



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

195 006

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 14 12 76

(21) PV 8156 - 76

(51) Int. Cl.³

C 08 G 12/38

// C 08 G 12/36

// C 08 G 12/32

(40) Zverejnené 28 04 79

(45) Vydané 01 2 82

(75)

Autor vynálezu KOMORA LADISLAV ing.csc., PRIEVIDZA

MACHO VENDELÍN ing.drsc., NOVÁKY

(54)

Spôsob výroby kondenzátov a/lebo polykondenzátov

1

Vynález rieši technicky jednoduchým spôsobom zníženie obsahu voľného formaldehydu v močovinoformaldehýdových, močovino - melamíno - formaldehýdových i melamínoformaldehýdových kondenzátoch a/lebo polykondenzátoch na optimálnu hranicu, tak z hľadiska aplikačných možností a technických parametrov týchto kondenzátov, hlavne ako spojív či lepidiel, napríklad v drevospracujúcom alebo v papierenskom priemysle, ako aj z hľadiska hygienického a vôbec zdravotného.

Je známe, že obsah voľného formaldehydu v močovinoformaldehýdových kondenzátoch, resp. polykondenzátoch, značne sťažuje manipuláciu pri ich použití.

Exhaláty počas výroby dosiek, prípadne nábytku, s použitím lepidiel na báze týchto živíc je síce možné rôznymi odsávacími zariadeniami z výrobní odstrániť, avšak hotový výrobok je poznačený prítomnosťou voľného formaldehydu. Nepříjemný zápach až škodlivá koncentrácia uvoľňovaného formaldehydu sa z výrobku odstráni samovoľným odparením a doreagovaním až po niekoľkých týždňoch až mesiacoch.

Z týchto dôvodov je snahou výrobcov močovinoformaldehýdových lepidiel vyrábať výrobky s čo najnižším obsahom voľného formaldehydu.

Zníženie obsahu voľného formaldehydu sa dosahuje úpravami technológie výroby pri $\text{pH} < 3$ /NSR pat. č. 2 207 921, 2 243 857/. Reakcia prebieha v dvoch stupňoch pri teplote nad 90°C a zahusťovanie roztokov na vhodný obsah sušiny za tlaku pri teplote 120°C .

Iné postupy sa zasa zakladajú na použití rôznych prídavkov chemických činidiel schopných znižovať obsah voľného formaldehydu. Použitie prídavkov močoviny do lepidla v množstvách 10 až 70 hmot. % na sušinu lepidla vtedy, keď lepidlo obsahuje do 1,8 hmot. % voľného formaldehydu, pri teplotách nad 60 °C chránia japonské patenty č. 74-18926 a 74-18925. Podobne, keď lepidlo obsahuje menej ako 0,8 % hmot. voľného formaldehydu, pridáva sa pri uvedených teplotách 4 až 70 hmot. % močoviny na sušinu lepidla. Nevýhodou je však zníženie účinnosti spojív z takýchto živíc, krehkosť a prílišné napučíavanie vo vode. Ďalšie patenty chránia použitie amoniaku [Japan Kokai 73-60437 /1973/ J, alifatických amínov /NSR pat. č. 2 206 696/ a etylendiamínu /jap. pat. č. 71-28784/. Ďalšími látkami znižujúcimi obsah voľného formaldehydu sú peroxidy, napr. peroxid vodíka [Kun-San-Tsai Taiwan Sugar 12, 1965 No 2, 9], aldehydy /NSR pat. č. 1 810 925/, fenoly /NSR pat. č. 2 154 570/, ketóny /jap. pat. č. 74-35511/,

Uvedené postupy síce znižujú obsah voľného formaldehydu, a v niektorých prípadoch až na nulu, ale takéto lepidlo je potrebné v priebehu niekoľkých hodín aplikovať. Za dlhšiu dobu sa spravidla lepidlo nedá použiť z dôvodov zvýšenia viskozity až stvrdnutia.

V iných prípadoch stráca spojivo reaktivitu, t.j. nedá sa bežným spôsobom vytvrdiť. Ďalšiou podstatnou nevýhodou, ktorá sa objavuje v niektorých prípadoch, je skutočnosť, že spojivo stráca po vytvrdení svoje lepiace vlastnosti, t.j. že pevnosť lepených spojov klesá, prípadne, že sa snižuje vodostálosť takýchto spojov.

