



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 241 411

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 07 02 83
(21) (PV 826-83)

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 12/12//
C 08 G 12:40

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 01 02 88

(75)

Autor vynálezu

HAJÍČEK ODON ing.; MATÁTKO JAN ing., PARDUBICE

(54)

Močovinoformaldehydová pryskyřice s nízkým obsahem uvolnitelného formaldehydu

Způsob přípravy močovinoformaldehydové pryskyřice se sníženým obsahem uvolnitelného formaldehydu několikastupňovou kondenzací močoviny s formaldehydem spočívá v tom, že se močovina s formaldehydem kondenzují při molárním poměru 1:1,4 až 2,8 při teplotě od 60 °C do 120 °C a pH od 5,6 do 9,5 v prvním stupni, následuje okyselení 0,001 až 0,2 hmotnostního dílu silné kyseliny jako sírové, chlorovodíkové nebo mravenčí na pH reakční směsi od 3,5 do 6,5, poté se přidá 0,05 až 0,8 hmotnostního dílu močoviny a/nebo melaminu jako modifikantu s úpravou reakční směsi alkalickým louhem na pH 5,5 až 9,5, následuje zahuštění takto vzniklého předkondenzátu za sníženého tlaku od 5 do 70 kPa a modifikace 0,1 až 1 hmotnostním dílem močoviny a/nebo melaminu.

Vynález se týká způsobu přípravy močovinoformaldehydové pryskyřice se sníženým obsahem uvolnitelného formaldehydu.

Problémem uvolňování nezreagovaného formaldehydu při vytvrzování pryskyřice se zabývala řada autorů a různé způsoby, jak toto uvolňování formaldehydu potlačit, jsou popsány například v následujících vynálezech: USP 2 669 551, DBP 2 623 607, DBP 1 055 806, č.a. AO 185 020, BP 691 053, Jap.pat. 8 022 519.

Nevýhodou dosavadních způsobů je buď vysoká technologická náročnost při kondenzaci, řízené hodnotou pH a teplotami 120°C až 150°C, nebo sníženou životností pryskyřice vzhledem k nízkému vzájemnému molárnímu poměru výchozích složek a nebo snížení reaktivity pryskyřice vzhledem k vysokému přídatku modifikantu, projevujícímu se sníženou pevností lepeného spoje a vyšší navlhavostí.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy močovinoformaldehydové pryskyřice se sníženým obsahem uvolnitelného formaldehydu kondenzací močoviny s formaldehydem v molárním poměru 1 : 1,4 až 2,8 při teplotě od 60°C do 120°C při pH od 5,6 do 9,5 v prvním stupni, okyselením reakční směsi 0,001 až 0,2 hmotnostního dílu silné kyseliny jako sírové, chlorovodíkové, nebo mravenčí, vztaženo na hmotnost násady močoviny, na pH reakční směsi od 3,5 do 6,5, který je předmětem vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se ^{následně} přidá 0,05 až 0,8 hmotnostního dílu močoviny a/nebo melaminu jako modifikantu, vztaženo na původní násadu močoviny, a úpravou reakční směsi alkalickým leuhem na pH 5,5 až 9,5. Nakonec se vzniklý polepredukt zahustí za sníženého tlaku od 5 do 70 kPa a modifikuje se 0,1 až 1 hmotnostním dílem močoviny a/nebo melaminu vztaženo na hmotnost původní násady močoviny.

Způsob podle vynálezu vychází z dvouступňové kondenzace pevné močoviny nebo jejího vodného roztoku s vodným roztokem

formaldehydu při molárním poměru výchozích složek 1 : 1,4 až 2,8 (přepočteno na koncentraci výchozích látek jako 100%ních) při pH reakční směsi 5,6 až 9,5. Reakce probíhá v míchaném reaktoru s možností ohřevu a chlazení. Po 15 až 60 minutách varu reakční směsi při teple 60°C až 120°C se provede úprava pH zředěnou silnou kyselinou, jako sírovou, chlorevodíkovou, mravenčí, fosforečnou nebo octovou do rozmezí pH 3,5 až 6,5. Během další polykondenzace za 15 až 90 minut při teplotě 90°C až 110°C je dosaženo požadovaného kondenzačního stupně, to jest viskozita reakční směsi při 70°C se pohybuje v rozmezí 16 až 80 mPa.s. Takto připravený předkondenzát se ihned při teplotě 55°C až 100°C modifikuje 0,05 až 0,8 hmotnostního dílu močoviny a/nebo melaminu ve formě pevných modifikantů, nebo jejich vodných roztoků, zneutralizuje se roztokem alkalického hydroxidu například sodného nebo draselného na hodnotu pH 5,5 až 9,5 a postupně se ochladí na teplotu cca 50°C. Vzniklý poloprodukt se dále zahustí za sníženého tlaku 5 až 70 kPa na požadovanou sušinu 60 až 70 % hmotnostních a modifikuje se dalším přídatkem 0,1 až 1 hmotnostního dílu močoviny a/nebo melaminu. Konečná hodnota pH produktu se podle potřeby upraví na 7,2 až 8,2 přídatkem vodného roztoku silné kyseliny nebo louhu.

