnany amonné jako teplem aktivovatelné katalyzátory. Avšak též při použití těchto katalyzátorů je zjistitelné pro hospodárné provádění postupu ještě nedostačující zkrácení doby lisování. Též s postupem, popsaným v DE 4 229 396 a v DE 3 438 735, pro výrobu třískových nebo vláknitých desek s použitím polyisokyanátů jako pojiva, nejsou ještě dosažitelné dostatečně krátké doby lisování.

Úkolem tohoto vynálezu je proto poskytnout latentní katalytický systém pro výrobu lisovaných hmot s polyisokyanátovým pojivem, který může aktivovat reakce polyisokyanátů při zvýšených teplotách, který však až do teplot 80 ^{o}C ještě katalyticky nepůsobí.

Podstata vynálezu

Tento katalytický systém se může podle předloženého

31.07.98

vynálezu přimíchat již k používanému polyisokyanátu, nebo ke směsi polyisokyanátů, vody, lignocelulosových materiálů, jako jsou vlákna, třísky nebo slaměná vlákna, nebo případně jiných společně použitých polyhydroxylových sloučenin, použitých pro výrobu lisovaných hmot, aniž by docházelo při teplotě místnosti, nebo při míchání a skladování do teploty až 80 °C k nežádoucím reakcím. Na druhé straně se mohou doby lisování rychlejším slepením při lisování podstatně snížit v důsledku katalýzy, vyvolané vyšší teplotou. Překvapivě se nyní zjistilo, že v dalším blíže popsané katalyzátory na bázi aminových solí kyseliny malonové jsou pro popsaný úkol velmi dobře vhodné, protože až do 80 °C představují v polyisokyanátové směsi latentní katalyzátory, ale při teplotách lisování katalyzují reakce isokyanátu a tak splňují výše vytyčené podmínky.

Předmětem vynálezu tedy je způsob výroby lisovaných hmot, výhodně dřevotřískových desek, lisováním za horka z lignocelulosových surovin, smíchaných s polyisokyanáty a/nebo impregnovaných polyisokyanáty jako pojivem, za použití katalyzátorů, aktivovatelných teplem, jehož podstata spočívá v tom, že se jako katalyzátory použijí amoniové soli z reakce aminů s kyselinou malonovou.

U amoniových solí, použitelných podle vynálezu, jde o takové, které se mohou získat reakcí monofunkčních nebo polyfunkčních, primárních, sekundárních a/nebo terciárních aminů s kyselinou malonovou.

Jako aminová složka amoniových solí, použitelných podle vynálezu, se při tom mohou použít všechny aminy, které byly uvedeny například v EP 133 680. Při tom jsou zvláště výhodné terciární aminy, zejména N,N-dimethylaminoethanol,

31.07.98

dimethylaminopropylmočovina, bis-2,2 -dimethylaminoether, N-methylimidazol a N-methyl-2-azanorbornan.

Amoniové soli, použitelné podle vynálezu, se mohou získat reakcí zde například jmenovaných aminů s kyselinou malonovou.

Výroba amoniových solí kyseliny malonové je v zásadě odborníkům známá. Obvykle se k tomu aminy rozpustí ve vodě a pak se neutralizují kyselinou malonovou, přičemž se výhodně použijí ekvimolární množství aminu a kyseliny malonové.

Překvapivé latentní účinky při teplotě 60 až 80 ^{o}C a aktivační působení od 100 ^{o}C je zvýrazněno ještě tím, že kyselina malonová v řadě dikarboxylovýcgh kyselin je z nich nejthermolabilnější, tedy mohlo by se v zásadě očekávat opačné chování, týkající se latentní fáze

To platí nejen pro amoniové soli kyseliny malonové, neutralizované ekvivalentními množstvími, ale též pro produkty, které byly dokonce neutralizovány nedostatečnými množstvími a tedy jsou v kyselé, tedy jsou v částečně neutralizované formě.