Pri skúmaní príčin nereprodukovateľnosti výroby močovinoformaldehydových lepidiel s nízkym obsahom voľného formaldehydu sa vynášel spôsob, aplikáciou ktorého sa riešia uvedené nedostatky bez toho, aby sa menila stabilita močovinoformaldehydových živíc - lepidiel, prípadne aby sa snížila ich lepiaca mohutnosť a hlavne podstatne stúpila reprodukovateľnosť výsledkov.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby kondenzátov a/lebo polykondenzátov formaldehydu s močovinou a/lebo melamínom, respektíve s prísadami ďalších komonomérov, spravidla vo forme vodných roztokov, sólov alebo suspenzií, s regulovaným obsahom voľného formaldehydu pôsobením dusíkatých látok uskutočňuje tak, že sa do vodného roztoku, sólu alebo suspenzie, pozostávajúceho aspoň v podstatnej miere z kondenzátov a/lebo polykondenzátov, s obsahom voľného formaldehydu 0,3 až 6 hmot. %, privádza jednorázovo alebo postupne, s výhodou za intenzívneho miešania, pri teplote 0 až 100 °C, s výhodou 20 až 60 °C, na 1 mól voľného formaldehydu, 0,5 až 10 mólov, s výhodou 1,5 až 5 mólov, aspoň jedna látka zo skupiny amínoszlúčeniny a amoniak a amoniak uvoľňujúce látky, s výhodou močovina a/lebo amoniak, pri pH 6 až 9, s výhodou 7 až 8.

Kondenzát močoviny s formaldehydom je možné vyrábať v kyslom i zásaditom prostredí i za prítomnosti prídavkov iných látok, napr. fenolu, melamínu alebo furfuralu, ktoré zvyšujú odolnosť lepidla voči vode a vlhkosti. Pritom je vhodné pracovať s molárnym pomerom formaldehyd : močovina 1,5 až 3 : 1 a kondenzáciu prerušiť po dosiahnutí žiadaného kondenzačného stupňa. Dosiahnutie kondenzačného stupňa je vhodné kontrolovať sledovaním viskozity alebo rozpustnosti živice v nevodnom prostredí,

napr. v acetóne. Prerušenie kondenzácie sa robí neutralizáciou roztoku na pH 6,8 až 7,5.

Nakoľko sa kondenzácia uskutočňuje s vodným roztokom formaldehydu, obyčajne o konc. 36 hmot. %, a roztokom močoviny o konc. približne 80 hmot. %, je potrebné vodú z vyrobeného kondenzátu odpariť, pričom finálne spojivo /lepidlo/ má obsahovať 65 až 75 hmot. % sušiny.

Práve tento moment je vhodný na dávkovanie amínov alebo amidov na zníženie obsahu voľného formaldehydu. Pritom sa prídavky môžu dávkovať voľne zriedených alebo koncentrovaných vodných roztokov, prípadne ako prakticky čisté látky. V prípade, že sa na úpravu použije močovina, možno ju dávkovať i v pevnom, resp. kryštalickom stave, čím sa zvýši obsah sušiny v produkte a zníži spotreba tepla na odparenie vody. Pritom sa môže celé množstvo prídavku alebo prídavkov pridať jednorázovo alebo postupne, spravidla až po dosiahnutí žiadaného obsahu sušiny.

Zistilo sa, že prídavok amínozlúčenín alebo amidov nemôže byť ľubovoľný, ale že je vhodné pridať napr. 3 až 5 mólov močoviny na 1 mól voľného formaldehydu. Ak sa pridá menšie množstvo močoviny, obsah voľného formaldehydu dostatočne nepeklesne. Zasa v prípade použitia väčšieho množstva napr. močoviny /10 mólov a viac na mól voľného formaldehydu/ sa zníži reaktivita lepidla a aj pevnosť spoja po vytvrdení klesá. V prípade použitia amoniaku je vhodné dávkovať amoniak v množstve 1 až 5 mólov na 1 mól voľného formaldehydu. Ďalej, ak sa znižovanie obsahu voľného formaldehydu robí prídavkami diaminov, napríklad hexametyléndiamínom, je potrebné ho použiť 1,5 až 3 móly na mól voľného formaldehydu pre dosiahnutie optimálneho obsahu voľného formaldehydu. Pritom sa zistilo, že pre zachovanie všetkých optimálnych požadovaných parametrov lepidla má byť po zreagovaní prídavku alebo prídavkov v lepidle obsah voľného formaldehydu v hraniciach 0,1 až 0,4 % hmot., stanovené siřičitanovou metódou.

