



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217 056

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 02 79
(21) PV 1265-79

(51) Int. Cl.³

B 32 B 27/04

(40) Zveřejněno 29 05 81
(45) Vydáno 01 07 84

(75)

Autor vynálezu: ŠŤUPÁREK JAROMÍR ing. CSc., ADAMOVSKÝ ZDENĚK ing., BERANOVÁ DANA ing.,
PARDUBICE

(54)

Způsob výroby vnitřních lisovacích fólií pro lisované vrtvené hmoty

Vynález umožňuje zkrácení lisovací doby a snížení množství pryskyřice v konečném výrobku při zachování jeho vlastností. Současně snižuje i množství fenolových a formaldehydových exhalací při výrobě. Dosaahuje se toho impregnací vrstev celulóзовého vláknitého materiálu vodným roztokem fenol-formaldehydových pryskyřic připravených popsaným postupem a vystavením impregnovaného materiálu v době kratší než 10 s účinku tepla při 120 - 180 °C. Impregnační roztok má viskozitu nižší než 800 mPa . s a obsahuje nejvýše 30 hmot % vody.

Vynález se týká způsobu výroby vnitřních lisovacích fólií pro lisované vrstvené hmoty, impregnovaných fenolickými pryskyřicemi technologickým postupem, výrazně zlepšujícím dosud známé postupy jak z hlediska technického, tak i ekonomického a zejména z hlediska zachování čistoty životního prostředí.

Výroba fenolických lisovaných vrstvených hmot je sama o sobě známá více než 50 let. Provádí se v principu tak, že plošný materiál, jehož podstatou je nejčastěji vláknitá celulóza, jako je např. papír ve formě pásů, desek, archů atp., se nejprve impregnuje roztokem, disperzí nebo suspenzí fenolické termoreaktivní pryskyřice, popř. obsahující změkčovačla, smáčedla, urychlovače vytvrzování, barviva nebo jiné přísady a následným sušením obvykle při vyšší teplotě než pokojové se odstraní rozpouštědlo pryskyřice, po případě za současného částečného proběhnutí kondenzační reakce, tzv. "předtvržení". Pak se naskládá na sebe několik vrstev uvedeným způsobem impregnovaného materiálu a celek se za horka slisuje; působením tepla a tlaku se dosáhne vytvrzení pryskyřice a dobrého spojení jednotlivých vrstev v homogenní hmotu, necitlivou vůči účinkům vyšších teplot, vody a běžných rozpouštědel.

Fenolické vrstvené lisované hmoty se vyrábí v různých provedeních podle určení jejich použití, a to zejména jako elektroizolační materiály, jako konstrukční hmoty nebo v kombinaci s povrchovými dekorativními vrstvami jako tzv. dekorativní vrstvené hmoty.

Pro výrobu vnitřních lisovacích fólií pro lisované hmoty jsou aplikovány nejrůznější typy fenolických termoaktivních pryskyřic. Nejčastěji to jsou rezoly na bázi fenolu, krezolů nebo xylenolů, jako aldehydová komponenta se používá formaldehyd. Řidčeji jsou aplikovány fenolické novolaky v kombinaci s hexametylentetraminem. Fenolické pryskyřice obsahují větší či menší množství nezreagovaných složek, a to až do 20 % hmot. volného fenolu, resp. bromovatelných látek a do 5 % hmot. volného formaldehydu.

Jako rozpouštědlo fenolické pryskyřice pro přípravu vlastního impregnačního roztoku se používá zpravidla metanol nebo etanol, dále voda pro vodorozpustné typy pryskyřice nebo směsi voda-alkohol. Použití alkoholických roztoků má výhodu v menší spotřebě tepla při sušení impregnovaného materiálu v porovnání s vodnými roztoky v důsledku menšího výparového tepla, naproti tomu jejich nevýhodou jsou vyšší surovinové náklady a nutnost nákladné likvidace škodlivých exhalací.

Technologické způsoby výroby vrstvených hmot lisováním fenolickou pryskyřicí impregnovaných listů celulóзовého materiálu zatepla mají řadu variant, z nichž každá může z jednoho hlediska představovat určité výhody proti jiným způsobům, z jiného hlediska je však méně výhodná.

