

(19) Országkód:

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR  
SZABADALMI  
HIVATAL**

## **SZABADALMI LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám:

**212 443 B**

(21) A bejelentés ügyszám: P 94 02943

(22) A bejelentés napja: 1994. 10. 12.

(30) Elsőbbségi adatok:

P 43 34 962.5 1993. 10. 13. DE

P 44 06 825.5 1994. 03. 02. DE

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

**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

B 27 N 1/02

C 08 G 83/00

C 09 J 187/00

(40) A közzététel napja: 1995. 09. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1996. 06. 28.

(72) Feltalálók:

dr. Dombo, Berthold, Mönchengladbach (DE)

Pizzi, Antonio, Epinal (FR)

Roll, Willi, Altenberge (DE)

(73) Szabadalmas:

Bakelite AG, Iserlohn-Letmathe (DE)

(74) Képvisező:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,  
Budapest

**(54) Tanninbázisú kötőanyagok és eljárás szerkezeti anyagok előállítására ilyen  
kötőanyagokkal**

(57) KIVONAT

A találmány szerinti, hőhatásra kikeményedő, formaldehidmentes, tanninbázisú kötőanyag poliflavonoid típusú tannint és kikeményedést gyorsító katalizátorként gyengén savas kémhatású vegyületet tartalmaz.

A találmány tárgyköréhez tartozik továbbá a fenti kötőanyag alkalmazása fa vagy cellulóztartalmú szer-

kezeti anyagokhoz, valamint eljárás ilyen szerkezeti anyagok előállítására. A találmány szerinti eljárás során úgy járnak el, hogy a kötőanyagot cellulóztartalmú szálas anyaggal keverik, a keveréket formába viszik, és abban 150–210 °C hőmérsékleten és 0,1–4 MPa/mm<sup>2</sup> nyomáson kezelik.

A találmány új kötőanyagokra vonatkozik, amelyek magasabb hőmérsékleteken kikeményíthetők és cellulóztartalmú anyagokkal, így fával összeférhetők, és faszervezeti anyagok, így faforgácslemezek előállítására alkalmasak. A találmány közelebbi hőhatásra kikeményedő, formaldehidmentes, tanninbázisú kötőanyagokra, ilyen kötőanyagok alkalmazására, valamint azok előállítási eljárására vonatkozik.

Fa szerkezeti anyagok kötőanyagainak előállításához természetes és főképpen pótlódó nyersanyagokat keresve tanninok alkalmazása is ismertté vált [J. Macromol. Sci.-Chem. A 16 (7), 1243–1250 (1981)].

Bőséges előfordulásuk ellenére alkalmazásuk eddig nem terjedt el, minthogy a tannin kötőanyagú fa szerkezeti anyagok szakítószilárdsága – különösen nedveség behatása esetén – nem kielégítő.

A bejelentő kifejlesztett ugyan korábban egy tannint tartalmazó, hőhatásra kikeményedő kötőanyagot (43 28 220.2 számú NSZK-beli közrebocsátási irat), amely hő hatására formaldehidet lehasító adalék útján kikeményedik, és jó szilárdságú, valamint vízben tárolva csekély mértékben duzzadó faszervezeti anyagokat eredményez, ezek a jó mutatók azonban egyedül és kizárólag a pekándióból származó tanninnal érhetők el. Ezenkívül – különösen ha a formaldehidet lehasító szert pontatlanul adagolják – a sajtolást követően nem zárható ki egészen formaldehid lehasadása, illetve szabaddá válása.

A fentiek alapján a találmány feladata olyan anyagok rendelkezésre bocsátása, amelyek a kötőanyagok nyersanyagbázisát szélesítik, javított mechanikai tulajdonságú faszervezeti anyagokat eredményeznek és egyidejűleg csekély mennyiségű formaldehid lehasadásával járnak, vagy alkalmazásuk esetén egyáltalán nem hasad le formaldehid.

