

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUBOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S · P A T E N T O W Y

91 068

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.09.73 (P. 165217)

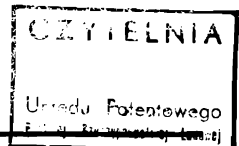
Pierwszeństwo: 14.09.72 Finlandia

Zgłoszenie ogłoszono: 02.11.74

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP
C09j 3/28

Int. Cl.²
C09J 3/28



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Oy. Keskuslaboratorio — Centrallaboratorium Ab,
Tapiola (Finlandia)

Spoiwo stosowane do wytwarzania płyt drewnopochodnych

Przedmiotem wynalazku jest spoiwo stosowane do wytwarzania płyt drewnopochodnych, zwłaszcza sklejek, płyt wiórowych i spілsionych oraz podobnych produktów, zawierającego lignosulfoniany i żywicę fenolowo-formaldehydową.

W procesie siarczynowania, w którym wytwarza się celulozę przez ogrzewanie wiórów drzewnych pod ciśnieniem w bardziej lub mniej kwaśnym roztworze dwutlenku siarki około połowa drewna rozpuszcza się tworząc tak zwane ługi posulfitowe. Głównymi składnikami ługów posulfitowych są kwasy lignosulfonowe posiadające różnorodne zastosowanie.

W ciągu długiego czasu ług posulfitowy był stosowany jako klej, jednakże z powodu rozpuszczalności w wodzie jego zastosowanie jest raczej ograniczone, na przykład nie może być stosowany do klejenia sklejek i płyt wiórowych. Dla polepszenia właściwości klejących proponowano stosowanie różnych środków klejących lub spajających. Na przykład w duńskim opisie patentowym nr 100984 dotyczącym wytwarzania odpornych na zmiany atmosferyczne płyt wiórowych przy stosowaniu ługu posulfitowego pH ługu obniża się za pomocą kwasu, po czym ług rozpyla się na wióry, które prasuje się na płyty. Ogrzewanie przeprowadza się w dwóch fazach, przy czym ostatnią korzystnie w autoklawie. Z tego powodu proces ten jest niewygodny i skomplikowany przy skali przemysłowej, a ze względu na kwasowość spoiwa, urządzenie narażone jest na korozję.

W fińskim opisie patentowym nr 965/69 spróbowano wyeliminować dwufazowe ogrzewanie dzięki zastosowaniu ługu chlorowanego we wstępnym procesie. Taka sama próba jest opisana w artykule p.t. „O wytwarzaniu płyt spілsionych na bazie ługów posulfitowych II. O nowym i szybkim sposobie wytwarzania płyt spілsionych spajanych ługami posulfitowymi” *Holzforschung* 25 (1971), 149–55. Według powyższych danych można wyeliminować dwufazowe ogrzewanie mieszając żywicę fenolowo-formaldehydową z ługami posulfitowymi. Stwierdzono, że optimum wartości pH spoiwa wynosi 4–5, ponieważ przy zastosowaniu roztworu alkalicznego jest duża grubość pęcznienia.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2786008 kwaśny ług amonowo-posulfitowy zmieszany z żywicą fenolowo-formaldehydową stosuje się jako spoiwo płyt spілsionych i sklejek.

Lignosulfoniany oddzielone od roztworu ługu posulfitowego stosowano również w mieszaninie z żywicą fenolowo-formaldehydową jako spoiwo płyt wiórowych i spілsionych, na przykład w kanadyjskim opisie paten-

towym nr 735 389 zarówno jak i jako spoiwo sklejek dla celów domowych jak opisano w artykule p.t. „Termoutwardzalne spoiwo z lignosulfonianów uzyskanych w procesie elektrodializy” Tappi 50 (1967) 92-4A. Dla tego ostatniego zastosowania mieszano lignosulfoniany z żywicą fenolowo-formaldehadową.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że można zastosować lignosulfoniany pochodzące z ługów posulfitowych do wytwarzania spoiwa wodoodpornego. Prowadzono poszukiwania w celu opracowania spoiwa odpowiedniego dla celów przemysłowych do wytwarzania sklejek, płyt wiórowych i spłśnionych oraz produktów podobnych, w sposób korzystny technicznie.