Tak např. podle US patentu č. 2 801 198 se impregnace provádí směsí vodorozpustného fenolického rezolu s alkoholickým roztokem ve vodě nerozpustného amoniakem katalyzovaného rezolu, aby bylo dosaženo dostatečného proimpregnování celulóзовého materiálu a tím i dobrých vlastností vrstvené hmoty. Podle US patentu č. 2 670 316 se impregnace provádí nejdříve vodorozpustnou pryskyřicí a pak alkoholickým roztokem ve vodě nerozpustné pryskyřice, podle US patentu 2 579 637 se impregnuje zředěnými vodnými roztoky pryskyřice o viskozitě pod 200 mPa.s/20 °C. Podle jiných patentů (US patenty 2 190 672 a 2 834 755; britský patent č. 1 011 369) se impregnuje vodnými roztoky vodorozpustných pryskyřic, z nichž byly po přídavku kyseliny neutralizující alkalický katalyzátor vysrážené soli odstraněny filtrací. Podle brit. patentu č. 581 127 se přidávají do impregnačních roztoků fenolických pryskyřic kovová mýdla

ke zvýšení vederozpustnosti. US patent č. 2 889 241 chrání způsob úpravy viskozity imregnačních roztoků přísádkem sloučenin bóru, kanadský patent č. 571 702 chrání způsob stabilizace imregnačních roztoků přísádkem polyaminů, atp.

Jak může být konstatováno, žádný z dosud známých způsobů neřeší v uspokojivé míře problematiku výroby vnitřních fólií pro vrstvené hmoty tak, aby byly současně splněny požadavky technické, ekonomické i požadavky na čistotu prostředí.

V odborné patentové literatuře se uvádí, že imregnační roztoky jsou používány v různých koncentracích, v rozmezí 30 až 75 % hmot. obsahu pevných látek, a to jednak v závislosti na vlastnostech - zejména savosti - k imregnaci určeného materiálu a na požadavku stupně jeho prosycení, a jednak v závislosti na vlastnostech pryskyřice, tj. zejména na molekulární distribuci a průměrné molekulové hmotě, určující viskozitu imregnačního roztoku při dané koncentraci.

Např. celulózové materiály s běžnými vlastnostmi, jako je papír o plošné hmotnosti kolem 100 g/m^2 , jsou nejčastěji podle literaturních údajů používány imregnační roztoky buďté řídké nebo středně husté nebo husté, u nichž přibližný uváděný vztah mezi koncentrací a viskozitou je

	imregnační roztoky		
	řídké	středně husté	husté
obsah pevných látek (% hmot.)	40 až 50	50 až 60	60 až 70
viskozita (mPa.s/20 °C)	50 až 100	100 až 250	250 až 400

Technické a ekonomické výhody či nevýhody aplikace řídkých, středně hustých nebo hustých imregnačních roztoků nelze dobře navzájem posuzovat, protože rozhodující kritéria, tj. obsah a způsob uložení pryskyřice v impregnovaném materiálu jsou nejen funkcí vlastností celulózového materiálu a vlastností imregnačního roztoku pryskyřice, ale závisí také na technologickém postupu impregnace a na podmínkách následného sušení.

Velikost nánosu pryskyřice v celulózovém materiálu a způsob jejího rozložení v mezivláknitém prostoru dalekosáhle ovlivňuje všechny vlastnosti vrstvené hmoty, tj. vlastnosti mechanické, elektrické, chemickou odolnost, navlhavost atp. Je známo, že materiál sestávající z celulózových vláken, jako např. papír, představuje porézní médium; je-li smočeno kapalinou, kapalina proniká adsorpčními silami do vláknitého prostoru, kde dochází k separaci složek kapaliny. V daném případě - při impregnaci celulózového papíru roztokem pryskyřice - dochází k selektivnímu dělení složek pryskyřice podle jejich molekulové hmoty na základě jejich různé adsorbovatelnosti. Menší a více pohyblivé molekuly běží před objemnými makromolekulami, které jsou zpomalovány fyzikálními překážkami; zejména mezimolekulárními přitažlivými silami. Podle tohoto mechanismu je proces impregnace v kvalitativním i kvantitativním smyslu určován jak vlastnostmi celulózového materiálu, tak vlastnostmi imregnačního roztoku. Proto koncentrace pryskyřičné složky v imregnačním roztoku a hodnota jeho viskozity a jejich vzájemný vztah představují parametry imregnačního procesu v nejvyšší míře ovlivňující vlastnosti vrstvené hmoty.

