

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 245452 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436359**

(22) Data zgłoszenia: **2020.12.14**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.06.20 BUP 25/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.08.05 WUP 32/2024**

(51) MKP:

B27N 1/02 (2006.01)

C08J 5/06 (2006.01)

C09J (2006.01)

161/32 (2006.01)

C08G

12/40

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – POZNAŃSKI
INSTYTUT TECHNOLOGICZNY, Poznań, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**DOMINIKA JANISZEWSKA-LATTERINI,
Poznań, PL
PATRYCJA HOCHMAŃSKA, Poznań, PL
WOJCIECH BAŁĘCZNY, Miłkowo, PL
ANDRZEJ IDZIAK, Poznań, PL
KAROLINA MYTKO, Tomice, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Aleksandra Twardowska-
-Czerwińska, Józefosław, PL**

(54) Tytuł:

Kompozyt lignocelulozowy oraz sposób jego wytwarzania

PL 245452 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są: kompozyt lignocelulozowy oraz sposób jego wytwarzania. Bardziej szczegółowo przedmiotem wynalazku jest kompozyt lignocelulozowy wytworzony z rozdrobnionych surowców lignocelulozowych, spoiwa na bazie żywicy aminowej oraz nanobiomodyfikatora żywicy klejowej, nadającego gotowemu produktowi obniżoną zawartość i emisję formaldehydu oraz zwiększoną wytrzymałość. Niniejszy wynalazek dotyczy również sposobu wytwarzania kompozytu lignocelulozowego, przy czym sposób ten wykorzystuje określone żywice klejowe stosowane powszechnie w procesie otrzymywania tworzyw drzewnych w połączeniu z nanocelulozowym modyfikatorem funkcjonalizowanym związkami krzemoorganicznymi.

Zapotrzebowanie na spoiwa do tworzyw drzewnych jest duże, łączna produkcja płyt drewnopochodnych w Europie wynosi ok. 90 mln. m³, w Polsce ok. 11,7 mln. m³ (FAOSTAT, 2020, Forestry Production and Trade, www.fao.org/faostat/en/#data/FO accessed 30.10.2020). Europejska produkcja płyt drewnopochodnych zdominowana jest przez płytę wiórową, której produkcja stanowi ok. 50% całkowitej ilości płyt drewnopochodnych wyprodukowanych w Europie; drugi udział pod względem ilości wyprodukowanych płyt – ok. 29% – zajmują płyty na bazie włókien (MDF, pilśniowe), a następnie sklejka ok. 10% i płyty o wiórach zorientowanych (OSB) ok. 11% (FAOSTAT 2020 Forestry Production and Trade). Produkcja żywic klejowych na bazie formaldehydu stanowi zużycie ok. 70% całkowitej rocznej ilości formaldehydu wyprodukowanego na świecie (<https://ihsmarkit.com/products/formaldehyde-chemical-economics-handbook.html>). Około 65% europejskiej produkcji żywic aminowych jest wykorzystywanych do produkcji płyt wiórowych (Whitfield i in. 2007), ok. 30% znajduje zastosowanie w produkcji płyt na bazie włókien (MDF, pilśniowe), a tylko pozostałe ok. 5% ma inne wykorzystanie (Diem i in. 2010). Obecnie większość materiałów drewnopochodnych na całym świecie produkowanych jest na bazie syntetycznych żywic aminowo-formaldehadowych, głównie mocznikowo-formaldehadowych (UF), fenolowo-formaldehadowych (PF) i melaminowo-mocznikowo-formaldehadowych (MUF), które generują emisję formaldehydu na wszystkich etapach produkcji, użytkowania i utylizacji. Powszechne zastosowanie tych spoiw wynika z ich korzystnych cech technologicznych (duża siła wiążąca, wytrzymałość spoiny, reaktywność) oraz względów ekonomicznych (niski koszt). Około 30–50% kosztów materiałowych przy produkcji tworzyw drewnopochodnych stanowi żywica, przy czym zawartość żywicy w płycie drewnopochodnej wynosi jedynie 2–14% (Irle i in. 2010). Rosnące obawy odnośnie zanieczyszczenia środowiska i szkodliwości dla zdrowia formaldehydu uwalnianego z żywic, spowodowały, iż zaczęto poszukiwać alternatywnych rozwiązań, które pozwoliłyby znacząco ograniczyć bądź wyeliminować stosowanie żywic aminowych. Według Solt i in. (2019) na podstawie analizy wytycznych dotyczących ograniczania emisji formaldehydu wprowadzane w ostatnich dekadach, hipotetycznie można założyć, że w przyszłości formaldehyd w produkcji kompozytów drewnopochodnych zostanie całkowicie wycofany. Zawartość i emisja formaldehydu z takich kompozytów będzie wtedy miała wartość zbliżoną do naturalnych surowców – z których zostały one wytworzone (Solt i in., 2019). Dlatego też, w obliczu zaostrzających się wymogów dotyczących zapewnienia bezpieczeństwa dla zdrowia ludzi i środowiska, a przy tym rosnącej świadomości ekologicznej producentów tworzyw drzewnych, dążącej do uniezależnienia się od ropy naftowej i gazu ziemnego, będących źródłem stosowanych obecnie klejów syntetycznych, coraz częściej prowadzi się badania nad nowymi, alternatywnymi spoiwami dla potrzeb przemysłu drzewnego. Ma to szczególne znaczenie i uzasadnienie zwłaszcza w aspekcie nowej klasyfikacji dotyczącej formaldehydu. Zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (UE) NR 605/2014 z dnia 5 czerwca 2014 r. zmieniającym rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, z dniem 1 stycznia 2016 roku formaldehyd klasyfikowany jest jako substancja rakotwórcza kategorii 1B (Carc. 1B). Zmiana klasyfikacji powoduje, że formaldehyd staje się substancją rakotwórczą objętą specjalnym nadzorem w środowisku pracy (rok: 2012, Dz. U. Nr 0, poz. 890) oraz zwiększa się częstotliwość pomiarów w środowisku pracy (rok: 2011, Dz. U. Nr 33, poz. 166).

Znane są sposoby obniżenia emisji formaldehydu w wyniku zmniejszenia stosunku F:U do zakresu 1:2, 1:1 (US 4409293 opubl. 1983-10-11), a nawet do 0,84 (Frackowiak i in. 2011). Takie rozwiązanie charakteryzuje się wieloma niekorzystnymi właściwościami. Generalnie, z żywicy o niskim stosunku F/U otrzymuje się spoinę mniej wytrzymałą, co rzutuje na obniżenie właściwości mechanicznych gotowego produktu. Ponadto zmniejszeniu ulega również reaktywność kleju, co generuje problemy w trakcie utwardzania i prasowania.

Kolejnymi rozwiązaniami technologicznymi jest zastosowanie różnych modyfikatorów żywic, np. izopropanolu, nanokrzemionki czy rezorcynolu, jednakże uzyskane efekty nie zawsze są satysfakcjonujące (Zhang i in. 2011, Samarzija-Jovanovic i in. 2011, Kurta i in. 2004). Rezorcynol pełni funkcję środka wiążącego formaldehyd i wzmacniającego żywicę aminową. Jednak jego dodatek zmniejsza reaktywność kleju i nadaje spoinie ciemne zabarwienie, co wpływa niekorzystnie na walory estetyczne klejonych elementów.

