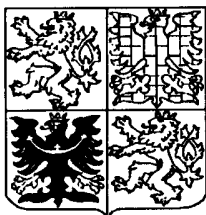


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

- (22) 12.10.94
(32) 13.10.93, 02.03.94
(31) 93/4334962, 94/4406825
(33) DE, DE
(40) 17.05.95

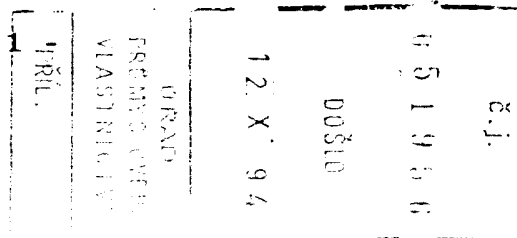
(21) 2522-94

(13) A3

6(51)

C 08 G 83/00
C 09 J 199/00
C 08 L 99/00
B 27 N 1/02
B 27 N 3/00

- (71) RÜTGERSWERKE Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main, DE;
- (72) Pizzi Antonio prof., Epinal, FR;
Roll Willi, Altenberge, DE;
Dombo Berthold dr., Mönchengladbach, DE;
- (54) Pojiva na basi taninu
- (57) Nová pojiva, která jsou vytvrditelná za zvýšených teplot a přijatelná pro celulosu obsahující materiály, jako je například dřevo, a která jsou vhodná pro výrobu dřevěných materiálů, jako jsou dřevotřískové desky, sestávají z taninů polyflavonoidového typu a slabě kyselých reagujících sloučenin. Řešení se týká použití těchto pojiv a způsobu výroby uvedených materiálů smísením složek a jejich zpracováním ve formě při teplotě 150 až 210 ° C a tlaku 0,1 až 4 MPa/mm².



Pojiva na basi taninu

Oblast techniky

Vynález se týká pojiv, která se mohou vytvrzovat teplem, která jsou snášitelná se dřevem a ostatními produkty, obsahujícími celulosu a která jsou obzvláště vhodná pro výrobu dřevěných materiálů, jako jsou například dřevotřískové desky.

Dosavadní stav techniky

V průběhu hledání přírodních a obzvláště dorůstajících surovin pro výrobu pojiv pro dřevěné materiály bylo poznáno také použití taninů (J. Macromol. SCI.-Chem. A 16 (7), 1243-1250 /1981/).

Přes dobrou snášitelnost se však jejich použití neprosadilo, neboť pevnost v tahu u dřevěných materiálů, spojovaných taninem, je, obzvláště po skladování ve vodě, neuspokojivá.

Přihlašovatelem sice bylo již objeveno teplem tvrditelné pojivo obsahující tanin, které vytvrzuje přidávkou činidla, odštěpujícího za tepla formaldehyd a které vede ke dřevěným materiálům s dobrou pevností a nízkými hodnotami botnání, avšak tyto dobré hodnoty se dosáhnou pouze s taninem z pekanových ořechů. Kromě toho není možno, pokud není dávkování formaldehyd uvolňujícího činidla zcela přesné,

zcela vyloučit odštěpování, popřípadě uvolňování formaldehydu po slisování.

Podstata vynálezu

Úkolem předloženého vynálezu tedy je dát k dispozici prostředek, pomocí kterého by se rozšířila surovinová základna pro pojiva, která by vedla ke dřevěným materiálům se zlepšenými mechanickými vlastnostmi a která by současně vykazovala snížené, popřípadě žádné odštěpování formaldehydu.

Uvedený úkol byl vyřešen nalezením pojiva, jehož podstata spočívá v tom, že sestává z taninu polyflavonoidového typu a slabě kyselých reagujících sloučenin jako vytvrzovacího katalysátoru.

Jako vytvrzovací katalysátor obsahuje pojivo výhodně oxid křemičitý nebo kyselinu boritou. Vytvrzovací katalysátor se používá výhodně v množství až 10 % hmotnostních, obzvláště 1 až 6 % hmotnostních.

