

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **04.03.2002**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **12.03.2001**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/01850045**
(33) Země priority: **EP**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18.02.2004**
(Věstník č. 2/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/SE2002/000377**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO2002/072323**

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 2392

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 27 N 1/00

(71) Přihlašovatel:
AKZO NOBEL N. V., Arnhem, NL;

(72) Původce:
Ljungar Robin, Täby, SE;
Lindh Ingvar, Bromma, SE;
Pirhonen Salme, Sollentuna, SE;

(74) Zástupce:
Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob redukce emisí formaldehydu u
vrstvených produktů s vyšším obsahem
formaldehydu**

(57) Anotace:

Při způsobu redukce emisí formaldehydu z vrstvených produktů s vyšším obsahem formaldehydu, majících alespoň dvě vrstvy, z nichž je alespoň jednou vrstvou deska nebo dýha, se před vzájemným spojením vrstev alespoň jeden z povrchů uvedené desky nebo dýhy ošetří roztokem obsahujícím anorganické soli síry. Tento způsob lze aplikovat při výrobě desek, dýh a podlahového materiálu, například parketových podlah. Při tomto způsobu se například použije vodný roztok, který obsahuje siřičitan amonný nebo hydrogensířičitan amonný a močovinu.

CZ 2003 - 2392 A3

Způsob redukce emisí formaldehydu z vrstvených produktů s vyšším obsahem formaldehydu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu redukce emisí formaldehydu z vrstvených produktů s vysokým obsahem formaldehydu, které mají alespoň dvě vrstvy, z nichž alespoň jednou je deska nebo dýha. Vynález se rovněž týká desky, dýhy a podlahového materiálu vyrobitelných tímto způsobem, vodného roztoku obsahujícího siřičitan nebo hydrogensířičitan amonný a močovinu použitelného v rámci tohoto způsobu a konečně způsobu přípravy uvedeného vodného roztoku. Způsob podle vynálezu zahrnuje ošetření roztokem obsahujícím anorganické soli síry, které předchází vzájemnému spojení vrstev alespoň jedním z povrchů uvedené desky nebo dýhy.

Dosavadní stav techniky

Aldehydy, zejména pryskyřice na bázi formaldehydu, jsou široce využívány v adhezivních přípravcích, které se používají při výrobě stavebních materiálů, například při výrobě obkladů, panelů pro obložení stěn, krycích stropních desek, bednění atd.; při výrobě bytového zařízení, jakým je například nábytek, podlahový materiál atd. Tyto adhezivní kompozice zpravidla obsahují významný molární přebytek formaldehydu. Část tohoto přebytku formaldehydu se uvolní během výroby produktu po vytvrzení pryskyřice. Nicméně je známo, že uvolňování formaldehydu z těchto produktů pokračuje i po ukončení výroby těchto produktů. Formaldehyd představuje již po mnoho let zásadní problém.

V minulých letech bylo provedeno několik pokusů redukovat uvolňování formaldehydu ale všechny tyto pokusy

měly za následek významné mechanické, chemické ekologické nebo ekonomické nevýhody.

EP 0 027 583 popisuje způsob redukce emisí formaldehydu z dřevotřískové desky slepované karbamidovou pryskyřicí. Podle tohoto dokumentu se desky ošetří amonnou sloučeninou, která podléhá tepelnému rozkladu, jako například uhličitán amonný, a následně se lisují. Takto ošetřené desky se potom stohují a skladují při teplotách od 40 °C do 70 °C, při kterých se může uvolňovat amoniak.

Kromě toho může vrstvený podlahový materiál, jakým je například třívrstvá parketová podlaha, uvolňovat formaldehyd v důsledku toho, že vrstvami, které jsou zpravidla vzájemně spojovány lepením adhezivem na bázi formaldehydu, jsou různé dřevěné vrstvy. Horní vrstva zpravidla sestává z tvrdého dřeva, střední vrstva z měkkého dřeva nebo desky, například MDF, HDF nebo dřevotřískové desky, a spodní vrstva z dýhy. Horní vrstva se zpravidla ošetří formaldehydu prostým UV lakem nebo olejem, jehož úkolem je chránit povrch a může rovněž působit jako bariéra proti uvolňování formaldehydu. Různé díly vzorku parkety, jako například horní, spodní a hrany, vykazují různou míru uvolňování. Uvolňování formaldehydu ze spodní strany může být například 20krát vyšší než z horní strany.

