(19) INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 90729 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)
C08G012/12 A C08K005/34 B
C08L061/20 B C08L097/02 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1989.06.02

(30) *Prioridade:* 1988.06.03 FR 88 07422

(43) *Data de publicação do pedido:* 1989.12.29

(45) *Data e BPI da concessão:* 09/94 1994.09.06

(73) *Titular(es):*
NORSOLOR
TOUR AURORE PLACE DES REFLETS F-92080 PARIS LA DÉFENSE 2 C.5 FR

(72) *Inventor(es):*
ROGER GARRIGUE FR
JACK LALO FR
ANDRÉ VIGNAU FR

(74) *Mandatário(s):*
ANTÓNIO LUÍS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO
RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA O ENDURECIMENTO DE RESINAS AMINOPLÁSTICAS

(57) *Resumo:*

[Fig.]

DESCRIÇÃO

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 90 729

REQUERENTE: NORSOLOR S.A., francesa,industrial,com sede em Tour Aurore,18,Place des Reflets,92080 Paris la Defense 2,França.

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA O ENDURECIMENTO DE RESINAS AMINOPLÁSTICAS "

INVENTORES: Roger Garrigue,Jack Lalo e André Vignau.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

França, em 03 de Junho de 1988,sob o 88 07422.

P.I. nº 90.729

NORSOLOR S.A.

"PROCESSO PARA O ENDURECIMENTO DE RESINAS AMINOPLÁSTICAS"

A presente invenção diz respeito a um novo processo de endurecimento de resinas aminoplásticas, e tem mais particularmente como objecto um processo de endurecimento de resinas de ureia-formol e resinas de ureia-formol que contêm melamina.

As resinas aminoplásticas, em particular as resinas de ureia-formol, são produtos bem conhecidos na indústria da madeira. São fabricadas por diversos processos, que consistem em condensar ureia e formol em condições variáveis. Para a colagem da madeira, tratando-se em particular da fabricação de painéis de cavacos aglomerados, a estas resinas adiciona-se um catalisador de endurecimento. A utilização dessa mistura colante a quente e sob pressão permite, em presença de cavacos de madeira, fabricar painéis de partículas. Os catalisadores de endurecimento mais frequentemente utilizados são geralmente sais de amónio tais como sulfato, fosfato, lactato e o mais frequentemente cloreto de amónio.

Os problemas conhecidos a resolver quando se empregam estes catalisadores para a realização do endurecimento das resinas aminoplásticas são aparentemente incompatíveis. De facto, se se utilizarem catalisadores reactivos, aumenta-se a produtividade da linha de fabricação dos painéis, mas com o risco de endurecer a resina a frio. Em contrapartida, se se desejar não correr o risco de endurecer a resina a frio, vai escolher-se um catalisador pou-

co reactivo com a resina; nestas condições, a produtividade da linha de fabricação diminui, visto que a resina endurece lentamente a quente. Vê-se, por conseguinte, que é preciso chegar a um compromisso para se poderem resolver simultaneamente o problema do endurecimento da resina e o da produtividade da linha de fabricação. Para resolver estes problemas, é necessário utilizar catalisadores que tenham diferença de reactividade suficiente a quente e a frio.

Sente-se, por conseguinte, a necessidade de elaborar um processo de endurecimento de resinas aminoplásticas que permitam não endurecer a resina prematuramente, mantendo, ao mesmo tempo, a possibilidade de endurecer a resina durante a compressão a quente das partículas de madeira coladas ou de camadas de madeira.

A presente invenção refere-se a um processo de endurecimento de resinas aminoplásticas por meio de um catalisador de endurecimento, caracterizado por este catalizador ser constituído por um sal de ácido forte de hexametileno-tetramina.

Segundo uma outra característica do processo de acordo com a presente invenção, é possível fabricar o sal de ácido forte de hexametileno-tetramina no momento da utilização na resina aminoplástica, podendo em particular a hexametileno-tetramina ser incorporada previamente na resina aminoplástica e podendo o ácido forte ser em seguida adicionado no momento da aplicação. De acordo com uma outra característica, é possível adicionar à resina aminoplástica, que contém previamente o sal de ácido forte de hexametileno-tetramina, uma quantidade suplementar de ácido forte

ou de hexametileno-tetramina de maneira a ultrapassar as quantidades estequiométricas de ácido forte e de hexametileno-tetramina.

De facto, descobriu-se que a aplicação de sal de ácido forte de hexametileno-tetramina para o endurecimento de resinas aminoplásticas permitia simultaneamente dominar o endurecimento a frio das resinas aminoplásticas e manter o potencial de endurecimento a quente das resinas aminoplásticas. Além disso, a aplicação desse sistema catalítico conduz a produtos finais: painéis de partículas ou contraplacado com boas características mecânicas em condições de aplicação variadas.