Jako příklady slabě kyselých reagujících sloučenin je možno uvést kyselinu boritou, chlorid hlinitý, chlorid zinečnatý, chlorid cíničitý nebo oxid křemičitý.

Tak například gelovatí extrakty taninu z pekanových ořechů (pH 9,55) při teplotě místnosti po přidavku vždy 6 % hmotnostních

AlCl_3	(pka = 8,6)	během	780 s
H_3BO_3	(pka = 9,2)	během	360 s a
SiO_2	(pka = 10)	během	49 s .

Jako výhodný vytvrzovací katalysátor v pojivech podle předloženého vynálezu je možno uvést oxid křemičitý, který může být obsažen ve vysoce dispersní nebo krystalické formě v množství až 10 % hmotnostních, výhodně v množství 1 až 6 % hmotnostních.

Jako příklady taninů polyflavonoidového typu je možno uvést taniny pekanových ořechů, *Pinus radiata* (borovice), *Acacia mearnsii* (mimosa) nebo *Schinopsis balansae* (quebracho), samotné nebo ve vzájemné směsi.

Uvedená pojiva se mohou použít pro výrobu dřevěných materiálů nebo materiálů na bási celulosu obsahujících produktů tak, že se s produkty, obsahujícími celulosu, smísí, nebo se na celulosu obsahující produkty, obzvláště na dřevěné třísky, nastříkají, směs nebo smočené celulosu obsahující produkty se vnesou do formy a zde se zpracují při teplotě v rozmezí 150 až 200 °C a za tlaku v rozmezí 0,1 až 4 MPa/mm².

Pomocí takovýchto formaldehydu prostých pojiv se mohou vyrobit materiály, jejichž pevnost v tahu odpovídá například materiálům, spojovaným fenolovou pryskyřicí. Jejich odolnost vůči vlhkosti je však vyšší, takže jsou obzvláště vhodné pro použití ve venkovních oblastech.

Obzvláštní výhodou je, že taniny je možno použít také bez rozvláknovacího zpracování, jak je často popisováno v literatuře.

Například se může použít tanin pekanových ořechů (*Carya illinoensis*) jako na trhu dostupný produkt, který se

dosud převážně využívá jako činící prostředek.

Bylo zjištěno, že pro výrobu pojiv podle předloženého vynálezu může být hodnota pH nastavena různě. Vytvrzení se může dosáhnout jak v kyselé oblasti ($\text{pH} < 2$), tak také v alkalické oblasti ($\text{pH} > 7,5$). Nastavení hodnoty pH ovlivňuje opět, kolik slabě kyselých reagujících sloučenin, obzvláště oxidu křemičitého, se musí dát jako vytvrzovací katalysátor do pojiva, aby se dosáhlo optimálního vytvrzení.

Když se například do roztoku taninu z pekanových ořechů s hodnotou pH 8,2 přidá 6 % hmotnostních oxidu křemičitého, mají dřevotřískové desky z této směsi vyrobené, po poměrně dlouhé době lisování 7,5 minut maximum pevnosti v tahu 0,55 MPa. Když se naproti tomu přidá při hodnotě pH 10,2 stejné množství oxidu křemičitého, není již možná výroba dřevotřískových desek, neboť takovéto pojivo vytvrдне již při nízkých teplotách příliš rychle. Toto znamená, že se k reaktivním taninům musí přidat tím méně oxidu křemičitého jako vytvrzovacího katalysátoru, čím vyšší je nastavená hodnota pH . Toto je tak význačné, že dřevotřískové desky V 20 (DIN), které se vyrobí s taninem z pekanových ořechů při hodnotě pH 10,2, avšak pouze s 0,1 až 0,2 % hmotnostními přídatku oxidu křemičitého, mají po době lisování 7,5 minut pevnost v tahu 0,71 MPa. I když se v tomto případě doba lisování sníží na 2 minuty (10 s/mm), mají dřevotřískové desky ještě pevnost v tahu 0,41 MPa, tedy ještě vždy hodnotu uspokojivou pro desky V 20.