Stwierdzono, że aby zapewnić właściwą kleistość konieczne są pewne bardzo dokładnie określone właściwości lignosulfonianów. Zauważono niespodziewanie, że podział ciężaru cząsteczkowego lignosulfonianów w decydujący sposób wpływa na skuteczność spajania. Zgodnie z powyższym większa część lignosulfonianów musi posiadać cząsteczki makromolekularne. Jeśli tego rodzaju lignosulfonian wprowadzi się do roztworu żywicy fenolowo-formaldehadowej uzyskuje się spoiwo nadające się korzystnie do stosowania przy produkcji sklejek, płyt wiórowych i spłśnionych i podobnych produktów.

Według wynalazku, spoiwo stosowane do wytwarzania płyt drewnopochodnych, zawierające lignosulfoniany i żywicę fenolowo-formaldehadową oraz ewentualnie substancje dodatkowe takie jak kreda, trociny, mąka pszenna, parafina, żywice spajające, charakteryzuje się tym, że co najmniej 55% wagowych zawartych w nim lignosulfonianów posiada ciężar cząsteczkowy wyższy od 5000, przy czym stosunek wagowy lignosulfonianów i żywicy wynosi 90:10 – 20:80, a zawartość wody wynosi 30–70%.

Stosując spoiwo według wynalazku proces wytwarzania sklejek prowadzi się w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury jak przy stosowaniu handlowej żywicy fenolowo-formaldehadowej. Ponieważ fabrykowana w ten sposób sklejka spełnia wymagania stawiane przy zastosowaniu dla celów domowych, a lignosulfoniany stosowane w spoiwach są znacznie tańsze, stosowanie spoiw jest ekonomicznie korzystne. Umiarkowana alkaliczność spoiwa nie powoduje korozji ani uszkodzenia urządzeń jak w przypadku spoiw kwaśnych.

Stosując spoiwo według wynalazku można produkować płyty wiórowe odporne na wpływy atmosferyczne. Jest to zaleta godna podkreślenia, ponieważ płyty sklejkane za pomocą fenolu z formaldehydem nie są odporne na wpływy atmosferyczne jak podano w publikacji „Fenoliliimatun lastulevyn ominaisuksista ja niiden tutkimisesta” (o właściwościach płyt wiórowych sklejkanych fenolem i badanie ich) w biuletynie Sarja I – Puu 42 (Seria I – Wood 42) of the State Institute of Technical Research of Finland. Korzyści tej metody produkcji w porównaniu z innymi procesami, w których stosuje się ługi posulfitowe lub lignosulfoniany polegają na stosowaniu jednofazowego procesu utwardzania płyt i krótkiego czasu prasowania. Unika się również zniszczenia i korozji wywoływanej stosowaniem kwaśnego spoiwa. Wyżej wymienione zalety wynalazku dają wyjątkowo korzystny wynik w aspekcie ekonomicznym w metodach wytwarzania na skalę przemysłową.

Lignosulfoniany odpowiednie do klejenia surowych materiałów dzięki ich rozkładowi molekularnemu, jak tego wymaga sposób według wynalazku, mogą być oddzielone na przykład od ługów posulfitowych, w znany sposób.

Przydatność lignosulfonianów jako kleju do surowych materiałów może być określona na podstawie rozkładu ciężaru cząsteczkowego.

Zgodnie z tym co najmniej 55% wagowych lignosulfonianów posiada ciężar cząsteczkowy powyżej 5000.

Przydatność lignosulfonianów przeznaczonych do wytwarzania spoiwa może być również oznaczana za pomocą lepkości. Lepkość roztworu wodnego zawierającego 50% wagowych takich sulfonianów, otrzymanego po zobojętnieniu, wynosi 10.000 cP (mierzona w temperaturze 23°C za pomocą wiskosymetru Brookfielda RVT przy 50 rpm).

Lignosulfoniany stosuje się w postaci soli metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, tak że wartość pH roztworu zawierającego 10 g lignosulfonianów/100 ml wynosi 6–13.

Spoiwo według wynalazku otrzymuje się przez przygotowanie wodnego roztworu zawierającego lignosulfoniany i żywicę fenolowo-formaldehadową. Stosunek wagowy lignosulfonianów i żywicy fenolowo-formaldehadowej dla kleju do sklejek wynosi 70:30 – 20:80, a dla płyt wiórowych i odpowiednich produktów 90:10 – 20:80. Zawartość wody w spoiwie może wynosić 40–70%. Lepkość może być zmieniana przez regulowanie zawartości wody, lub przez ogrzewanie spoiwa. Odpowiednia lepkość zawarta jest w granicach 100–2000 cP.

Jako utwardzacze spoiwa można stosować aldehydy takie jak formaldehyd, paraformaldehyd lub furfurool.