O processo do presente pedido de patente de invenção consiste em endurecer as resinas aminoplásticas por meio de um catalisador constituído por um sal de ácido forte de hexametileno-tetramina. Os sais de ácidos fortes de hexametileno-tetramina são fabricados de uma maneira conhecida a partir de uma solução aquosa de amoníaco e de uma solução aquosa de formol, sendo o formol e o amoníaco utilizados numa proporção molar $\frac{F}{(NH_3)}$ de 1,5: A solução de formol é adicionada a quente à solução de amoníaco por cada fabricação. No fim da reacção, a solução, que tem um pH fortemente básico, é acidificada mediante adição de um ácido forte em quantidade tal que o pH da solução final esteja compreendido entre 1 e 7, e, de preferência, entre 2 e 5. De acordo com a invenção, o ácido é escolhido entre todos os ácidos fortes conhecidos, minerais ou orgânicos, utilizando-se de preferência ácido clorídrico ou sulfúrico. É possível preparar o sal de ácido forte de hexametileno-tetramina no momento da utilização e adicioná-lo depois à resina aminoplástica. É também possível adicionar a hexame

tileno-tetramina à resina aminoplástica e adicionar o ácido forte no momento da aplicação. Também se pode acrescentar à resina aminoplástica que contêm previamente o sal de ácido forte de hexametileno-tetramina uma quantidade suplementar de hexametileno-tetramina ou de ácido forte. Seja qual for o modo operatório seguido, as quantidades finais de hexametileno-tetramina, formol e ácido correspondem às indicadas acima.

A quantidade de sal de ácido forte de hexametileno-tetramina utilizada nas resinas aminoplásticas está compreendida, de maneira conhecida, entre 0,1 e 10% em peso em relação ao peso da solução de resina. As resinas aminoplásticas utilizadas são as resinas conhecidas aplicadas na indústria da madeira. Dizendo mais particularmente respeito às resinas de ureia-formol que contêm melamina, estas últimas são fabricadas de maneira conhecida por meio de condensação de ureia, formol e malemina em proporções molares $\frac{F}{(NH_2)}$ compreendidas entre 0,4 e 1, estando a quantidade de melamina nestas resinas compreendida entre 0,1 e 10% em peso em relação ao peso total da resina.

Os exemplos que se seguem ilustram a presente invenção. Todas as quantidades são expressas em partes em peso.

Exemplo 1

a) Preparação de uma solução de cloridrato de hexametileno-tetramina

Para a fabricação deste composto utiliza-se o dispositivo seguinte:

- um primeiro reactor equipado com um agitador e um termómetro,
- um segundo reactor acima do primeiro reactor, estando este segundo reactor equipado com um invólucro duplo.

Introduzem-se no reactor de baixo 590 g de uma solução aquosa de amoníaco a 15,35% (5,33 moles). No reactor de cima introduzem-se 354 g de uma solução aquosa de formol a 67,8% (8 moles), que se mantêm a 85°C mediante circulação de água quente no invólucro duplo.

A solução de formol é despejada na solução de amoníaco no decurso de 30 minutos: esta adição provoca uma reacção exotérmica. Arrefece-se a mistura reaccional até 55°C, sendo o pH no fim da reacção de 10,1. Adicionam-se em seguida 140 gramas de uma solução de ácido clorídrico a 35% no decurso de 10 minutos, de maneira que o pH da solução seja igual a 3,7. A solução final obtida contém 20% de cloridrato de hexametileno-tetramina.

b) Aplicação da solução de cloridrato de hexametileno-tetramina

A fim de ilustrar a diferença de comportamento com as resinas de ureia-formol do cloridrato de hexametileno-tetramina e de um catalisador clássico constituído por cloreto de amónio, determinaram-se os tempos de gel de uma resina de ureia-formol a diversas temperaturas.

Num primeiro tubo de ensaio, introduzem-se 10 g de uma resina de ureia-formol com uma proporção molar $\frac{F}{U}$ de 1,3 e 1 cm^3 de

uma solução aquosa de cloreto de amônio a 15% em massa.

Num segundo tubo de ensaio, introduzem-se 10 g da mesma resina de ureia-formol e 1,57 g de uma solução aquosa que contém 0,495 g de cloridrato de hexametileno-tetramina e 1,076 g de água. Nos dois casos, a quantidade molar de cloridrato de hexametileno-tetramina é equivalente à quantidade molar de cloreto de amônio.

