

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233957**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **409754**

(22) Data zgłoszenia: **27.03.2013**

(86) Data i numer zgłoszenia międzynarodowego:

27.03.2013, PCT/EP13/056563

(87) Data i numer publikacji zgłoszenia międzynarodowego:

03.10.2013, WO13/144226

(51) Int.Cl.

C08G 12/38 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych**

(30) Pierwszeństwo:

29.03.2012, EP, 12162145.2

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

07.12.2015 BUP 25/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.12.2019 WUP 12/19

(73) Uprawniony z patentu:

BASF SE, Ludwigshafen, DE

(72) Twórca(y) wynalazku:

MICHAEL FINKENAUER, Worms, DE
KONRAD ROSCHMANN, Ladenburg, DE
RALPH LUNKWITZ, Neustadt, DE
STEPHAN WEINKÖTZ, Neustadt, DE

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Iwona Sierzputowska

PL 233957 B1

Opis wynalazku

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych (MUF = melamine-urea-formaldehyde [ang.]) drogą trójstopniowej reakcji formaldehydu, mocznika i melaminy.

Z WO-A-2009/080798 znany jest ciągły sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych (MUF) o zawartości melaminy od 0,1 do 15% wag., w którym w etapie a) wytwarza się mieszaninę związku aminowego (mocznika lub melaminy) z wodnym roztworem formaldehydu, następnie w etapie b) dodaje się katalizator i w etapie c) w reaktorze pracującym w sposób ciągły, np. w reaktorze rurowym, prowadzi się kondensację. W ewentualnym etapie d) można potem dodać kolejny związek aminowy, taki sam, jak w etapie a) lub inny. Aby w tym procesie wytwarzać kleje MUF o zawartości melaminy do 0,9% wag., związkiem aminowym w etapie a) musi być mocznik, a składnikiem aminowym w etapie d) – melamina. Dodawanie melaminy w późniejszym etapie wytwarzania klejów MUF jest niekorzystne, gdyż takie kleje wolniej utwardzają się. Ujemny wpływ później dodawanej melaminy jest znany przykładowo z G. E. Troughton, S. Chow, *Holzforschung*, 1975, str. 214 do 217. Tym sposobem nie można wytwarzać klejów MUF zawierających do 0,9% wag. melaminy, w których melamina byłaby obecna już w fazie kondensacji (etap c).

Z US-A-4 536 245 znane są żywice MUF o niskim stopniu emisji formaldehydu, które zawierają 0,15 do 40% wag. melaminy i cechują się stosunkiem molowym formaldehydu do mocznika od 1,3:1 do 0,9:1. Do znaczącego obniżenia emisji formaldehydu potrzeba jednak co najmniej 4% melaminy. Wytwarzanie żywic MUF prowadzi się w procesie składającym się z 1. etapu, w którym następuje metylolowanie mocznika i formaldehydu oraz ewentualnie melaminy w środowisku alkalicznym, 2. etapu, w którym następuje kondensacja przy wartości pH od 6 do 8,3 z dodawaniem mocznika i melaminy, a w 3. etapie dodawanie zmiatacza, np. mocznika.

Wadą tego sposobu jest ilość melaminy do znaczącego obniżenia emisji formaldehydu.

Celem niniejszego wynalazku było zatem wyeliminowanie wyżej wymienionych wad.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych, drogą reakcji, gdzie

a) reakcji poddaje się mocznik, który zawiera od 0 do 10% wag., jednego lub większej liczby modyfikowanych moczników z grupy obejmującej etylenomocznik, etylenodimocznik lub dipropylenotrimocznik albo guanaminy, takie jak benzoguanamina, albo amidy, takie jak kaprolaktam, formaldehydu i melaminy w obecności zasady przy wartości pH od 7,5 do 11, w temperaturze od 20 do 120°C i pod ciśnieniem od 0,1 do 10 barów,

b) następnie prowadzi się reakcję w obecności kwasu, który ewentualnie zawiera mocznik i od 0 do 10% wag. jednego lub większej liczby związków A wybranych z klas substancji obejmujących zmodyfikowane moczniki, takie jak etylenomocznik, etylenodimocznik, lub dipropylenotrimocznik, albo guanaminy, takie jak benzoguanamina, albo amidy, takie jak kaprolaktam, w temperaturze od 60 do 180°C i pod ciśnieniem od 0,1 do 10 barów i,

c) następnie dodaje się mocznik, który zawiera od 0 do 10% wag. jednego lub większej liczby związków A wybranych z klasy substancji modyfikowanych moczników albo guanamin albo amidów, charakteryzującego się tym, że etap b) prowadzi się przy wartości pH od 4,1 do 5,5 i tym, że żywice melaminowo-mocznikowo-formaldehdowe zawierają do 0,9% wag. melaminy, w odniesieniu do całkowitej masy żywicy.

