



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

202 450

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 19 02 79

(21) PV 1061-79

(51) Int. Cl.³ C 09 J 3/16

(40) Zverejnené 30 04 80

(45) Vydané 01 06 83

(75)

Autor vynálezu TOMIS BOŘIVOJ ing., HORNÍ DATYNĚ
DIMUN MILAN ing., HUMENNÉ

OSWALD ANTON ing., PRIEVIDZA a
HOST MIROSLAV ing., STRÁŽSKE

(54) Spôsob výroby močovino-formaldehýdového lepidla

Vynález sa týka výroby močovino-formaldehýdového lepidla určeného k lepeniu drevitých materiálov, najmä drevo-trieskových a drevovláknitých dosiek, dýh, preglejok, kartónu, papiera a pod.

Podstatou vynálezu je príprava predkondenzátu močoviny s formaldehydom v molárnom pomere 1 : 1,8 až 2,5 pri teplote 50 až 130 °C a pH 7 až 9,5, s viskozitou nepresahujúcou $0,7 \cdot 10^{-3}$ Pa.s, na ktorý sa po úprave pH na hodnotu 4,0 až 6,5 pôsobí kyselinou lignosulfónovou, s výhodou vo forme solí a/alebo ich derivátov, v celkovom hmotnostnom pomere 100 : 1 až 15 až do dosiahnutia viskozity nepresahujúcej hodnotu $10 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

Vynález rieši spôsob výroby močovino-formaldehýdového lepidla určeného k lepeniu drevitých materiálov, najmä drevotrieskových a drevovláknitých dosiek, dýh, preglejok, kartónu, papiera apod., pričom podmienky sú volené tak, že v podstatnej miere ovplyvňujú fyzikálno-mechanické ukazovatele ako je tvrdosť, pevnosť a elasticnosť lepeného spoja.

Je známy celý rad spôsobov výroby modifikovaných močovino-formaldehýdových živíc (napr. USA patenty 3 547 868, 4 018 740, V. Brit. patenty 1 406 383, 1 412 559, 1 424 671, ZSSR autorské osvedčenie 224 795, 276 403, 293 019, 293 821, 427 032, 246 833, 444 786, 509 615, 557 135). Tieto postupy používajú jednoduché látky uľahčujúce a/alebo schopné polyreakcií, napr. furfurylalkohol, dietylenglykol, rezorcín, epichlórhydrín, kaprolaktám, fenol, N-metylolakrylamid, diamin, produkty aminorov s kyselinami, kyselina pyrosírová a ďalšie. Veľmi rozšírená je modifikácia použitím polymérnych látok, najčastejšie však vo forme latexov, napr. chlór-sulfopolyetylén, epoxidované živice, polyvinylacetát vo forme emulzie, kopolymér chloroprénu a metakrylátu, kopolymér vinylacetátu a chloroprénu. Z latexov sa najčastejšie používajú kaučukové latexy, napr. kopolymér butadiénu a metylakrylátu, ďalej môžeme spomenúť kopolyméry latex butylakrylátu a kyseliny metakrylovej a ďalšie. Nevýhodou uvedených spôsobov je nerovnomerné ovplyvnenie fyzikálno-mechanických ukazovateľov, často vysoká agresivita a toxicita použitých modifikátorov, ako aj v niektorých prípadoch nedostupnosť a ich ekonomická nákladnosť. Zaujímavým sa javí ZSSR autorské osvedčenie 362 855, uvádzajúce použitie lignosulfonanu, ktoré sa okrajevo pokúša riešiť niektoré uvedené nedostatky v sústavách pre základné nátery a lepenie. Uvedené sústavy sa dosahujú homogenizáciou močovino-formaldehýdového lepidla s lignosulfonanom a neuvažujú sa podmienky a kvalita vstupujúcich komponent, čo má vplyv na homogenitu, tekutosť a disperzitu lepiacej sústavy a v konečnom dôsledku na fyzikálno-mechanické vlastnosti náteru a/alebo lepeného spoja.

Všetky tieto a ďalšie nedostatky doterajších postupov rieši tento vynález.

