



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

230015
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 12/12

(22) Prihlásené 09 07 81
(21) [PV 5276-81]

(40) Zverejnené 26 08 83

(45) Vydané 15 09 86

(75)
Autor vynálezu

TOMIS BOŘIVOJ ing. CSc., M. LICHOVSKÝ MILOSLAV ing. CSc.,
PARDUBICE, DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA, ZEMAN SVATOPLUK ing.,
MICHALOVCE, KLIMEŠ STANISLAV ing., PRAHA

(54) Spôsob výroby močovinoformaldehydových plnidiel

1

Vynález rieši spôsob výroby plnidiel na báze močovinoformaldehydových kondenzátov reakciou močoviny s formaldehydom za prítomnosti kondenzačného činidla, pričom podmienky sú volené tak, že v podstatnej miere sa ovplyvňujú fyzikálnochemické ukazovatele, ako je veľkosť častíc, povrchová afinita, rozpustnosť a pod.

Z literatúry je známy celý rad spôsobov výroby, spracovania a použitia močovinoformaldehydových kondenzátov.

Polymetylolmočoviny je možné pripraviť pôsobením formaldehydu na vodný roztok močoviny pri teplote v rozmedzí 4 °C až teploty varu reakčnej zmesi po dobu jednej hodiny, až niekoľkých dní pri pH 8 až 11. Vznikajúce produkty pri vyššej teplote alebo v kyslom prostredí ľahko polykondenzujú, v prípade monometylol a dimetylolmočoviny 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**, 1027], respektíve na cyklické štruktúry [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]. Príčina reaktivity mono- a dimetylolmočoviny v kyslom prostredí je vysvetľovaná vznikom N-karbamoyl-karbénium-imi-nium iontu, ktorý ľahko atakuje štruktúrne

2

vhodnú nukleofilnú substanciu [H. Petersen: Textil-Rundschau, 1961, **16**, 646]. Uvedené N-Mannichovy polykondenzácie vykazujú vysokú publikačnú aktivitu vzhľadom na široko sa uplatňujúce možnosti využitia tohto princípu, najmä v adhezívnych a apretačných prostriedkoch. Pozornosti je potrebné venovať spôsobom výroby zamieraným na porézne a/alebo dispergované močovinoformaldehydové produkty, pri ktorých sa väčšinou vychádza z predkondenzátov pripravených v zásaditom a v ďalšom zosietených v kyslom prostredí [napr. USA patenty 3 712 879, 3 931 603, Juhoafrický patent 7 005 676, franc. patent, 2 068 286, NSR patenty č. 1 907 914, 2 044 603, 2 046 271, 2 521 689, ZSSR autorské osvedčenia 427 032, 446 523, 448 208, čs. autorské osvedčenie 220 964 a ďalšie].

Kondenzačným reakciám formaldehydu s močovinou vychádzajúcim z kyslého prostredia sa v literatúre nevenuje až taká pozornosť. Jedným z prvých špecifikovaných produktov reakcie formaldehydu s močovinou v kyslom prostredí bola metyléndimochovina, získaná niekoľkokrát pôsobením 1 mólu formaldehydu na 1,33 mólu močoviny [Dixon: J. Chem. Soc. 1918, **113**, 233] alebo na 8 mólov močoviny [H. Kadowaki: Bull. Chem. Soc. Japan 1936, **11**, 248] alebo

novšie 3,32 mólov formaldehydu vo forme 40 %-ného vodného roztoku na 20 mólov močoviny (F. B. Slezák a kol.: J. Org. Chem. 1960, **25**, 1672; USA patent 3 035 055), vo všetkých prípadoch pri normálnej teplote.

Z metyléndimochoviny a formaldehydu v kyslom prostredí za normálnej teploty vznikajú trimetyléntetra- a pentametylénhexamochoviny (H. Kadowaki: Bull. Chem. Soc. Japan 1936, **11**, 248). Zmesi metyléndi-, trimetyléntetra-, tetrametylénpenta-, pentametylénhexa- a hexametylénheptamochoviny vznikali pri štúdiu kyslo katalyzovanej kondenzácie formaldehydu s močovinou (J. I. de Jong a J. de Jonge: Rec. trav. Chim. 1953, **72**, 1027); tu boli použité vodné roztoky formaldehydu s koncentráciou 2 až 7,5 mól látky v litri a vodné roztoky močoviny s koncentráciou 2 až 5 mól látky v litri, pri východných molárnych pomeroch močoviny k formaldehydu 1,00 a 0,66, pri teplote reakcie 25 až 76 °C a pH reakčnej zmesi 1,7 až 6,6. V citovanej práci je však nejasne prezentovaná reakčná doba.

