

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

236760
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
B 29 J 5/00

(22) Přihlášeno 26 04 79

(21) [PV 2900-79]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 04 78
(7804942-6) Švédsko

(40) Zveřejněno 17 09 84

(45) Vydáno 15 02 87

(72)

Autor vynálezu

HELGESESSON GÖTE ing., VALLENTUNA, WALLIN NILS-HAKAN ing.,
VALLINGBY, MANSSON BJÖRN ing., SUNDVALL (Švédsko)

(73)

Majitel patentu

AB CASCO, SWEDISH COMPANY, STOCKHOLM (Švédsko)

(54) Způsob přípravy směsi pro výrobu lisovaných celulózových desek

1

2

Směs se připravuje z celulózových složek, například dřevěných třísek, pilin a podobně, které se vysuší na vlhkost pod 12 %, zpracují se absorbentem formaldehydu v množství 0,2 až 2 % hmot. například močovinou, s výhodou ve formě vodné disperze obsahující současně hydrofobizační činidlo, například vosk. Potom se složky smíchají s lepidlem, například močovinoformaldehydovou nebo močovinomelaminoformaldehydovou pryskyřicí s nízkým molárním poměrem močoviny k formaldehydu. Desky vyli-
sované ze směsi mají velkou mechanickou pevnost a prakticky se z nich neuvolňuje formaldehyd.

Vynález se týká způsobu výroby desek na bázi celulózy, zejména dřevotřískových a podobných desek. Desky vyrobené ze směsi způsobem podle vynálezu mají dobré pevnostní vlastnosti a velmi malý obsah volného formaldehydu, to znamená, že se z desek uvolňuje do okolí podstatně méně formaldehydu než u dosud vyráběných desek.

Při výrobě desek, například třískových, se používá tvrditelného lepidla na bázi formaldehydu, které se vytvrzuje kyselinami nebo směsemi, vytvářejícími kyseliny. K pojení třísek slouží hlavně močovinoformaldehydové pryskyřice, avšak je možno také používat melaminformaldehydových pryskyřic, směsí močoviny a melaminové pryskyřice, směsných kondenzátů močoviny, melaminu a formaldehydu i směsných kondenzátů, obsahujících fenolové sloučeniny. Ze všech těchto lepidel se může v průběhu výroby nebo při pozdějším použití hotových výrobků uvolňovat formaldehyd.

Je známo, že formaldehyd má dráždivé účinky a vyvolává alergické reakce, takže s ohledem na pracovní hygienu a ochranu životního prostředí je žádoucí co nejvíce snížit množství volného formaldehydu a současně dosáhnout toho, aby se formaldehyd uvolněný z vytvrzeného lepidla absorboval.

Byla navržena řada způsobů snižování obsahu volného formaldehydu, z nichž některé jsou například založeny na přidávání absorbentů formaldehydu do lepidel nebo do celulóзовého materiálu, na dodatečném zpracování hotových výrobků nebo na použití lepidla s nízkým molovým poměrem.

Poslední způsob platí zejména pro močovinoformaldehydové pryskyřice: zatímco dřívější pryskyřice měly molární poměr močoviny k formaldehydu v mezích od 1 : 1,4 do 1 : 1,8, v současné době se používá pryskyřic s molárním poměrem těchto složek nejvýše 1 : 1,4. Přes snížený molární poměr se v hotových výrobcích vyskytuje určité množství volného formaldehydu a molární poměr se nedá dál snižovat, protože by se tím nepříznivě ovlivnily ostatní vlastnosti třískových desek, zejména jejich pevnost v tahu. Nízký molární poměr zhoršuje také skladovatelnost pryskyřice, její ředitelnost atd.

Také se již zkoušelo přidávat močovinu a jiné absorbenty formaldehydu k pryskyřici před jejím použitím, ale to vede opět ke snížení molárního poměru a tedy i pevnostních vlastností dohotovených desek. Podle jiných známých způsobů se přidávají přísady pohlcující formaldehyd k částicím před lepením, při něm, nebo po něm.

