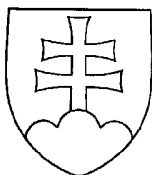


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

280 874

- (21) Číslo prihlášky: **1223-94**
- (22) Dátum podania: **07.10.1994**
- (31) Číslo prioritnej prihlášky: **P 43 34 962.5,**
P 44 06 825.5
- (32) Dátum priority: **13.10.1993, 02.03.1994**
- (33) Krajina priority: **DE, DE**
- (40) Dátum zverejnenia: **10.05.1995**
- (45) Dátum zverejnenia udelenia
vo Vestníku: **14.08.2000**
- (86) Číslo PCT:

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl⁷:

C 08K 11/00
C 08K 13/08
C 08L 97/02
B 27N 3/00
C 09J 193/00
C 09J 197/02

- (73) Majiteľ patentu: **Bakelite AG, Iserlohn-Letmathe, DE;**
- (72) Pôvodca vynálezu: **Pizzi Antonio, prof., Epinal, FR;**
Roll Willi, Altenberge, DE;
Dombo Berthold, Dr., Mönchengladbach, DE;
- (74) Zástupca: **Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov vynálezu: **Spojivo na báze tanínu a jeho použitie**

- (57) Anotácia:
Spojivo na báze tanínu zbavené formaldehydu je tvrditeľné teplom, obsahuje tanín z pekanových orechov, borovice, mimózy alebo quebracha, pričom sa ako vytvrdzovací katalyzátor použije oxid kremičitý alebo kyseliny boritá v množstve do 10 % hmotnostných. Použitie spojiva na báze tanínu na výrobu drevených materiálov alebo materiálov na báze celulózy.

Oblasť techniky

Vynález sa týka spojív, ktoré sa môžu vytvrdzovať teplom, ktoré sú znášateľné s drevom a ostatnými produktami, obsahujúcimi celulózu a ktoré sú obzvlášť vhodné na výrobu drevených materiálov, ako sú napríklad drevotriestkové dosky.

Doterajší stav techniky

Počas hľadania prírodných a hlavne dorastajúcich surovín na výrobu spojív pre drevené materiály bolo poznané tiež použitie tanínu (J. Macromol. Sci. - Chem. A16 (7), 1243 - 1250 (1981)).

Napriek dobrej znášateľnosti sa však ich používanie nepresadilo, lebo pevnosť v ťahu pri drevených materiáloch, spájaných tanínom je, hlavne po skladovaní vo vode, neuspokojivá.

Prihlasovateľom síce bolo už objavené teplom tvrditeľné spojivo obsahujúce tanín, ktoré vytvrdzuje prídavkom činidla, odštiepujúceho za tepla formaldehyd a ktoré vedie k dreveným materiálom s dobrou pevnosťou a nízkymi hodnotami napučania, ale tieto dobré hodnoty sa dosiahnu iba s tanínom z pekanových orechov. Okrem toho nie je možné, pokiaľ nie je dávkovanie formaldehyd uvoľňujúceho činidla celkom presné, úplne vylúčiť odštiepovanie, prípadne uvoľňovanie formaldehydu po zlisovaní.

Podstata vynálezu

Úlohou predloženého vynálezu je teda dať k dispozícii prostriedok, pomocou ktorého by sa rozšírila surovinná základňa pre spojivá, ktoré by viedli k dreveným materiálom so zlepšenými mechanickými vlastnosťami a ktoré by súčasne mali znížené, prípadne žiadne odštiepovanie formaldehydu.

Uvedená úloha bola vyriešená získaním spojiva, ktorého podstata spočíva v tom, že pozostáva z tanínu polyflavonoidového typu a slabo kyslo reagujúcej zlúčeniny ako vytvrdzovacieho katalyzátora.

Ako vytvrdzovací katalyzátor obsahuje spojivo výhodne oxid kremičitý alebo kyselinu boritú. Vytvrdzovací katalyzátor sa používa výhodne v množstve až 10 % hmotnostných, obzvlášť 1 až 6 % hmotnostných.

Ako príklady slabo kyslo reagujúcich zlúčenín je možné uviesť kyselinu boritú, chlorid hlinitý, chlorid zinočnatý, chlorid cínčitý alebo oxid kremičitý.