Reakce kyseliny malonové na malonáty amonné podle vynálezu může probíhat ve vodě, ale právě tak výhodně v rozpouštědlech, které jsou vůči isokyanátu inertní, jako je například dimethylacetamid, N-methylpyrolidon, N-methylkaprolaktam, N,N -dimethylimidazolidon. Tato rozpouštědla umožňují dávkování latentních aktivátorů do isokyanátů, které se rozstřikují na dřevité suroviny.

31.07.98

U katalyzátorů, použitelných podle vynálezu, jde obecně o bezbarvé roztoky ve vodě nebo v organických rozpouštědlech, které obsahují amoniové soli kyseliny malonové. Při teplotách pod 80 °C jsou katalyzátory podle vynálezu bez katalytické aktivity hodné zmínky co se týče adiční reakce isokyanátu. Teprve při teplotách nad 90 °C , zejména v rozmezí teplot 90 až 150 °C , výhodně 90 až 110 °C , dochází k výraznému katalytickému působení katalyzátorů, použitých podle vynálezu. Tím se dociluje, že jednak skladovací stabilita reakčních směsí z polyisokyanátů a surovin, obsahující katalyzátory podle vynálezu, leží při uvedených teplotách jen málo pod skladovací stabilitou odpovídajících, nekatalyzovaných reakčních směsí, zatímco na druhé straně dochází při vyšších teplotách k žádoucímu silnému zrychlení adiční reakce isokyanátu. Tak dochází výhodným způsobem ke zkrácení doby lisování.

Katalyzátory podle vynálezu se mohou samozřejmě rozpustit v modifikovaných polyisokyanátových pojivech, například ve vodných emulzích polyisokyanátů, které se získají přísadou emulgátorů, jako jsou například polyethylenglykoly, klih, polyvinylpyrrolidon, polyakrylamidy, které případně obsahují ještě disperze polyethylenu a ochranné prostředky pro dřevo, nebo v takových modifikovaných vodných emulzích polyisokyanátu, které jsou hydrofilizovány modifikací s monofunkčními deriváty polyethylenoxidu, nebo přísadou kyseliny fosforečné, případně sulfonových kyselin.

Jako isokyanátová složka při provádění způsobu podle vynálezu přicházejí v úvahu alifatické, cykloalifatické, aromatické a heterocyklické polyisokyanáty, jak je například popsal *W.Siefken* v *Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, str. 75 - 136,* například o vzorci

31.07.98

$$Q(NCO)_n$$

ve kterém

n je číslo 2 až 4, výhodně 2, a

Q znamená zbytek alifatického uhlovodíku se 2 až 18 atomy uhlíku, výhodně se 6 až 10 atomy uhlíku, zbytek cykloalifatického uhlovodíku se 4 až 23 uhlíkovými atomy, výhodně s 5 až 13 atomy uhlíku, zbytek aromatického uhlovodíku se 6 až 23 uhlíkovými atomy, výhodně se 6 až 13 atomy uhlíku, nebo zbytek aralifatického uhlovodíku s 8 až 15 uhlíkovými atomy, výhodně s 8 až 13 atomy uhlíku,

například 4,4 -difenylmethandiisokyanát, 1,3-fenylisokyanát a 1,4-fenylisokyanát, 2,4-toluylendiisokyanát a 2,6-toluylendiisokyanát, jakož i libovolné směsi těchto isomerů, difenylmethan-2,4 -diisokyanát a/nebo difenyl-methan--4,4 -diisokyanát, jakož i libovolné směsi těchto isomerů, nebo jejich polymerních typů z této řady.

