



SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN



FI000107611B

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 107611 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

14.09.2001

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C08G 18/42, C08J 11/04, C08L 75/06, B27N 3/00

(21) Patentihakemus - Patentansökning

943267

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

08.07.1994

(24) Alkupäivä - Löpdag

08.07.1994

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

13.01.1995

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

12.07.1993 DE 4323231 P

11.01.1994 DE 4400465 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

- 1 •Schmidt,Manfred, Zeisigstrasse 5, 41540 Dormagen, SAKSA, (DE)
2 •Vehlewald,Peter, Fasanenstrasse 20, 42799 Leichlingen, SAKSA, (DE)
3 •Kasperek,Peter, Sommerhausen 57, 53804 Much, SAKSA, (DE)
4 •Kapps,Manfred, Odenthaler Markweg 56, 51467 Bergisch Gladbach, SAKSA, (DE)
5 •König,Klaus, Zum Hahnenberg 40, 51519 Odenthal, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Aromaattista polyisosyanaattia ja polyesteriä sisältävän seoksen käyttö sideaineena komposiittimateriaalien valmistamiseksi

Användning av en blandning innehållande ett aromatiskt polyisocyanat och en polyester

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 513964 (B29C 67/24)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee seoksia, jotka sisältävät

- a) aromaattista polyisosyanaattia,
b) polyesteriä, jonka keskimääräinen mole-
limassa on 600 - 5 000 ja joka on valmis-
tettavissa risinoliapon itseksensaa-
tiolla käyttämällä mahdollisesti mukana
C₂₋₂₀-käynnistediolia, ja mahdollisesti
c) lisäaineita,
ja niiden käyttöä sideaineena komposiitti-
materiaalien valmistamiseksi.

Uppfinningen avser blandningar, vilka in-
nehåller

- a) ett aromatiskt polyisocyanat,
b) en polyester med en medelmolekylvikt
från 600 till 5 000, och vilken kan erhål-
las genom självkondensation av ricinolsy-
ra, eventuellt under medanvändning av en
C₂₋₂₀-startpolyol, och eventuellt
c) tillsatsmedel,
samt deras användning som bindemedel vid
framställningen av kompositmaterial.

Aromaattista polyisosyanaattia ja polyesteriä sisältävän seoksen käyttö sideaineena komposiittimateriaalien valmistamiseksi

5 Komposiittimateriaaleja (puristemateriaaleja), kuten lastulevyjä, komposiittilevyjä ja muita muotokappaleita valmistetaan kuumapuristamalla epäorgaanista tai orgaanista raaka-ainetta, esimerkiksi lastuista, puukuiduista tai muusta lignoselluloosapitoisesta materiaalista koostuvaa massaa, yhdessä sideaineiden, esimerkiksi ureaformaldehydi- tai fenoliformaldehydihartsien kanssa. On myös tunnettua käyttää puristelevyjen sideaineena formaldehydihartsien sijasta isosyanaatteja tai isosyanaattiliuoksia (DE-kuulutusjulkaisu 1 271 984; DE-hakemusjulkaisu 15 1 492 507; DE-hakemusjulkaisu 1 653 177; DE-hakemusjulkaisu 2 109 686). Polyisosyanaattien käyttö sideaineena parantaa komposiittimateriaalien stabiiliutta ja kosteudenkestoa ja suurentaa niiden mekaanisia lujuusarvoja. Lisäksi polyisosyanaateilla on sideaineina paljon valmistusteknisiä etuja, kuten esitetään DE-hakemusjulkaisussa 20 2 109 686.

Polyisosyanaatilla sidottujen materiaalien, erityisesti lignoselluloosapitoisten materiaalien, kuten lastulevyjen, kuitulevyjen tai ristivanerin, teollista valmistusta haittaa kuitenkin polyisosyanaattien suuri tarttuvuus, joka johtaa muotokappaleiden voimakkaaseen tarttumiseen kuumapuristuksen jälkeen kaikkiin metallisiin, erityisesti teräksisiin tai alumiinisiin puristimen levyihin, ja vaikeuttaa siten irrotusta muotista.

30 Tähän mennessä ehdottuihin menetelmiin tämän irrotusongelman ratkaisemiseksi liittyy suurempia tai pienempiä haittapuolia; erityisesti isosyanaateille kehitetyillä irrotusaineilla on kyllä hyvä irrotusvaikutus, mutta ne eivät ole teollisessa käytössä kyllin varmoja ja ne ovat epätaloudellisia ja voivat lisäksi aiheuttaa levyjen jatkokäsittelyssä liimausvirheitä tai päällystysvaikeuksia.

