



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00318**

(22) Data de depozit: **16/04/2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/04/2017** BOPI nr. **4/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2010 BOPI nr. **12/2010**

(73) Titular:
• **ROM RE RO MUNTEANU S.R.L.,**
STR.GĂRII, NR.4, RĂȘNOV, BV, RO

(72) Inventatori:
• **POPENECIU VERONICA, STR.GĂRII**
NR.4, RĂȘNOV, BV, RO;
• **MUNTEANU REMUS, STR.IZVOR NR.59,**
RĂȘNOV, BV, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
GB 1584800 (A); US 2003096922 (A1)

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNEI RĂȘINI
FENOLFORMALDEHIDICE CU CONȚINUT REDUS DE
FORMALDEHIDĂ, ȘI RĂȘINA OBȚINUTĂ PRIN ACEST
PROCEDEU**



RO 125905 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei rășini fenol-formaldehidice cu
2 conținut redus de formaldehidă liberă, și la rășina obținută prin acest procedeu, care se utili-
3 zează, în special, pentru impregnarea diferitelor materiale, cum ar fi hârtie, textile, fibre de
4 sticlă, lemn ș.a.

5 Se cunoaște, din brevetul **RO 117 536**, un procedeu de obținere a unui adeziv solubil
6 prin condensarea, în mediu alcalin, a reziduurilor fenolice rezultate de la fabricarea fenolului,
7 cu o soluție de formaldehidă de concentrație 35%, la o temperatură de 100°C, timp de
8 20...60 min. În descriere nu se menționează conținutul de formaldehidă liberă al produsului
9 rezultat.

10 În brevetul **RO 116090** se prezintă un procedeu de obținere a unor rășini fenol-form-
11 aldehidice prin policondensarea fenolului și/sau derivaților acestuia cu formaldehidă, care
12 cuprinde etapele de:

13 i) policondensarea unui derivat sau a unui amestec de derivați fenolici cu formalde-
14 hidă, la un raport molar cuprins între 0,5 și 3 moli, în prezența unui catalizator acid sau bazic,
15 la o temperatură între 35 și 250°C;

16 ii) policondensarea unui derivat sau a unui amestec de derivați fenolici, aceiași sau
17 diferiți de cei din etapa i), cu formaldehidă, la un raport molar cuprins între 0,5 și 3 moli, în
18 prezența unui catalizator acid sau bazic, diferit de cel din etapa i), la o temperatură cuprinsă
19 între 35 și 250°C, și

20 iii) amestecarea produselor obținute în etapele i) și ii), și eventuala condiționare a
21 produsului prin operații de diluare și/sau evaporare și/sau compoundare cu diferite produse
22 de condiționare.

23 În descrierea brevetului menționat nu se prezintă și nici nu se sugerează posibilitatea
24 obținerii de rășini fenol-formaldehidice cu conținut redus de formaldehidă liberă.

25 Problema tehnică pe care și-o propune spre rezolvare prezenta invenție este de reali-
26 zare a unui procedeu pentru obținerea unei rășini fenol-formaldehidice cu un conținut redus
27 de formaldehidă liberă, sub 0,1%, stabilă în timp la depozitare, și ecologică.

28 Invenția rezolvă problema tehnică printr-un procedeu în care se condensează
29 35...50 p.g. fenol cu 40...60 p.g. formaldehidă, în mediu apos, prin adăugarea treptată, în
30 3...6 porții, de catalizator bazic, la temperatura de 35...65°C, timp de 2...3 h, după care se
31 ridică temperatura masei de reacție la 70...90°C și se menține la această temperatură timp
32 de 1...5 h, până când conținutul de fenol liber este mai mic de 6%, după care se adaugă, sub
33 răcire, 0,1...10 p.g. melamină și 0,1...13 p.g. acid sulfamic, și se continuă agitarea încă
34 aproximativ 30 min; în continuare, în funcție de conținutul de formaldehidă liberă, se adaugă
35 până la 10 p.g. soluție, de concentrație 20...30%, alcool polivinilic parțial hidrolizat, sau
36 1...10% în greutate trietanol amină, după care masa de reacție se răcește la 20°C, și se
37 evacuează produsul obținut dorit, care se prezintă sub formă de soluție apoasă transparentă,
38 de culoare galben-brun și un conținut de solide de 58...68% în greutate.

39 Rășina fenol-formaldehidică, conform invenției, se obține prin procedeul definit
40 anterior, și are o viscozitate de 15...40 s, pH cuprins între 7 și 10, densitate de
41 1,190...1,220 g/cm³, fenol liber sub 6% și formaldehidă liberă sub 0,1%.

42 Invenția prezintă următoarele avantaje:

- 43 - produsul obținut este ecologic, având un conținut de formaldehidă mai mic de 0,1%;
- 44 - produsul este stabil în timp la depozitare la o temperatură de 10...20°C;
- 45 - procedeul este ușor de realizat.

46 În continuare se prezintă 3 exemple de realizare, ce au rolul de a ilustra invenția, și
47 nu de a o limita.