Výhodné jsou zpravidla technicky snadno dostupné polyisokyanáty, například 2,4-toluylendiisokyanát a 2,6-toluylendiisokyanát, jakož i libovolné směsi těchto isomerů ("TDI"), jakož i zvláště výhodné polyfenylpolymethylen-polyisokyanáty, které se vyrábějí kondenzací anilinu s formaldehydem a následnou fosgenací ("surový MDI"). Použité polyisokyanáty mohou být případně modifikovány. Zvláště výhodně se jako polyisokyanátová složka použijí isokyanáty s více jádry z řady fenylmethandiisokyanátů (typy PMDI).

31.07.98

Pro provádění způsobu podle vynálezu se mohou použít také prepolymery, mající koncové isokyanátové skupiny, se střední molekulovou hmotností od asi 300 do 2 000, které se získávají známým způsobem reakcí výšemolekulárních a/nebo nížemolekulárních polyolů s přebytkem polyisokyanátu.

Jako polyoly se mohou použít všechny výšemolekulární polyoly, použitelné v chemii polyurethanů, zejména sloučeniny, mající dvě až osm hydroxylových skupin, zejména ty s molekulovou hmotností 400 až 10 000, výhodně 600 až 5 000, například polyestery, polyethery, polythioethery, polyacetaly, polykarbonáty a polyesteramidy, vykazující nejméně dvě, zpravidla dvě až osm, výhodně však dvě až čtyři hydroxylové skupiny, které jsou například o sobě známé pro výrobu homogenních polyurethanů nebo polyurethanů s buněčnou strukturou.

Vhodnými surovinami, obsahujícími lignocelulosu, které se mohou pojit směsmi polyisokyanátu s aktivátorem podle vynálezu, jsou například dřevo, kůra, korek, bagasa, sláma, len, bambus, tráva alfa, rýžové slupky, vlákna sisalová a kokosová. Materiál při tom může být ve formě granulátů, třísek, vláken nebo moučky a může vykazovat obsah vody od například 0 do 35 % hmotnostních, výhodně od 5 do 25 % hmotnostních. Přidá se pojivo v množství od 1 do 100 % hmotnostních, výhodně od 2 do 12 % hmotnostních a lisuje se obvykle za působení tlaku a tepla na desky nebo tvarová tělesa.

Přidává se 0,1 až 20 % hmotnostních, výhodně 0,1 až 15 % hmotnostních, katalyzátoru podle vynálezu, vztaženo na polyisokyanátové pojivo.

31.07.98

Podle vynálezu se samozřejmě mohou vyrábět výlisky též z jiných organických surovin (například z odpadů plastů všeho druhu) a/nebo anorganických surovin (například z vermikulitu nebo silikátových kuliček).

Při použití podle vynálezu se lisovaný materiál smísí s pojivem a sice účelně postřikováním pojivem podle předloženého vynálezu, aby se dosáhlo co nejhomogennější rozptýlení.

V praxi se mohou vyskytovat periody zpoždění mezi jednotlivými stupni postupu (příprava směsi, postřikování použitého materiálu), jakož i zdržení v důsledku pracovních chyb nebo v důsledku nového nastavování výrobních podmínek. Urychlení reakce isokyanátu v příslušným způsobem naklížené dřevité surovině však probíhá žádoucím způsobem do 80 ^{o}C dostatečně pomalu díky katalyzátorům podle vynálezu, takže se může počítat se zdržením od nejméně 2 hodin až po více hodin, zvláště při nízkých teplotách, mezi přípravou směsi isokyanátu s aktivátorem a lisováním za horka. Reakční rychlost se ještě může zpomalit tím, že se změní reaktivita polyisokyanátů. Tak se například může reakční rychlost znatelně snížit zvýšením podílu 2,4 -difenylmethandiisokyanátu a/nebo 2,2 -difenylmethandiisokyanátu (vůči isomerům 4,4 -).

