

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București

ROMANIA



(11) Nr. brevet: **110345 B1**
(51) Int.Cl.⁶ C 09 J 161/24

(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **94-00076**

(22) Data de depozit: **19.01.94**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
29.12.95 BOPI nr. 12/95

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 104958, 105185; PL 116877

(71) Solicitant: **S.C. VIROMET S.A., Oraș Victoria, județul Brașov, RO**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Știru Lăcrămioara, Știru Mariana, Antal Alexandru, Băcilă Silvia, Burlea Veronica, Fuciu Rodica, Pandrea Victoria, Telea Silvia, RO**

(54) Procedeu discontinuu, de obținere a rășinilor ureo-formaldehidice cu conținut mic de formaldehidă liberă

(57) **Rezumat:** Rășinile ureo-formaldehidice cu conținut mic de formaldehidă liberă și stabilitate bună la depozitare, utilizate la fabricarea plăcilor aglomerate, se obțin, conform invenției, prin condensarea ureei cu formaldehide și melamină, în raport molar de 1 : 2...2,5 : 0,1...0,5 la temperaturi de 80...100°C și pH=4...5, urmată de condensare la un raport molar de uree : formaldehidă de 1 : 1,6...1,8, pH=5...6 și

temperatură de 80 ...100°C și eterificare cu 2...50 % (gravimetric) metanol, timp de 30 min, continuată apoi de o ultimă condensare la raport molar final uree : formaldehidă de 1 : 1,3 : 1,5, pH 5,5 ...6,8 și temperatura de 60...90°C și de concentrarea rășinii, sub vacuum.

Revendicări: 1

RO 110345 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu discontinuu de obținere a rășinilor ureo-formaldehidice, cu emisie de formaldehidă redusă, utilizate ca adezivi la fabricarea plăcilor aglomerate și multistratificate.

Se cunoaște că rășinile ureo-formaldehidice se folosesc ca adezivi la fabricarea plăcilor aglomerate. Din literatura de specialitate se știe că rășinile ureo-formaldehidice se obțin prin procedee continue sau discontinue, în două sau mai multe trepte, prin condensarea ureei cu formaldehida în condiții acide de $pH = 2 \dots 4$, la un raport molar total uree : formaldehidă de $1 : 1,0 \dots 1,1$ și la temperaturi de $60 \dots 100^\circ C$ și presiune atmosferică.

De asemenea, se cunoaște că în cursul procesului de fabricare a plăcilor aglomerate din particule de lemn, în timpul presării și după aceea, are loc o eliminare (emisie) de formaldehidă. Emisia de formaldehidă este influențată de conținutul de formaldehidă liberă din adezivul fabricat, și anume, cu cât este mai mic conținutul de formaldehidă liberă, cu atât emisia este mai redusă.

Din literatura de specialitate se știe că reducerea conținutului de formaldehidă liberă se realizează prin mărirea conținutului de uree până la un raport molar uree: formaldehidă de $1:1$. Aceasta conduce însă la micșorarea reactivității adezivului, mărirea timpului de gelifiere, diminuarea caracteristicilor de adezivitate, a stabilității la depozitare și a miscibilității cu apa.

Se cunoaște efectul condensării discontinue în două trepte de condensare acidă a ureei cu formaldehidă, la un raport molar uree: formaldehidă de $1 : 1$, cu un adaos de metanol de maximum 15% față de amestecul total, introdus într-o primă fază de reacție și la temperaturi de maximum $100^\circ C$. În acest fel s-au obținut adezivi cu conținut redus de formaldehidă liberă, de maximum 0,15%, și stabilitate la depozitare de patru săptămâni și cu proprietăți adezive scăzute.

Aceste procedee prezintă dezavantajul unui control dificil al reacției de condensare, datorită cantității mari de uree utilizate (raport molar - $1 : 1$). Valorile foarte mici ale pH -ului implică o durată foarte scăzută a reacției, insuficientă pentru obținerea unor adezivi cu

masă moleculară optimă. De asemenea, prezența metanolului în prima treaptă de condensare împiedică reacția ureei cu grupele metilenice, obținându-se astfel produse cu molecule relativ mici. Adezivii obținuți după aceste procedee au miscibilitate în apă redusă, care se diminuează și mai mult în timp (devin nemiscibili în 2 ... 3 săptămâni), influențând negativ caracteristicile de adezivitate.