Teplotu reakcie pri znižovaní obsahu voľného formaldehydu je najvhodnejšie voliť v rozsahu od 15 do 100 °C. Avšak pre stabilitu lepidla je dôležité podľa teploty upravovať reakčnú dobu. Tak napríklad ak pri použití močoviny sa robí pri teplote 80 °C, je možné pracovať pri tejto teplote maximálne 3 hodiny, nakoľko ďalšie predĺženie reakčnej doby má za následok podstatné zvýšenie viskozity lepidla. Preto je vhodné napr. pracovať takým spôsobom, že po zahustení močovinoformaldehydového kondenzátu na požadovaný stupeň pri teplote 80 °C sa pridá vypočítané množstvo močoviny a po 0,5 h intenzívnom miešaní roztoku sa tento stáča do zásobníkov alebo expedičných nádob. V prípade použitia amoniaku, amínov alebo di- až polyamínov /nakoľko tieto sú podstatne reaktívnejšie ako močovina/ je vhodné pracovať pri teplote 20 až 40 °C, t.j. fakticky po ochladení lepidla.

Preto aby sa po čas znižovania obsahu voľného formaldehydu neznehodnotilo lepidlo, je potrebné pracovať v neutrálnej oblasti, t.j. pri pH blízkom hodnote 7. Aby čo najrovnomernejšie doreagoval prebytočný voľný formaldehyd, je potrebné čo najintenzívnejšie miešanie prídavku s močovinoformaldehydovým kondenzátom.

Výhodou postupu podľa vynálezu je možnosť technicky jednoduchým a ekonomicky nenáročným postupom vyrábať spojivá, resp. lepidlá, buď priamo u výrobcu močovinoformaldehydových kondenzátov, alebo až u spotrebiteľa, a to bez ohľadu na obsah voľného formaldehydu v dodávanom kondenzáte. Ďalšou výhodou je skutočnosť, že pri dodržaní všetkých uvedených opatrení sa získa výrobok, v ktorom obsah voľného formaldehydu poklesne na hodnotu 0,15 až 0,30 hmot. %, pričom obsah exhalátov z hotového výrobku /t.j. po vytvrdení močovinoformaldehydovej živice pri teplote 120 až 160 °C/ sa zníži 5 až 10-krát v porovnaní s neupraveným lepidlom. Ďalšou významnou výhodou je veľmi dobrá reprodukovateľnosť výsledkov, čím sa v podstate zabráni stratám z tzv. pokazených várok, ako tomu je pri doterajších spôsoboch. Pritom pevnosť spojov s vytvrdeným lepidlom je na úrovni s neupraveným lepidlom, pričom sa nezhorší stabilita lepených spojov voči vode. Podobne nezhorší sa ani starnutie takto pripravených lepidiel. Z uvedeného je tiež evidentné, že prakticky nedochádza k pozoruhodnejším technickým komplikáciám pri aplikácii spôsobu podľa tohto vynálezu, nezvyšuje sa ani nákladovosť, lebo sa zvyšuje obsah sušiny. Ďalšie výhody, ako aj niektoré ďalšie podrobnosti spôsobu podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Močovinoformaldehydový kondenzát s obsahom voľného formaldehydu 2,34 hmot. % /stanovené siřičitanovou metódou/, s obsahom sušiny 70,7 hmot. % kondenzačnej schopnosti pri 160 °C 52 s /doba gelovania zmesi 20 g močovinoformaldehydového kondenzátu a 2 g vodného roztoku chloridu amónneho o konc. 15 % hmot. pri teplote 100 °C/ sa rozdelí do 6 litrových baniek opatrených chladičom, miešadlom a teplomerom. Pri pH 7,2 sa ku 500 g vsádzke pridá 2,6 až 7,8 mólov močoviny vo forme vodného roztoku o konc. 70 hmot.% na 1 mól voľného formaldehydu,

Výsledky obsahu voľného formaldehydu, ako i kondenzačnú schopnosť sú zahrnuté v tabuľke 1

Tabuľka 1- Vplyv množstva pridanej močoviny k močovinoformaldehydovému kondenzátu pri teplote 80 °C na obsah voľného formaldehydu; obsah voľného formaldehydu vo východiskovom kondenzáte = 2,3 hmot. %

Čís. pokusu	Móly močoviny na mól voľného formaldehydu	Obsah voľného formaldehydu /% hmot./v čase po pridaní močoviny			Kondenzačná schopnosť lepidla po 3 h [s]
		1 h	2 h	3 h	
1	2,6	0,88	0,79	0,60	68
2	3,3	0,89	0,77	0,55	76
3	4,2	0,59	0,39	0,29	70
4	5,1	0,33	0,32	0,25	83
5	6,3	0,24	0,15	0,15	154
6	7,8	0,20	0,11	0,10	300

Prítom produkty po vytvrdení sú v prvých štyroch pokusoch pevné a húževnaté, a v piatom a šiestom pokuse drobné, krehké. Keď sa produkty po vytvrdení z prvých štyroch pokusov rozomelú na prášok, pri teplote 100 °C uvoľňujú 7,0; 5,0; 2,2, resp. 1,4 mg formaldehydu na 1 g vzorky.

