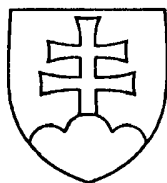


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

1223-94

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 G 83/00,
C 09 J 187/00,
C 08 L 99/00,
C 08 K 3/36,
C 09 J 199/00,
C 08 J 3/24,
B 27 N 3/00,
1/02

- (22) Dátum podania: 07.10.94
(31) Číslo prioritnej prihlášky: P 43 34 962.5,
P 44 06 825.5
(32) Dátum priority: 13.10.93, 02.03.94
(33) Krajina priority: DE, DE
(43) Dátum zverejnenia: 10.05.95
(86) Číslo PCT:

(71) Prihlasovateľ: Rütgerswerke Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Pizzi Antonio prof., Epinal, FR;
Roll Willi, Altenberge, DE;
Dombo Berthold Dr., Mönchengladbach, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spojivá na báze tanínu**

(57) Anotácia:
Pozostávajú z tanínu polyflavonoidového typu a slabokyslo reagujúcich zlúčenín ako vytvrdzovacieho katalyzátora. Spojivá sú vytvrditeľné pri zvýšených teplotách a vhodné do materiálov obsahujúcich celulózu, napr. na výrobu drevotrieskových dosiek.

SPOJIVÁ NA BÁZE TANÍNU

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 drevotrieskové 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. A 16 (7), 1243 - 1250 (1981)).

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

Prihlasovateľom síce bolo už objavené teplom tvrditeľné spojivo obsahujúce tanín, ktoré vytvrdzuje prídavkom činidla, odštepujúceho za tepla formaldehyd a ktoré vedie k dreveným materiálom s dobrou pevnosťou a nízkymi hodnotami bobtnania, 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 odštepovanie, prípadne uvoľňovanie formaldehydu po zlisovaní.

Podstata vynálezu

Úlohou predloženého vynálezu je teda dať k dispozícii prostriedok, pomocou ktorého by sa rozšírila surovinová základňa pre spojivá, ktoré by viedli k dreveným materiálom so zlepšenými mechanickými vlastnosťami a ktoré by súčasne vykazovali znížené, prípadne žiadne odštepovanie 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 cíničitý alebo oxid kremičitý.

Tak napríklad gelovatejúcich 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 živicom. Ich odolnosť voči vlhkosti je však vyššia, takže sú zvlášť vhodné na použitie vo vidieckych oblastiach.

Zvláštnou výhodou je, že taníny je možné použiť tiež bez rozvlákňovacieho spracovania, ako je často popisované 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 ako v kyslej oblasti (pH < 2), tak aj v alkalickej 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 drevotrieskové dosky z tejto zmesi vyrobené po pomerne dlhej dobe lisovania 7,5 minút maximum pevnosti v ťahu 0,55 MPa. Keď sa oproti tomu pridá pri hodnote pH 10,2 rovnaké množstvo oxidu kremičitého, nie je už možná výroba drevotrieskových 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 drevotrieskové

dosky V 20 (DIN), ktoré sa vyrobia 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 doba lisovania zníži na 2 minúty (10 s/mm), majú drevotrieskové dosky ešte pevnosť v ťahu 0,41 MPa, teda ešte vždy hodnotu uspokojivú pre dosky V 20.

Inak to vyzerá, keď sa použijú menej reaktívne taníny. Napríklad drevotrieskové dosky, u ktorých bol použitý ako jediné spojivo tanín z kôry mimózy (*Acacia mearnsii*), dosahujú len 39% pevnosti v ťahu dosiek, u ktorých bol použitý tanín z pekanových orechov. Ale prídavkom asi 3 % hmotnostných oxidu kremičitého sa dosiahne pevnosť, ktorá vyhovuje požiadavkám, kladeným na dosky V 20.

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 obsahujúcu produkty. Už prídavok 10 % hmotnostných tanínu z pekanových orechov je dostatočný pre priemyselné 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 V 100. Kratšie doby lisovania sa však môžu dosiahnuť pri pomere v zmesi 35 : 75 až 40 : 60. Podobné výsledky sa dosiahnu s dobre reaktívnym tanínom z quebracho.

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 ako v kryštalickej, tak tiež vo vysoko disperznej forme a táto zmes sa primieša k celulózu obsahujúcim produktom predtým, ako sa tieto zlisujú na zodpovedajúce materiály.

Zvyčajne sa pre spojivo na báze menej reaktívnych tanínov kvôli dosiahnutia 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 drevotrieskové dosky, preglejkové výrobky alebo zvukovo a tepelne izolačné dosky.

Výroba týchto materiálov prebieha tak, že sa spojivo podľa predloženého vynálezu zmieša s celulózu 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 drevotrieskových 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 vyhotovenia vynálezu

Nasledujúce príklady vyhotovenia vo forme tabuliek ukazujú spojivá podľa predloženého vynálezu pri ich použití na výrobu drevotrieskových dosiek za použitia 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 drevotrieskové dosky s hrúbkou 12 mm pri pH 8,2 a dobe lisovania 7,5 minút.

Tabuľka

% SiO ₂	Priečna 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 drevotrieskové dosky s hrúbkou 12 mm pri pH asi 10 a dobe lisovania 7,5 minút.

Tabuľka

% SiO ₂	Priečna 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

Příklad 3

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

Tabuľka

Tanín z pekanových orechov (%)	Tanín z borovice (%)	Priečna 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 zbavené formaldehydu, vyznačujúce sa tým, že obsahuje tanín polyflavonoidového typu a ako vytvrdzovací katalyzátor slabo kyslo reagujúcu zlúčeninu.

2. Spojivo podľa nároku 1, vyznačujúce sa tým, že ako vytvrdzovací katalyzátor obsahuje oxid kremičitý.

3. Spojivo podľa nároku 1, vyznačujúce sa tým, že ako vytvrdzovací katalyzátor obsahuje kyselinu boritú.

4. Spojivo podľa niektorého z nárokov 1 až 3, vyznačujúce sa tým, že vytvrdzovací katalyzátor obsahuje v množstve až 10 % hmotnostných.

5. Spojivo podľa niektorého z nárokov 1 až 3, vyznačujúce sa tým, že vytvrdzovací katalyzátor obsahuje v množstve 1 až 6 % hmotnostných.

6. Spojivo podľa nároku 2, vyznačujúce sa tým, že má hodnotu pH 0 až 2.

7. Spojivo podľa nároku 2, vyznačujúce sa tým, že má hodnotu pH 7,5 až 14.

8. Spojivo podľa niektorého z nárokov 1 až 7, vyznačujúce sa tým, že obsahuje tanín z pekanových orechov, Pinus radiata, Acacia mearnsii alebo Schinopsis balanse samotný alebo v zmesi.

9. Použitie teplom tvrditeľného a formaldehydu zbaveného spojiva podľa jedného alebo niekoľkých z nárokov 1 až 8 na výrobu

drevených materiálov alebo materiálov na báze celulózu obsahujúcich produktov.

10. Spôsob výroby materiálov, vyznačujúci sa tým, že sa spojivo podľa jedného alebo niekoľkých nárokov 1 až 8 zmieša s celulózu obsahujúcim produktom, zmes sa prevedie do formy a tu sa spracuje pri teplote v rozmedzí 150 až 210 °C a tlaku v rozmedzí 0,1 až 4 MPa/mm².