Podobným způsobem se mohou vyrábět též vícevrstvé desky nebo tvarové dílce z překližek, papíru nebo tkanin. Podle vynálezu se též mohou vyrábět vícevrstvé desky nebo tvarové dílce z dýh a středních vrstev z pásů, tyčí nebo tyček, tak zvané laťovky, tak že se dýhy, jak bylo popsáno výše ošetří směsí z isokyanátu s aktivátorem a pak slisují se střední vrstvou - zpravidla při zvýšené teplotě a při zvýšeném

31.07.98

tlaku. Výhodně se při tom dodržují teploty od 80 do 250 °C, obzvláště od 100 do 220 °C . Počáteční lisovací tlak zde výhodně leží mezi 0,5 až 15,0 MPa; v průběhu procesu lisování většinou tlak klesá až k nule.

Podle vynálezu se mohou použít přípravky polyisokyanátu s aktivátorem též v kombinaci s výše popsanými sloučeninami polyhydroxylovými v poměru NCO/OH od 1,1 : 1 až 10 : 1 , výhodně 1,5 : 1 až 5 : 1. Při tom je možné použít obě složky odděleně nebo jako reaktivní směs. Praktický význam mají takové kombinace polyisokyanátu s polyhydroxylovými sloučeninami jako pojivo například při pojení korkové drti. Rovněž je možné přidat o sobě známá nadouvadla v množství od asi 0,5 do 30 % hmotnostních, vztaženo na pojivý nebo impregnační prostředek, a/nebo jiné přísady, které ovlivňují tvorbu pěny nebo chemickou reakci mezi polyisokyanáty, materiálem, obsahujícím lignocelulosu a případně polyhydroxylovými sloučeninami, jako jsou stabilizátory, v množství od 0,05 až 10 % hmotnostních,vztaženo na pojivo, případně na impregnační prostředek.

Směsi polyisokyanátu s aktivátorem, používané podle vynálezu jako pojiva, se mohou použít též s vodnými roztoky kondenzačních produktů z formaldehydu s močovinou a/nebo s melaminem a/nebo s fenolem v dřevařském průmyslu dosud převážně používanými (směsné klížení), ale též s jinými dosud méně obvyklými pojivými nebo impregnačními prostředky, jako jsou například sulfitové výluhy (lignisulfonát nebo jiné technické roztoky ligninu z rozkladu dřeva), nebo tříslovině podobné sloučeniny jako je tanin, kde se může například udržovat směšovací poměr pojiva podle vynálezu s těmito dodatečnými pojivy mezi 1 : 10 a 10 : 1 , výhodně mezi 1 : 5 a 5 : 1 a kde se může použít pojivo podle před-

31.07.98

loženého vynálezu a přídavná pojiva buď odděleně, nebo též ve směsi.

Zvláště výhodné jsou takovéto kombinace při výrobě vícevrstvých desek se speciálními vlastnostmi. Například se mohou ošetřit vnější vrstvy běžnými lepidly (samotnými nebo s polyisokyanátovým pojivem) a jedna vnitřní vrstva, nebo více těchto vrstev polyisokyanátovým pojivem podle vynálezu (samotným nebo společně s běžnými lepidly) a nakonec vzájemně slisovat.

Při výrobě třískových desek, zvláště vícevrstvých třískových desek, často vzniká problém nechat úplně reagovat též třísky ve střední vrstvě třískové desky s polyisokyanátovým pojivem při krátké lisovací době. Zde se uplatňuje výhoda latentně účinného, teplem aktivovatelného katalyzátoru mimořádně příznivě, tím že se právě do středních vrstev použije katalyzátor a zde tak dojde k urychlenému propojení, přestože zahřátí střední vrstvy probíhá z vnější strany nutně relativně opožděně. Vysoká teplota, vyvolaná lisovacím nástrojem, zahřívá silně nejprve krycí vrstvy a vyvolává náraz páry, který přenáší teplotu (těsně nad 100 ^{o}C) do vnitřku třískových desek. Právě při této teplotě zreagují polyisokyanátová pojiva, obsahující katalyzátor, ve střední vrstvě ve výrazně zkrácené době. Další podstatné zkrácení této doby je již sotva uskutečnitelné, protože přenos tepla do střední vrstvy již nemůže probíhat rychleji. Proto se dává přednost aktivování podle vynálezu pouze střední vrstvy a krycí vrstvy se zpracují bez katalyzátoru.