Podľa tohto vynálezu sa uskutočňuje spôsob výroby močovino-formaldehýdového lepidla kondenzáciou močoviny s formaldehydom a sulfitovým výluhom za prítomnosti kondenzačného činidla dvojstupňovou kondenzáciou, pri teplote 40 až 150 °C a za tlaku 0,002 až 4 MPa, so zahustením finálneho produktu na hodnotu sušiny 35 až 75 % hmot., spravidla za zníženého tlaku a s následným ochladením tak, že v prvom stupni sa pripraví predkondenzát kondenzáciou močoviny s formaldehydom v molárnom pomere 1 : 1,8 až 2,5 pri teplote 50 až 130 °C a pH 7 až 9,5 po dobu 10 až 180 minút, pričom maximálna viskozita po prvom stupni je $0,7 \cdot 10^{-3}$ Pa.s a po úprave pH na hodnotu 4,0 až 6,5 sa v druhom stupni k predkondenzátu pridáva kyselina lignosulfónová, s výhodou vo forme solí a/alebo ich deriváty s priemernou molekulovou hmotnosťou 500 až 200 000, v celkovom hmotnostnom pomere 100 : 1 až 15 až do dosiahnutia viskozity v rozmedzí $1 \cdot 10^{-3}$ až $10 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

Medzi výhody postupu podľa vynálezu je potrebné predovšetkým zaradiť tú skutočnosť, že aplikáciou technicky a ekonomicky ľahko dostupných látok, v mnohých prípadoch nežia-

dúceho odpadu, sa získa lepidlo s dobrými parametrami ako je vysoká pevnosť, elasticita, vyššia odolnosť voči vode, nízky obsah voľného a uvoľňovaného formaldehydu, znížená horľavosť apod.

Močovino-formaldehýdové lepidlo so zlepšenými fyzikálno-mechanickými vlastnosťami, dobrou odolnosťou voči vode, ako aj nízkym obsahom voľného a uvoľňovaného formaldehydu sa pripravuje v dvoch stupňoch. V prvom stupni sa pripraví močovino-formaldehýdový predkondenzát, ktorého viskozita je nižšia než $0,7 \cdot 10^{-3}$ Pa.s, pričom jej hodnota je závislá na molárnom pomere močoviny k formaldehydu. Z dôvodov ovplyvnenia reakčnej rýchlosti sa pracuje v širokom rozmedzí tlakov a teplôt, pričom sa nevylučuje použitie katalyzátorov a/alebo retardérov polykondenzácie. V druhom stupni sa uskutočňuje kondenzácia v teplotnom rozsahu 40 až 95 °C lignosulfonami vo forme vápenatých, amónnych, sodných, horečnatých solí alebo kyselín lifnosulfónových, ktoré je možné použiť vo forme sulfitového výluhu. Dobré výsledky sa dosiahli použitím halogenovaných lignosulfonanov, ktoré boli získané reakciou lignosulfonanov v bezvodom prostredí s tionylchloridom a tionylbromidom, ako aj s použitými lignosulfónamidami získanými reakciami lignosulfonanov s halogenidmi kyselín a aminmi.

Výhodné je použitie lignosulfónových kyselín a/alebo jej derivátov a/alebo ich solí o priemernej molekulovej hmotnosti 500 až 50 000 z dôvodu lepších dispergačných vlastností, pričom viskozita finálneho produktu sa má pohybovať v rozmedzí $1 \cdot 10^{-3}$ až $10 \cdot 10^{-3}$ Pa.s. Ďalej nasleduje spravidla vákuové zahustenie a ochladenie, pričom sa nevylučuje v prípade špeciálnych aplikácií prídavok plnidiel, plastifikátorov, povrchovo-aktívnych látok, pigmentov apod.

Výroba močovino-formaldehýdového lepidla je doložená nasledujúcimi príkladmi.