Invenția urmărește realizarea unui procedeu de obținere a rășinilor ureo-formaldehidice cu conținut mic de formaldehidă liberă, utilizate ca adezivi la fabricarea plăcilor aglomerate din lemn, în clasa de emisie E_1 (maximum 10 mg $CH_2O/100$ g placă) și cu o stabilitate bună la depozitare (mai mare de 4 săptămâni).

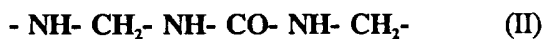
Problema pe care o rezolvă invenția de față constă în stabilirea unor condiții de lucru : raport molar uree : formaldehidă, pH , temperaturi, timp de lucru, agenți de modificare (melamină, metanol) condiții de evaporare a apei, a metanolului, pentru obținerea unor rășini cu conținut redus de formaldehidă liberă, cu o reactivitate bună, având în același timp și o bună rezistență a încleierii la rupere și o bună stabilitate la depozitare.

Procedeul conform invenției, de obținere a rășinilor ureo-formaldehidice cu conținut redus de formaldehidă liberă, înlătură dezavantajele prezentate mai sus, prin aceea că, pentru asigurarea unui conținut redus de formaldehidă liberă (maximum 0,15 %) și a unei emisii reduse de formaldehidă din plăci, tehnologia propusă utilizează un conținut mai scăzut de uree, raportul molar uree : formaldehidă fiind de $1 : 1,3 \dots 1,5$ față de $1 : 1 \dots 1,2$ propus de tehnologiile anterioare. Scăderea conținutului de formaldehidă liberă este asigurată în acest caz de metanol, care are rol atât de captator de formaldehidă, cât și de agent de eterificare. Rășina obținută după această tehnologie are, pe lângă un conținut redus de formaldehidă liberă (maximum 0,15%) și o stabilitate mai bună în timp (8 ... 10 săptămâni față de 4 săptămâni), o miscibilitate cu apa mai bună ($1 : 4 \dots 6$ față de $1 : 1,3$) și o bună adezivitate la prelucrarea așchiilor și a plăcilor multistratificate.

Procedeul de fabricare a rășinilor ureo-formaldehidice modificate cu melamină și

metanol, conform invenției, este discontinuu și cuprinde mai multe faze de fabricație.

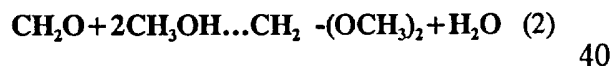
În prima fază, de metilolare, ureea și melamina reacționează cu formaldehidă în raport molar de 1 : 0,1 ... 0,5 : 2 ... 2,5, la un $pH = 7 \dots 9$ și temperaturi de 30 ... 80°C, timp de 10 ... 30 min, formându-se *mono-* și *dimetilolureea* și *mono* ... *hexametilolmelamină*. Acești produși condensează în continuare la un $pH = 4 \dots 5$ și temperaturi de 80 ... 100°C când se formează lanțurile ureo-formaldehidice cu punți eterice (I) și metilenice (II).



Condensarea este continuată în treapta a doua, la un raport molar de uree : formaldehidă de 1 : 1,6 ... 1,8, la temperatură de 80 ... 100°C și $pH = 5 \dots 6$, până la un grad de turbiditate de 1 : 10 ... 50 (rășină : apă, volumetric, la 20°C) când se introduce metanolul (2 ... 50% calculat față de cantitatea totală de uree). Metanolul este utilizat în vederea eterificării parțiale a grupelor metilolice marginale, conferind rășinii o stabilitate mai mare în timp. Eterificarea are loc la temperatura și pH -ul mediului timp de 30 min conform ecuației reacției (1).



În același timp, metanolul reacționează cu formaldehida liberă formând acetali stabili conform reacției (2)



Ultima treaptă de condensare a ureei cu formaldehide se desfășoară la un raport molar de uree : formaldehidă de 1 : 1,3 ... 1,5, temperatură 60 ... 90°C, $pH = 5,5 \dots 6,8$. Reacția se consideră încheiată la un grad de turbiditate de 1 : 4 ... 6.

Rășina „brută” cu un conținut de substanță solidă de 45 ... 50%, se concentrează prin îndepărtarea metanolului și a apei în vacuum de 100 ... 300 mm Hg și 40 ... 70°C, până la o concentrație de 64 ... 68%.

Adezivul are un conținut de formaldehidă liberă de maximum 0,15 %, putând fi folosit cu rezultate bune la obținerea plăcilor aglomerate în clasa de emisie E_1 și o stabilitate în timp la depozitare de 8 ... 10 săptămâni. De asemenea, mai prezintă următoarele caracteristici fizico-chimice : densitate la 20°C - 1,25 ... 1,28 g/cm³, viscozitate, la 20°C, de 180 ... 400 mPas, timp de gelificare, la 100°C, de 50 ... 55 s, rezistența încleierii la forfecare 12 ... 15 N/mm².

