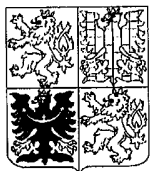


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14.01.1998**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **14.01.1997**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/970158**
(33) Země priority: **FI**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.03.2000**
(Věstník č. 3/2000)
(86) PCT číslo: **PCT/FI98/00024**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/31762**

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 2468

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:
C 09 J 197/02
D 21 B 1/00

(71) Přihlašovatel:
NESTE CHEMICALS OY, Espoo, FI;

(72) Původce:
Viikari Liisa, Helsinki, FI;
Hase Anneli, Espoo, FI;
Qvintus-Leino Pia, Espoo, FI;
Kataja Kirsi, Helsinki, FI;
Tuominen Simo, Huuvuri, FI;
Gädda Lars, Porvoo, FI;

(74) Zástupce:
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
140 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Lepivé pojivo, způsob přípravy lepivého
pojivového prostředku, třískové desky,
vláknité desky, desky z lístkových třísek a
podobné produkty na bázi dřeva a způsob
jejich přípravy**

(57) Anotace:

Lepivé pojivo pro lepení lignocelulózových třísek, vláken a lístkových třísek rostlinného původu k tvorbě třískových desek, vláknitých desek, desek z lístkových třísek a podobných produktů na bázi dřeva, zahrnuje oxidační enzym a rozpuštěnou frakci, získanou enzymatickým zpracováním vláknitých lignocelulózových surovin. Způsob přípravy lepivého pojivového prostředku zahrnuje působení hydrolytického enzymu ve vodném médiu, zpětný zisk rozpuštěného materiálu, tvorbu vodné suspenze, obsahující uvedený materiál a oxidázu, a jeho oxidaci zaváděním plynu, obsahujícího kyslík. Způsob přípravy třískových desek, vláknitých desek a podobných produktů na bázi dřeva zahrnuje lepení třísek, vláken nebo lístkových třísek enzymaticky oxidovanou a polymerizovanou ve vodě rozpustnou frakci, obsahující sacharidy a lignin. Třískové, vláknité desky, desky z lístkových třísek a podobné produkty na bázi dřeva zahrnují lignocelulózové třísky, vlákna nebo

lístkové třísky rostlinného původu smíchané a lepené dohromady oxidovanou a polymerizovanou sacharid/ligninovou frakcí za přítomnosti oxidázy.

LEPIVÉ POJIVO, ZPŮSOB PŘÍPRAVY LEPIVÉHO POJIVOVÉHO PROSTŘEDKU, TŘÍSKOVÉ DESKY, VLÁKNITÉ DESKY, DESKY Z LÍSTKOVÝCH TŘÍSEK A PODOBNÉ PRODUKTY NA BÁZI DŘEVA A ZPŮSOB JEJICH PŘÍPRAVY

Oblast techniky

Předmětný vynález se vztahuje k výrobě vláknitých desek, zejména vláknitých desek střední hustoty, které obsahují vláknité lignocelulózové částice, smíchané a spojené dohromady lepivým pojivem. Předmětný vynález se týká zejména nových lepivých pojiv, způsobu jejich přípravy a vláknitých desek vyráběných s použitím lepidel.

Dosavadní stav techniky

Rychlý nárůst výroby třískových a vláknitých desek a desek z lístkových třísek, zvláště vláknitých desek střední hustoty a zejména MDF desek, během posledních desetiletí vyžaduje lepidlo, které je levné, dostupné ve velkých množstvích a nezávislé na ropě. Lignin splňuje všechny tyto požadavky a neobsahuje formaldehyd, který je již tradičně považován za vážný problém v případě močovino-formaldehydových (UF) lepidel. Přírodní lignin, jako hlavní dřevná složka, není ani hydroskopický ani rozpustný ve vodě. Během rozvláknování se však díky degradaci a chemickým změnám stává ve vodě rozpustným.

Vzhledem k tomu, že má strukturu polyfenolu, měl by lignin jako lepidlo být podobný fenol-formaldehydovým (PF) pryskyřicím. To platí pro přírodní lignin ve dřevu, zatímco technické ligniny (lignosulfonát nebo sulfátový lignin) mají vážná omezení vzhledem k jejich nízké reaktivitě (sulfátový lignin) nebo vzhledem k jejich vysoké hydroskopicitě (lignosulfonáty).

Použití sulfitového výluhu (SSL) jako lepidla pro papír, dřevo a jiné lignocelulózové materiály je v dané oblasti techniky dobře známé a mnoho patentových přihlášek bylo během posledních třiceti let podáno na použití ligninových produktů jako lepidel pro třískové desky, překližky a vláknité desky namísto běžných PF a UF lepidel. Odkaz je proveden na DE Patents čísla 3 037 992, 3 621 218, 3 933 279, 4 020 969, 4 204 793 a 4 306 439 a PCT Applications, publikované pod čísly WO 93/25622, WO 94/01488, WO 95/23232 a WO 96/03546.