Je též možné provést naklížení krycí vrstvy třísek polyisokyanátem, obsahujícím aktivátor, to však nepřináší žádnou podstatnou změnu, protože podstatným vlivem na úspěch

31.07.98

je dostatečné spojení střední vrstvy. V praxi se sleduje dostatečné spojení třísek ve vrstvách měřením tloušťky, případně přírůstku tloušťky, vytvořených desek po opuštění lisu.

Pro své vynikající mechanické vlastnosti jsou desky nebo tvarové dílce vyrobené podle vynálezu na bázi surovin, obsahujících lignocelulosu, nebo jiných organických a/nebo anorganických surovin, vhodné pro použití ve stavebnictví. Aby se deskám nebo tvarovým dílcům dodala k tomu potřebná odolnost proti napadení plísněmi, hmyzem, nebo proti působení ohně, je možné přidat do pojiv, nebo do surovin, komerčně obvyklé přísady, například vodné emulze polyethylenu s organickými nebo anorganickými ochrannými prostředky, a to v čisté formě, nebo jako roztok v množství od asi 0,05 do 30 % hmotnostních, výhodně od 0,5 do 20 % hmotnostních, vztaženo na veškerý materiál. Jako rozpouštědlo přichází v úvahu voda nebo organická rozpouštědla, například zbytkové oleje ze zpracování ropy. chlorované uhlovodíky a jiné. Jakost naklížení tím obvykle není ovlivněna. Na rozdíl od desek lepených fenol-formaldehydovou pryskyřicí, nevznikají u materiálů, vyrobených podle vynálezu, ani solné výkvěty, ani "krvácení".

Vlivem vysoké lepivosti pojiv podle vynálezu mají jimi impregnované, případně pojené, tvarové dílce často sklon k tomu, aby ulpívaly na površích horkých lisů nebo forem. Tomu se může zabránit pomocí antiadhesního přípravku, který se přidává do pojiva. Jiné řešení spočívá v tom, že se antiadhesní přípravek v čisté formě, nebo jako roztok, nanáší na kovové povrchy, které přicházejí do styku s výliskem, nebo na povrch výlisku. Jako vnější antiadhesní přípravky při tom přicházejí v úvahu všechny látky, dosud k tomuto

31.07.98

účelu navržené. Výhodné jsou však sloučeniny podle DE-OS 2 325 926, které u isokyanátů katalyzují tvorbu isokyanurátu, například Mannichova báze s fenolem, deriváty hexahydrotriazinu, nebo alkalické soli karboxylových kyselin a/nebo mýdla, případně v roztoku, jako například ve vodném diethylenglykolu. Další směr řešení k zábraně ulpívání spočívá v tom, že se vytvoří mezi výliskem a kovovým povrchem lisu dělicí vrstva, přičemž dělicí vrstva může pozůstávat z pruhů, fólií nebo z drti různých surovin (například z plastů, papíru, dřeva, kovu).

Jak již bylo vícekrát zmíněno, mohou se pomocí isokyanátových pojiv podle vynálezu ve srovnání s běžnými pojivy na bázi fenolformaldehydových pryskyřic, nebo močovinoformaldehydových pryskyřic docílit podstatná zlepšení, a to jak s hlediska mechanických vlastností, tak i z hlediska technologického. Tak je v případě třískových desek možné docílit buď při stejném množství pojiva, jako u pryskyčic fenolformaldehydových, případně močovinoformaldehydových, zvýšení pevnosti v ohybu až o 50 % (vedle zlepšení dalších mechanických vlastností), anebo při koncentraci pojiva, snížené o asi 25 až 70 %, docílit stejných mechanických vlastností.