Jestliže se například částice, které dosud nebyly smíchány s lepidlem, postříkují absorbentem formaldehydu za takových podmínek, že podstatné množství absorbentu zůstane na povrchu částic, má tento postup na lepidlo stejně nepříznivý účinek jako přidání absorbentu přímo do lepidla a zhoršuje tedy vlastnosti výsledného výrobku.

Třísky pro výrobu třískových desek mají původně velmi vysokou a různou vlhkost, dosahující obvykle 30 až 120 procent. Vlhkost se musí snížit pod tuto hodnotu, aby po přidání lepidla nepřevyšovala celkovou hodnotu kolem 14 procent, která je při výrobě kritická například tím, že vznikem vodní páry dochází k dělení vrstev.

Když se částice s takovou vysokou vlhkostí mezi 30 a 120 % smíchají s absorbentem formaldehydu, nemůže dojít k rovnoměrnému proniknutí činidla do hloubky jednotlivých třísek a jeho převážná část zůstane pouze na povrchu třísek. Následující sušení částic způsobí v důsledku chromatografického efektu, že absorbent formaldehydu, který pronikl do vnitřku třísek, migruje k jejich povrchu. Absorbent formaldehydu se po slepení částic lepidlem zúčastňuje vytvrzovací reakce, takže mechanická pevnost desek není reprodukovatelná.

Podle německého spisu DAS č. 1.055.806 se třísky s vysokou vlhkostí smíchají s prostředkem pro pohlcování formaldehydu, potom se suší na vlhkost vhodnou pro výrobu desek a promíchají s lepidlem. Podobný způsob podle německého spisu DOS č. 1.653.167 spočívá v tom, že se menší část třísek smíchá s vodní disperzí melaminu, která tvoří absorbent formaldehydu. Protože melamin není rozpustný ve vodě, zůstává absorbent na povrchu částic.

Nyní bylo zjištěno, že k tomu, aby se při průmyslové výrobě třískových desek dosáhlo opakovatelných výsledků z hlediska pevnosti desek, je nezbytné, aby absorbent formaldehydu byl co nejdůkladněji oddělen od lepidla během jeho vytvrzování. Vynález je založen na tomto poznatku a jeho předmětem je způsob přípravy směsi pro výrobu lisovaných celulóзовých desek z celulóзовých složek a vytvrditelného lepidla na bázi formaldehydu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že alespoň část celulóзовých složek se vysuší na vlhkosti nižší než 12 % hmot., potom se zpracuje absorbentem formaldehydu a potom se smíchá s lepidlem.

Absorbent formaldehydu může za těchto okolností proniknout do celulóзовých částic a nezůstává na jejich povrchu, jako tomu bylo dosud. Když se potom lepidlo vytvrdí při lisování desky, není proces tvrdnutí v podstatě ovlivněn absorbentem formaldehydu a vyrobené desky mají dobré reprodukovatelné pevnostní vlastnosti. Desky vyrobené ze směsi podle vynálezu mají také daleko lepší vlastnosti pokud jde o uvolňování formaldehydu v tom, že unikání formaldehydu z vyrobených desek v průběhu dlouhého časového intervalu je podstatně omezeno a sníženo. Způsob podle vynálezu je zejména výhodný pro použití lepidel s nízkým molárním poměrem, protože u jiných způsobů má přídavek absorbentu za následek další snižování molárního poměru, a tím podstatné zhoršení pevnostních vlast-

ností. Ve výrobcích, vyrobených ze směsi připravené podle vynálezu, kde absorbent formaldehydu pronikl do jednotlivých částic, dochází k účinnému pohlcování formaldehydu bezprostředně po jeho uvolnění. Výrobek má také dobrou rozměrovou a tvarovou stabilitu. Další přednost řešení podle vynálezu spočívá v tom, že sklon použitého lepidla k hydrolýze je omezený vzhledem k tomu, že jeho molární poměr není ve větším rozsahu přísadou ovlivněn.