Hlavní nevýhodou, která odrazuje od použití SSL jako lepidla pro výrobu vláknitých desek, je jeho hydroskopicitu. Z tohoto důvodu nemůže vážně konkurovat jiným přírodním nebo syntetickým lepidlům.

Bylo prokázáno, že lakázové enzymy a jiné peroxidázy mohou být použity jako katalyzátory polymerizace nebo tvrzení ligninu (DE Patent No. 3 037 992, WO 96/03546). Enzymy katalyzující radikálové reakce však dosud vykazovaly omezený úspěch. Vlákna a dřevěné štěrky, používané pro výrobu vláknitých desek, obsahují 5 až 20 % vody a použité lakázy potřebují vodu k tomu, aby účinně katalyzovaly polymerizační reakce nutné k rozsáhlému pojení vláknitých desek. Sulfátový lignin, podobně jako přírodní lignin, je však převážně nerozpustný ve vodě a proto se při výrobě tvoří dvě pevné fáze. Nerovnoměrné rozmístění způsobuje tvorbu skvrn a výrazné selhání silových vlastností desky, tvořené během lisovacího stádia.

Dalším problémem, vztahujícím se k použití izolovaného ligninu, je vysoká cena sulfátového ligninu, která se pohybuje na hranici pro ekonomickou výrobu třískových desek.

Z výše uvedených důvodů nevedly dosud způsoby výroby desek na bázi ligninu k žádnému výraznému praktickému použití.

Místo lepidel na bázi ligninu byla navržena aktivace ligninu v dřevních vláknech pomocí lakázy a použití těchto vláken bez použití dalších pojiv pro výrobu vláknitých desek (EP Patent Application No. 0 565 109). Hlavním problémem této technologie je dlouhá inkubační doba (až 7 dní).

Složky, pocházející z jednoletých rostlinných materiálů, jako jsou feruloylarabinoxylany, mohou být také použity jako přídavky do lepidel třískových desek. Proto mohou být podle Feldmana a spol. (WO 96/03546) dřevná vlákna a štěrky pojeny dohromady pomocí oxidovaných fenolických polysacharidů. Tyto xylany se vyskytují pouze v jednoletých rostlinách, ne v materiálech z měkkého nebo tvrdého dřeva. Nejsou průmyslově dostupné.

Podstata vynálezu

Předmětný vynález si klade za cíl odstranění problémů, vztahujících se k současnému stavu techniky. Předmětem předmětného vynálezu je zejména poskytnout nové lepidlo na bázi

sacharid/ligninu pro přípravu vláknitých desek a podobných produktů na bázi dřeva. Dalším předmětem předmětného vynálezu je poskytnutí nových vláknitých desek a podobných produktů na bázi dřeva. Třetím předmětem je poskytnutí metody výroby lepidla.

Tyto a další předměty, spolu s jejich výhodami, které se týkají lepidel na bázi ligninu a způsobů jejich výroby, které by se měly stát zřejmými ze specifikace, která následuje, jsou dosaženy v předmětném vynálezu, jak je zde a dále popsáno a nárokováno.

V dané oblasti techniky je známo, že během mechanické rafinace třísek je část sloučenin vláknité suroviny rozpuštěna (asi 1 % hmotnosti vlákna). Tato frakce, která primárně obsahuje stejné chemické složky jako vlákna (sacharidy, extrahovatelné látky a lignin), dekontaminuje cirkulační vody a vytékající kapaliny z papíren a zvyšují objemy odpadních vod, které je třeba čistit. Různé filtrační a koncentrační metody jsou používány pro oddělení rozpuštěných sloučenin od procesních vod. Výsledkem je zisk koncentrované odpadní frakce bez jakéhokoli praktického použití.

V naší souběžně podané přihlášce bylo ukázáno, že tato rozpustná lignin/sacharidová frakce je zvláště užitečná jako přísada nebo adjuvans pro lepení třískových desek, vláknitých desek a jiných podobných produktů na bázi dřeva. Zejména dobrého lepení je dosaženo v případě, že je tato frakce polymerizována s enzymem lakázou (nebo podobnou oxidázou). Výsledky jsou na stejné úrovni jako ty, získané při použití běžných fenolových nebo močovino-formaldehydových pryskyřic.