Viskozita roztoku pro danou koncentraci rozpuštěné makromolekulární látky je funkcí její molekulové hmoty. Fenolická rezolevá pryskyřice je soustavou molekul s širokou distribucí molekulové hmotnosti, v níž jsou obsaženy vedle monomeru dimery, trimery, tetramery atd. až 10 mery více či méně rozvětvené, s větším či menším množstvím nevázaných reaktivních metylolových skupin.

Vzájemný poměr obsahu molekul jednotlivých velikostí, vyjádřený příslušnou distribuční křivkou, a množství na nich navázaných reaktivních skupin určuje kvalitativní vlastnosti impregnačního roztoku a v podstatě tedy i podmiňuje vlastnosti vrstvené hmoty; při vysokém obsahu molekul s vysokou molekulovou hmotou v impregnačním roztoku zůstává nanesená pryskyřice více na povrchu vláknitého materiálu, než je tomu v případě vyššího obsahu molekul s nízké molekulové hmotě v impregnačním roztoku.

Vrstvená hmota z materiálu na bázi celulózy nedostatečně prosyceného pryskyřicí vykazuje nedostatečnou odolnost proti účinku vody a chemikálií, neodolává povětrnostním vlivům. Naproti tomu nadměrná prosycenost celulóзовého vláknitého materiálu nízkomolekulárními pryskyřičnými produkty zabráňuje jisté pohybové volnosti jednotlivých vláken či jejich částí ve vrstvené hmotě, která je potřebná k vyrovnání napětí při mechanickém namáhání hmoty s důsledkem zhoršených mechanických vlastností vrstvené hmoty, zejména rázové houževnatosti.

Vážným současným problémem technologie výroby lisovaných vrstvených fenolických hmot je velké množství škodlivých exhalací, vznikajících při sušení impregnovaného materiálu a obsahujících hlavně fenol, formaldehyd a organické rozpouštědlo v případě aplikace alkoholických impregnačních roztoků.

Protože množství škodlivých exhalací je omezeno zákonem, musí být provozovny výroby vrstvených hmot vybaveny nákladným zařízením na jejich likvidaci, prováděnou obvykle spalováním se značnými provozními náklady. Běžné způsoby rekuperace rozpouštědel nelze dobře použít pro přítomnost monomerních látek, vedoucích k tvorbě pryskyřic a tím k zanášení a porušení funkce rekuperačních zařízení.

Tak např. k impregnaci papíru pro vnitřní složku dekoračních vrstvených hmot se použije impregnační roztok fenelformaldehydového rezolu s obsahem 50 % hmot. pevné pryskyřičné látky, 9,45 % hmotových volného formaldehydu a cca 38 % hmot. metanolu. Při provozu běžného impregnačního stroje o kapacitě 0,4 t impregnovaného papíru za hodinu je odpovídající úlet škodlivin za 24 hodin cca 300 kg metanolu, 480 kg fenolu a 110 kg formaldehydu.

Z uvedeného příkladu je patrné, že největší podíl škodlivých exhalací představuje metanol a je tedy nasnadě aplikovat takový typ fenolické pryskyřice, který by umožnil nahradit část nebo celé množství metanolu vodou. Náhrada organického rozpouštědla vodou ovšem vede ke značnému a z ekonomického hlediska nežádoucímu snížení výkonu impregnačního stroje vzhledem k vyššímu výparnému teplu vody proti metanolu.