Obecně podle vynálezu platí, že konečná vlhkost celulózových složek po zpracování absorbentem formaldehydu a smíchání s lepidlem má být nejvýše 14 % hmot. Jak bylo uvedeno, má být podle vynálezu vlhkost celulózových složek při zpracovávání absorbentem formaldehydu nižší než 12 % hmot., aby nastalo dostatečné proniknutí přidávaného činidla do hloubky jednotlivých částic a aby nebylo třeba směs sušit před lisováním desek. Podle výhodného význaku vynálezu se celulózové složky vysušší na vlhkost nižší než 6 % hmot. s výhodou na vlhkost nižší než 3 % hmot. S přihlédnutím k původní vysoké vlhkosti například dřevěných třísek je zřejmé, že celulózový materiál se musí před smícháním s absorbentem formaldehydu sušit. Sušení se může například provádět horkým vzduchem, přičemž celulózový materiál má po ukončení sušicího procesu teplotu kolem 80 až 100 °C. Teplota materiálu při přípravě směsi podle vynálezu není kritická a může kolísat v širokých mezích od teploty okolí do teploty, kterou má materiál těsně po ukončeném sušení. Směs lze tedy způsobem podle vynálezu připravovat při teplotách v rozmezí od 15 do 90 °C. Bylo zjištěno určité zlepšení pevnosti vyrobených desek, když se zpracování absorbentem formaldehydu provádělo při nižších teplotách, takže vhodné rozmezí teplot pro zpracovávání celulózového materiálu je mezi 20 a 60 °C.

Pod pojmem celulózové složky se v rámci vynálezu rozumí produkty ze dřeva a jiných materiálů s obsahem celulózy, z kterých nebyl odstraněn lignin a které byly mechanicky rozmělněny, například dřevěných třísek, pilin, hoblin, rozřezaných výrobků ze lnu, bagasy, cukrové třtiny a jiných hrubších nebo jemnějších materiálů z dřevěných vláken a podobně. Nejvhodnějším celulózovým materiálem jsou dřevěné třísky.

Ze směsi lze podle vynálezu vyrábět také vícevrstvé desky, a to tím způsobem, že s absorbentem formaldehydu se smísí část celulózových složek odpovídající alespoň jedné vrstvě vyráběné desky. Avšak pro výrobu jednovrstvových desek je vhodné zpracovat absorpční přísadou celé množství celulózových složek. U třívrstvových a vícevrstvových desek může být zpracována přísadou jen střední vrstva nebo jen střední vrstvy, aby se dosáhlo uspokojujících výsledků, protože tyto vrstvy jsou pro svou

větší pórovitost nejslabší částí desky co do pevnosti.

Způsob podle vynálezu může být použit pro všechny druhy užívaných lepidel na bázi formaldehydu, například pro močovinoformaldehydové pryskyřice, melaminoformaldehydové pryskyřice a směsi těchto pryskyřic, směsi kondenzátů močoviny, melaminu a formaldehydu a směsi kondenzátů, obsahující fenolové produkty jako fenol, resorcin a sulfitový výluh. Pro výrobu desek podle vynálezu jsou nejvhodnější močovinoformaldehydové pryskyřice nebo močovino-melaminoformaldehydové pryskyřice.

Absorbenty formaldehydu mohou být známé látky, schopné vázat formaldehyd. Příkladem takové látky jsou sloučeniny obsahující dusík, například melamin, diazinové, triazinové a aminové sloučeniny. Podstatným požadavkem na tyto látky je jejich schopnost pronikat do celulózových částic, a proto je v některých případech třeba používat rozpouštědel se vhodnou teplotou vypařování, například alkoholů. Zejména se však používá látek rozpustných ve vodě a obzvláště dobrých výsledků bylo dosaženo s močovinou, která je kromě účinného pohlcování formaldehydu výhodná, také z ekonomického hlediska a odolává vnějším vlivům.

