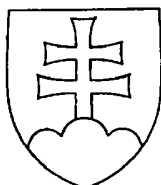


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

(11), (21) Číslo dokumentu:

201-2002

- (22) Dátum podania prihlášky: **14. 8. 2000**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **09/375 963**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **17. 8. 1999**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **8. 10. 2002**
Vestník ÚPV SR č.: **10/2002**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/US00/22273**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO01/12724**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

C08L 97/02
/(C08L 97/02,
C08L 75:04)

- (71) Prihlasovateľ: **Bayer Corporation, Pittsburgh, PA, US;**
(72) Pôvodca: **Thompson James A., Moon Township, PA, US;**
Sarpeshkar Ashok M., Upper St. Clair, PA, US;
Rosthauser James W., Pittsburgh, PA, US;
Markusch Peter H., McMurray, PA, US;
(74) Zástupca: **Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **PMDI spojivá na drevo obsahujúce hydrofóbne riedidlá**

(57) Anotácia:
Opisuje sa spôsob výroby lignocelulóзовých kompozitných materiálov zmiešaním lignocelulóзовých častíc so spojivovou kompozíciou a následným tvarovaním alebo lisovaním. Vhodné spojivové kompozície obsahujú polymetylén poly(fenylizokyanát) a kvapalné hydrofóbne riedidlo majúce teplotu bodu vzplanutia vyššiu ako asi 250 °F.

SK 201-2002 A3

PMDI SPOJIVÁ ^{NO} PRE DREVO OBSAHUJÚCE HYDROFÓBNE RIEDIDLÁ ✓**Oblasť techniky**

Vynález sa týka spôsobu výroby lignocelulóзовých kompozitných materiálov zmiešaním lignocelulóзовých častíc spojivovou kompozíciou obsahujúcou polymetylén poly(fenylizokyanát) a kvapalné hydrofóbne riedidlo majúce teplotu bodu vzplanutia vyššiu ako asi 250 °F, a následným tvarovaním alebo lisovaním spojených lignocelulóзовých častíc a spojivovej kompozície.

Doterajší stav techniky

Kompozitné materiály ako napríklad dosky z orientovaných vlákien, trieskové dosky a pilinové dosky sa zvyčajne vyrábajú miešaním alebo postrekovaním lignocelulóзовých materiálov spojivovou kompozíciou, pričom materiály sú prevaľované alebo miešané v miešačke alebo podobnom zariadení. Po miešaní dostatočnom pre vytvorenie rovnomernej zmesi je materiál sformovaný do voľného koberca, ktorý je stlačený medzi vyhrievanými valcami alebo doskami kvôli vytvrdeniu spojiva a vzájomnému spojeniu pilín, vlákien, triesok, kúskov atď. do zhustenej formy. Konvenčné spôsoby sa spravidla uskutočňujú pri teplotách od asi 120 až 225 °C v prítomnosti rôznych množstiev pary, buď zámerne vstrekovanej alebo vyvíjanej uvoľnením vlhkosti obsiahnutej v drevitom či lignocelulóзовom materiáli. Tieto spôsoby tiež spravidla vyžadujú, aby obsah vlhkosti v lignocelulóзовom materiáli predtým, ako sa zmieša so spojivom, bol asi 2 až asi 20 % hmotn.

Lignocelulóza podľa predloženého vynálezu použitá pre prípravu kompozitných výrobkov zahrňuje drevené triesky, drevité vlákna, drevené šupinky, drevené častice, štiepky, drevené hobliny, drevný prach, piliny, drevitú vlnu, korok, kôru, kusky dreva alebo iné drvené alebo rozvláknené drevené materiály alebo podobné materiály pre drevospracujúci priemysel. Môžu byť použité vlákna, častice a podobne z iných prírodných materiálov, ktoré sú

lignocelulózové, ako napr. slama, ľanové zvyšky, bambus, esparto, sušené riasy a traviny, orechové škrupinky, sisalové vlákna, vlna, sója, bagasa (odpad z cukrovej trstiny), šupky z cereálií ako napríklad pšenice, ryže, ovsu, a podobne. Tieto materiály môžu byť použité vo forme granulátov, hoblín alebo triesok, vlákien, prameňov vlákien, guľčiek alebo prášku. Lignocelulózové materiály môžu byť navyše zmiešané s anorganickými šupinkovými alebo vláknitými materiálmi, ako napríklad sklenenými vláknami alebo vlnou, sludou alebo azbestom, ako i s kaučukom a plastovými materiálmi v časticovej forme. Lignocelulóza môže mať obsah vlhkosti (vody) až asi 40 % hmotn., výhodne menej ako 25 % hmotn., avšak najvýhodnejšie 4 až 12 % hmotn.

Výroba preglejky sa uskutočňuje nanášaním valčekom, nožovým nanášaním, clonovým nanášaním, alebo striekaním spojivovej kompozície na povrchy dyhy. Pre vytvorenie dosky požadovanej hrúbky sa potom zloží množstvo dýh. Koberce alebo dosky sa potom umiestnia do vyhrievaného lisu a stlačia kvôli spojeniu a vytvrdeniu materiálov na vytvorenie dosky.

Spojivové kompozície používané pri výrobe kompozitných drevených výrobkov zahrňujú fenolformaldehydové živice, močovinoformaldehydové živice a izokyanáty. Pozri napríklad príspevok James B. Wilson, "Isocyanate Adhesives as Binders for Composition Board", ktorý bol prezentovaný na sympóziu "Wood Adhesives – Research, Applications and Needs", konanom v Madisone vo Wisconsine 23.-25. septembra 1980, v ktorom boli diskutované výhody a nevýhody všetkých týchto rôznych typov spojív.

Izokyanátové spojivá sú komerčne žiadúce, lebo majú nízku absorpciu vody, vysokú adhéziu a kohéziu pevnosť, flexibilitu zloženia, univerzálnosť pokiaľ ide o teplotu a rýchlosť vytvrdenia, vynikajúce štruktúrne vlastnosti, schopnosť spojenia s lignocelulózovými materiálmi majúcimi vysoký obsah vody, a žiadne emisie formaldehydu. Nevýhodami izokyanátov sú ťažkosť ich spracovania v dôsledku vysokej reaktivity, adhézie k valcom, nedostatok lepidlivosti za studena, vysoká cena a nutnosť špeciálneho skladovania. Patent US 3 870 665 a nemecká zverejnená patentová prihláška č. 2 109 686 opisujú

použitie polyizokyanátov (a katalyzátory pre ne) pri výrobe preglejky, drevovláknitých dosiek, výrobkov tvarovaných lisovaním, a rôzne technické výhody ich použitia ako spojív.

Je známe spracovávať celulózové materiály s polymetylénpoly(fenylizokyanátmi) ("polymérne MDI") pre zlepšenie pevnosti produktu. Takéto spracovanie spravidla zahrňuje nanosenie izokyanátu na materiál a vytvrdenie izokyanátu, buď aplikáciou tepla a tlaku pozri napr. patent US 3 666 593, 5 008 359, 5 140 086, 5 143 768 a 5 204 176) alebo pri izbovej teplote (pozri napr. patent US 4 617 223 a 5 332 458). Hoci je možné polymérne MDI vytvrdiť za okolitých podmienok, zostávajú zvyškové izokyanátové skupiny v spracovanom produkte týždne alebo v niektorých prípadoch dokonca mesiace. Je tiež známe avšak z hľadiska životného prostredia menej akceptovateľné, použiť na tieto účely toluyléndiizokyanát.

