

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B27N 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02806378.3

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1320989C

[22] 申请日 2002.3.4 [21] 申请号 02806378.3

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 12 [33] EP [31] 01850046.2

[86] 国际申请 PCT/SE2002/000378 2002. 3. 4

[87] 国际公布 WO2002/072324 英 2002. 9. 19

[85] 进入国家阶段日期 2003. 9. 11

[73] 专利权人 阿克佐诺贝尔公司

地址 荷兰阿纳姆

[72] 发明人 R·永加尔 I·林德

S·皮尔赫尼

[56] 参考文献

JP62114629 1987.5.26

EP0144985 1985.6.19

审查员 曹智敏

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

降低从带有甲醛的层状产品中甲醛排放量的
方法及由该方法得到的产品

[57] 摘要

一种降低从带有甲醛的层状产品中甲醛排放量的方法，其中所述层状产品具有至少两层，并且其中至少一层为镶片，其中在将各层粘结在一起之前，用一种含有铵盐的溶液处理所述镶片的至少一侧表面。本发明还涉及通过所述方法可以得到的镶片和地板材料。

- 1.一种降低从带有甲醛的层状产品中甲醛排放量的方法，其中所述层状产品具有至少两层，并且其中至少一层为镶片，其中在将各层粘结在一起之前，用一种含有铵盐的溶液处理所述镶片的至少一个表面。
- 2.权利要求1的方法，其中所述溶液为水溶液。
- 3.权利要求1或2的方法，其中所述溶液的铵盐含量范围为约5%wt%至约30wt%。
- 4.权利要求1或2的方法，其中所述铵盐为亚硫酸铵或亚硫酸氢铵。
- 5.权利要求1或2的方法，其中所述铵盐为碳酸铵或碳酸氢铵。
- 6.权利要求1或2的方法，其中所述溶液进一步含有脲。
- 7.权利要求6的方法，其中脲与铵盐的重量比为约3:10至约6:10。
- 8.权利要求1或2的方法，其中所述层状产品为地板材料。
- 9.权利要求8的方法，其中所述地板材料为拼花地板。
10. 一种可按照权利要求1-7任一项的方法得到的镶片。
11. 一种可按照权利要求1-8任一项的方法得到的地板材料。
12. 权利要求11的地板材料，其中所述材料为拼花地板。

降低从带有甲醛的层状产品中甲醛排放量的方法 及由该方法得到的产品

本发明涉及一种降低从带有甲醛的层状产品中甲醛排放量的方法，其中所述层状产品具有至少两层，并且其中至少一层为镶片。本发明还涉及可通过所述方法得到的镶片和地板材料。本发明的方法包括在将各层粘结在一起之前，用一种含有铵盐的溶液处理所述镶片的至少一个表面。

基于醛特别是甲醛的树脂广泛用于粘结剂组合物中，所述粘结剂组合物用于制造建筑材料如镶板、装饰板等；家居家具如家具、地板材料等。通常这些粘结剂组合物含有大量摩尔过量的甲醛。部分过量甲醛在产品生产过程中在树脂固化时释放出来。但周知的是即使当生产过程完成后甲醛仍继续从这些产品中释放出来。因此许多年以来室内空气甲醛已成为主要问题。

多年来已经进行了许多尝试来降低甲醛的排放，但所有的尝试都具有明显的机械、化学、环境或经济缺点。

EP 0 144 985 公开了一种降低甲醛从镶有修饰层的粗纸板和纤维板中排放的方法，其落在排放等级 E1 内。通过应用脲醛树脂作粘结剂使修饰层与板粘结在一起。在镶嵌前所述板用脲和/或其它能放出氨的化合物的水溶液进行处理。

另外，由于不同的木层通常用甲醛基粘结剂胶合而粘结在一起，层状地板材料如三层拼花地板可能会排放甲醛。顶层通常由硬木组成，中层为软木或板，例如 MDF(中密度纤维)板、HDF(高密度纤维)板或碎屑胶合板，而底层为镶片板。顶层通常用不含甲醛的 UV-漆或油处理以保护表面，同时作为甲醛排放的一种屏障。拼花地板样品的不同部分，如前面、背面以及边缘，具有不同的排放速率。例如，从背面排放的甲醛可能比从前面排放的甲醛高 20 倍。

另外，对于能够符合所要求的 E1 值的拼花地板的需求日益增加，

其中所述 E1 值是按照瑞典标准 SS 270236(SS 1988)在室内试验中所获得的。当应用具有未暴露的背面和密封边缘的样品进行拼花地板的排放试验时,得到的排放值非常低,通常低于 $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ (E1 的界限值为 $0.13\text{mg}/\text{m}^3$)。

另外,对于甲醛排放的确定来说,提出了一个新的欧洲标准即 EN 717-1,按照该标准,所有要测量的样品都将具有暴露的背面和部分暴露的边缘。这使得地板制造厂商更难达到极低的甲醛排放值。