Tak napríklad gelovatejú extrakty tanínu z pekanových orechov (pH 9,55) pri teplote miestnosti po prídavku vždy 6 % hmotnostných

AlCl_3 (pka = 8,6) v priebehu 780 s,

H_3BO_3 (pka = 9,2) v priebehu 360 s a

SiO_2 (pka = 10) v priebehu 49 s.

Ako výhodný vytvrdzovací katalyzátor v spojivách podľa predloženého vynálezu je možné uviesť oxid kremičitý, ktorý môže byť obsiahnutý vo vysoko disperznej alebo kryštalickej forme v množstve až 10 % hmotnostných, výhodne v množstve 1 až 6 % hmotnostných.

Ako príklady tanínov polyflavonoidového typu je možné uviesť taníny pekanových orechov, *Pinus radiata* (borovica), *Acacia mearnsii* (mimóza) alebo *Schinopsis balansae* (quebracho), samotné alebo vo vzájomnej zmesi.

Uvedené spojivá sa môžu použiť na výrobu drevených materiálov alebo materiálov na báze celulózu obsahujúcich

produktov tak, že sa s produktmi, obsahujúcimi celulózu zmiešajú alebo sa na celulózu obsahujúce produkty, obzvlášť na drevené triesky, nastriekajú, zmes alebo zmáčané celulózu obsahujúce produkty sa vnesú do formy a tu sa spracujú pri teplote v rozmedzí 150 až 200 °C a pri tlaku v rozmedzí 0,1 až 4 MPa/mm².

Pomocou takýchto formaldehydu zbavených spojív sa môžu vyrobiť materiály, ktorých pevnosť v ťahu zodpovedá napríklad materiálom, spájaným fenolovou živivicou. Ich odolnosť proti vlhkosti je však vyššia, takže sú zvlášť vhodné na použitie vo vidieckych oblastiach.

Zvláštnou výhodou je, že taníny je možné použiť tiež bez rozvláknovacieho spracovania, ako je často opisované v literatúre.

Napríklad sa môže použiť tanín pekanových orechov (*Carya illinoensis*) ako na trhu dostupný produkt, ktorý sa doteraz prevažne využíva ako činiaci prostriedok.

Bolo zistené, že na výrobu spojív podľa predloženého vynálezu môže byť hodnota pH nastavená rôzne. Vytvrdenie sa môže dosiahnuť tak v kyslej oblasti (pH < 2), ako aj v alkalickú oblasti (pH > 7,5). Nastavenie hodnoty pH ovplyvňuje znova, koľko slabo kyslo reagujúcej zlúčeniny, hlavne oxidu kremičitého, sa musí dať ako vytvrdzovací katalyzátor do spojiva, aby sa dosiahlo optimálne vytvrdenie.

Keď sa napríklad do roztoku tanínu z pekanových orechov s hodnotou pH 8,2 pridá 6 % hmotnostných oxidu kremičitého, majú drevotriestkové dosky z tejto zmesi vyrobené po pomerne dlhom čase lisovania 7,5 minút maximum pevnosti v ťahu 0,55 MPa. Keď sa oproti tomu pridá pri hodnote pI 10,2 rovnaké množstvo oxidu kremičitého, nie je už možná výroba drevotriestkových dosiek, lebo takéto spojivo vytvrdne už pri nízkych teplotách príliš rýchlo. Toto znamená, že sa k reaktívnym tanínom musí pridať tým menej oxidu kremičitého ako vytvrdzovacieho katalyzátora, čím vyššia je nastavená hodnota pH. Toto je tak významné, že drevotriestkové dosky V20 (DIN), ktoré sa vyrábajú s tanínom z pekanových orechov pri hodnote pH 10,2, ale len s 0,1 až 0,2 % hmotnostnými prídavku oxidu kremičitého, majú po čase lisovania 7,5 minút pevnosť v ťahu 0,71 MPa. I keď sa v tomto prípade čas lisovania zníži na 2 minúty (10 s/mm), majú drevotriestkové dosky ešte pevnosť v ťahu 0,41 MPa, teda ešte vždy hodnotu uspokojivú pre dosky V20.