V souvislosti s předmětným vynálezem jsme zjistili, že podobná frakce rozpustných sacharidů, extrahovatelných látek a ligninových sloučenin může být získána hydrolýzou a oloupáním lignocelulózových vláken pomocí enzymů, schopných odstranit sacharidové vrstvy z povrchu vláken. Tyto enzymy zahrnují hydrolázy, tzn. enzymy typicky hydrolyzující celulózu, hemicelulózu nebo pektin z vláken. Vedle sacharidů tyto enzymy odstraňují také lignin-sacharidové frakce, přítomné v dřevitých materiálech.

Tato metoda tedy produkuje zvýšené množství ve vodě rozpustné frakce, obsahující sacharidy, extrahovatelné látky a lignin, použitelné jako lepidlo. Metoda může být použita také pro jakýkoli jiný typ suroviny, odvozené od rostlin a může být použita pro limitovanou nebo rozsáhlou hydrolýzu.

Předmětný vynález také zahrnuje způsob přípravy lepidivého pojivového prostředku, který zahrnuje kroky

- zpracování vláknité lignocelulózové suroviny hydrolytickým enzymem ve vodném prostředí,
- zpětné získání rozpuštěného materiálu po zpracování enzymem,
- vytvoření vodné suspenze, obsahující výše uvedený materiál a oxidázu, a
- oxidování výše uvedeného materiálu za přítomnosti výše uvedené oxidázy pomocí zavedení plynu, obsahujícího kyslík, do suspenze.

Výše popsany způsob může být proveden smícháním lignocelulózových třísek, vláken a lístkových třísek rostlinného původu s rozpuštěným materiálem a oxidázou za vytvoření vytvrditelného prostředku, který může být tvarován do třiskových desek, desek z lístkových třísek, vláknitých desek nebo podobných produktů na bázi dřeva oxidováním a polymerizováním rozpuštěného materiálu za přítomnosti výše zmíněné oxidázy a kyslíku.

Enzymaticky získaná frakce může být kombinována nebo použita spolu s (neenzymaticky vyráběnou) rozpustnou frakcí mechanické nebo chemimechanické rafinace lignocelulózové suroviny.

Předmětný vynález bude nyní vysvětlen detailněji s pomocí následujícího podrobného popisu a s odkazem na řadu pracovních příkladů.

V souvislosti s předmětným vynálezem označují termíny "lepidlo", "lepidivé pojivo" a "pryskyřice" chemický prostředek, který v mokřích stádiích výroby např. třiskových a vláknitých desek, poskytuje lepení třísek, vláken nebo lístkových třísek. Po tepelném lisování během výroby desky působí prostředek, obsahující polymerizovanou pryskyřici, jako pojivo, které drží třísky nebo vlákna nebo lístkové třísky spojené dohromady.

Termín "produkt na bázi dřeva" označuje jakékoli produkty na bázi lignocelulózy, jako jsou třiskové desky, vláknité desky (včetně vláknitých desek vysoké a střední hustoty, tzn. tvrdé a MDF desky), desky z lístkových třísek, překližky a podobné produkty, složené z třísek, vláken nebo lístkových třísek rostlinného původu, zejména odvozené od dřeva nebo prstencovitých nebo víceletých rostlin, smíchaných a spojených dohromady lepidivým pojivem.

"Hydroláza" znamená enzym, který štěpí (hydrolyzuje) esterové a glykosidické vazby ve struktuře sacharidů. Hydroláza použitá pro účel předmětného vynálezu působí na vazby mezi monosacharidovými jednotkami a/nebo mezi postraními řetězci monosacharidových jednotek a monosacharidy. Proto enzymový přípravek s hydrolázovou aktivitou přednostně zahrnuje celulózu, hemicelulózu, amylázu, pektinázu nebo jejich kombinace. Vhodné celulózy jsou cellobiohydrolázy a endoglukanázy, vhodné hemicelulózy jsou vybrány z xylanáz a mannanáz. Pektinázový přípravek může působit na kyselinu galakturonovou, rhamnózu, xylózu, fruktózu, arabinózu a/nebo galaktózové složky, xyloglukany a/nebo arabinoglukanové složky buněčných stěn rostlin. Přípravek hydrolytických enzymů může obsahovat směsi výše uvedených enzymů, zejména směsi celuláz a hemiceluláz. Přípravek však může obsahovat kromě hydroláz také jiné enzymy.