DE-hakemusjulkaisussa 1 653 178 ehdotetaan puristimen levyjen tai puristusmuottien käsittelemistä ennen puristusta polyhydroksyyliyhdisteillä, kuten esimerkiksi glyserolilla, eteeniglykolilla tai polyesteri- tai poly-
5 eetteripolyoleilla, valmistettaessa levyjä tai muotokappaleita kuumapuristamalla lignoselluloosapitoisten materiaalien ja polyisosyanaattien seoksia. Tässä on haittapuolena, että irrotusaineen levitys vaatii oman työvaiheensa ja lisäksi osa polyisosyanaatista kuluu reaktiossa irrotusaineen kanssa. Yhtenä toisena mahdollisuutena parantaa muotokappaleiden irtoamiskäyttäytymistä on DE-hakemusjulkaisun 2 325 926 mukaisesti sellaisten yhdisteiden käyttö irrotusaineena, jotka katalysoivat isosyanaattien yhteydessä isosyanuraattien muodostumista. Tämän toimintatavan
10 yhtenä haittapuolena on kuitenkin pidettävä sitä, että katalysaattorit vaikuttavat isosyanaattia destabiloivasti ja estävät siten vaatimusten mukaisen isosyanaattisideaineen valmistuksen.

Tämän keksinnön päämääränä oli välttää edellä
20 kuvatut haittapuolet valmistettaessa komposiittimateriaaleja käyttämällä polyisosyanaatteja ja tarjota käyttöön varastoinninkestäviä isosyanaattipohjaisia seoksia, jotka takaavat komposiittikappaleiden valmistukseen käytettävänä sideaineina komposiittikappaleiden moitteettoman irrotettavuuden muotista. Yllättävästi on havaittu, että nämä
25 päämäärät voidaan saavuttaa käyttämällä aromaattista polyisosyanaattia yhdessä polyesterin kanssa, joka saadaan risinoliapon itsekondensaatiolla, mahdollisesti käyttäen erityistä käynnistediolia.

30 Keksinnön mukaisesti käytetään seosta, joka sisältää

a) aromaattista polyisosyanaattia,

b) polyesteriä, jonka keskimääräinen moolimassa on 600 - 5 000 ja joka on valmistettavissa risinoliapon itsekondensaatiolla käyttämällä mahdollisesti mukana C₂₋₂₀-
35 käynnistediolia, ja mahdollisesti

c) lisäaineita.

Keksinnön mukaisesti on edullista, että

- polyisosyanaatti a) on difenyyylimetaanidi-isosyanaattipohjainen polyisosyanaatti,

5 - polyisosyanaatti a) on difenyyylimetaanidi-isosyanaattien ja polyfenyylipolymetyleenipolyisosyanaattien seos, jolloin difenyyylimetaanidi-isosyanaattien osuus polyidosyanaattiseoksessa on 35 - 75 paino-%,

10 - polyesterin b) keskimääräinen moolimassa on 620 - 3 000,

 - polyesterin b) valmistukseen käytetään heksaani-1,6-diolia ja

15 - komponentit a) ja b) saatetaan reagoimaan keskenään osittain tai kokonaan mahdollisesti vasta käytön aikana.

Keksintö koskee lisäksi edellä mainittujen seosten käyttöä yhdessä sinänsä tunnettujen polyhydroksyyliyhdisteiden kanssa, joiden moolimassa on 400 - 10 000, sideaineena komposiittimateriaalien valmistukseen.

20 Tällöin on edullista, että

 - komposiittimateriaalit ovat selluloosa- ja/tai lignoselluloosapitoisiin materiaaleihin perustuvia,

 - komposiittimateriaalien valmistuksessa käytetään mukana hienonnettuja muoveja ja

25 - mukana käytettävät hienonnetut muovit ovat isosyanaattipohjaisia.

Keksinnössä käytettävissä seoksissa komponenttien a) ja b) välinen painosuhde on yleensä 100:1 - 100:200, edullisesti 100:5 - 100:30.

30 Keksinnössä käytettävissä seokset sisältävät erityisen edullisesti sellaisia polyestereitä b), joita saadaan kondensoimalla risinoli happoa ja C₂₋₂₀-käynnistepolyolia. Tällöin on kyse funktionaalisia hydroksyyli-ryhmiä sisältävistä polyestereistä. On kuitenkin myös
35 mahdollista käyttää seoksen komponentteina sellaisia polyestereitä b), joita saadaan risinoli hapon itsekon-

densaatiolla. Tässä tapauksessa polyestereissä on vielä yksi karboksyyli-ryhmä molekyyliä kohden.

C₂₋₂₀-käynnistepolyoleina voidaan käyttää tunnettuja 2 - 6 -funktionaalisia polyoleja, joiden moolimassa on
5 62 - 399.

Esimerkkeinä mainittakoon eteeniglykoli, propaani-1,2- ja -1,3-dioli, butaani-1,4- ja -2,3-dioli, heksaani-1,6- ja -2,5-dioli, 2-etyyliheksaanidioli, oktadekaani-1,12-dioli, 3-metyylipentaani-1,5-dioli, oktaani-1,8-dioli,
10 li, neopentyyliglykoli, 1,4-bis-hydroksimetyylisykloheksaani, 2-metyylipropaani-1,3-dioli, glyseroli, trimetylilipropaani, heksaani-1,2,6-trioli, butaani-1,2,4-trioli, trimetyylioletaani, pentaerytritoli, kinitoli, mannitoli ja sorbitoli, formitoli, 1,4,3,6-dianhydrosorbitoli ja
15 metyyliglykosidi sekä lisäksi dieteeniglykoli, trieteeniglykoli, tetraeteeniglykoli ja ylemmät polyeteeniglykolit, dipropeeniglykoli ja ylemmät polypropeeniglykolit samoin kuin dibuteeniglykoli ja ylemmät polybuteeniglykolit.