Korzystny jest sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych, który charakteryzuje się tym, że żywice melaminowo-mocznikowo-formaldehdowe według wynalazku mają zawartość melaminy większą niż/równą 0,05% wag. i mniejszą niż/równą 0,9% wag., w odniesieniu do całkowitej masy żywicy. Korzystny jest sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehdowych, który charakteryzuje się tym, że proces prowadzi się w połączonych ze sobą reaktorach.

Ponadto, korzystny jest sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehdowych, który charakteryzuje się tym, że stosunek molowy formaldehydu do mocznika w etapie a) wynosi 1,5:1 do 4:1.

Korzystny jest sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehdowych, który charakteryzuje się tym, że stosunek molowy formaldehydu do melaminy w etapie a) wynosi od 3000:1 do 50:1.

Korzystny jest sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehdowych, który charakteryzuje się tym, że stosunek molowy formaldehydu do grup NH_2 [formaldehyd: (2×mocznik + 3×melamina)] w etapie a) wynosi od 0,8:1 do 2:1.

Korzystny jest sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehdowych, który charakteryzuje się tym, że stosunek molowy formaldehydu, ewentualnie z dodatkiem jednego lub większej liczby związków A, do mocznika w etapie b) wynosi 1,4:1 do 4:1.

Ponadto, korzystny jest sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehdowych, który charakteryzuje się tym, że stosunek molowy formaldehydu do mocznika w etapie c) wynosi 0,7:1 do 1,5:1.

Korzystny jest sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehdowych, który charakteryzuje się tym, że jako kwasy stosuje się kwasy organiczne z grupy obejmującej kwas mrówkowy, kwas octowy lub kwas maleinowy, albo kwasy nieorganiczne z grupy obejmującej kwas azotowy lub kwas siarkowy, korzystnie kwasy organiczne z grupy obejmującej kwas mrówkowy, kwas octowy lub kwas maleinowy, szczególnie korzystnie kwas mrówkowy.

Ponadto, korzystny jest sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehdowych, który charakteryzuje się tym, że jako związki alkaliczne, takie jak zasady nieorganiczne stosuje się przykładowo wodorotlenki metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, takie jak wodorotlenek sodu, węglany metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, albo organiczne aminy, przykładowo aminy trzeciorzędowe, takie jak tributylamina, trietyloamina, albo trzeciorzędowe alkanoloaminy, takie jak trietanolamina, metyldietanolamina albo ich mieszaniny, korzystnie wodne roztwory wodorotlenków metali alkalicznych i trietanolaminę, szczególnie korzystnie ług sodowy.

Wynalazek można zrealizować w następujący sposób:

W etapie a) można przygotować wsad mocznika, który zawiera 0 do 10% wag. jednego lub większej liczby związków A (poniżej określany jako „mocznik/mieszanina moczników”), formaldehydu i melaminy lub dodawać je w dowolnej kolejności i poddać reakcji przy wartości pH od 7,5 do 11, korzystnie 8 do 10,5, szczególnie korzystnie 8,5 do 10. Wartość pH można korygować przez dodawanie zasady w jednym lub w większej liczbie punktów czasowych w trakcie tej reakcji. Zazwyczaj wartość pH ustala się na początku reakcji i ewentualnie koryguje przez dodawanie zasady. Mocznik/mieszaninę moczników i formaldehyd można również stosować jako prekondensat formaldehyd-mocznik/mieszanina moczników.

W sposobie, w etapie a) można przygotować wsad formaldehydu z zasadą, a następnie dodawać mocznik/mieszaninę moczników.

Ponadto w etapie a) do przygotowanego wsadu mocznika/mieszaniny moczników można dodawać mieszaninę formaldehydu i zasady.

W obu wariantach, w etapie a) melaminę można wprowadzać do mieszaniny reakcyjnej w dowolnym momencie.

Reakcję w etapie a) prowadzi się zazwyczaj w temperaturze 20 do 120°C, korzystnie 20 do 110°C, szczególnie korzystnie 20 do 95°C, zwłaszcza 60 do 90°C i pod ciśnieniem od 0,1 do 10 barów, korzystnie 0,5 do 5 barów, szczególnie korzystnie 0,9 do 1,5 bara, zwłaszcza pod ciśnieniem normalnym (pod ciśnieniem atmosferycznym). Dogodnie formaldehyd, zasadę lub mieszaninę formaldehydu i zasady ogrzewa się do wyżej wymienionej temperatury już przed połączeniem z mocznikiem/mieszaniną moczników i melaminą.