Celulázové přípravky typicky obsahují jednu nebo několik cellobiohydroláz (E.C.3.2.1.91) a endoglukanáz (E.C.3.2.1.4). Komerčně jsou vyráběny plísněmi, patřícími do kmene *Trichoderma* nebo *Humicola*. Pektinázy zahrnují velkou skupinu enzymů, které jsou schopny degradovat pektinové látky rostlinných buněčných stěn. Komerční pektinázy obsahují např. následující enzymy: pektinesterázu (E.C.3.1.1.11), polygalakturonázu (E.C.3.2.1.15), exopolygalakturonázu (E.C.3.2.1.67), pektinlyázu (E.C. 4.2.2.2), endoglukanázu (E.C.3.2.1.4.) a mannanázu (E.C.3.2.1.78). Hemicelulózy jsou enzymové přípravky, které obsahují enzymy, působící na xylany, mannany a pektinové látky. Xylanázy (E.C.3.2.1.8) a mannanázy (E.C.3.2.1.78) mohou být vyráběny mnoha bakteriemi a plísněmi, zvláště kmene *Trichoderma* a *Humicola*.

Pro polymerizování ligninu a sacharidů rozpustných dřevných frakcí jsou použity oxidační enzymy, schopné katalyzovat oxidaci fenolových skupin. Tyto enzymy jsou oxidoreduktázy, jako jsou peroxidázy a oxidázy. "Peroxidázy" jsou enzymy, které katalyzují oxidační reakci za použití peroxidu vodíku jako substrátu, zatímco "oxidázy" jsou enzymy, které katalyzují oxidační reakce za použití molekulového kyslíku jako substrátu. Fenoloxidázy (E.C.1.10.3.2 benzendiol:O₂-oxidoreduktáza) katalyzují oxidaci o- a p-substituovaných fenolových hydroxylových a amino/aminových skupin v monomerních a polymerních aromatických sloučenin. Oxidační reakce vede ke vzniku fenoxi- radikálů a konečně k polymerizaci ligninu a případně sacharidových látek. V metodě předmětného vynálezu může být použitý enzym

jakýkoli enzym, katalyzující vznik biologických radikálů a sekundární chemickou polymerizaci nízkomolekulárních ligninů, tedy např. lakáza, tyrosináza, peroxidáza nebo oxidáza.

Jako specifické příklady oxidáz mohou být uvedeny následující: Lakázy (E.C.1.10.3.2), katecholoxidázy (E.C.1.10.3.1), tyrosinázy (E.C.1.14.18.1) a bilirubinoxidázy (E.C.1.3.3.5). Lakázy jsou zejména upřednostňované oxidázy. Mohou být získány z bakterií a plísní, patřících např. mezi následující kmeny: *Aspergillus*, *Neurospora*, *Podospora*, *Botrytis*, *Lentinus*, *Polyporus*, *Rhizoctonia*, *Coprinus*, *Coriolus*, *Phlebia*, *Pleurotus*, *Fusarium* a *Trametes*.

Vhodné peroxidázy mohou být získány z rostlin nebo plísní nebo bakterií. Upřednostňované peroxidázy jsou ty, které pocházejí z rostlin, zejména křenová peroxidáza a peroxidáza ze sojových bobů.

Termíny "surfaktant" nebo "povrchově aktivní činidlo" jsou užívány jako synonyma, označující sloučeniny, které mají afinitu k vodě a k hydrofobním (např. mastným) materiálům a tím napomáhají suspenzi hydrofobních materiálů ve vodě.

Rozpustná frakce pocházející z dřevných vláken

Během průmyslové rafinace dřeva je dřevěná surovina, odvozená od různých druhů dřeva, rafinována, např. rafinačním mechanickým rozvlákňováním (RMP), tlakovým rafinačním mechanickým rozvlákňováním (PRMP), termomechanickým rozvlákňováním (TMP), dřevovinovým rozvlákňováním (GW) nebo tlakovým dřevovinovým rozvlákňováním (PGW) nebo chemitermomechanickým rozvlákňováním (CTMP), do jemných vláken postupy, které oddělují jednotlivá vlákna od sebe.

Během zpracování je část suroviny (asi 0,1 až 5 %, typicky asi 0,5 až 2 %) obvykle rozpuštěna ve vodné fázi, což je způsobeno převládajícími podmínkami, jako je vysoká teplota při rafinaci. Tyto rozpuštěné frakce jsou složeny ze základních složek dřeva; celulózy, hemicelulózy a ligninu. Množství závisí na druhu dřeva a použitých podmínkách rafinace. Procesní vody z mechanického rozvolňování štěpků měkkého dřeva obsahují zhruba 40 až 70 % sacharidů, 10 až 25 % ligninu a 1 až 10 % extrahovatelných látek. Procesní vody při rozvlákňování tvrdého dřeva obsahují, na rozdíl od měkkého dřeva, asi 20 až 60 % sacharidů, 10 až 25 % ligninu a 10 až 40 %

extrahovatelných látek. Procentuální podíly jsou uvedeny pouze podle příkladů a byly vypočteny ze sušiny pevné látky.

