



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

252958
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 J 3/16

(22) Prihlášené 08 11 85
(21) (PV 8063-85)

(40) Zverejnené 12 03 87

(45) Vydané 15 10 88

(75)

Autor vynálezu

LIPKA RADISLAV, LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE,
KELLNER MICHAL ing. CSc., HUMENNÉ, SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc.,
MICHALOVCE, KOVÁČ JOZEF ing., VRANOV

(54) Spôsob výroby kondenzátov a/alebo polykondenzátov s močovinou a amoniakom

1

2

Spôsob výroby kondenzátov a/alebo polykondenzátov z formaldehydu s močovinou a amoniakom alebo jeho zlúčeninami, používaných hlavne v drevospracujúcom priemysle ako lepidlo alebo pojidlo pre výrobu aglomerovaných materiálov so zníženou emisiou formaldehydu. Tohto účinku sa dosiahne použitím vhodných reakčných podmienok, najmä vstupného mólového pomeru formaldehydu k amonnému iónu, vstupného mólového pomeru formaldehydu k močovine a výsledného mólového pomeru formaldehydu k močovine. Lepidlo je možno vyrobiť modifikovanými postupmi, najvýhodnejšie separátnou prípravou predkondenzátov, ich vzájomnou kondenzáciou a modifikáciou vzniknutého poloproduktu močovinou a zahustením na požadovaný obsah sušiny.

Vynález rieši spôsob výroby kondenzátov a/alebo polykondenzátov formaldehydu s močovinou a amoniakom a/alebo jeho zlúčeninami, používaných najmä v drevospracujúcom priemysle ako lepidla a pojivá pre výrobu aglomerovaných materiálov, zvlášť drevotriekových dosák (DTD) so zníženou toxicitou.

Aj napriek výhodným spracovateľským vlastnostiam, nízkej cene a dostupnosti, nevýhodou močovinoformaldehydových lepidiel hlavne z hľadiska ekologického je schopnosť vytvrdeného lepidla hydrolyzovať pri zvýšenej teplote a vlhkosti za odštiepovania formaldehydu a jeho následné a dlhodobé uvoľňovanie z drevotriekových dosák.

Zvýšená koncentrácia formaldehydu v pracovnom ovzduší pri výrobe DTD, vo väčšine prípadov v priestoroch so zníženou obmenou vzduchu, zhoršuje pracovné podmienky. Formaldehyd už v nízkych koncentráciách vo vzduchu dráždi dýchacie cesty a očné spojivky obsluhu technologického zariadenia výroby DTD. Rovnako ak sú hotové výrobky použité v nedostatočne vetranom priestore, obsah formaldehydu v ovzduší často prekročí hygienickými predpisami stanovenú koncentráciu.

Preto svetovým trendom vývoja močovinoformaldehydových lepidiel je snaha ich výrobcov znižovať obsah voľného formaldehydu v nich pred ich použitím na výrobu aglomerovaných materiálov ako aj vyrábať taký kondenzát a/alebo polykondenzát, ktorý by bez alebo s úpravou u výrobcov DTD zaručil výrobu DTD s požadovanou hodnotou uvoľňovaného formaldehydu.

Z viacerých reakčných parametrov a parametrov kvality surovín na odštiepovanie formaldehydu z vytvrdeného lepidla najvýznamnejšie vplýva mólový pomer močoviny k formaldehydu (výsledný), s poklesom ktorého sa množstvo odštiepovaného formaldehydu znižuje. Výsledkom znížovania mólového pomeru uvedených reaktantov procesom nazývanými modifikácia močovinou je nežiadúce zníženie reaktivity lepidla, pričom po osiahnutí jeho určitej hodnoty dochádza už k nežiadúcemu zhoršeniu rozpustnosti, stability lepidla a najmä zhoršenie pevnostných vlastností lepených materiálov.

Zníženie obsahu voľného a tým aj uvoľňovaného formaldehydu sa najčastejšie dosahuje úpravou reakčných podmienok, napríklad hodnot pH, reakčnej teploty a reakčnej doby resp. rôznym spôsobom dávkovania surovín (NSR patent 2 207 921 a 2 243 857), ale najmä použitím rôznych modifikačných činidiel schopných reagovať s formaldehydom za tvorby viacmenej stabilných zlúčenín. Cena týchto modifikačných reaktantov a stabilita z nich a formaldehydu vzniknutých zlúčenín sú potom limitujúcim faktorom ich aplikácie.