Jak známo, vodorozpustné typy fenolických pryskyřic jsou tzv. "jednoduché rezoly", což jsou v podstatě nízkomolekulární adiční produkty fenolu s formaldehydem - metylolfenoly. Při pravují se reakcí fenolu se značným molárním přebytkem formaldehydu v silně alkalickém prostředí. Obsahují velké množství nezreagovaných výchozích složek, fenolu i formaldehydu, a při jejich vytvrzování se uvolňuje další velké množství formaldehydu. Proto použití vodných impregnačních roztoků nízkomolekulární fenolické pryskyřice může řešit problém škodlivých exhalací jen z části a za cenu zvýšených výrobních nákladů a zhoršených vlastností vrstvené hmoty, hlavně zhoršení rázové houževnatosti.

Uvedené nedostatky těchto známých postupů odstraňuje do značné míry vynález chráněný podle čs. autorského osvědčení č. 181 093, jehož předmětem je způsob výroby vrstvených hmot impregnací vrstev celulóзовého materiálu roztokem fenolické pryskyřice s jistým chemickým a strukturním složením definovaným hodnotou poměru obsahu volného fenolu k obsahu metylolových

skupin, viskozitou a obsahem vody, a zpracování impregnevaných vrstev na konečný výrobek. Podle tohoto vynálezu je maximální obsah vody v impregnačním roztoku 25 % hmot., což vymezuje jisté impregnační vlastnosti roztoku v tom smyslu, že v některých zvláštních případech, ať jde o specifické vlastnosti celulózového materiálu, nebo dané technologické uspořádání impregnačního zařízení, mohou vznikat obtíže s hlediska dosažení potřebné velikosti nebo stejnoměrnosti nanesu pryskyřice na celulózový materiál.

Nyní byl nalezen způsob řešení takových obtíží, a to zejména obtíží vznikajících v důsledku špatné savosti celulózového materiálu. Tento způsob je dán novým určením vztahu mezi hodnotami obsahu vody a efektivní viskozity při definovaném složení a strukturně chemických vlastnostech pryskyřice impregnačního roztoku, což je předmětem předkládaného vynálezu. Vynález se týká způsobu výroby vnitřních fólií pro vrstvené lisovací hmoty zejména s dekorativním povrchem impregnační vrstvy celulózového vláknitého materiálu roztokem pryskyřice, připravené reakcí fenolu a/nebo jeho homologů s formaldehydem, o hodnotě poměru obsahu volného fenolu stanoveného bromometrickou metodou podle Koppenschaara k obsahu metylelových skupin menší než 0,5 a o teplotě 15 až 60 °C, obsahujícím případně do 10 hmot. % látek ze skupiny zahrnující změkčovadla, stabilizátory, urychlovače vytvrzování, modifikátory, povrchové aktivní látky, organická rozpouštědla, retardéry, barviva a pigmenty, a vystavením impregnevaného materiálu v době kratší než 10 s účinku tepla při 120 až 180 °C. Podstata vynálezu spočívá v tom, že vrstva celulózového vláknitého materiálu se impregnuje vodným pryskyřičným roztokem o viskozitě nižší než 800 mPa.s obsahujícím nejvýše 30 hmot. % vody.

Tato uvedená závazná souvislost mezi obsahem vody a efektivní viskozitou aplikovaného impregnačního roztoku při jeho shora definovaných chemicko-strukturních vlastnostech a složení určuje jeho reologické vlastnosti a tím i optimální oblast podmínek impregnace, jednotlivě stanovených pro danou kvalitu celulózového vláknitého materiálu nebo pro dané technické parametry impregnačního zařízení.

Výsledky experimentálního zkoušení prokázaly, že uvedený rozsah vlastností impregnačního roztoku umožňuje dosáhnout vyhovujících podmínek i výsledků impregnace s důsledkem optimálních vlastností vrstvené hmoty, jak pro všechny v praxi se vyskytující druhy a kvality celulózového materiálu, tak i pro všechny běžné technologické podmínky procesu vlastní impregnace.

Dosažení potřebné hodnoty efektivní viskozity impregnačního roztoku lze snadno provést buď volbou obsahu vody nebo teploty v uvedených mezích, popř. úpravou některými vhodnými přídatnými látkami, jak výše uvedeno. Takovou úpravou vlastností impregnačního roztoku zůstávají využity všechny stěžejní výhody poskytované chemicko-strukturním složením pryskyřice. Vlivem vysoké koncentrace pryskyřičných látek v impregnačním roztoku je množství vody, které je třeba odpařit, relativně malé, takže i spotřeba tepla pro odpaření kapalné fáze je malá.