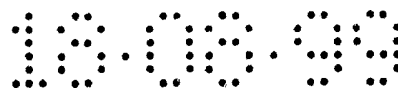
Působením hydroláz na rafinovaný materiál v kombinaci s rafinací (tzn. před, během nebo po ní) lze zvýšit absolutní a relativní množství rozpuštěných sacharidů, ligninu a extrahovatelných látek. Působení enzymů je prováděno při teplotě v rozmezí od 20 do 80 °C a pH v rozmezí od 4 do 8 po dobu od 1 min do 72 hodin, zejména 10 min až 24 hodin. Aktivita použitého enzymu se pohybuje od 10 do 5000 nkat/g substrátu.

Způsob enzymatického zpracování podle předmětného vynálezu může být použit pro jakoukoli lignocelulóзовou surovinu, jako jsou piliny, rostlinné odpadní materiály nebo průmyslová vlákna.

V souvislosti s předmětným vynálezem se ukázalo, že různé složky oloupané frakce jsou vždy reaktivní vzhledem k oxidaci v přítomnosti oxidačních enzymů. Jak je prokázáno výsledky v Příkladu 3, ve vodě rozpustné frakce, získané ze smrku, borovice a MDF-vlákna, zpracovaná hydrolytickým enzymem, mohou být enzymaticky oxidovány. Aniž bychom se omezovali na jakoukoli specifickou teorii, předpokládá se, že vznikají různé oxidované sloučeniny, obsahující např. fenoxi- radikály, které poskytují adhezi na lignocelulóзовé třísky a vlákna a které se účastní polymerizačních reakcí.

Příprava prostředku lepivého pojiva

Podle předmětného vynálezu může být oddělená sacharid/ligninová frakce po enzymatickém působení formulována do lepivého pojiva, a to jejím smícháním s oxidázou, čímž dojde k oxidaci a polymerizaci přítomných sacharidů, ligninu a extrahovatelných látek. Pro tento účel jsou rozpustné frakce odděleny od vláken a vodná fáze je koncentrována filtrací, ultrafiltrací nebo odpařením nebo jinou vhodnou separační technikou. Obsah sušiny v rozpustné frakci je obvykle nižší než 10 hm.%, často nižší než 5 hm.%. V důsledku toho musí před použitím dojít ke koncentraci do mnohem vyššího stupně. Obsah sušiny v lepivém prostředku zpracovaném enzymy je typicky asi 20 až 80 hm.%. Rozpustná frakce použitá pro přípravu lepivého pojiva zahrnuje přednostně asi 10 až 70 % sacharidů a asi 1 až 30 % ligninu, počítáno na bázi sušiny ve vodě rozpustné frakce.



Použitý enzym může být kterýkoli z enzymů, o kterém je známo, že katalyzuje oxidaci a polymerizaci aromatických sloučenin ligninů, jako je lakáza, tyrosináza nebo jiné oxidázy. Množství použitého enzymu se liší v závislosti na aktivitě enzymu a na množství obsahu sušiny v prostředí. Obecně jsou oxidázy používány v množstvích od 0,001 do 10 g bílkoviny/mg sušiny, přednostně asi 0,1 až 5 mg bílkoviny/g sušiny. Aktivita oxidázy je asi 1 až 100000 nkat/mg, přednostně přes 100 nkat/g.

V souvislosti s předmětným vynálezem bylo zjištěno, že kyslík hraje rozhodující roli v enzymatické polymerizaci sacharidů, extrahovatelných látek a ligninu jakéhokoli původu. To je důležité zejména pro přípravu lepidel pro výrobu vláknitých desek, třískových desek, desek z lístkových třísek a jiných podobných produktů na bázi dřeva. Proto je, kromě sacharidů nebo ligninového materiálu, třeba také kyslíku v dostatečných množstvích. Oxidační reakce vede ke vzniku oxidovaných radikálů (např. fenoxý- radikálů) a konečně k polymerizaci materiálu.

Ve výše diskutovaných, známých postupech bylo dosaženo pouze částečného zesílení kvůli zřejmému omezení dostupnosti kyslíku. Omezení kyslíkové reakce je samo o sobě manifestováno dlouhými reakčními časy a špatnými silovými vlastnostmi, což má za následek zhoršení výsledku polymerizace za účasti enzymů.

Přísun kyslíku může být zvýšen různými způsoby, jako je účinné míchání, pění, zavádění vzduchu obohaceného o kyslík nebo přísun kyslíku do roztoku enzymatickými nebo chemickými prostředky. Přestože lze použít jakýkoli plyn, obsahující kyslík, je výhodnější použít vzduch, vzduch obohacený o kyslík, plynný kyslík nebo jejich stlačené systémy.