Następnie, w etapie b) dalszą reakcję mieszaniny reakcyjnej można prowadzić w obecności kwasu przy wartości pH od 4 do 5,9, korzystnie 4,1 do 5,5, szczególnie korzystnie 4,2 do 5,3, zwłaszcza 4,5 do 5,2 i w temperaturze od 60 do 180°C, korzystnie 90 do 180°C, szczególnie korzystnie 100 do 150°C, zwłaszcza 110 do 140°C i pod ciśnieniem od 0,1 do 10 barów, korzystnie 0,5 do 5 barów, szczególnie korzystnie 0,9 do 1,5 bara, zwłaszcza pod normalnym ciśnieniem (pod ciśnieniem atmosferycznym). Przy tym lepkość mieszaniny reakcyjnej, która zazwyczaj wynosi od 10 do 5000 Pas, korzystnie od 100 do 2000 mPas, szczególnie korzystnie od 200 do 800 mPas, mierzona za pomocą wiskozymetru MCR 51 firmy Anton Paar, z układem pomiarowym typu płytko-stożek w temperaturze pokojowej (Thomas Mezger, Das Rheologie-Handbuch, Hannover, Vincentz, 2000, str. 203 i DIN EN ISO 3219:1994-10), można korygować czasem trwania reakcji, temperaturą i ciśnieniem.

W dowolnym punkcie czasowym podczas etapu b) można ewentualnie dodawać jedną lub większą liczbę porcji mocznika/mieszaniny moczników, przy czym zazwyczaj ilość mocznika/mieszaniny moczników dodawanych podczas etapu b) dobiera się tak, aby w odniesieniu do całkowitej ilości mocznika/mieszaniny moczników wynosiła 0 do 20% wag., korzystnie 0 do 15% wag., szczególnie korzystnie 0 do 10% wag.

Następnie dalszą przemianę mieszaniny reakcyjnej można prowadzić po dodaniu zasady w etapie c) przy wartości pH od 6,5 do 11, korzystnie 7 do 10, szczególnie korzystnie 7,5 do 9,5,

zwłaszcza 8 do 9, dodając mocznik/mieszaninę moczników w temperaturze od 30 do 120°C, korzystnie 40 do 100°C, szczególnie korzystnie 45 do 95°C, zwłaszcza 50 do 90°C i pod ciśnieniem od 0,1 do 10 barów, korzystnie 0,5 do 5 barów, szczególnie korzystnie 0,9 do 1,5 bara, zwłaszcza pod normalnym ciśnieniem (pod ciśnieniem atmosferycznym). Zazwyczaj korzystnie można ewentualnie częściowo usunąć pod próżnią rozcieńczalnik, taki jak woda, a następnie ponownie dodać mocznik/mieszaninę moczników w wyżej wymienionych warunkach temperatury i ciśnienia.

Dodawanie można prowadzić w taki sposób, że mocznik i ewentualnie związek A w postaci stałej albo jako roztwór miesza się z mieszaniną reakcyjną, bądź też dodaje w trakcie mieszania żywicy do roztworu mocznika, który ewentualnie zawiera związek A. Wymieszanie obu składników może odbywać się w temperaturze pokojowej, lub też w ten sposób, że z mocznikiem miesza się żywicę, której temperatura wynosi jeszcze do 80°C. Następnie mieszaninę wytworzoną sposobem według wynalazku można schłodzić do temperatury pokojowej. Korzystnie pH schłodzonej mieszaniny nastawia się na wartość od 8 do 10.

Sposób realizuje się zazwyczaj tak, aby zawartość substancji stałych żywicy MUF wynosiła 50 do 70% wag. w odniesieniu do wodnej mieszaniny żywic. Jednakże można również zwiększyć zawartość substancji stałych do wartości od 60 do 80% wag, przez oddestylowanie wody w temperaturze od 30 do 60°C pod zmniejszonym ciśnieniem.

Sposób można również realizować w połączonych ze sobą reaktorach, np. w kaskadzie mieszalników. Przy tym przykładowo etap a) można prowadzić w pierwszym reaktorze, etap b) w drugim, a etap c) w trzecim reaktorze.

Stosunek molowy formaldehydu do łącznej ilości mocznika i ewentualnie związku A w etapie a) wynosi zazwyczaj 1,5:1 do 4:1, korzystnie 2:1 do 3:1, szczególnie korzystnie 2:1 do 2,6:1.

Stosunek molowy formaldehydu do melaminy w etapie a) wynosi zazwyczaj 3000:1 do 50:1, korzystnie 2500:1 do 100:1, szczególnie korzystnie 2250:1 do 150:1.

Stosunek molowy formaldehydu do grup NH_2 [$\text{F}: (2 \times \text{U} + 3 \times \text{M})$] w etapie a) wynosi zazwyczaj 0,8:1 do 2:1, korzystnie 1:1 do 1,5:1, szczególnie korzystnie 1:1 do 1,3:1. Przy tym związek A odpowiada U.