Celulózové částice se po smíchání s absorbentem formaldehydu nemají sušit před smícháním s lepidlem, protože při sušení by mohl absorbent, který pronikl do hloubky celulózových částic, být vypuzován k povrchu částic, což je spojeno s nevýhodami, které již byly vysvětleny. Pokud je sušení nezbytné, musí probíhat v kontrolovaných mírných podmínkách. Koncentrace absorbentu ve vodném roztoku má být volena tak, aby nebylo třeba provádět následné sušení.

Množství absorbentu formaldehydu, uvažované v suchém stavu a vztažené na suchý celulózový materiál, se pohybuje podle vynálezu s výhodou mezi 0,2 a 2 % hmot. a zejména mezi 0,5 a 1,5 % hmot.

Provádí-li se zpracování směsi vodným roztokem absorbentu formaldehydu, je třeba dbát na to, aby obsah vody byl nízký, aby penetrace činidla do celulózových částic dosáhla maxima.

Pracuje-li se s roztokem močoviny, je vhodné použít roztoku s koncentrací 20 až 50 %, zejména 30 až 50 % hmot. Aby se zvýšila koncentrace absorbentu formaldehydu v roztocích bez nebezpečí srážení, je možné roztok zahřívát. Vhodným řešením pro přidávání absorbentu formaldehydu do celulózového materiálu s vlhkostí pod 12 % hmot., je kombinování absorbentu formaldehydu s jinými přísadami běžnými při výrobě desek a tedy snížení celkového množství přidávané kapaliny. Absorbent formaldehydu může být například přimísen k tužidlu přidávanému do lepidla nebo přidáván v roztoku impregnační látky pro impreg-

naci dřeva. Zvláště výhodné je přidávat absorbent promíchaný intenzívně s hydrofobizační látkou.

Hydrofobizující látkou při výrobě třískových nebo jiných desek bývají disperze parafinu, které se přidávají ve směsi s lepidlem nebo samostatně před přimísením lepidla. Obecně mají používané parafinové disperze koncentraci 25 až 67 % a jsou přidávány v takovém množství, aby hmotnost suchého parafinu byla 0,1 až 1,0 % hmot. suchých třísek.

Parafinové disperze mohou být aniontové, neionogenní nebo kationtové. Tyto disperze jsou rozšířenými a obchodně dodávanými výrobky a mohou kromě emulgátoru obsahovat ještě ochranné koloidy, například karboxymetylcelulózu, želatinu atd. Absorbenty formaldehydu jako je močovina a podobné látky mohou být vmíchány do těchto disperzí prostým mechanickým mísením. Je mimořádně výhodné přidávat absorbent formaldehydu ve formě dobře promísené směsi s parafinovou disperzí, protože se tím nejen snižuje množství přidávané kapaliny, ale současně se vytváří kolem celulózových částic ochranná vrstva vosku, která účinně odděluje absorbent formaldehydu od lepidla. Vhodná disperze ke smíchání s vysušenými celulózovými složkami je vodná disperze s obsahem 5 až 50 % hmot. močoviny. Účelně má disperze obsah sušiny 40 až 65 % hmot.

Po úpravě celulózových částic touto disperzí se přimíchává lepidlo na bázi formaldehydu, což se provádí běžným postupem, a potom se směs lisuje na desky při obvyklých lisovacích teplotách a tlacích.