Inak to vyzerá, keď sa použijú menej reaktívne taníny. Napríklad drevotriestkové dosky, pri ktorých bol použitý ako jediné spojivo tanín z kôry mimózy (*Acacia mearnsii*), dosahujú len 39 % pevnosti v ťahu dosiek, pri ktorých bol použitý tanín z pekanových orechov. Ale prídavkom asi 3 % hmotnostných oxidu kremičitého sa dosiahne pevnosť, ktorá vyhovuje požiadavkám, kladeným na dosky V20.

Taníny z kôry borovice (*Pinus radiata*) sú samotné málo reaktívne, ale keď sa zmiešajú s tanínom z pekanových orechov, majú aj ony v prítomnosti vytvrdzovacieho katalyzátora oxidu kremičitého dostatočnú reaktivitu na použitie ako spojiva pre celulózu obsahujúce produkty. Už prídavok 10 % hmotnostných tanínu z pekanových orechov je dostatočný na prímerné využitie.

Najmä sú však vhodné také zmesi, v ktorých je hmotnostný pomer tanínu z pekanových orechov k tanínu z borovice 30 : 70 až 50 : 50. S takýmito zmesami sa môže dosiahnuť lisovací čas 10 s.

Pri pomere zmesi 30 : 70 až 35 : 75 hmotnostných dielov tanínu z pekanových orechov k tanínu z borovice sa dosiahnu tiež uspokojivé výsledky pri výrobe dosiek V100.

Kratšie časy lisovania sa však môžu dosiahnuť pri pomere v zmesi 35 : 75 až 40 : 60. Podobné výsledky sa do-

siahnu s dobre reaktívnym tanínom z quebracha.

Celkovom pokusy so spojivami podľa predloženého vynálezu ukázali, že v porovnaní s močovino - formaldehydovými spojivami sa môže pracovať s podstatne nižšími koncentraciami spojiva a že použitím vyšších koncentrácií spojiva sa doby lisovania podstatne znížia.

Na výrobu spojených produktov, obsahujúcich celulózu, sa hodnota pH tanínu, prípadne zmesi tanínov, nastaví na požadovanú hodnotu pomocou slabo kyslo reagujúcich zlúčenín, hlavne oxidom kremičitým, ktorý sa môže použiť tak v kryštalickej, ako tiež vo vysoko disperznej forme a táto zmes sa primieša k celulóze obsahujúcim produktom predtým, ako sa tieto zlisujú na zodpovedajúce materiály.

Zvyčajne sa pre spojivo na báze menej reaktívnych tanínov kvôli dosiahnutiu kratších lisovacích časov použije až 10 % hmotnostných, hlavne 1 až 6 % hmotnostných slabo kyslo reagujúcej zlúčeniny. Vyššie množstvá prídavku vytvrdzovacieho katalyzátora ako 10 % hmotnostných sa nejaví ako účelné, lebo tým sa už nemôže dosiahnuť žiadne zlepšenie.

Zodpovedajúce produkty, obsahujúce celulózu, sú napríklad drevené dýhy, drevené piliny, vlákna na báze celulózy alebo tiež slama, z ktorých sa vyrábajú drevotriekové dosky, preglejkové výrobky alebo zvukovo a tepelne izolačné dosky.

Výroba týchto materiálov prebieha tak, že sa spojivo podľa predloženého vynálezu zmieša s celulóze obsahujúcim produktom, zmes sa prevedie do formy a pri teplote nižšej ako je teplota rozkladu tanínu, výhodne pri teplote v rozmedzí 150 až 210 °C, sa za tlaku vytvrdí. Tento tlak je pritom vždy podľa použitého materiálu a požadovanej hustoty v rozmedzí 0,1 až 4 MPa/mm².

Tak je napríklad tiež možná výroba trojvrstvových drevotriekových dosiek pri tlaku 2 až 3,5 MPa/mm².

Množstvo spojiva je vždy podľa požadovaného materiálu a požadovanej pevnosti v rozmedzí 4 až 20 % hmotnostných, vzťahujúc na celulózu obsahujúcu produkt. Spojivo sa môže používať ako roztok komponentov vo vode, alkohole alebo v zmesi vody a alkoholu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Nasledujúce príklady uskutočnenia vo forme tabuliek ukazujú spojivá podľa predloženého vynálezu pri ich použití na výrobu drevotriekových dosiek s použitím vysoko disperzného oxidu kremičitého (Aerosil^R 200) ako urýchľovača vytvrdzovania.

