



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227901

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 14 08 79  
(21) (PV 5540-79)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 12/36

(40) Zveřejněno 28 05 82

(45) Vydáno 15 05 86

(75)  
Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., LIPKA RADISLAV, AMBROŽ FRANTIŠEK ing.,  
FRIDRICH FRANTIŠEK ing., MICHALOVCE, FEDÁK JÁN, NIŽNÝ HRABOVEC,  
DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA

(54) Způsob výroby močovinoformaldehydových kondenzátů

Výroba ve vodě málo rozpustných a/nebo nerozpustných močovinoformaldehydových kondenzátů působením formaldehydu na močovinu za katalýzy minerálními kyselinami. Nejvýhodnější molární poměr močoviny ku formaldehydu je 0,90 až 1,51. Produkty mohou sloužit jako komponenty pro přípravu hnojiv, gumárenských chemikálií a jiných výrobků chemické technologie.

Tento vynález pojednává o výrobě močovinoformaldehydových kondenzátů ve vodě málo s/ nebo špatně rozpustných. Proces je realizován působením formaldehydu na močovinu v molárním poměru močoviny ku formaldehydu nejlépe 0,90 až 1,51 a za katalýzy minerálními kyselinami.

Močovinoformaldehydové kondenzáty nacházejí široké uplatnění jako lepidla, nátěrové hmoty, apretury v textilním a papírenském průmyslu, jako pomelorozpustná dusíkatá hnojiva, jsou součástí některých kosmetických preparátů a směsí pro nutriční účely. Monomerní formou, aplikovanou ve vyjmenovaných artiklech, je většinou předkondenzát s výchozím molárním poměrem močoviny ku formaldehydu menším, jak 0,66, tedy převážně di- a tri-methylolmočovina.

Pro aplikaci v některých kosmetických preparátech je monomerní formou většinou monomethylolmočovina. V pomelurozpustných hnojivech jsou aplikovány molární poměry močoviny ku formaldehydu 0,55 až 6,40 a proces je většinou realizován s předkondenzací v alkalickém prostředí jako prvním stupněm syntézy.

Příprava polymethylolmočoviny spočívá v působení formaldehydu na vodný roztok močoviny při teplotě 4 °C až teplotě bodu varu reakční směsi, po dobu jedné hodiny až několika dní a při pH většinou 8 až 11. Rezultující produkty při vyšší teplotě nebo v kyselém prostředí snadno polykondenzují, v případě monomethylol- a dimethylolmočoviny na tri- až heptaméry (Gavat a kol.: Rev. Roum. Chim. 1968, 13, 599; J. I. de Jong a J. de Jonge: Rec. trav. Chim. 1953, 72 1 027), nebo i cyklické struktury (G. Walter: Trans. Faraday Soc. 1936, 32, 377; H. B. Yuska a E. Fishkin: Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem., Pap. 1973, 33, 308).

Příčinou reaktivity mono- a dimethylolmočoviny v kyselém prostředí je vznik N-karbamoyl-karbénium-iminium iontu, který potom stakuje strukturálně příhodnou nukleofilní substancí (H. Petersen: Textil-Rundschau 1961, 16, 646); tyto N-Mannichovy polykondenzace jsou principiálně lepidlářských a apretačních aplikací předkondenzátů.

Velkému praktickému významu reakce formaldehydu s močovinou v alkalickém prostředí koresponduje poměrně vysoká publikační aktivita. Naproti tomu o kondenzaci formaldehydu s močovinou v kyselém prostředí obsahuje literatura podstatně méně údajů.

Jedním z prvních specifikovaných produktů reakce formaldehydu s močovinou v kyselém prostředí byla metyléndimočovina, získaná několikedenním působením 1 molu formaldehydu na 1,33 molu močoviny (Dixon: J. Chem. Soc. 1918, 113, 233) nebo na 8 molů močoviny (H. Kadowaki: Bull. Chem. Soc. Japan 1936, 11, 248) nebo nověji 3,32 molů formaldehydu ve formě 40% vodného roztoku na 20 molů močoviny (F. B. Slezák a kol.: J. Org. Chem. 1960, 25, 1 672; U. S. patent č. 3 035 055), ve všech případech za normální teploty.