Os tubos de ensaio são mergulhados num banho de óleo quente. O Quadro 1 indica os tempos de gel a diversas temperaturas.

Quadro 1

	Tempo de gel a diversas temperaturas (segundos)			
Temperatura ^{o}C	80	100	120	140
Banho de óleo				
Catalisador 1	175	130	80	60
Catalisador 2	565	245	150	120

Catalisador 1: Solução de cloreto de amônio

Catalisador 2: Solução de cloridrato de hexametileno-tetramina.

Exemplo 2

Fabricaram-se três séries de painéis de partículas nas seguintes condições:

A) Condições normais: extracto seco mistura colante a 52%.

B) Tratamento térmico dos cavacos colados, segundo o qual os cavacos colados são colocados num saco de plástico formado numa estufa a 60°C durante 75 minutos: esse tratamento tem por fim simular o fenómeno de pré-endurecimento da resina.

C) Diluição da mistura colante a 46% de maneira a atrasar a cozedura por meio da diluição da mistura colante.

Para cada série aplicou-se uma resina de ureia-formol que tem as características seguintes:

$\frac{F}{U} = 1,07$

Extracto seco : 64,4%

Viscosidade : 360 mPa.s

Tempo de gel a 80°C : 155 segundos

Teor de resina : 7% de resina seca/cavacos secos

Para cada série aplicou-se como catalisador: o cloridrato de hexametileno-tetramina utilizado segundo o processo da invenção (catalisador 1 no Quadro 2) dos catalisadores conhecidos, a saber: (quantidades expressas em moles)

- cloreto de amônio = (1) (catalisador 2 no Quadro 2),
- cloreto de amônio = (1) + 1/2 hexametileno-tetramina (catalisador 3 no Quadro 2),
- cloreto de amônio = (1) + 1 hexametileno-tetramina (catalisador 4 no Quadro 2)
- cloreto de amônio = (1) + 1,5 hexametileno-tetramina (catalisador 5 no Quadro 2).

Em cada caso, a quantidade de catalisador aplicada é tal que se tem ao dispor um equivalente molar em ácido clorídrico do sistema NH_4Cl a 1,5% de cloreto de amônio seco em relação ao peso da resina seca.

Com todos estes sistemas catalíticos, prepararam-se painéis de partículas nas condições seguintes:

- Concentração da mistura colante: 52% (para ensaios A)
  46% (para ensaios C)
- Pré-prensagem : 1 minuto - pressão : 5 da N/cm^2
- Cozedura = Temperatura : 180°C
  Pressão : 25 da N/cm^2
  Duração : 4 minutos

O Quadro 2 resume as características dos painéis obtidos nos diversos ensaios.

Verifica-se que a resina endurecida segundo o catalisador

utilizado de acordo com o processo da invenção permite fabricar painéis de partículas com boas características (Ensaio 1), quer em condições de pré-endurecimento da resina, quer em condições de limite de cozedura.

Exemplo 3

Repete-se o Exemplo 2, aplicando os catalisadores seguintes:

- catalisador 1 : cloridrato de hexametileno-tetramina
- catalisador 2 : cloreto de amónio
- catalisador 4 : cloreto de amónio + 1 hexametileno-tetramina.

Fabricam-se painéis de partículas fazendo variar os tempos de cozedura. O Quadro 3 resume as condições operatórias e as características dos painéis obtidos.

As medidas foram realizadas segundo as normas seguintes:

- Dilatação : NFB 51252
- Tracção V 20 : NFB 51250
- Teor de formol: Norma EN 120 (perfurador)

QUADRO 2

Endurecedores	1			2			3			4			5		
Tipo de ensaio	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Dilatações : 24 horas água fria %	15,2	14,3	13,2	14,3	21	12,2	13,9	14,8	13,4	15,8	14	16	18,5	17,5	
Tracção N/mm^2 para massa volúmica de 650 Kg/m^3	0,66	0,61	0,63	0,2	0,25	0,6	0,67	0,54	0,57	0,54	0,59	0,34	0,42	0,35	
Formol perfurador mg/100 g	12,3	12,8	12,3	10,7	12	12,1	10,2	11,5	12	12,1	11	11,7	12		

QUADRO 3

Tempo de cozedura segundos/mm Espessura do painel	9	10,5	12	13,5	15
Catalisadores	Tracção (N/mm^2) para uma massa volúmica de 650 Kg/m^3				
Catalisador 1	0,37	0,56	0,58	0,62	0,69
Catalisador 2	0,54	0,63	0,58	0,62	0,68
Catalisador 4	0,26	0,38	0,46	0,51	0,52
Catalisadores	Dilatação 24 horas água fria: %				
Catalisador 1	13,6	12,6	13,2	13,6	13,5
Catalisador 2	16,2	12,1	12,7	12,7	12,4
Catalisador 4	16,8	14,9	14,5	14,7	14,3

4.