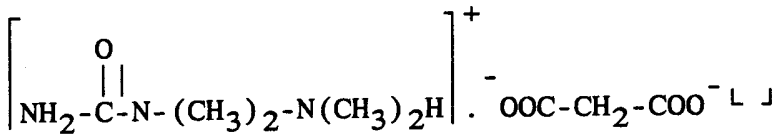
Následující příklady vynález blíže vysvětlují. Pokud není uvedeno jinak, rozumějí se číselné údaje jako hmotnostní díly, případně hmotnostní procenta.

31.07.98

Příklady provedení vynálezu

Pokusná část

A) Latentní aktivátory

1. 

Ze 290 g (2,0 m) 3-N,N-dimethylaminopropylmočoviny a 131,3 g vody reakcí s 104,1 g (1,0 m) kyseliny malonové při 15 °C .

Číslo kyselosti :210
Aminové číslo: 210

2. Částečně neutralizovaná forma sloučeniny 1.

Ze 253,7 g (1,75 m) N,N-dimethylaminipropylmočoviny a 119,2 g vody reakcí se 104,1 g (1,0 m) kyseliny malonové při 15 °C .

Číslo kyselosti: 235
Aminové číslo: 205

3. Částečně neutralizovaná forma sloučeniny 1.

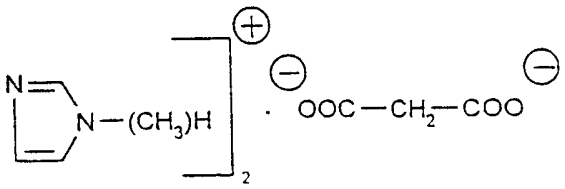
Ze 217,5 g (1,50 m) N,N-dimethylaminipropylmočoviny a 107,1 g vody.

Číslo kyselosti: 261

31.07.96

Aminové číslo: 196

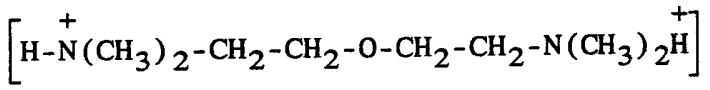
4.



Ze 164,2 (2,0 m) N-methylimidazolu a 89,3 g vody reakcí se 104,1 g (1,0 m) kyseliny malonové při 15 °C .

Číslo kyselosti: 313
Aminové číslo: 313

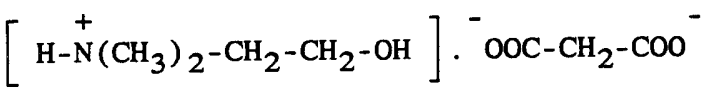
5.



Ze 160 g (1,0 m) bis-(2-N,N-dimethylaminoethyl)-etheru a 88,0 g vody reakcí se 104,1 g (1,0 m) kyseliny malonové při 15 °C .

Číslo kyselosti: 315
Aminové číslo: 314

6.

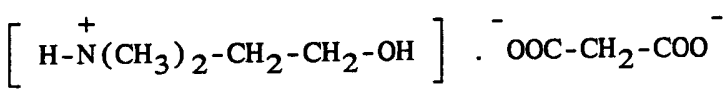


31.07.96

Ze 178 g (2,0 m) 2-N,N-dimethylaminoethanolu a 94 g vody reakcí se 104,1 g (1,0 m) kyseliny malonové při 15 °C.

Číslo kyselosti: 296
Aminové číslo: 295

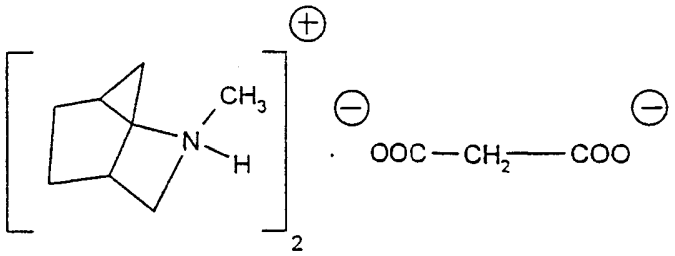
7.