Známe je použitie močoviny ako aditíva po uskutočnení kondenzačnej reakcie na obsah voľného formaldehydu nižší ako 1,8 perc. hmot., pričom pri teplotách nad 60 °C sa tzv. poloprodukt aditivuje 10 až 70 % hmot. močoviny (Jap. pat. 74-18925 a 74-18926).

Ďalšími účinnými aditívami na zníženie obsahu voľného a množstva z vytvrdeného kondenzátu odštiepovaného formaldehydu sú etylendiamín (Jap. pat. 71-2874), peroxidy (Kun-San-Tai, Taiwan Sugar 12, č. 2, č. 9/1965), aldehydy (NSR pat. 1 810 925), odpadné sulfitové látky, resp. lignosulfonany (PLR pat. 74 086, US pat. 3 658 683), fenoly (NSR pat. 2 154 570) fenylendiamín, kaprolaktam a rezorcín (PLR pat. 74 060). Uvedené aditíva sa do lepidiel pridávajú prevážne u výrobcov aglomerovaných materiálov tesne pred ich výrobou.

Uvedenými postupmi modifikácie lepidla aditívami sa síce znižuje obsah voľného i uvoľneného formaldehydu, ale lepidlá majú väčšinou menšiu životnosť ako lepidlá s vyšším obsahom voľného formaldehydu. V prípade aplikácie niektorých aditív je aj pri nízkom obsahu voľného formaldehydu v živici unik formaldehydu z drevotrieky ešte značný. Väčší prídavok uvedených aditív k močovinoformaldehydovým kondenzátom spôsobuje pokles reaktivity a viskozity pojiva vnikajúceho do trieskovej dosky a v konečnom dôsledku znižuje mechanicko-fyzikálne vlastnosti trieskovej dosky. V niektorých prípadoch je pokles reaktivity tak výrazný, že lepidlo sa bežným spôsobom nedá vytvrdiť.

Postup, pri ktorom vznikajú bezzápachové sirupovité produkty, vhodné na lepenie preglejek využíva pri kondenzácii vstupný mólový pomer formaldehydu k močovine 1 až 2,44 : 1,0 v prítomnosti 1 až 3, 75 mólov čpavku. V priebehu kondenzácie sa destiláciou odstraňuje nadbytok čpavku, formaldehydu a vody (US pat. 2 397 194).

Nevýhodou postupu je dlhodobá tepelná expozícia produktu pri jeho výrobe, čo negatívne vplýva na reaktivnosť a vytvrdzovanie tohto lepidla pri jeho spracovaní. Chránený je tiež spôsob prípravy lepidla kondenzáciou pri vstupnom mólovom pomere formaldehydu k močovine 1,8 až 2,5 : 1 v prítomnosti čpavku v množstve zodpovedajúcom mólovému pomeru čpavku k močovine 1 : 0,04 až 0,2. Modifikáciou tohto postupu je spôsob výroby močovinoformaldehydových živíc s nízkym obsahom uvoľňovaného formaldehydu z DTD kondenzáciou pri vstupnom mólovom pomere formaldehydu k močovine 1,4 až 2,8 : 1 v prítomnosti 0,1 mólu hexametylentetramínu na 1 mól močoviny s následnou modifikáciou do výslednej koncentrácie formaldehydu 0,01 až 0,8 % hmot. a viskozity 10 až 50 mPas (AO 195 572). Tento postup však nezaručuje dosiahnutie zníženia emisie pod 10 mg form-

aldehydu zo 100 g absolútne suchej DTD (DIN EN 120/79).

Zo spôsobov výroby lepidiel, pri spracovaní ktorých sa dosiahne zníženie hodnoty úniku formaldehydu z DTD (uvádzajú sa hodnoty pod 10 mg formaldehydu/100 g DTD) postup podľa čs. PV používa vstupný mólový pomer aminoskupín k aldehydovým skupinám 1,6 až 1,8 : 1 s následnou modifikáciou aminoskupín na mólový pomer oboch skupín 1,8 až 2,5 : 1. Ako aminoskupín sa uvádzajú hlavne močovina, dikyandiamid a melamín. Postup výroby kondenzátov a/alebo polykondenzátov formaldehydu s močovinou a/alebo melamínom podľa čs. AO 195 490 je uskutočňovaný v dvoch stupňoch. Prvým stupňom je kondenzácia formaldehydu s močovinou a/alebo melamínom pri mólovom pomere 1,3 až 10 : 1, s výhodou 1,88 až 3 : 1, druhým stupňom je modifikácia poloproduktu močovinou alebo látkou reagujúcou s formaldehydom na mólový pomer formaldehydu k močovine alebo molekulivalentu látok reagujúcich s formaldehydom $1,15 \pm 0,14$ spravidla so súčasným alebo následným prídavkom aspoň jednej soli prvkov I. a II. skupiny periodického systému, a/alebo polymérov (PVC, PVAC, PVAL).