Lineárne polykondenzáty boli pomocou NMR-spektroskopie dokázané v reakčných zmesiach s východným molárnym pomerom močoviny k formaldehydu 0,77 až 0,50 pri pH reakčnej zmesi 4,5 až 8,5 (Slonin I. Ja. a kol.: Vysokomol. soedinenija, Ser. A., 1977, **19**, 776). Cyklický dimér, konkrétne 2-keto-5-karbamoyl-1,3,5-perhydrotriazín, bol pomocou NMR-spektroskopie identifikovaný ako produkt kyslo katalyzovanej kondenzácie monometylolmočoviny za miernych podmienok reakcie (H. B. Yuska a E. Fishkin: Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem., Pap. 1973, **33**, 308).

Zo zaujímavejších patentových informácií je potrebné spomenúť prípravu rýchloschnúceho aminoplastového živčného lepidla pripraveného kondenzáciou zmesi močovina-formaldehyd v pomere 1:1,45 až 2,2 pri pH 4 až 4,5, ďalej koncentrovaním a refluxovaním s formaldehydom, acetaldehydom alebo propylaldehydom. Zaujímavá je príprava kondenzátu pre hnojivárske účely, pri ktorej sa vychádza z molárneho pomeru močoviny k formaldehydu 1,30 až 1,45 a reakcia je vedená v prítomnosti katalytického množstva octanu, šťaveľanu, citranu alebo vínanu močoviny (ZSSR autorské osvedčenie 570 579). Z vyše uvedeného vyplýva, že prípravu trimetyléntetra- až hexametylénheptamochovín, resp. cyklických štruktúr, teda vo vode málo rozpustných a nerozpustných kondenzátov, je možné realizovať jednak cez polymetylolmočoviny (hlavne mono- a dimetylolmočoviny) a jednak priamo pôsobením formaldehydu na močovinu za katalýzy látkami kyslej povahy.

Druhý spôsob syntézy je z technicko-ekonomického hľadiska prijateľnejší hlavne preto, že je vynechaná príprava predkondenzátu.

Z uvedených prác týkajúcich sa kyslo ka-

talyzovanej kondenzácie formaldehydu s močovinou vyplýva, že sú použité zriedené roztoky kondenzačných zložiek, nejasne je špecifikovaná reakčná doba, použité katalyzátory a pod. Celý rad horeuvedených nedostatkov je odstránený postupom podľa čs. autorského osvedčenia 227 901. Nedostatkom postupu podľa uvedeného vynálezu je skutočnosť, že obmedzená variácia v možnosti ovplyvnenia niektorých fyzikálno-chemických vlastností sa v konečnom dôsledku prejaví v zúžení možnosti niektorých špeciálnych aplikácií. Tento a ďalšie nedostatky doterajších postupov rieši tento vynález.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby močovinoformaldehydových plnidiel reakciou močoviny s formaldehydom za prítomnosti kondenzačného činidla uskutočňuje tak, že sa kondenzuje močovina s formaldehydom v molárnom pomere 1:0,6 až 2 vo vodnej suspenzii s obsahom vody 3 až 26 mólov, vzťahnuté na 1 mól močoviny, pri teplote 20 až 105 °C a pH 1 až 5,5 po dobu 5 až 120 minút, s výhodou za prítomnosti tenzidu a/alebo ochranného koloidu aplikovaného v množstve v rozmedzí 0,001 až 1 % hmot. na hmotnosť suspenzie a na to sa výsledná suspenzia neutralizuje alebo sa poprípade jej pH upraví na hodnotu 5,5 až 8,5 a v prídavnom stupni sa na ňu pôsobí formaldehydom v množstve 0,5 až 10 % hmot., vzťahnuté na sušinu vzniklého produktu.

Medzi výhody postupu podľa vynálezu je potrebné predovšetkým zaradiť tú skutočnosť, že vhodnou voľbou podmienok v jednotlivom, respektívne v dvojstupňovom procese kondenzácie sa získa plnidlo s dobrými fyzikálno-chemickými parametrami ako je disperzia, porozita, veľkosť častíc, hydrofóbia, merný povrch a pod. Ďalej je potrebné uviesť, že vzhľadom k príznivým hodnotám bielosť a opacity sa použitie týchto kondenzátov do papiera prejavuje vyšším účinkom oproti doposiaľ používaným plnidlám i na báze močovinoformaldehydových kondenzátov.

