



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 405

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 12 78
(21) PV 8384-78

(51) Int. Cl.³ C0 8 G 12/12

(40) Zveřejněno 30 04 80
(45) Vydáno 01 04 83

(75)
Autor vynálezu MIKŠOVÁ FILOMENA ing.,
FAJKOŠ LUBOMÍR ing.,
HUBATSCH HORST ing.,
MAREK JAROSLAV ing., OSTRAVA
ČERNÝ JAROSLAV ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy termoreaktivních močovinoformaldehydových pryskyřic

1

Močovinoformaldehydové pryskyřice, používané jako lepidla na dřevo nebo jako pojiva aglomerovaných materiálů, se běžně připravují dvoustupňovou alkalicko-kyselou kondenzací základních složek, tj. krystalické nebo granulované močoviny a vodného 37%ního roztoku formaldehydu, nejčastěji v molovém poměru 1:2, za teploty blízké bodu varu reakční směsi, zahušťují se na obsah sušiny kolem 65 %. Takto připravené kondenzáty se "modifikují" přísadou další močoviny ke snížení obsahu volného a labilně vázaného formaldehydu. Tím se sníží množství formaldehydu unikajícího při zpracování těchto pryskyřic za horka a omezí se dodatečné uvolňování formaldehydu z lepeného nebo spojeného materiálu (Z. Wirpsza, J. Brzezinski, Aminoplasty, VNT Warszawa 1970).

Dodatečně přidaná močovina váže formaldehyd tak, že s ním tvoří nízkomolekulární adiční sloučeniny jako v první fázi kondenzace a reaguje s reaktivními metylovými skupinami za vzniku vyšších kondenzátů. Tím se mění charakter pryskyřice, snižuje se její rozpustnost, skladovací stabilita a zvláště reaktivita a tím i schopnost dokonalého vytvrzení. Množství přidávané močoviny do základního močovinoformaldehydového kondenzátu bývá obvykle 10 až 20 %, počítáno v sušině. Větší přísada se již zřetelně projevuje ve zhoršené tvrditelnosti pryskyřice a ve zhoršených vlastnostech zpracovaného materiálu. Všeobecně se tvrdí, že konečný molový obsah formaldehydu v upravené pryskyřici nemá být nižší než 1,4 na 1 mol močoviny. Avšak i taková pryskyřice obsahuje ještě 0,3 až 0,5 % volného formaldehydu a několiknásobek uvolnitelného formaldehydu, což nevyhovuje přísným hygienickým požadavkům (předpis min. zdravotnictví ČSSR č. 34/1967).

Bylo doporučeno přidávat k močovinoformaldehydovým pryskyřicím i další látky schopné vázat volný formaldehyd, jako např. amoniak. V tomto případě je pokles reaktivity pryskyřice ještě výraznější a k dostatečnému vytvrzení pryskyřice je zapotřebí jednak použít zvýšené množství kyselého katalyzátoru, jednak zvyšovat teplotu nebo prodlužovat dobu

zpracování, s dalšími nepříznivými důsledky.

Nyní bylo nalezeno, že pro uvedený účel lze připravit reaktivní močovinoformaldehydovou pryskyřici s dobrou skladovací stabilitou, která prakticky neobsahuje volný formaldehyd a množství uvolnitelného formaldehydu je mimořádně nízké. Dosahuje se toho podle tohoto vynálezu, který popisuje způsob přípravy termoreaktivních močovinoformaldehydových pryskyřic vícestupňovou kondenzací vodného roztoku močoviny a molového přebytku formaldehydu, vhodných zejména k pojení aglomerovaných materiálů. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se podrobí reakci 65 až 80%ní roztok parciálně hydrolyzované močoviny a 36 až 50%ní roztok formaldehydu, který obsahuje nejvýše 1 % metanolu. Přitom počáteční molový poměr aminových a aldehydových skupin je 0,9 až 1,1. Nejdříve se kondenzuje při pH 6 až 8 a pak při pH 4 až 6, při teplotě 80 až 100 °C a celkové reakční době obou stupňů 40 až 120 minut. Pak následuje neutralizace reakční směsi a vakuové zahuštění. Takto získaný produkt reaguje dále při pH 6 až 8 a teplotě 30 až 60 °C po dobu 2 až 10 hodin s dalším množstvím roztoku parciálně hydrolyzované močoviny tak, že celkový molový poměr reaktivních skupin výchozích složek je 1,4 až 1,8.