Jinak to vypadá, když se použijí méně reaktivní taniny. Například dřevotřískové desky, u kterých byl použit jako jediné pojivo tanin z kůry mimosy (*Acacia mearnsii*),

dosahují pouze 39 % pevnosti v tahu desek, u kterých byl použit tanin z pekanových ořechů. Avšak přidavkem asi 3 % hmotnostních oxidu křemičitého se dosáhne pevnosti, která vyhovuje požadavkům, kladeným na desky V 20 .

Taniny z kůry borovice (*Pinus radiata*) jsou samy o sobě málo reaktivní, když se však smísí s taninem z pekanových ořechů, mají také ony v přítomnosti vytvrzovacího katalysátoru oxidu křemičitého dostatečnou reaktivitu pro použití jako pojiva pro celulosu obsahující produkty. Již přidavek 10 % hmotnostních taninu z pekanových ořechů je dostatečný pro průmyslové využití.

Obzvláště jsou však vhodné takové směsi, ve kterých činí hmotnostní poměr taninu z pekanových ořechů ku taninu z borovice 30 : 70 až 50 : 50 . S takovými směsemi se může dosáhnout lisovacích časů 10 s.

Při poměru směsi 30 : 70 až 35 : 75 hmotnostních dílů taninu z pekanových ořechů ku taninu z borovice se dosáhnou také uspokojivé výsledky při výrobě desek V 100 . Kratší doby lisování se však mohou dosáhnout při poměru ve směsi 35 : 75 až 40 : 60 . Podobné výsledky se dosáhnou s dobře reaktivním taninem z quebracho.

Celkem pokusy s pojivou podle předloženého vynálezu ukázaly, že ve srovnání s močovino-formaldehydovými pojivou se může pracovat s podstatně nižšími koncentracemi pojiva a že se použitím vyšších koncentrací pojiva doby lisování podstatně sníží.

Pro výrobu pojených produktů, obsahujících celulosu, se hodnota pH taninu, popřípadě směsi taninů, nastaví na

požadovanou hodnotu pomocí slabě kyselých reagujících sloučenin, obzvláště oxidem křemičitým, který se může použít jak v krystalické, tak také ve vysoce dispersní formě a tato směs se přimísí k celulosu obsahujícím produktům před tím, než se tyto slisují na odpovídající materiály.

Obvykle se pro pojivo na bázi méně reaktivních taninů pro dosažení kratších lisovacích časů použije až 10 % hmotnostních, obzvláště 1 až 6 % hmotnostních slabě kyselých reagujících sloučenin. Vyšší množství přídavku vytvrzovacího katalysátoru než 10 % hmotnostních se nejeví jako účelné, neboť tím se již nemůže dosáhnout žádného zlepšení.

Odpovídající produkty, obsahující celulosu, jsou například dřevěné dýhy, dřevěné piliny, vlákna na bázi celulosy nebo také sláma, ze kterých se vyrábějí dřevotřískové desky, překližkové výrobky nebo zvukově a tepelně izolační desky.

Výroba těchto materiálů probíhá tak, že se pojivo podle předloženého vynálezu smísí s celulosu obsahujícím produktem, směs se převede do formy a při teplotě nižší, než je teplota rozkladu taninu, výhodně při teplotě v rozmezí 150 až 210 °C, se za tlaku vytvrdí. Tento tlak je při tom vždy podle použitého materiálu a požadované hustoty v rozmezí 0,1 až 4 MPa/mm².

Tak je například také možná výroba třívrstevných dřevotřískových desek za tlaku 2 až 3,5 MPa/mm².

Množství pojiva je vždy podle požadovaného materiálu a požadované pevnosti v rozmezí 4 až 20 % hmotnostních, vztaženo na celulosu obsahující produkt. Pojivo se může

používat jako roztok komponent ve vodě, alkoholu nebo ve směsi vody a alkoholu.

