

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 245497 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441907**

(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:

Sposób otrzymywania bezformaldehydowej żywicy melaminowej

PL 245497 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania bezformaldehdowej żywicy melaminowej stosowanej 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 gliksalowy 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 (spolimerizowany diizocyjanian 4,4'-difenylometanu) jako kleje do drewna. Autorzy otrzymali akceptowalne wyniki przy sklejeniu 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-gliksalowo-glutaraldehydowej stosowanej jako środek wiążący do produkcji paneli ze sklejk. Autorzy otrzymali żywicę melaminowo-gliksalową 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 sklejenia 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-gliksalowej 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 alkalinizujących (NaOH, dietanoloamina i trietanoloamina). Otrzymane żywice oceniano przy zastosowaniu ich do produkcji trzywarstwowej sklejki, utwardzając je 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-gliksalowe 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-gliksalowa może również znaleźć zastosowanie do impregnacji papierem paneli drewnianych, gdzie temperatura procesu jest wyższa niż w przypadku produkcji sklejki.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu otrzymywania bezformaldehdowej żywicy melaminowej stosowanej jako środek adhezyjny w przemyśle drzewnym.

Okazało się, że możliwe jest otrzymanie bezformaldehdowej żywicy melaminowej przeznaczonej dla przemysłu drzewnego jako środek adhezyjny. Zastosowanie gliksalu i dimetoksyacetaldehydu w stosunku molowym odpowiednio 2 i 0,5 mola na 1 mol melaminy pozwala otrzymać stabilną żywicę melaminową bez zawartości formaldehydu w gotowym wyrobie.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że 15–20 części wagowych melaminy, 30–45 części wagowych gliksalu, 11–13 części wagowych dimetoksyacetaldehydu, 8–14 części wagowych wody oraz 7–9 części wagowych wodnego roztworu kwasu nieorganicznego o stężeniu 15–25%, miesza się w temperaturze 40–75°C przez 30–50 minut, pozostawia się na 20–50 minut po czym, w drugim etapie, dodaje się 10–15 części wagowych wodnego roztworu kwasu nieorganicznego o stężeniu 15–25%, miesza się w temperaturze 40–75°C przez 30–50 minut i pozostawia się na 20–50 minut.

Przykład 1

Do szklanego reaktora o pojemności nominalnej 250 ml zaopatrzonego w płaszcz grzejny, termoparę, chłodnicę zwrotną, mieszadło z regulacją obrotów wprowadza się 16,52 g melaminy, 38,03 g

gliksalu, 11,37 g dimetoksyacetaldehydu, 13,10 g wody oraz 7,86 g 20% wodnego roztworu kwasu azotowego. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 60°C, miesza się stosując 300 obrotów/minutę przez 30 minut i pozostawia na 30 minut. Następnie, w drugim etapie, dodaje się 13,10 g 15% wodnego roztworu kwasu azotowego, miesza się w temperaturze 75°C przez 30 minut i pozostawia na kolejne 30 minut. Otrzymuje się produkt o zawartości suchej masy 42,7% i lepkości 300 mm² s⁻¹.

Przykład 2

Do szklanego reaktora o pojemności nominalnej 250 ml zaopatrzonego w płaszcz grzejny, termoparę, chłodnicę zwrotną, mieszadło z regulacją obrotów wprowadza się 17,44 g melaminy, 40,13 g gliksalu, 12,00 g dimetoksyacetaldehydu, 8,30 g wody oraz 8,30 g 15% wodnego roztworu kwasu siarkowego. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 60°C, miesza się stosując 300 obrotów/minutę przez 30 minut i pozostawia na 20 minut. Następnie, w drugim etapie, dodaje się 13,10 g 20% wodnego roztworu kwasu siarkowego, miesza się w temperaturze 75°C przez 50 minut i pozostawia na kolejne 50 minut. Otrzymuje się produkt o zawartości suchej masy 44,5% i lepkości 500 mm² s⁻¹.

Przykład 3

Do szklanego reaktora o pojemności nominalnej 250 ml zaopatrzonego w płaszcz grzejny, termoparę, chłodnicę zwrotną, mieszadło z regulacją obrotów wprowadza się 17,68 g melaminy, 40,70 g gliksalu, 12,17 g dimetoksyacetaldehydu, 8,41 g wody oraz 8,41 g 25% wodnego roztworu kwasu chlorowodorowego. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 60°C, miesza się stosując 300 obrotów/minutę przez 50 minut i pozostawia na 50 minut. Następnie, w drugim etapie, dodaje się 12,62 g 15% wodnego roztworu kwasu chlorowodorowego, miesza się w temperaturze 40°C przez 50 minut i pozostawia na kolejne 20 minut. Otrzymuje się produkt o zawartości suchej masy 47,1% i lepkości 800 mm² s⁻¹.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania bezformaldehydowej żywicy melaminowej, **znamienny tym**, że 15–20 części wagowych melaminy, 30–45 części wagowych gliksalu, 11–13 części wagowych dimetoksyacetaldehydu, 8–14 części wagowych wody oraz 7–9 części wagowych wodnego roztworu kwasu nieorganicznego o stężeniu 15–25%, miesza się w temperaturze 40–75°C przez 30–50 minut, pozostawia się na 20–50 minut po czym, w drugim etapie, dodaje się 10–15 części wagowych wodnego roztworu kwasu nieorganicznego o stężeniu 15–25%, miesza się w temperaturze 40–75°C przez 30–50 minut i pozostawia się na 20–50 minut.