Najnowsze (najkorzystniejsze pod względem ekologicznym) kierunki prac mających na celu uniezależnienie się od wyczerpujących się zasobów paliw kopalnych oraz zmniejszenie lub całkowite wyeliminowanie szkodliwych substancji organicznych, w tym również formaldehydu z tworzyw drzewnych obejmują możliwość zastosowania naturalnych modyfikatorów żywic, w szczególności tych na bazie biopolimerów. Odnawialnymi i naturalnymi surowcami do wytwarzania ekologicznych spoiw są: roślinne i zwierzęce proteiny, skrobie, kolagen i inne. Biopolimery zazwyczaj charakteryzuje niska odporność na wodę i czynniki biotyczne, wyższa lepkość oraz krótsza żywotność.

W dokumencie PL/EP 2531607 (opubl. 2012-12-12) opisano sposób wytworzenia żywicy UF i PF wzmocnionej chitozanem modyfikowanym przez grzyby, w celu zapewnienia żywicy o małej zawartości formaldehydu przy jednoczesnym zachowaniu właściwości adhezyjnych do surowców włóknistych. Okazało się, że właściwości wiążące żywic z udziałem niemodyfikowanego chitozanu nie są wystarczające do wytworzenia dobrej jakości kompozytu. Modyfikacja z użyciem grzybów była konieczna w celu zwiększenia wytrzymałości na ścinanie próbek sklejek. Sposób ten wymaga dodatkowego długotrwałego i kosztownego etapu procesu dotyczącego modyfikacji chitozanu grzybami.

Opis patentowy EP 1742542 (opubl. 2007-01-17) dotyczy spoiw na bazie białka pochodzenia sojowego nadających spoinie odporność na działanie wody, zapewniając tym samym trwałość materiałów kompozytowych. Jednakże białka roślinne wykazują skłonności do niepożądanego wzrostu lepkości i obniżenia stabilności kompozycji klejowej.

Ostatnio globalne zainteresowanie wzbudzają biopolimery w skali nano. Przykładem takiego nanobiopolimeru jest nanoceluloza. Włókna nanocelulozowe otrzymywane są z szeroko rozpowszechnionej w przyrodzie celulozy pozyskanej z wielu naturalnych źródeł, takich jak drewno, bawełna i biomasa roślinna. Charakteryzują się większą powierzchnią właściwą w stosunku do makrocelulozy, transparentnością, wysoką sztywnością i odpornością na rozciąganie, przewyższającą kilkakrotnie odporność stali nierdzewnej. Ponadto, nanoceluloza jest sklasyfikowana jako produkt bezpieczny wg WHMIS 2015 – Workplace Hazardous Materials Information System. Właściwości tego nanomateriału sprawiają, że może on pełnić funkcje np. naturalnego modyfikatora właściwości reologicznych, stabilizatora emulsji i zawieszin, niekonwencjonalnego emulgatora, substancji błonotwórczej, napelniacza oraz środka wzmacniającego.

Patent PL/EP 2386683 (opubl. 2011-11-16) dotyczy sposobu wytwarzania materiałów kompozytowych z udziałem nanowłóknistych żeli celulozowych w połączeniu z węglanem wapnia pełniącym rolę napelniacza, mających szerokie zastosowanie m.in. w klejach.

W zgłoszeniu patentowym US 2016/0355710 A1 (opubl. 2016-12-08) opisano sposób przygotowania spoiwa na bazie formaldehydu zastępując tradycyjny napelniacz jakim jest mączka drzewna napelniaczem naturalnym w formie nanokrystalicznej celulozy (NCC). Dzięki temu uzyskano jednolite spoiwo o stabilnej lepkości, wpływające w procesie otrzymywania, łączonych na klej elementów drzewnych, na skrócenie czasu prasowania i zwiększenie wytrzymałości wyrobu drzewnego.

Zgłoszenie patentowe CN107987763A (opubl. 2018-05-04) dotyczy niskoemisyjnego kleju mocznikowo-formaldehydowego (UF) z udziałem nanokrystalicznej celulozy i innych dodatków, przy czym zawartość wolnego formaldehydu wynosi mniej niż 0,6%.

W dokumencie WO/2009/086141A (opubl. 2009-07-09) opisano sposób wzmocnienia żywic (m.in. UF, MUF, PF, MUPF, pMDI, proteinowych i epoksydowych) przy pomocy mikro i nanomateriałów, w szczególności nanoglinki i nanocelulozy. Efektem wzmocnienia są ulepszone właściwości mechaniczne płyt konstrukcyjnych (OSB, OSL) do zastosowań w budownictwie.

W pracach autorów Veigel i. in (2011, 2012) osiągnięto wzmocnienie żywicy UF przy udziale niewielkich ilości nanofibrylowanej celulozy (NFC). Efektywność sposobu potwierdzono badaniami odporności płyt na kruche pękanie (*fracture toughness*). Dodatek nanofibrylowanej celulozy silnie zwiększa lepkość kleju, ograniczając tym samym ilość NFC jaka może być zastosowana w danym rozwiązaniu.

Opracowane są również i wdrożone w przemyśle płyty drewnopochodnych bezformaldehydowe systemy klejowe. Jednym z przykładów jest stosowany w skali przemysłowej już od 1973 roku w produkcji płyt drewnopochodnych polimeryczny diizocyjanian metylenodifenylu (pMDI) (Deppe i in. 2000).

Podstawowym składnikiem pMDI jest 40–60% 4,4-diizocyjanian difenylometanu (4,4-MDI), resztę składu stanowią inne izomery MDI, triizocyjaniany oraz oligomery o wyższej masie cząsteczkowej (Dunky i in. 2002). Klej pMDI jest wynikiem kondensacji aniliny z formaldehydem, a następnie przeprowadza się proces fosgenowania bez oczyszczania (Six i in. 2005). Pomimo, że przy wytwarzaniu pMDI stosuje się formaldehyd, klej ten jest uważany za wolny od formaldehydu, ponieważ aldehydu nie można już później uwolnić (Solt i in. 2019). Rozwiązania klejowe pMDI w porównaniu z żywicami klejowymi typu UF, MUF, czy nawet PF są znacznie droższymi rozwiązaniami, gdzie na aspekt ekonomiczny wpływ ma także konieczność stosowania dodatkowych środków antyadhezyjnych na styku płyt drewnopochodnych z urządzeniami w ciągu technologicznym, wynikająca z wysokiej reaktywności klejów pMDI, która prowadzi do wiązania drewna i materiałów lignocelulozowych z metalem (Mantanis i in. 2017).

Rozwiązaniem stosowanym przez Columbia Forest jest system klejowy pod nazwą handlową SoyAd™ oparty na białkach pochodzenia roślinnego, przy użyciu którego produkują się sklejkę o handlowej nazwie PureBond® (Solt i in. 2019). System klejowy SoyAd™ składa się z około 87% białka sojowego i 13% żywicy poliamidowej (Malin 2005). Jednym z ograniczeń związanych z możliwością wprowadzenia tego systemu klejowego w innych tworzywach jest wysoka lepkość mieszanki klejowej, która ogranicza możliwość zastosowania kleju SoyAd™ chociażby w produkcji płyt wiórowych. Na brak rozpowszechnienia tego systemu może wpływać również fakt związany z ograniczoną dostępnością lub brakiem dostępności soi w wybranych regionach (Solt i in. 2019).

Pomimo istniejących do tej pory rozwiązań istnieje ciągła potrzeba opracowania takich kompozytów, w przypadku których nie pojawiałyby się problemy dotyczące obniżonej wytrzymałości gotowego produktu, czy też problemy w trakcie jego utwardzania i prasowania. Istotne są również cechy estetyczne klejonych elementów.