Ako vidieť z výsledkov, dávkovanie močoviny je potrebné robiť v úzkych hraniciach, v tomto prípade v intervale 3,3 až 6,3 mólu močoviny na mól formaldehydu. Len vzorka z tretieho a štvrtého pokusu vyhovuje všetkým požiadavkám. Prítom vzorky pokusov piateho a šiesteho po piatich, resp. už po dvoch dňoch zvýšili natoľko viskozitu /"zhustli"/, že neboli vhodné na aplikáciu pri výrobe dosiek.

Príklad 2

V ďalšom príklade sa uvádza vplyv teploty a reakčnej doby na obsah voľného formaldehydu pri úprave močovinoformaldehydového kondenzátu s východiskovým obsahom voľného formaldehydu 2,93 % hmot. a obsahom sušiny 66,3 hmot. %.

Miešanie kondenzátu s pevnou močovinou sa robí podobne ako v príklade 1. Výsledky sú zahrnuté do tabuľky 2 a 3.

Tabuľka 2 - Vplyv teploty a molárneho pomeru močoviny k voľnému formaldehydu v močovinoformaldehydovom kondenzáte na obsah voľného formaldehydu po 1, 3 a 6 h reakčnej doby a s kondenzátom, kde obsah voľného formaldehydu je 1,57 hmot. % a sušina 68 hmot. %;

obsah voľného formaldehydu v kondenzáte = 2,93 hmot. %

Reakčná teplota [°C]	Obsah voľného formaldehydu /% hmot./ móly pridanej močoviny na formaldehyd /mól/ mól/									
	h	5,19			4,67			3,74		
		1	2	3	1	3	6	1	3	6
25	2,33	0,83	0,27	2,50	0,63	0,40	2,8	1,15	0,69	
40	0,58	0,50	0,21	0,85	0,49	0,38	1,3	0,93	0,58	
60	0,17	0,12	0,15	0,55	0,38	0,37	0,75	0,50	0,40	
80	0,13	0,13	vis- kozne	0,25	0,27	0,36	0,45	0,43	0,33	

Tabuľka 3 - Vplyv reakčnej teploty a molárneho pomeru močoviny k voľnému formaldehydu v močovinoformaldehydovom kondenzáte na obsah voľného formaldehydu po 1, 2 a 3 h reakčnej doby;

obsah voľného formaldehydu v kondenzáte = 1,57 hmot. %

Reakčná teplota [°C]	Obsah voľného formaldehydu /% hmot./ móly pridanej močoviny na formaldehyd /mól/ mól/									
	7,61			6,88			6,15			
	h	1	2	3	1	2	3	1	2	3
25		0,18	-	0,20	0,31	-	0,24	0,31	-	0,35
40		0,16	0,18	0,22	0,16	0,14	0,21	0,38	0,25	0,25
60		0,10	0,07	0,22	0,22	0,22	0,27	0,16	0,20	0,25
80		0,14	0,13	0,21	0,23	0,17	0,26	0,22	0,19	0,20

195 008

Kondenzačná schopnosť takto upravených vzoriek močovinoformaldehydových kondenzátov /živíc/, resp. spojív /lepidiel sa pohybuje v hraniciach 82 až 98 g. Všetky sú stabilné 40 dní pri teplote 25 °C. Pritom vsorky urobené pri 80 °C podľa tybúky 3 vo všetkých prípadoch do troch dní stuhli. Vzorky pripravené pri teplotách 25 až 60 °C i po 40 dňoch mali kondenzačnú schopnosť 86 až 100 g, viskozitu podľa Forda 20 až 47 g. Produkty po vytvrdení boli pevné a pružné. V prípade, že sa pracuje podľa známeho stavu /jap. pat. č. 74-18925 a 74-18926/, t.j. že sa pridá k močovinoformaldehydovému kondenzátu obsah voľného formaldehydu 2,93 hmot. % močoviny, klesne obsah voľného formaldehydu na 1,2 hmot. %. Ak sa pridá k uvedenému formaldehydu 30 hmot. % močoviny a viac, produkt je krehký. V prípade, že sa pracuje pri teplote 80 °C, produkt už počas pokusu stuhne. Podobne v druhom prípade, t.j. keď sa vychádza zo známeho stavu /jap. pat. č. 74-18925 a 74-18926/ a pracuje sa s kondenzátom s obsahom 1,57 hmot. % voľného formaldehydu a použije sa do 10 hmot. % močoviny na násadu a nad 30 hmot. % močoviny, dosiahnu sa úpravou nevyhovujúce produkty.

