



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

210 562

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 21 02 80

(21) PV 1196-80

(51) Int. Cl.³ C 08 G 12/02

// C 08 G 12/32

// C 08 G 12/36

(40) Zverejnené 29 05 81

(45) Vydané 01 1 82

(75)

Autor vynálezu KOMORA LADISLAV ing. CSo., PRIEVIDZA a

MACHO VENDELÍN ing. DrSo., NOVÁKY

(54) Spôsob výroby aminoformaldehýdových kondenzátov a/alebo polykondenzátov s regulovanou viskozitou

Vynález rieši problém prípravy aminoformaldehýdových kondenzátov a/alebo polykondenzátov s minimalizovaným množstvom voľného a uvoľňovaného formaldehydu so súčasným nastavovaním viskozity prídavkom vysokomolekulárnych polykondenzátov, najmä polysacharidov.

Vynález je možné využiť buď u výrobcov močovinoformaldehýdových a/alebo melaminoformaldehýdových kondenzátov alebo u spracovateľov, najmä v drevárskom priemysle, napr. pri výrobe drevovláknitých alebo drevotrieskových materiálov.

Vynález rieši výrobu kondenzátov a/alebo polykondenzátov s regulovanou viskozitou i pri zníženom obsahu voľného a uvoľňovaného formaldehydu, najmä na báze močovinoformaldehydových a/alebo melamínoformaldehydových zlúčenín, používaných spravidla ako živice, pojidlá a lepidlá, hlavne v drevospracujúcom priemysle a pri výrobe pevných materiálov v stavebníctve, technicky nenáročným spôsobom, vhodným najmä z technologického hľadiska.

Pri výrobe močovinoformaldehydových a melamínoformaldehydových kondenzátov hotové výrobky obsahujú rôzne množstvo voľného a uvoľňovaného formaldehydu, ktorý je z hygienického hľadiska škodlivý a ktorý sa uvoľňuje nielen pri aplikáciách týchto kondenzátov, napríklad ako lepidiel v drevospracujúcom, resp. papierspracujúcom priemysle, ale uniká i z hotového výrobku (dosiek, nábytku, resp. i zrubových stavieb vyrobených z uvedeného materiálu), nepríjemne zapácha, čo v konečnom dôsledku výrazne znižuje kvalitu a užitkovú hodnotu finálnych výrobkov.

Pri hľadaní vhodného spôsobu vedúceho k zníženiu exhalátov formaldehydu z jeho kondenzátov, resp. polykondenzátov, sme našli jednoduchý a reprodukovateľný postup znižujúci obsah voľného formaldehydu viac ako päťnásobne a uvoľňovaného formaldehydu viac ako desťnásobne (Čs. autorské osvedčenie 195 006, 195 490).

Uvedený spôsob, ktorý je inak technologicky i ekonomicky vhodný, má však nevýhodu v tom, že znižuje viskozitu finálneho výrobku. Zníženie viskozity si však vyžaduje zvýšenú spotrebu lepidla u spracovateľa alebo úpravu kondenzačných podmienok u výrobcu. Predĺženie reakčnej doby, prípadne zvýšenie kondenzačnej teploty zvyšuje viskozitu kondenzátu, ale má zasa ďalšie sprievodné negatívne vplyvy. Vyžaduje si podstatné zvýšenie kontroly a technologickéj ostražitosti, pretože zvlášť v diskontinuálnych výrobných pri snahe o dosiahnutie žiadanej viskozity, môže ľahko dôjsť k prereagovaniu surovín a kondenzátov do tej miery, že várka sa znehodnotí, resp. sa podstatne skráti životnosť kondenzátu, prípadne polykondenzátu.

Uvedené nevýhody odstraňuje spôsob podľa vynálezu, podľa ktorého sa spôsob výroby aminoformaldehydových kondenzátov a/alebo polykondenzátov s regulovanou viskozitou, najmä na báze močovinoformaldehydových živíc s molovým pomerom formaldehydu k močovine 1,01 až 1,29 uskutočňuje tak, že regulácia viskozity sa robí prídavkami 0,1 až 10, s výhodou 1 až 3 % hmot., vo vode rozpustných alebo napučiavajúcich derivátov celulózy a/alebo škrobu, počítané na hmotnosť finálneho produktu.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je skutočnosť, že bez zmeny v režime kondenzácie je možné jednoduchým zamiešaním vysokomolekulárnych látok, najmä polysacharidov, do finálneho močovinoformaldehového kondenzátu, resp. polykondenzátu, ľubovoľne meniť viskozitu na požadovanú hodnotu bez ovplyvnenia iných fyzikálnych vlastností. Prídavky už v malom množstve podstatne ovplyvňujú viskozitu produktu tak, že prakticky neovplyvňujú cenu výrobku, nepredlžujú reakčnú dobu. Teda neznižujú výrobnosť zariadenia, ale naopak, znižujú potrebné množstvo živíc - polykondenzátov pri aplikácii, najmä vo forme lepidiel drevovláknitých, resp. drevotrieskových dosiek. Pritom viskozita kondenzátov

a/alebo polykondenzátov pri zníženom obsahu voľného a uvoľňovaného formaldehydu sa dá upraviť jednoduchým zmiešaním močovinoformaldehydového, resp. melamínoformaldehydového kondenzátu s polysacharidom, bez zníženia reaktivity finálneho produktu.