Celem wynalazku jest kompozyt lignocelulozowy wytworzony z rozdrobnionych surowców lignocelulozowych, spoiwa na bazie żywicy aminowej oraz nanobiomodyfikatora żywicy klejowej, nadającego gotowemu produktowi obniżoną zawartość formaldehydu, zredukowaną emisję VOC i zwiększoną wytrzymałość. Surowcem lignocelulozowym stosowanym w produkcji płyt drewnopochodnych (w szczególności w produkcji płyt wiórowych) mogą być również zdrewniałe części roślin, takich jak np. len, bambus, rattan, bagassa, słoma zbożowa, czy konopie (Przewodnik po płytach drewnopochodnych, 2017).

Surowiec lignocelulozowy może być wybrany spośród biomasy roślin wieloletnich i jednorocznych.

Ponadto, celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania kompozytu lignocelulozowego, w którym wykorzystuje się określone żywice klejowe stosowane powszechnie w procesie otrzymywania tworzyw drzewnych w połączeniu z nanocelulozowym modyfikatorem funkcjonalizowanym związkami krzemioorganicznymi.

Ponadto, w porównaniu z płytą referencyjną produkt według wynalazku cechuje się zredukowaną zawartością formaldehydu nawet do 63% oraz zredukowaną emisją formaldehydu nawet o 48,7%, TVOC o 88% i <C6 o 52%, dzięki czemu dostarczono produkt, który jest bezpieczniejszy dla zdrowia użytkowników docelowych oraz spełniający wymagania norm europejskich PN-EN 312:2011 w zakresie klasy higieniczności takiego produktu. Jednocześnie, rozwiązanie według wynalazku cechuje się zwiększonym stopniem wykorzystania odnawialnych surowców naturalnych, co wpisuje się w ideologię zrównoważonego rozwoju i pozwala ograniczyć zużycie zasobów petrochemicznych. Dodatkowo, rozwiązanie według wynalazku podtrzymuje postulaty ideologii „zero waste” umożliwiając ponowne wykorzystanie materiałów odpadowych.

Należy również zwrócić uwagę, że podwyższone parametry trwałości/stabilności spoiwa w rozwiązaniu według wynalazku wydłużają okres przydatności do użycia gotowego produktu tj. kleju, co pozwala znacznie ograniczyć zużycie tego typu materiałów w czasie.

Nieoczekiwanie okazało się, że zastosowanie rozdrobnionych surowców lignocelulozowych, spoiwa na bazie żywicy aminowej oraz nanobiomodyfikatora żywicy klejowej w kompozycie lignocelulozowym, nadają gotowemu produktowi obniżoną zawartość formaldehydu, powodują zmniejszenie emisji formaldehydu oraz zwiększoną wytrzymałość kompozytu.

Przedmiotem wynalazku jest kompozyt lignocelulozowy wytworzony z rozdrobnionych surowców lignocelulozowych charakteryzujący się tym, że zawiera surowiec lignocelulozowy w ilości do 50% i spoiwo na bazie żywicy aminowej modyfikowanej nanobiopolimerem żywicy klejowej, przy czym nanobio-

modyfikator żywicy klejowej stanowi nanocelulozowy modyfikator funkcjonalizowany związkami krzemoorganicznymi i zawiera utwardzacz, korzystnie w postaci azotanu amonu, przy czym spoiwo na bazie żywicy aminowej stanowi żywica wybrana spośród żywicy melaminowo-mocznikowo-formaldehydowej (MUF) lub żywicy mocznikowo-formaldehydowej (UF), i gdzie nanobiomodyfikator funkcjonalizowany związkami krzemoorganicznymi wybranymi spośród: γ MS5 (γ -metakryloksypropylotrimetoksylan), BS5 (izobutylotrimetoksylan) i FS5 ((3,3,3-trifluoropropyl)trimetoksylan), jest zawarty w ilości nie większej niż 3% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej.

Korzystnie, gdy spoiwo na bazie żywicy aminowej stanowi żywica melaminowo-mocznikowo-formaldehydowa (MUF).

Korzystnie, gdy utwardzacz stanowi 40%-owy roztwór azotanu amonu w ilości co najmniej 2%, korzystnie w ilości 2–3%.

Korzystnie, gdy kompozyt ma obniżoną zawartość formaldehydu i jednocześnie zwiększoną wytrzymałość.

Korzystnie, gdy wytrzymałość kompozytu na zginanie jest nie mniejsza niż $11 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ dla płyt wiórowych typu P2 z zakresu grubości powyżej 6 mm do 13 mm oraz powyżej 13 mm do 20 mm.

Korzystnie, gdy moduł sprężystości przy zginaniu jest nie mniejszy niż $1800 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ dla płyt wiórowych typu P2 z zakresu grubości powyżej 6 mm do 13 mm lub nie mniejszy niż $1600 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ dla płyt wiórowych typu P2 z zakresu grubości powyżej 13 mm do 20 mm.

Korzystnie, gdy wytrzymałość na rozciąganie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny płyty kompozytu jest nie mniejsza niż $0,40 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ dla płyt wiórowych typu P2 z zakresu grubości powyżej 6 mm do 13 mm lub nie mniejsza niż $0,35 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ dla płyt wiórowych typu P2 z zakresu grubości powyżej 13 mm do 20 mm.

Korzystnie, gdy kompozyt lignocelulozowy stanowi kompozyt o zmniejszonej zawartości formaldehydu i emisji formaldehydu, przy czym zawartość formaldehydu w kompozycie, wartość perforatora, jest nie większa niż $8 \text{ mg}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$ z.s.p., a emisja formaldehydu z płyty jest nie większa niż $0,124 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ powietrza.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozytu lignocelulozowego, charakteryzujący się tym, że surowiec drzewny i lignocelulozowy rozdrabnia się, a następnie sortuje w celu wyodrębnienia frakcji nie mniejszej niż 2 mm oraz nie większej niż 8 mm w przypadku surowca drzewnego oraz nie mniejszej niż 1 mm w przypadku surowca lignocelulozowego, następnie tak przygotowany surowiec suszy się do uzyskania wilgotności nie większej niż 3%, miesza w stosunku 100% surowca drzewnego lub nie więcej niż 70% surowca drzewnego i 30% surowca lignocelulozowego, po czym nanosi się środek wiążący w postaci spoiwa na bazie żywicy aminowej modyfikowanej nanocelulozowym modyfikatorem funkcjonalizowanym związkami krzemoorganicznym, formuje kobierzec i prasuje na gorąco, przy czym spoiwo na bazie żywicy aminowej stanowi żywica wybrana spośród żywicy melaminowo-mocznikowo-formaldehydowej (MUF) lub żywicy mocznikowo-formaldehydowej (UF), zaś nanobiomodyfikator funkcjonalizowany jest związkami krzemoorganicznymi wybranymi spośród: γ MS5 (γ -metakryloksypropylotrimetoksylan), BS5 (izobutylotrimetoksylan) i FS5 ((3,3,3-trifluoropropyl)trimetoksylan).

Korzystnie, gdy w pierwszym etapie wytwarzania kompozytu lignocelulozowego modyfikuje się żywicę klejową MUF nanobiomodykatorem żywicy klejowej, który stanowi nanocelulozowy modyfikator funkcjonalizowany związkami krzemoorganicznymi.

Korzystnie, gdy zawartość nanobiomodyfikatora w spoiwie wynosi co najmniej 0,8% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej.

Korzystnie, gdy powstałą mieszaninę żywicy – w odniesieniu do jej suchej masy i nanobiomodyfikatora miesza się co najmniej przez 10 minut w temperaturze $18\text{--}22^\circ\text{C}$. Korzystnie, gdy w drugim etapie wytwarzania kompozytu lignocelulozowego do uzyskanego spoiwa dodaje się utwardzacz w ilości co najmniej 2% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej, po czym zmodyfikowana kompozycja klejowa z dodatkiem utwardzacza żeluje w temperaturze $100 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Korzystnie, gdy utwardzacz stanowi 40%-owy roztwór NH_4NO_3 .