48 Materiile prime și materialele folosite în exemple au fost produse de calitate tehnică,
49 accesibile din comerț.

RO 125905 B1

Alcoolul polivinilic parțial hidrolizat s-a obținut, în mod cunoscut, prin homopolimerizarea acetatului de vinil, urmată de hidroliza alcalină a poliacetatului de vinil, în malaxor, obținându-se un alcool polivinilic cu un grad de hidroliză mai mare de 70%, și care conține blocuri hidrofile și hidrofobe. 1
3

Conținutul de fenol s-a determinat cromatografic. 5

Conținutul de formaldehidă din rășină s-a determinat prin reacția dintre formaldehidă și clorhidrat de hidroxilamină, și titrarea acidului format cu o soluție de hidroxid de sodiu până la un pH de 3,5, determinat cu pH-metru. 7

Exemplul 1 9

Într-un balon de 1 L, cu 3 gâturi, prevăzut cu agitator, refrigerent și termometru, se introduc 35 g fenol 100%, peste care se adaugă 40 g formaldehidă 100%, sub formă de soluție de concentrație 45%. După omogenizare, se adaugă 3 g de NaOH, drept catalizator bazic, sub formă de soluție apoasă de concentrație 50%, timp de 2 h, în 5 porții. După terminarea adăugării catalizatorului, se încălzește masa de reacție la 80°C, și se menține la această temperatură timp de 2 h, după care la 75°C, timp de 3 h. Se ia o probă de aproximativ 2 g din masa de reacție, și se determină conținutul de fenol liber prin cromatografie. La o valoare a acestuia mai mică de 6% se începe răcirea masei de reacție și, sub răcire, se adaugă 7 g melamină și 7 g uree. Se continuă răcirea până la 30°C și, când se atinge această temperatură, se adaugă 2 g acid sulfamic și se continuă agitarea timp de 30 min. Se ia o probă din masa de reacție și se determină conținutul de formaldehidă liberă. Dacă valoarea obținută este mai mare de 0,1%, se adaugă 2 g alcool polivinilic parțial hidrolizat, sub formă de soluție de concentrație 20%. Se continuă agitarea încă 30 min, după care masa de reacție se răcește la 20°C și se evacuează. 11
13
15
17
19
21
23

Produsul obținut are următoarele caracteristici:

- aspect: soluție apoasă transparentă, de culoare galben-brun; 25

- conținutul de solide: 59,5% în greutate; 27

- viscozitate, determinată cu cupa Ford: 17 s; 27

- pH = 9; 29

- densitate: 1,19 g/cm³; 29

- conținutul de fenol liber: 4,8%; 31

- conținutul de formaldehidă liberă: 0,08%; 31

- timpul de întărire la 120°C: 13 min 40 s. 33

Exemplul 2 33

Se procedează la fel ca în exemplul 1, cu diferența că în loc de alcool polivinilic parțial hidrolizat s-au folosit 2 g de trietanolamină. 35

Produsul obținut are următoarele caracteristici:

- aspect: soluție apoasă transparentă, de culoare galben-brun; 37

- conținutul de solide: 59,5% în greutate; 39

- viscozitate, determinată cu cupa Ford: 25 s; 39

- pH = 8,9; 41

- densitate: 1,19 g/cm³; 41

- conținutul de fenol liber: 4,9%; 43

- conținutul de formaldehidă liberă: 0,07% și, 43

- timpul de întărire la 120°C: 13 min 45 s. 45

Exemplul 3 45

Se procedează la fel ca în exemplul 1, cu diferența că în loc de hidroxid de sodiu s-a folosit drept catalizator hidroxid de potasiu, sub formă de soluție apoasă de concentrație 50%. Produsul obținut are aceleași caracteristici fizico-chimice ca cele de la exemplul 1, dar în plus miscibilitatea cu apa este mult îmbunătățită. 47
49

Rășinile obținute în exemplele prezentate s-au utilizat pentru impregnarea hârtiei destinată sistemelor melaminate. Sistemele melaminate rezultate s-au încadrat în specificațiile de calitate privind aceste produse. 51

RO 125905 B1

1

Revendicări

3

1. Procedeu de obținere a unei rășini fenol-formaldehidice prin reacția de condensare a fenolului cu formaldehidă, în mediu bazic, **caracterizat prin aceea că** se condensează 35...50 părți în greutate fenol cu 40...60 părți în greutate formaldehidă, în mediu apos, prin adăugarea treptată, în 3...6 porții, de catalizator bazic, la o temperatură de 35...65°C, un timp de 2...3 h, după care se ridică temperatura masei de reacție la 70...90°C și se menține la această temperatură timp de 1...5 h, până când conținutul de fenol liber este mai mic de 6%, după care se adaugă, sub răcire, 0,1...10 părți în greutate melamină și 0,1...13 părți în greutate acid sulfamic, și se continuă agitarea încă 30 min; în continuare, în funcție de conținutul de formaldehidă liberă, se adaugă până la 10 părți în greutate soluție, de concentrație 20...30%, alcool polivinilic parțial hidrolizat, sau 1...10% în greutate trietanolamină, după care masa de reacție se răcește la 20°C și se evacuează produsul obținut dorit, care se prezintă sub formă de soluție apoasă transparentă, de culoare galben-brun și un conținut de solide de 58...68% în greutate.

17

2. Rășină fenol-formaldehidică, **caracterizată prin aceea că** se obține prin procedeul definit în revendicarea 1, și are: o viscozitate de 15...40 s, pH cuprins între 7 și 10; densitate 1,190...1,220 g/cm³, fenol liber sub 6% și formaldehidă liberă sub 0,1%.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 172/2017