Jak bylo uvedeno, jsou nejvhodnějšími druhy lepidel močovinoformaldehydová pryskyřice nebo močovinomelaminoformaldehydová pryskyřice. Podle výhodného řešení podle vynálezu je lepidlem močovinoformaldehydová pryskyřice s nízkým molárním poměrem močoviny k formaldehydu, která má sama o sobě nízký obsah volného formaldehydu a u které je velmi důležité, aby se neovlivňoval molární poměr. Nízký molární poměr se vztahuje na pryskyřice, kde poměr mezi močovinou a formaldehydem je v rozmezí od 1 : 1,1 do nejvýše 1 : 1,4, s výhodou v mezích od 1 : 1,20 do 1 : 1,35.

Řešení podle vynálezu je podrobněji objasněno pomocí následujících příkladů provedení. Procenta a díly směsi jsou uvedeny v procentech a dílech hmotností, pokud není výslovně uvedeno jinak.

Příklad 1A — D

Ve všech příkladech byly zkoušené des-

ky s rozměry 500 × 330 × 16 mm vyrobeny lisováním celulózových částic, pojených močovinoformaldehydovým lepidlem s molárním poměrem močoviny k formaldehydu 1 : 1,3. Lisovací doba byla 7,7 sec. na milimetr tloušťky a lisovací teplota byla 185 °C.

Hodnoty uvedené v tabulce jsou průměrnými hodnotami šesti vyrobených desek. Měření se provádělo čtyři dny po výrobě desek. Obsah volného formaldehydu se měřil perforační metodou s perforátorem FESYP, popsanou v britské normě 1811. Bobtnání a vnitřní soudržnost byly měřeny podle normy DIN 68761. Odkazy v každém samostatném testu se týkají desek, vyrobených ve shodných podmínkách, avšak bez přidání absorbentu formaldehydu. Ve všech ostatních případech bylo použito jako absorbentu formaldehydu močoviny v množství 1 % suchých částic.

Příklad A a B

Tyto příklady se týkají výroby jednovrstvých desek z dřevěných částic. Močovina byla přidávána ve formě čtyřicetiprocentního vodného roztoku. 150 gramů 60% roztoku pryskyřice bylo smícháno s 1000 g dřevěných třísek, přičemž vytvrzovací přísadou byl dvacetiprocentní roztok chloridu amonného, přidávaný v množství 1,9 % vztaženo k sušině pryskyřice.

Příklad C

Jednovrstvá deska byla vyrobena se stejným množstvím lepidla jako v příkladech A a B. Močovina se přidávala k dřevěným třískám ve voskové disperzi, přičemž celkově bylo přidáno 33 g voskové disperze, obsahující 12 % vosku a 30 % močoviny.

Příklad D

V tomto případě byly vyráběny třívrstvé desky s močovinou úpravou materiálu střední vrstvy. Močovina byla přidávána ve voskové disperzi jako v příkladu C a střední vrstva byla lepena 125 g šedesátiprocentní pryskyřice. Povrchové vrstvy byly lepeny 200 g šedesátiprocentní pryskyřice. Jako tužidla bylo použito 1 % chloridu amonného a hydrofobizující přísadou pro tyto vrstvy bylo 8 g vosku na 1000 g celulózových částic.

Příklad	9		10			
	Vlhkost částic při přidání močoviny %	Teplota částic °C	Bobtnání %	Vnitřní soudržnost MPa	Změna vnitřní soudržnosti %	Obsah volného formaldehydu %
Srovnávací deska A	1,4	80	3,1	0,70		0,038
Srovnávací deska B	1,4	30	3,2	0,79	+ 13 %	0,017
Srovnávací deska C	1,2	30	2,7	0,70	+ 20 %	0,034
Srovnávací deska D	1,2	30	5,2	0,83	+ 25 %	0,017
		30	4,6	0,53		0,035
		30	3,9	0,66	+ 5 %	0,014
		30	3,9	0,64		0,039
		30	3,9	0,67		0,019