Korzystnie, gdy w trzecim etapie wytwarzania kompozytu lignocelulozowego mieszaninę modyfikowanej żywicy wraz z utwardzaczem nanosi się na surowiec, a następnie surowiec pokryty spoiwem formuje się w kobierzec, po czym prasuje w podwyższonej temperaturze wynoszącej $170\text{--}220^\circ\text{C}$ i przy współczynniku czasu prasowania $6\text{--}8 \text{ s}\cdot\text{mm}^{-1}$ grubości płyty kompozytu, przy czym ciśnienie prasowania wstępne wynosi $20,5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$, a końcowe wynosi $0 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$, uzyskując kompozyt lignocelulozowy.

Korzystnie, gdy stopień zaklejenia zawarty jest w przedziale 7–13%.

Korzystnie, gdy stopień zaklejenia zawarty jest w przedziale 10–11%.

Korzystnie, gdy wytwarza się kompozyt lignocelulozowy, który ma zredukowaną emisję formaldehydu o co najmniej 40% i zredukowaną zawartość formaldehydu o co najmniej 8% w porównaniu do płyty referencyjnej.

Załączone figury pozwalają na lepsze zrozumienie istoty wynalazku:

Figura 1 przedstawia redukcję zawartości formaldehydu w wytworzonych płytach w porównaniu do płyty referencyjnej.

Figura 2 przedstawia wzrost/spadek wytrzymałości na zginanie i modułu sprężystości przy zginaniu w wytworzonych płytach w porównaniu do płyty referencyjnej.

Figura 3 przedstawia wzrost/spadek wytrzymałości na rozciąganie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny płyty w wytworzonych płytach w porównaniu do płyty referencyjnej.

W celu lepszego zrozumienia wynalazku rozwiązanie zobrazowano w poniżej przedstawionych przykładach wykonania. Przykłady te nie mają na celu ograniczenia wynalazku, a jedynie umożliwiają dokładniejsze zrozumienie jego możliwych realizacji.

Przykłady

Sposób wytwarzania kompozytu

Surowiec drzewny i lignocelulozowy rozdrabnia się na skrawce pierścieniowej przy wysunięciu noży w przedziale 0,8–0,9 mm, a następnie sortuje w celu wyodrębnienia frakcji nie mniejszej niż 2 mm oraz nie większej niż 8 mm w przypadku surowca drzewnego oraz nie mniejszej niż 1 mm w przypadku surowca lignocelulozowego.

Przygotowany surowiec suszy się do uzyskania wilgotności nie większej niż 3%, a następnie miesza w stosunku 100% surowca drzewnego lub 70% surowca drzewnego i 30% surowca lignocelulozowego oraz nanosi się środek wiążący w postaci biospoiwa na bazie nanocelulozy, formuje kobierzec i prasuje na gorąco w prasie hydraulicznej znanym sposobem.

Płyty prasuje się w następujących warunkach:

Współczynnik czasu prasowania wynosi $6\text{--}8\text{ s}\cdot\text{mm}^{-1}$ grubości płyty

Temperatura prasowania wynosi $170\text{--}220^\circ\text{C}$

Ciśnienie prasowania: wstępne $20,5\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$; końcowe $0\text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$

Stopień zaklejenia mieści się w przedziale 7–13%

Dodatek utwardzacza od 2 do 3,5%, korzystnie 3%

Utwardzacz stanowi 40%-owy roztwór azotanu amonu

Spoiwo stanowi żywica wybrana spośród żywicy melaminowo-mocznikowo-formaldehidowej (MUF) modyfikowanej nanobiopolimerem lub żywicy mocznikowo-formaldehidowej (UF) modyfikowanej nanobiopolimerem.

Przykład 1

W pierwszym etapie zmodyfikowano standardową żywicę klejową MUF nanobiomodyfikatorem. Żywicę melaminowo-mocznikowo-formaldehidową o lepkości 251 mPa·s oraz zawartości suchej masy 68,8% zmodyfikowano poprzez dodanie modyfikatora NBS5 w ilości 2% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej i mieszano przy użyciu laboratoryjnego mieszkadła mechanicznego z prędkością 500 obr/min przez okres 15 minut w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Otrzymana kompozycja klejowa charakteryzowała się zawartością suchej masy 67,9% oraz lepkością 245 mPa·s. W drugim etapie do uzyskanej kompozycji klejowej dodano 3% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej utwardzacza, którym był 40%-owy roztwór NH_4NO_3 . Czas żelowania w temperaturze 100°C zmodyfikowanej kompozycji klejowej z dodatkiem utwardzacza wyniósł 106 s. W kolejnym etapie mieszanekę modyfikowanej żywicy wraz z utwardzaczem naniesiono na surowiec, którym były w 100% wióry drzewne, poprzez natrysk pneumatyczny. Surowiec drzewny pokryty spoiwem uformowano w kobierzec, a następnie wyprasowano w podwyższonej temperaturze 200°C przy zastosowaniu współczynnika czasu prasowania $6\text{ s}\cdot\text{mm}^{-1}$ grubości płyty, uzyskując płytę drewnopochodną, która charakteryzowała się zredukowaną emisją formaldehydu o 48,7%, co szczegółowo przedstawiono w Tabeli 1 w wierszach z oznaczeniem 0,2 dla płyty referencyjnej oraz MOD 2%N BS5 (izobutylotrimetoksylan) dla płyty z dodatkiem modyfikatora. Zawartość formaldehydu w wytworzonej płycie została zredukowana o 9,5% w porównaniu do płyty referencyjnej, co przedstawiono na Fig. 1 przy oznaczeniu MOD 2%N BS5.

Przykład 2

W pierwszym etapie zmodyfikowano standardową żywicę klejową MUF nanobiomodyfikatorem. Żywicę melaminowo-mocznikowo-formaldehidową o lepkości 173 mPa·s oraz zawartości suchej masy

68,2% zmodyfikowano poprzez dodanie modyfikatora NFS5 ((3,3,3-trifluoropropylo)trimetoksylan) w ilości 1% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej i mieszano przy użyciu laboratoryjnego mieszadła mechanicznego z prędkością 700 obr/min przez okres 10 minut w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Otrzymana kompozycja klejowa charakteryzowała się zawartością suchej masy 67,7% oraz lepkością 169 mPa·s. W drugim etapie do uzyskanej kompozycji klejowej dodano 3% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej utwardzacza, którym był 40%-owy roztwór NH_4NO_3 . Czas żelowania w temperaturze 100°C zmodyfikowanej kompozycji klejowej z dodatkiem utwardzacza wyniósł 101 s. W kolejnym etapie mieszaninę modyfikowanej żywicy wraz z utwardzaczem naniesiono poprzez natrysk pneumatyczny na zmieszane surowce, którymi były w 70% wióry drzewne i 30% surowiec lignocelulozowy. Wymieszany surowiec drzewny z lignocelulozowym, pokryty spoiwem, uformowano w kobierzec, a następnie wyprasowano w podwyższonej temperaturze $190\text{--}210^\circ\text{C}$ przy zastosowaniu współczynnika czasu prasowania $8\text{ s}\cdot\text{mm}^{-1}$ uzyskując płytę drewnopochodną, która charakteryzowała się zredukowaną zawartością formaldehydu o 12%, co pokazano na Fig. 1 przy oznaczeniu MOD 1%N FS5 ((3,3,3-trifluoropropylo)trimetoksylan), oraz wyższymi parametrami wytrzymałościowymi, które zestawiono w Tabeli 1 w wierszu z oznaczeniem 0,3 dla płyty referencyjnej. Wytrzymałość na zginanie jest o 50% większa w porównaniu do płyty referencyjnej, co pokazano na Fig. 2 przy oznaczeniu MOD 1%N FS5 oraz wytrzymałość na rozciąganie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny płyty uległa zwiększeniu o 16,1% w porównaniu do płyty referencyjnej, co pokazano na Fig. 3 przy oznaczeniu MOD 1%N FS5.