Proto je podle provedení vynálezu směs, zahrnující rozpustnou frakci a enzym, intenzivně míchána za přítomnosti kyslíku pomocí např. aerace směsi. Doba míchání je obvykle asi 1 min až 24 hod, výhodněji asi 5 min až 10 hod.

Podle alternativního provedení je přísun kyslíku zajištěn tvorbou pěny lepivého pojiva vmícháním rozpustné frakce ligninu do vody za tvorby směsi a probubláváním suspenze plynem za tvorby bublin, které mají střední průměr 0,001 až 1 mm, zejména asi 0,01 až 0,1 mm.

Pěna je tvořena použitím povrchově aktivního činidla, které může být aniontové, kationtové nebo neionogenní. Surfactant může být proto vybrán ze skupiny, skládající se z alkylsulfonátu

nebo alkylbenzensulfonátu, Tween® a jiných komerčních polysorbitových sloučenin, mýdel s obsahem mastných kyselin, lignosulfonátů, sarkosinátů, aminů mastných kyselin nebo aminů nebo polyoxyethylenalkoholů a dřevných a rostlinných extrahovatelných látek. Stabilizátory pěny a pevné surfaktanty, jako je CMC, želatina, pektin, dřevné extrahovatelné látky a podobné sloučeniny, mohou být použity pro tvorbu pěny a zvýšení její stability. Malé množství povrchově aktivních sloučenin je nutné, tzn. asi 0,01 až 10 % , zejména asi 0,05 až 5 %.

Pěna může být tvořena pěněním ve statickém zařízení na tvorbu pěny nebo v turbulentní nádobě na tvorbu pěny za použití známé míchací technologie.

V obou výše uvedených provedeních mohou být lepivá pojiva vyráběna odděleně z vláken a štěpků, které jsou smíchány s lepivým pojivem protlačováním nebo nastřikováním pěny na vlákna nebo štěrky. Lepivé pojivo může být také vyráběno současně smícháním vláken nebo štěpků se složkami prostředku lepivého pojiva. Prostředek lepivého pojiva je přidán buď před nebo po sušení vláken desky po rafinaci. Prostředek je přidán k třískám, vláknům nebo lístkovým třískám v množství od 0,1 do 30 %, výhodněji asi 1 až 10 % celkové sušiny.

Podle zvláště výhodného provedení je lignin přimíchán k pojivovému prostředku před enzymatickou oxidací. Množství ligninu může dosáhnout od 1 do 99 % sušiny prostředku, přednostně obsahuje prostředek 5 až 95 % ligninu a 95 až 5 % rozpustné frakce (ve které je již obsažen lignin). Část ligninu může být přidána ve formě vláken, obsahujících lignin.

Jak ukazují výsledky níže uvedených Příkladů, třískové desky a MDF desky, vyráběné z lepivých pojiv, obsahujících 10 % rozpustné frakce, 90 % izolovaného sulfátového ligninu a oxidázu (lakázu) poskytuje desky, které mají stejné silové vlastnosti ve srovnání s deskami, připravenými běžnou technologií za použití UF pryskyřic. Nahrazením 1 až 50 % izolovaného ligninu zde popsanou sacharid/ligninovou frakcí je možné výrazně snížit náklady na přírodní pryskyřicové pojivo.

Následující neomezující příklady objasní vynález.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Hydrolýza a oddělení rozpustných frakcí z různých surovin a použití různých enzymů

Vláknina z různých mechanických rafinačních procesů a druhů dřeva byla podrobena působení různých enzymů, které jsou schopny hydrolyzovat sacharidy ve dřevu. Použitá množství enzymů byla vybrána podle jejich různých aktivních složek. Enzymy zahrnovaly aktivity celuláz, hemiceluláz (xylanáz a mannanáz) a pektináz. Hlavní měřené aktivity, použité na gram vláken, jsou shrnuty v Tabulce 1. Po enzymatickém zpracování byly rozpustné frakce odděleny od vláken.

Tabulka 1. Enzymové aktivity použitých enzymů (nanokataly na gram vlákniny)

Enzymový přípravek (s hlavní aktivitou)	Celuláza	Xylanáza	Mannanáza	Pektináza
1. Enzym 1	18	1000	3	6
2. Enzym 2	138	173	1000	14
3. Enzym 3	12	17	157	1000
4. Enzym 4	19	29	138	1000

Příklad 2

Složení rozpustných frakcí

Bylo analyzováno složení rozpuštěných frakcí z různých druhů dřeva. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2. Složení rozpuštěných frakcí z různých druhů dřeva