Předmět vynálezu je dokumentován následujícími příklady provedení, jimiž však není vyčerpán ani omezen. Uvedená %, popřípadě díly, rozumí se vždy hmotnostní.

Příklady provedení

1. V nerezovém reaktoru opatřeném míchadlem, duplikátorem a zpětným chladičem se v 632 kg 37%ního vodného roztoku formaldehydu o pH 8,6 rozpustí 245 kg pevné granulované močoviny. pH během 1. stupně kondenzace se pohybuje v rozmezí 7,2 až 8,8. Obsah reaktoru se za neustálého míchání vyhřívá do teploty 60°C a dále pak stoupá teplota samovolně extermickou reakcí tak, že teploty 80°C je dosaženo za 15 minut po nadávkování močoviny. Teplota reakční směsi dále samovolně stoupá až na 102°C.

Za dalších 30 minut se reakční směs okyselí přídavkem 0,15 kg 25%ní kyseliny mravenčí na hodnotu pH 5,5. Požadovaného stupně nakondenzování předkondenzátu je dosaženo při teplotě 102°C za dalších 60 minut.

Stupeň nakondenzování lze určit stanovením mísitelnosti vodného roztoku předkondenzátu s acetonem: k 8 ml předkondenzátu přidáme 100 ml destilované vody a po důkladném protřepání titrujeme 10 ml vzniklé směsi acetonem do vzniku trvalého zákalu. Spotřeba acetonu činí 20 ml.

Po dosažení kondenzačního stupně dle výše uvedené titrace se provede modifikace přidáním 40 kg pevné močoviny. Další kondenzace se zastaví zneutralizováním reakční směsi přídavkem 2,5 kg 45%ního louhu sodného při teplotě 95°C. Po dalších 40 minutách dojde k rozpuštění močoviny v míchaném předkondenzátu, který se ochladí na teplotu 50°C. Takto připravený

předkondenzát má při teplotě 30°C a pH 7,5 stabilitu 120 h. Následuje zahuštění předkondenzátu na rotační filmové odparce za tlaku 5 kPa při teplotě $67 \pm 2,5^\circ\text{C}$. Index lomu zahuštěného poloproduktu je 1,470. Zahuštěný poloprodukt se dále modifikuje při teplotě 40°C močovinou tak, že se na 100 kg poloproduktu přidá 18 kg močoviny.

Takto připravená pryskyřice má následující parametry:

viskozita (mPa.s)	512
sušina (% hmotnostní)	66,5
volný formaldehyd (% hmotnostní)	1,02
uvolnitelný formaldehyd (mg.g ⁻¹)	0,38
mísitelnost s vodou při 20°C	1 : 3
pevnost lepeného spoje (MPa)	4,3

pryskyřice je vhodná především pro lepení dřív při zvýšené teplotě s použitím roztoku chloridu amonného jako tvrdidla.

2. V míchaném nerezovém reaktoru opatřeném míchadlem a zpětným chladičem se v 632 kg 37%ního vodného roztoku formaldehydu o pH 8,4 rozpustí 230 kg pevné granulované močoviny. Obsah reaktoru se vyhřívá do teploty 57°C a dále teplota samovolně stoupá exotermickou reakcí tak, že požadované teploty 80°C

je dosaženo za 20 minut po nadávkování močoviny. Teplota reakční směsi dále samovolně vystoupí na 102°C a pH se mění v rozmezí 7,0 až 8,8. Za dalších 20 minut se reakční směs okyselí přídavkem 0,1 kg 20%ní kyseliny orthofosforečné na hodnotu pH 5,3 tak, aby požadovaného stupně nakondenzování předkondenzátu močoviny a formaldehydu bylo dosaženo při teplotě 101°C za dalších 60 minut. Stupeň nakondenzování se stanoví mísitelností zředěného předkondenzátu s acetonem takto: 10 ml předkondenzátu smísíme s 50 ml destilované vody a ze vzniklé směsi se odebere 10 ml vzorku, který se titruje acetonem. Kondenzační stupeň je vyhovující, je-li spotřeba acetonu v rozmezí 16 až 20 ml.