V důsledku omezení množství volného fenolu v impregnačním roztoku jeho vztahem k obsahu reaktivních metylelových skupin je v parách odcházejících z impregnačního zařízení při teplotě nad 120 °C obsah fenolu a formaldehydu zanedbatelně malý, podstatně nižší než limit určený státní normou.

V důsledku relativně vysokého obsahu metylelových skupin je reaktivita pryskyřice vysoká a umožňuje zkrácení dnes běžně aplikované lisovací doby vrstvených hmot.

V důsledku příznivého rozmístění složek pryskyřice podle velikosti jejích molekul v celulóзовém materiálu ve směru kolmém na plechu jeho vrstvy je dosaženo požadovaného komplexu vlastností vrstvené hmoty (tj. mechanické pevnosti, rozměrové stability a chemické odolnosti i při nižším obsahu pryskyřice v konečném výrobku než je tomu u dosud známých způsobů technologie výroby vrstvených hmot.

Příklady provedení prokazují variabilnost impregnačních podmínek v rozsahu předmětu vynálezu, umožňující aplikaci celulóзовého materiálu výrazně rozličných vlastností.

Příklad 1

List sulfonátového papíru rozměru 30 x 30 cm o plošné hmotnosti 90 g/m^2 o sací výšce ve vodě 30 mm (staveno metodou podle ČSN 500334) a o obsahu vlhkosti 6 % hmot. se ponoří na dobu 3 s do impregnační lázně, tvořené vodným roztokem fenolformaldehydové pryskyřice s těmito vlastnostmi:

obsah vody	26,1 hmot. %
obsah volného fenolu	4,6 hmot. %
obsah metylelových skupin	15,6 hmot. %
teplota	25 °C
viskozita	760 mPa.s

Po vyjmutí z impregnační lázně se mokrý papír ihned protáhne mezi ždímacími válci o rozvoru 0,10 mm a během 5 s se zavěsí do proudovzdušné sušárny vyhřáté na 150 °C na dobu 30 s. Po vyjmutí ze sušárny má suchá impregnovaná fólie hmotnost 135 g/m^2 , tj. nános pryskyřice 50 hmot. %. Povrch impregnované folie je matný, tzn., že pryskyřice je uložena uvnitř papíru v mezivláknitém prostoru.

Z 9 ks impregnovaných fólií zhotovených uvedeným způsobem se za použití standardních melaminovou pryskyřicí impregnovaných fólií (fólie vzorové, krycí a vyrovnávací) vylisuje za běžných lisovacích podmínek dekorativní vrstvená hmota s těmito vlastnostmi:

rázová houževnatost	$0,55 \text{ J.cm}^2$
přírůstek hmoty při varné zkoušce	3,1 %
přírůstek tloušťky při varné zkoušce	3,5 %

Příklad 2

Impregnační roztok uvedený v příkladu 1 se upraví přidávkou 5 hmotových % močoviny, jeho teplota se zahřátím zvýší na 30 °C. Impregnační roztok po rozpuštění močoviny a homogenizaci má tyto vlastnosti:

obsah vody	26,1 hmot. %
obsah volného fenolu	4,5 hmot. %
obsah metylelových skupin	14,0 hmot. %
teplota	30 °C
viskozita	230 mPa.s

Způsobem uvedeným v příkladu 1, připoužití stejného papíru se zhotoví impregnovaná fólie, vykazující nános pryskyřice 52 hmotových %. Z těchto impregnovaných fólií dekorativní vrstvená hmota zhotovená postupem podle příkladu 1 má vlastnosti:

rázová houževnatost	$0,50 \text{ J.cm}^3$
---------------------	-----------------------

přírůstek hmoty při varné zkoušce	2,8 %
přírůstek tloušťky při varné zkoušce	2,1 %