A találmány hőhatásra kikeményedő, formaldehidmentes, tanninbázisú kötőanyag, amely poliflavonoid típusú tannint és kikeményedést gyorsító katalizátorként gyengén savas kémhatású vegyületet tartalmaz. A találmány továbbá a fenti kötőanyag alkalmazása faszervezeti anyagok vagy cellulóztartalmú termékeken alapuló szerkezeti anyagok előállítására, valamint eljárás ilyen szerkezeti anyagok előállítására. A gyengén savas kémhatású vegyületek szervesen savak vagy vizes közegben gyengén savas kémhatású anyagok, amelyeknek pKa értéke nagyobb, mint 7,5.

Ilyen gyengén savas kémhatású vegyületek példaként említhetők a bórsav, alumínium-triklorid, cinkdiklorid, ón-tetraklorid vagy szilícium-dioxid.

A pekándióból nyert extraktumok (pH = 9,55) így szobahőmérsékleten egységesen 6 tömeg% mennyiségű, a következőkben felsorolt adalék esetén a következő időtartamon belül gélesednek:

AlCl<sub>3</sub> (pKa = 8,6): 780 s,

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (pKa = 9,2): 360 s,

SiO<sub>2</sub> (pKa = 10): 49 s.

A találmány szerinti kötőanyagokban a kikeményedést gyorsító katalizátor előnyösen szilícium-dioxid, amely nagy diszperzitású vagy kristályos alakban leg-

feljebb 10 tömeg% mennyiségben, előnyösen 1–6 tömeg% mennyiségben lehet jelen.

A poliflavonoid típusú tanninokra példaként a következők hozhatók fel: a pekándió, a *Pinus radiata* (lucfenyő), *Acacia mearnsii* (mimóza) vagy *Schinopsis balansae* (Quebracho) tanninja egyedül vagy egymással alkotott elegyeik alakjában.

Ezeket a kötőanyagokat felhasználhatjuk faszervezeti anyagok vagy cellulóztartalmú termékeken alapuló szerkezeti anyagok előállítására, ennek során a kötőanyagokat cellulóztartalmú termékekkel elegyítjük vagy cellulóztartalmú termékekre, különösen faforgácsra porlasztjuk, az elegyet vagy a megnedvesített cellulóztartalmú termékeket formába visszük, amelyben 150–210 °C hőmérsékleten és 0,1–4 MPa/mm<sup>2</sup> nyomáson kezeljük.

Ilyen formaldehidmentes kötőanyagok segítségével előállíthatunk olyan anyagokat, amelyek szakítószilárdsága megfelel a fenolgyantával kötött szerkezeti anyagokénak, nedvességállóságuk azonban meghaladja azokét, így kültéri alkalmazásra különösen alkalmasak.

Különösen előnyös, hogy a tanninok a szakirodalomban gyakran ismertetett feltáró kezelés nélkül is alkalmazhatók.

A pekándió (*Carya Illinoensis*) tanninja felhasználható a kereskedelmi forgalomba hozott termék alakjában, amit eddig főként cserzésre használtak.

Megállapítottuk, hogy a találmány szerinti kötőanyag előállításához a pH értékét különbözőképpen állíthatjuk be. Kikeményedést mind a savas tartományban (pH < 2), mind a lúgos tartományban (pH > 7,5) elérhetünk. A pH értékének beállítása viszont befolyásolja azt, hogy az optimális kikeményítés eléréséhez milyen mennyiségű gyengén savas kémhatású vegyületet, különösen szilícium-dioxidot kell kikeményedést gyorsító katalizátorként a kötőanyagban alkalmazni.