Prídavok polysacharidu, resp. jeho aspoň čiastočne vodorozpustných derivátov polysacharidov, sa môže aplikovať v ľubovoľnej dobe prípravy kondenzátu a/alebo polykondenzátu. I keď je ho možné použiť priamo v cykle prípravy, t.j. dávkovaním buď spolu so surovinami a/alebo samostatne do reakčného stupňa či uzla procesu, výhodnejšie sa javí aplikovať polysacharid až po zahustení formaldehydového kondenzátu na požadovaný stupeň, a to priamo pri teplote zahusťovania alebo po čiastočnom alebo úplnom ochladení, buď u výrobu kondenzátov a/alebo polykondenzátov, alebo až u spracovateľa.

Ako prídavky vysokomolekulárnych kondenzátov sa odskúšal celý rad látok, ale najlepšie výsledky sa dosiahli s aplikáciou látok na báze polysacharidov, a to najmä na báze celulózy, predovšetkým vodorozpustných derivátov celulózy, ako sú étery celulózy (metoxycelulóza, etoxycelulóza, hydroxyalkylcelulózy, karboxymetylocelulóza), ale aj škrobu, najmä amylázy, a to buď v čistých látkach, zemiakovom škrobe a pod., alebo vo forme múky, napr. v jačmennej alebo ražnej múke a pod. Zatiaľ, čo deriváty celulózy je možné aplikovať aj za studena, škroboviny je vhodnejšie aplikovať pri teplotách nad 50 °C, napr. pri 70 °C pri reakčnej dobe 1 h. Ďalšie zvýšenie teploty, resp. predĺženie reakčnej doby je nevhodné, lebo skracuje životnosť formaldehydového kondenzátu. Aplikácia uvedených látok sa uskutočňuje do tých kondenzátov a/alebo polykondenzátov, v ktorých výsledný molárny pomer formaldehydu k močovine sa môže upraviť rôznymi látkami reagujúcimi s formaldehydom tak, aby pre reakciu s močovinou bolo k dispozícii od 1,01 do 1,29 mólov formaldehydu. To znamená, že napr. na každých 1,5 mólu formaldehydu v kondenzáte a/alebo polykondenzáte sa viaže 0,49 až 0,21 mólu dusíkatej zlúčeniny, napr. melamínu, hexametyléndiamínu, amoniaku ap. a k neviazanému 1,01 až 1,29 mólu formaldehydu je k dispozícii 1 mól močoviny, bez ohľadu na to, kedy sa dávkuje formaldehyd, močovina, resp. iná s formaldehydom reagujúca látka. Výhodné je však pripraviť najskôr kondenzát, resp. polykondenzát z močoviny a/alebo melamínu a formaldehydu a voľný formaldehyd viazať až následne tak, aby splňoval uvedenú optimálnu požiadavku molárneho pomeru.

Ďalšie výhody a podrobnosti spôsobu podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov, aj keď nevyčerpajú všetky kombinácie, resp. možnosti použitia.

Príklad 1

Močovinoformaldehydový kondenzát, resp. polykondenzát pripravený s molárnym pomerom formaldehyd : močovina = 2,0 o obsahu sušiny 71 % s obsahom voľného formaldehydu 6,43 % hmot. sa ďalej upraví na výsledný molárny pomer formaldehyd : močovina = 1,20 vodným roztokom močoviny o konc. 70 % hmot. pri teplote 50 °C, miešaním počas 2 h.

Zatiaľ čo hotový produkt po ochladení na teplotu 20 °C má viskozitu 34,6 s, merané

vo Fordovom lieviku s otvorom o priemere 4 mm, s obsahom voľného formaldehydu 0,18 % hmot., uvoľňovaného formaldehydu 0,55 mg/g vytvrdeného polykondenzátu a reaktivitu pri teplote 100 °C 85 s, prídavky látok na báze celulózy, resp. škrobu ovplyvňujú viskozitu takto (tab. 1):

Tabuľka 1

Druh prídavku	Množstvo prídavku (% hmot.)	Technická viskozita Ford 4 (s)
Bez prídavku	0	34,6
Hydroxyetylcelulóza	0,5	43,0
	1,0	63,0
	2,0	125,0
Metylhydroxypropylcelulóza (Metocel)	0,5	48,0
	1,0	58,0
	2,0	95,0
	3,0	194,0
Karbokymetylcelulóza	0,5	48,6
	1,0	116,0
	2,0	239,0
Hladká múka technická		
50 °C - 30 minút	1,0	34,6
70 °C - 30 minút	1,0	161,0
Škrob zemiakový		
50 °C - 30 minút	1,0	33,2
70 °C - 30 minút	1,0	62,4

Pri aplikácii škrobu a múky sa zníži reaktivita z pôvodných 85 s pri teplote 100 °C na 97 s.

