

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 245496 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441903**

(22) Data zgłoszenia: **2022.08.01**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.02.05 BUP 06/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.08.12 WUP 33/2024**

(51) MKP:

C08G 12/32 (2006.01)

C09J 161/28 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ
BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**JULIA WOCH, Gliwice, PL
KAMIL KORASIAK, Rozkochów, PL
JOLANTA IŁOWSKA, Kędzierzyn-Koźle, PL
RAFAŁ GRABOWSKI, Krapkowice, PL
JUSTYNA CHROBAK, Kędzierzyn-Koźle, PL
RENATA FISZER, Kędzierzyn-Koźle, PL
ILONA SCUDŁO, Dobieszowice, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Wojtala, Kędzierzyn-Koźle, PL

(54) Tytuł:

Bezformaldehadowa żywica melaminowa

PL 245496 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest bezformaldehdowa żywica melaminowa stosowana jako środek adhezyjny w przemyśle drzewnym.

Znane są żywice melaminowe stosowane jako środki adhezyjne w przemyśle drzewnym, jednak do ich otrzymania stosowany jest szkodliwy i kancerogeny formaldehyd. W literaturze naukowej opisane zostało kilka prób otrzymania bezformaldehdowej żywicy melaminowej.

W publikacji Despres A, Pizzi A, Vu C, Delmotte L. *Eur J Wood Wood Prod.* 2010; **68**: 13–20 przedstawiono syntezę bezformaldehdowej żywicy aminowej stosowanej jako klej do drewna. Zamienniki formaldehydu jakie zastosowano to dimetoksymetanal oraz kwas glioksalowy w proporcjach kolejno 2:0,31 do 1 mola melaminy. Proces otrzymywania żywicy prowadzono przez 2 godziny w temperaturze 60°C przy pH 9,0–9,5. Otrzymane żywice były stosowane w mieszance z pMDI (spolimeryzowany diizocyjanian 4,4'-difenylometanu) jako kleje do drewna. Autorzy otrzymali akceptowalne wyniki przy sklejaniu płyt wiórowych dla mieszanki bezformaldehdowej żywicy aminowej z 20% pMDI.

W artykule Saleem R, Adnan A, Qureshi F. *J Soc Leather Technol Chem.* 2015; **99**: 8–15 wykorzystano aldehyd glutarowy jako zamiennik formaldehydu. Autorzy otrzymali żywicę na bazie sulfonowanej melaminy i aldehydu glutarowego, która jest stosowana do zabezpieczania materiałów skórzanych. Zsyntezowana żywica jest nierozpuszczalna w wodzie i posiada dobre właściwości hydrofobowe.

W publikacji Xi X, Pizzi A, Amirou S. *Polymers (Basel).* 2017; **10** przedstawiono syntezę żywicy melaminowo-glioksalowo-glutaraldehydowej stosowanej jako środek wiążący do produkcji paneli ze sklejki. Autorzy otrzymali żywicę melaminowo-glioksalową w stosunku molowym 1:6, a w kolejnym etapie wykonali próby zastępując część gliksalu aldehydem glutarowym. Reakcje prowadzono przy pH = 4,5, w temperaturze 60°C. Stwierdzono, że zwiększenie ilości aldehydu glutarowego w żywicy prowadzi do wzrostu lepkości oraz do poprawy właściwości hydrofobowych, wytrzymałościowych gotowego produktu. Autorzy w pracy jako utwardzacze zastosowali ciecz jonową, która wykazała lepsze właściwości sieciujące niż standardowe utwardzacze. Otrzymane układy są zdolne do sklejania sklejki na zewnątrz i wewnątrz w przemysłowych prasach ciśnieniowych.