Valmistettaessa komposiittimateriaaleja (puristemat-
20 materiaaleja) kuumapuristuksen kautta käyttämällä keksinnön mukaisia seoksia sideaineina voidaan mukana mahdollisesti käyttää myös muita tekniikan tason mukaisesti tunnettuja aineita (lisäaineita c), esimerkiksi sinänsä tunnettuja polyeetteripolyoleja, joiden moolimassa
25 on 400 - 10 000 ja/tai alkyleenikarbonaatteja (EP-julkaisu 0 352 558).

Käyttämällä keksinnön mukaisia seoksia sideaineina on mahdollista valmistaa kuumapuristamalla puristemateriaaleja, kuten lastulevyjä, mahdollisesti sen jälkeen kun
30 muotatti on käsitelty kerran levittämällä irrotuspäällystettä, ilman että muotin toistuva irrottaminen käyttämällä ulkoista irrotusainetta on välttämätöntä. Lisäksi on toistuvasti todettu puristusajan selvä lyheneminen.

Keksinnön mukaisesti sideaineina käytettäviä yhdisteitä voidaan valmistaa sekoittamalla komponentit a),
35 b) ja mahdollisesti c) lämpötilassa 0 - 300 °C, edul-

lisesti 10 - 100 °C, mahdollisesti vasta vähän ennen käyttöä tai rajatapauksessa myös käytön aikana.

Keksinnön mukaistesti käytettävien seosten isosyanaattikomponentteina a) tulevat kyseeseen halutut, edullisesti kuitenkin huoneenlämpötilassa juoksevat, aromaattiset polysisosyanaatit, jollaisia kuvaa esimerkiksi W. Siefken (Justus Liebig's Annalen der Chemie 562, s. 75 - 136), esimerkiksi sellaiset, joilla on kaava

10 $Q(NCO)_n$,

jossa

n on 2 - 4, edullisesti 2 tai 3, ja

Q on aromaattinen hiilivetyryhmä, jossa on 6 - 15, edullisesti 6 - 13 hiiliatomia,

15 esimerkiksi aromaattiset polyisosyanaatit, jollaisia kuvataan DE-hakemusjulkaisussa 2 832 253 sivuilla 10 - 11.

Erityisen edullisia ovat yleensä teknisesti helposti valmistettavissa olevat aromaattiset polyisosyanaatit, esimerkiksi 2,4- ja 2,6-tolyleenidi-isosyaatti samoin kuin näiden isomeerien halutunlaiset seokset ("TDI"), polyfenyylipolymetyleenipolyisosyanaatit, jollaisia valmistetaan aniliini-formaldehydikondensatiolla ja sitä seuraavalla fosgeenikäsittelyllä ("raaka-MDI"), ja karbidi-imidiryhmiä, uretaaniryhmiä, allofanaattiryhmiä, isosyanuraattiryhmiä, urearyhmiä tai biureettiryhmiä sisältävät aromaattiset polyisosyanaatit ("muunnetut polyisosyanaatit"), erityisesti muunnetut polyisosyanaatit, jotka on valmistettu 2,4- ja/tai 2,6-tolyleenidi-isosyanaatista tai 4,4'- ja/tai 2,4'-difenyylimetaanidi-isosyanaatista.

Sopivia lignoselluloosapitoisia raaka-aineita, joille keksinnön mukaisesti seoksia voidaan käyttää sideaineina, ovat esimerkiksi puu, puunkuori, korkki, bagassi, olki, pellava, bambu, sinimailanen, riisinkuoret ja sisal- ja kookoskuidut. Komposiittimateriaaleja voidaan luonnollisesti valmistaa myös käyttämällä muita orgaanisia

raaka-aineita (esimerkiksi kaikenlaisia muovijätteitä) ja/tai epäorgaanisia raaka-aineita (esimerkiksi huo-koistettua kiillettä tai silikaattihelmiä). Materiaali voi tällöin olla rakeiden, lastujen, kuitujen, helmien tai 5 jauheen muodossa, ja sen vesipitoisuus voi olla esi-merkiksi 0 - 35 paino-%.

On myös mahdollista lisätä keksinnön mukaisesti käytettävien seosten komponentit [polyisosyanaatti a) ja polyrisinoliuhappopolyesteri b)] erikseen sidottavaan 10 materiaali, jolloin komponentit voidaan mahdollisesti liuottaa (lisäaineena toimivaan) inerttiin orgaaniseen liuotteeseen. On kuitenkin edullista saattaa polyiso-syanaatti a) edeltävässä erillisessä työvaiheessa rea-goimaan kokonaan tai osittain polyrisinoliuhappopolyesterin 15 b) kanssa, mahdollisesti käyttäen hydroksyyliiryhmiä si-sältäviä polyeettereitä ja/tai alkyleenikarbonaatteja ja/tai liuotteita lisäaineina.