再者,也有要求符合日本标准 JAS SIS20 的,该标准包括一个干燥器(desiccator)测量,其中样品的背面和边缘不能密封,而是完全暴露。

因此,仍在寻求降低甲醛从含有甲醛基树脂的木质产品中排放的技术方案,从而满足新的更严格的甲醛从这些产品的排放标准。

相应地,本发明提供一种降低甲醛从含有甲醛基树脂的木质产品中排放的方法,利用这种方法可以解决上面所提到的问题。与在各层粘结在一起之后用盐溶液处理的方法相比,本发明方法提供更容易的处理,并且减小最终层状产品由于应用盐而造成的褪色危险。

本发明的方法包括在将各层粘结在一起之前用含有铵盐的溶液处理镶片的至少一个表面,其中所述镶片包含在具有至少两个表面的带有甲醛的层状产品中。

“带有甲醛的层状产品”在这里指含有甲醛基树脂的层状产品,其中各层通过甲醛基粘结剂相互粘结在一起。另外,当层状产品中的一层或多层为板时,例如作为地板材料的中层时,所述板同样也可以用甲醛基粘结剂粘结。

溶液中铵盐的浓度适当地为约 1wt%至约 60wt%,优选为约 5wt%至约 40wt%,并且最优选为约 8wt%至约 30wt%。另外,溶液中盐的浓度取决于所应用的是哪种盐,因为不同盐的水溶解度可能会有所不同,并且为了得到对甲醛排放有效的溶液,需要不同量的盐。因此,当所用的铵盐为亚硫酸铵时,其在溶液中的浓度适当地为约 1wt%至约 30wt%,优选为约 5wt%至约 20wt%,并且最优选为约 8wt%至约

13wt%。当所用的铵盐为碳酸铵时，其在溶液中的浓度适当地为约5wt%至约60wt%，优选为约15wt%至约40wt%，并且最优选为约20wt%至约30wt%。

虽然按溶液形式应用盐是优选的，但按照本发明如果需要，也可以应用粉末形式。因为环境的原因，虽然除水以外的其它溶剂也可以应用，但所述溶液适当为水溶液。所述盐溶液可以应用任何常规的涂覆技术如辊涂、幕式淋涂或喷涂进行涂覆。当仅处理一个表面时，所涂覆的盐溶液的量适当地为约30 g/m²至约90 g/m²，优选为约40 g/m²至约80 g/m²，并且最优选为约55 g/m²至约65 g/m²。如果两个表面都被处理时，则每一侧的涂覆量适当地为仅有一个表面被处理时的量的一半。为了避免处理产品的水分平衡的扰动，大量的盐溶液是不希望的。

按照本发明，合适的铵盐包括亚硫酸铵或亚硫酸氢铵、碳酸铵或碳酸氢铵。优选应用亚硫酸铵或碳酸铵。

降低由甲醛基树脂制备的材料和产品中释放的甲醛量的方法可以应用于所有甲醛基树脂，例如可用于脲醛树脂、蜜胺甲醛树脂、酚醛树脂等以及由它们制得的共聚物、共混物和混合物。

在本发明的一个优选实施方案中，向铵盐溶液中加入脲。虽然铵盐本身就能够有效降低甲醛的排放，但向盐溶液中加入脲进一步提高了甲醛排放量的降低程度。脲与铵盐的重量比适当为约1:10至约1:1，优选为约2:10至约8:10，并且最优选为约3:10至约6:10。