Plnidlá na báze močovinoformaldehydových živíc s uvedenými požadovanými fyzikálno-chemickými parametrami je možné pripraviť v jednom, respektívne v dvoch stupňoch. V prvom stupni pôsobením na močovinu formaldehydom v molárnom pomere 1:0,6 až 1:2,0, s výhodou 1:0,8 až 1:1,5, pri teplote 20 až 103 °C a pH 1 až 5,5, s výhodou 2 až 4, počas 5 až 120 minút sa získa suspenzia, ktorej niektoré dôležité požadované vlastnosti, napríklad veľkosť častíc a ich rovnomernosť, je možné ovplyvniť prítomnosťou tenzidu a/alebo ochranného koloidu aplikovaných do množstva 1 % hmot., počítané na vstupujúce komponenty. Veľmi výhodné sa ukázalo použitie tenzidov zo skupiny solubilizátorov, ktoré sú charakterizované rovnovážnym pomerom medzi hydrofilnou a lipofilnou časťou mole-

kuly, tzv. hodnotou HLB 15 a vyššie. Rovnako dobre sa osvedčili aj ochranné koloidy, najmä na báze polyvinylalkoholu a jeho derivátov. Podobných výsledkov je možné dosiahnuť parciálne zmydleným polyvinylacetátom, alkylcelulózmami a jej derivátmi, karboxymetylcelulórou, kationickými škrobami, odbúranými škrobmi a pod. Získanú suspenziu je po neutralizácii možné takto použiť, alebo po premytí sa produkt vysuší v rozprašovacej sušiarňi.

V prípade, že sa vyžaduje produkt s vyššou povrchovou aktivitou, v ďalšom sa upraví prostredie na pH v rozmedzí 5,5 až 8,5 a na suspenziu v druhom stupni v priebehu 5 až 120 minút sa pôsobí roztokom a/alebo plynným formaldehydom v množstve 0,5 až 10 % hmot. formaldehydu, vztiahnuté na sušinu vzniklého produktu pri teplote 20 až 105 °C. Získaný produkt je možné použiť ako taký, respektívne po prípadnom zahusťení alebo vysušení v rozprašovacej sušiarňi.

Produkty získané podľa tohto vynálezu sú vhodné ako plnidlá do papiera, plastických hmôt, do kože a koženky a pod. Ďalej k antiseptickej úprave kryštalických a práškových látok, najmä hexametyléntetramínu, priemyselných hnojív, hasiacich práškov a výbušnín. Sú vhodné ako prísady do nádradiel, pri výrobe cyklických nitramínov, do pevného liehu, pre obklady na rany, farmaceutické a kozmetické púdre, do zubných pást, čistiacich prostriedkov na báze tenzidov, ako prostriedky na zlepšenie pôdy, filtračné materiály, absorpčné materiály na olej a pod.

Výroba močovinoformaldehydových plnidiel je v ďalšom ilustrovaná príkladmi prevedenia, nie je nimi však nijak obmedzená.

Príklad 1

600 g močoviny sa rozpustí v 800 g vody a zmieša sa s 800 g 38 %-ného formaldehydu. Do roztoku sa pridá 1 ml anionaktívneho tenzidu Etoxonu o HLB = 17 (ide o alkylpolyglykolétersulfonát) a pH prostredie sa upraví 5 %-ným roztokom kyseliny sírovej na hodnotu 3,2. Tento roztok sa naleje do reaktoru opatreného miešadlom, ohrevom a spätným chladičom. Za intenzívneho miešania sa roztok zahreje v priebehu 30 minút na teplotu 90 °C. Po dvojhodinovom doreagovaní je biela disperzná zrazenina premytá vodou do neutrálnej reakcie na pH papierik.

Príklad 2

600 g močoviny sa zmieša s 800 g 38 %-ného formaldehydu a zriedi sa 800 g vody. pH roztoku sa upraví 5 %-nou kyselinou sírovou na hodnotu 3. Takto upravený roztok sa zahreje na 60 °C, za stáleho miešania

sa ponechá 2 hodiny doreagovať. Suspenzia sa neutralizuje hydroxidom vápenatým (v podobe vápenného mlieka) do neutrálnej reakcie na pH papierik a suší v laboratórnej rozprašovacej sušiarňi.