Příklad 3

Impregnačním roztokem fenolkrezolformaldehydové pryskyřice připravené ze směsi fenolu s krezolem v poměru 1 : 1, o vlastnostech:

obsah vody	22,2 hmot. %
obsah volného fenolu	5,6 hmot. %
obsah metylolových skupin	16,3 hmot. %
teplota	35 °C
viskozita	790 mPa.s

se impregnuje sulfátový papír o plošné hmotnosti 130 g/m², sací výšce ve vodě 50 mm a obsahu vlhkosti 6,8 % hmot. Doba ponoru papíru v impregnační lázni je 3 s, rozvor ždímacích válečků 0,14 mm, doba sušení v proudovzdušné sušárně je 40 s/150 °C. Zhotovená impregnovaná fólie má nános pryskyřice 48 % hmot. Z 6 ks těchto impregnovaných folií se za použití standardních melaminovou pryskyřicí impregnovaných folií (vzorové, krycí a vyrovnávací) vylisuje za běžných lisovacích podmínek dekorativní vrstvená hmota, která má vlastnosti:

rázová houževnatost	0,58 J.cm ²
přírůstek hmoty při varné zkoušce	3,1 %
přírůstek tloušťky při varné zkoušce	2,6 %

Příklad 4

Impregnační roztok uvedený v příkladu 1 se upraví přidávkou 3 hmot. % vody, 2 hmot. % metanolu a 0,10 hmot. % Clovasolu EL. Impregnační roztok má vlastnosti:

obsah vody	27,9 hmot. %
obsah volného fenolu	4,4 hmot. %
obsah metylolových skupin	14,8 hmot. %
teplota	20 °C
viskozita	220 mPa.s

Způsobem uvedeným v příkladu 1 při použití stejného sulfátového papíru při době sišení mokré fólie v proudovzdušné sušárně 35 s/150 °C se zhotoví impregnovaná fólie, vykazující nános pryskyřice 51 hmot. %. Z těchto impregnovaných folií vylisovaná dekorativní vrstvená hmota, zhotovená postupem podle příkladu 1, má tyto vlastnosti:

rázová houževnatost	0,48 J.cm ²
přírůstek hmoty při varné zkoušce	2,7 %
přírůstek tloušťky při varné zkoušce	2,0 %

Příklad 5

Impregnační roztok uvedený v příkladu 3 se upraví přidávkou 3 hmot. % močoviny, 2 hmot. % vody a 4 hmot. % hydrofosforečnanu sodného, teplota se upraví na 25 °C. Impregnační roztok má tyto vlastnosti:

obsah vody	22,2 hmot. %
obsah volného fenolu	5,1 hmot. %
obsah metylolových skupin	14,8 hmot. %
teplota	25 °C
viskozita	165 mPa.s

Postupem uvedeným v příkladu 3 zhotovená impregnační fólie má nános pryskyřice 52 % hmot., příslušná dekorativní vrstvená hmota má vlastnosti:

rázová houževnatost	0,48 J.cm ²
přírůstek hmoty při varné zkoušce	3,2 %
přírůstek tloušťky při varné zkoušce	2,8 %

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby vnitřních fólií pro vrstvené lisované hmoty, zejména s dekorativním povrchem impregnační vrstvy celulózového vláknitého materiálu roztokem pryskyřice, připravené reakcí fenolu a/nebo jeho homologů s formaldehydem, o hodnotě poměru obsahu volného fenolu stanoveného bromometrickou metodou podle Koppenschaara k obsahu mětyllových skupin menší než 0,5 a o teplotě 15 až 60 °C, obsahujícím případně do 10 hmot. % látek ze skupiny zahrnující zjemňovače, stabilizátory, urychlovače, vytvrzování, modifikátory, povrchově aktivní látky, organická rozpouštědla, retardéry hoření, barviva a pigmenty, a vystavením impregnovaného materiálu době kratší než 10 s účinku tepla při 120 až 180 °C, vyznačený tím, že vrstva celulózového vláknitého materiálu se impregnuje vodným pryskyřičným roztokem o viskozitě nižší než 800 mPa.s obsahujícím nejvýše 30 hmot. % vody.