Z metyléndimočoviny a formaldehydu v kyselém prostředí za normální teploty rezultovaly trimetyléntetra- a pentametylénhexamočoviny (H. Kadowaki: Bull. Chem. Soc. Japan 1936, 11, 248). Směsí metyléndi-, trimetyléntetra-, tetrametylénpenta-, pentametylénhexa- a hexametylénheptamočoviny rezultovaly ze studia kyselého katalyzované kondenzace formaldehydu s močovinou (J. I. de Jong a J. de Jonge: Rec. trav. Chim. 1953, 72, 1 027): byly zde aplikovány vodné roztoky formaldehydu o koncentraci 2 až 7,5 mol substance v litru a vodné roztoky močoviny o koncentraci 2 až 5 mol substance v litru, při výchozích molárních poměrech močoviny ku formaldehydu 1,00 a 0,66, při teplotách reakce 25 až 76 °C a pH reakční směsi 1,7 až 6,6. V citované práci je však nejasně prezentovaná reakční doba.

Lineární polykondenzáty byly pomocí NMR-spektroskopie dokázány v reakčních směsích s výchozím molárním poměrem močoviny ku formaldehydu 0,77 až 0,50 při pH reakční směsi 4,5 až 8,5 (Slonin I. Ja. a kol.: Vysokomol. soedinenija, Ser. A, 1977, 19, 776).

Cyklický dimér, konkrétně 2-keto-5-karbamoyl-1,3,5-perhydrotriazin, byl pomocí NMR-spektroskopie prokázán jako produkt kyselého katalyzované kondenzace monomethylolmočoviny

za mírných podmínek reakce (H. B. Yuska a E. Fishkin: Am. Chem. Soc., Div. Org. Plast. Chem., Pap. 1973, 33, 308.).

Z novějších prací je zajímavá příprava kondenzátu pro hnojivářské účely, při které se vychází z molárního poměru močoviny ku formaldehydu 1,30 až 1,45 a reakce je vedena za přítomnosti katalytického množství octanu, štavelanu, citranu nebo vinanu močoviny (SSSR autor-ské osvědčení č. 570 579 - Derwentovo č. 51103A/28).

Z výše uvedeného vyplývá, že přípravu trimetylén-tetra- až hexametylénheptamočoviny, resp. cyklických struktur, tedy ve vodě málo rozpustných a nerozpustných kondenzátů, lze realizovat jednak přes polymetylolmočoviny (zejména mono- a dimetylolmočoviny) a jednak přímo působením formaldehydu na močovinu za katalýzy substancemi kyselé povahy.

Druhý způsob syntézy je z technicko-ekonomického hlediska přijatelnější hlavně proto, že je vynechána poměrně zdlouhavá příprava předkondenzátu.

Z citovaných prací o kysele katalyzované kondenzaci formaldehydu s močovinou vyplývá, že jsou použity zředěné roztoky reaktantů, nejasně je specifikována reakční doba, po případě jsou i použity katalyzátory, které z hlediska dalšího použití kondenzátu mohou být na závadu.

Tento vynález řeší přípravu ve vodě málo rozpustných a nerozpustných kondenzátů, resultujících z výchozích molárních poměrů močoviny ku formaldehydu s výhodou 0,90 až 1,51. Množství předkládané vody v reakční směsi je oproti citovaným pracím smíšené na 6 až 16 molů vody na 1 mol do reakce brané močoviny, což umožňuje výhodnější izolaci produktu jak z hlediska energetického (při sušení reakční směsi) tak ekologického (možnost vrácení matečných louhů do procesu).

Příprava močovinoformaldehydových kondenzátů podle tohoto vynálezu sestává ze tří stupňů:

- v prvním stupni se působí formaldehydem na močovinu za přítomnosti 0,001 až 0,010 molu minerální kyseliny na 1 mol močoviny při teplotách do 105 °C;
- v druhém stupni je po ukončené reakci pH směsi upraveno pomocí zásaditě reagující substance (např. zředěným roztokem hydroxidu sodného) na hodnotu 4 až 8;
- v třetím stupni je provedena izolace kondenzátu z reakční směsi a to buď filtrací, odstředěním nebo sušením reakční směsi v rozprašovací sušárně;

Pro některé účely je možné kondenzáty získat procesem, v němž je vynechán druhý stupeň. Celý proces může být veden diskontinuálně nebo kontinuálně.