Pryskyřice podle vynálezu má při velmi nízkém obsahu uvolnitelného formaldehydu nesníženou reaktivitu. Je to důsledek použití mimořádně nízkého molového přebytku formaldehydu v pryskyřici, což je umožněno tím, že druhá reakční složka je částečně hydrolyzována. Za uvedených podmínek dochází v celém průběhu přípravy močovinoformaldehydové pryskyřice podle vynálezu v podstatě k její modifikaci směsí sloučenin vzniklých hydrolyzou močoviny, které v určitém vhodném poměru a množství výrazně zlepšují vlastnosti této pryskyřice. Přispívá k tomu i ta okolnost, že podle vynálezu použitý formaldehyd je prakticky bez metanolu. Metanol v reakční směsi je schopen blokovat reaktivní skupiny pryskyřice a tím zhoršovat její tvrditelnost. Pryskyřice podle vynálezu je dostatečně ředitelná vodou, protože obsahuje větší množství hydrofilních látek a skupin, které však nezhoršují odolnost vytvrzené pryskyřice proti vodě. Životnost pryskyřice s katalyzátorem je zcela vyhovující a rovněž její stabilita při skladování.

Močovinoformaldehydové pryskyřice podle vynálezu mají velmi dobré aplikační vlastnosti a ve srovnání s běžnými pryskyřicemi tohoto typu uvolňují jak při zpracování, tak při dlouhodobém použití jimi lepených nebo pojených materiálů podstatně nižší množství formaldehydu.

Je známo, že močovina ve vodném roztoku může za určitých podmínek podléhat hydrolytickým reakcím. Hydrolyzu podporují kyseliny, alkálie nebo zvýšená teplota. Při hydrolyze močoviny probíhají opačné chemické pochody, než při její syntéze z amoniaku a kysličníku uhlíčitého, a jsou provázeny dalšími reakcemi vzniklých sloučenin. Hydrolyzou močoviny vzniká především karbamidan amonný, dále kyanatan amonný a jejich hydrolyzou uhlíčan amonný, který je disociován a popřípadě rozložen v původní složky. Přeměny a vzájemné reakce vedou ke kyselině izokyanaté, kyanurové a k biuretu, popřípadě k dalším sloučeninám. Malý podíl některých z těchto sloučenin může být obsažen i v technické močovíně, a to v množství několika promile.

Parciální hydrolyzu močoviny lze vhodně provádět dlouhodobým zahříváním koncentrovaného roztoku technické močoviny v mírně alkalickém prostředí. Vhodná koncentrace roztoku močoviny je 65 až 80 %, pH 7 až 9, nejlépe 8, teplota 60 až 90 °C, nejlépe 70 °C, a doba 12 až 72 hodin, nejlépe 24 až 48 hodin. Urychlení hydrolyzy, např. vyšší teplotou, není účelné, neboť vede jednostranně ke konečným produktům, amoniaku a kysličníku uhlíčitému. Za uvedených optimálních podmínek proběhne hydrolyza do 3 až 5 % přeměněné močoviny, jak je možno zjistit analyticky, např. gelovou permeační chromatografií. Hydrolyzu lze sledovat i stanovením amoniakových sloučenin, resp. amoniaku a kysličníku uhlíčitého, které jsou úměrné úbytku aminoskupin močoviny. Stupeň hydrolyzy močoviny pro přípravu močovinoformaldehydové pryskyřice podle vynálezu by neměl překročit 10 %.

Při reakci produktů hydrolýzy močoviny se zachovanými aminoskupinami, např. biuretu, s formaldehydem vznikají podle tohoto vynálezu adiční sloučeniny obdobné močovinovým, s nimiž kondenzují na směsnou pryskyřici. Další produkty hydrolýzy, tytu amoniových solí, vytvářejí s formaldehydem aldehydamoniaky až hexametylentetramin, čímž snižují počáteční obsah formaldehydu v reakční směsi. Uvedené látky působí v neutrálním prostředí jako regulátory pH a příznivě ovlivňují adiční reakci, později v kyselé fázi kondenzace a zvláště v konečné fázi vytvrzování za podmínek zpracování se tyto sloučeniny rozkládají a zabudují do močovinoformaldehydové pryskyřice. Počáteční i konečný molový poměr parciálně hydrolyzované močoviny a formaldehydu lze nejlépe vystihnout molovým poměrem aminoskupin a aldehydových skupin NH_2/CHO vyjádřeným jejich podílem, který na počátku kondenzace je blízký 1, na konci 1,4 až 1,8.

Pryskyřice podle tohoto vynálezu lze připravovat na obvyklém výrobním zařízení uvedeným postupem za dodržení vyznačených podmínek. Neutralizaci nebo okyselování lze provádět běžnými alkáliemi, např. hydroxidem sodným, nebo kyselinami, jako sírovou, chlorovodíkovou, mravenčí aj., pomocí pH-metru, popřípadě barevných indikátorů. Kondenzaci zahuštěného roztoku pryskyřice s dalším roztokem parciálně hydrolyzované močoviny je možno provádět buď jednorázovým přidavkem tohoto roztoku, nebo jeho přidáváním po částech nebo kontinuálně do předepsaného konečného molového poměru reaktivních skupin výchozích složek.