Medzi preferované izokyanátové materiály, ktoré sú používané v kompozíciách spojív pre vyriešenie rôznych problémov spracovania, najmä adhézie k lisovacím valcom a vysokej reaktivity, patria izokyanátové prepolyméry. Napríklad patent US 4 100 328 opisuje izokyanátom zakončené prepolyméry, ktoré zlepšujú uvoľňovanie výrobku z formy. Patent US 4 609 513 tiež opisuje spôsob, pri ktorom sa používa izokyanátom zakončený prepolymer spojiva na zlepšenie uvoľňovania výrobku. Spojivová kompozícia, v ktorej je použitý zvláštny typ izokyanátového prepolymeru pre zlepšenie adhézie pri izbovej teplote, je opísaná v patente US 5 179 143.

Hlavnou ťažkosťou spracovania spojenou s izokyanátovými spojivami je rýchla reakcia izokyanátu s vodou prítomnou v lignocelulózovom materiáli a s vodou prípadne prítomnou v spojivovej kompozícii. Jedným spôsobom minimalizácie tejto ťažkosti je použitie len lignocelulózových materiálov majúcich nízky obsah vlhkosti (t.j. obsah vlhkosti asi 3 až asi 8 %). Tento nízky obsah vlhkosti je všeobecne dosiahnutý sušením celulózových surovín na zníženie obsahu vlhkosti. Takéto sušenie je však drahé a má podstatný vplyv na ekonomiu procesu. Použitie materiálov majúcich nízky obsah vlhkosti je

nevýhodné tiež preto, že panely vyrobené zo suchých kompozitných materiálov majú sklon absorbovať vlhkosť a napúčať, ak sú použité vo vlhkom prostredí.

Problémy rýchlej reakcie izokyanátu s vodou môžu byť zhoršené pridaním hydrofilného alebo hydrofobického riedidla k izokyanátovému spojivu. Pridanie týchto materiálov k spojivu môže privádzať vodu zachytenú v dreve alebo obsiahnutú vo výrobnom prostredí do bezprostrednejšieho styku s izokyanátom, čo vedie k predvytvrdeniu živice pred zhustením koberca v lise.

Iný prístup k riešeniu problému reaktivity vlhkosti a izokyanátu je opísaný v patente US 4 546 039. V tomto opísanom spôsobe sa surovina obsahujúca lignocelulózu, majúcu obsah vlhkosti až 20 %, povlieka prepolymerom na báze zmesi difenylmetándiizokyanátu. Tento prepolymer má obsah voľných izokyanátových skupín asi 15 až 33,6 % hmotn., a viskozitu 120 až 1000 mPas pri 25 °C. Tento prepolymer je pripravený reakciou (1) asi 0,05 až asi 0,5 hydroxylových ekvivalentov polyolu majúceho funkčnosť 2 až 8 a molekulovú hmotnosť asi 62 až asi 2000 s (2) jedným ekvivalentom polyizokyanátovej zmesi obsahujúcej (a) 0 až asi 50 % hmotn. polyfenylpolymetylénpolyizokyanátu a (b) asi 50 až asi 100 % hmotn. zmesi izomérov difenylmetándiizokyanátu, obsahujúcej 10 až 75 % hmotn. 2,4'-izoméru a 25 až 90 % hmotn. 4,4'-izoméru.

Patentová prihláška CA 2 143 883 opisuje polyizokyanátové spojivá pre suroviny obsahujúce lignocelulózu. Tieto izokyanátové spojivá s nízkou viskozitou sú izokyanátom zakončené prepolyméry vyrobené zo zmesi monoméneho a polyméneho MDI a materiálu reaktívneho voči izokyanátu majúceho aspoň jednu hydroxylovú skupinu a molekulovú hmotnosť asi 62 až asi 6000. Tieto prepolyméry sú viac ako znášateľné pri vytváraní vhodných kompozitov s vysokými úrovňami vlhkosti v lignocelulózovom materiáli, v rozmedzí 10 až 50 % hmotn.

Patent US 5 002 713 opisuje spôsob lisovania tvarovaných výrobkov z lignocelulóзовých materiálov majúcich obsah vlhkosti aspoň 15 %, všeobecne 15 až 40 %. Pri tomto opísanom spôsobe sa nanáša na lignocelulóзовý materiál katalyzátor. Na lignocelulóзу s katalyzátorom sa potom nanáša vodovzdorné spojivo a potiahnutý materiál sa stlačením tvaruje pri teplote nižšej ako 400 °F pre vytvorenie požadovaného kompozitného výrobku. Katalyzátorom je terciárny amín, organokovový katalyzátor alebo ich zmes. Spojivom môže byť hydrofóbny izokyanát, ako napríklad polymérny difenylmetándiizokyanát, m- a p-fenyléndiizokyanát, chlórófenyléndiizokyanát, toluéndiizokyanát, toluéntriizokyanát, trifenylmetántriizokyanát, difenyléter-2,4,4'-triizokyanát a polyfenolpolyizokyanát. Katalyzátor je obsiahnutý pre zaistenie, aby reakcia izokyanát/voda nebola spomalená do takej miery, že by sa značne zvýšila doba lisovania nevyhnutná pre vytvorenie tvarovaného výrobku.

Lisovanie trieskových dosiek, dosiek s orientovanými vláknami a drevomateriálu s paralelnými vláknami za použitia vstrekovania pary a konvenčného spojiva ako napríklad močovinoformaldehydovej živice alebo polymérneho difenylmetándiizokyanátu (MDI) je známe. Príklady takýchto spôsobov lisovania sú opísané v patentoch US 4 684 489, 4 393 019, 4 850 849 a 4 517 147. Tieto spôsoby poskytujú výrobou majúce uspokojivé fyzikálne vlastnosti, ak je spojivo celkom vytvrdené.

Úplnosť vytvrdenia spojiva môže byť samozrejme stanovená deštruktívnymi skúškami vzoriek ktoré boli ponechané vytvrdzovať po rôznu dobu za spracovacích podmienok. Doba vytvrdzovania, ktorú je potrebné použiť pri výrobnom procese, sa stanovuje na báze vzoriek, ktoré boli celkom vytvrdené za najkratšiu dobu. Nevýhody tohto spôsobu sú hneď zrejmé. Pri skúškach sa zničí hodnotný výrobok. Ďalej, prípadné odchýlky v zložení dreva, množstvo disperzie spojiva na drevitých časticiach atď., alebo v spracovacích podmienkach, ktoré majú vplyv na rýchlosť vytvrdzovania spojiva, sa pri vyššie opísanom spôsobe neberú do úvahy.

Spojivové kompozície obsahujúce močovinou predĺžené polyizokyanáty odvodené od zmesi polyizokyanátu a močoviny, ktorá je v roztoku s vodou, a spôsob výroby spojivových kompozícií je opísaný v patente US 5 128 407. Tento odkaz tiež opisuje spôsob výroby kompozitného materiálu z rozdrvených častíc alebo dýh z lignocelulózového materiálu zahrňujúcich povliekanie častíc alebo dýh týchto spojivových kompozícií.

Spôsob výroby lisovaných tvarovaných výrobkov z materiálov typu lignocelulózy použitím organických polyizokyanátových zlúčenín ako spojiva je opísaný v patente US 5 744 079. Spojivá zahrňujú (A) organické polyizokyanáty ako napríklad MDI alebo PMDI, (B) vodné emulzie vosku majúce bod topenia 50 až 160 °C, (C) estery organických fosfátov, a (D) voliteľne vodu.

Je známe, že organické polyizokyanátové živice majú vynikajúce adhézne vlastnosti a spracovateľnosť ako lepidla pre výroby tvarované tepelným lisovaním, ako časticové dosky a vláknité dosky strednej kvality, vyrobené z materiálov lignocelulózového typu, ako napríklad drevených triesok, drevitých vlákien, a tieto výrobky vykazujú vynikajúce fyzikálne vlastnosti. Vynikajúca adhézia organických polyizokyanátových živíc však spôsobuje nevýhodu, že lisovaním tvarovaný výrobok pevne prilipne ku kovovému povrchu vykurovacej dosky, s ktorým je v styku, v kontinuálnom alebo vsádzkovom procese tepelného lisovania.