Ha például 8,2 pH-jú pekándió-tanninoldathoz 6 tömeg% szilícium-dioxidot adunk, az ezen eleggyel előállított faforgácslemezek viszonylag hosszú, 7,5 perc sajtolási időtartam után 0,55 MPa maximális szakítószilárdságot érnek el. Ha viszont 10,2 pH-értéknél azonos mennyiségű szilícium-dioxidot adunk az oldathoz, nem lehetséges faforgácslemez előállítása, minthogy az ilyen kötőanyagok már alacsony hőmérsékleteken túl gyorsan kikeményednek. Ez azt jelenti, hogy reaktív tanninokhoz kikeményedést gyorsító katalizátorként annál kevesebb szilícium-dioxidot kell adni, minél nagyobb értékre van a pH beállítva. Ez annyira kifejezett, hogy egy (DIN 68 763 szabvány szerinti) V 20 faforgácslemez, amelyet pekándió-tanninnal 10,2 pH-értéknél, azonban csak 0,1–0,2 tömeg% szilícium-dioxid adalékkal állítunk elő, 7,5 perc sajtolási idő után 0,71 MPa szakítószilárdságot mutat. Ha a sajtolási időt ebben az esetben 2 percre (10 s/mm) csökkentjük is, a faforgácslemezek szakítószilárdsága még mindig 0,41 MPa, tehát a V 20 lemezekre vonatkozó előírásokat kielégítő érték.

Más a helyzet, ha kevésbé reakcióképes tanninokat alkalmazunk. Azok a faforgácslemezek, amelyekben

egyedüli kötőanyagként mimószakéregből (*Acacia mearnsii*) származó tannint használunk, a pekándió-tanninnal előállított lemez szilárdságának csupán 39%-át érik el. 3 tömeg% szilícium-dioxid hozzáadása útján azonban olyan szilárdságot kapunk, amely a V 20 lemezekkel szemben támasztott követelményeket kielégíti.

Lucfenyőkéregből (*Pinus radiata*) származó tanninok önmagukban kevésbé reakcióképesek, pekándió-tanninnal keverve azonban – a találmány szerinti szilícium-dioxid kikeményedést gyorsító katalizátor jelenlétében kellő reakcióképességgé válnak cellulóztartalmú termékek kötőanyagaként történő felhasználásra. Az ipari alkalmazáshoz már 10 tömeg% mennyiségű pekándió-tannin hozzáadása elegendő.

Különösen alkalmasak azonban olyan elegyek, amelyekben a pekándió-tannin lucfenyő-tanninhoz viszonyított tömegaránya 30:70 és 50:50 között van. Az ilyen elegyekkel elérhető sajtolási viszonyok a 10 s/mm adattal jellemezhetők.

30:70–35:75 tömegarányban kevert pekándió-tannin és lucfenyő-tannin elegyekkel V 100 lemezek előállítása során is kielégítő eredményeket érünk el. Rövidebb sajtolási időket azonban csak 35:75 és 40:60 tömegarányú keverékekkel érhetünk el. A kevésbé reakcióképes Quebracho eredetű tanninnal hasonló eredményekhez jutottunk.

A találmány szerinti kötőanyagokkal lefolytatott kísérletek azt mutatták, hogy karbamid-formaldehid-kötőanyagokhoz képest lényegesen csekélyebb kötőanyag-koncentrációkkal lehet dolgozni, és hogy nagyobb kötőanyag-koncentrációk alkalmazása esetén a sajtolási idők lényegesen csökkenthetők.

Cellulóztartalmú, kötött termékek előállításához a tanninokat, illetve a tanninelegyet a kívánt pH-értékre hozzuk a gyengén savas kémhatású vegyülettel, különösen a – mind kristályos, mind nagy diszperzitású alakban használható – szilícium-dioxiddal, majd pedig a cellulóztartalmú szálalanyaggal elkeverjük, mielőtt azokat a megfelelő szerszámokkal sajtoljuk.

Kevésbé reakcióképes tanninokon alapuló kötőanyagokhoz és rövid sajtolási idők eléréséhez szokásosan legfeljebb 10 tömeg%, előnyösen 1–6 tömeg% gyengén savas kémhatású vegyületet használunk. 10 tömeg%-ot meghaladó mennyiségű kikeményedést gyorsító katalizátor alkalmazása nem ésszerű, mint-hogy további javulás ezáltal nem érhető el.