Ze 178 g (2,0 m) 2-N,N-dimethylaminoethanolu a 94 g N,N-dimethylacetamidu reakcí se 104,1 g (1,0 m) kyseliny malonové při 15 °C .

Číslo kyselosti: 295
Aminové číslo: 293

8.



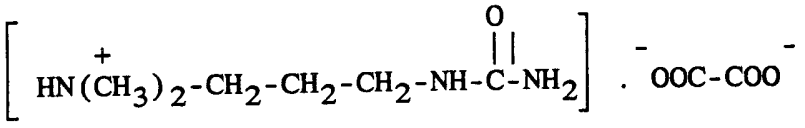
Ze 222 g (2,0 m) N-methyl-2-azanorbornanu a 108 g vody reakcí se 104,1 g (1,0 m) kyseliny malonové při 15 °C .

Číslo kyselosti: 258

31.07.98

Aminové číslo: 251

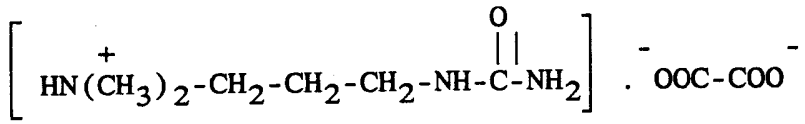
9. (Srovnání)



Ze 290 g (2,0 m) 3-N,N-dimethyaminopropylmočoviny a 380,0 g vody reakcí se 90,1 g (1,0 m) kyseliny šťavelové při 15 °C .

Číslo kyselosti: 146
Aminové číslo: 145

10. (Srovnání)



Ze 290 g (2,0 m) 3-N,N-dimethyaminopropylmočoviny a 145,3 g vody reakcí se 146 g (1,0 m) kyseliny adipové při 15 °C .

Číslo kyselosti: 191
Aminové číslo: 190

Příklad použití pro výrobu třívrstvé desky

A) Střední vrstva

31.07.98

2250 dílů hmotnostních třísek pro střední vrstvu, tvořených směsí jehličnatého dřeva a listnatého dřeva, obsahujících vlhkost asi 10 % hmotnostních, bylo naklíženo 102 díly hmotnostními polyisokyanátu Desmodur VPPU 1520A20L od fy. Bayer AG. Použité množství katalyzátorů podle vynálezu je uvedeno v tabulkách 1 a 2.

B) Spodní a horní vrstva

980 dílů hmotnostních třísek s obsahem vlhkosti 15 % se naklížilo 43 díly hmotnostními polyisokyanátu Desmodur VPPU 15020A20L od fy. Bayer AG. Vyrobila se třívrstvá deska o velikosti 580 x 520 mm se spodní a horní vrstvou o tloušťce 10 mm a se střední vrstvou o tloušťce 20 mm a slisovala se při 180° C. Příložné plechy se předem ošetřily antiadhesním přípravkem Baysilon LAV fy. Bayer AG. Stanovila se pevnost v příčném tahu V 100 získaných třískových desek (tloušťka 16 mm) podle DIN 68 763 po různých dobách lisování.

Tabulka 1

Roztok katalyzátoru ve střední vrstvě	Doba lisování při 180 °C 1,6 min.
bez katalyzátoru	0,09 MPa
10 % katalyzátoru	0,16 MPa
5 % katalyzátoru	0,15 MPa
1 % katalyzátoru	0,15 MPa

31.07.98

Tabulka 2

Roztok katalyzátoru ve střední vrstvě	Doba lisování při 180 °C 1,85 min	1,45 min
bez katalyzátoru	0,17	*
5 % katal. příkl.6	0,21	0,18 MPa
1 % katal. příkl.6	0,16	0,15 MPa