Pre vyriešenie nevýhody nežiadúcej adhézie k vykurovacej doske je potrebné vopred nastriekať na povrch vykurovacej dosky separačné činidlo na vytvorenie separačnej vrstvy. Japonská patentová publikácia č. 3-21321 opisuje spôsob odlišný od vonkajšieho postreku separačným činidlom, pri ktorom sa zmes organického polyizokyanátu a minerálneho vosku strieka na materiál lignocelulózového typu pred tvarovaním tepelným lisovaním. Japonská vyložená patentová prihláška č. 4-232004 opisuje spôsob tvarovania tepelným lisovaním materiálu lignocelulózového typu pomocou pridania neutrálneho esteru ortofosfátu ako kompatibilizačného činidla, vosku a polyizokyanátu.

Priemyselná výroba kompozitných materiálov, ktoré sú spojené výlučne polyizokyanátmi, vo veľkej mierke bola skôr limitovaná. Použitie niektorých polyizokyanátov, najmä účinnejších izokyanátov, ako napríklad polymetylén diizokyanátu, bolo limitované ich cenou. V dôsledku cenových obmedzení, použitý obsah týchto drahých izokyanátov je pre daný materiál udržiavaný nízky. Jeden prístup k použitiu týchto obsahov izokyanátov zahŕňa predĺženie reťazca izokyanátu lacnými predĺžovačmi.

Je známe, že izokyanáty sú vhodnými zložkami pre spracovanie celulóзовých vlákien a drevených produktov. Niektoré spôsoby takéhoto spracovania sú opísané napríklad v patentoch US 5 179 143 a 5 674 568. Spojivá podľa US 5 179 143 zahŕňujú polyizokyanáty, zlúčeniny obsahujúce aspoň dva voči izokyanátu reaktívne vodíkové atómy, a alkylénuhličitaný. Spojivá pre modifikované celulóзовé výrobky podľa patentu US 5 674 568 zahŕňujú polymetylén-poly(fenylizokyanát), vodu, a organickú zlúčeninu majúcu hydroxy-funkčnosť 2 až 8 a molekulovú hmotnosť asi 60 až 8000, zvolenú zo skupiny pozostávajúcej z viacmocných alkoholov bez esterových skupín, polyéterpolyolov a ich zmesí.

Patent US 4 414 361 opisuje lepiace spojivové kompozície na prípravu lignocelulóзовých kompozitných tvarovaných výrobkov. Tieto spojivá zahŕňujú polyizokyanáty a cyklické alkylénestery kyseliny uhličitej, ako napríklad propylénkarbonát alebo butylénkarbonát. Cyklické alkylénestery kyseliny uhličitej pre spojivá pri tomto spôsobe majú teplotu bodu vzplanutia vyššiu ako 250 °F, avšak sú rozpustné vo vode alebo miešateľné vodou. Pridanie týchto materiálov môže znižovať viskozitu polyizokyanátového spojiva, avšak majú tú nevýhodu, že zvyšujú reakčnú rýchlosť vlhkosti pred zlisovaním koberca v lise. Tieto hydrofilné materiály tiež zostávajú v hotovom lignocelulóзовom kompozite a môžu tak zvyšovať hrúbku napúčania kompozitného tvarovaného výrobku.

Hoci tieto nevýhody sú trocha zmenšené v oblastiach, kedy je doba medzi nanosením živice a jej finálnym vytvrdením pomerne krátka a množstvo živice pomerne vysoké, zostávajú problematické v typickej výrobe

konštrukčných lignocelulózových kompozitných výrobkoch. Patenty US 5 140 086 a 5 280 097 opisujú výrobu impregnovaného papiera a laminátov z neho, kde množstvo polyizokyanátovej živice je asi 8 až 20 % hmotn., vzťahujúc na hmotnosť celulózo­vého materiálu.

Cieľom tohto vynálezu je poskytnúť cenovo efektívne polyizokyanátové spojivo, ktoré prekonáva nedostatky doterajšieho stavu techniky. Pridanie hydrofóbných riedidiel zlepšuje distribúciu spojiva na povrchu lignocelulózového substrátu, takže môže byť znížené množstvo pomerne drahého polyizokyanátu bez toho aby boli obetované fyzikálne vlastnosti kompozitu. V dôsledku hydrofóbnej povahy týchto riedidiel nie je zhoršené predvytvrdenie. Hrúbka napúčania kompozitu nie je zväčšená a v niektorých prípadoch je zmenšená v porovnaní s kompozitami používajúcimi rovnaké alebo menšie množstvo polyizokyanátu v spojivovej zložke.

Podstata vynálezu

Vynález sa týka spôsobu výroby lignocelulóзовých kompozitných materiálov, zahrňujúceho A) zmiešanie lignocelulóзовých častíc so spojivovou kompozíciou, a B) tvarovanie alebo lisovanie zmesi lignocelulóзовých častíc a spojivovej kompozície vytvorenej v kroku A). Lisovanie alebo tvarovanie sa spravidla uskutočňuje pri tlakoch asi 200 až 1000 psi (výhodne 300 až 700 psi) po dobu asi 2 až 10 (výhodne 4 až 8) minút pri teplotách asi 120 až 225 °C (výhodne 150 až 200 °C). Výhodné spojivové kompozície pre zmiešanie s drevitými časticami v kroku A) zahrňujú:

- (1) polyizokyanátovú zložku zvolenú zo skupiny zahrňujúcej
 - (a) polymetylénpoly(fenylizokyanát) majúci obsah NCO skupín asi 30 až 33 %, výhodne polymetylénpoly(fenylizokyanát) majúci viskozitu menšiu ako asi 2000 cps pri 20 °C, a najvýhodnejšie polymetylénpoly(fenylizokyanát) majúci funkčnosť asi 2,1 až asi 3,5, obsah NCO skupín asi 30 až asi 33 % a obsah monoméru asi 30 až asi 90 % hmotn., pričom obsah monoméru zahrňuje až asi 5 % hmotn. 2,2'-izoméru, asi 1 až asi 20 % hmotn. 2,4'-izoméru, a asi 25 až asi 65 % hmotn. 4,4'-izoméru, vzťahujúc na celkovú hmotnosť polyizokyanátu;
 - a
 - (b) semi-prepolymér polymetylénpoly(fenylizokyanátu) majúci obsah NCO skupín asi 25 až 33 %, výhodne semi-prepolymér polymetylénpoly(fenylizokyanátu) majúci obsah uretánových skupín menší ako asi 0,5 až 6 % a viskozitu menšiu ako asi 2000 cps pri 20 °C, pripravený reakciou polymetylénpoly(fenylizokyanátu) s polyolmi alebo zmiešaním polymetylénpoly(fenylizokyanátu) s prepolymérmi z monoméneho metylénbis(fenylizokyanátu);

- (2) kvapalnú hydrofóbnú riedidlo majúce teplotu bodu vzplanutia vyššiu ako 250 °F, výhodne vyššiu ako 325 °F a najvýhodnejšie vyššiu ako 375 °F, a je len málo alebo nepatrne rozpustné vo vode, výhodne nerozpustné vo vode.

Vhodné spojivové kompozície podľa vynálezu typicky pozostávajú z 50 až 95 % hmotn., výhodne z 50 až 80 % hmotn. a ešte výhodnejšie zo 60 až 75 % hmotn., vzťahujúc na 100 % hmotn. (1) a (2), izokyanátovej zložky; a z 5 až 50 % hmotn., výhodne z 20 až 50 % hmotn. a ešte výhodnejšie z 25 až 40 % hmotn., vzťahujúc na 100 % hmotn. (1) a (2), kvapalného hydrofóbného riedidla.

Podľa vynálezu sa drevité častice zmiešajú s asi 1,5 až asi 7 %, výhodne 2 až 6 % hmotn., vzťahujúc na celkovú hmotnosť drevitého kompozitu, spojivovej kompozície opísanej vyššie.

