

[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 02806377.5

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1320988C

[22] 申请日 2002.3.4 [21] 申请号 02806377.5

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 12 [33] EP [31] 01850045.4

[86] 国际申请 PCT/SE2002/000377 2002. 3. 4

[87] 国际公布 WO2002/072323 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 6 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板或镶片，其中在将各层粘结在一起之前，用一种含无机硫的盐溶液处理所述板或镶片的至少一侧表面。本发明还涉及可通过所述方法得到的板、镶片和地板材料，涉及用于所述方法中的含有亚硫酸铵或亚硫酸氢铵和脲的水溶液，以及制备所述水溶液的方法。

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板或镶片，其中在将各层粘结在一起之前，用一种含无机硫的盐的溶液处理所述板或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，其中所述溶液的无机硫盐的含量范围为约5%wt%至约20wt%。

4. 权利要求1或2的方法，其中所述无机硫盐为亚硫酸铵或亚硫酸氢铵。

5. 权利要求1或2的方法，其中所述溶液进一步含有脲。

6. 权利要求5的方法，其中脲与无机亚硫酸盐的重量比为约3:10至约6:10。

7. 权利要求1或2的方法，其中所述板或镶片构成所述层状产品的背部表面或层。

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，其中所述材料为拼花地板。

10. 一种可按照权利要求1-6任一项的方法得到的板

11. 一种可按照权利要求1-6任一项的方法得到的镶片。

12. 一种可按照权利要求1-8任一项的方法得到的地板材料。

13. 权利要求12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板或镶片。本发明还涉及可通过所述方法得到的板、镶片和地板材料，涉及在本方法中应用的含有亚硫酸铵或亚硫酸氢铵和脲的水溶液，以及制备这种水溶液的方法。本发明的方法包括在将各层粘结在一起之前，用一种含无机硫的盐的溶液处理所述板或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中的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 0 027 583 公开了一种降低甲醛从脲树脂粘结的碎屑胶合板中的排放的方法。所述板可用可热分解的铵化合物如碳酸铵进行处理，随后进行压制。然后将这样处理的板在 40-70℃ 的温度下堆放和贮存，从而使氨释放出来。

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、HDF 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。

本发明的方法包括在将各层粘结在一起之前用含无机硫的盐的溶液处理板或镶片的至少一个表面，其中所述板或镶片包含在具有至少两个表面的层状产品中。

“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，并且在一层或多层为板时，所述板同样也可以用甲醛基粘结剂粘结。

溶液中含无机硫的盐的浓度适当地为约 1wt% 至约 30wt%，优选为约 5wt% 至约 20wt%，并且最优选为约 8wt% 至约 13wt%。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 $30\text{ g}/\text{m}^2$ 至约 $90\text{ g}/\text{m}^2$ ，优选为约 $40\text{ g}/\text{m}^2$ 至约 $80\text{ g}/\text{m}^2$ ，并且最优选为约 $55\text{ g}/\text{m}^2$ 至约 $65\text{ g}/\text{m}^2$ 。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。

本发明的无机硫盐具有非常高的水溶解度，而碳酸盐具有非常有限的水溶解度。因此为了获得有效的盐溶液从而导致所希望的甲醛排放的降低，与亚硫酸盐溶液相比，需要将更大量的碳酸盐溶液涂覆到所要处理的表面上，而其可能负面影响所处理产品的水分平衡，甚至最终层状产品的水分平衡。

另外，本发明的无机硫盐不会使最终层状产品特别是其外表面褪色，而碳酸盐可能对最终产品的外层特别是橡木表面具有褪色作用。

合适的含无机硫的盐包括亚硫酸盐或亚硫酸氢盐，例如碱金属亚硫酸盐或亚硫酸氢盐或亚硫酸铵或亚硫酸氢铵。水溶性亚硫酸盐或亚硫酸氢盐是优选的。优选使用亚硫酸铵或亚硫酸氢铵，并且最优选为亚硫酸铵。