Při filtraci nebo odstředování reakční směsi odpadá matečný louh, který je možné vracet do procesu např. jako rozpouštědlo močoviny.

Produkty, resultující z postupu podle tohoto vynálezu, je možné aplikovat ve speciálních odvětvích chemické technologie, jako např. ve výrobě hnojiv, výrobě gumárenských chemikálií a jinde.

#### P ř í k l a d i

40 hmot. dílů močoviny (to je 0,666 mol močoviny) bylo rozpuštěno v 50 objemových dílech vody a k roztoku 12 °C teplému bylo přidáno 40 objemových dílů 40,08 % hmot. formaldehydu (to je 0,587 mol formaldehydu a 1,463 mol vody). Za míchání byla směs okyselena 1,2 objemovými díly 20,3% kyseliny dusičné (to je 0,004 mol kys. dusičné).

Po pěti minutách reakce dosáhla směs maximální teploty, to je 59,5 °C a potom byla ochlazená na teplotu 26 °C. Po úpravě pH reakční směsi pomocí cca 20% vodného roztoku hydroxidu sodného na hodnotu 7 byl produkt izolován filtrací na vakuové nuči.

Rezultovalo 80 hmot. dílů filtračního koláče, který sušením v tenké vrstvě po dobu 2 hodiny při teplotě 95 až 100 °C dal 40,2 hmot. dílů sušiny. Z izolace produktu odpadlo 29 objemových dílů metečných lounů.

Pomocí diferenciální termální analýzy (DTA), pracující s navážkami vzorku okolo 0,1 g a lineární rychlostí vzestupu teploty 6 °C za minutu, byl nalezen u produktu počátek první endotermní změny v pevné fázi při 119,7 °C, její pík při 133,2 °C, a počátek endotermního rozkladu v pevné fázi při 221,4 °C s píkem při 245,5 °C.

#### P ř í k l a d 2

40 hmot. dílů močoviny (to je 0,666 mol močoviny) bylo rozpuštěno v 50 objemových dílů vody (to je 2,775 mol vody) a k tomuto roztoku, 13 °C teplému, bylo přidáno 50 objemových dílů 40,08% formaldehydu (to je 0,734 mol formaldehydu a 1,829 mol vody). Za míchání bylo k reakční směsi přidáno 1,2 objem. dílu 20,3% kyseliny dusičné (to je 0,004 mol kys. dusičné).

Po devíti minutách reakce dosáhla směs maximální teploty, to je 62 °C, a byla potom ochlazena na 25 °C. Pomocí cca 20% vodného roztoku hydroxidu sodného bylo pH této směsi upraveno na hodnotu 7 a potom byla provedena filtrace na vakuové nuči. Rezultovalo 80 hmot. dílů filtračního koláče, který sušením jako v příkladě 1 dal 48,1 hmot. dílů sušiny.

Pomocí DTA jako v příkladě 1 byl nalezen u tohoto produktu počátek první endotermní změny v pevné fázi při 117 °C a její pík při 126,5 °C a počátek endotermního rozkladu v pevné fázi při 235,6 °C a jeho pík při 251,7 °C.

#### P ř í k l a d 3

800 hmot. dílů močoviny (13,320 mol močoviny) bylo rozpuštěno v 1 800 objemových dílech vody (99,911 mol vody). K tomuto roztoku, 7 °C teplému, bylo přidáno 900 objemových dílů formaldehydu o obsahu 407 hmot. dílů substance v 1 000 objemových dílech roztoku (tedy 12,198 mol formaldehydu a 34,369 mol vody).

K této směsi bylo přidáno 25 objemových dílů 20,3% kyseliny dusičné (0,072 mol kyseliny dusičné). Maximální teplota směsi, dosažená po 18 minutách reakce, činila 68 °C. Po ochlazení směsi na 50 °C bylo její pH přidávkem 15 objemových dílů cca 20% roztoku hydroxidu sodného upraveno na hodnotu 4,5. Zneutralizovaná reakční směs byla vedena do rozprašovací sušárny se vstupní teplotou 180 °C; dávkování směsi bylo realizováno takovou rychlostí, aby teplota výstupních plynů byla 85 až 95 °C. Rezultovalo 920 g produktu ve formě jemného prášku a dalších 25 g bylo zachyceno z proudu odcházejících plynů.