V kontexte predloženého vynálezu termín "hydrofóbný" znamená nerozpustný, nepatrne rozpustný alebo len málo rozpustný vo vode. Hoci mnohí výrobcovia používajú tieto termíny bez definovania medzí, tu termín "hydrofóbný" znamená zlúčeniny, ktoré sa nerozpúšťajú vo vode, alebo sa nerozpúšťajú v množstve väčšom ako 2 % hmotn., výhodne menšom ako 1 % hmotn., a najvýhodnejšie menšom ako 0,1 % hmotn. pri izbovej teplote.

Vhodné polyizokyanáty pre použitie ako zložka (1) kompozície podľa vynálezu zahrňujú (a) polymetylénpoly(fenylizokyanátové) zmesi majúce obsah NCO skupiny asi 30 až 33 % hmotn., a výhodne majúce viskozitu menšiu ako asi 2000 cps pri 20 °C; a (b) semi-prepolyméry polymetylénpoly(fenylizokyanátu) majúce obsah NCO skupín asi 25 až 32 %. Tieto semi-prepolyméry majú obsah uretánových skupín menší ako asi 0,5 až 6 % a viskozitu menšiu ako asi 2000 cps pri 20 °C. Je výhodné, ak tieto polymetylénpoly(fenylizokyanátové) zmesi a semi-prepolyméry podľa vynálezu majú viskozitu asi 20 až asi 400 cps pri 20 °C, najvýhodnejšie asi 40 až asi 250 cps pri 20 °C.

Polyizokyanáty podľa vynálezu majú funkčnosť asi 2,1 až asi 3,5, výhodne asi 2,3 až 3,0 a najvýhodnejšie 2,6 až 2,8, a obsah NCO skupín asi 30 až asi 33 %, výhodne asi 30,5 až asi 32,5 %, a obsah monoméru asi 30 až asi 90 % hmotn., výhodne asi 40 až asi 70 %, pričom obsah monoméru zahŕňa až asi 5 % hmotn. 2,2'-izoméru, asi 1 až asi 20 % hmotn. 2,4'-izoméru, a asi 25 až asi 65 % hmotn. 4,4'-izoméru, vzťahujúc na celkovú hmotnosť polyizokyanátu. Obsah polymérneho MDI týchto izokyanátov sa mení od asi 10 do asi 70 % hmotn., výhodne od asi 30 do asi 60 % hmotn., vzťahujúc na celú hmotnosť polyizokyanátu.

Výhodná polymetylén poly(fenyilizokyanátová) zmes má funkčnosť 2,2 až asi 2,4 a obsah NCO skupín asi 31,2 až asi 32,8 % hmotn., a obsah monoméru asi 55 až asi 80 % hmotn., pričom obsah monoméru zahŕňa nie viac ako asi 3 % hmotn. 2,2'-izoméru, asi 15 až asi 20 % hmotn. 2,4'-izoméru, a asi 40 až asi 55 % hmotn. 4,4'-izoméru, vzťahujúc na celkovú hmotnosť polyizokyanátu. Táto polyizokyanátová zmes obsahuje asi 20 až asi 45 % hmotn., vzťahujúc na celkovú hmotnosť polyizokyanátu, polymérneho MDI.

Najvýhodnejšie polyizokyanáty zahŕňujú napríklad polymetylén poly(fenyilizokyanátové) zmesi majúce priemernú funkčnosť asi 2,5 až asi 3,0, výhodne asi 2,6 až asi 2,8, a obsah NCO skupín asi 30 až 32 % hmotn., a obsah monoméru asi 40 až 50 % hmotn., pričom obsah monoméru zahŕňa nie viac ako asi 1 % hmotn. 2,2'-izoméru, asi 2 až asi 10 % hmotn. 2,4'-izoméru, a asi 35 až asi 45 % hmotn. 4,4'-izoméru, vzťahujúc na celkovú hmotnosť polyizokyanátu. Táto izokyanátová zmes obsahuje asi 50 až asi 60 % hmotn., vzťahujúc na celkovú hmotnosť polyizokyanátu, polymérneho MDI.

Vhodné polyizokyanáty pre zložku (1) (a) podľa vynálezu tiež zahŕňujú napríklad zmesi polyizokyanátových zmesí opísaných vyššie s aduktami MDI, zahŕňujúcimi napríklad alofanáty MDI, opísané napríklad v patentoch US 5 319 053, 5 319 054 a 5 440 003, ktoré sa tu zahŕňujú odkazom, a karbodiimidy MDI, ako sú opísané napríklad v patentoch US 2 853 473, 2 941 966, 3 152 162, 4 088 665, 4 294 719 a 4 244 855, ktorých obsah sa tu odkazom zahŕňa.

Voliteľne môžu byť v spojivovej zmesi podľa vynálezu zahrnuté polymérne izokyanáty pripravené zo zvyškov z procesu výroby toluéndiizokyanátu. Takéto zvyšky sú opísané napríklad v patente US 5 349 082, ktorého obsah sa tu odkazom zahrňuje.

Vhodné semi-prepolyméry polymetylén poly(fenylizokyanátu) na použitie ako zložka (1) (b) podľa vynálezu zahrňujú semi-prepolyméry majúce obsah NCO skupín 25 až 30 % hmotn. Tieto semi-prepolyméry majú obsah uretánových skupín asi 0,5 až 6 % a viskozitu menšiu ako asi 2000 cps pri 20 °C. Vhodné semi-prepolyméry typicky môžu byť pripravené reakciou polymetylénpoly(fenylizokyanátu), t.j. vyššie uvedenej zložky (1) (a), s polyolom, alebo zmiešaním polymetylénpoly(fenylizokyanátu), vyššie uvedenej zložky (1) (a), s prepolymérom monomérneho metylénbis(fenylizokyanátu), ako je opísané napríklad v patentoch US 5 462 766 a 5 714 562, ktorých obsah sa tu odkazom zahrňuje.

Je tiež možné pripraviť vhodné semi-prepolyméry zo zmesi monomérneho a polymérneho MDI, vyššie uvedenej zložky (1) (a), a materiálu reaktívneho voči izokyanátu majúceho aspoň jednu hydroxylovú skupinu a molekulovú hmotnosť asi 62 až asi 6000. Tieto izokyanátom zakončené prepolyméry sú vytvorené reakciou polyizokyanátovej zmesi a zlúčeniny reaktívnej voči izokyanátu majúcej asi 1 až asi 8 hydroxylových skupín a molekulovú hmotnosť asi 62 až asi 6000 v takom množstve, že pomer ekvivalentov hydroxylových skupín k izokyanátovým skupinám je asi 0,001:1 až asi 0,20:1, výhodne asi 0,004:1 až asi 0,1:1. Polyizokyanátová zmes musí byť zmes polymérneho MDI a zmesi izomérov MDI.

Polyizokyanátová zmes môže byť vyrobená akoukoľvek technikou známou v odbore. Obsah izomérov difenylmetándiizokyanátu môže byť uvedený do požadovaných medzí, ak je potrebné, technikami známymi v odbore. Jednou technikou pre zmenu obsahu izoméru je pridanie monomérneho MDI k zmesi MDI obsahujúci vyššie množstvo polymérneho MDI ako je požadované.

Zlúčenina reaktívna voči izokyanátu použitá pre vytvorenie semi-prepolyméru podľa vynálezu musí mať aspoň jednu hydroxylovú skupinu, výhodne asi 2 až asi 8 hydroxylových skupín, najvýhodnejšie asi 2 až asi 4 hydroxylové skupiny, a molekulovú hmotnosť asi 62 až asi 8000, výhodne asi 100 až asi 5000, najvýhodnejšie asi 100 až asi 2000. Môže byť použitý ktorýkoľvek zo známych materiálov reaktívnych voči izokyanátu majúci aspoň 1 hydroxylovú skupinu, vyhovujúcu týmto kritériám. Vhodné materiály reaktívne voči izokyanátu zahŕňujú, bez toho aby na ne boli obmedzené, známe polyestery a polyétery.