Przykład 3

W pierwszym etapie zmodyfikowano standardową żywicę klejową MUF nanobiomodyfikatorem. Żywicę melaminowo-mocznikowo-formaldehydową o lepkości 258 mPa·s oraz zawartości suchej masy 65,7% zmodyfikowano poprzez dodanie modyfikatora $\text{N}\gamma\text{MS5}$ (γ -metakryloksypropylotrimetoksylan) w ilości 1% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej i mieszano przy użyciu laboratoryjnego mieszadła mechanicznego z prędkością 500 obr/min przez okres 15 minut w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Otrzymana kompozycja klejowa charakteryzowała się zawartością suchej masy 65,3% oraz lepkością 244 mPa·s. W drugim etapie do uzyskanej kompozycji klejowej dodano 3% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej utwardzacza, którym był 40%-owy roztwór NH_4NO_3 . Czas żelowania w temperaturze 100°C zmodyfikowanej kompozycji klejowej z dodatkiem utwardzacza wyniósł 99 s. W kolejnym etapie mieszaninę modyfikowanej żywicy wraz z utwardzaczem naniesiono na surowiec, którym były w 100% wióry drzewne poprzez natrysk pneumatyczny. Surowiec drzewny pokryty spoiwem uformowano w kobierzec, a następnie wyprasowano stosując parametry jak w przykładzie 1 uzyskując płytę drewnopochodną, która charakteryzowała się zredukowaną zawartością formaldehydu o 26,09%, co przedstawiono na Fig. 1 przy oznaczeniu MOD 1%N γMS5 (γ -metakryloksypropylotrimetoksylan). Moduł sprężystości przy zginaniu jest wyższy o 4,04%, a wytrzymałość na zginanie wyższa o 11,34% w porównaniu do płyty referencyjnej, co przedstawiono na Fig. 2 przy oznaczeniu MOD 1%N γMS5 . Wytrzymałość na rozciąganie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny płyty zwiększyła się o 6,8% w porównaniu do płyty referencyjnej, co pokazano na Fig. 3 przy oznaczeniu MOD 1% N γMS5 .

Przykład 4

W pierwszym etapie zmodyfikowano standardową żywicę klejową MUF nanobiomodyfikatorem. Żywicę melaminowo-mocznikowo-formaldehydową o lepkości 258 mPa·s oraz zawartości suchej masy 65,7% zmodyfikowano poprzez dodanie modyfikatora $\text{N}\gamma\text{MS5}$ w ilości 2% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej i mieszano przy użyciu laboratoryjnego mieszadła mechanicznego z prędkością 700 obr/min przez okres 10 minut w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Otrzymana kompozycja klejowa charakteryzowała się zawartością suchej masy 64,8% oraz lepkością 256 mPa·s. W drugim etapie do uzyskanej kompozycji klejowej dodano 3% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej utwardzacza, którym był 40%-owy roztwór NH_4NO_3 . Czas żelowania w temperaturze 100°C zmodyfikowanej kompozycji klejowej z dodatkiem utwardzacza wyniósł 108 s. W kolejnym etapie mieszaninę modyfikowanej żywicy wraz z utwardzaczem naniesiono na surowiec, którym były w 100% wióry drzewne, poprzez natrysk pneumatyczny. Surowiec drzewny pokryty spoiwem uformowano w kobierzec, a następnie wyprasowano stosując parametry jak w przykładzie 1, uzyskując płytę drewnopochodną, która charakteryzowała się zredukowaną zawartością formaldehydu o 15,22%, co przedstawiono na Fig. 1 przy oznaczeniu MOD 2%N γMS5 . Moduł sprężystości przy zginaniu jest wyższy o 9,93%, a wytrzymałość na zginanie wyższa o 14,43% w porównaniu do płyty referencyjnej, co przedstawiono na Fig. 2 przy oznaczeniu MOD 2%N γMS5 .

Przykład 5

W pierwszym etapie zmodyfikowano standardową żywicę klejową MUF nanobiomodyfikatorem. Żywicę melaminowo-mocznikowo-formaldehydową o lepkości 251 mPa·s oraz zawartości suchej masy

68,8% zmodyfikowano poprzez dodanie modyfikatora $N\gamma MS5$ w ilości 3% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej i mieszano przy użyciu laboratoryjnego mieszadła mechanicznego z prędkością 700 obr/min przez okres 10 minut w temperaturze $20 \pm 2^\circ C$. Otrzymana kompozycja klejowa charakteryzowała się zawartością suchej masy 67,2% oraz lepkością 241 mPa·s. W drugim etapie do uzyskanej kompozycji klejowej dodano 3% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej utwardzacza, którym był 40%-owy roztwór NH_4NO_3 . Czas żelowania w temperaturze $100^\circ C$ zmodyfikowanej kompozycji klejowej z dodatkiem utwardzacza wyniósł 108 s. W kolejnym etapie mieszaninę modyfikowanej żywicy wraz z utwardzaczem naniesiono na surowiec, którym były w 100% wióry drzewne, poprzez natrysk pneumatyczny. Surowiec drzewny pokryty spoiwem uformowano w kobierzec, a następnie wyprasowano w podwyższonej temperaturze $200^\circ C$ przy zastosowaniu współczynnika czasu prasowania $6 s \cdot mm^{-1}$ grubości płyty, uzyskując płytę drewnopochodną, która charakteryzowała się zredukowaną emisją formaldehydu o 5,1%, co szczegółowo przedstawiono w tabeli 1 w wierszach z oznaczeniem 0,2 dla płyty referencyjnej oraz MOD 3%N $\gamma MS5$ dla płyty z dodatkiem modyfikatora. Zawartość formaldehydu w wytworzonej płycie została zredukowana o 9,5% w porównaniu do płyty referencyjnej, co przedstawiono na fig. 1 przy oznaczeniu MOD 3%N $\gamma MS5$. Suma lotnych związków organicznych (TVOC) oznaczonych pomiędzy n-heksanem a n-heksadekanem (n-C6 – n-C16) emitowanych z badanych płyt uległa zmniejszeniu w porównaniu do płyty referencyjnej o 88%. W przypadku bardziej lotnych węglowodorów (<C6) emisja zmniejszyła się o 52% w odniesieniu do płyty referencyjnej, co szczegółowo przedstawiono w Tabeli 1.

Przykład 6

W pierwszym etapie zmodyfikowano standardową żywicę klejową MUF nanobiomodyfikatorem. Żywicę melaminowo-mocznikowo-formaldehadową o lepkości 258 mPa·s oraz zawartości suchej masy 65,7% zmodyfikowano poprzez dodanie modyfikatora $N\gamma MS5$ w ilości 3% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej i mieszano przy użyciu laboratoryjnego mieszadła mechanicznego z prędkością 700 obr/min przez okres 10 minut w temperaturze $20 \pm 2^\circ C$. Otrzymana kompozycja klejowa charakteryzowała się zawartością suchej masy 64,3% oraz lepkością 249 mPa·s. W drugim etapie do uzyskanej kompozycji klejowej dodano 3% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej utwardzacza, którym był 40%-owy roztwór NH_4NO_3 . Czas żelowania w temperaturze $100^\circ C$ zmodyfikowanej kompozycji klejowej z dodatkiem utwardzacza wyniósł 112 s. W kolejnym etapie mieszaninę modyfikowanej żywicy wraz z utwardzaczem naniesiono na surowiec, którym były w 100% wióry drzewne poprzez natrysk pneumatyczny. Surowiec drzewny pokryty spoiwem uformowano w kobierzec, a następnie wyprasowano stosując parametry jak w przykładzie 1, uzyskując płytę drewnopochodną, która charakteryzowała się zredukowaną zawartością formaldehydu o 63,04%, co przedstawiono na Fig. 1 przy oznaczeniu MOD 3%N $\gamma S5$ (II). Moduł sprężystości przy zginaniu jest wyższy o 6,62%, a wytrzymałość na zginanie wyższa o 13,40% w porównaniu do płyty referencyjnej, co przedstawiono na Fig. 2 przy oznaczeniu MOD 3%N $\gamma MS5$ (II).