Príklad 3

Močovinoformaldehydový kondenzát s obsahom 1,2 % hmot. voľného formaldehydu sa v litrovej banke mieša počas 0,5 h pri teplote 25 °C s hexametyléndiamínom. Najlepšie výsledky, t.j. obsah voľného formaldehydu v produkte 0,22 hmot. % a nezmenená kondenzačná schopnosť a ohybová pevnosť lepeného spoja 19,1 MPa sa dosiahne dávkovaním 2 až 3 mólov hexametyléndiamínu na 1 mól voľného formaldehydu.

Príklad 4

Ku kondenzátu pripravenému z formaldehydu a z melamínu a močoviny s obsahom 0,82 hmot. % voľného formaldehydu sa na mól voľného formaldehydu pri teplote 20 °C privádza 2, 4, 6, 10 a 20 mólov plynného amoniaku. Zatiaľ čo s 20 mólmami amoniaku produkt počas 10 min stuhol, s 10 mólmami stuhol po 17 dňoch, s 2, 4 a 6 mólmami amoniaku na mól voľného formaldehydu nestuhol pri teplote 25 °C ani počas 81 dní. Obsah voľného formaldehydu v produkte bol od 0,2 do 0,34 hmot. % a kondenzačná schopnosť pri teplote 100 °C 74 až 92 g.

Príklad 5

K močovinoformaldehydovému kondenzátu s obsahom 2,78 hmot. % voľného formaldehydu sa pridáva uhličitan amónny v množstvách 1, 2, 4 a 6 mólov, počítané na amoniak. Prídavanie uhličitanu amónneho sa za miešania uskutočňuje počas 0,5 h pri teplote 25 °C. Produkty hneď po nadávkovaní amónnej soli obsahujú od 0,1 do 0,35 hmot. % voľného formaldehydu.

Príklad 6

K vednému roztoku močovinoformaldehydového kondenzátu s obsahom 4,3 hmot. % voľného formaldehydu zneutralizovaného na pH 6,8 sa pred zahustením pridáva 4, 5 a 6 mólov močoviny na mól voľného formaldehydu. Zahusťovanie sa robí na rotačnej vákuovej odparke pri teplote 70 °C počas 1 h do obsahu sušiny 67 hmot. %. Všetky tri vzorky po ochladení majú obsah voľného formaldehydu v hraniciach od 0,17 do 0,27 a majú

dobrú kondenzačnú schopnosť /80 až 93 g/. Ohybová pevnosť lepených drevetrieskových dosiek upravených kondenzátmi sa pohybuje od 18,64 MPa do 19,61 MPa.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby kondenzátov a/lebo polykondenzátov formaldehydu s močovinou a/lebo melamínom, prípadne s prísadami ďalších komonomérov, spravidla vo forme vodných roztokov, sôľov alebo suspenzií, s regulovaným obsahom voľného formaldehydu pôsobením dusíkatých látok, vyznačujúci sa tým, že sa do vodného roztoku, sólu alebo suspenzie, pozostávajúceho aspoň v podstatnej miere z kondenzátov a/lebo polykondenzátov, s obsahom voľného formaldehydu 0,3 až 6 hmot. % privádza jednorázove alebo postupne, s výhodou za intenzívneho miešania, pri teplote 0 až 100 °C, s výhodou 20 až 60 °C, na 1 mól voľného formaldehydu, 0,5 až 10 mólov, s výhodou 1,5 až 5 mólov, aspoň jedna látka zo skupiny amínokyselín, amoniak a amoniak uvoľňujúce látky, s výhodou močovina a/lebo amoniak, pri pH 6 až 9, s výhodou 7 až 8.
2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že organickou amínokyselinou sú zlúčeniny obsahujúce v molekule aspoň jednu aminoskupinu a/lebo amidoskupinu.
3. Spôsob podľa bodu 1 a/lebo 2 vyznačujúci sa tým, že amoniak uvoľňujúcou látkou je samotný čpavok, amónne soli organických i anorganických kyselín, s výhodou uhličitán amónny.