



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

248 596

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 12 11 85
(21) PV 6497-85

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 12/12,
C 08 G 12/32,
C 08 L 61/24,
C 08 L 61/28

(40) Zverejnené 17 07 86
(45) Vydané 01 01 89

(75)
Autor vynálezu

KELLNER MICHAL ing., HUMENNÉ, LICHVÁR MILAN ing. CSc.,
LIPKA RADISLAV, MICHALOVCE, KOVÁČ JOZEF ing., VRANOV,
ŽEDENYI MIKULÁŠ ing., BODAJLA MICHAL ing., MICHALOVCE,
MESIARČÍK GUSTÁV, KELINEROVÁ VLASTA, HUMENNÉ,
KUDÉLAS BORIS ing., MICHALOVCE, BODORÍK GUSTÁV, STRÁŽSKE

(54)

Spôsob výroby nízko-toxických trojsložkových polykondenzátov
formaldehydu, močoviny a melaminu

Spôsob výroby nízko-toxických trojsložkových polykondenzátov formaldehydu, močoviny a melaminu, ktoré pri aplikácii v drevárskom a nábytkárskom priemysle uvoľňuje malé množstvo formaldehydu vyznačujúci sa tým, že počiatočný mólový pomer močoviny a formaldehydu je 1 : 1 až 1 : 2,5 s výhodou 1 : 1,75, obsah melaminu 0,5 - 20 % hmotnostných, s výhodou 5 % hmotnostných. Konečný mólový pomer močoviny a formaldehydu je 1 : 1,10 až 1 : 1,50. Proces je možné viesť diskontinuálne a/alebo kontinuálne pri teplotách 90-130 °C, pH 3,5 až 9,5 s výhodou 5,8 až 6,2. Hotový produkt vyhovuje emisnej triede E-1 podľa DIN EN 120/79.

Vynález sa týka spôsobu výroby nízкотoxických polykondenzátovformaldehydu, močoviny a melamínu, ktoré pri aplikácii uvoľňujú malé množstvo formaldehydu.

Pro aplikácii doteraz známych a v praxi najviac používaných močovinoformaldehydových /UF/ polykondenzátov ako i niektorých zmesných, visczložkových polykondenzátov močoviny, formaldehydu a melamínu hlavne pri výrobe drevotrieskových dosák a následne výrobkov z nich /nábytok, drevostavby a pod./ dochádza vplyvom vzdušnej vlhkosti a prítomnosti kyslých látok z tvrdidla k štiepeniu polykondenzátov za vzniku formaldehydu.

Tento formaldehyd má nežiadúce vedľajšie účinky, zhoršujú životné prostredie pri výrobe aglomerovaných materiálov a limituje použitie celej rady výrobkov na tejto báze.

Súčasne používané lepidlá vyrábané podľa AO 206 094, 226 922, resp. 235 386 umožňujú vyrábať drevotrieskové dosky /DTD/, ktoré sú zaradené podľa platnej metodiky FESYP /DIN EN 120/1979/, resp. Gasanalyse-Methode /WKI-Bericht Nr.13 Fraunhofer-Institut für Holzforschung, NSR/ do emisnej triedy E-2. Metodika je založená na perforácii teliesok s toluénom vymanipulovaných zo skúšobnej DTD v predpísanom zariadení, ktoré je v citovanej DIN norme podrobne popísané, resp. podľa metodiky WKI sa presáva vzduch cez absorbčné zariadenie. Meraný je formaldehyd uvoľnený z DTD.

V oboch prípadoch sa uvoľnený formaldehyd stanovuje titračne jodometricky, resp. fotokolorimetricky.

Lepidlá vyrobené podľa vyššie uvedených AO uvoľňujú od 15 do 30 mg Fd/100 g absolutne suchej DTD /trieda E-2/.

Súčasne platné hygienické normy pre špičkové svetové výrobky predpisujú hodnoty uvoľneného formaldehydu pod 10 mg Fd/100 g DTD / Emisná trieda E-1/.

Znižovanie formaldehydu je celosvetový problém. V prípade výroby aglomerovaných materiálov pomocou štandardných UF lepidiel sa znižuje únik formaldehydu ich povrchovou úpravou a to najmä dyhovaním, alebo nátermi dosák, resp. pobytom DTD v atmosfére čpavku. Tieto úpravy však nezabezpečujú dosiahnutie predpísanej požiadavky pre zariadenie dosák, nábytku a podobných materiálov do emisnej triedy E-1, t.j. max. únik formaldehydu pod 10 mg Fd/ /100 g absolutne suchých DTD.