Jako wypełniacze można stosować tradycyjne takie jak kreda, trociny i mąka pszenna.

Przy wytwarzaniu płyt wiórowych, stosując spoiwa według wynalazku, dla polepszenia odporności na pęcznienie, można dodawać oddzielnie na przykład parafinę lub wióry.

Następujące przykłady ilustrują przydatność dwóch produktów lignosulfonianów i ługów posulfitowych przy wytwarzaniu spoiwa.

Przykład 1. (porównawczy) W tablicy 1 podano wartość pH, rozkład ciężarów cząsteczkowych i lepkość trzech środków.

Tablica I.

	Lingosulfonian produkt 1	Lingosulfonian produkt 2	Ług posulfitowy
pH	7.6	6.8	5.0
Stosunek makrocząsteczkowych sulfonianów do wszystkich lignosulfonianów ($M_w > 5.000$)	42%	45%	44%
Lepkość roztworu wodnego, zawartość suchej masy 50% wagowych, Brookfield RVT, 23°C	720 cP	170 cP	100 cP

Spoiwa wytwarza się w sposób następujący: 160 g lignosulfonianu produktu 1 lub 2 rozpuszcza się w 240 g wody, a roztwór miesza się z 600 g handlowej żywicy fenolowo-formaldehydowej zawierającej 40% postaci stałej. Dodaje się 10 g paraformaldehydu. 55% techniczny ług posulfitowy rozcieńcza się do 40% i 400 g tego roztworu miesza się z 600 g handlowej żywicy formaldehydowej zawierającej 40% postaci stałej. Dodaje się 10 g paraformaldehydu.

Spoiwo miesza się w ciągu 60 minut, po czym rozpyla się na 1,5 mm grubości brzożowym fornirze posiadającym 4% wilgotności. Rozpyla się około 150 g/m² na jedną stronę forniru.

Sklejki wytwarza się z 3 warstw. Ciśnienie we wstępnym prasowaniu wynosi 5 kp/cm² w ciągu 5 minut. Prasowanie na gorąco przeprowadza się w temperaturze 135°C, pod ciśnieniem 16 kp/cm² w ciągu 4 minut.

Dla porównania wykonano 3 warstwową sklejkę, stosując te same warunki prasowania i ilości kleju, za pomocą handlowej żywicy formaldehydowej jako spoiwa, paraformaldehydu (spoiwo 1) jako utwardzacza i ekstraktu z drzewa kwebrachowego, kredy i mąki pszennej (spoiwo 2) jako wypełniaczy.

Właściwości płyt oznaczone według fińskich Plywood Standard 0.IV.1, podane są w tabeli II (przeciętne wartości 5 płyt).

Tablica II.

	Na sucho		Na mokro	
	naprężenie ścinające	wady drzewa	naprężenie ścinające	wady drzewa
Lingosulfonian 1	21.9 kp/cm ²	37%	13.2 kp/cm ²	30%
Lingosulfonian 2	23.6 kp/cm ²	40%	10.2 kp/cm ²	14%
Handlowy ług Posulfitowy	16.9 kp/cm ²	14%	22.9 kp/cm ²	—
Handlowa żywica fenolowo-formaldehydowa spoiwo 1	32.6 kp/cm ²	90%	21.4 kp/cm ²	85%
Handlowa żywica fenolowo-formaldehydowa spoiwo 2	34.4 kp/cm ²	93%	18.1 kp/cm ²	91%

Sklejki, w których stosowano jako spoiwo lignosulfonian 1 lub 2 albo ług posulfitowy zmieszany z żywicą fenolowo-formaldehydową nie spełniały wymagań standartowych, które są następujące:

na sucho:	naprężenie ścinające	20,9 kp/cm ² lub
	wady drzewa	50%
na mokro:	naprężenie ścinające	14,1 kp/cm ² lub
	wady drzewa	50%.

Przykład II. Wytwarzanie sklejk przy zastosowaniu spoiwa według wynalazku. Zastosowano lignosulfoniany zawierające 67% wagowych makrocząsteczek ($M_w > 5000$), 50% wagowo roztwór wodny tych lignosulfonianów posiadał lepkość 80.000 cP (wiskosymer Brookfield'a RVT, 50 rpm, 23°C). Wartość pH 10% wagowo roztworu wodnego wynosiła 8.2. 160 g tych lignosulfonianów rozpuszczono w 300 g wody. Roztwór zmieszano z 600 g żywicy fenolowo-formaldehydowej zawierającej 40% postaci stałej. Dodano 10 g paraformaldehydu i mieszano spoiwo w ciągu 60 minut. Lepkość spoiwa wynosiła 216 cP.