Przykład 7

W pierwszym etapie zmodyfikowano standardową żywicę klejową UF nanobiomodyfikatorem. Żywicę mocznikowo-formaldehadową o lepkości 162 mPa·s oraz zawartości suchej masy 64,7% zmodyfikowano poprzez dodanie modyfikatora $N\gamma MS5$ w ilości 1% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej i mieszano przy użyciu laboratoryjnego mieszadła mechanicznego z prędkością 700 obr/min przez okres 10 minut w temperaturze $20 \pm 2^\circ C$. Otrzymana kompozycja klejowa charakteryzowała się zawartością suchej masy 64,3% oraz lepkością 154 mPa·s. W drugim etapie do uzyskanej kompozycji klejowej dodano 3% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej utwardzacza, którym był 40%-owy roztwór NH_4NO_3 . Czas żelowania w temperaturze $100^\circ C$ zmodyfikowanej kompozycji klejowej z dodatkiem utwardzacza wyniósł 71 s. W kolejnym etapie mieszaninę modyfikowanej żywicy wraz z utwardzaczem naniesiono na surowiec, którym były w 100% wióry drzewne, poprzez natrysk pneumatyczny. Surowiec drzewny pokryty spoiwem uformowano w kobierzec, a następnie wyprasowano w podwyższonej temperaturze $210^\circ C$ przy zastosowaniu współczynnika czasu prasowania $6 s \cdot mm^{-1}$ grubości płyty, uzyskując płytę drewnopochodną, która charakteryzowała się zredukowaną zawartością formaldehydu o 25,0%, co przedstawiono na Fig. 1 przy oznaczeniu MOD 1%N $\gamma MS5$ (II). Moduł sprężystości przy zginaniu jest wyższy o 4,0%, a wytrzymałość na zginanie wyższa o 10,30% w porównaniu do płyty referencyjnej, co przedstawiono na Fig. 2 przy oznaczeniu MOD 1%N $\gamma MS5$ (II). Wytrzymałość na rozciąganie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny płyty zwiększyła się o 6,5% w porównaniu do płyty referencyjnej, co pokazano na Fig. 3 przy oznaczeniu MOD 1%N $\gamma MS5$ (II).

Tabela 1

Właściwości wytworzonych płyt

Oznaczenie płyty	Zawartość formaldehydu	Emisja formaldehydu	Wytrzymałość na zginanie	Moduł sprężystości przy zginaniu	Wytrzymałość na rozciąganie prostopadłe do płaszczyzny płyty	Emisja TVOC	Emisja <C6
	mg/100g z.s.p.	mg/m ³ powietrza	N/mm ²				
0.1	4,6	-	19,4	2720	1,03	-	-
MOD 2%N γ MS5 (Przykład 4)	3,9	-	22,2	2990	0,94	-	-
MOD 1%N γ MS5 (Przykład 3)	3,4	-	21,6	2830	1,10	-	-
MOD 3%N γ MS5 (II)(Przykład 6)	1,7	-	22,0	2900	0,98	-	-
0.2	2,1	0,039	18,9	3410	0,67	369	84
MOD 2%N BS5 (Przykład 1)	1,9	0,020	18,2	3250	0,63	-	-
MOD 3%N γ MS5 (Przykład 5)	1,9	0,037	19,2	3500	0,65	43	40
0.3	8,3	-	10,0	2080	0,31	-	-
MOD 1%N FS5 (Przykład 2)	7,3	-	15,0	2880	0,36	-	-

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-ekonomiczne:

- Otrzymano wzrost wytrzymałości na zginanie nawet o 88,7% oraz wytrzymałości na rozciąganie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny płyty nawet o 20% w porównaniu do płyty standardowej (korzyść: wzrost wytrzymałości spoiny klejowej, spełnienie wymagań norm europejskich w zakresie wytrzymałości, produkt dobrej jakości). Zachowano wartość modułu sprężystości powyżej $1800 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ (dla płyt wiórowych typu P2 z zakresu grubości powyżej 6 mm do 13 mm) oraz powyżej $1600 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ (dla płyt wiórowych typu P2 z zakresu grubości powyżej 13 mm do 20 mm) co jest minimalną wartością określaną przez normę PN-EN 312:2011 „Płyty wiórowe – wymagania techniczne”;
- W wytworzonych płytach uzyskano redukcję zawartości formaldehydu nawet o 63%, emisji formaldehydu nawet o 48,7%, TVOC o 88% i <C6 o 52% odpowiednio w porównaniu do płyty standardowej (korzyść: ochrona zdrowia, spełnienie wymagań norm europejskich w zakresie klasy higieniczności);
- Zwiększono stopień wykorzystania odnawialnych surowców naturalnych (korzyść: substytucja zasobów petrochemicznych surowcami odnawialnymi);
- Zwiększono stopień ponownego wykorzystania materiałów odpadowych (korzyść: możliwość recyklingu);
- Wzrost trwałości/stabilności spoiwa, obniżona nasiąkliwość (korzyść: wydłużenie żywotności produktu)

Podsumowując, dzięki zastosowaniu powyższego rozwiązania w porównaniu z komercyjną płytą otrzymano dobrej jakości produkt o zwiększonej wytrzymałości na zginanie, nawet o 88,7% oraz o wytrzymałości na rozciąganie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny płyty nawet o 20%. Jednocześnie produkt zachowuje wymaganą przez normę PN-EN 312:2011 „Płyty wiórowe – wymagania techniczne” wartość modułu sprężystości powyżej $1800 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ (dla płyt wiórowych typu P2 z zakresu grubości powyżej 6 mm do 13 mm) oraz powyżej $1600 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ (dla płyt wiórowych typu P2 z zakresu grubości powyżej 13 mm do 20 mm).

LITERATURA

Frąckowiak I., Warcok F., Fuczek D., Andrzejak C. (2011): The influence of UF molar ratio on selected particleboard properties. *Drewno-Wood* 54 (186):39–49.

Zhang H., Zhang J., Song S., Wu G., Pu J. (2011): Modified nanocrystalline cellulose from two kinds of modifiers used for improving formaldehyde emission and bonding strength of urea-formaldehyde resin adhesive. *Bioresources* 6(4): 4430–4438.

Samarzija-Jovanovic S., Jovanovic V., Konstantinovic S., Markovic G., Marinovic-Cincovic M. (2011): Thermal behavior of modified urea-formaldehyde resin. *J. Therm. Anal. Cal.* 104:1159–1166.

Kurta S.A., Fedorchenko S.V., Chaber M.V. (2004): Investigation of the stability of the modified urea-formaldehyde resin. *Polimery* 49 (1): 49–51.

PL/EP 2531607 T3 (opubl. 2012-12-12): Kleje z chitozanu modyfikowanego przez grzyby i kompozyty drzewne wykonane z klejów.