在按照本发明方法中应用的盐溶液通过一种方法来制备，所述方法包括按混合比混合铵盐、脲和水，从而得到盐和脲在溶液中所希望的浓度。

在本发明方法的一个优选实施方案中，在与脲和为得到具有所希望盐浓度的溶液所需要加的附加水混合之前，铵盐为水溶液的形式。

在本发明方法的另一个优选实施方案中，铵盐与脲相互混合制备本发明的具有所希望的盐浓度的水溶液之前均为水溶液的形式。

按照本发明所要处理的镶片可以为任何种类的木质镶片，优选为

未处理的镶片。

镶片在粘结阶段之前在涂覆盐溶液之后可以调节到所希望的水分含量。

可以应用任何已知的常规技术如胶粘和压制将各层粘结在一起。

按照本发明方法处理的镶片优选构成所述层状产品的背部表面或层。这将导致从层状产品背面排放的甲醛明显降低。

另外，虽然所述镶片只有一个表面需要用盐溶液涂覆以实现本发明的益处，但根据涂覆方法，如果希望的话，两个表面都可以被涂覆。

按照本发明，所述层状产品可以为任何木质的层状产品。其适当地为地板材料，优选为拼花地板，并且最优选为三层拼花地板。

通过下列非限定性的实施例进一步描述本发明。如果不另外指出，份和百分比分别指重量份和重量百分比。

实施例

通过混合 19.7 kg 亚硫酸铵溶液(35-36wt%)与 3.0 kg 脲及水得到 10wt%的盐的水溶液而制备实施例 1-8 中应用的亚硫酸铵溶液。

通过混合 31.6 kg 脲、40.0 kg 碳酸氢铵与 28.4 kg 碳酸铵及水得到 27.8wt%的盐的水溶液而制备实施例 1-8 中应用的碳酸铵溶液。

实施例 1(参考例): 用脲醛树脂和硬化剂将云杉镶片(2mm 厚)粘结到松木芯材的两个表面上。

实施例 2: 在按实施例 1 相同的方式进行胶粘和压制之前，用碳酸铵溶液对云杉镶片(2mm 厚)的两个表面进行预处理，然后放置干燥 4 小时。

实施例 3(比较例): 重复实施例 1 的过程，只是在胶粘和压制后，将样品在环境温度下放置 15 分钟，然后用碳酸铵溶液喷涂镶片的背面(背向胶层的侧面)。

实施例 4: 用亚硫酸铵溶液预处理云杉镶片(2mm 厚)的两个表面，放置干燥，然后按实施例 2 相同的方式进行胶粘和压制。

实施例 5(比较例): 重复实施例 3 的过程，只是用亚硫酸铵溶液喷涂镶片的背面。

经过 24 小时调整后, 用现场及实验室排放池(Field and Laboratory Emission Cell)(FLEC)测量按照上述实施例制备的所有样品的甲醛排放量。结果如下表 1 所示。

表 1

实施例	处理镍片	盐溶液 浓度 wt%	盐溶液涂覆量 g/m ² 每个处理表面	24 小时后的 排放量 μg/m ² h
1	未处理			733
2	用碳酸铵溶液预处理	27.8	31	44
3	用碳酸铵溶液后处理	27.8	63	105
4	用亚硫酸铵溶液预处理	10	29	<10
5	用亚硫酸铵溶液后处理	10	58	45

从表 1 可以看出, 当镍片进行预处理后甲醛的排放量要比对镍片进行后处理时低。

在下列实施例 6-8 中, 通过用脲醛树脂和硬化剂将各层粘结在一起而生产长 365mm、宽 260mm 的三层拼花地板。

实施例 6(参考例): 应用未处理的镍片作背面层而生产拼花地板。

实施例 7: 应用在粘结前一个表面用碳酸铵溶液处理的镍片作背面层而生产拼花地板, 其中所述处理表面构成拼花地板的背部表面。

实施例 8: 按实施例 1 生产拼花地板, 只是在将各层胶粘和压制在一起后, 将拼花地板的背部表面用碳酸铵溶液处理。

从上面所生产的拼花地板上锯下尺寸为 250 mm × 250 mm 的样品, 并经过 24 小时调整后, 用现场及实验室排放池(Field and Laboratory Emission Cell)(FLEC)测量背面的甲醛排放量。结果如下表 2 所示。

表 2

实施例	处理镍片	盐溶液 浓度 wt%	盐溶液涂覆量 g/m ² 每个处理表面	24 小时后的 排放量 μg/m ² h
6	未处理			233
7	用碳酸铵溶液预处理	27.8	74	30
8	用碳酸铵溶液后处理	27.8	74	36

很明显, 预处理不仅在盐溶液的涂覆过程中提供更容易的处理, 并排除了层状产品最外层褪色的危险, 而且导致更低的甲醛排放量。

在下列实施例 9-11 中, 应用未加入任何脲的 10wt% 的亚硫酸铵水溶液。

实施例 9(参考例): 通过用脲醛树脂和硬化剂将山毛榉镍片(0.6mm 厚)胶粘到胶合板芯材的两个表面上而生产层压结构。

实施例 10: 按照与实施例 9 相同的方法生产层压结构, 只是在向其上胶粘镍片前将芯材两侧表面用亚硫酸铵溶液预处理, 然后放置干燥 4 小时。

实施例 11: 按照与实施例 9 相同的方法生产层压结构, 只是在胶粘前将镍片的一个侧面用亚硫酸铵溶液预处理, 然后放置干燥 4 小时。

从实施例 9-11 的每一个层压结构上锯下尺寸为 25 mm × 25 mm 的两个样品, 并用改进的烧瓶方法“Flask method”(EN 717-3)确定甲醛排放量。将每一对样品均在 40℃ 下在 50 ml 水中悬浮 3 小时。利用与甲醛反应的乙酰丙酮和乙酸铵通过光度分析确定水中甲醛的含量。结果表示为 mg 甲醛/升, 并在下表 3 中给出。

表 3

实施例	处理表面装 饰板或芯材	盐溶液 浓度 wt%	盐溶液涂覆量 g/m ² 每个处理表面	水中甲醛 含量 mg/l
9	未处理			2.9
10	用亚硫酸铵溶液预处理芯材	10	80	1.2
11	用亚硫酸铵溶液予处理镍片	10	80	<0.5

从表 3 可以看出，对镶片预处理后的甲醛含量明显要低于对芯材预处理后的甲醛含量。