Polyestery, ktoré môžu byť použité na vytvorenie prepolymérov podľa vynálezu, zahŕňujú reakčné produkty viacmocných (výhodne dvojmocných) alkoholov s polykarboxylovými (výhodne dikarboxylovými) karboxylovými kyselinami, anhydridmi polykarboxylových kyselín alebo esterami polykarboxylových kyselín s nižšími alkoholmi. Polykarboxylové kyseliny môžu byť alifatické, cykloalifatické, aromatické a/alebo heterocyklické a voliteľne môžu byť substituované (napr. atómami halogénu) a/alebo nenasýtené. Konkrétne príklady vhodných karboxylových kyselín a ich derivátov sú kyselina jantárová, kyselina glutárová, kyselina adipová, kyselina korková, kyselina azelaínová, kyselina sebaková, kyselina ftalová, kyselina izoftalová, kyselina tereftalová, kyselina trimelitová, ftalanhydrid, anhydrid kyseliny tetrahydroftalovej, anhydrid kyseliny hexahydroftalovej, anhydrid kyseliny tetrachlóroftalovej, anhydrid kyseliny endometyléntetrahydroftalovej, anhydrid kyseliny glutarovej, kyselina maleínová, maleínanhydrid, anhydridkyseliny fumarovej, dimerizovanej a trimerizovanej nenasýtenej mastnej kyseliny (voliteľne v zmesi s monomérmymi nenasýtenými mastnými kyselinami ako napríklad s kyselinou olejovou), dimetyléster kyseliny tereftalovej a bis-glykolester kyseliny tereftalovej. Konkrétne príklady vhodných alkoholov sú 1,2-propylénglykol, 1,3-propylénglykol, 1,4-butylénglykol, 2,3-butylénglykol, 1,6-hexándiol, 1,8-oktándiol, neopentylglykol, 1,4-bis-hydroxymetylcyklohexán, 2-metyl-1,3-propándiol, glycerín, trimetylolpropán, 1,2,6-hexántriol, 1,2,4-butántriol, trimetyloletán, pentaerytrit, chinit, manit, 1,4-cyklohexándimetylol, sorbit,

formitol, metylglykozid, dietylén glykol, trietylén glykol, tetraetylén glykol, vyššie polyetylén glykoly, dipropylén glykol, vyššie polypropylén glykoly, dibutylén glykol a vyššie polybutylén glykoly. Polyester môže obsahovať koncové karboxylové skupiny alebo malý podiel funkčných skupín zakrytých monofunkčným esterom. Tiež môžu byť použité polyestery laktónov (napr. ϵ -kaprolaktónu) alebo dihydroxykarboxylových kyselín (napr. kyseliny ω -hydroxykaprónovej).

Výhodné polyestery sú pripravené zo zmesí kyseliny ftalovej, zoftalovej a tereftalovej s etylén glykolom, dietylén glykolom a vyššími polyetylén glykolmi. Tieto materiály sú často získavané pri recyklácii plastových fliaš.

Polyétery, ktoré môžu byť použité na výrobu prepolymerov podľa vynálezu, môžu byť vyrobené napríklad polymerizáciou epoxidov v prítomnosti Lewisovej kyseliny ako katalyzátora alebo adíciou epoxidu na štartovaciu zlúčeninu obsahujúcu reaktívne vodíkové atómy ako je voda, alkoholy, amoniak alebo amíny. Epoxidy, ktoré môžu byť použité, zahŕňujú etylén oxid, propylén oxid, butylén oxid, tetrahydrofurán, styrénoxid a epichlórhydrín. Zvlášť výhodné sú etylén oxid, propylén oxid a ich zmesi.

Konkrétne príklady vhodných štartovacích zlúčenín zahŕňujú etylén glykol, 1,3-propylén glykol, 1,2-propylén glykol, trimetylolpropán, glycerín, sorbit, 4,4'-dihydroxydifenylpropán, anilín, etanolamín, substituované etanolamíny ako napr. metyletanolamín a metyldietanolamín, etyléndiamín a sacharózu. Štartovacia zložka môže byť použitá sama alebo v zmesi s inými štartovacími zložkami.

Výhodné polyétery sú adukty polypropylén oxidu štartované pomocou amínu, napríklad amoniaku, etyléndiamínu alebo substituovaného etanolamínu.

Polyizokyanátová zmes a materiál reaktívny voči izokyanátu použité na vytvorenie semi-prepolymérov podľa vynálezu sú použité v takom množstve, že je pomer ekvivalentov hydroxylových skupín k izokyanátovým skupinám asi 0,001:1 až asi 0,20:1, výhodne asi 0,004 až asi 0,1:1, najvýhodnejšie asi 0,005 až asi 0,02.

Semi-prepolyméry podľa vynálezu môžu byť pripravené reakciou polyizokyanátovej zmesi a hydroxylovej zlúčeniny pri teplotách asi 10 až asi 250 °C, výhodne asi 60 až asi 120 °C po dobu 1 až 1500 minút, výhodne asi 30 až 200 minút.

Iné materiály, ktoré môžu voliteľne byť použité pri výrobe semi-prepolymérov podľa vynálezu, zahŕňujú polykarbonáty, estery karbonátov a étery karbonátov obsahujúce vodíkové atómy reaktívne voči izokyanátu.

Semi-prepolyméry podľa vynálezu sú charakteristické viskozitou menšou ako 2000 cps pri 20 °C, výhodne viskozitou menšou ako 1000 cps pri 20 °C. Tieto prepolyméry tiež majú obsah NCO (t.j. izokyanátových skupín) asi 25 až asi 33 %.

Podľa vynálezu je výhodné, keď semi-prepolyméry použité ako zložka (1) (b) majú obsah NCO skupín asi 27 až 31 %, obsah uretánových skupín asi 1 až 4 %, a viskozitu menšiu ako asi 1000 cps pri 20 °C.

Viskozita semi-prepolymérov môže byť znížená pridaním hydrofóbného riedidla podľa vynálezu. Je výhodné, keď je viskozita zmesi (1) (b) semi-prepolyméru a (2) hydrofóbného riedidla v rozmedzí 10 až 2000 cps, výhodne 50 až 1000 cps, a najvýhodnejšie 100 až 700 cps.

Vhodné kvapalné hydrofóbné riedidlá na použitie ako zložka (2) podľa vynálezu zahŕňujú zlúčeniny majúce teplotu bodu vzplanutia vyššiu ako 250 °F, výhodne vyššiu ako 325 °F a najvýhodnejšie vyššiu ako 375 °F, ktoré sú len nepatrne rozpustné vo vode alebo majú vo vode zanedbateľnú rozpustnosť, a výhodne sú vo vode nerozpustné. Niektoré príklady vhodných kvapalných hydrofóbných riedidiel zahŕňujú zlúčeniny ako napríklad aromatické sulfonamidy, estery aromatických fosfátov, estery alkylfosfátov, aromatické dialkyéterestery, dialkyléterdiestery, polymérne polyestery, polyglykoldiestery, polyesterové živice, alkylalkyléter diestery, aromatické diestery, aromatické triestery, alifatické diestery, alkyléter monoestery, alkylmonoestery, halogénované uhľovodíky, chlórovaný parafín, aromatické oleje často používané ako spracovacie pomocné látky, a ftaláty často používané ako

plastifikátory, ako napríklad dialkylftaláty atď.

V kontexte predloženého vynálezu sú hydrofóbne riedidlá definované ako také, ktoré nie sú rozpustné vo vode alebo voda nie je rozpustná v nich v množstve väčšom ako 2 % hmotn., výhodne menšom ako 1 % a najvýhodnejšie menšom ako 0,1 %. Menej výhodné avšak možné je pridať malé množstvo riedidla ktoré nie je hydrofóbne za predpokladu, že jeho množstvo nezväčší hrúbku napúčania lignocelulóзовého kompozitu pripraveného za použitia spojív podľa vynálezu. Ilustratívnymi príkladmi riedidiel, ktoré nie sú hydrofóbne, môžu byť cyklické karbonáty, zahrňujúce etylén- propylén- a butylénkarbonát, étery, ketóny a alkylacetáty.