US 4409293 (opubl. 1983-10-11): Wood composites of low formaldehyde emission.

EP1742542 (opubl. 2007-01-17): Water-resistance vegetable protein adhesive dispersion compositions.

PL/EP 2386683 (opubl. 2011-11-16): Sposób wytwarzania materiałów kompozytowych na bazie żelu.

US 2016/0355710 A1 (opubl. 2016-12-08): Nanocrystalline cellulose derived formaldehyde-based adhesive, uses thereof and process for preparing same.

CN107987763A (opubl. 2018-05-04): Low-formaldehyde-emission urea-formaldehyde adhesive and preparation method thereof.

WO/2009/086141 (opubl. 2009-07-09): Wood adhesives containing reinforced additives for structural engineering products.

- Veigel S., Müller U., Keckes J., Obersiebzig M., Gindl-Altmutter W. (2011): Cellulose nanofibrils as filler for adhesives: Effect on specific fracture energy of solid wood-adhesive bonds. *Cellulose* 18, 1227–1237.
- Veigel S., Rathke J., Weigl M., Gindl-Altmutter W. (2012): Particle board and oriented strand board prepared with nanocellulose-reinforced adhesive. *J. Nanomater.* 2012 (1).
- Solt P., Konnerth J., Gindl-Altmutter W., Kantner W., Moser J., Mitter R., van Herwijnen H.W.A., Technological performance of formaldehyde-free adhesive alternatives for particleboard industry, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Volume 94, 2019, 99–131.
- Whitfield, R. M., F. C. Brown, and R. Low. "Socio-economic benefits of formaldehyde to the European Union (EU 25) and Norway." *Global Insight*, Lexington, MA (2007).
- Diem H, Matthias G, Wagner RA. Amino resins, *ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2010.
- Irle, M., and M. C. Barbu. „Wood-based panel technology.” *Wood-based panels: an introduction for specialists* (2010): 1–94.
- Deppe HJ, Ernst K. *Taschenbuch der Spanplattentechnik*. DRW-Verlag; 2000.
- Dunky M., Pizzi A., Chapter 23 – Wood adhesives, Editor(s): D.A. Dillard, A.V. Pocius, M. Chaudhury, *Adhesion Science and Engineering*, Elsevier Science B.V., 2002, Pages 1039–1103, ISBN 9780444511409, <https://doi.org/10.1016/B978-044451140-9/50023-8>.
- Six C., Richter F. Isocyanates, organic, *ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005.
- Mantanis GI., Athanassiadou ET., Barbu MC., Wijnendaele K. Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB industries. *Wood Mater Sci Eng* 2018;13:104–16.
- Malin N. Columbia forest products launches a revolution in plywood adhesives. *Environmental Building News* 2005;14:9.
- FAOSTAT, 2020, Forestry Production and Trade, www.fao.org/faostat/en/#data/FO accessed 30.10.2020
- <https://ihsmarkit.com/products/formaldehyde-chemical-economics-handbook.html>

Zastrzeżenia patentowe

1. **Kompozyt lignocelulozowy** wytworzony z rozdrobnionych surowców lignocelulozowych, **znamienny tym**, że zawiera surowiec lignocelulozowy w ilości do 50% i spoiwo na bazie żywicy aminowej modyfikowanej nanobiopolimerem żywicy klejowej, przy czym nanobiomodyfikator żywicy klejowej stanowi nanocelulozowy modyfikator funkcjonalizowany związkami krzemooorganicznymi i zawiera utwardzacz, korzystnie w postaci azotanu amonu, przy czym spoiwo na bazie żywicy aminowej stanowi żywica wybrana spośród żywicy melaminowo-mocznikowo-formaldehydowej MUF lub żywicy mocznikowo-formaldehydowej UF, i gdzie nanobiomodyfikator funkcjonalizowany związkami krzemooorganicznymi wybranymi spośród: γ MS5 – γ -metakryloksypropylotrimetoksylsilanu BS5 – izobutylotrimetoksylsilanu i FS5 – (3,3,3-trifluoropropyl)trimetoksylsilanu, jest zawarty w ilości nie większej niż 3% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej.
2. Kompozyt lignocelulozowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że spoiwo na bazie żywicy aminowej stanowi żywica melaminowo-mocznikowo-formaldehydowa MUF.
3. Kompozyt lignocelulozowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utwardzacz stanowi 40%-owy roztwór azotan amonu w ilości co najmniej 2%, korzystnie w ilości 2–3%.
4. Kompozyt lignocelulozowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytrzymałość kompozytu na zginanie jest nie mniejsza niż $11 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ dla płyt wiórowych typu P2 z zakresu grubości powyżej 6 mm do 13 mm oraz powyżej 13 mm do 20 mm.
5. Kompozyt lignocelulozowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że moduł sprężystości przy zginaniu jest nie mniejszy niż $1800 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ dla płyt wiórowych typu P2 z zakresu grubości powyżej 6 mm do 13 mm lub nie mniejszy niż $1600 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ dla płyt wiórowych typu P2 z zakresu grubości powyżej 13 mm do 20 mm.

6. Kompozyt lignocelulozowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytrzymałość na rozciąganie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny płyty kompozytu jest nie mniejsza niż $0,40 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ dla płyt wiórowych typu P2 z zakresu grubości powyżej 6 mm do 13 mm lub nie mniejsza niż $0,35 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ dla płyt wiórowych typu P2 z zakresu grubości powyżej 13 mm do 20 mm.
7. Kompozyt lignocelulozowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stanowi kompozyt o zmniejszonej zawartości formaldehydu i emisji formaldehydu, przy czym zawartość formaldehydu w kompozycie, wartość perforatora, jest nie większa niż $8 \text{ mg}\cdot 100 \text{ g}^{-1}\text{z.s.p.}$, a emisja formaldehydu z płyty jest nie większa niż $0,124 \text{ mg}\cdot\text{mm}^{-3}$ powietrza.
8. **Sposób wytwarzania kompozytu lignocelulozowego, znamienny tym**, że surowiec drzewny i lignocelulozowy rozdrabnia się, a następnie sortuje z wyodrębnieniem frakcji nie mniejszej niż 2 mm oraz nie większej niż 8 mm w przypadku surowca drzewnego oraz nie mniejszej niż 1 mm w przypadku surowca lignocelulozowego, następnie tak przygotowany surowiec suszy się do uzyskania wilgotności nie większej niż 3%, miesza w stosunku 100% surowca drzewnego lub nie więcej niż 70% surowca drzewnego i 30% surowca lignocelulozowego, po czym nanosi się środek wiążący w postaci spoiwa na bazie żywicy aminowej modyfikowanej nanocelulozowym modyfikatorem funkcjonalizowanym związkami krzemooorganicznym, formuje kobierzec i prasuje na gorąco, przy czym spoiwo na bazie żywicy aminowej stanowi żywica wybrana spośród żywicy melaminowo-mocznikowo-formaldehydowej MUF lub żywicy mocznikowo-formaldehydowej UF, zaś nanobiomodyfikator funkcjonalizowany jest związkami krzemooorganicznymi wybranymi spośród: γMS5 – γ -metakryloksypropylotrimetoksylsilanu, BS5 – izobutylotrimetoksylsilanu i FS5 – (3,3,3-trifluoropropyl)otrimetoksylsilanu.
9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie wytwarzania kompozytu lignocelulozowego modyfikuje się żywicę klejową MUF nanobiomodyfikatorem żywicy klejowej, który stanowi nanocelulozowy modyfikator funkcjonalizowany związkami krzemooorganicznymi.
10. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że zawartość nanobiomodyfikatora w spoiwie wynosi co najmniej 0,8% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej.
11. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że powstałą mieszaninę żywicy – w odniesieniu do jej suchej masy i nanobiomodyfikatora miesza się co najmniej przez 10 minut w temperaturze $18\text{--}22^\circ\text{C}$.
12. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że w drugim etapie wytwarzania kompozytu lignocelulozowego, do uzyskanego spoiwa dodaje się utwardzacz w ilości co najmniej 2% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej, po czym zmodyfikowana kompozycja klejowa z dodatkiem utwardzacza żeluje w temperaturze $100 \pm 0,5^\circ\text{C}$.
13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że utwardzacz stanowi 40%-owy roztwór NH_4NO_3 .
14. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że w trzecim etapie wytwarzania kompozytu lignocelulozowego mieszaninę modyfikowanej żywicy wraz z utwardzaczem nanosi się na surowiec, a następnie surowiec pokryty spoiwem formuje się w kobierzec, po czym prasuje w podwyższonej temperaturze wynoszącej $170\text{--}220^\circ\text{C}$ i przy współczynniku czasu prasowania $6\text{--}8 \text{ s}\cdot\text{mm}^{-1}$ grubości płyty kompozytu, przy czym ciśnienie prasowania wstępne wynosi $20,5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$, a końcowe wynosi $0 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$, uzyskując kompozyt lignocelulozowy.
15. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stopień zaklejenia zawarty jest w przedziale 7–13%.
16. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stopień zaklejenia zawarty jest w przedziale 10–11%.
17. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że wytwarza się kompozyt lignocelulozowy, który ma zredukowaną emisję formaldehydu o co najmniej 40% i zredukowaną zawartość formaldehydu o co najmniej 8% w porównaniu do płyty referencyjnej.