Modifikáciou lepidla aditívami ako aj technologickými úpravami, najčastejšie úpravou výsledného mólového pomeru formaldehydu k močovine je možné vyrobiť lepidlo, použitím ktorého sa dá vyrobiť DTD s emisiou pod 10 mg formaldehydu (100 g absolútne suchej DTD). Problémom však zostáva najmä životnosť lepidla a zhoršenie fyzikálno-mechanických vlastností, hlavne pevnosti. Prvý nedostatok sa dá odstrániť tým, že lepidlo sa aditívuje priamo u výroby DTD pred jeho spracovaním. Avšak aj napriek úprave lepidla u výrobcu DTD, problém dodržania požadovaných pevností zostáva.

Pri štúdiu možnosti prípravy lepidla na báze formaldehydu a močoviny a bez obsahu melamínu, ktoré by zaručilo výrobu DTD pod 10 mg formaldehydu sme zistili, že podobný účinok ako s melamínom je možné dosiahnuť za určitých podmienok aj pri aplikácii ako tretej vstupnej suroviny amoniaku, jeho vodného roztoku alebo zlúčenín uvoľňujúcich amoniak. Využíva sa tu poznatok o vplyve mólového pomeru formaldehydu k amoniaku na tvorbu hexametylentetramínu a jeho intermediátov.

Predmetom toho vynálezu je spôsob výroby kondenzátov a/alebo polykondenzátov formaldehydu s močovinou a amoniakom a/alebo jeho zlúčeninami, ktorý sa vyznačuje tým, že je uskutočňovaný v troch stupňoch. V prvom stupni sa k vodnému roztoku formaldehydu pridá amoniak v množstve, aby vstupný mólový pomer formaldehydu k amoniakovému iónu bol 1,6 : 1 až 10 : 1. Z hľadiska požadovanej tvorby intermediátov hexametylentetramínu a požadovaných

vlastností adičnokondenzačného produktu je výhodné prípravu produktu prvého stupňa uskutočniť pri mólovom pomere formaldehydu k amoniakovému iónu 1,9 až 2,5 : 1 pri teplote 10 až 60 °C a hodnote pH 7 až 13.

Oddelene sa pridaním močoviny do roztoku formaldehydu pri vstupnom mólovom pomere formaldehydu k močovine 1,3 až 5 : 1 pri teplote 10 až 50 °C a pri pH roztoku 5,5 až 9 pripraví adičný produkt formaldehydu a močoviny. Z hľadiska požadovanej kvality hotového výrobku je výhodné adičiu formaldehydu na močovinu uskutočňovať pri molárnom pomere 1,6 až 2,1 : 1 a pri pH 6.

Takto separátne pripravované adičnokondenzačné, resp. adičné produkty sa v druhom stupni zmiešajú vo vzájomnom hmotnostnom pomere 4 až 99 dielov močovinoformaldehydového adičného a/alebo adičnokondenzačného produktu na 1 diel adičnokondenzačného produktu formaldehydu a amoniaku a kontaktujú pri teplote 60 až 130 °C pri pH 4 až 13 na kondenzačný produkt o viskozite 20 až 300 mPas. Výhodné je z aspektu požadovaných technickoekonomických parametrov lepidla a procesu jeho výroby vzájomnú kondenzáciu separátne pripravených produktov uskutočňovať pri teplote 75 až 100 °C, na viskozitu 40 až 60 mPas.

Vzniknutý kondenzačný produkt, ktorý obsahuje ešte viac ako 1 % hmot. voľného formaldehydu sa v treťom stupni tzv. modifikáciou aditívuje močovinou pevnou alebo jej vodným roztokom na výsledný mólový pomer formaldehydu k močovine 1 až 1,4 : 1, najvýhodnejšie na mólový pomer 1,1 až 1,21 : 1, za súčasného alebo následného odparovania vody na obsah sušiny 50 až 80 % hmot. najčastejšie na 64–66 % hmot.