Tiež možné, avšak menej výhodné, je pridať časť riedidla v ktorom nie je polyizokyanátové spojivo celkom miešateľné, za predpokladu že zmes riedidiel spojivo rozpustí. Ilustratívne príklady týchto materiálov zahrňujú parafínové oleje a naftenické oleje obsahujúce minimálne asi 50 % nasýtených uhľovodíkových radikálov, alebo inými slovami, obsahujúcich menej ako 50 % aromatických látok.

Vhodné aromatické látky sú typicky zmesi vysokovriacich arylových, alkylarylých a arylalkylých uhľovodíkov získaných z uholného dechtu alebo pri destilácii ropy alebo pri zhodnocovaní rozpúšťadlových extraktov z produktov na báze ropy. Zahrňujú hydrogénované, čiastočne hydrogénované a nehydrogénované ľahké a ťažké krakované destiláty, naftenické oleje a parafinické oleje. Tieto materiály typicky pozostávajú z komplexných zmesí arylalkylých, alkylarylých a polycyklických aromatických látok obsahujúcich tieto substituenty. Ilustratívnymi príkladmi alkylarylých uhľovodíkov sú oktylfenylom, nonylfenylom a dodecylfenylom substituované aromatické a polycyklické aromatické zlúčeniny. Ilustratívnymi príkladmi arylalkylých uhľovodíkov sú fenylhexylom a naftylododecylom substituované aromatické uhľovodíky. Ilustratívne príklady arylových a polycyklických aromatických zlúčenín zahrňujú substituované naftalény, antracény, fenantrény, pyrény, perylény, koronény a podobne. Príklady hydrogénovaných aromatických

zlúčenín zahrňujú substituované dihydronaftalény, tetralíny a ich vyššie cyklické analógy. Príklady iných aromatických zlúčenín zahrňujú substituované fluorény, fluorantrény, bifenyl a ďalšie substituované zlúčeniny bifenyly. Aromatické zlúčeniny podľa vynálezu sú zriedka separované a najčastejšie sú získané ako zmesi rôzneho množstva jednotlivých zložiek. Teploty bodov varu jednotlivých zložiek sú v rozmedzí asi 150 až asi 500 °C. Tieto zložky typicky majú počet atómov uhlíka asi C₉ až asi C₃₆ a často obsahujú asi štyri až šesť kondenzovaných nenasýtených kruhov.

Niektoré vhodné ftaláty na použitie ako zložka (2) podľa vynálezu zahrňujú zlúčeniny ako napríklad diizobutylftalát, dibutylftalát, di-2-etylhexylazelát, di-2-etylhexylftalát, dibutylsebakát, difenyl-oktylfosfát, dioktylftalát, di-2-etylhexylsebakát, difenyl-2-etylhexylfosfát, dioktylazelát, dioktylsebakát, diizodecylftalát atď., pričom ftaláty znamenajú orto-, meta- a para-izoméry a ich zmesi. Iné vhodné zlúčeniny na použitie ako riedidlá podľa vynálezu zahrňujú 2,2,4-trimetyl-1,3-pentándiolmonoizobutyrate, 2,2,4-trimetyl-1,3-pentándiol-diizobutyrate, 2,2,4-trimetyl-1,3-pentándioldipropionát, 2,2,4-trimetyl-1,3-pentándioldibutyrate, 2,2,4-trimetyl-1,3-pentándioldikapronát, 2,2,4-trimetyl-1,3-pentándioldikapronát, 2,2,4-trimetyl-1,3-pentándioldioktanoát atď.

Výhodné riedidlá pre predložený spôsob zahrňujú dioktylftaláty, di-2-etylhexylftaláty, estery kyseliny 2-hydroxybenzénsulfónovej a estery kyseliny 4-hydroxybenzénsulfónovej, ktoré obsahujú napríklad 1 až 24 atómov uhlíka v esterovej skupine. Je výhodné, keď obsahujú 6 až 16 atómov uhlíka v esterovej skupine, a najvýhodnejšie, keď obsahujú 8 až 12 atómov uhlíka v esterovej skupine. Niektoré príklady vhodných riedidiel zahrňujú látky ako napríklad mesamol (CAS RN=39406-18-3), spracovací olej komerčne dostupný od Bayer AG. Výhodným riedidlom je Vplex 885, olejový zmesový destilát, komerčne dostupný od Crowley Chemical Corporation (CAS RN=64741-81-7), ako aromatický uhľovodíkový olej typicky používajú ako spracovací olej.

Pri spracovaní týchto lignocelulóзовých kompozitných materiálov v zásade môžu byť použité známe katalyzátory pre urýchlenie adičnej reakcie izokyanátu. Vhodné katalyzátory na tento účel zahrňujú zlúčeniny cínu ako napríklad dibutylcínildaurát alebo cín(II)oktanoát. Ďalšie katalyzátory sú opísané v "Kunststoff Handbuch", sv. VII, publikácii Becker a Braun, Carl Hanser Verlag, Mníchov 1983, str. 92-98. Katalyzátory sa používajú, ak vôbec, v množstve asi 0,001 až 10 % hmotn., výhodne asi 0,002 až 0,1 % hmotn., vzťahujúc na celkové množstvo reakčných činidiel.

Iné voliteľné prísady a/alebo pomocné látky, ktoré môžu byť obsiahnuté v spojivových kompozíciách podľa vynálezu, zahrňujú napríklad voskové emulzie alebo voľný vosk pre zníženie absorpcie vody, ochranné látky, povrchovo aktívne prísady, napr. emulgátory a stabilizátory, formové separátory ako napríklad stearát zinku a iné mydlá atď.

Vhodné lignocelulóзовé častice na použitie podľa vynálezu zahrňujú napríklad drevené triesky, drevité vlákna, drevené šupiny, drevené častice, drevené štiepky, drevené hobliny, drevnú múčku, piliny, drevitú vlnu, korok, kôru, kúsky dreva alebo iné drtené alebo rozvláknené drevené produkty, a iné obdobné produkty pre drevospracujúci priemysel. Môžu byť použité vlákna, častice atď. z iných prírodných lignocelulóзовých produktov, ako napr. slama, ľanové zvyšky, bambus, esparto, sušené riasy a traviny, orechové škrupinky, sisalové vlákna, vlna, sója, bagasa (odpad z cukrovej trstiny), šupky z obilnín ako napríklad pšenice, ryže a ovsu a podobne. Tieto materiály môžu byť použité vo forme granulátov, hoblín alebo triesok, vlákien, prameňov vlákien, guľčiek alebo prášku. Lignocelulóзовé materiály môžu byť navyše zmiešané s anorganickými šupinkovými alebo vláknitými materiálmi, ako napríklad sklenenými vláknami alebo vlnou, slúdou alebo azbestom, ako i s kaučukom a plastovými materiálmi v časticovej forme. Lignocelulóза môže mať obsah vlhkosti (vody) až asi 40 % hmotn., výhodne menej ako 25 % hmotn., avšak najvýhodnejšie 4 až 12 % hmotn.

Výhodné lignocelulóзовые materiály pre vynález sú drevené triesky, drevené štiepky, pásy alebo vlákna z dreva, a kúsky dreva.

Spravidla sa izokyanátová zložka (1) a hydrofóbne riedidlo (2) miešajú v normálnom vsádzkovom miešacom procese za použitia miešačov s nízkou strižnou silou alebo s vysokou strižnou silou, odborníkovi známych. Pre nárokováný vynález sú tiež vhodné *in-line* alebo kontinuálne miešacie zariadenia, zahrňujúce napríklad kolíkové miešače, statické miešače atď.