Całą ilość ewentualnie dodawanego mocznika/dodawanej mieszaniny moczników w etapie b) można dodawać w jednej, dwóch lub w większej liczbie porcji. Zazwyczaj ilość mocznika/mieszaniny moczników dobiera się przy tym tak, aby stosunek molowy formaldehydu do łącznej ilości mocznika i związku A wynosił od 1,4:1 do 4:1, korzystnie 1,8:1 do 3:1, szczególnie korzystnie 1,8:1 do 2,6:1.

Całą ilość dodawanego mocznika/mieszaniny moczników w etapie c) można dodawać w jednej, dwóch lub w większej liczbie porcji. Zazwyczaj, ilość mocznika/mieszaniny moczników dobiera się przy tym tak, aby stosunek molowy formaldehydu do całkowitej ilości mocznika i związku A wynosił od 0,7:1 do 1,5:1, korzystnie 0,75:1 do 1,2:1, szczególnie korzystnie 0,8:1 do 1,05:1, wyjątkowo korzystnie 0,8:1 do 0,89:1.

Jako formaldehyd odpowiedni jest paraformaldehyd lub 5 do 70% wag. wodne roztwory formaldehydu, przykładowo korzystnie 30 do 60% wag. wodne roztwory, szczególnie korzystnie 45 do 55% wag. wodne roztwory.

Mocznik stosuje się albo w postaci stałej, albo też jako roztwór wodny, korzystnie jako roztwór wodny, przy czym stężenie mocznika w roztworze wynosi od 30 do 85%, korzystnie od 40 do 80%, szczególnie korzystnie od 50 do 75%.

Formaldehyd (F) i mocznik (U) można co najmniej częściowo stosować również w postaci wodnych roztworów formaldehyd-mocznik i/lub wodnych roztworów prekondensatu formaldehyd-mocznik. Wartość pH wodnego roztworu formaldehydu, wodnego roztworu formaldehyd-mocznik i/lub wodnego roztworu prekondensatu formaldehyd-mocznik wynosi korzystnie 4 do 5,5, w szczególności 4,5 do 5.

Stężenie roztworu wodnego formaldehydu i mocznika wynosi korzystnie 50 do 80% wag., a stosunek wagowy mocznika do formaldehydu mieści się korzystnie w zakresie od 10:90 do 70:30, w szczególności od 20:80 do 55:45, szczególnie korzystnie od 30:70 do 50:50. Roztwór ten może zawierać niewielkie ilości produktów addycji i małowcząsteczkowych produktów kondensacji mocznika i formaldehydu.

Ponadto, można stosować wodny roztwór prekondensatu formaldehyd-mocznik, który wytwarza się drogą reakcji mocznika i formaldehydu przy wartości pH powyżej 7. Stosunek wagowy mocznika do formaldehydu mieści się korzystnie w zakresie od 10:90 do 70:30, korzystnie od 20:80 do 55:45, zwłaszcza od 30:70 do 50:50. Stężenie wodnego roztworu prekondensatu formaldehyd-mocznik korzystnie wynosi od 50 do 80%.

Mocznik, niezależnie od tego czy stosuje się go jako stały mocznik, jako roztwór mocznika, jako roztwór formaldehydu i mocznika, czy też jako roztwór prekondensatu formaldehyd-mocznik, można częściowo zastąpić związkami A, które mogą reagować z formaldehydem. Odpowiednimi związkami A są zmodyfikowane moczniki, takie jak etylenomocznik, etylenodimocznik lub di-propylenotrimocznik albo guanaminy, takie jak benzoguanamina, albo amidy, takie jak kaprolaktam, w ilościach od 0 do 10% wag., korzystnie 0 do 8% wag., szczególnie korzystnie 0 do 5% wag., w odniesieniu do całej ilości mocznika. Oznacza to 100 do 90% wag. mocznika i 0 do 10% wag. związku A, korzystnie 100 do 92% wag. mocznika i 0 do 8% wag. związku A, szczególnie korzystnie 100 do 95% wag. mocznika i 0 do 5% wag. związku A, czyli czysty mocznik (100% wag.) albo mieszaniny mocznika i związku A (>100 do 90% wag. mocznika i <0 do 10% wag. związku A), co łącznie daje 100% wag.

Odpowiednią melaminą jest sproszkowana melamina lub ciekłe albo sproszkowane żywice melaminowo-formaldehdowe (żywice MF) albo żywice melaminowo-mocznikowo-formaldehdowe (żywice MUF), korzystnie żywice MF i MUF, szczególnie korzystnie sproszkowane żywice MF i MUF, wyjątkowo korzystnie sproszkowane żywice MF. Jeżeli jako źródło melaminy stosuje się żywice MF lub MUF, to przy obliczaniu stosunków molowych uwzględnia się zawarte w nich ilości formaldehydu i mocznika.

