



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

247319
(11) (B1)

(22) Prihlášené 11 12 84
(21) (PV 9595-84)

(40) Zverejnené 15 05 86

(45) Vydané 15 01 88

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 12/12
C 08 G 12/32

(75)

Autor vynálezu

KELLNER MICHAL ing., HUMENNÉ, LICHVÁR MILAN CSc.,
KOŠSUTH JAROSLAV ing., LIPKA RADISLAV, MICHALOVCE

(54) **Spôsob výroby kondenzátov a/alebo polykondenzátov formaldehydu s močovinou a melamínom**

1

2

Spôsob výroby kondenzátov a/alebo polykondenzátov formaldehydu s močovinou a melamínom so zníženým únikom formaldehydu dvojstupňovou kondenzáciou močoviny a melamínu s formaldehydom. Tieto kondenzáty sa používajú ako pojidlo v drevárskom a nábytkárskom priemysle.

Výhodou riešenia je, že živica uvoľňuje pri aplikácii vo výrobe DTD, resp. nábytku menej ako 10 mg fd/100 g absolútne suchej DTD podľa DIN EN 120/79, čo vyhovuje emisnej triede E-1 podľa citovanej normy pri zachovaní dobrých lepiacich vlastností a nízkom napučaní hotovej DTD.

Podstatou riešenia je spoločná kondenzácia uvedených surovín z predkondenzátu močovina-melamín-formaldehyd, pričom vstupný mólový pomer močoviny a formaldehydu je 1 : 1,5 až 1 : 2,2 s výhodou 1 : 1,90 a pomer melamínu k formaldehydu 1 : 1,5 až 1 : 10 s výhodou 1 : 3.

Výsledný mólový pomer močoviny a formaldehydu je 1 : 1,1 až 1 : 1,40 s výhodou 1 : 1,18.

Vynález sa týka kontinuálneho, tlakového spôsobu výroby kondenzátov a/alebo polykondenzátov formaldehydu s močovinou a melamínom so zníženým únikom formaldehydu dvojstupňovou kondenzáciou močoviny a melamínu s formaldehydom.

Pri aplikácii močovinoformaldehydových (UF) lepidiel v procese lepenia a hlavne pri ďalšom používaní aglomerovaných materiálov hlavne pri výrobe nábytku a drevostavieb dochádza vplyvom vzdušnej vlhkosti a prítomnosti kyslých látok z tvrdidla UF kondenzátov k ich štiepeniu za vzniku formaldehydu. Tento formaldehyd má nežiadúce vedľajšie účinky, zhoršuje životné prostredie a limituje použitie celej rady výrobkov na báze aglomerovaných materiálov.

Súčasne používané lepidlá vyrábané kontinuálnym spôsobom za zvýšeného tlaku podľa AO 206 094, 209 101, resp. 226 922 umožňujú vyrábať drevotrieskové dosky (DTD), ktoré sú podľa medzinárodne platnej metodiky PESYP (DIN EN 120/1979) zaradené do emisnej triedy E-2. Metodika je založená na perforácii teliesok vmanipulovaných zo skúšobnej DTD s toluénom v predpísanom zariadení, predpísaným spôsobom, ktorý je odbornej drevárskej verejnosti známy. Formaldehyd sa po perforácii stanovuje jodometricky, resp. pri nízkych hodnotách fotokolorimetricky po predchádzajúcom vyfarbení s kyselinou chromotropovou. Lepidlá vyrábané podľa vyššie uvedených AO uvoľňujú od 10 do 30 mg fd/100 g absolútne suchej DTD (trieda E-2), čo v ovzduší drevostavieb pokračuje hodnota príslušnej čs. hygienickej normy 0,035 mg fd/m³ vzduchu (fd = formaldehyd).

Znižovanie úniku formaldehydu je celosvetový problém. V prípade výroby aglomerovaných materiálov pomocou štandardných UF lepidiel sa znižuje únik formaldehydu ich povrchovou úpravou, a to najmä dýhovaním, alebo nátermi dosák, resp. pobytom DNT v atmosfére čpavku. Tieto úpravy však nezabezpečujú dosiahnutie predpísanej požiadavky pre zaradenie dosák, nábytku a pod. materiálov do emisnej triedy E-1, t. j. únik formaldehydu pod 10 mg fd/100 g absolútne 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 1 576 365 chránia výroby pojidlá so zníženým únikom formaldehydu, úpravu výroby pojidlá u odberateľa, alebo úpravu hotovej DTD, ale nezabezpečujú spoľahlivo dosiahnutie emisnej triedy E-1, alebo dochádza k zhoršeniu fyzikálno-mechanických vlastností DTD.