Žiadaný produkt je možné vyrobiť tiež alternatívnym spôsobom. Zmesný kondenzát a/alebo polykondenzát z formaldehydu, močoviny a amoniaku sa pripraví postupom, v ktorom sa v prvom stupni pri rovnakých teplotových podmienkach a hodnotách pH prostredia ako pri separátnej príprave tzv. predkondenzátov pripraví adičnokondenzačný produkt z formaldehydu a močoviny v mólovom pomere 1,3 až 5,0 : 1, z hľadiska fyzikálno-chemických a mechanických vlastností lepidla najvýhodnejšie pri mólovom pomere 1,6 až 2,1 : 1. K tomuto medziproduktu sa následne pridá amoniak alebo jeho vodný roztok, alebo amonné soli, napríklad uhličitan amonný v takom množstve, aby mólový pomer formaldehydu nezreagovaného s močovinou k amoniakovému iónu bol vyšší ako 1,6 : 1, najvýhodnejšie 2 : 1. Získaný zmesný produkt sa pri teplote 60 až 130 °C a pH 4 až 13 nechá reagovať až na kondenzačný stupeň 20 až 600 mPas, najčastejšie na viskozitu 40 až 60 mPas. Po dosiahnutí uvedenej viskozity produktu sa rýchlosť kondenzačnej reakcie úpravou pH

a znížením teploty podstatne spomalí a tzv. poloprodukt sa aditívuje prídavkom močoviny na výsledný mólový pomer formaldehydu k močovine 1 až 1,4 : 1 najvýhodnejšie na pomer 1,1 až 1,2 : 1. Finálny produkt sa získa odparovaním roztoku na obsah sušiny 64–66 % hmot. za súčasnej aditívácie poloproduktu močovinou alebo zahusťovaním poloproduktu.

Vyrobiť produkt požadovaných vlastností je možné aj postupom, pri ktorom sa najprv pripraví produkt z formaldehydu a amoniaku v mólovom pomere formaldehydu k amónnemu iónu vyššom ako 1,6 : 1 najvýhodnejšie 3,2 až 19,2 : 1. K vzniknutému medziproduktu sa pridá močovina v množstve menšom ako 0,77 mólov na mól nezreagovaného formaldehydu. Vzniknutý poloprodukt sa najprv kondenzuje na predtým uvedený kondenzačný stupeň a následne aditívuje na výsledný mólový pomer formaldehydu k močovine 1 až 1,4 : 1. Zahusťovaním sa získa hotový produkt s obsahom sušiny 64 až 66 perc. hmot.

Oproti doteraz známym postupom výroby močovinoformaldehydových, melamínmočovinoformaldehydových alebo aditívovaných močovinoformaldehydových živíc sa dosiahnú použitím postupu podľa tohto vynálezu tieto výhody:

- zníži sa množstvo odštepovaného formaldehydu z vytvrdeného lepidla a teda aj z aglomerovaných materiálov

- na rozdiel od melamínu alebo v predu uvádzaných aditív sa použije lacnejší a ľahko dostupný amoniak alebo jeho zlúčeniny, čo značne zlepši ekonomiku výroby samotného lepidla, ale tiež aj najmä drevotriekových dosák.

Postup podľa vynálezu ilustrujú nasledujúce príklady.

Príklad 1

V zmiešovacom aparáte B sa zmieša pri teplote 50 °C 67,63 g formaldehydu o koncentrácii 37,2 % hmot. s 50,36 g čpavkovej vody o koncentrácii 26 % hmot. Obsah aparátu sa mieša cca 15 min. a postupne sa ochladí na 20 °C, pH zmesi 11,75.

V zmiešovacom aparáte A sa pripraví močovinoformaldehydový predkondenzát adičný produkt tak, že do aparátu sa predloží 1 118 g formaldehydu o koncentrácii 37,2 % hmot. a pH 9,19 pri teplote 15 °C sa pridá 450 g močoviny. Zmes sa pri tejto teplote udržiava 30–45 min. Potom sa z aparátu B kvantitatívne prenesie do aparátu A kondenzačný produkt formaldehydu a amoniaku. Zmes v aparáte A sa vyhreje na teplotu 95 °C a kondenzuje na požadovaný kondenzačný stupeň. Reakčný produkt sa potom ochladí a upraví pH na 7–8. V treťom stup-

ni sa do kondenzačného produktu pridá 316 gramov močoviny a vákuove sa odparuje na požadovanú sušinu 65 % hmot.

Príklad 2

Do zmiešovacieho aparátu B sa predloží formalín v množstve 67,6 g o koncentrácii 37 % hmot., potom sa začne pridávať plyný čpavok v množstve 7,57 g tak, aby teplota neprestupila 60 °C. Po zdávkovaní plyného čpavku sa reakčná zmes ochladí na 20 °C. V zmiešovacom aparáte A sa pripraví močovinoformaldehydový predkondenzát — adičný produkt tak, že do aparátu sa predloží 1 118 g formaldehydu o koncentrácii 37 % hmot. a pH 4,2, pri teplote 20 °C sa pridá 450 g močoviny.