Proszek żywicy melaminowo-formaldehdowej wytwarza się zazwyczaj przez suszenie rozpyłowe wodnych roztworów produktów kondensacji melaminy i formaldehydu.

Odpowiednimi rozcieńczalnikami są alkohole, takie jak C₁-C₄-alkanole, przykładowo metanol, etanol, n-propanol, izopropanol, mieszaniny izomerów propanolu, n-butanol, izobutanol, sec-butanol, tert-butanol, mieszaniny izomerów butanolu, woda oraz ich mieszaniny, korzystnie woda lub 1 do 99% wag. wodne roztwory alkoholi, będące C₁-C₄-alkanolami, szczególnie korzystnie woda.

Odpowiednimi zasadami są wszystkie powszechnie stosowane związki alkaliczne, takie jak zasady nieorganiczne, przykładowo wodorotlenki metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, takie jak wodorotlenek sodu, węglany metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych lub organiczne aminy, przykładowo aminy trzeciorzędowe, takie jak tributyloamina, trietyloamina, lub trzeciorzędowe alkanoloaminy, takie jak trietanoloamina, metyldietanoloamina lub ich mieszaniny, korzystnie wodne roztwory wodorotlenków metali alkalicznych i trietanoloamina, szczególnie korzystnie ług sodowy.

Odpowiednimi kwasami są kwasy organiczne, takie jak kwas mrówkowy, kwas octowy, kwas maleinowy albo kwasy nieorganiczne, takie jak kwas azotowy, kwas siarkowy, korzystnie kwasy organiczne, szczególnie korzystnie kwas mrówkowy.

Zazwyczaj, zawartość melaminy w żywicach melaminowo-mocznikowo-formaldehdowych wytworzonych sposobem według wynalazku wynosi \geq (większa niż/równa) 0,05% wag. i \leq (mniejsza niż/równa) 0,9% wag., w odniesieniu do łącznej masy żywicy, czyli 0,05 do 0,9% wag., korzystnie 0,1 do 0,7% wag., szczególnie korzystnie 0,2 do 0,5% wag.

Przed zastosowaniem, żywice melaminowo-mocznikowo-formaldehdowe wytworzone sposobem według wynalazku można ewentualnie mieszać z produktami kondensacji mocznika z formaldehydem, cechującym się stosunkiem wagowym formaldehydu do mocznika od 2:1 do 0,85:1 i/lub z mocznikiem w postaci stałej lub w postaci wodnego roztworu. Zawartość substancji stałych w produkcie kondensacji mocznika z formaldehydem wynosi zazwyczaj 50 do 80%. Zawartość substancji stałych można oznaczyć, ważąc ciekłą żywicę (np. ok. 1 g) w płytkim naczyniu blaszanym, a następnie susząc przez dwie godziny w temperaturze 120°C i ponownie ważąc (M. Dunky, P. Niemz, Holzwerkstoffe und Leime, Springer, Berlin, 2002, str. 458). Zazwyczaj, zmieszanie z produktami kondensacji mocznika z formaldehydem następuje korzystnie w stosunku wagowym żywicy melaminowo-mocznikowo-formaldehdowej wytworzonej sposobem według wynalazku do produktów kondensacji mocznika z formaldehydem od 99:1 do 10:90, w szczególności 95:5 do 50:50. Zazwyczaj zmieszanie z mocznikiem następuje w stosunku żywicy melaminowo-mocznikowo-formaldehdowej wytworzonej sposobem według wynalazku do mocznika lub roztworu mocznika od 99:1 do 70:30, w szczególności 98:2 do 80:20.

Inne dodatki można wprowadzać do tych żywic w ilości do 10% wag. Przy tym bierze się pod uwagę np. alkohole, takie jak glikol etylenowy, glikol dietylenowy lub sacharydy. Można również stosować rozpuszczalne w wodzie polimery na bazie akryloamidu, tlenku etylenu, N-winylopirolidonu, octanu winylu, jak również kopolimery z tymi monomerami. Do żywic można dodawać wypełniacze, takie przykładowo jak włókna celulozowe lub ich mieszaniny. Oprócz tego mogą one zawierać węglany albo ich mieszaniny.

Aby zwiększyć podatność żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych na rozcieńczanie wodą, można stosować siarczyny, pirosiarczyny i wodorosiarczyny, które jako kationy zawierają korzystnie kationy metali alkalicznych, takich jak lit, sód lub potas, korzystnie sód lub potas, szczególnie korzystnie sód lub jon amonowy. Można je stosować w ilości od 0,01 do 10% wag., korzystnie 0,05 do 1% wag., w odniesieniu do masy ciekłej żywicy.