Postupy výroby podľa AO 197 514, AO 189 229, USP 3 816 376, USP 3 830 782, USP 3 842 039, NSR Pat 2 207 921, ZSSR pat. 496 191, BP 1 376 365 chránia výroby pojidlá so zníženým únikom formaldehydu, resp. úpravu výroby pojidlá u odberateľov, resp. úpravu hotovej DTD, ale nezabezpečujú spoľahlivo dosiahnutie emisnej triedy E-1, resp. dochádza k zhoršeniu fyzikálno-mechanických vlastností DTD.

Podobné postupy výroby lepidla podľa AO 185 020, alebo úpravy lepidlovej zmesi, resp. prídavkom aditív podľa AO 195 490, AO 225 416, AO 229 417 zabezpečujú výrobu DTD, resp. jej úpravu za účelom zhoršenia fyzikálno-mechanických vlastností vyrobenej DTD, alebo prípravky nie sú v priemyselnom meradle v potrebnej miere dostupné, alebo ekonomika procesu je otázná.

Podstatou tohoto vynálezu je spôsob výroby nízko toxických polykondenzátov formaldehydu, močoviny a melamínu spoločnou kondenzáciou diskontinuálnym a/alebo kontinuálnym spôsobom, pričom mólový pomer močoviny a formaldehydu na začiatku reakcie je 1:1,3 až 1:2,5 s výhodou 1:1,75 na začiatku reakcie, upravuje sa na konečný mólový pomer 1:1,1 až 1:1,50 s výhodou 1:1,16. Mólový pomer melamínu a formaldehydu je 1:1,15 až 1:10 s výhodou 1:3, obsah melamínu v zmesi je od 0,5 do 20 % hmotnostných s výhodou 5% hmotnostných.

Močovinoformaldehýdový predkondenzát s obsahom melamínu sa pripravuje predom v samostatne miešanom aparáte adíciou formaldehydu na močovinu a melamín pri teplote 10 až 50°C s pH v rozmedzí 4,5 až 10 s výhodou 8,0. pH vodného roztoku formaldehydu je potrebné upraviť predom prídavkom alkálii, čím sa zabráni tvorbe mravčenu amonného z prítomnej kyseliny mravenčej / sprievodná nečistota formaldehydu / a čpavku / prítomný vo voľnej forme v močovine /, ktorý má pufrovaciu schopnosť a negatívny vplyv na reakčnú schopnosť /reaktivitu/ budúceho produktu. Množstvo formaldehydu vo forme vodného roztoku sa dávkuje tak, aby bol zabezpečený vyššie uvedený vstupný mólový pomer močoviny a formaldehydu a po 1 min až 5

s výhodou po 30 min. sa pridá melamín. pH reakčnej zmesi sa opäť skontroluje a podľa potreby opäť upraví prídavkom alkálii na predpísanú hodnotu.

Táto zmes sa čerpe do diskontinuálneho a/alebo kontinuálneho jedno, alebo viacstupňového reaktora kde pri teplote 85-130°C prebieha kondenzácia formaldehydu, močoviny a melamínu na trojzložkový polykondenzát.

Kondenzačný stupeň sa sleduje titráciou s nevodným rozpúšťadlom, napr. acetónom, alebo meraním nárastu viskozity.

V druhom resp. v treťom reakčnom stupni prebieha ďalšia kondenzácia prídavaním tzv. modifikačnej močoviny, ktorá sa dávkuje vo forme vodného roztoku za normálneho, alebo za zníženého tlaku 2-100 kPa, pri teplote 20-90°C, pH 5-9 s výhodou 8,2.

Dávkovanie močoviny je také, aby výsledný mólový pomer močoviny a formaldehydu bol 1:1,1 až 1:1,50 s výhodou 1:1,16. Množstvo dávkovanej močoviny je potrebné rozdeliť na dvakrát.

Podľa tohoto vynálezu sa získa jednoduchou technológiou ži-
vica vhodná ako lepidlo pre drevársky a nábytkársky priemysel, ktorá má znížený únik formaldehydu a vyhovuje emisnej triede E-1 /únik formaldehydu pod 10 mg Fd/100 g DTD/. Drevárske parametre lepeného spoja zostanú zachované.

Za podstatnú výhodu vynálezu okrem vyššie citovaných je možné považovať obsah deficitného a drahého melamínu pri porovnaní s predchádzajúcimi spôsobmi výroby prihlásenými k ochrane.