Megfelelő cellulóztartalmú szálalanyagok többek között a fafumér, faforgács, cellulózbázisú szálak vagy akár szalma, amelyekből faforgácslemez, pozdorjalemez vagy hang- és hőszigetelő lapok állíthatók elő.

A szerkezeti anyagokat úgy állítjuk elő, hogy a találmány szerinti kötőanyagot cellulóztartalmú szálalanyaggal elkeverjük, az elegyet formába visszük be, és a tannin bomlási hőmérsékleténél kisebb hőmérsékleten, előnyösen 150–210 °C-on nyomás alatt kikeményítjük. A nyomás értéke a felhasznált anyagtól és a kívánt sűrűségtől függően 0,1–4 MPa/mm<sup>2</sup>.

Az ismertetett módon 2–3,5 MPa/mm<sup>2</sup> nyomáson háromrétegű faforgácslemezt is előállíthatunk.

A kötőanyag mennyisége a kívánt szerkezeti anyag-

tól és a kívánt szilárdságtól függően a cellulóztartalmú szálalanyagra vonatkoztatva 4–20 tömeg%. A kötőanyag a komponensek vízben, alkoholban vagy víz-alkohol-elegyben képzett oldatának alakjában is lehet.

A következő táblázatok a találmány szerinti kötőanyagok használatát szemléltetik faforgácslemez előállítása során kikeményedést gyorsító katalizátorként nagy diszperzitású szilícium-dioxidot (Aerosil® 200, gyártó cég: Degussa, Frankfurt/Main, NSZK) használva.

Faforgácsra annak tömegére vonatkoztatva 11 tömeg% kötőanyagot tartalmazó vizes-alkoholos oldatot (50 tömeg% víz + 80 tömeg% metanol + 30 tömeg% tannin) porlasztunk, majd megszáritjuk. Ezt követően ismert módon (2,5 N/mm<sup>2</sup>; 195 °C) 400×350×12 mm méretű lemezekké formázzuk, sajtoljuk, majd kikeményítjük.

1. táblázat

A hozzáadott szilícium-dioxid mennyiségének hatása a pekándió-tannin kötőanyagra 12 mm vastagságú faforgácslemez, pH = 8,2 és 7,5 perc sajtolási idő esetén

SiO <sub>2</sub> (t%)	Keresztírányú szilárdság (szárazon) (MPa)	Sűrűség (g/cm <sup>3</sup> )	Nedvességtartalom (t%)
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

2. táblázat

A hozzáadott szilícium-dioxid mennyiségének hatása a mimóza-tannin kötőanyagra 12 mm vastagságú faforgácslemez, pH = 10 és 7,5 perc sajtolási idő esetén

SiO <sub>2</sub> (t%)	Keresztírányú szilárdság (szárazon) (MPa)	Sűrűség (g/cm <sup>3</sup> )	Nedvességtartalom (t%)
0	0,160	0,699	20
3	0,475	0,698	18
6	0,449	0,699	20
9	0,385	0,701	21

3. táblázat

A pekándió-tannin és lucfenyő-tannin keverési arányának befolyása 12 mm vastagságú faforgácslemez tulajdonságaira pH = 10,2 és 7,5 perc sajtolási idő esetén

Pekándió-tannin (t%)	Lucfenyő-tannin (t%)	Keresztírányú szilárdság (szárazon) (MPa)	Sűrűség (g/cm <sup>3</sup> )	Nedvességtartalom (t%)
100	0	0,710	0,705	21

Pekándió-tannin (t%)	Lucfenyő-tannin (t%)	Keresztírányú szilárdulás (szárazon) (MPa)	Sűrűség (g/cm <sup>3</sup> )	Nedvesgéttartalom (t%)
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

### SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Hőhatásra kikeményedő, formaldehidmentes, tanninbázisú kötőanyag, amely poliflavonoid típusú tannint és kikeményedést gyorsító katalizátorként gyengén savas kémhatású vegyületet tartalmaz.

(Elsőbbsége: 1994. 03. 02.)