Kromě toho existuje zvýšená poptávka po parketových podlahách, které splňují požadovanou E1 hodnotu podle komorového testu, švédský standard SS 270236 (SS 1988). V případech, kdy se emisní test pro parketové podlahy prováděl na vzorcích, které neměly exponovanou zadní stranu a utěsněné boky, byly získané emisní hodnoty velmi nízké, často nižší než 0,05 mg/m³ (mezní hodnota pro E1 je 0,13 mg/m³).

Kromě toho byl navržen nový evropský standard EN 717-1 pro stanovení uvolňování formaldehydu, podle kterého budou mít všechny vzorky určené pro měření exponovanou zadní stranu a částečné exponované boky. Tím se stává dosažení extrémně nízkých hodnot, pokud jde uvolňování formaldehydu, pro výrobce podlahových krytin obtížnější.

Dále jsou zde požadavky na splnění japonského standardu JAS SIS20, což zahrnuje měření v exsikátoru, kdy nemohou být zadní strana a boky vzorku zakryty, a jsou tedy zcela odkryty.

Stále se tedy hledají nová technická řešení pro snížení emisí formaldehydu z produktů na bázi dřeva, které obsahují pryskyřici na bázi formaldehydu, aby tyto produkty vyhovovaly novým, mnohem přísnějším standardům pro uvolňování formaldehydu z těchto produktů.

Podstata vynálezu

Vynález tedy poskytuje způsob redukce emisí formaldehydu z produktů na bázi dřeva obsahujících pryskyřice na bázi formaldehydu, který umožňuje řešit výše zmiňované problémy.

Způsob podle vynálezu zahrnuje ošetření alespoň jednoho z povrchů desky nebo dýhy obsažených ve vrstveném produktu, který má alespoň dvě vrstvy, před vzájemným spojením vrstev roztokem obsahujícím anorganické soli síry.

Výrazem „vrstvené produkty s vyšším obsahem formaldehydu“ se zde rozumí vrstvený produkt obsahující pryskyřici na bázi formaldehydu, ve kterém jsou vrstvy vzájemně spojeny adhezivem na bázi formaldehydu a v

případě, že jednou nebo více vrstvami je deska, potom může být tato deska, jako taková, rovněž spojena adhezivem na bázi formaldehydu.

Vhodně se koncentrace anorganické soli síry v roztoku pohybuje od přibližně 1 % hmotn. do přibližně 30 % hmotn., výhodně od přibližně 5 % hmotn. do přibližně 20 % hmotn. a nejvýhodněji od přibližně 8 % hmotn. do přibližně 13 % hmotn. Ačkoliv je aplikace soli ve formě roztoku podle vynálezu výhodná, lze ji, pokud je to žádoucí, rovněž aplikovat ve formě prášku. Z ekologických důvodů je roztokem vhodně vodný roztok, ačkoliv lze použít i jiná rozpouštědla, než jakým je voda. Roztok soli lze aplikovat za použití libovolné konvenční nanášecí techniky, jakou je například nanášení pomocí válečku, nanášení poléváním nebo nanášení postřikem. Množství použitého roztoku soli v případě, kdy je ošetřován pouze jeden z povrchů, se vhodně pohybuje od přibližně 30 g/m² do přibližně 90 g/m², výhodně od přibližně 40 g/m² do přibližně 80 g/m² a nejvýhodněji od přibližně 55 g/m² do přibližně 65 g/m². Pokud mají být ošetřeny oba povrchy, potom množství aplikované na jednu stranu vhodně představuje polovinu množství, které by se použilo v případě, kdy by se provádělo ošetření pouze jednoho z povrchů. Aby se vyloučilo porušení rovnováhy vlhkosti ošetřeného produktu, je nežádoucí přidávat větší množství roztoku soli.