Príklad 1

Do nerezovej nádrže obsahu 10 m³ opatrenej miešadlom s prevodovkou s možnosťou chladenia, alebo ohrevu sa nadáva 6 350 l vodného roztoku formaldehydu o koncentrácii 37 % hmot. s obsahom 1,4 % hmot. stabilizačného metanolu, jeho teplota sa upraví na 25°C pH sa upraví na hodnotu 4,2 prídavkom 1,5 l 10%-ného hydroxidu sodného a pridá sa 2 675 hg pevnej močoviny. Zmes sa 10 min. mieša skontroluje sa pH a podľa potreby sa upraví prídavkom uvedeného NaOH na hodnoty 7,5-8. Do zmesi sa pridá 645 kg pevného melamínu a mieša sa spolu ďalších 10 min. Obsah aparátu je potom prečerpá-
ný do reakčného systému kde pri teplote 95-102°C prebehne kondenzácia do požadovaného kondenzačného stupňa zisteného titráciou s nevodným rozpúšťadlom /15-20 ml acetónu pri zriedení 1:100/, resp. zmeraním nárastu viskozity na 30-60 mPa.s/20°C.

V priebehu reakcie zahrievaním pH samovoľne klesne na hodnoty 5,8 - 6,2 a reakcia sa zastaví prídáním 10 %-ného hydroxidu sodného na hodnoty 6,8 - 7,5 s ochladením.

Do takto pripraveného kondenzátu sa nadáva 19 % močoviny v forme 50 %-ného vodného roztoku, zmes sa ochladí a ďalej diskontinuálne odparí na obsah sušiny min. 65 % hmot. a ochladí sa na 20°C.

Vyrobené trojzložkové lepidlo malo po analýze obsah sušiny 65,5 % hmot. / 3g/120°C/, pH 7,8 viskozitu 200 mPa.s, reaktivitu pri 100°C s chloridom amonným /15%-ný vodný roztok 1:10/85 s. Emisia formaldehydu z vylisovanej DTD podľa metodiky DIN EN 120/1979 bola 8,2 mg/100g absolutne suchej DTD. Pevnosť dosky v ohybe 18,5 MPa, pevnosť v ťahu kolmo na rovinu dosky 0,50 MPa, napúčanie po 2 h 4,5 %.

Príklad 2

Do nerezovej nádrže obsahu 10 m³ opustrenej miešadlom s prevodovkou a možnosťou chladenia, alebo ohrevu sa nadáva 6 600 l vodného roztoku formaldehydu o koncentrácii 37,1 % hmot. s obsahom 2 % hmot. metanolu, teplota formalínu sa upraví na 25°C, jeho pH sa upraví prídavkom 2 l 10%-ného hydroxidu sodného na 4,0 a pridá sa 2600 kg pevnej močoviny, zmes sa 25 min mieša, skontroluje sa pH a podľa potreby sa upraví prídavkom NaOH na hodnoty 7,8 až 8,2. Do zmesi sa pridá 500 kg pevného melemínu a spolu sa mieša 5 min.

Obsah aparátu obsahujúci predkondenzát formaldehyd-močovina-melemín sa prečerpá do kotla, kde pri teplote 90-102°C prebehne kondenzácia do požadovaného kondenzačného stupňa zisteného spôsobom popísaným v príklade 1.

V priebehu reakcie sa kontroluje pH, ktoré sa udržiava v rozmedzí 5,6-6,5. Reakcia sa samovoľne zastaví prídavkom 10%-ného hydroxidu sodného na hodnoty 6,7-7,8 a ochladením.

Takto pripravený kondenzát sa prečerpáva cez medzizásobník do odparovacieho systému, kde sa súbežne dávkuje spolu so 60%-ným vodným roztokom močoviny a kontinuálne odparuje za vakuu, pri teplote 60°C.

Množstvo dávkovaného kondenzátu a močoviny je v pomere 1:0,30 - 0,45 /optimum 19% hmot. pevnej močoviny ako modifikátora/. Odparené lepidlo sa ochladí na 18-25 °C. Produkt po 24 h stabilizácii je analyzovaný podľa ČSN 66 8629. Reaktivita 80 s/100°C s NH₄Cl, viskozita 220 mPa.s, pH 8,2, únik Fd z vylisovanej DTD 8,5 mg/100 g absolutne suchej DTD.