Proces wytwarzania sklejk był identyczny jak w przykładzie I. Wykonano 5 płyt, pobrano 5 próbek z każdej z nich w celu oznaczenia wytrzymałości na sucho i podobnie 5 w celu oznaczenia wytrzymałości na mokro. Wyniki oznaczeń podano w tabeli III (średnia wartość 25 próbek jak również dopuszczalna granica przy 95% prawdopodobieństwa).

Tabela III.

	Na sucho	Na mokro
Napężenie ścinające Wady drzewa	$35.1 \pm 1.7 \text{ kp/cm}^2$ 94%	$22.2 \pm 1.2 \text{ kp/cm}^2$ 91%

Płyty całkowicie odpowiadały wymaganiom standardowym dla sklejek przeznaczonych do celów w gospodarstwie domowym i posiadały właściwości odpowiadające otrzymanym przy zastosowaniu handlowej żywicy formaldehydowej.

Przykład III. Do wytworzenia spoiwa zastosowano lignosulfoniany sodowe zawierające 83% wagowych lignosulfonianów makrocząsteczkowych ($M_w > 5000$), 50% wagowo roztwór wodny tych lignosulfonianów posiadał lepkość 80.000 cP (wiskosymer Brookfield'a RVT, 50 rpm, 23°C). Wartość pH 10% wagowo roztworu wodnego wynosiła 7.4. Spoiwo zostało wytworzone sposobem opisanym w przykładzie II. Lepkość spoiwa wynosiła 640 cP. Wytworzono jak w przykładzie I sklejk trzywarstwowe. Pobrano po 5 próbek z każdej z 5 wytworzonych płyt w celu oznaczenia wytrzymałości na mokro. Właściwości płyt podano w tabeli IV (średnie wartości próbek jak również dopuszczalna granica przy 95% prawdopodobieństwa).

Tabela IV.

	Na sucho	Na mokro
Napężenie ścinające Wady drzewa	$36.2 \pm 1.2 \text{ kp/cm}^2$ 93%	$20.0 \pm 1.5 \text{ kp/cm}^2$ 90%

Przykład IV. Do wytworzenia spoiwa zastosowano lignosulfoniany sodowe zawierające 61%-wagowych lignosulfonianów makrocząsteczkowych ($M_w > 5000$), 50% wagowo roztwór wodny tych lignosulfonianów posiadał lepkość 80.000 cP (wiskosymer Brookfield'a RVT, 50 rpm, 23°C). Wartość pH 10% wagowo roztworu wodnego wynosiła 7.6. 160 g tych lignosulfonianów rozpuszczono w 300 g wody. Roztwór zmieszano z 600 g żywicy fenolowo-formaldehydowej zawierającej 40% postaci stałej. Do roztworu tego podano 5 g paraformaldehydu, 10 g mąki pszennej, 10 g kredy i 20 g trocin. Spoiwo mieszano w ciągu 60 minut. Po mieszanii lepkość wynosiła 660 cP, a po 48 godzinach 712 cP.

Proces wytwarzania sklejk był identyczny jak w przykładzie I. Pobrano 5 próbek każdej z 5 wytworzonych płyt w celu oznaczenia wytrzymałości na mokro i podobnie 5 w celu oznaczenia wytrzymałości na sucho. Właściwości płyt podano w tabeli V (średnie wartości 25 próbek jak również dopuszczalna granica przy 95% prawdopodobieństwa).

Tabela V

	Na sucho	Na mokro
Napężenie ścinające Wady drzewa	$33.8 \pm 3.6 \text{ kp/cm}^2$ 93%	$22.2 \pm 1.4 \text{ kp/cm}^2$ 90%

Przykład V. Wytwarzanie płyt spłisnionych. Do wytwarzania spoiwa zastosowano lignosulfoniany sodowe, zawierające 57% lignosulfonianów makrocząsteczkowych ($M_w > 5000$), 50% wagowo roztwór tych lignosulfonianów posiadał lepkość 80.000 cP (wiskosymetr Brookfield'a RVT, 50 rpm, 23°C). Wartość pH 10% wagowo wodnego roztworu wynosiła 7,8. 1000 g tych lignosulfonianów rozpuszczono w 970 g wody. 100 g wodorotlenku sodu dodano do roztworu wodnego, 2500 g handlowej żywicy fenolowo-formaldehadowej zawierającej 40% postaci stałej zmieszano z roztworem. Dodano 45 g paraformaldehydu i roztwór mieszano w ciągu 60 minut.