Anorganické soli síry podle vynálezu mají velmi vysokou rozpustnost ve vodě, zatímco uhličitany mají spíše omezenou rozpustnost ve vodě. Pro získání účinného roztoku soli, který by požadovaným způsobem redukoval uvolňování formaldehydu, je tedy zapotřebí aplikovat na povrch, který má být ošetřen, větší množství roztoku uhličitanu než v případě roztoku siřičitanu, což může negativně ovlivnit

rovnováhu vlhkosti v ošetřeném produktu, a tedy i ve finálním vrstveném produktu.

Kromě toho anorganické soli síry podle vynálezu neodbarvují ani jinak nemění barvu finálního vrstveného produktu, zejména jeho vnějšího povrchu, zatímco uhličitany mohou měnit barvu vnější vrstvy finálního produktu, a zejména dubových povrchů.

Vhodné anorganické soli síry zahrnují siřičitany nebo hydrogensířičitany, jako například siřičitany nebo hydrogensířičitany alkalických kovů nebo siřičitany nebo hydrogensířičitany amonné. Výhodné jsou ve vodě rozpustné siřičitany nebo hydrogensířičitany. Výhodně se použije siřičitan nebo hydrogensířičitan amonný a nejvýhodněji siřičitan amonný.

Způsob redukce množství formaldehydu uvolňovaného materiály a produkty vyrobenými za použití pryskyřice na bázi formaldehydu je použitelný u všech pryskyřic na bázi formaldehydu, například je použitelný na močovino-formaldehydové, melamin-formaldehydové, fenol-formaldehydové pryskyřice apod., a stejně tak na kopolymery, směsi a mixy z nich vyrobené.

U výhodného provedení vynálezu se do roztoku anorganické soli síry přidá močovina. Přestože samotná anorganická sůl síry omezuje emise formaldehydu účinným způsobem, přidání močoviny do roztoku této soli redukcí uvolňování formaldehydu ještě dále zvyšuje. Hmotnostní poměr močoviny ku soli obsahující síru se vhodně pohybuje od přibližně 1:10 do přibližně 1:1, výhodně od přibližně 2:10 do přibližně 8:10 a nejvýhodněji od přibližně 3:10 do přibližně 6:10.

Deskou, která se má ošetřit způsobem podle vynálezu, může být libovolný druh desky, jako například dřevotřísková deska, dřevodrtová deska nebo dřevovláknitá deska, a může být spojována lepidly, jakými jsou například pryskyřice na bázi formaldehydu nebo jiné pryskyřice.

Dýhou, která má být ošetřena způsobem podle vynálezu, může být libovolný druh dřevěné dýhy, výhodně neošetřené dýhy.

Desky nebo dýhy mohou být před stupněm spojování a po aplikaci roztoku soli kondicionovány do požadovaného obsahu vlhkosti. Ačkoliv pro dosažení výhod, které vynález přináší, je postačující, pokud se roztok soli aplikuje pouze na jeden z povrchů dýhy nebo desky, lze, pokud je to žádoucí a v závislosti na použití, aplikovat uvedený roztok na oba povrchy.

Vrstvy lze spojit za použití libovolné známé konvenční techniky, například lepením a lisováním.

Výhodně deska nebo dýha ošetřená způsobem podle vynálezu sestává ze zadního povrchu nebo vrstvy vrstveného produktu. Potom dochází k výraznému omezení emise formaldehydu ze zadní strany vrstveného produktu.

Vrstveným produktem podle vynálezu může být libovolný vrstvený produkt na bázi dřeva. Vhodně se jedná o podlahový materiál, výhodně parketovou podlahu a nejvýhodněji třívrstvou parketovou podlahu.

Vodný roztok soli podle vynálezu obsahuje siřičitan nebo hydrogensiřičitan amonný a močovinu. Výhodně obsahuje siřičitan amonný a močovinu.

Hmotnostní poměr mezi solí a močovinou se vhodně pohybuje od přibližně 1:10 do přibližně 1:1, výhodně od přibližně 2:10 do přibližně 8:10 a nejvýhodněji od přibližně 3:10 do přibližně 6:10.

Vhodně je koncentrace amonné soli a močoviny v roztoku od přibližně 1 % hmotn. do přibližně 30 % hmotn., výhodně od přibližně 5 % hmotn. do přibližně 20 % hmotn. a nejvýhodněji od přibližně 8 % hmotn. do přibližně 13 % hmotn.