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，向含无机硫的盐的溶液中加入脲。虽然含无机硫的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。脲与含硫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。

按照本发明所要处理的板可以为任何种类的板，例如碎屑胶合板、粗纸板或纤维板，并且其可以用基于甲醛基树脂或其它非甲醛基树脂的粘结剂进行粘结。

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。

板或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。另外，虽然镶片或板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。

可以应用任何已知的常规技术如胶粘或压制等将各层粘结在一起。

按照本发明方法处理的板或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。

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。

按照本发明，盐的水溶液含有亚硫酸铵或亚硫酸氢铵和脲。优选含有亚硫酸铵和脲。

盐与脲的重量比适当为约 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。

溶液中铵盐和脲的浓度适当地为约 1wt%至约 30wt%，优选为约 5wt%至约 20wt%，并且最优选为约 8wt%至约 13wt%。

按照本发明，盐溶液的制备方法包括按混合比混合盐、脲和水，从而得到盐和脲在溶液中所希望的浓度。

按照本发明，在盐溶液制备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。

按照本发明，在盐溶液制备方法的进一步优选的实施方案中，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。

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

在本发明实施例中应用的亚硫酸铵溶液通过混合 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。

在比较例中应用的碳酸铵溶液通过混合 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(参考例): 用热固性的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(比较例): 在按实施例 1 相同的方法胶粘和压制之前, 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: 用无机亚硫酸盐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 相同的方法胶粘和压制。

实施例 4(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 5: 重复实施例 4 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样品的甲醛排放量。结果如下表 1 所示。

表 1

实施例	处理镶片	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	用亚硫酸铵溶液预处理	10	29	<10

从表 1 可以看出, 与包含未处理镶片的样品相比, 通常从包含处理的镶片的样品中所排放的甲醛明显较低。另外, 与用碳酸铵溶液处理的镶片相比, 用本发明盐溶液处理镶片导致甲醛排放量更大幅度的降低。当考虑到所应用的亚硫酸铵溶液的浓度仅为碳酸盐溶液浓度的约三分之一且亚硫酸铵溶液的涂覆量(g/m²)低于碳酸铵溶液的涂覆量的事实时, 这种改进将变得更为明显。

实施例 6: 用亚硫酸铵溶液对制造边缘胶粘的 14 mm 3 层拼花地板时应用的云杉镶片的两个侧面进行预处理。所述镶片在用热固性脲醛树脂和硬化剂胶粘到松木芯材上之前被调整到约 7%的水分含量。

岑树薄片的表面也用相同的脲醛树脂/硬化剂混合物胶粘到芯材上面。

实施例 7(比较例): 重复实施例 6, 只是用碳酸铵溶液预处理云杉镶片。

实施例 8(参考例): 按实施例 6 和 7 相同的方式制备拼花地板样品, 只是所应用的云杉镶片不用任何盐溶液处理。

按照实施例 6、7 和 8 制备的所有样品在被压制和被冷却至室温后, 并且顶层用漆或油处理后, 包裹在甲醛不可渗透的塑料中。按照瑞典标准 SS 270236 (SS 1988) 在 1m^3 的室内在暴露前面和背面以及密封边缘的情况下, 测量甲醛的排放量。结果如下表 2 所示。

表 2

实施例	处理镶片	盐溶液 浓度 wt%	盐溶液涂覆量 g/m^2 每个处理表面	排放量 mg 甲 醛/ m^3 空气
6	用亚硫酸铵溶液预处理	10	29	0.02
7	用碳酸铵溶液预处理	27.8	31	0.02
8	未处理			0.05

很明显, 用本发明的无机亚硫酸盐溶液预处理镶片在不需应用大量更浓的盐溶液的情况下, 出乎意料地更有效地降低了甲醛的排放量。使用大量盐溶液导致在镶片上提供更大量的水, 而这对产品的水分平衡具有负面影响。