Dřevěný materiál	Enzym	Složení rozpuštěné frakce, %			
		Výtěžek % pilin	Redukční sloučeniny %	Celkové sacharidy	Lignin
SMRK	Enzym 1	1.0	30	30	22
	Enzym 2	1.3	17	31	25
	Enzym 3	1.9	21	16	15
	Enzym 4	1.4	36	43	19
BOROVICE	Enzym 1	1.45	34	79	6.2
	Enzym 2	1.57	48	91	7.6
	Enzym 3	2.47	32	51	4.5
	Enzym 4	2.08	48	63	4.8
MDF	Enzym 1	3.5			0.7
	Enzym 2	3.5			0.8

Příklad 3**Reaktivity rozpustných frakcí k enzymatické polymerizaci**

Reaktivity rozpuštěných frakcí k enzymatické oxidaci byly analyzovány jako specifická spotřeba kyslíku (mg O₂, spotřebovaného na g substrátu). Výsledky jsou porovnány s příslušnými čísly pro známé lepidlové materiály na bázi dřeva, sulfátový lignin a lignosulfonát. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3. Reaktivity rozpuštěných frakcí a některých průmyslových ligninů

Dřevěný materiál	Enzym	Spotřeba O₂ mg/g rozpuštěnou frakcí
SMRK	Enzym 1	12.6
	Enzym 2	13.7
	Enzym 3	6.7
	Enzym 4	8.1
BOROVICE	Enzym 1	3.7
	Enzym 2	2.9
	Enzym 3	2.1
	Enzym 4	2.2
MDF	Enzym 1	7.3
	Enzym 2	7.9
Lignosulfonát		4.3
Sulfátový lignin		2.5

Jak lze vidět z výsledků, reaktivity jsou vysoké v porovnání s průmyslovými ligniny.

Příklad 4

Lepení testovacích panelů třískových desek rozpustnou frakcí

Rozpustné frakce, vyrobené dle popisu v Příkladu 1, byly použity jako pojiva při lepení testovacích panelů třískových desek.

4,0 g ligninové frakce byly intenzivně míchány a aerovány po dobu 30 min se 4,0 g lakázového koncentrátu (aktivita 4000 nkat/g) ve 2,0 g pufru 2 M octanu sodného (pH 4.5). 1,4 g směsi bylo dále nastříkáno nebo mechanicky smícháno se 4,4 g štěpků třískových desek. Štěpky již byly podrobeny působení vosku (Mobilex 54, 60 % emulze ve vodě) v množství 1 % sušiny vláken. Referenční testy byly provedeny se sulfátovým ligninem a komerčními močovino-formaldehydovými pryskyřicemi.

Pro silové testy byly připraveny panely třískových desek o velikosti 50 mm x 50 mm x 2 mm (hmotnost asi 5 g) lisováním po dobu 2 min při 30 kp/cm² a teplotě 190°C. Po lisování byly panely nařezány na 4 díly (50 mm x 12 mm x 2 mm). Tyto díly byly testovány na paralelní pevnost v tahu Zwickovým testovacím zařízením.

Tabulka 4. Výsledky testů lepení v malém měřítku pro štěpky třískových desek

Lepivý materiál	Obsah ligninu % sušiny	Pevnost v tahu MPa
MDF xylanázový extrakt	20	9.6
MDF mannanázový extrakt	24	9.7
Smrkový xylanázový extrakt	22	7.4
Smrkový mannanázový extrakt	25	7.3
Borovicový xylanázový extrakt	6.2	6.0
Borovicový mannanázový extrakt	7.6	7.9
Voda		3.0
UF pryskyřice		12.5

Přestože nebyla zjištěna přímá korelace mezi hodnotami pevnosti v tahu a obsahem ligninu v různých případech, nejrozpustnější frakce prokázaly velmi nadějně silové vlastnosti ve srovnání s odpovídajícími obsahy ligninu v rozpustných frakcích.