Způsob přípravy roztoku soli podle vynálezu zahrnuje smísení soli, močoviny a vody ve směšovacím poměru, který poskytne požadovanou koncentraci soli a močoviny v roztoku.

U výhodného provedení způsobu přípravy roztoku podle vynálezu má amonná sůl před smísením s močovinou formu vodného roztoku a pro příjem roztoku s požadovanou koncentrací soli vyžaduje přidavek dalšího množství vody.

U dalšího výhodného provedení způsobu přípravy roztoku soli podle vynálezu má amonná sůl i močovina před vzájemným smísením formu vodného roztoku pro přípravu vodného roztoku podle vynálezu s požadovanou koncentrací soli.

Vynález bude dále ilustrován pomocí následujících příkladů, které mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, jenž je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky. Díly a procenta by měly být, není-li stanoveno jinak, považovány za díly hmotnosti, resp. procenta hmotnosti.

Příklady provedení vynálezu

Roztok siřičitanu amonného použitý v příkladech podle vynálezu se připravil smísením 19,7 kg roztoku siřičitanu amonného (35 % hmotn. až 36 % hmotn.) a 3,0 kg močoviny s vodou za vzniku 10 % hmotn. vodného roztoku soli.

Roztok uhličitanu amonného použitý v kontrolních příkladech se připravil smísením 31,6 kg močoviny, 40,0 kg hydrogenuhličitanu amonného a 28,4 kg uhličitanu amonného s vodou za vzniku 27,8 % hmotn. vodného roztoku soli.

Příklad 1 (referenční)

Dýhy ze dřeva jehličnanu (2 mm silné) se nalepily na obě strany jádrového materiálu z borovice pomocí termosetové močovino-formaldehydové pryskyřice a tvrdidla.

Příklad 2 (kontrolní)

Dýhy ze dřeva jehličnanu (2 mm silné) se na obou stranách předem ošetřily roztokem uhličitanu amonného a potom se nechaly 4 h sušit, načež se slepily a lisovaly stejným způsobem jako v příkladu 1.

Příklad 3

Dýhy ze dřeva jehličnanu (2 mm silné) se na obou stranách předem ošetřily anorganickým roztokem siřičitanu, nechaly uschnout a potom se slepily a lisovaly stejným způsobem jako v příkladu 2.

Příklad 4 (kontrolní)

Postup z příkladu 1 se zopakoval s tou výjimkou, že se po slepení a slisování vzorek nechal 15 min kondicionovat při teplotě okolí a potom se zadní strana (strana orientovaná směrem od linie lepení) dých postříkala roztokem uhličitanu amonného.

Příklad 5

Postup z příkladu 4 se zopakoval s tou výjimkou, že se zadní strana dých postříkala roztokem siřičitanu amonného.

Uvolňování formaldehydu ze vzorků připravených podle výše popsaných příkladů se měřilo pomocí emisní fotonky Field and Laboratory Emission Cell (FLEC) po 24 h kondicionování. Výsledky jsou shrnuty v níže uvedené tabulce 1.

Tabulka 1

Příklad	Ošetření dých	Koncentrace solného roztoku, % hmotn.	Aplikované množství solného roztoku, g/m ² na ošetřenou stranu	Emise po 24 h, µg/m ² h
1	Bez ošetření			733
2	Předem ošetřeno roztokem uhličitanu amonného	27,8	31	44
3	Předem ošetřeno roztokem siřičitanu amonného	10	29	< 10

Jak je patrné z tabulky 1, uvolňování formaldehydu ze vzorků obsahujících ošetřené dýhy bylo zpravidla výrazně nižší než u vzorků obsahujících neošetřené dýhy. Kromě toho ošetření dýh roztokem soli podle vynálezu poskytuje dokonce vyšší snížení uvolňování formaldehydu než ošetření dýh roztokem uhličitanu amonného. Toto zlepšení se stává ještě zřejmějším při zvážení skutečnosti, že koncentrace použitého roztoku siřičitanu amonného představovala pouze přibližně jednu třetinu množství roztoku uhličitanu a aplikované množství (g/m^2) roztoku siřičitanu amonného bylo menší než aplikované množství roztoku uhličitanu amonného.