Zmes sa v druhom stupni zmieša s reakčným produktom z aparátu B a kondenzuje pri teplote 100 °C na požadovaný kondenzačný stupeň t. j. 50 mPas. Kondenzát sa potom ochladí a upraví sa pH na 8. V treťom stupni sa do upraveného a ochladeného kondenzačného produktu pridá 316 g močoviny a vákuove sa odparí na požadovanú sušinu 65 % hmot.

Príklad 3

Do zmiešovacieho aparátu opatreného chladiacim a vyhrievacím hadom a spätným chladičom predložíme 1 200 g 37 %-ného formaldehydu, upravíme pH na 4,10 %-ným roztokom NaOH a pridáme 50 g čpavkovej vody tak, aby teplota neprekročila 60 °C. Ochladíme na 25 °C a pridáme 450 g močoviny, reakčnú zmes pri tejto teplote miešame 30 až 45 min.

Potom vyhrejeme na 85 °C a kondenzujeme na požadovaný stupeň t. j. 45 mPas. Po dosiahnutí tohto stupňa ochladíme a upravíme pH na 8 a pridáme 592 g roztoku 50 %-nej močoviny.

Toto surové lepidlo nakoniec vákuove zahustíme na sušinu 65 % hmot.

Príklad 4

Do zmiešovacieho aparátu predložíme 1 185 g formaldehydu o koncentrácii 37 % hmot. Upravíme pH na 4,2 10 %-ným roztokom NaOH a pridáme 450 g močoviny necháme adovať pri teplote 25 °C 30 min. Potom pridáme 50 g čpavkovej vody o koncentrácii 26 % hmot. Vyhrejeme na 95 °C a pri tejto teplote kondenzujeme až do požadovaného kondenzačného stupňa, t. j. 60 mPas. Potom ochladíme, upravíme pH na 7,5 a pridáme modifikačnú močovinu v množstve 297 g. Nakoniec vákuom upravíme na sušinu 65 % hmot.

Prehľad niektorých mechanických vlastností a množstvo uvoľneného formaldehydu z DTD

Príklad	Rozlupčivosť MPa	Napúčanie v %		Ohyb MPa	Uvoľnený formald. z DTD v mg/100 g DTD
		2 h	24 h		
1	0,4	6,5	15,5	18,01	7,5
2	0,41	5,86	14,8	17,85	7,4
3	0,38	5,9	15,1	18,3	7,1
4	0,385	5,95	14,8	17,9	8,2

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby kondenzátov a/alebo polykondenzátov formaldehydu s močovinou a amoniakom kontinuálnym a/alebo diskontinuálnym postupom vyznačujúci sa tým, že je uskutočňovaný v troch stupňoch, pričom v prvom stupni sa separátne pripravujú adičné a/alebo adičnokondenzačné produkty z formaldehydu a amoniaku, alebo jeho vodného roztoku, v mólovom pomere formaldehydu k amonnému iónu 1,6 : 1 až 10 : 1 s výhodou 1,9 až 2,5 : 1, pri teplote 10 až 60 stupňov Celsia a pH 7 až 13 a z formaldehydu a močoviny pri vstupnom mólovom pomere 1,3 až 5 : 1, s výhodou 1,6 až 2,1 : 1, pri teplote 10 až 50 °C, s výhodou 20 až 21 stupňov Celsia a pH 5,5 až 9, s výhodou pri pH 6, v druhom stupni separátne pripravené produkty sa spolu kontaktujú pri teplo-

te 60 až 130 °C, s výhodou pri teplote 75 až 100 °C pri pH 4 až 13 vo vzájomnom hmotnostnom pomere 4 až 99 dielov močovinoformaldehydového produktu na 1 diel produktu reakcie formaldehydu a amoniaku alebo jeho vodného roztoku na kondenzačný stupeň 20 až 300 mPas, s výhodou 40 až 60 mPas, v treťom stupni vzniknutý kondenzačný produkt sa modifikuje pevnou močovinou alebo jej vodným roztokom na výsledný mólový pomer formaldehydu k močovine 1 až 1,4 : 1 za súčasného alebo následného odparovania na obsah sušiny 50 až 80 % hmot., s výhodou na 65 % hmot.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa uskutočňuje v troch stupňoch bez separácie jednotlivých stupňov v jednom zariadení.