

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245387 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441906**

(22) Data zgłoszenia: **2022.08.01**

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

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.07.15 WUP 29/2024**

(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
JOANNA FLESZER, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Fiszer, Kędzierzyn-Koźle, PL

(54) Tytuł:

Bezformaldehydowa żywica melaminowa

PL 245387 B1

Opis wynalazku

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

Do tej pory znane są żywice melaminowe stosowane jako środki adhezyjne w przemyśle drzewnym jednak posiadają one w swoim składzie szkodliwy i kancerogeny formaldehyd. Z literatury znane są próby 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 9,0–3,5. Otrzymane żywice były stosowane w mieszance z pMDI (spolimeryzowany 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 żywice na bazie sulfonowanej melaminy i aldehydu glutarowego, która jest stosowana do zabezpieczania materiałów skórzanym. 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-glutroaldehydowej stosowanej jako środek wiążący do produkcji paneli drewnianych. Autorzy otrzymali żywice 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 ciecze jonowe, które wykazały lepsze właściwości sieciujące niż standardowe utwardzacze. Otrzymane układy są zdolne do sklejenia sklejk 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 syntezę 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 analizujących (NaOH, dietanoloamina i trietanoloamina). Otrzymane żywice badano przy produkcji trzywarstwowej sklejki, utwardzając ją pod ciśnieniem i w temperaturze 165°C. Stwierdzono, że otrzymane żywice posiadają gorsze parametry sieciowania – konieczna jest wyższa temperatura do rozpoczęcia żelowania. W celu poprawy temperatury sieciowania zastosowano azotan chromu. Stwierdzono, że najkorzystniej żywice melaminowo-gliksalową syntezować w warunkach słabokwasowych, a 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 brązowe zabarwienie. Tak otrzymana żywica melaminowo-gliksalowa może również znaleźć zastosowanie przy impregnacji papierem paneli drewnianych, gdzie temperatura procesu jest wyższa niż w przypadku produkcji sklejki.

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

Okazało się, że bezformaldehdowa żywica melaminowa zawierająca gliksal i melaminę w proporcji 10–15 części wagowych melaminy i 70–85 części wagowych gliksalu, bez zawartości formaldehydu w gotowym wyrobie, w przemyśle drzewnym może być stosowana jako środek adhezyjny. W celu ustabilizowania żywicy w żywica zawiera dodatek alkoholu lub polioliu.

Żywica według wynalazku zawiera 10–15 części wagowych melaminy, 70–85 części wagowych gliksalu, wodny roztwór NaOH lub KOH o stężeniu 30–55% wagowych w ilości potrzebnej do uzyskania pH 4–5, oraz 5–12 części wagowych alkoholu lub polioliu.

Korzystnie jest jeśli żywica zawiera metanol lub glicerynę.

Przykład 1

Żywica zawiera 13,97 g melaminy, 80,31 g gliksalu, 40% roztwór NaOH w ilości zapewniającej uzyskanie pH 4,5 oraz 5,10 g gliceryny. Zawartość suchej masy żywicy wynosi 45,7% lepkość żywicy wynosi 800 mm² s⁻¹.

Przykład 2

Żywica zawiera 12,41 g melaminy, 71,35 g gliksalu. 30% roztwór KOH w ilości zapewniającej uzyskanie pH 4,5 oraz 15,75 g metanolu. Zawartość suchej masy żywicy wynosi 47,7% lepkość żywicy wynosi $100 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Przykład 3

Żywica zawiera 13,47 g melaminy, 77,45 g gliksalu, 45% roztwór NaOH w ilości zapewniającej uzyskanie pH 4,7 oraz 8,55 g metanolu. Zawartość suchej masy żywicy wynosi 49,84% lepkość żywicy wynosi $250 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Przykład 4

Żywica zawiera 15,97 g melaminy, 73,45 g gliksalu, 50% roztwór KOH w ilości zapewniającej uzyskanie pH 4,3 oraz 10,33 g metanolu. Zawartość suchej masy żywicy wynosi 49,19% lepkość żywicy wynosi $1200 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Przykład 5

Żywica zawiera 13,33 g melaminy, 78,84 g gliksalu, 30% roztwór NaOH w ilości zapewniającej uzyskanie pH 4,6 oraz 5,10 g 1,4-butanodiolu. Zawartość suchej masy żywicy wynosi 54%, lepkość żywicy wynosi $250 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Przykład 6

Żywica zawiera 13,11 g melaminy, 75,35 g gliksalu, 50% roztwór NaOH w ilości zapewniającej uzyskanie pH 4,5 oraz 11,02 g glikolu dietylenowego. Zawartość suchej masy żywicy wynosi 57,04%, lepkość żywicy wynosi $300 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Przykład 7

Żywica zawiera 13,47 g melaminy, 77,45 g gliksalu, 40% roztwór KOH w ilości zapewniającej uzyskanie pH 4,2 oraz 8,55 g glikolu propylenowego. Zawartość suchej masy żywicy wynosi 58,7% lepkość żywicy wynosi $500 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Bezformaldehadowa żywica melaminowa **znamienna tym**, że zawiera 10–15 części wagowych melaminy, 70–85 części wagowych gliksalu, wodny roztwór NaOH lub KOH o stężeniu 30–55% wagowych w ilości potrzebnej do uzyskania pH 4–5, oraz 5–12 części wagowych alkoholu lub polioliu.
2. Żywica według zastrz. 1 **znamienna tym**, że zawiera metanol lub glicerynę.