Tällöin käytetään 100 paino-osaa kohden iso-syanaattia a) yleensä 1 - 200, edullisesti 5 - 30, paino- 20 osaa polyrisinoliuhappopolyesteriä b). Komponenttien yhdis-täminen voi tapahtua esimerkiksi lämpötilassa 0 - 300 °C, edullisesti 10 - 100 °C, mahdollisesti vasta vähän ennen käyttöä tai sen aikana, mahdollisesti inertin orgaanisen liuotteen, kuten esimerkiksi hiilivetyfraktioiden, läsnä 25 ollessa. Siten saadut sideineet, joilla on itseirrotusvai-kutus, ovat varastoinninkestäviä ja niitä voidaan käyttää haluttuna ajankohtana keksinnön mukaiseen käyttötarkoituk-seen.

Sidottavaan orgaaniseen ja/tai epäorgaaniseen 30 materiaaliin lisätään keksinnön mukaisesti sideainetta noin 0,5 - 20 paino-%, edullisesti 2 - 12 paino-%, muotokappaleen kokonaismassasta laskettuna ja se puristetaan levyiksi tai kolmiulotteisiksi muoto-kappaleiksi - yleensä paineen ja kuumuuden (esimerkiksi 35 70 - 250 °C, 1 - 150 bar) vaikutuksen alaisena.

Vastaavalla tavalla voidaan valmistaa myös monikerroksisia levyjä tai muotokappaleita viiluista, papereista tai kudoksista käsittelemällä kerrokset edellä kuvatulla tavalla sideaineella ja puristamalla sitten - yleensä korotetussa lämpötilassa ja korotetun paineen alaisena. Lämpötila on edullisesti 100 - 250 °C, erityisen edullisesti 130 - 250 °C. Alkupuristusaine on edullisesti 5 - 150 bar, ja paine laskee sitten puristuksen edetessä useimmiten lähelle nollaa.

10 Keksinnön mukaisesti käytettävät seokset voivat sisältää lisäaineina c) myös polyuretaanikemiassa sinänsä tunnettuja polyhydroksyyliyhdisteitä, joiden moolimassa on 400 - 10 000, kuten polyestereitä tai polyeettereitä, suhteen NCO:OH ollessa 1,2:1 - 10:1, edullisesti 1,5:1 - 1:1.
15 Tällöin on mahdollista käyttää komponentteja a), b) ja c) erikseen tai edullisesti reaktiivisena seoksena. Käytännön merkitystä tällaisilla seoksilla on sideaineena esimerkiksi korkkirouheen sitomisessa. On myös mahdollista lisätä seokseen sinänsä tunnettuja paisutteita noin 0,5 - 30 paino-% koko seoksesta ja/tai muita vaahtoamiseen tai polyisosyanaattien, lignoselluloosapitoisen materiaalin ja mahdollisesti polyhydroksyyliyhdisteiden väliseen kemialliseen reaktioon vaikuttavia lisäaineita, kuten vakautteita, katalyyttejä ja tehosteita, 0,05 - 10 paino-% side-
20 ja/tai impregnointiaineen määrästä.

25 Keksinnön mukaisesti sideaineina käytettäviä seoksia voidaan myös yhdistää puumateriaaliteollisuudessa tähän asti ensisijaisesti käytettyihin formaldehydin ja urean ja/tai melamiinin ja/tai fenolin kondensaatio-
30 tuotteiden vesiliuoksiin, mutta myös muihin, tähän asti vähemmän yleisiin side- ja impregnointiaineisiin, kuten esimerkiksi polyvinyyliasetaatti- tai muihin muovilateksiin, sulfiittijäteliipeään tai tanniiniin perustuviin sideaineisiin, jolloin keksinnön mukaisten seosten ja

näiden lisäsideaineiden sekoitussuhde on yleensä 1:20 - 20:1, edullisesti 1:5 - 5:1 painon mukaan laskettuna. Keksinnön mukaisia seoksia ja lisäsideaineita voidaan tällöin käyttää joko erikseen tai myös seoksena.

5 Erityisen edullisia ovat mainitunlaiset yhdistelmät valmistettaessa monikerroslevyjä, joilla on erityisominaisuuksia. Voidaan esimerkiksi varustaa ulkokerrokset keksinnön mukaisesti käytettävillä seoksilla (yksinään tai yhdessä tavanomaisten sideaineiden kanssa)
10 ja yksi tai useampi sisäkerros tavanomaisilla sideaineilla (yksinään tai yhdessä keksinnön mukaisten seosten kanssa) ja puristaa ne sitten yhteen.