Nasledujúce príklady ďalej ilustrujú podrobnosti spôsobu podľa vynálezu. Vynález, ktorý je vyššie opísaný, nie je vo svojom rozsahu ani duchu týmito príkladmi obmedzený. Odborníkovi je zrejmé, že môžu byť použité známe obmeny podmienok nasledujúcich postupov. Ak nie je uvedené inak, všetky teploty sú uvedené v stupňoch Celzia a všetky diely resp. percentá sú hmotnostné diely resp. hmotnostné percentá.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Zložky systémov ilustrovaných v príkladoch sú:

Izokyanát A: polymérna MDI (PMDI) zmes majúca viskozitu asi 200 mPas pri 25 °C, a obsah izokyanátu asi 31,5 %. Komerčne dostupný je od spoločnosti Bayer ako Mondur® 541.

Riedidlo A: zmes aromatických uhľovodíkov komerčne dostupná pod názvom Viplex 885 od Crowley Chemical Corporation. Je to uhľovodíkový destilát s viskozitou 105 mPas pri 25 °C.

Riedidlo B: deriváty kyseliny ftalovej, majúce viskozitu 56 mPas pri 25 °C. Táto látka je komerčne dostupná od Eastman Kodak Company pod menom Kodaflex® DOP.

Riedidlo C: rozpúšťadlový extrakt z hladkého parafinického destilátu s viskozitou 58 mPas až 25 °C. Táto látka je komerčne dostupná od Sun Company pod názvom Sundex® 840.

Riedidlo D: propylénkarbonát, kvapalná chemikália s viskozitou 35 mPas pri 25 °C. Je rozpustný vo vode až do asi 8 % pri izbovej teplote. Táto látka je komerčne dostupná od Sigma Aldrich pod jej obvyklým chemickým názvom propylénkarbonát.

Riedidlo E: chlórovaný parafín s viskozitou asi 50 mPas pri 20 °C. Táto látka je dostupná od Ferro Chemical pod menom Klorowax® 40-40.

Riedidlo F: chlórovaný parafín s viskozitou asi 1400 mPas pri 20 °C. Táto látka je dostupná od Ferro Chemical pod menom Klorowax® 60-50.

Riedidlo G: alkylsulfónester fenolu, charakteristický viskozitou asi 120 mPas pri 20 °C. Táto látka je dostupná od Bayer AG pod obchodným názvom Mesamoll®.

Postup výroby spojív s izokyanátom a hydrofóbnym riedidlom

Izokyanát A bol uvedený do sklenenej nádoby a miešaný s hydrofóbnymi rozpúšťadlami v pomeroch uvedených nižšie v tabuľkách 1 a 2. Vzorky spojiva boli ponechané miešať pri rýchlosti miešania 1000 ot/min po dobu zhruba 15 minút, po tejto dobe boli všetky tieto zmesi vizuálne zistené ako homogénne.

Postup výroby drevotrieskových dielcov

Drevotriesková náplň bola vložená do nerezovej misy (pre použitie v mixéri KitchenAid KSM90). Nerezová misa bola prenesená do mixéra kitchenAid a kontinuálne po kvapkách bola pridaná spojivová zmes, v priebehu 5 minút, pričom mixér bežal pri nastavení svojej najnižšej rýchlosti. Náplň potom bola miešaná po dobu ďalších 10 minút pre rovnomerné rozdelenie spojiva. Živicou potiahnutá náplň potom bola umiestnená do formy osem krát osem palcov. Táto forma potom bola umiestnená do hydraulického listu PHI (rad PW-22), a lisovaná do zastavenia pri hrúbke dielca pol palca, pri zahrievaní na 350 °F a losovaní po dobu 4,5 minúty.

Výsledné vzorky boli hodnotené na pevnosť vnútornej väzby a hrúbky napúčania podľa ASTM, postup D 1037: "Evaluating Properties of Wood-base Fiber and Particle Panel Materials".

Postup výroby dielcov s orientovanými vláknami

Orientovaná drevovláknitá náplň bola preosiata na site pre odstránenie nepravidelných a poddimenzovaných vlákien, najvhodnejšia náplň bola uložená v drevovláknitej krabici. Náplň bola navážaná do dvoch 30-galónových plastových kontajnerov, a vložená do rotačného miešača Coil Manufacturing Systems. Do zadržovacej nádoby v miešači bola navážaná izokyanátová spojivová zmes, ako i vosk Casco (dostupný od Borden Chemical, Inc.). Izokyanátové spojivo bolo pridané podľa príkladov uvedených v tabuľke 3

uvedenej nižšie, a vosk bol pridaný v množstve 1 % hmotn. vzťahujúc na drevovláknitú náplň. Potom bol spustený rotačný miešač, a izokyanát a vosk boli rovnomerne rozdelené po náplni v priebehu desiatich až pätnástich minút. Živicou a voskom potiahnuté vlákna boli potom premiestnené do 30-galónových kontajnerov pre dopravu do formy. Vlákna potom boli ručne rovnomerne rozdelené do formy vo vopred stanovenom hmotnostnom množstve, a forma bola od rozdelených vlákien, teraz tvoriacich koberec, odstránená. Počas tejto doby bol lis, Newmanov HydraPress, model HP-188, vyhriaty na pracovnú teplotu, a cez vyhriate dosky lisu bol vypustený impulz pary pre odstránenie prípadne prítomnej vody. Koberec bol umiestnený medzi dve kovové dosky a prevedený do Newmanovho lisu. Do predlisovaného koberca potom boli vložené sondy na meranie vnútornej teploty a vnútorného tlaku. Doska potom bola vylisovaná pod tlakom pary 100 psi tlakom 600 psi na koberec po dobu 2,5 minút, za vzniku hotovej dosky s hrúbkou 1,5 palca.

Výsledné dosky boli skúšané na pevnosť vnútornej väzby a hrúbku napúčania podľa ASTM, postup D 1037: "Evaluating Properties of Wood-base Fiber and Particle Panel Materials".

Tabuľka 1:

Príklad: Riedidlo a % hmotn.	1 porovnávací: riedidlo A-0 %	2 riedidlo A 20 %	3 riedidlo A 35 %	4 riedidlo A 40 %	5 riedidlo A 50 %
drevotriesková náplň (g) ¹	373,24	370,43	363,29	373,27	363,29
izokyanát A (g) ¹	18,48	14,62	11,77	11,09	9,06
riedidlo A (g) ¹	0	3,7	6,34	7,39	9,06
celková hmotnosť vo forme (g) ¹	356,1	353,38	346,73	349,43	346,73
vlhkosť náplne (% hmotn.) ²	6,30	5,50	5,58	6,31	5,58
hustota dosky (1b/ft ³) ³	40,2	40,4	41,4	40,1	40,6
pevnosť vnútornej väzby (psi) ⁴	240	265	234	202	158
hrúbka napúčania (%) ⁵	10,5	10,9	13,7	10,6	14,9

- 1: Všetky uvedené hmotnosti vzorky sú priemerné hodnoty získané zo série piatich vzoriek
- 2: Vlhkosť náplne je získaná podľa ASTM, postup E871-82
- 3: Výsledky hustoty dosky sú získané z priemeru piatich dosiek
- 4: Hodnoty pevnosti vnútornej väzby (IB, Internal Bond) sú získané z priemeru dvoch dosiek, z ktorých každá bola narezaná na deväť rovnakých kusov. Každá hodnota je teda priemerom 18 rôznych analýz
- 5: Hodnoty hrúbky napúčania sú získané ako priemer dvoch analýz dosky.