Příklad 2

Při výrobě deskového materiálu v provozním měřítku byly vyráběny třívrstvé desky v lisu o rozměrech výrobní formy 7500 × × 2500 mm. K materiálu střední vrstvy byla v tomto příkladu přidávána močovina v parafinové disperzi v množství 10 g močoviny na 1000 g suchých celulóзовých částic. Druhy lepidla a vosku a jejich množství byly stejné jako v příkladu 1 D. Porovnávací

desky byly vyráběny bezprostředně před a bezprostředně po deskách, k jejichž materiálu byla přidávána močovina, aby se zachovaly stejné podmínky, to znamená stejná teplota, tlak, množství lepidla, kvalita částic a podobně, přičemž jediným rozdílem bylo zpracovávání desek voskovou disperzí bez močoviny. Podmínky a získané vlastnosti desek jsou uvedeny v následující tabulce:

	Vlhkost částic po přidání voskové disperze %	Teplota částic °C	Bobtnání %	Vnitřní soudržnost MPa	Obsah volného formaldehydu % (dřevací metodou)
Porovnávací deska	1,6	20	3,0	0,64	0,024
Desky vyrobené způsobem podle vynálezu	1,6	20	3,6	0,64	0,013

Pro určení množství formaldehydu, unikajícího z desek do okolí, bylo pět desek o rozměrech 2500 × 1250 mm postaveno na hranu, aby k jejich plochám měl volný přístup vzduch, přičemž tyto desky byly umístěny do uzavřené ocelové komory o obsahu vzduchu 15 m³. Komory byly vybaveny ventilátory a regulátory teploty, avšak nebyly opatřeny prostředky pro výměnu vzduchu. Z komor byly často odebírány vzorky vzduchu, dokud nebylo dosaženo rovnovážného stavu. Komory nebyly větrány.

Po dvou dnech, kdy komory nebyly větrány a byla v nich udržována teplota 20 °C a 40% relativní vlhkost, přičemž náplň komor činila 1 m² desek na 1 m³ obsahu komor, byla měřena koncentrace formaldehydu ve vzduchu a bylo zjištěno, že u porovnávacích desek obsahuje vzduch 0,80 ppm formaldehydu a u desek vyrobených způsobem podle vynálezu jen 0,40 ppm. To znamená, že bylo dosaženo padesátiprocentního snížení úniku formaldehydu pouhým přidáním poměrně malého množství močoviny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy směsi pro výrobu lisovaných celulózových desek z celulózových složek a vytvrditelného lepidla na bázi formaldehydu, vyznačený tím, že alespoň část celulózových složek se vysuší na vlhkost nižší než 12 % hmot., potom se zpracují absorbentem formaldehydu a potom se smíchá s lepidlem.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že celulózové složky se vysuší na vlhkost nižší než 6 % hmot.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že celulózové složky se vysuší na vlhkost nižší než 3 % hmot.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že vysušené celulózové složky se smíchají s močovinou jako absorbentem formaldehydu.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že absorbent formaldehydu se přidává ve formě důkladně promíchané směsi s vodou a voskem.

6. Způsob podle bodů 4 a 5, vyznačený

tím, že absorbent formaldehydu se smíchá s celulózovými složkami ve formě vodné disperze s obsahem 5 až 50 % hmotnosti vosku a 5 až 50 % hmot. močoviny.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačený tím, že vodná disperze má obsah sušiny 40 až 65 proc. hmot.

8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačený tím, že celulózové složky se po vysušení a zpracování absorbentem formaldehydu smíchají s močovinoformaldehydovou nebo močovinomelaminoformaldehydovou pryskyřicí jako lepidlem.

9. Způsob podle bodu 8, vyznačený tím, že celulózové složky se smíchají s močovinoformaldehydovou pryskyřicí s molárním poměrem močoviny k formaldehydu od 1 : 1,1 do 1 : 1,4.

10. Způsob podle bodů 1 až 9, vyznačující se tím, že s absorbentem formaldehydu se smísí část celulózových složek odpovídající alespoň jedné vrstvě vyráběné desky.