* neměřitelné, křehké

Tabulka 3

Amoniová sůl	Latentní působení při 60-80 °C	Plynulá pojivá reakce při 100 °C
Kys. šťavelové (příkl.9 srovnávací)	dobré	špatná
Kys. malonové (příkl.1)	dobré	dobrá
Kys. adipové (příkl.10, srovnávací)	špatné	špatná
Kys. maleinové (srov.)	špatné	špatná
Kys. methylfosfoniové (srov.) dle EP 133 680	nedostatečné	nedostatečná

Výsledky:

Pomocí přísady byly provedeny podobným způsobem, jak je popsáno v tabulce 3, srovnávací pokusy s aminy, blokovanými kyselinou šťavelovou, adipovou a maleinovou. Pro srovnání

31.07.98

s dnešním stavem techniky byly zkoušky doplněny ještě jedním pokusem s teplem aktivovaným aktivátorem na bázi amonných solí kyseliny fosfoniové podle EP 133 680.

Vynikající výsledek zkoušky amoniových solí kyseliny malonové se ukázal v latentní fázi do 80 °C a v katalýze plynulé pojivé reakce při 100 až 110 °C teploty ve střední vrstvě ve srovnání s amoniovými solemi dalších kyselin, uvedených v tabulce 3.

Příklad 11

Ze 174 g (2,0 m) morfolinu a 92 g vody reakcí se 104,1 g (1,0 m) kyseliny malonové při 15 °C .

Číslo kyselosti:300
Aminové číslo: 302

Tabulka 4

Roztok katalyzátoru ve střední vrstvě	Doba lisování při 180 °C 1,85 min	1,45 min
bez katalyzátoru	0,17 MPa	*
1 % katal. příkl.6	0,17 MPa	0,16 MPa

31.07.96

* neměřitelné, křehké

Mechanicky hodnotné sklížení bylo dosaženo i v příkladu 11 po 1,45 minutách, což odpovídá výsledku u příkladu 6.

Latentní fáze

Do 80 °C nevykazovala dřevotřísková směs z dřevěných třísek, vody, roztoku katalyzátoru 11 a polyisokyanátu žádnou reakci mezi vodou a polyisokyanátem. Ta byla vyvolána teprve - jak se požadovalo - při teplotách 110 °C ve střední vrstvě, jako též v příkladu 6.

PV 2424-98

31.07.98

Ing. Miloš VEŠETKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hálkova 2

Patentové nároky

1. Způsob výroby lisovaných hmot, zejména dřevotřískových desek, lisováním za horka z lignocelulosových surovin, smíchaných s polyisokyanáty a/nebo impregnovaných polyisokyanáty jako pojivem, za použití latentních, teplem aktivovatelných katalyzátorů,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako katalyzátory použijí amoniovéé soli z reakce aminů s kyselinou malonovou.

2. Způsob podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použijí amoniové soli z reakce terciárních aminů s kyselinou malonovou.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použijí amoniové soli z reakce N,N-dimethylaminoethanolu, dimethylaminopropylmočoviny, bis-2,2 -dimethylaminoetheru, N-methylimidazolu a N-methyl-2-azanorbornanu s kyselinou malonovou.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se katalyzátor použije v koncentraci 1 až 20 % hmotnostních, výhodně 0,1 až 15 % hmotnostních, vztaženo na pojivo, obsahující skupiny NCO.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se vedle polyisokyanátového pojiva společně použijí pojivo na bázi močo-

31.07.98

vinoformaldehydových pryskyřic a/nebo fenolformaldehydových pryskyřic a případně další pomocné přípravky a přísady, antiadhesní přísady, ochranné prostředky pro dřevo, ochranné prostředky proti ohni nebo disperze polyethylenu.

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako polyisokyanát použije polymerní 4,4-methylendiisokyanát .

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako polyisokyanát použijí typy PMDI, modifikované polyetherpolyoly nebo polyesterpolyoly.