Pomocí DTA jako v příkladě 1 byl u tohoto kondenzátu nalezen počátek první endotermní změny v pevné fázi při 114,4 °C a její pík při 125,0 °C, a počátek endotermního rozkladu v pevné fázi při 240,0 °C s píkem při 253,9 °C.

#### P ř í k l a d 4

Reakce byla vedena podobně, jako v příkladu 3 s tím rozdílem, že po přidání poloviny celkového množství formaldehydu byla směs vyhřáta na 60 °C, potom byla nadávkována kyselina dusičná jako v příkladě 3, čímž dosáhla směs pH = 6,5. Po vytvoření mléčného zákalu reakční směsi byla přidána druhá polovina množství formaldehydu. Maximální teplota reakce činila 94 °C. Po 20minutovém vzájemném působení komponent byla směs ochlazena na 63 °C, zneutralizována přidávkem 16 objemových dílů cca 20% vodného roztoku hydroxidu sodného a zfiltrována na nuče. Rezultovalo 2 135 hmot. dílů filtračního koláče s obsahem 896 hmot. dílů sušiny.

Pomocí DTA jako v příkladě 1 byl u kondenzátu nalezen počátek první malé endotermní změny v pevné fázi při 104,5 °C a její pík při 109,0 °C, počátek druhé, málo výrazné a protáhlé endotermní změny v pevné fázi při 115,8 °C a její pík při 142,8 °C a konečně počátek endotermního rozkladu v pevné fázi při 243,1 °C.

#### P ř í k l a d 5

800 hmot. dílů močoviny (13,320 mol močoviny) bylo rozpuštěno v 2 560 objemových dílů 11,99% vodného roztoku formaldehydu (10,571 mol formaldehydu a 129,304 mol vody). Teplota roztoku byla upravena na 34 °C a potom bylo přidáno 20 objemových dílů 20,3% kyseliny dusičné (0,057 mol kyseliny dusičné).

Maximální teplotu, to je 71 °C, dosáhla směs po 11 minutách reakce. Potom byla směs vedena do rozprašovací sušárny, pracující se vstupní teplotou 230 °C a teplotou výstupních plynů 70 až 75 °C. Rezultovalo 898 g produktu ve formě jemného prášku a z odcházejících plynů bylo zachyceno ještě 20 g kondenzátu.

Pomocí DTA jako v příkladě 1 bylo zjištěno, že počátek první, málo výrazné endotermní změny v pevné fázi je při 104,4 °C a její pík při 110,0 °C, počátek druhé, málo výrazné a protáhlé endotermní změny v pevné fázi je při 115,5 °C a její pík při 124,6 °C a počátek rozkladu v pevné fázi je při 234,5 °C.

#### P ř í k l a d 6

Reakce byla vedena jako v příkladě 5 s tím rozdílem, že na 13,320 mol močoviny bylo do reakce bráno 8,809 mol formaldehydu (ve formě 11,99% vodného roztoku), počáteční teplota směsi roztoků byla 26,5 °C a maximální teplotu, to je 60,5 °C, dosáhla reakční směs po 12 minutách reakce.

Sušení bylo realizováno jako v příkladu 5, jen nátok reakční směsi do rozprašovací sušárny byl regulován tak, aby plyny na výstupu měly teplotu 80 až 85 °C. Produkt byl zřetelně hrubozrnější, než v příkladu 5.

#### P ř í k l a d 7

Roztok 312,5 hmot. dílů močoviny (5,203 mol močoviny) v 1 000 objemových dílech 11,99% formaldehydu (4,129 mol formaldehydu a 50,509 mol vody) byl po úpravě jeho teploty na 30 °C okyselen přídatkem 0,85 objemových dílů 94,6% kyseliny sírové (0,015 mol kyseliny sírové).

