

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

133 687

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 82 01 28 /P. 234884/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 08 01

Opis patentowy opublikowano: 1986 08 30

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ C09J 3/16
C08G 12/42

Twórcy wynalazku:

Dominik Nowak, Jan Gniady, Renata Kubica,
Gertruda Staniec, Bożena Jerzykiewicz,
Brygida Nowicka

Uprawniony z patentu:

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Błachownia",
Kędzierzyn-Koźle /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA KLEJU MOCZNIKOWEGO

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kleju mocznikowego o wysokiej stabilności i niskiej zawartości formaldehydu, przeznaczonego szczególnie do klejenia mozaiki szklanej i papieru.

Znane są liczne metody otrzymywania klejów mocznikowych, których wspólną cechą jest alkaliczna kondensacja mocznika z formaliną, polikondensacja w środowisku kwaśnym oraz ponowna kondensacja polikondensatu i mocznika w środowisku alkalicznym. Średnio stosunek moli mocznika do formaldehydu w klejach mocznikowych wynosi 1:1,5. Produkt końcowy zawiera od 65-75% substancji żywicznej i od 0,5-1,5% wolnego formaldehydu. Świeżo wyprodukowany klej ma lepkość od 0,6-1,2 $\frac{\text{N}\cdot\text{S}}{\text{m}^2}$, jednak w miarę magazynowania lepkość jego wzrasta i już po 2 lub 3 miesiącach następuje zżelowanie. Jest to poważna wada użytkowa kleju mocznikowego. Drugą poważną wadą znanego kleju mocznikowego jest znaczna zawartość wolnego formaldehydu, co poważnie ogranicza możliwości jego zastosowania wobec szkodliwego wpływu formaldehydu na organizmy żywe.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu w sposobie wytwarzania klejów mocznikowych eteryfikowanego metanolem kondensatu mocznika z formaldehydem, który poddaje się polikondensacji w środowisku kwaśnym, w temperaturze 338-363 K, po czym alkalizuje, wprowadza mocznik w takiej ilości, by łączny stosunek mocznika do formaldehydu wynosił 1 do 1,4-1,6 i całość podgęszcza się pod normalnym ciśnieniem w celu uzyskania żywicy klejowej o koncentracji 70-85%.

W sposobie według wynalazku korzystnie jest stosować eteryfikowany kondensat moczniko-formaldehadowy, o stężeniu od 47-55%, otrzymany z 1 mola mocznika i 2-2,6 mola formaldehydu, w reakcji eteryfikacji 5-10 molami metanolu w środowisku kwaśnym przy pH=2-4 i taki kondensat poddać polikondensacji przy pH=3,5-5,0 w czasie 20-60 min., w temperaturze 338-363 K, następnie polikondensat zobojętnić, najkorzystniej wodnym roztworem ługu sodowego, po czym wprowadza się na każde 100 części wagowych zeteryfikowanego metanolem 47-55% roztworu wodno-metanolowego kondensatu mocznika z formaldehydem 10-14 części wagowych mocznika, tak

aby jednocześnie zachowany był stosunek mocznika do formaldehydu jak 1:1,4-1,6 po czym produkt zatęża do żadanego stężenia, korzystnie 75-80% wagowych składnika żywicznego i ewentualnie wprowadza węglan amonu lub amoniak w ilości poniżej 1% w stosunku do masy kleju.

Uzyskany sposobem według wynalazku klej zawiera najwyżej 0,25% wolnego formaldehydu, jego stabilność w czasie jest wysoka, a po upływie 1 roku jego lepkość praktycznie nie ulega zmianie.

Uzyskany sposobem według wynalazku klej nadaje się do klejenia szkła z papierem do drewna i wyrobów drewnopochodnych, do papieru, tkanin, pianek poliuretanowych itp. Uzyskany sposobem według wynalazku klej może być stosowany bez katalizatora lub z dodatkiem kwaśnych katalizatorów, najkorzystniej z solami amonowymi w ilości 1-10%. Spoina klejowa uzyskana z kleju z udziałem katalizatora posiada wyższą odporność na wodę i wyższą wytrzymałość mechaniczną od spoiny klejowej bez dodatku katalizatora.

P r z y k ł a d I. 100 g zeteryfikowanego kondensatu mocznikowo-formaldehadowego zawierający substancji aktywnej 50%, metanolu 6-8% oraz wolnego formaldehydu 2-4%, otrzymanego z 1 mola mocznika i 2,46 mola formaldehydu w reakcji kondensacji w środowisku alkalicznym, a następnie reakcji eteryfikacji 6,0-6,5 molami metanolu w środowisku kwaśnym przy pH=2-4 traktuje się stężonym kwasem solnym do uzyskania pH=4. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 343-348 K w czasie 30 min. Do produktu polikondensacji dodaje się wodny roztwór wodorotlenku sodu do uzyskania pH powyżej 7, a następnie wprowadza się 11,2 g mocznika /stosunek mocznika do formaldehydu jak 1:1,4/. Całość zatęża się pod normalnym ciśnieniem w temperaturze do 385 K. Produkt uzyskany w ten sposób zawiera 80-85% suchej masy, wolnego formaldehydu 0-13% oraz posiada lepkość $16 \frac{N \cdot S}{m^2}$. Po okresie 12 miesięcy magazynowania zawartość wolnego formaldehydu wynosi 0,15%, lepkość $17 \frac{N \cdot S}{m^2}$, a więc wielkości te nie uległy praktycznie zmianie. Uzyskany w ten sposób klej nadaje się do klejenia szkła, porcelany z papierem, może być stosowany bez katalizatora lub z dodatkiem kwaśnych katalizatorów, na przykład 5% dodatek soli amonowej powoduje szybsze klejenie, a uzyskana spoina posiada wyższą odporność na wodę i wyższą wytrzymałość mechaniczną od spoiny klejowej bez dodatku katalizatora. Dla porównania typowy klej mocznikowo-formaldehadowy przechowywany w tych samych warunkach żelował po 3 miesiącach.