Procedeul discontinuu de obținere a rășinilor ureo-formaldehidice, conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- rășina ureo-formaldehidică are un conținut mic de formaldehidă liberă (maximum 0,1 %) la un raport molar uree : formaldehidă mai mare de 1 : 1;

- rășina prezintă o reactivitate mărită dată de timpul de gelificare la 100°C (50 ... 55 s. față de 70 ... 80 s. la adezivi similari);

- rezistența încleierii la forfecare este mai mare decât la adezivii similari (15 N/mm² în stare uscată și 6 ... 8 N/mm² la probele imersate timp de 24 h în apă);

- rășina obținută în condițiile de mai sus prezintă o bună solubilitate în apă (1 : 3 ... 4 rășină : apă, volumetric) la fabricare.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

Intr-un reactor prevăzut cu sistem de agitare și reflux, se introduc 1120 părți soluție formaldehidă cu concentrație de 40%, 440 părți uree și 65 părți melamină, la temperatura de 50°C. La aceasta se corectează pH -ul la valoarea de 7 ... 7,5 cu soluție de NaOH 10%. După 30 min se ridică temperatura la 90 ... 100°C și se ajustează pH -ul mediului la valoarea de 3,5 ... 4 cu soluție de acid formic 10% sau acid sulfuric 2%. La un grad de condensare de 1 ... 20, se neutralizează masa de reacție cu soluție de NaOH 10 % până la un $pH = 5,5 \dots 6,5$, și se introduc 82 părți uree. Se continuă condensarea la acest pH până la un grad de condensare de 1 : 10, când se adaugă 320 părți metanol la o temperatură de 50°C.

După dozarea metanolului se ridică temperatura până la reflux, menținându-se timp de 30 min.

Masa de reacție se neutralizează până

la un $pH = 7 \dots 7,5$ cu o soluție de NaOH 10% și se introduc 115 părți uree sub formă de soluție 50% (în apă). Condensarea sub reflux de metanol se continuă timp de 30 ... 40 min până la un grad de condensare de 1 : 4 ... 6. În final rășina se neutralizează până la $pH = 7,5 \dots 8$ cu o soluție NaOH 10%.

Masa de reacție este răcită la 60°C și trimisă la faza de evaporare. Aceasta se realizează la temperaturi de $50 \dots 70^{\circ}\text{C}$ și vacuum de 100 ... 300 mm Hg, când are loc îndepărtarea excesului de apă și metanol.

Rășina astfel obținută prezintă caracteristici fizico-chimice-mecanice arătate mai sus și este adecvată pentru fabricarea plăcilor aglomerate din aşchii de lemn.

Revendicare

Procedeu discontinuu de obținere a rășinilor ureo-formaldehidice, cu conținut re-

dus de formaldehidă liberă, utilizate la fabricarea plăcilor aglomerate din lemn, prin condensarea ureei și melaminei cu formaldehida și eterificarea rășinii cu metanol, caracterizat prin aceea că include o fază de metilolare la un raport molar uree : melamină : formaldehidă de 1 : 0,1 ... 0,5 : 2 ... 2,5, la temperatură de $30 \dots 80^{\circ}\text{C}$, $pH \ 7 \dots 9$, timp de 10 ... 30 min, urmată de o condensare la același raport molar, dar la temperatură de $80 \dots 100^{\circ}\text{C}$, $pH = 4 \dots 5$, și de o condensare la raport molar uree : formaldehidă de 1 : 1,6 ... 1,8, temperatură de $80 \dots 100^{\circ}\text{C}$, $pH = 5 \dots 6$, urmată de eterificare cu 2 ... 50% în greutate metanol, timp de 30 min la temperatură de reflux, continuând cu o ultimă condensare la un raport molar final uree : formaldehidă de 1 : 1,3 ... 1,5, temperatură de $60 \dots 90^{\circ}\text{C}$, $pH \ 5,5 \dots 6,8$ și evaporarea apei și a metanolului la temperatură de $40 \dots 70^{\circ}\text{C}$, în vacuum de 100 ... 300 mm Hg, până la o concentrație a rășinii de 64 ... 58%.

Președintele comisiei de examinare: chim. Iliescu Octavian
Examinator: fiz. Coliu Elena