Rysunki

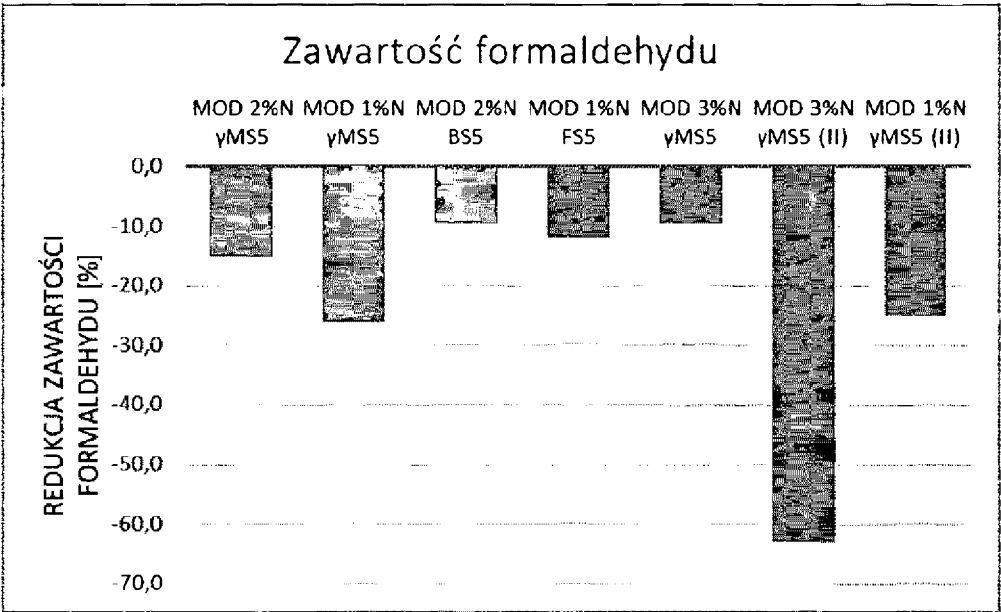


Fig. 1

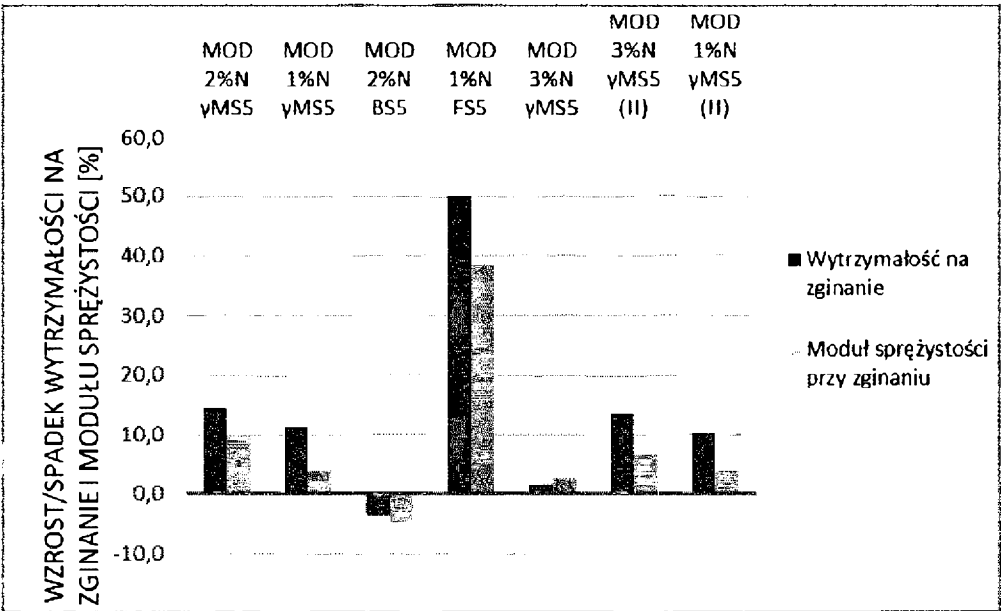


Fig. 2

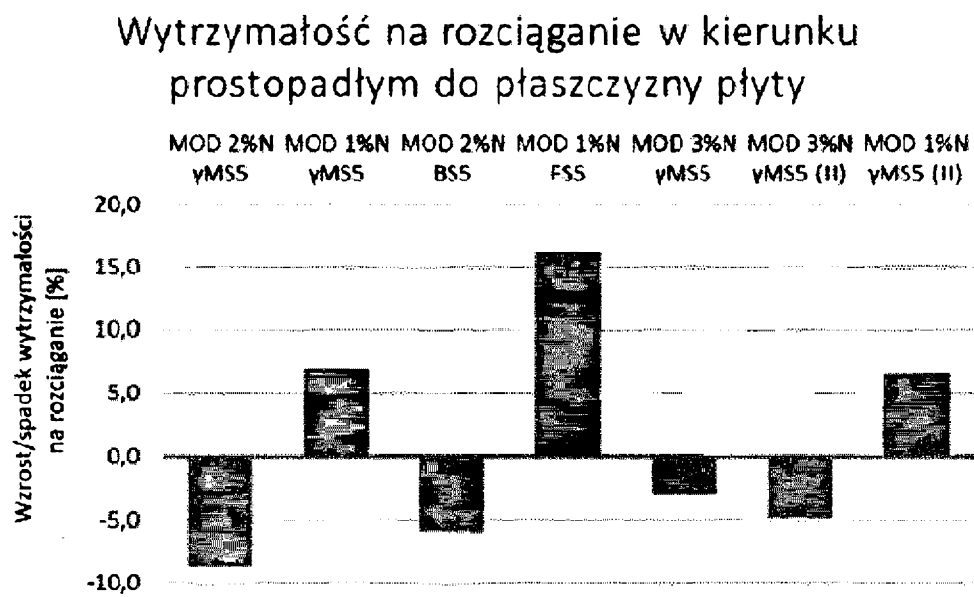


Fig. 3