Drevené piliny sa postriekajú vodno - alkoholickým roztokom, obsahujúcim 11 % hmotnostných spojiva, vzťahujúc na hmotnosť použitých drevených triesok a usušia sa. Potom sa bežným spôsobom (2,5 N/mm², 195 °C) sformujú na dosky s rozmerom 400 x 350 x 12 mm, zlisujú sa a vytvrdia.

Príklad 1

Vplyv množstva pridaného oxidu kremičitého do spojiva na báze tanínu z pekanových orechov pre drevotriekové dosky s hrúbkou 12 mm pri pH 8,2 a čase lisovania 7,5 minút.

Tabuľka

% SiO ₂	Priemerná pevnosť		
	v ťahu (za sucha) (MPa)	Hustota (g/cm ³)	Vlhkosť (%)
0	0,230	0,706	13
3	0,329	0,702	14
6	0,547	0,702	15
9	0,356	0,703	14
18	0,343	0,700	22

Príklad 2

Vplyv pridaného množstva oxidu kremičitého do spojiva na báze tanínu z mimózy pre drevotriekové dosky s hrúbkou 12 mm pri pH asi 10 a čase lisovania 7,5 minút.

Tabuľka

% SiO ₂	Priemerná pevnosť		
	v ťahu (za sucha) (MPa)	Hustota (g/cm ³)	Vlhkosť (%)
0	0,160	0,699	20
3	0,475	0,698	18
6	0,449	0,699	20
9	0,385	0,701	21

Príklad 3

Vplyv pomeru tanínu z pekanových orechov k tanínu z borovice v zmesi pri pH 10,2 a čase lisovania 7,5 minút na vlastnosti drevotriekových dosiek s hrúbkou 12 mm.

Tabuľka

Tanín z pekanových orechov (%)	Tanín z borovice (%)	Priemerná pevnosť v ťahu za sucha (MPa)	Hustota (g/cm ³)	Vlhkosť (%)
100	0	0,710	0,705	21
50	50	0,530	0,704	22
40	60	0,555	0,705	22
30	70	0,590	0,699	22
20	80	0,535	0,704	22
10	90	0,450	0,704	22
0	100	0,185	0,698	17

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spojivo na báze tanínu tvrditeľné teplom a zbaavené formaldehydu, **v y z n a ě u j ú c e s a t ý m**, že obsahuje tanín polyflavonoidového typu a ako vytvrdzovací katalyzátor slabo kyslo reagujúcu zlúčeninu.

2. Spojivo podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c e s a t ý m**, že ako vytvrdzovací katalyzátor obsahuje oxid kremičitý.

3. Spojivo podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c e s a t ý m**, že ako vytvrdzovací katalyzátor obsahuje kyselinu boritú.

4. Spojivo podľa niektorého z nárokov 1 až 3, **v y z n a ě u j ú c e s a t ý m**, že vytvrdzovací katalyzátor obsahuje v množstve až 10 % hmotnostných.

5. Spojivo podľa niektorého z nárokov 1 až 3, **v y z n a ě u j ú c e s a t ý m**, že vytvrdzovací katalyzátor obsahuje v množstve 1 až 6 % hmotnostných.

6. Spojivo podľa nároku 2, **v y z n a ě u j ú c e s a t ý m**, že má hodnotu pH 0 až 2.

7. Spojivo podľa nároku 2, **v y z n a ě u j ú c e s a**

t ý m , že má hodnotu pH 7,5 až 14.

8. Spojivo podľa niektorého z nárokov 1 až 7, v y - z n a ě u j ú c e s a t ý m , že obsahuje tanín z peka- nových orechov, Pinus radiata, Acacia mearnsii alebo Schinopsis balansé samotný alebo v zmesi.

9. Použitie teplom tvrditeľného a formaldehydu zbave- ného spojiva podľa jedného alebo niekoľkých z nárokov 1 až 8 na výrobu drevených materiálov alebo materiálov na báze celulózu obsahujúcich produktov.

Koniec dokumentu