Po dosažení kondenzačního stupně daného výše uvedenou titrací se provede modifikace nezahuštěného předkondenzátu přídavkem 20 kg melaminu při teplotě 90°C a pH reakční směsi se upraví přídavkem 2,2 kg 45%ního hydroxidu sodného na hodnotu 7,3. Po rozpuštění melaminu se za stálého míchání ochladí vzniklý předkondenzát na teplotu 55°C a následuje jeho zahuštění na rotační filmové odparce při tlaku 20 MPa a teplotě $70 \pm 2,5^{\circ}\text{C}$. Index lomu u zahuštěného poloproduktu je 1,477. Tento poloprodukt se dodatečně při teplotě 45°C modifikuje močovinou tak, že na 100 kg odpařeného poloproduktu se přidá 20 kg močoviny. Po úpravě pH na hodnotu 8,2 přídavkem 0,3 kg 30%ní kyseliny mravenčí má takto připravená pryskyřice následující vlastnosti:

viskozita (mPa.s)	1 380
sušina (% hmotnostní)	67,2
volný formaldehyd (% hmotnostní)	0,86
uvolnitelný formaldehyd (mg.g^{-1})	0,48
mísitelnost s vodou při 20°C	1 : 2
pevnost lepeného spoje (MPa)	3,6

takto připravená pryskyřice je v kombinaci s tvrdidlem jako například 5%ní roztok NH_4HSO_4 vhodná k lepení za zvýšené teploty nebo v kombinaci s krystalickou kyselinou šťavelovou k injektážím za účelem zpevnění zeminy.

3. Do míchaného nerezového reaktoru, opatřeného duplikátorem a zpětným chladičem se k 632 kg 37%ního vodného roztoku formaldehydu o pH 8,3 přidá 350 kg 70%ního vodného roztoku močeviny o teplotě 75°C. Teplota směsi dále samovolně stoupá exotermickou reakcí až do 100°C, přičemž pH reakční směsi se mění v rozmezí 6,5 až 9,2.

Za 30 minut od dosažení teploty 80°C se reakční směs okyselí přidávkou 0,15 kg 20%ní kyseliny sírové na pH 4,8. Nárůst teploty nesmí přesáhnout 105°C a požadované viskozity předkondenzátu je dosaženo za dalších 50 minut (požadovaná viskozita předkondenzátu při 70°C v rozmezí 18 až 26 mPa.s). Po dosažení požadovaného kondenzačního stupně dle výše uvedeného měření viskozity předkondenzátu na rotačním viskozimetru se předkondenzát modifikuje přidávkou 20 kg melaminu, pH směsi se upraví na 8,5 přidáním 3 kg 45%ního hydroxidu sodného a po rozpuštění melaminu se předkondenzát ochladí na teplotu 55°C vpuštěním chladicí vody do duplikátoru.

Předkondenzát, ochlazený na teplotu 55°C, se dále zahušťuje na rotační filmové odparce při tlaku 60 kPa a teplotě $78 \pm 2,5^\circ\text{C}$ načež se při teplotě 60°C dodatečně modifikuje melaminem tak, že na 100 kg odpařeného polepreduktu se přidá 9 kg melaminu. Po úpravě pH na hodnotu 7,8 přidáním 0,1 kg 5%ního louhu sodného má připravená pryskyřice následující vlastnosti:

viskozita (mPa.s)	426
sušina (% hmotnostní)	64,2
volný formaldehyd (% hmotnostní)	0,88
uvolnitelný formaldehyd (mg.g ⁻¹)	0,31
mísitelnost s vodou při 20°C	1 : 2
pevnost lepeného spoje (MPa)	3,2

Takto připravenou pryskyřici, která se vyznačuje vyšší odolností lepeného spoje proti navlhavosti, lze v kombinaci s vhodným tvrdidlem použít pro výrobu dřevovláknitých desek lisováním při zvýšené teplotě.

Mezi výhody způsobu přípravy močovineformaldehydové pryskyřice připravené podle vynálezu patří zejména

- snížený obsah volného a uvolnitelného formaldehydu
- dosažení vysoké pevnosti lepeného spoje
- zachování požadované doby zpracovatelnosti.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

241 411

Způsob přípravy močovinoformaldehydové pryskyřice se sníženým obsahem uvolnitelného formaldehydu kondenzací močoviny s formaldehydem v molárním poměru 1 : 1,4 až 2,8 při teplotě od 60°C do 120°C a pH od 5,6 do 9,5 v prvním stupni, ekyselením reakční směsi 0,001 až 0,2 hmotnostního dílu silné kyseliny jako sírové, chlоровodíkové nebo mravenčí, vztaženo na hmotnost násady močoviny, na pH reakční směsi od 3,5 do 6,5, vyznačený tím, že se ^(následně) přidá 0,05 až 0,8 hmotnostního dílu močoviny a/nebo melaminu jako modifikantu, vztaženo na hmotnost původní násady močoviny, s úpravou reakční směsi alkalickým leuhem na pH 5,5 až 9,5, následuje zahuštění takto vzniklého poloproductu za sníženého tlaku od 5 do 70 kPa a modifikace 0,1 až 1 hmotnostním dílem močoviny a/nebo melaminu, vztaženo na hmotnost původní násady močoviny.