Príklad 3

248 596

Postup prípravy kondenzátu je zhodný s postupom uvedeným v príklade 1. Modifikácia / dodatočné pridávanie močoviny/ v množstve 19 % pevnej močoviny je rozdelené na dvakrát takto : 12% pevnej močoviny vo forme vodného roztoku o koncentrácii 60% hmot. je pridávané do kondenzátu, ktorého pH bolo upravené na 6,5. Ďalších 7% pevnej močoviny opäť vo forme 60 %-ného vodného roztoku je pridané už do odpareného produktu, pH upravené na 7,9 - 8,3. Analýza produktu bola uskutočnená podľa citovanej ČSN. Reaktivita 75s/100°C s NH_4Cl , viskozita 190 mPa.s, pH 8,2 únik Fd z vylisovanej DTD 7,5 mg Fd/100 g absolútne suchej DTD.

Príklad 4

Do miešaného zásobníka opatreného plášťom s možnosťou chladenia sa nasáva 9,33 m³ vodného roztoku formaldehydu o koncentrácii 37,2 % hmotnostných s obsahom 0,45 % hmotnostných metanolu, jeho pH sa upraví prídavkom 6 l 10%-ného hydroxidu sodného, ochladí sa na 25°C a pridá 3 000 kg pevnej močoviny, po 20 min, miešania sa pridá 1260 kg melamínu, pH roztoku sa upraví na hodnoty 6,5-7,2. Tkto pripravený predkondenzát sa dávkuje do prvého reakčného stupňa v množstve 6 m³/h, kde pri tlaku 0,2 MPa a teplote 110°C prebieha kondenzačná reakcia. Produkt z prvého reakčného stupňa, o viskozite 75 mPa.s sa kontinuálne odoberá do druhého reakčného stupňa, kde prebieha ďalšia kondenzácia prídavkom 1,65m³/h 60%-ného vodného roztoku močoviny a pH sa upravuje prídavkom 10 %-ného hydroxidu sodného. Tento stupeň prebieha pri teplote 55-65°C a tlaku 10,5 kPa.

Z druhého reakčného stupňa sa odoberá produkt o viskozite 200 mPa.s, obsahu voľného formaldehydu 0,4 % hmot., reaktivite 65s/100°C s chloridom amonným / všetko podľa ČSN 66 8629/ a ochladí sa na 20 až 25°C. Produkt po vytvrdení uvoľňuje 0,12 mg Fd/l g vytvrdeného lepidla podľa citovanej ČSN a 7,5 mg Fd/100 g absolútne suchej DTD podľa metodiky FESYP /pěrofrácie s toluénom DIN EN 120/1979/.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

248 598

1. Spôsob výroby nízkotoxických polykondenzátov formaldehydu, močoviny a melamínu, ktoré pri aplikácii v drevárskom a nábytkárskom priemysle uvoľňujú malé množstvo formaldehydu vyznačujúci sa tým, že spoločnou kondenzáciou močoviny a melamínu s formaldehydom sa pripraví predkondenzát pri počístočnom mólovom pomere močoviny a formaldehydu 1:1,3 až 1:2,5 s výhodou 1:1,75 a mólovom pomere melamín : formaldehyd 1:1,15 až 1:10 s výhodou 1:3, pri pH 3,5 až 9,5 s výhodou 5,8 až 6,2, ktoré je upravené prídavkom hydroxidov, alebo uhličitánov alkalických zemín, alebo kovov s výhodou hydroxidom sodným, tento predkondenzát sa ďalej spracováva pri teplote kondenzácie 80 až 135°C, po nakondenzovaní na potrebný kondenzačný stupeň vyjadrený napríklad titráciou s nevodným rozpúšťadlom s výhodou acetonom na spotrebu 15 až 30 ml s výhodou na 18 ml sa ďalej po zneutralizovaní s hydroxidom alkalických kovov alebo smoniskom s výhodou hydroxidom sodným na hodnoty pH 6,5 až 8,5 ďalej kondenzuje ďalším prídavkom modifikačnej močoviny diskontinuálnym a/alebo kontinuálnym spôsobom tak, aby výsledný mólový pomer močoviny a formaldehydu bol 1:1,1 až 1:50 s výhodou 1:1,16, zahustí pri tlaku 2 až 150 kPa, teplote 40 až 90°C na diskontinuálnom a/alebo kontinuálnom zariadení, pričom obsah melamínu v hotovom produkte sa pohybuje v rozmedzí od 0,5 do 20% hmot. s výhodou 5% hmot.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1 vyznačený tým, že modifikačný prídavok močoviny je rozdelený na dvakrát, pričom v prvom stupni sa pridáva 0,5 až 20% hmot. močoviny s výhodou 12% hmot. a v druhom stupni 0,005 až 15 % hmot. močoviny.