W publikacji Deng S, Pizzi A, Du G, Lagel MC, Delmotte L, Abdalla S. *Eur J Wood Wood Prod.* 2018; **76**: 283–296 przedstawiono metodę syntezy żywicy melaminowo-glioksalowej w różnych warunkach. Autorzy przeprowadzili próby syntezy żywicy badając wpływ stosunku molowego melaminy do gliksalu 1:5, 1:6 i 1:7, pH reakcji w zakresie od 2 do 9, temperaturę 50–90°C, czas 60–180 minut i dodatek różnych czynników alkalizujących (NaOH, dietanoloamina i trietanoloamina). Otrzymane żywice oceniano przy zastosowaniu ich do produkcji trzywarstwowej sklejki, utwardzając ją pod ciśnieniem i w temperaturze 165°C. Stwierdzono, że otrzymane żywice posiadają gorsze parametry sieciowania niż żywice formaldehydowe i konieczna jest wyższa temperatura do rozpoczęcia żelowania. W celu poprawy temperatury sieciowania zastosowano azotan chromu. Stwierdzono, że najkorzystniej żywice melaminowo-glioksalowe syntezować w warunkach słabo kwasowych, natomiast lepkość produktu rośnie wraz ze zwiększaniem udziału gliksalu. Otrzymana żywica może znaleźć zastosowanie przy produkcji sklejki, jednak konieczna jest wyższa temperatura procesu prasowania, a otrzymany produkt posiada ponadto brązowe zabarwienie. Tak otrzymana żywica melaminowo-glioksalowa może również znaleźć zastosowanie do impregnacji papierem paneli drewnianych, gdzie temperatura procesu jest wyższa niż w przypadku produkcji sklejki.

Celem wynalazku była bezformaldehdowa żywica melaminowa stosowana jako środek adhezyjny w przemyśle drzewnym.

Okazało się, że bezformaldehdowa żywica melaminowa na bazie gliksalu i dimetoksyacetaldehydu może być stosowana w przemyśle drzewnym jako środek adhezyjny. Obecność gliksalu i dimetoksyacetaldehydu w stosunku molowym odpowiednio 2 i 0,5 mola na 1 mol melaminy zapewnia stabilną żywicę melaminową bez zawartości formaldehydu w gotowym wyrobie.

Bezformaldehdowa żywica melaminowa według wynalazku zawiera 15–20 części wagowych melaminy, 30–45 części wagowych gliksalu, 11–13 części wagowych dimetoksyacetaldehydu, 8–14 części wagowych wody oraz wodny roztwór kwasu nieorganicznego wprowadzony w dwóch, niezależnych porcjach, z których pierwszą porcję stanowi 7–9 części wagowych wodnego roztworu kwasu nieorganicznego o stężeniu 15–25%, a drugą porcję stanowi 10–15 części wagowych wodnego roztworu kwasu nieorganicznego o stężeniu 15–25%.

Przykład 1

Żywica zawiera 18,52 g melaminy; 38,03 g gliksalu; 11,37 g dimetoksyacetaldehydu; 13,10 g wody; 7,88 g 20% wodnego roztworu kwasu azotowego oraz 13,10 g 15% wodnego roztworu kwasu azotowego. Produkt o lepkości $300 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ zawiera 42,7% suchej masy.

Przykład 2

Żywica zawiera 17,44 g melaminy, 40,13 g gliksalu; 12,00 g dimetoksyacetaldehydu; 8,30 g wody; 8,30 g 15% wodnego roztworu kwasu siarkowego oraz 13,10 g 20% wodnego roztworu kwasu siarkowego. Produkt o lepkości $500 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ zawiera 44,5% suchej masy.

Przykład 3

Żywica zawiera 17,68 g melaminy; 40,70 g gliksalu; 12,17 g dimetoksyacetaldehydu; 8,41 g wody; 8,41 g 25% wodnego roztworu, kwasu chlorowodorowego oraz 12,62 g 15% wodnego roztworu kwasu chlorowodorowego. Produkt o lepkości $800 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ zawiera 47,1% suchej masy.

Zastrzeżenie patentowe

1. Bezformaldehydowa żywica melaminowa **znamienna tym**, że zawiera 15–20 części wagowych melaminy, 30–45 części wagowych gliksalu, 11–13 części wagowych dimetoksyacetaldehydu, 8–14 części wagowych wody oraz wodny roztwór kwasu nieorganicznego wprowadzony w dwóch, niezależnych porcjach, z których pierwszą porcję stanowi 7–9 części wagowych wodnego roztworu kwasu nieorganicznego o stężeniu 15–25%, a drugą porcję stanowi 10–15 części wagowych wodnego roztworu kwasu nieorganicznego o stężeniu 15–25%.