Żywice wytworzone sposobem według wynalazku są zazwyczaj trwałe w warunkach przechowywania w temperaturze 20°C przez kilka tygodni.

Żywice wytworzone sposobem według wynalazku są odpowiednimi środkami wiążącymi, w szczególności do wytwarzania elementów kształtowych zawierających lignocelulozę, takich jak przykładowo płyty wiórowe, płyty pilśniowe lub płyty OSB (oriented strand board). Oprócz tego, mieszaniny wytworzone sposobem według wynalazku nadają się do zaklejania powierzchni drewna, jak np. przy wytwarzaniu sklejki, płyt jednowarstwowych i wielowarstwowych oraz drewna klejonego warstwowo. Żywice wytworzone sposobem według wynalazku nadają się zwłaszcza do wytwarzania MDF (płyt pilśniowych o średniej gęstości), w szczególności wtedy, gdy nakładanie kleju odbywa się w procesie Blowline. W procesie Blowline, po rozwłóknieniu drewna w młynie stożkowym, do poruszającego się z dużą szybkością strumienia włókien wtryskuje się żywicę przez dyszę. Następnie zaklejone włókna suszy się (M. Dunky, P. Niemz, Holzwerkstoffe und Leime, Springer, Berlin, 2002, str. 145).

Reaktywność mieszanin środków wiążących podczas utwardzania można zwiększyć, dodatkowo dodając do nich bezpośrednio przed przetwarzaniem środek utwardzający, taki jak przykładowo sole amonowe, takie jak chlorek amonu, siarczan amonu, azotan amonu, fosforan amonu albo kwasy karboksylowe, takie jak kwas mrówkowy i kwas szczawiowy lub kwasy Lewisa, takie jak chlorek glinu albo kwasowe sole, takie jak siarczan glinu, bądź też kwasy mineralne, takie jak kwas siarkowy lub ich mieszaniny. Środki utwardzające można wymieszać z wodnym roztworem środka wiążącego („kapielą klejącą”), a następnie opryskiwać wióry lub włókna, bądź też środek utwardzający można nanosić na podłoże oddzielnie od środka wiążącego.

Zawierające lignocelulozę elementy kształtowe, np. płyty wiórowe, płyty OSB lub płyty pilśniowe o średniej gęstości (MDF) można przykładowo wytwarzać, włączając pod ciśnieniem w temperaturze prasowania od 120 do 250°C, od 5 do 30% wag. stałej żywicy, w odniesieniu do materiału zawierającego lignocelulozę. Dodatkowo można stosować opisane powyżej środki utwardzające. W tych warunkach żywica aminoplastyczna zazwyczaj szybko utwardza się i otrzymuje się materiały drzewne o dobrych właściwościach mechanicznych.

Oprócz prostego sposobu wytwarzania, zaletą żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych wytworzonych sposobem według wynalazku jest to, że w porównaniu z żywicami tradycyjnymi o porównywalnym składzie uzyskuje się poprawę właściwości przetwórczych, w szczególności żywice wytworzone sposobem według wynalazku odznaczają się małym wskaźnikiem pęcznienia i dużą wytrzymałością przy niskiej emisji formaldehydu. Ponadto, korzystna jest mała zawartość melaminy.

Przykłady

Przykład 1

Klej o zawartości melaminy 0,33% i stosunku F:U = 1,01 (składnik melaminowy = sproszkowana żywica MF)

1138 g (18,6 mola) 49% wodnego roztworu formaldehydu ogrzano do temperatury 87°C i za pomocą 10% ługu sodowego doprowadzono do wartości pH 7,7, w ciągu 30 min dodano 495 g (8,24 mola) mocznika, następnie dodano 11,5 g sproszkowanej żywicy melaminowej (wytworzonej z roztworu formaldehydu i melaminy przez alkaliczną kondensację, a następnie suszenie rozpyłowe, zawierającej 60% wag. melaminy i 40% wag. formaldehydu) i mieszano przez 15 min w temperaturze 87°C przy wartości pH od 7,0 do 6,8. Po ogrzaniu do 92°C, pH doprowadzono do wartości 5,0 za pomocą kwasu mrówkowego i prowadzono kondensację w 95°C do osiągnięcia lepkości 550 mPas (pomiar lepkości pobranej próbki w temperaturze pokojowej), następnie pH doprowadzono do wartości 8,5 za pomocą 10% ługu sodowego, schłodzono do 85°C i w ciągu 18 min dodano 302 g (5,02 mola) mocznika. Następnie w 60°C oddestylowano pod próżnią 230 g wody i w ciągu 18 min w 50°C dodano kolejne 309 g (5,14 mola) mocznika. Otrzymano 2031 kleju o następujących właściwościach fizycznych:

- Zawartość substancji suchych 66,9% (zmierzona na podstawie różnicy mas po upływie 2 h w 120°C w suszarce laboratoryjnej)
- Lepkość 561 mPas (przy szybkości ścinania 250 s⁻¹),
- pH 8,2.