Príklad 3

600 g močoviny sa zmieša s 1600 g 38 %-ného formaldehydu a 2400 g vody. K suspenzii sa pridá 0,5 ml kationaktívneho tenzidu Katexolu o HLB = 20 (ide o laurylamidetylpyridiniumchlorid) a 0,5 ml polyvinylalkoholu. Po okyselení na pH 2,6 sa uskutoční syntéza bez ohrevu počas 45 minút. Získaný produkt je premytý a ponechaný v suspenzii.

Príklad 4

600 g močoviny sa zmieša s 800 g 38 %-ného formaldehydu a 800 ml vody. K zmesi sa pridajú 2 ml neionogénneho tenzidu Slovasolu O o HLB = 15,7 (ide o oleylacetylalkohol s 20 až 25 mólmami etylénoxidu). Po úprave pH na hodnotu 3,8 sa zmes zahreje na teplotu varu za stáleho miešania, po 20 minútach je pH upravené 0,5 N roztokom hydroxidu sodného na hodnotu 7,8. Na danú zmes sa v druhom stupni pôsobí 35 g 38 %-ného roztoku formaldehydu. Po ďalších 30 minútach sa suspenzia ochladí a premyje vodou.

Príklad 5

120 g močoviny je zmiešané so 140 g 38 %-ného formaldehydu a zmes je zohrievaná na teplotu 96 °C v priebehu 10 minút pri pH = 5,3. Potom sa k roztoku pridá 0,1 ml tenzidu Etoxonu v 120 ml vody a pH sa upraví na hodnotu 4,8. Takto upravená zmes za stáleho miešania sa zahreje až k teplote varu. Po vytvorení bielej suspenzie ohrev sa preruší a zmes sa ponechá 20 minút k doreagovaniu.

Príklad 6

750 g bielej buničiny STORA sa zomelie na holandri firmy PAMA — FREIBERG na 40 °SR pri konzistencii 2,1 %. Z takto pripravenej vlákniny sú pripravené na laboratórnom listovači listy papiera bez prídavku a s prídavkom pripravených močovinoformaldehydových kondenzátov. Pripravené listy papiera sú premerané na prístroji LEUKOMETER k stanoveniu opacity a belosti. Belosť je vyjadrená v % MgO. Množstvo pridaného močovinoformaldehydového kondenzátu je volené 5 % absolútnej sušiny na absolútnu sušinu vlákien. Výsledky merania s jednotlivými vzorkami reprezentuje tabuľka 1.

TABULKA 1

Pokus číslo	Použitá vzorka močovinoformaldehydového kondenzátu	Hodnotenie		opacita (%)
		belosť (% plstencová	MgO) sitová	
1	referenčný pokus — bez prí- davku	81,92	77,89	70,27
2	prípravený podľa príkladu 1	87,52	84,98	78,16
3	prípravený podľa príkladu 2	89,53	86,91	79,42
4	prípravený podľa príkladu 3	86,13	80,11	75,22
5	prípravený podľa príkladu 4	90,21	89,04	74,87
6	prípravený podľa príkladu 5	86,19	83,44	76,36
7	zahraničný preparát na báze močovinoformaldehydového kondenzátu (PERGOPAC)	85,85	83,32	73,23

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby močovinoformaldehydových plnidiel reakciou močoviny s formaldehydom za prítomnosti kondenzačného činidla, vyznačujúci sa tým, že sa kondenzuje močovina s formaldehydom v molárnom pomere 1 : 0,6 až 2 vo vodnej suspenzii s obsahom vody 3 až 26 mólov, vzťahnuté na 1 mól močoviny, pri teplote 20 až 105 °C a pH 1 až 5,5 po dobu 5 až 120 minút, s vý-

hodou za prítomnosti tenzidu a/alebo ochranného koloidu aplikovaného v množstve v rozmedzí 0,001 až 1 % hmot. na hmotnosť suspenzie a na to sa výsledná suspenzia neutralizuje alebo sa poprípade jej pH upraví na hodnotu 5,5 až 8,5 a v prídavnom stupni sa na ňu pôsobí formaldehydom v množstve 0,5 až 10 % hmot., vzťahnuté na sušinu vzniklého produktu.