Exemplo 4

Utiliza-se uma resina de ureia-formol que contém 4% de melamina e tem uma proporção molar $\frac{F}{NH_2}$ de 0,535.

Prepara-se sulfato de hexametileno-tetramina, utilizando os reagentes seguintes:

- Solução aquosa de amoníaco a 25,5% em massa
- Solução aquosa de formol a 68%
- Ácido sulfúrico a 96%

Utiliza-se o dispositivo do Exemplo 1.

No reactor de baixo introduzem-se 356 g de uma solução aquosa de amoníaco a 25,5% (5,34 moles).
No reactor de cima introduzem-se 357 g de uma solução aquosa de formol a 67,2% (8 moles), mantendo-se a temperatura desta solução em 85°C mediante circulação de água quente no invólucro duplo. Adiciona-se o formol no decurso de 30 minutos, o que provoca uma subida de temperatura que é mantida em 55°C.

No final da reacção, o pH é de 10. Introduzem-se em seguida 68 g de ácido sulfúrico a 96% no decurso de 10 minutos. O pH do meio reaccional é então de 35. A solução final contém 45% de sulfato de hexametileno-tetramina.

Realizam-se diversas composições catalíticas utilizando proporções molares hexametileno-tetramina/formol/ácido

sulfúrico diferentes. Introduzem-se num tubo de ensaio 10 g de resina de ureia-formol que contêm melamina, 15 cm^3 de solução de cloreto de amónio a 15%, e, noutros tubos de ensaio, diversas quantidades de sulfato de hexametileno-tetramina preparadas de maneira que a quantidade molar de ácido seja equivalente à quantidade molar de cloreto de amónio. Os tempos de gel das misturas colantes, determinados a 100°C, estão resumidos no Quadro 4. Com o cloreto de amónio, o tempo de gel é de 130 segundos.

Quadro 4

SULFATO DE HEXAMETILENO--TETRAMINA (gramas)	ÁCIDO SULFÚRICO (gramas)	COMPOSIÇÃO CATALISADOR - PROPORÇÃO MOLAR HEXAMETILENO-TETRAMINA/H+	TEMPO DE GEL A 100°C (segundos)
0,106	0,1099	0,2	75
0,212	0,0824	0,4	135
0,318	0,0550	0,6	245
0,424	0,0275	0,8	380
0,530	0	1	580

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para o endurecimento de resinas aminoplásticas por meio de um catalisador de endurecimento, caracterizado por este catalisador ser constituído por um sal de ácido forte de hexametileno-tetramina.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a quantidade do sal de ácido forte de hexametileno-tetramina estar compreendida entre 0,1 e 10 % em peso em relação ao peso da solução de resina.

3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por os sais de ácido forte de hexametileno-tetramina serem preparados a partir de uma solução aquosa de amoníaco e de uma solução aquosa de formol, sendo o formol e o amoníaco utilizados numa proporção molar $\frac{F}{NH_3}$ de 1,5 e sendo a solução de formol adicionada quente à solução de amoníaco, sendo o meio básico

acidificado em seguida por adição de um ácido forte em uma quantidade tal que o pH da solução final esteja compreendido entre 1 e 7.

4.- Processo de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado por o ácido forte ser escolhido entre os ácidos minerais ou orgânicos, e, de preferência, escolhido entre o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico.

5.- Processo de acordo com as reivindicações 1 a 4, caracterizado por o sal de ácido forte de hexametileno-tetramina ser quer adicionado à resina no momento da utilização, quer o sal de ácido forte de hexametileno-tetramina ser incorporado previamente na resina aminoplástica e o ácido forte ser adicionado no momento da aplicação, quer o sal de ácido forte de hexometileno--tetramina ser adicionado previamente à resina aminoplástica e uma quantitade suplementar de ácido forte ou de hexametileno--tetramina ser adicionada de maneira a exceder as quantidades estequiométricas de ácido forte ou de hexametileno-tetramina,

Lisboa, 02 de Junho de 1989
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

R E S U M O

"Processo para o endurecimento de resinas aminoplásticas"

Descreve-se um processo de endurecimento de resinas aminoplásticas, por meio de um catalisador constituído por um sal de ácido forte de hexametileno-tetramina.

Aplicação na fabricação de painéis de partículas.

Lisboa, 02 de Junho de 1989
O Agente Oficial da Propriedade Industrial