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady provedení ve formě tabulek ukazují pojiva podle předloženého vynálezu při jejich použití dřevotřískových desek za použití vysoce dispersního oxidu křemičitého (Aerosil^R 200) jako urychlovače vytvrzování.

Dřevěné piliny se postříkají vodno-alkoholickým roztokem, obsahujícím 11 % hmotnostního pojiva, vztaženo na hmotnost použitých dřevěných třísek a usuší se. Potom se o sobě známým způsobem ($2,5 \text{ N/mm}^2$; $195 \text{ }^\circ\text{C}$) zformují na desky o rozměru 400 x 350 x 12 mm, slisují se a vytvrdí

P ř í k l a d 1

Vliv množství přidaného oxidu křemičitého do pojiva na basitaninu z pekanových ořechů pro dřevotřískové desky o tloušťce 12 mm při pH 8,2 a době lisování 7,5 minut.

Tabulka

% SiO ₂	příčná pevnost v tahu (za sucha) (MPa)	hustota (g/cm ³)	vlhkost (%)
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

P ř í k l a d 2

Vliv přidaného množství oxidu křemičitého do pojiva na basi taninu z mimosy pro dřevotřískové desky o tloušťce 12 mm při pH asi 10 a době lisování 7,5 minut.

Tabulka

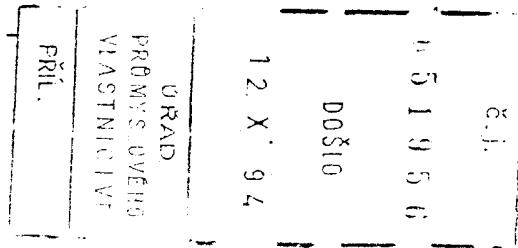
% SiO ₂	příčná pevnost v tahu (za sucha) (MPa)	hustota (g/cm ³)	vlhkost (%)
0	0,160	0,699	20
3	0,475	0,698	18
6	0,449	0,699	20
9	0,385	0,701	21

P ř í k l a d 3

Vliv poměru taninu z pekanových ořechů ku taninu z borovice ve směsi při pH 10,2 a době lisování 7,5 minut na vlastnosti dřevotřískových desek o tloušťce 12 mm .

Tabulka

tanin z pekanových ořechů (%)	tanin z borovice (%)	příčná pevnost v tahu (za sucha) (MPa)	hustota (g/cm ³)	vlhkost (%)
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. Pojivo na basi taninu tvrditelné teplem a prosté formaldehydu,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje tanin polyflavonoidového typu a jako vytvrzovací katalysátor slabě kyselou reagující sloučeninu.
2. Pojivo podle nároku 1 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako vytvrzovací katalysátor obsahuje oxid křemičitý.
3. Pojivo podle nároku 1 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako vytvrzovací katalysátor obsahuje kyselinu boritou.
4. Pojivo podle některého z nároků 1 až 3 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že vytvrzovací katalysátor obsahuje v množství až 10 % hmotnostních.
5. Pojivo podle některého z nároků 1 až 3 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že vytvrzovací katalysátor obsahuje v množství 1 až 6 % hmotnostních.
6. Pojivo podle nároku 2 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že má hodnotu pH 0 až 2 .
- 7.. Pojivo podle nároku 2 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že má hodnotu pH

7,5 až 14 .

8. Pojivo podle některého z nároků 1 až 7 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje tanin
z pekanových ořechů, Pinus radiata, Accacia mearnsii nebo
Schinopsis balanse samotný nebo ve směsi.

9. Použití teplem tvrditelného a formaldehydu prostého
pojiva podle jednoho nebo několika z nároků 1 až 8 pro
výrobu dřevěných materiálů nebo materiálů na bázi celulosu
obsahujících produktů.

10. Způsob výroby materiálů,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se pojivo podle
jednoho nebo několika nároků 1 až 8 smísí s celulosu
obsahujícím produktem, směs se převede do formy a zde se
zpracuje při teplotě v rozmezí 150 až 210 °C a tlaku
v rozmezí 0,1 až 4 MPa/mm².