Podobne postupy výroby lepidla podľa AO 185 020, alebo úpravy lepiacej zmesi, resp. prídavkom aditív podľa č. AO 195 490, AO 225 416, AO 229 417 zabezpečujú výrobu DTD, resp. jej úpravu za cenu zhoršenia fyzikálno-mechanických vlastností vyrobenej

DTD, alebo prípravky nie sú v priemyselnom meradle v potrebnej miere dostupné, alebo ich ekonomika je otázna.

V praxi pri využívaní AO 235 386 bolo zistené, že dochádza k poklesu úniku formaldehydu z vylisovanej DTD zisťované perforačnou metódou FESYP z hodnôt v priemere 18 až 20 mg fd/100 g absolútne suchej dosky (AO 206 094) na hodnoty 15 až 17 mg fd/100 g absolútne suchej dosky.

Podstatou tohoto vynálezu je spôsob kontinuálnej výroby močovinomelamínformaldehydovej živice so zníženým únikom formaldehydu dvojstupňovou kondenzáciou močoviny a melamínu pri teplote 102 až 130 °C a tlaku 0,001 až 0,5 MPa v prietochom kontinuálnom zariadení, pričom základný mólový pomer vstupných surovín močoviny a formaldehydu je 1 : 1,5 až 1 : 2,2, s výhodou 1 : 1,90, mólový pomer melamín : formaldehyd 1 : 1,5 až 1 : 10, s výhodou 1 : 3, obsah melamínu v hotovom produkte je 0,005 až 20 % hmot., s výhodou 10 % hmotnostných. Močovino-melamín-formaldehydový predkondenzát sa pripravuje predom v samostatne miešanom aparáte adíciou základných zložiek pri teplote 10 až 60 °C a pH v rozmedzí 7 až 10, s výhodou 8,5, tak, aby bol dodržaný vyššie uvedený mólový pomer vstupných surovín. Úprava pH sa prevádza pridaním alkalického hydroxidu. Pripravený predkondenzát sa nastrekuje do tlakového reaktora, kde prebieha prvý stupeň kondenzácie vstupných surovín.

Nevylučuje sa príprava oboch predkondenzátov v uvedených pomeroch samostatne a ich zmiešanie tesne pred nástrekom do tlakového stupňa reakcie.

V druhom, resp. treťom reakčnom stupni prebieha ďalšia kondenzácia prídavanej tzv. modifikačnej močoviny, ktorá sa dávkuje vo forme vodného roztoku pri tlaku 2 až 20 KPa a teplote 20 až 90 °C, pH 5 až 9, s výhodou 8,2. Komponenty sú do druhého stupňa dávkované kontinuálne, pričom pH sa upravuje prídavkom hydroxidov alkalických kovov vo forme zriedených roztokov najčastejšie v 10 %-nej koncentrácii. Dávkované množstvo močoviny je také, aby výsledný mólový pomer močoviny a formaldehydu bol v rozmedzí 1 : 1,1 až 1 : 1,40, s výhodou 1 : 1,18. Toto dávkované množstvo močoviny je možné rozdeliť na dvakrát. Obsah melamínu v zmesi je od 0,005 do 20 % hmotnostných, s výhodou 10 % hmotnostných.

Podľa tohoto vynálezu sa získa jednoduchou technológiou živica 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 sa oproti pôvodným AO 206 094, 209 101, resp. 226 922 nezhoršujú a oproti AO 235 386 zlepšujú.

Príklad 1

Do miešaného zásobníku opatreného plášťom s možnosťou chladenia sa nadávkuje 2,15 m³ vodného roztoku formaldehydu o koncentrácii 37 % hmotnostných s obsahom 0,45 % hmotnostných metanolu, jeho pH sa upraví prídavkom 5 l 10 %-ného hydroxidu sodného na hodnotu 8,5 a pridá sa 1 260 kg pevného melamínu. Po 30 minútach miešania sa pridá 7,18 m³ vodného roztoku formaldehydu o tej istej koncentrácii ako bolo uvedené vyššie, a pridá sa 3 000 kg pevnej močoviny, pH roztoku je 6 až 6,1. Takto pripravený predkondenzát sa dávkuje v množstve 7 m³/h do prvého reakčného stupňa, kde pri tlaku 0,3 MP a teplote 120 °C prebieha kondenzačná reakcia. Produkt z prvého reakčného stupňa o viskozite 80 mPa .s sa kontinuálne odoberá do druhého reakčného stupňa, kde prebieha ďalšia kondenzácia prídavkom 1,75 m³/h 50 %-ného vodného roztoku močoviny a pH sa upravuje prídavkom 10 l/h 10 %-ného hydroxidu sodného. Tento stupeň prebieha pri teplote 55 °C a tlaku 10,5 kPa. Z druhého reakčného stupňa sa odoberá produkt o viskozite 350 mPa .s obsahu voľného formaldehydu 0,4 % hmotnostných, reaktivite 65 s/100 °C s chloridom amonným (všetko podľa ČSN č. 66 86 29) a ochladí sa na 20 až 25 °C. Produkt po vytvrdení uvoľňuje 0,15 mg fd/1 g vytvrdeného lepidla podľa citovanej ČSN a pod 8,5 mg fd/100 g absolútne suchej DTD podľa metodiky FESYP perforácia s toluénom — DIN EN 120/1979.