Příklad 6

Dýha ze dřeva jehličnanu pro použití při výrobě 14mm třívrstvé parketové podlahy s lepenými boky se na obou stranách předem ošetřila roztokem siřičitanu amonného. Dýha se kondiciovala do přibližně 7% obsahu vlhkosti a teprve potom se nalepila na borovicové jádro pomocí termosetové močovino-formaldehydové pryskyřice a tvrdidla. Čelní jasanová lamela se nalepila na horní povrch jádra pomocí stejné směsi močovino-formaldehydové pryskyřice a tvrdidla.

Příklad 7 (kontrolní)

Příklad 6 se zopakoval s tou výjimkou, že se dýha dřeva jehličnanu předem ošetřila roztokem uhličitanu amonného.

Příklad 8 (referenční)

Vzorek parketové podlahy se připravil stejným způsobem jako v příkladech 6 a 7 s tou výjimkou, že se použitá dýha ze dřeva jehličnanu neošetřila žádným roztokem soli.

Vzorky připravené podle všech příkladů 6, 7 a 8 se po lisování a ochlazení na teplotu okolí a po ošetření horní vrstvy lakem nebo olejem obalily plastem nepropouštějícím formaldehyd. Uvolňování formaldehydu se měřilo v 1m³ komoře podle švédského standardu SS 270236 (SS 1988) při exponované čelní a zadní straně a uzavřených bocích. Získané výsledky jsou shrnuty v níže uvedené tabulce 2.

Tabulka 2

Příklad	Ošetření dýh	Koncentrace solného roztoku, % hmotn.	Aplikované množství solného roztoku, g/m ² na ošetřenou stranu	Emise, mg form- aldehydu/m ³ vzduchu
6	Předem ošetřeno roztokem siřičitanu amonného	10	29	0,02
7	Předem ošetřeno roztokem uhličitanu amonného	27,8	31	0,02
8	Bez ošetření			0,05

Je zcela zřejmé, že předběžné ošetření dýh roztokem anorganického siřičitanu podle vynálezu neočekávaně snižuje emise formaldehydu efektivněji, bez použití větších množství koncentrovanějšího solného roztoku. Použití větších množství solného roztoku by mělo za následek dodávání většího množství vody do dýh, což by mohlo negativně ovlivnit rovnováhu vlhkosti v produktu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob redukce emisí formaldehydu z vrstvených produktů s vyšším obsahem formaldehydu, majících alespoň dvě vrstvy, z nichž je alespoň jednou vrstvou deska nebo dýha, **vyznačující se tím**, že je před vzájemným spojením vrstev alespoň jeden z povrchů uvedené desky nebo dýhy ošetřen roztokem obsahujícím anorganické soli síry.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedeným roztokem je vodný roztok.

3. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že uvedený roztok obsahuje anorganickou sůl síry v koncentraci od přibližně 5 % hmotn. do přibližně 20 % hmotn.

4. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že anorganickou solí síry je siřičitan nebo hydrogensiřičitan amonný.

5. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že roztok dále obsahuje močovinu.

6. Způsob podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že hmotnostní poměr močoviny ku anorganickému siřičitanu se pohybuje od přibližně 3:10 do přibližně 6:10.

7. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že deska nebo dýha zpracovaná způsobem podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6 tvoří rubový povrch nebo vrstvu vrstveného produktu.

8. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že vrstveným produktem je podlahový materiál.

9. Způsob podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že materiálem je parketová podlaha.

10. Deska připravitelná způsobem podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6.

11. Dýha připravitelná způsobem podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6.

12. Podlahový materiál připravitelný způsobem podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9.

13. Podlahový materiál podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že uvedeným materiálem je parketová podlaha.

14. Vodný roztok použitelný při provádění způsobu podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že obsahuje siřičitan amonný nebo hydrogensiřičitan amonný a močovinu.

15. Vodný roztok podle nároku 14, **vyznačující se tím**, že obsahuje siřičitan amonný.

16. Vodný roztok podle kteréhokoliv z nároků 14 nebo 15, **vyznačující se tím**, že hmotnostní poměr močoviny ku siřičitanu se pohybuje od přibližně 3:10 do přibližně 6:10.