Technický účinek vynálezu spočívá v jednoduchém způsobu přípravy močovinoformaldehydových pryskyřic zlepšených zpracovatelských vlastností, zvláště v ohledu uvolňování formaldehydu. Tím lze dosáhnout podstatného zlepšení hygienických podmínek ve výrobních prostorech při jejich zpracování na lepené a aglomerované materiály a rovněž v obytných a jiných prostorech, kde je těchto materiálů použito.

Pryskyřice podle vynálezu mají hlavní uplatnění pro výrobu aglomerovaných a vrstvených materiálů, zvláště třískových, pilinových a pazdeřových desek, překližek apod. Uplatňují se i jako pojiva anorganických materiálů, např. křemičitého písku pro slévárenské účely nebo brusných prostředků, keramických a jiných hmot. V kombinaci s jinými pryskyřicemi nebo modifikujícími látkami mohou sloužit k lepení, impregnaci, natírání a dalším úpravám papíru, textilu, kůže a jiných materiálů. Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu neomezuje. Tam uvedené díly a procenta značí jednotky hmotnostní.

Příklad 1

K 162 dílům neutrálního 37%ního roztoku formaldehydu s 0,2 % metanolu se za míchání přidá 86 dílů horkého 70%ního roztoku parciálně hydrolyzované močoviny (obsah biuretu 1,0 %, obsah NH_4 1,5 %), vyhřeje se na teplotu varu a udržuje 20 minut. Pak se reakční směs okyselí na pH 4,7, vaří 30 až 40 minut do dosažení viskozity 17 mPa.s, neutralizuje a vakuově zahustí na 70 % sušiny. Po přidavku 51 dílů 70%ního roztoku parciálně hydrolyzované močoviny se kondenzuje dále při pH 6,5 a teplotě 40 až 50 °C po dobu 8 hodin. Potom se zchladí na teplotu 25 až 30 °C.

Zneutralizovaný ochlazený roztok pryskyřice má neomezenou mísitelnost s vodou, viskozitu 55 sekund, želatinační dobu s 10 % katalyzátoru (15%ní chlorid amonný) při 100 °C 75 sekund, obsah volného formaldehydu je nižší než 0,1 % a obsah uvolnitelného formaldehydu ve vytvrzené pryskyřici je 0,2 mg/g hmoty. Životnost pryskyřice při skladovací teplotě 20 °C je delší než 2 měsíce.

Při provozní zkoušce výroby dřevotřískových desek s touto pryskyřicí bylo ve srovnání s běžně používaným močovinoformaldehydovým pojivem dosaženo trojnásobného snížení koncentrace formaldehydu v ovzduší výroby a vyrobené desky vykázaly 3 až 4-násobně nižší obsah uvolnitelného formaldehydu.

Příklad 2

K 133 dílům 45%ního zneutralizovaného roztoku formaldehydu s 0,8 % metanolu se přidá 82 dílů 75%ního horkého roztoku parciálně hydrolyzované močoviny (1,8 % biuretu, 2,0 % NH_4^+), vyhřeje se k varu a udržuje 15 minut. Nato se pH reakční směsi upraví na 5,2 a vaří 65 minut. Zneutralizovaný kondenzát se vakuově zahustí na 66 % sušiny a po přidavku 48 dílů 75%ního roztoku parciálně hydrolyzované močoviny se kondenzuje při pH 7,5 a teplotě v rozmezí 45 až 55 °C po dobu 4 hodin. Ochlazený produkt má podobné vlastnosti jako pryskyřice v příkladu 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy termoreaktivních močovinoformaldehydových pryskyřic víceetapňovou kondenzací vodného roztoku močoviny a molového přebytku formaldehydu, vhodných zejména k pojení aglomerovaných materiálů, vyznačený tím, že se podrobí reakci 65 až 80%ní roztok parciálně hydrolyzované močoviny a 36 až 50%ní roztok formaldehydu obsahující nejvýše 1 % metanolu, v počátečním molovém poměru aminových a aldehydových skupin 0,9 až 1,1 nejdříve při pH 6 až 8 a pak při pH 4 až 6, při teplotě 80 až 100 °C a celkové reakční době obou etapů 40 až 120 minut, načež následuje neutralizace reakční směsi a vakuové zahustění a takto získaný produkt dále reaguje při pH 6 až 8 a teplotě 40 až 60 °C po dobu 2 až 10 hodin s dalším množstvím roztoku parciálně hydrolyzované močoviny tak, že celkový molový poměr reaktivních skupin výchozích složek činí 1,4 až 1,8.