Príklad 1

Do smaltovaného reaktora o objeme 500 cm³ opatreného systémom lopatiek rotujúcich vo vnútri reaktora, ako aj cirkulačným miešaním sa nadávajú 2 móly močoviny a 4 móly formaldehydu, pH sa upraví na hodnotu 7,6 10% roztokom hydroxidu sodného. Ďalej sa pridá 0,2 mólu hydroxidu amónneho ako katalyzátora polykondenzácie. V priebehu 140 minút sa sleduje viskozita predkondenzátu, po jej ustálení na hodnote $0,55 \cdot 10^{-3}$ Pa.s sa predkondenzát vedie do druhého stupňa, kde sa upraví pH na hodnotu 5,1 kyselinou mravčou a pri teplote 95 °C sa pridá 50 ml sulfitového výluhu (50,8 % hmot. sušiny, obsah 65 % hmot. lignosulfonanu vápenatého s priemernou molekulovou hmotnosťou 5 000). Pri dosiahnutí viskozity o hodnote $2,7 \cdot 10^{-3}$ Pa.s sa modifikovaný roztok zahustí za vákuu pri teplote 60 °C na koncentráciu 55 % hmot.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že sa pri teplote 100 °C pripraví predkondenzát o viskozite $0,7 \cdot 10^{-3}$ Pa.s, ktorý sa okyslí na pH 6 a pridá sulfitový výluh s priemernou molekulovou hmotnosťou 3 000 rýchlosťou 5 ml/min. Získa sa modifikovaný predkondenzát o viskozite $3,5 \cdot 10^{-3}$ Pa.s, ktorý sa zahustí na koncentráciu 69 % hmot.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 2, len s tým rozdielom, že namiesto sulfitového výluhu sa použije lignosulfonan horečnatý v množstve 15 g o strednej relatívnej molekulovej hmotnosti 35 000, pričom sa 10 g pridá na začiatku a po dosiahnutí viskozity $7 \cdot 10^{-3}$ Pa.s sa pridá zbývajúcich 5 g a zahustí na koncentráciu 50 % hmot.

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že sa použije 20 g lignosulfonan-amidu s priemernou molekulovou hmotnosťou 15 000, pričom kondenzácia bola zastavená pri viskozite $9 \cdot 10^{-3}$ Pa.s a predkondenzát sa zahustí na 65 % hmot.

Príklad 5

Frakcionáciou amónneho sulfitového výluhu boli získané 3 frakcie kyselín lignosulfónových a tieto boli použité pre modifikáciu močovino-formaldehydového predkondenzátu podľa príkladu 1. Výsledky sú spracované tabelárne.

Tabuľka

Rozmedzie relatívnych molekulových hmotností frakcií	Viskozita konečného produktu	g lignosulfonanov na 1 g močovino-formaldehydového predkondenzátu	mg CH ₂ O/100 g drevo-trieskového materiálu po troch dňoch
500 až 3 000	$10 \cdot 10^{-3}$	0,06	86
3 000 až 15 000	$8 \cdot 10^{-3}$	0,06	75
50 000 až 200 000	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,06	85
-	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0,06	100

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby močovino-formaldehýdového lepidla kondenzáciou močoviny s formaldehydom a sulfitovým výluhom za prítomnosti kondenzačného činidla dvojstupňovou kondenzáciou, pri teplote 40 až 150 °C a za tlaku 0,002 až 4 MPa, so zahustením finálneho produktu na hodnotu sušiny 35 až 75 % hmot., spravidla za zníženého tlaku a s následným ochladením, vyznačujúci sa tým, že v prvom stupni sa pripraví predkondenzát kondenzáciou močoviny s formaldehydom v molárnom pomere 1 : 1,8 až 2,5, pri teplote 50 až 130 °C a pH 7 až 9,5, po dobu 10 až 180 minút, pričom maximálna viskozita po prvom stupni je $0,7 \cdot 10^{-3}$ Pa.s a po úprave pH na hodnotu 4,0 až 6,5 sa v druhom stupni k predkondenzátu pridáva kyselina lignosulfónová, s výhodou vo forme solí a/alebo ich deriváty s priemernou molekulovou hmotnosťou 500 až 200 000, v celkovom hmotnostnom pomere 100 : 1 až 15 až do dosiahnutia viskozity v rozmedzí $1 \cdot 10^{-3}$ až $10 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.