Koska keksinnön mukaisesti valmistetuilla lignoselluloosapitoisiin raaka-aineisiin perustuvilla levyillä
15 tai muotokappaleilla on erinomaiset mekaaniset ominaisuudet samoin kuin edullinen käyttäytyminen kosteuden vaihdellessa, ne soveltuvat ennen kaikkea käytettäväksi rakenusosalalla. Jotta levyt saataisiin tässä yhteydessä yleisesti tarpeellisella tavalla kestäviksi sieniä,
20 hyönteisiä tai tulta vastaan, voidaan sideaineisiin lisätä tavanomaisia kaupallisia orgaanisia tai epäorgaanisia suoja-aineita, sellaisinaan tai liuoksena, noin 0,05 - 30 paino-%, edullisesti 0,5 - 20 paino-% lignoselluloosapitoisten raaka-aineiden määrästä. Liuotteina
25 tulevat kyseeseen esimerkiksi vesi tai orgaaniset liuotteet, esimerkiksi öljynjalostuksen jäännösöljyt ja klooratut hiilivedyt. Tämä ei yleensä heikennä liimaustuloksen laatua. Edullista on, että toisin kuin fenoliformaldehydihartseilla liimatuissa levyissä ei
30 keksinnön mukaisesti valmistetuissa komposiittimateriaaleissa esiinny tällöin suolojen erottumista pintaan eikä "läpilyöntejä".

Keksinnön mukaisesti käytettävillä seoksilla voidaan lastulevujen valmistuksen yhteydessä saavuttaa olennaisia parannuksia verrattuna tavanomaisiin fenoliformaldehydi- tai ureaformaldehydihartsipohjaisiin sideaineisiin
35

sekä mekaanisten että valmistusteknisten ominaisuuksien suhteen. Niinpä puulastulevyjen ollessa kyseessä on mahdollista saavuttaa samoilla sideainemäärillä, kuin mitä käytetään fenoliformaldehydi- tai ureaformaldehydihartsien yhteydessä, jopa 50 % suurempi taivutuslujuus (muiden mekaanisten ominaisuuksien parantumisen ohella) tai samantlaiset mekaaniset ominaisuudet 25 - 70 % pienemmällä sideainepitoisuudella. Nämä optimaaliset materiaaliominaisuudet saavutetaan erityisesti käytettäessä difenyyylimetaanidi-isosyanaatteihin ja polyfenyylipolymetyleenipolyisosyanaatteihin perustuvaa keksinnön mukaista seosta sideainena.

Tässä yhteydessä on merkityksetöntä, onko mainittunlainen polyisosyanaattiseos valmistettu erottamalla 2,4'- ja/tai 4,4'-di-idosyanaattidifenyyylimetaani tislamalla epäpuhtaasta difenyyylimetaanidi-isosyanaatista vain erottamalla puhdas diaminodifenyyylimetaani epäpuhtaasta diaminodifenyyylimetaanista ja käsittelemällä sitten siten saatu tislaamaton polyaryyliamiineista koostuva pohjafraktio fosgeenilla.

Mainittunlainen polyisosyanaattiseos sisältää edullisesti 35 - 75 paino-% di-isosyanaattidifenyyylimetaania.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä. Ellei toisin mainita, lukuarvot ovat paino-osia tai painoprosentteja.

Esimerkeissä käytettiin seuraavia polyisosyanaattikomponentteja (prosentuaaliset osuudet painoprosentteina).

A1:

Aniliini-formaldehydikondensaatiotuotteen epäpuhtaasta fosgenointituotteesta erotetaan tislaamalla niin paljon di-isosyanaattidifenyyylimetaania, että tislausjäännöksen viskositeetti lämpötilassa 25 °C on 100 cP (kaksitytimisen tuotteen osuus 59,7 %; kolmiytimisen tuotteen

osuus 21,3 %; useampiytimisten polyisosyanaattien osuus 19,0 %).

A2:

5 Vastaavalla tavalla valmistettu polyisosyanaatti, jonka viskositeetti lämpötilassa 25 °C on 200 cP (kaksiytimisen tuotteen osuus 44,3 %; kolmiytimisen tuotteen osuus 23,5 %; useampiytimisten polyisosyanaattien osuus 32,2 %).

A3:

10 Vastaavalla tavalla valmistettu polyisosyanaatti, jonka viskositeetti lämpötilassa 25 °C on 400 cP (kaksiytimisen tuotteen osuus 45,1 %; kolmiytimisen tuotteen osuus 22,3 %; useampiytimisten polyisosyanaattien osuus 32,6 %).

A4:

15 Vastaavalla tavalla valmistettu polyisosyanaatti, jonka viskositeetti lämpötilassa 25 °C on 300 cP (kaksiytimisen tuotteen osuus 56,8 %; kolmiytimisen tuotteen osuus 27,6 %; useampiytimisten polyisosyanaattien osuus 20 15,6 %).

A5:

Isosyanaattiseos, joka sisältää 80 % 4,4'- ja 10 % 2,4'-difenyylimetaanidi-isosyanaattia ja 10 % useampiytimistä polyisosyanaattia.

A6:

Isosyanaattiseos, joka sisältää 45 % 4,4'- ja 55 % 2,4'-difenyylimetaanidi-isosyanaattia.

A7:

30 Puhdas monomeerinen 4,4'-difenyylimetaanidi-isosyanaatti.

A8:

Puoliesipolymeeri, jonka NCO-pitoisuus on noin 23 % ja joka valmistetaan saattamalla isosyanaatti A7 reagoimaan teknistä laatua olevan tripropeeniglykolin kanssa.

A9:

Isosyanaattiseos, joka sisältää noin 80 % 2,4-tolyleenidi-isosyanaattia ja 20 % 2,6-tolyleenidi-isosyanaattia.