Príklad 2

K násade 150 g močovinoformaldehydovej živice s prídavkom 20 % hmot. disperzie polyvinylacetátu s celkovým obsahom 70 % hmot. sušiny, pripravenej s molárnym pomerom formaldehydu ku močovine 2 : 1 sa ďalej upraví pridaním 25 % hmot. močoviny vo forme vodného roztoku o konc. 70 % hmot. pri teplote 50 °C (výsledný molárny pomer formaldehydu k močovine = 1,167). Po dvoch hodinách sa vzorka ochladí a má tieto parametre:

obsah voľného formaldehydu = 0,27 % hmot.;

reaktivita (želatinácia) pri 100 °C = 81 s;

210 562

odštiepateľný formaldehyd = 0,614 mg/g a

viskozita Ford 4 = 45 s.

V prípade, že spolu s močovinou sa k roztoku pridá 1 až 3 % hmot. škrobu pri teplote 50 °C, po dvoch hodinách reakcie sú výsledky nasledovné (tab. 2):

Tabuľka 2

Prídavok škrobu (% hmot.)	Obsah formaldehydu		Reaktivita (s)	Viskozita (s)
	voľný (% hmot.)	odštiepateľný (mg/g)		
0	0,27	0,614	81	45
1,0	0,31	0,450	76	52
2,0	0,28	0,314	78	56
3,0	0,09	0,300	77	66

V prípade, že spolu s 25 % hmot. močoviny sa pridá k roztoku 0,5 až 3,0 % hmot. múky pri teplote 50 °C, po 2 h sú výsledky nasledovné (tab. 3):

Tabuľka 3

Prídavok múky (% hmot.)	Obsah formaldehydu		Reaktivita (s)	Viskozita (s)
	voľný (% hmot.)	odštiepateľný (mg/g)		
0	0,27	0,614	81	45
0,5	0,41	0,502	86	55
1,0	0,43	0,570	90	77
2,0	0,68	0,380	107	136,5
3,0	1,05	0,40	95	209

V oboch prípadoch sa pred aplikáciou škrobu aj múky tieto predom povarením rozpustia vo vode (potrebnej na prípravu vodného roztoku močoviny o konc. 70 % hmot.) s tým, že močovina sa pridáva do predkondenzátu v pevnom stave.

V prípade, že sa aplikuje škrob bez povarenia, viskozita i s 3 % hmot. stúpne len o 7 s a s múkou len o 15 s.

Príklad 3

Do kondenzátu a/alebo polykondenzátu pripraveného kondenzáciou formaldehydu s melaminom s obsahom 5 mólov nezreagovaného formaldehydu a obsahom 45 % hmot. sušiny sa ďalej pridajú 4 móly pevnej močoviny a 0,2 mólu hexametyléndiamínu pri teplote 25 °C počas 1 h za prítomnosti 2,0 % hmot. dihydrofosforečnanu sodného. Hexametyléndiamín sa pridáva

do roztoku po 30 min reakcie kondenzátu s močovinou. Výsledný molárny pomer formaldehydu k močovine je 1,15.

Pred aplikáciou kondenzátu, vyznačujúceho sa zvýšenou odolnosťou voči vode sa zvýši viskozita kondenzátu z 30 s na 150 s, prídavkom za studena 1 % hmot. karboxymetylcelulózy.

Príklad 4

K močovinoformaldehýdovému kondenzátu pripravenému s molárnym pomerom formaldehydu k močovine = 1,15 a s viskozitou 60 s podľa Forda 4 a reaktivitou 89 s, s obsahom voľného formaldehydu 0,12 % hmot., uvoľňovaného formaldehydu 0,53 mg/g, sa potom pridá 1 % hmot. chloridu vápenatého a 1,0 % hmot. hydroxyetylcelulózy. Uvedenou úpravou sa dosiahne zvýšenie viskozity na 86 s, pri zvýšení relatívnej pevnosti spoja o 10 % v porovnaní so vzorkou bez prídavkov (s referenčnou vzorkou).

Obsah voľného formaldehydu je 0,1 % hmot. a obsah uvoľňovaného formaldehydu 0,5 mg/g vytvrdenej živice.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby aminoformaldehýdových kondenzátov a/alebo polykondenzátov s regulovanou viskozitou, najmä na báze močovinoformaldehýdových živíc s mólovým pomerom formaldehydu k močovine 1,01 až 1,29, vyznačujúci sa tým, že regulácia viskozity sa uskutočňuje prídavkami 0,1 až 10, s výhodou 1 až 3 % hmot., vo vode rozpustných alebo napučiavajúcich derivátov celulózy a/alebo škrobu, počítané na hmotnosť finálneho produktu.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako derivát celulózy sa používa hydroxyalkylcelulóza a/alebo karboxyalkylcelulóza.

3. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako derivát škrobu sa používa zemiacový škrob, ryžový škrob a/alebo obilná múka.