P r z y k ł a d II. 100 g zeteryfikowanego kondensatu mocznikowo-formaldehadowego otrzymano z 1 mola mocznika i 2,6 mola formaldehydu w reakcji kondensacji w środowisku alkalicznym, a następnie reakcji eteryfikacji z 7-8 molami metanolu w środowisku kwaśnym. Tak otrzymany zeteryfikowany kondensat mocznikowo-formaldehadowy zawierający substancji aktywnej 47-55%, metanolu 6-8% oraz wolnego formaldehydu 2-4% traktuje się stężonym kwasem solnym do uzyskania pH=4. Całość ogrzewa się w temperaturze 343-348 K w czasie 30 minut. Do produktu polikondensacji dodaje się wodny roztwór wodorotlenku sodu do uzyskania pH powyżej 7, a następnie wprowadza się 13,6 g mocznika. Stosunek mocznika do formaldehydu jak 1:1,6. Całość zatęża się pod normalnym ciśnieniem w temperaturze do 385 K. Produkt uzyskany w ten sposób zawiera 80-85% substancji suchej, wolnego formaldehydu 0,18% oraz posiada lepkość $8 \frac{N \cdot S}{m^2}$, a właściwości użytkowe takie same jak produkt uzyskany w przykładzie I.

P r z y k ł a d III. 100 g zeteryfikowanego kondensatu mocznikowo-formaldehadowego otrzymanego jak w przykładzie I, traktuje się stężonym kwasem solnym do uzyskania pH 3,5. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 353-363 K w czasie 20-30 minut. Do produktu polikondensacji dodaje się wodny roztwór wodorotlenku sodu do uzyskania pH powyżej 7, a następnie wprowadza się 12 g mocznika. Stosunek mocznika do formaldehydu jak 1:1,48. Całość zatęża się pod normalnym ciśnieniem, do temperatury 385 K. Produkt uzyskany w ten sposób zawiera substancji suchej 80-85%, wolnego formaldehydu 0,15% oraz posiada lepkość $10 \frac{N \cdot S}{m^2}$, a właściwości użytkowe takie same jak klej uzyskany w przykładzie I.

P r z y k ł a d IV. 100 g zeteryfikowanego kondensatu mocznikowo-formaldehydowego otrzymanego jak w przykładzie I traktuje się stężonym kwasem solnym do uzyskania pH 4,5-5. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 345-350 K w czasie 50-60 minut. Do produktu polikondensacji dodaje się wodny roztwór wodorotlenku sodu do uzyskania pH powyżej 7, a następnie wprowadza się 13 g mocznika. Całość zatęża się pod normalnym ciśnieniem do temperatury 385 K. Produkt uzyskany w ten sposób zawiera substancji suchej 80-85%, wolnego formaldehydu 0,12% oraz posiada lepkość $15 \frac{N \cdot S}{m^2}$.

P r z y k ł a d V. Do 100 g kleju otrzymanego według przykładu I, II, III, IV wprowadza się 1% węglanu amonu lub amoniaku. Po wprowadzeniu do kleju węglanu amonu lub amoniaku otrzymuje się klej zawierający wolnego formaldehydu poniżej 0,07%, jego stabilność nie ulega zmianie w ciągu 1 roku, a właściwości użytkowe nie odbiegają od kleju uzyskanego według przykładu I.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania kleju mocznikowego z formaldehydu i mocznika, z n a m i e n n y t y m, że eteryfikowany metanolem kondensat mocznikowo-formaldehydowy poddaje się polikondensacji w środowisku kwaśnym w temperaturze 338-363 K, po czym alkalizuje się i wprowadza mocznik w takiej ilości, by łączny stosunek mocznika do formaldehydu wynosił 1:1,4-1,6, po czym zatęża produkt dożądanego stężenia i ewentualnie wprowadza węglan amonu lub amoniak w ilości poniżej 1% w stosunku do masy produktu.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że na każde 100 g eteryfikowanego metanolem 47-55% roztworu wodno-metanolowego kondensatu mocznika z formaldehydem stosuje się 10-14 części wagowych mocznika.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się 47-55% metanolowo-wodny roztwór eteryfikowanego w środowisku kwaśnym przy pH=2,4 5-10 molami metanolu kondensatu otrzymanego z 1 mola mocznika z 2-2,6 molami formaldehydu.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że pH reakcji wynosi 3,5-5,0, przy czasie reakcji 20-60 minut w temperaturze 338-363 K.