5 Polyrisinolihiappopolyesterit valmistetaan tavanomaisten esterikondensaatioreaktioiden mukaisesti (katso esimerkiksi EP-julkaisu 180 749) korotetussa lämpötilassa ja poistaen samalla vettä, mahdollisesti tavanomaisia katalyyttejä käyttäen. Esimerkkeinä mainittakoon seuraavat
10 tuotteet:

B1:

1,6-dihydroksietaanin (1 mol) ja risinolihiapon (7 mol) (esimerkiksi Nouracid^R CS 80, Akzo GmbH) reaktiotuote; hydroksyylliluku noin 35, viskositeetti (25 °C)
15 920 mPa·s.

B2:

Risinolihiapon (4 mol) itsekondensaatiotuote; hydroksyylliluku noin 51, viskositeetti (25 °C) 820 mPa·s.

B3:

20 Heksaani-1,6-diolin (1 mol) ja risinolihiapon (2 mol) kondensaatiotuote; hydroksyylliluku 147, viskositeetti (25 °C) 300 mPa·s.

B4:

25 Heksaani-1,6-diolin (1 mol) ja risinolihiapon (14 mol) kondensaatiotuote; hydroksyylliluku noin 27,7, viskositeetti (25 °C) 1 480 mPa·s.

B5:

30 Eteeniglykolin (1 mol) ja risinolihiapon (7 mol) kondensaatiotuote; hydroksyylliluku noin 39, viskositeetti (25 °C) 1 000 mPa·s.

B6:

Oktadekaani-1,12-diolin (1 mol) ja risinolihiapon (7 mol) kondensaatiotuote; hydroksyylliluku noin 28 viskositeetti (25 °C) 900 mPa·s.

B7:

Dieteeniglykolin (1 mol) ja risinolihapon (6,75 mol) kondensaatiotuote; hydroksyylliluku noin 34, viskositeetti (25 °C) 920 mPa·s.

5

B8:

Trimetylolipropaanin (1 mol) ja risinolihapon (10,5 mol) kondensaatiotuote; hydroksyylliluku noin 44, viskositeetti (25 °C) 1 560 mPa·s.

B9:

10

Dieteeniglykolin (1 mol) ja risinolihapon (2 mol) reaktiotuote; hydroksyylliluku 149, viskositeetti (25 °C) 260 mPa·s.

B10:

15

Tetraeteeniglykolin (1 mol) ja risinolihapon (2 mol) reaktiotuote; hydroksyylliluku 139, viskositeetti (25 °C) 240 mPa·s

20

Keksinnön mukaisten seosten valmistamiseksi sekoitetaan esimerkkeinä mainittuja lähtöainekomponentteja A ja B sinänsä tunnetulla tavalla korotetussa lämpötilassa. Stabiloinnin aikaansaamiseksi voidaan mukana käyttää tarvittaessa lisäksi happamia aineita (lisäaineita c). On myös mahdollista sekoittaa komponentit A ja B vähän ennen käyttöä tai vasta sen aikana.

25

Esimerkkeinä mainittakoon seuraavat seokset:

C1 (keksinnön mukainen):

Isosyanaatin A1 (881,2 kg) annetaan reagoida polyesterin B1 (128,8 kg) kanssa 2 tuntia lämpötilassa 80 °C. NCO-pitoisuus 27,1 %; viskositeetti (25 °C) 350 mPa·s.

30

C2 (keksinnön mukainen):

Isosyanaatti A1 ja polyesteri B4 sekoitetaan vähän ennen käyttöä suhteessa 6,8:1 ja työstetään heti.

C3 (keksinnön mukainen):

Vastaava kuin C2, mutta käytetään polyasetriä B5.

C4 (keksinnön mukainen):

35

Vastaava kuin C2, mutta käytetään polyesteriä B6.

C5 (keksinnön mukainen):

Isosyanaattia A1 (8,47 kg) ja polyesteriä B2 (1,23 kg) sekoitetaan 2 tuntia lämpötilassa 80 °C. NCO-pitoisuus 26,7 %; viskositeetti 610 mPa·s.

5

C6 (keksinnön mukainen):

Isosyanaattia A1 (5 kg) ja polyesteriä B1 (5 kg) sekoitetaan 2 tuntia lämpötilassa 80 °C. NCO-pitoisuus 14,2 %; viskositeetti (25 °C) 3 120 mPa·s.

C7 (keksinnön mukainen):

10

Isosyanaattia A1 (2,25 kg) ja polyesteriä B1 (4,5 kg) sekoitetaan 2 tuntia lämpötilassa 80 °C. NCO-pitoisuus 8,2 %; viskositeetti (25 °C) 9 600 mPa·s.

C8 (keksinnön mukainen):

15

Isosyanaattia A1 (9 kg) ja polyesteriä B1 (1 kg) sekoitetaan 2 tuntia lämpötilassa 80 °C. NCO-pitoisuus 28,7 %; viskositeetti (25 °C) 45 mPa·s.

C9 (vertailutuote):

20

Isosyanaattia A1 (4,5 kg) ja öljyhappoa (0,66 kg) sekoitetaan 2 tuntia lämpötilassa 80 °C ja 1 tunti lämpötilassa 100 °C. NCO-pitoisuus 26,1 %; viskositeetti (25 °C) 560 mPa·s.