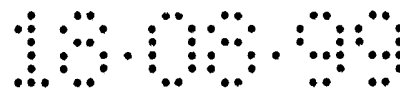
Příklad 5

Lepení MDF vláken rozpustnou frakcí v enzymaticky katalyzované lepicí reakci

Analogicky k postupu v Příkladu 4 byla MDF vlákna smíchána s rozpustnou frakcí a MDF deska byla vyrobena enzymaticky katalyzovanou pojivovou reakcí lepidiva.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Lepivé pojivo pro lepení lignocelulózových třísek, vláken a lístkových třísek rostlinného původu k tvorbě třískových desek, vláknitých desek, desek z lístkových třísek a podobných produktů na bázi dřeva, vyznačující se tím, že zahrnuje oxidační enzym a rozpuštěnou frakci, získanou enzymatickým zpracováním vláknitých lignocelulózových surovin.
2. Lepivé pojivo podle nároku 1, vyznačující se tím, že zahrnuje ve vodě rozpustnou frakci, získanou zpracováním vláknité lignocelulózové suroviny hydrolytickými enzymy ve vodném médiu.
3. Lepivé pojivo podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že zahrnuje vodnou směs, obsahující 1 až 30 % ligninu, 5 až 95 % sacharidů a 1 až 30 % extrahovatelných látek, bráno na základě sušiny směsi.
4. Lepivé pojivo podle nároku 1, vyznačující se tím, že rozpuštěná frakce je oxidována a polymerizována.
5. Lepivé pojivo podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že rozpuštěná frakce, je obsažena ve vodném médiu a má koncentraci sušiny 10 až 90 %, výhodněji 20 až 80 % hm.
6. Způsob přípravy lepivého pojivového prostředku, vyznačující se tím, že zahrnuje kroky
 - zpracování lignocelulózové suroviny hydrolytickým enzymem ve vodném médiu,
 - zpětné získání rozpuštěného materiálu po enzymatickém zpracování,
 - tvorba vodné suspenze, obsahující výše zmíněný materiál a oxidázu, a
 - oxidaci výše zmíněného materiálu v přítomnosti výše zmíněné oxidázy zavedením plynu, obsahujícího kyslík, do suspenze.
7. Způsob podle nároku 6, vyznačující se tím, že zahrnuje
 - smíchání lignocelulózových třísek, vláken a lístkových třísek rostlinného původu s rozpuštěným materiálem a oxidázou, aby došlo k vytvoření vytvrditelného prostředku, který může být tvarován do třískových desek, vláknitých desek, desek z lístkových třísek nebo podobných produktů na bázi dřeva oxidací, a
 - polymerizaci rozpuštěného materiálu v přítomnosti zmíněné oxidázy a kyslíku.



8. Způsob podle nároku 7, vyznačující se tím, že zahrnuje zavedení kyslíku do směsi rozpuštěného materiálu, oxidázy a lignocelulózových třísek, vláken nebo lístkových třísek ve formě plynu, obsahujícího kyslík.
9. Způsob podle nároku 8, vyznačující se tím, že plyn obsahující kyslík zahrnuje vzduch, vzduch obohacený o kyslík, plynný kyslík nebo jejich směs.
10. Způsob podle nároku 8 nebo 9, vyznačující se tím, že kyslík je zaveden aerací směsi nebo napěněním směsi.
11. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že suspenze je napěněna na 1,2 až 10-ti násobek původního objemu.
12. Způsob podle kteréhokoli z nároků 7 až 11, vyznačující se tím, že hydrolytický enzym je vybrán ze skupiny, obsahující celulózy, hemicelulózy a pektinázy.
13. Způsob podle nároku 12, vyznačující se tím, že hydrolytický enzym je vybrán ze skupiny, obsahující xylanázy, mannanázy a pektinázy.
14. Způsob podle kteréhokoli z nároků 7 až 13, vyznačující se tím, že oxidáza je lakáza nebo peroxidáza.
15. Způsob podle kteréhokoli z nároků 7 až 14, vyznačující se tím, že rozpustná frakce je obsažena v produktu po enzymatickém zpracování vlákniny z rafinačního mechanického rozvláknění, tlakového rafinačního mechanického rozvláknění, termomechanického rozvláknění, dřevovinového nebo tlakového dřevovinového rozvláknění nebo chemitermomechanického rozvláknění.
16. Způsob přípravy třískových desek, vláknitých desek a podobných produktů na bázi dřeva, vyznačující se tím, že zahrnuje kroky lepení třísek, vláken nebo lístkových třísek rostlinného původu enzymaticky oxidovanou a polymerizovanou ve vodě rozpustnou frakcí, obsahující sacharidy a lignin a získanou enzymatickým oloupáním vláknitých lignocelulózových surovin.

17. Způsob podle nároku 16, vyznačující se tím, že frakce je přidána k třískám, vláknům nebo listkovým třískám v množství od 1 do 10 % celkové sušiny.
18. Třísková deska, vláknitá deska, deska z listkových třísek nebo podobný produkt na bázi dřeva, vyznačující se tím, že zahrnuje lignocelulózové třísky, vlákna nebo listkové třísky rostlinného původu smíchané a lepené dohromady v přítomnosti oxidázy oxidovanou a polymerizovanou sacharid/ligninovou frakcí, získatelnou enzymatickým oloupáním vláknité lignocelulózové suroviny.
19. Produkt na bázi dřeva podle nároku 18, vyznačující se tím, že obsahuje, kromě ve vodě rozpustné frakce, oxidovaný lignin jako pojivo.

PATENTSERVIS
Praha a.s.

-26-