Tak otrzymanym spoiwem natryskiwano na wiórki z powierzchni ściętej brzozy posiadającej 2,1 wilgotności i na wiórki z wewnętrznej części ściętej brzozy posiadającej 3%. Sucha masa rozpylonego spoiwa dochodziła do 12% suchych wiórków z powierzchni i 10% suchych wiórków z wewnętrznej części. Przed procesem natryskiwania dodano do spoiwa 1% parafiny w stosunku do suchej masy wiórków.

Wytworzono płytę trzywarstwową, zawierającą 40% wiórków z powierzchni i 60% wiórków z wewnątrz o ciężarze (objętość około 750 kg/m³ i najmniejszej grubości 15 mm. Ciśnienie przy ściskaniu wynosiło 27 kp/cm² w ciągu 60 sekund/grubość/mm/ i przy temperaturze 215°C.

Wytrzymałość poszczególnych płyt była oznaczana według fińskich norm Standard O.Y.2, a właściwości pęcznienia i wytrzymałość na rozciąganie po rozpadzie w wodzie w ciągu 2 godzin w temperaturze 100°C (V 100) według niemieckich norm DIN 68781. Właściwości wytworzonej płyty były następujące:

wytrzymałość na zginanie	227 kp/cm ²
wytrzymałość na rozciąganie	6,0 kp/cm ²
grubość pęcznienia po 2 godzinach	1,7%
grubość pęcznienia po 24 godzinach	10,3%
V 100 test	4,0 kp/cm ²

Wymagania według norm są następujące:

wytrzymałość na zginanie co najmniej	180 kp/cm ²
wytrzymałość na rozciąganie co najmniej	3,5 kp/cm ²
grubość pęcznienia po 2 godz. nie więcej niż	6,0%
grubość pęcznienia po 24 godz. nie więcej niż	15%,

a po traktowaniu V 100 wytrzymałość na rozciąganie co najmniej 1,5 kp/cm²

Jak wynika z przykładu wymagania te są daleko przewyższone.

Przykład VI. Do wytwarzania spoiwa zastosowano lignosulfoniany sodowe zawierające 62% lignosulfonianów makrocząsteczkowych ($M_w > 5000$), 50% wagowo roztwór tych lignosulfonianów posiadał lepkość 80.000 cP (wiskosymetr Brookfield'a RVT, 50 rpm, 23°C). Wartość pH 10% wagowo roztworu wynosiła 7,3.

1000 g tych lignosulfonianów rozpuszczono w 1140 g wody. Do roztworu wodnego dodano 100 g wodorotlenku sodu. 1670 g handlowej żywicy fenolowo-formaldehadowej zmieszano z roztworem, 40% żywicy było w postaci stałej. Dodano 37 g paraformaldehydu i roztwór mieszano w ciągu 60 minut.

Wytworzono płyty wiórowe trójwarstwowe. Warunki wytwarzania, ciężar/objętość, nominalna grubość były identyczne jak w przykładzie V. Właściwości wytworzonych płyt były następujące:

wytrzymałość na zginanie	235 kp/cm ²
wytrzymałość na rozciąganie	7,0 kp/cm ²
grubość pęcznienia po 2 godzinach	2,0%
grubość pęcznienia po 24 godzinach	11,9%
V 100 test	2,2 kp/cm ²

Zastrzeżenia patentowe

1. Spoiwo stosowane do wytwarzania płyt drewnopochodnych zawierające lignosulfoniany i żywicę fenolowo-formaldehadową oraz ewentualnie substancje dodatkowe takie jak kreda, trociny, mąka pszenna, parafina, żywice spajające, z n a m i e n n e t y m, że co najmniej 55% wagowych zawartych w nim lignosulfonianów, posiada ciężar cząsteczkowy wyższy od 5000, przy czym stosunek wagowy lignosulfonianów i żywicy wynosi 90:10 – 20:80, a zawartość wody wynosi 30–70%.

2. Spoiwo według zastrz. 1 z n a m i e n n e t y m, że zawiera lignosulfoniany w postaci soli metali alkalicznych w takiej ilości aby roztwór zawierający 10 g lignosulfonianów (100 ml posiadał wartość pH 6–13.

3. Spoiwo według zastrz. 1, z n a m i e n n e t y m, że zawiera lignosulfoniany ewentualnie po zobojętnieniu, których 50% wodny roztwór wykazuje lepkość przekraczającą 10.000 cP w temperaturze 23°C.