C10 (vertailutuote):

25

Isosyanaattia A1 (4,5 kg) ja mäntyöljyä (0,66 kg) sekoitetaan 2 tuntia lämpötilassa 80 °C ja 1 tunti lämpötilassa 100 °C. NCO-pitoisuus 26,2 %; viskositeetti (25 °C) 535 mPa·s.

C11 (keksinnön mukainen):

30

Isosyanaattiseosta A9 (9 kg) ja polyrisinoliyhappo-polyesteriä B1 (1 kg) sekoitetaan lämpötilassa 80 °C. NCO-pitoisuus 42,8 %; viskositeetti (25 °C) 6,1 mPa·s.

Käyttöesimerkit**Esimerkki 1 (keksinnön mukainen)**

35

4060 g teollisesti valmistettuja havupuupintakerroslastuja, joiden vesipitoisuus on 15 %, sekoitetaan 282 g:n kanssa taulukon I mukaisia tuotteita laboratorio-

liimauskoneessa. Liimalla käsitellyistä lastuista muodostetaan teräksiselle puristimen levyille puristettava kappale, laitetaan sitten toinen teräksinen puristimen levy sen yläpinnalle ja puristetaan 1,6 min kuumpuristimessa käyttämällä kuummuslevyn lämpötilaa 180 °C ja lähtöpainetta 25 bar.

Saadaan lastulevy, joka on tyydyttävästi irrotettavissa puristimen levyistä ja jolla on neljännestä toistosta lähtien "erinomaiset" irtoamisominaisuudet (ts. muotista irrotuksessa ei havaita minkäänlaista vastusta).

Esimerkki 1a (vertailuesimerkki)

Vaihtoehtona kokeiltiin lastulevyn valmistusta edellä kuvatulla menetelmällä käyttämällä muuntamatonta isosyanaattia (PMDI). Toisin kuin esimerkissä 1 tarttuivat puristimen levyt niin voimakkaasti lastulevyyn, ettei puristimen levyjä pystytty irrottamaan vahingoittamatta lastulevyä.

Esimerkki 1b (vertailuesimerkki)

Testattiin vertailuesimerkin 1a mukaisesti patenttikirjallisuudessa kuvattuja tuotteita, joilla on "irrotusominaisuuksia" (taulukko 1, kokeet 6 ja 7). Tulokset olivat esimerkissä 1a kuvatun kaltaisia.

Esimerkki 2 (keksinnön mukainen)

2 990 g laboratoriomitassa valmistettuja vehnänolkilastuja, joiden vesipitoisuus on 15 %, käsitellään käyttämällä 208 g taulukon I mukaista tuotetta 1 esimerkin 1 mukaisesti. Saadaan olkilastulevy, joka on irrotettavissa muotista samalla tavoin kuin esimerkissä 1 alussa tyydyttävästi ja neljännestä toistosta lähtien erinomaisesti.

Esimerkki 3 (keksinnön mukainen)

Jos teräksiset puristimen levyt varustetaan ennen kokeen aloittamista kovetetulla irrotuskalvolla levittämällä muotipäällystysainetta ja niitä käytetään esimerkkien 1 ja 2 mukaisesti, on muotistairrotuskäyttäytyminen erinomaista alusta alkaen.

Myös irrotuskalvon loppuunkulumisen jälkeen muotistairrotuskäyttäytyminen säilyy erinomaisena käytettäessä keksinnön mukaisia tuotteita.

Esimerkki 4 (keksinnön mukainen)

- 5 Alumiinisia puristimen levyjä käytettiin teräksisten sijasta esimerkkien 1a, 2 ja 3 mukaisesti ja saatiin samanlaisia tuloksia.

Esimerkki 5

- 10 Teollisesti valmistetuista pinta- ja keskikerros-
lastuista valmistetaan kolmikerroksisia 16 mm:n paksuisia
puulastulevyjä käyttämällä sideaineena keksinnön mukaista
tuotetta C1 (taulukko I) ja vertailusideaineena muuntama-
tonta isosyanaattia (PMDI) yhdistettynä irrotusapuaineena
käytettävään muotinpäällistysaineeseen. Tuloksena olevien
15 lastulevyjen ominaisuudet testataan standardin DIN 68 763
mukaisesti. Levyllä, jossa on käytetty sideaineena tuotet-
ta 1, on vertailulevyn kanssa täysin samanlaiset mekaani-
set ominaisuudet (taulukko II).

Esimerkki 6

- 20 Toimittiin esimerkin 5 mukaisesti, mutta käytettiin
puulastujen sijasta laboratoriomitassa valmistettuja veh-
nänolkipinta- ja keskikerroslastuja (taulukko II).