2. Az 1. igénypont szerinti kötőanyag, amely kikeményedést gyorsító katalizátorként szilícium-dioxidot tartalmaz.

(Elsőbbsége: 1994. 03. 02.)

3. Az 1. igénypont szerinti kötőanyag, amely kikeményedést gyorsító katalizátorként bórsavat tartalmaz.

(Elsőbbsége: 1994. 03. 02.)

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti kötőanyag, amely legfeljebb 10 tömeg% kikeményedést gyorsító katalizátort tartalmaz. (Elsőbbsége: 1994. 03. 02.)

5. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti kötőanyag, amely 1–6 tömeg% kikeményedést gyorsító katalizátort tartalmaz.

(Elsőbbsége: 1994. 03. 02.)

6. Az 2. igénypont szerinti kötőanyag, amelynek pH-ja 0 és 2 között van.

(Elsőbbsége: 1994. 03. 02.)

7. A 2. igénypont szerinti kötőanyag, amelynek pH-ja 7,5 és 14 között van.

(Elsőbbsége: 1994. 03. 02.)

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti kötőanyag, amely pekándió, *Pinus radiata*, *Acacia mearnsii* (mimóza) vagy *Schinopsis balanse* (Quebracho) eredetű tannint vagy azok alkotta elegyet tartalmaz.

(Elsőbbsége: 1994. 03. 02.)

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti, hőhatásra kikeményedő, formaldehidmentes kötőanyagok alkalmazása faszerkezeti anyagok vagy cellulóztartalmú termékeken alapuló szerkezeti anyagok előállítására.

(Elsőbbsége: 1994. 03. 02.)

10. Eljárás szerkezeti anyagok előállítására, azal jellemezve, hogy az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti kötőanyagot cellulóztartalmú szálal anyaggal keverünk, a keveréket formába visszük, és abban 150–210 °C hőmérsékleten és 0,1–4 MPa/mm<sup>2</sup> nyomáson kezeljük.

(Elsőbbsége: 1994. 03. 02.)

15. Hőhatásra kikeményedő, formaldehidmentes, tanninbázisú kötőanyag, amely szilícium-dioxidot tartalmaz.

(Elsőbbsége: 1993. 10. 13.)

12. A 11. igénypont szerinti kötőanyag, amely legfeljebb 10 tömeg% szilícium-dioxidot tartalmaz.

20. (Elsőbbsége: 1993. 10. 13.)

13. A 11. vagy 12. igénypont szerinti kötőanyag, amely 1–6 tömeg% szilícium-dioxidot tartalmaz.

(Elsőbbsége: 1993. 10. 13.)

25. 14. A 11. igénypont szerinti kötőanyag, amelynek pH-ja 0 és 2 között van.

(Elsőbbsége: 1993. 10. 13.)

15. A 11. igénypont szerinti kötőanyag, amelynek pH-ja 7,5 és 14 között van.

(Elsőbbsége: 1993. 10. 13.)

30. 16. A 11–15. igénypontok bármelyike szerinti kötőanyag, amely pekándió, *Pinus radiata*, *Acacia mearnsii* (mimóza) vagy *Schinopsis balanse* (Quebracho) eredetű tannint vagy azok alkotta elegyet tartalmaz.

(Elsőbbsége: 1993. 10. 13.)

35. 17. A 11–16. igénypontok bármelyike szerinti, hőhatásra kikeményedő, formaldehidmentes kötőanyagok alkalmazása faszerkezeti anyagok vagy cellulóztartalmú termékeken alapuló szerkezeti anyagok előállítására.

(Elsőbbsége: 1993. 10. 13.)

40. 18. Eljárás szerkezeti anyagok előállítására, azal jellemezve, hogy a 11–16. igénypontok bármelyike szerinti kötőanyagot cellulóztartalmú szálal anyaggal keverünk, a keveréket formába visszük, és abban 150–210 °C hőmérsékleten és 0,1–4 MPa/mm<sup>2</sup> nyomáson kezeljük.

(Elsőbbsége: 1993. 10. 13.)