Maximální teploty, to je 69 °C, dosáhla směs za 19 minut reakce. Po úpravě teploty reakční směsi na 35 °C a jejího pH na hodnotu 6 (cca 20% roztokem hydroxidu sodného) bylo provedeno odstředění. Rezultovalo 671,6 hmotnostních dílů filtračního koláče s obsahem 49,43 % hmot. vlhkosti. Z izolace produktu rezultovalo 660 objemových dílů matečných loughů.

#### P ř í k l a d 8

312,5 hmot. dílů močoviny (5,203 mol močoviny) bylo rozpuštěno v 660 objemových dílech matečných loughů z příkladu 7. Rezultující roztok, vyhřátý na teplotu 25 °C, byl smísen s 351,6 objemovými díly roztoku formaldehydu o obsahu 407 hmot. dílů substance v 1 000 objemových dílech roztoku (tedy byl smísen s 4,765 mol formaldehydu a 13,427 mol vody).

Roztoky byly okyseleny přídatkem 0,94 objemových dílů 94,6% kyseliny sírové (0,016 mol kyseliny sírové). Po 14 minutách dosáhla reakční směs maximální teploty, to je 64 °C. Po úpravě pH směsi na hodnotu 6 a ochlazení na teplotu 20 °C byla realizována izolace produktu odstředěním. Rezultovalo 615,7 hmot. dílů filtračního koláče s obsahem 41,6 % hmot. vlhkosti, to je 97,2 % oproti teorii. Z izolace produktu odpadlo 725 objemových dílů matečných loughů.

## Příklad 9

Do míchaného reaktoru se zadržívá 10 minut a pracovní teplotou 52 až 55 °C je uváděno hodinově 1 000 objemových dílů 30,77% roztoku močoviny 6 až 8 °C teplého (5,550 mol močoviny hodinově) a obsahujícího 1,45 hmot. dílů kyseliny dusičné (0,023 mol kyseliny dusičné). Do tohoto reaktoru je současně uváděno 325 objemových dílů 37,17% roztoku formaldehydu za hodinu (4,405 mol formaldehydu) 6 až 15 °C teplého.

Obsah reaktoru je potom kontinuálně nastříkáván do rozprašovací sušárny se vstupní teplotou 230 °C a teplotou vystupujících plynů 90 až 95 °C. Rezultuje tak 369 hmot. dílů produktu za hodinu ve formě jemné moučky. Z odcházejícího proudu plynů ze sušárny lze ještě zachytit 10 až 20 hmot. dílů produktu za hodinu.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby močovinoformaldehydových kondenzátů, vyznačující se tím, že sestává ze tří stupňů, přičemž v prvním stupni se ve vodném prostředí působí na močovinu 10 až 41% vodným roztokem formaldehydu, s výhodou se působí 11,99 až 40,08% vodným roztokem formaldehydu, při výchozím molárním poměru močoviny ku formaldehydu 0,80 až 1,80, s výhodou při výchozím molárním poměru močoviny ku formaldehydu 0,90 až 1,51, a při výchozím molárním poměru vody v reakční směsi ku močovině 6 až 16, s výhodou při výchozím molárním poměru vody v reakční směsi ku močovině 6,36 až 10,08, za přítomnosti 0,001 až 0,010 mol minerální kyseliny na 1 mol močoviny, s výhodou za přítomnosti 0,003 až 0,006 mol minerální kyseliny na 1 mol močoviny, při teplotách 0 až 105 °C, s výhodou při teplotách 6 až 94 °C, po dobu 3 až 60 minut, s výhodou po dobu 5 až 20 minut, v druhém stupni je pomocí zásaditě reagující substance, jako je na příklad vodný roztok hydroxidu sodného, upraveno pH reakční směsi na hodnotu 4 až 8, s výhodou je upraveno na hodnotu pH 4,5 až 7,0, a ve třetím stupni je provedena izolace kondenzátů pomocí filtrace, odstředění nebo sušení reakční směsi v rozprašovací sušárně.

2. Způsob výroby močovinoformaldehydových kondenzátů podle bodu 1, vyznačující se tím, že na vytvoření vodného prostředí v prvním stupni je použito i filtrátu po izolaci kondenzátů ve stupni třetím.

3. Způsob výroby močovinoformaldehydových kondenzátů podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že proces je veden diskontinuálně, nebo kontinuálně.