Taulukko I

	Nro	Tuote	Irtoamiskäyttäytyminen
25	1	C1	Tyydyttävä irrotettavuus muotista
	2	C2	kolmessa ensimmäisessä koepuristuk-
	3	C3	sessä, neljännestä toistosta läh-
	4	C4	tien erinomainen irrotettavuus
	5	Muuntamaton	Sangen voimakas tarttuminen; puris-
30		PMDI, A1	timen levyt eivät irrotettavissa
	6	C9	vahingoittamatta lastulevyä
	7	C10	

Taulukko II

	Sideaine	Sideaineen annostus (% a.a.)*	Puristuslämpö- tila (°C)	Puristusaika (min)	Poikittaisvetolujuus (MPa), levyn näennäis- tiheys noin 620 kg/m ³		
					V20	V100	
5	Puulastut	C1	5	180	2,4	0,76	0,16
	Puulastut	Muuntam.	5	180	2,4	0,74	0,16
	PMDI, A1						
10	Vehnänol- kilastut	C1	5	180	6,5	0,36	0,06
	Vehnänol- kilastut	Muuntam.	5	180	6,5	0,30	0,05
	PMDI, A1						

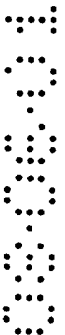
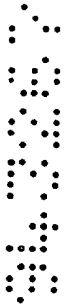
*) % a.a. = paino-% (laskennallisesti saatu osuus abso-
luuttisen kuivista lastuista)

Patenttivaatimukset

1. Seoksen, joka sisältää
a) aromaattista polyisosyanaattia,
5 b) polyesteriä, jonka keskimääräinen moolimassa on
600 - 5000 ja joka on valmistettavissa risinolihapon itse-
kondensaatiolla käyttämällä mahdollisesti mukana C_{2-20} -käyn-
nistediolia, ja mahdollisesti
c) lisäaineita,
10 käyttö, mahdollisesti yhdessä sinänsä tunnettujen poly-
hydroksyyliyhdisteiden kanssa, joiden moolimassa on 400 -
10 000, sideaineena komposiittimateriaalin valmistamiseksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, t u n -
15 n e t t u siitä, että polyisosyanaatti a) on difenyylime-
taanidi-isosyanaattipohjainen polyisosyanaatti.
3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen käyttö,
t u n n e t t u, siitä, että polyisosyanaatti a) on dife-
nyylimetaanidi-isosyanaattien ja polyfenyylipolymetyleen-
20 polyisosyanaattien seos.
4. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukainen käyttö,
t u n n e t t u siitä, että polyesterin b) keskimääräinen
moolimassa on 620 - 3 000.
5. Patenttivaatimusten 1 - 4 mukainen käyttö,
25 t u n n e t t u siitä, että polyesterin b) valmistukseen
käytetään heksaani-1,6-diolia.
6. Patenttivaatimusten 1 - 5 mukainen käyttö,
t u n n e t t u siitä, että komponentit a) ja b) on saa-
tetaan reagoimaan keskenään kokonaan tai osittain, mahdol-
30 lisesti vasta käytön aikana.
7. Patenttivaatimusten 1 - 6 mukainen käyttö,
t u n n e t t u siitä, että komposiittimateriaalit ovat
selluloosa- ja/tai lignoselluloosapitoisiin materiaaleihin
perustuvia.

8. Patenttivaatimusten 1 - 7 mukainen käyttö, tunnettu siitä, että komposiittimateriaalien valmistuksessa käytetään mukana hienonnettuja muoveja.

5 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen käyttö, tunnettu siitä, että mukana käytettävät hienonnetut muovit ovat isosyanaattipohjaisia.



Patentkrav

1. Användning av en blandning innehållande
 - a) ett aromatiskt polyisocyanat,
 - 5 b) en polyester med en medelmolekylvikt av 600 - 5000, vilken erhålles genom självkondensation av ricinolsyra eventuellt under medanvändande av en C_{2-20} -utgångspolyol, och eventuellt
 - c) tillsatsämnen,
- 10 eventuellt i kombination med i och för sig kända polyhydroxylföreningar med molekylvikt 400 - 10000 som bindemedel för framställning av kompositmaterial.
2. Användning enligt patentkrav 1, kännetecknad av att polyisocyanat a) är ett polyisocyanat på basis av difenylmetan-diisocyanat.
- 15 3. Användning enligt patentkrav 1 och 2, kännetecknad av att polyisocyanat a) är en blandning av difenylmetan-diisocyanater och polyfenyl-polymetylen-polyisocyanater.
- 20 4. Användning enligt patentkrav 1 till 3, kännetecknad av att polyester b) uppvisar en medelmolekylvikt av 620 - 3000.
5. Användning enligt patentkrav 1 till 4, kännetecknad av att man för framställningen av polyesteren b) insätter hexandiol-1,6.
- 25 6. Användning enligt patentkrav 1 till 5, kännetecknad av att komponenterna a) och b) helt eller delvis, eventuellt först under appliceringen omsättes med varandra.
- 30 7. Användning enligt patentkrav 1 till 6, kännetecknad av att kompositmaterialen utgöres av sådana på basis av cellulosa- och/eller lignocellulosa-haltiga material.
8. Användning enligt patentkrav 1 till 7, kännetecknad av att man för framställningen av kompositmaterialen medanvänder sönderdelade plaster.
- 35

9. Användning enligt patentkrav 8, kännetecknad av att medanvända sönderdelade plasterna är på isocyanat-basis.