Odpadové vody z výroby obsahujú 0,45 percenta hmotnostného metanolu a 1,65 % hmotnostného formaldehydu.

Príklad 2

Do zariadenia popísaného v príklade 1

sa podobným spôsobom nadávkuje 13 430 l formalínu o koncentrácii 37 % hmot., jeho pH sa upraví prídavkom 10 l 10 %-ného hydroxidu sodného na hodnoty 4,5 a pridá sa 5 100 kg pevnej močoviny. Zmes sa pri teplote 20 °C mieša cca 1 h a potom sa pridá 4 000 l formalínu, skontroluje sa, resp. upraví pH na hodnoty 8,5 a pridá sa 2 000 kilogramov melamínu. Nastrek 10 m³/h.

Teplota v prvom reaktori 110 °C, kondenzuje sa do dosiahnutia 150 mPa .s viskozity zmesi. V druhom stupni sa ďalej pridáva druhá časť močoviny v množstve 2,5 m³/h vo forme 60 %-ného roztoku, teplota 60 °C, tlak 11 kPa. Výsledný produkt odoberaný po dosiahnutí indexu lomu 1,482 má obsah sušiny 66,1 % hmot., viskozitu 400 mPa .s, obsah voľného formaldehydu 0,45 %. Uvoľnený fd podľa FESYP 6 mg.

Príklad 3

Do zariadenia popísaného v príklade 1 sa podobným spôsobom nadávkuje 17 430 l 37 %-ného formalínu, jeho pH sa upraví prídavkom 18 l 10 %-ného hydroxidu sodného na hodnoty 4,3 a pridá sa 5 100 kg pevnej močoviny. Zmes sa 1 hodinu mieša pri teplote 18 až 20 °C, potom sa skontroluje pH a podľa potreby upraví prídavkom hydroxidu sodného na hodnoty 8,2 až 8,5 a pridá sa 1 800 kg pevného melamínu.

Zmes sa po 10 min. miešania nastrekuje do prvého reaktora v množstve 10 m³/h.

Ďalší postup je ako v príklade 1.

Výsledný produkt odoberaný po dosiahnutí indexu lomu 1,480 má obsah sušiny 65,7 % hmotn., viskozitu 190 mPa .s, obsah voľného formaldehydu je 0,30 % hmot. Uvoľnený fd zo skúšobnej DTD podľa metódy FESYP 8,2 mg/100 g absolútne suchej DTD.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby kondenzátov a/alebo polykondenzátov formaldehydu s močovinou a melamínom so zníženým únikom formaldehydu dvojstupňovou kondenzáciou močoviny a melamínu s formaldehydom vyznačujúci sa tým, že v prvom stupni sa kondenzuje predkondenzát pri teplote 80 až 130 °C s výhodou 120 °C a tlaku 0,001 až 0,5 MPa v prietochom kontinuálnom zariadení, pričom základný mólový pomer vstupných surovín močoviny a formaldehydu je 1 : 1,5 až 1 : 2,2, s výhodou 1 : 1,9, obsah melamínu v hotovom produkte je 0,005 až 20 % hmotnost-

ných, s výhodou 10 % hmotnostných pri pH 4,5 až 8,5, s výhodou 6,2, ktoré je upravené prídavkom hydroxidu alkalických kovov, s výhodou hydroxidom sodným a v druhom stupni sa zmes ďalej kondenzuje a zahusťí pri tlaku 2 až 20 kPa, teplote 20 až 90 °C, s výhodou 55 °C n obsah sušiny 50 až 70 % hmotnostných za kontinuálneho prídavku močoviny tak, aby výsledný mólový pomer močoviny a formaldehydu bol 1 : 1,1 až 1 : 1,40, s výhodou 1 : 1,18 za prídavku hydroxidu alkalických kovov, s výhodou hydroxidu sodného pri pH 6 až 9,5, s výhodou 8,5.