Tabuľka 2:

Príklad: Riedidlo a % hmotn.	6 riedidlo B 29 %	7 riedidlo C 20 %	8 (porovnávací) riedidlo D-35 %	9 riedidlo E 30 %	10 riedidlo F 30 %
drevotriesková náplň (g) ¹	364,29	363,12	363,29	363,12	363,12
izokyanát A (g) ¹	18,48	14,49	11,77	12,68	12,68
riedidlo A (g) ¹	0	0	0	0	0
riedidlo B (g) ¹	7,39	0	0	0	0
riedidlo C (g) ¹	0	3,62	0	0	0
riedidlo D (g) ¹	0	0	6,34	0	0
riedidlo E (g) ¹	0	0	0	5,43	0
riedidlo F (g) ¹	0	0	0	0	5,43
celková hmotnosť vo forme (g) ¹	354,68	346,57	346,73	346,57	346,57
vlhkosť náplne (% hmotn.) ²	5,97	5,53	5,58	5,53	5,53
hustota dosky (1b/ft ³) ³	41,5	40,3	41,8	40,1	40,4
pevnosť vnútornej väzby (psi) ⁴	222	205	227	197	185
hrúbka napúčania (%) ⁵	11,8	11,7	16,1	14,0	13,9

Poznámky :

- 1: Všetky uvedené hmotnosti vzorky sú priemerné hodnoty získané zo série piatich vzoriek
- 2: Vlhkosť náplne je získaná podľa ASTM, postup E871-82
- 3: Výsledky hustoty dosky sú získané z priemeru piatich dosiek
- 4: Hodnoty pevnosti vnútornej väzby (IB, Internal Bond) sú získané z priemeru dvoch dosiek, z ktorých každá bola narezaná na deväť rovnakých kusov. Každá hodnota je teda priemerom 18 rôznych analýz
- 5: Hodnoty hrúbky napúčania sú získané ako priemer dvoch analýz dosky.

Tabuľka 3:

Príklad :	11	12
Riedidlo a % hmotn.	kontrolný	riedidlo G – 29 %
orientovaná drevovláknitá náplň (g) ¹	17 757,33	17 757,33
izokyanát A (g) ¹	837,61	837,61
riedidlo G (g) ¹	0	335,0
pridaný vosk (g)	167,52	167,52
celková hmotnosť vo forme (g) ¹	17 056,78	17 056,78
vlhkosť náplne (% hmotn.) ²	3,00	6,00
hustota dosky (lb/ft ³) ³	42	42
pevnosť vnútornej väzby (psi) ⁴	122	136
hrúbka napúčania (%) ⁵	5,7	4,4

Poznámky :

- 1: Všetky uvedené hmotnosti vzorky sú priemerné hodnoty získané zo série piatich vzoriek
- 2: Vlhkosť náplne je získaná podľa ASTM, postup E871-82
- 3: Výsledky hustoty dosky sú získané z priemeru piatich dosiek
- 4: Hodnoty pevnosti vnútornej väzby (IB, Internal Bond) sú získané z priemeru dvoch dosiek, z ktorých každá bola narezaná na deväť rovnakých kusov. Každá hodnota je teda priemerom 18 rôznych analýz
- 5: Hodnoty hrúbky napúčania sú získané ako priemer dvoch analýz dosky.

Hoci vynález bol za účelom ilustrácie detailne opísaný, je potrebné chápať, že tieto detaily sú iba na tento účel, a že odborník v odbore môže urobiť obmeny bez vybočenia z myšlienky a rozsahu vynálezu, pokiaľ spadajú do rozsahu patentových nárokov.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby lignocelulózových kompozitných materiálov zahrňujúci

A) zmiešanie lignocelulózových častíc s 1,5 až 7 % hmotn., vzťahujúc na celkovú hmotnosť lignocelulózového kompozitu, so spojivovou kompozíciou obsahujúcou:

(1) 50 až 95 % hmotn., vzťahujúc na 100 % hmotn. (1) a (2) izokyanátovej zložky zvolenej zo skupiny zahrňujúcej

(a) polymetylénpoly(fenylizokyanát) majúci obsah NCO skupín asi 30 až 33 % hmotn.,

a

(b) semi-prepolymér polymetylénpoly(fenylizokyanátu) majúci obsah NCO skupín asi 25 až 32 % hmotn.;

a

(2) 5 až 50 % hmotn., vzťahujúc na 100 % hmotn. (1) a (2), kvapalného hydrofóbneho riedidla majúceho teplotu bodu vzplanutia vyššiu ako 250 °F, ktoré je len málo alebo nepatrne rozpustné vo vode;

a

B) tvarovanie alebo lisovanie zmesi vytvorenej v kroku A) za vzniku lignocelulózového kompozitného materiálu.

2. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že lignocelulózové častice sa zmiešajú s 2 až 6 % hmotn., vzťahujúc na celkovú hmotnosť lignocelulózového kompozitu, spojivovej kompozície.

3. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že spojivová kompozícia obsahuje

(1) 50 až 80 % hmotn., vzťahujúc na 100 % hmotn. (1) a (2), izokyanátovej zložky,

a

(2) 20 až 50 % hmotn., vzťahujúc na 100 % hmotn. (1) a (2), kvapalného hydrofóbneho riedidla.

4. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že spojivová kompozícia obsahuje

(1) 60 až 75 % hmotn., vzťahujúc na 100 % hmotn. (1) a (2), izokyanátovej zložky,

a

(2) 25 až 40 % hmotn., vzťahujúc na 100 % hmotn. (1) a (2) kvapalného hydrofóbneho riedidla.

5. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že kvapalné hydrofóbne riedidlo má teplotu bodu vzplanutia vyššiu ako 325 °F.

6. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že kvapalné hydrofóbne riedidlo má teplotu bodu vzplanutia vyššiu ako 375 °F.

7. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že kvapalné hydrofóbne riedidlo je nerozpustné vo vode.

8. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že tvarovanie alebo lisovanie sa uskutočňuje pri tlakoch 200 až 1000 psi po dobu 2 až 10 minút, pri teplotách asi 245 až asi 430 °F.

9. Spôsob podľa nároku 8, **vyznačujúci sa tým**, že tlak je 300 až 700 psi po dobu asi 4 až 8 minút, pri teplotách asi 300 až 430 °F.

10. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že (1) (a) polymetylénpoly(fenylizokyanát) majúci obsah NCO skupín asi 30 až 33 % hmotn. má viskozitu menšiu ako asi 2000 cps pri 20 °C.

11. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že (1) (a) polymetylénpoly(fenylizokyanát) má obsah NCO skupín asi 30 až 33 % hmotn., funkčnosť asi 2,1 až asi 3,5, a obsah monoméru asi 30 až asi 90 % hmotn., pričom obsah monoméru zahŕňa až asi 5 % hmotn. 2,2'-izoméru, asi 1 až asi 20 % hmotn. 2,4'-izoméru, a asi 25 až asi 65 % hmotn. 4,4'-izoméru, vzťahujúc na celkovú hmotnosť polyizokyanátu.

12. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že (1) (b) semi-prepolymér má obsah uretánových skupín asi 0,5 až 6 % a viskozitu menšiu ako asi 2000 cps pri 20 °C.

13. Spôsob podľa nároku 11, **vyznačujúci sa tým**, že (1) (b) semi-prepolymér je pripravený reakciou polymetylénpoly(fenylizokyanátu) s jedným alebo viac polyolmi alebo zmiešaním polymetylénpoly(fenylizokyanátu) s prepolymérmi monoméneho metylénbis(fenylizokyanátu).

14. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že (2) hydrofóbne riedidlo je zvolené zo skupiny zahrňujúcej (i) estery kyseliny hydroxybenzénsulfónovej obsahujúcej 1 až 24 atómov uhlíka v esterovej skupine, (ii) diestery kyseliny ftalovej obsahujúcej 8 až 24 atómov uhlíka v esterovej skupine a (iii) olejový destilát.

15. Spôsob podľa nároku 14, **vyznačujúci sa tým**, že olejový destilát je ťažký tepelne krakovaný olejový destilát.