Przykład 2

Klej o zawartości melaminy 0,33% i stosunku F:U = 1,01 (składnik melaminowy = stała melamina) 1148 g (18,8 mola) 49% wodnego roztworu formaldehydu ogrzano do temperatury 87°C i za pomocą 10% ługu sodowego doprowadzono do wartości pH 7,7, w ciągu 30 min dodano 495 g (8,24 mola) mocznika, następnie dodano 6,7 g (0,053 mola) melaminy i mieszano przez 15 min. Po ogrzaniu do 92°C, pH doprowadzono do wartości 5,0 za pomocą kwasu mrówkowego i prowadzono kondensację w 95°C do osiągnięcia lepkości 550 mPas (pomiar lepkości jak w przykładzie 1), następnie pH doprowadzono do wartości 8,5 za pomocą 10% ługu sodowego, schłodzono do 85°C i w ciągu 18 min dodano 302 g (5,02 mola) mocznika. Następnie w 60°C oddestylowano pod próżnią 230 g wody i w ciągu 18 min w 50°C dodano kolejne 309 g (5,14 mola) mocznika. Otrzymano 2031 g kleju o następujących właściwościach fizycznych:

– Zawartość substancji suchych 67% (zmierzona na podstawie różnicy mas po upływie 2 h w 120°C w suszarce laboratoryjnej)

– Lepkość 532 mPas (przy szybkości ścinania 250 s⁻¹),

– pH 8,2.

Zawartość melaminy w żywicy wynosi 0,33% wag, stosunek molowy F:U wynosi 1,01

Przykład porównawczy 1 (według US-A-4 536 245, przykład nr 1)

Klej o zawartości melaminy 3,9% i stosunku F:U = 1,01

Wytwarzanie według przykładu 1, US-A-4536245

Przykład porównawczy 2

Klej niezawierający melaminy, o stosunku F:U = 1,01

1148 g (18,8 mola) 49% wodnego roztworu formaldehydu ogrzano do temperatury 87°C i za pomocą 10% ługu sodowego doprowadzono do wartości pH 7,7, w ciągu 30 min dodano 495 g (8,24 mola) mocznika i mieszano przez 15 min. Po ogrzaniu do 92°C, wartość pH doprowadzono do 4,8 za pomocą kwasu mrówkowego i prowadzono kondensację w 95°C do osiągnięcia lepkości 550 mPas (pomiar lepkości jak w przykładzie 1), następnie pH doprowadzono do wartości 8,5 za pomocą 10% ługu sodowego, schłodzono do 85°C i w ciągu 18 min dodano 302 g (5,02 mola) mocznika. Następnie w 60°C oddestylowano pod próżnią 235 g wody i w ciągu 18 min w 50°C dodano kolejne 309 g (5,14 mola) mocznika. Otrzymano 2019 g żywicy o następujących właściwościach fizycznych:

– Zawartość substancji suchych 66,9% (zmierzona na podstawie różnicy mas po upływie 2 h w 120°C w suszarce laboratoryjnej)

– Lepkość 528 mPas (przy szybkości ścinania 250 s⁻¹),

– pH 8,2.

Wytwarzanie płyt wiórowych w laboratorium

a) Mieszanie materiałów wyjściowych

W mieszalniku umieszczono 500 g wiórów świerkowych. Następnie naniesiono kąpiel klejącą ze 100 części i 4 części 52% wodnego roztworu azotanu amonu i 10 części wody. Ilość kąpieli klejącej dobrano przy tym tak, aby stopień zaklejenia wynosił 10%. Stopniem zaklejenia jest iloraz masy suchej substancji kleju i masy suchej substancji drewna.

b) Prasowanie zaklejonych wiórów

Zaklejone wióry wstępnie prasowano na zimno w formie o wymiarach 30×30 cm. Następnie prasowano w ogrzewanej prasie (temperatura prasowania 200°C, czas prasowania 200 s). Grubość płyt wynosiła w każdym przypadku 15,7 mm.

Badanie materiałów drzewnych

Gęstość

Oznaczanie gęstości przeprowadzono według EN 1058 po upływie 24 godzin od wytwarzania.

Wytrzymałość na rozciąganie poprzeczne

Oznaczanie wytrzymałości na rozciąganie poprzeczne przeprowadzono według EN 319.

Stopień pęcznienia

Stopień pęcznienia oznaczano według EN 317 po przechowywaniu w wodzie przez 24 h.

Emisja formaldehydu (metodą perforatora)

Oznaczanie emisji formaldehydu przeprowadzono według EN 120.

	Zawartość melaminy [%]	Stosunek molowy F : U	Gęstość [kg/m ³]	Wytrzymałość na rozciąganie poprzeczne [N/mm ²]	Stopień pęcznienia po 24 h [%]	Wartość perforatora [mg F/100 g]
Przykład 1	0,33	1,01	585	0,60	20	5,5
Przykład 2	0,33	1,01	582	0,61	19	5,3
Przykład porównawczy 1	3,9	1,01	588	0,49	20	5,5
Przykład porównawczy 2	0	1,01	584	0,55	25	6,1

Zastrzeżenia patentowe

- Sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych, drogą reakcji, gdzie
 - reakcji poddaje się mocznik, który zawiera od 0 do 10% wag., jednego lub większej liczby modyfikowanych moczników z grupy obejmującej etylenomocznik, etylenodimocznik lub dipropylenotrimocznik albo guanaminy, takie jak benzoguanamina, albo amidy, takie jak kaprolaktam, formaldehydu i melaminy w obecności zasady przy wartości pH od 7,5 do 11, w temperaturze od 20 do 120°C i pod ciśnieniem od 0,1 do 10 barów,
 - następnie prowadzi się reakcję w obecności kwasu, który ewentualnie zawiera mocznik i od 0 do 10% wag. jednego lub większej liczby związków A wybranych z klas substancji obejmujących zmodyfikowane moczniki, takie jak etylenomocznik, etylenodimocznik, lub dipropylenotrimocznik, albo guanaminy, takie jak benzoguanamina, albo amidy, takie jak kaprolaktam, w temperaturze od 60 do 180°C i pod ciśnieniem od 0,1 do 10 barów i,
 - następnie dodaje się mocznik, który zawiera od 0 do 10% wag. jednego lub większej liczby związków A wybranych z klasy substancji modyfikowanych moczników albo guanamin albo amidów,

znamienny tym, że etap b) prowadzi się przy wartości pH od 4,1 do 5,5 i **tym, że** żywice melaminowo-mocznikowo-formaldehydowe zawierają do 0,9% wag. melaminy, w odniesieniu do całkowitej masy żywicy.
- Sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że żywice melaminowo-mocznikowo-formaldehydowe według wynalazku mają zawartość melaminy większą niż/równą 0,05% wag. i mniejszą niż/równą 0,9% wag., w odniesieniu do całkowitej masy żywicy.
- Sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych według jednego z zastrzeżeń 1 do 2, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w połączonych ze sobą reaktorach.
- Sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych według jednego z zastrzeżeń 1 do 3, **znamienny tym**, że stosunek molowy formaldehydu do mocznika w etapie a) wynosi 1,5:1 do 4:1.
- Sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych według jednego z zastrzeżeń 1 do 4, **znamienny tym**, że stosunek molowy formaldehydu do melaminy w etapie a) wynosi od 3000:1 do 50:1.
- Sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych według jednego z zastrzeżeń 1 do 5, **znamienny tym**, że stosunek molowy formaldehydu do grup NH₂ [formaldehyd: (2×mocznik + 3×melamina)] w etapie a) wynosi od 0,8:1 do 2:1.
- Sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych według jednego z zastrzeżeń 1 do 6, **znamienny tym**, że stosunek molowy formaldehydu, ewentualnie z dodatkiem jednego lub większej liczby związków A, do mocznika w etapie b) wynosi 1,4:1 do 4:1.

8. Sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych według jednego z zastrzeżeń 1 do 7, **znamienny tym**, że stosunek molowy formaldehydu do mocznika w etapie c) wynosi 0,7:1 do 1,5:1.
9. Sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych według jednego z zastrzeżeń 1 do 8, **znamienny tym**, że jako kwasy stosuje się kwasy organiczne z grupy obejmującej kwas mrówkowy, kwas octowy lub kwas maleinowy, albo kwasy nieorganiczne z grupy obejmującej kwas azotowy lub kwas siarkowy, korzystnie kwasy organiczne z grupy obejmującej kwas mrówkowy, kwas octowy lub kwas maleinowy, szczególnie korzystnie kwas mrówkowy.
10. Sposób wytwarzania żywic melaminowo-mocznikowo-formaldehydowych według jednego z zastrzeżeń 1 do 9, **znamienny tym**, że jako związki alkaliczne, takie jak zasady nieorganiczne stosuje się przykładowo wodorotlenki metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, takie jak wodorotlenek sodu, węglany metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, albo organiczne aminy, przykładowo aminy trzeciorzędowe, takie jak tributylamina, trietyloamina, albo trzeciorzędowe alkanoloaminy, takie jak trietanolamina, metyldietanolamina albo ich mieszaniny, korzystnie wodne roztwory wodorotlenków metali alkalicznych i trietanolaminę, szczególnie korzystnie ług sodowy.

