

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162775 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2735/86

(22) Indleveringsdag: 10 jun 1986

(41) Alm. tilgængelig: 18 dec 1986

(44) Fremlagt: 09 dec 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 17 jun 1985 SE 8502993

(51) Int.Cl.5 C 09 J 5/04
C 09 J 161/06

(71) Ansøger: *CASCO NOBEL AB; Box 11010; S-100 61 Stockholm, SE

(72) Opfinder: Sven-Erik *Andersson; SE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde ved limning af plader, især træplader, med hærdende formaldehydlim med separat tilførsel af limkomponenterne samt harpikskomponent til anvendelse ved fremgangsmåden

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag

2735-86

Opfindelsen angår en fremgangsmåde ved limning med hærdende vandbaseret lim, ved hvilken harpikskomponent og hærdkomponent separat tilføres sammenføjningsområdet, fortrinsvis i form af separate parallelle strenge. Denne fremgangsmåde er ejendommelig ved, at harpikskomponenten er begrænset vandfortyndelig med en vandfortyndelighed under 3,0 dele vand pr. del harpiks, hensigtsmæssigt 0,1 - 2,0 dele vand pr. del harpiks og fortrinsvis 0,5 - 1,5 dele vand pr. del harpiks. Harpikskomponenten udgøres fortrinsvis af en resorcin-harpiks eller en resorcin-phenol-harpiks.

Opfindelsen angår ligeledes en således begrænset vandfortyndelig harpikskomponent, der er egnet til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

DK 162775 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde ved limning af plader, især træplader, med hærdende vandbaseret formaldehydlim, ved hvilken harpikskomponent og hærderkomponent tilføres sammenføjningsområdet separat, samt en harpikskomponent til anvendelse ved fremgangsmåden.

Separatsprøjtning indebærer, at harpiks og hærdere ikke blandes eller bringes i kontakt med hinanden, inden de når fugerområdet. Dette indebærer, at der ikke kræves nogen blandingsoperation før påføringen, at risikoen for for tidlig hærdning af en limblanding elimineres ved lagring, transport og i påføringsudstyret, og følgelig, at driftsforstyrrelser af den grund kan undgås. Separatsprøjtning indebærer også en teoretisk ubegrænset "pot-life" eller brugstid af komponenterne, hvorved kravet om rengøring af udstyret efter anvendelsen elimineres og ligeledes nødvendigheden af at kassere limblanding, der ikke er blevet anvendt.

Disse fordele har længe været erkendt og udnyttet i flere kendte limningsmetoder, især i højt industrialiserede limningsprocesser såsom lamineringsmetoder, jfr. SE-patent nr. 7212725-1 med publiceringsnummer 373 525.

Trods sine fordele medfører separatsprøjtningsteknikken dog også en række problemer, især ved limning af træmateriale.

Således er blandingen af komponenterne et særligt problem i sammenhæng med separatsprøjtning, da denne må ske på den behandlede flade og alene ved hjælp af sammenlægning af delene, eventuelt påføring med tryk samt diffusion af komponenterne i limlaget. En ujævn fordeling af limkomponenterne ved limning af træ kan medføre, at ureageret væskeformet komponent fra uhærdet lim kan opløses og løbe ud af limfugen, når det regner, hvilket frembringer mørke pletter på træets overflade, såkaldt udblødning fra limfugen. Dette medfører naturligvis en betydelig forværring af trækonstruktionens udseende. Knasthuller, uregelmæssigheder efter høvling og andre defekter i lamellerne er steder, hvor lim og

hårder ikke blandes fuldstændigt, hvilket kan medføre sådanne udblødninger.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at løse det nævnte problem med udblødninger fra limfuger, der er limet f.eks. med inden for limtræ-fremstillingen sædvanligt anvendte formaldehydbaserede lim, fortrinsvis resorcinol-formaldehyd-lim eller resorcin-phenolformaldehyd-lim. Dette formål opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ved anvendelse af en lim, hvor den indgående harpikskomponent er begrænset fortyndelig med vand, som i krav 1 angivet.

Vandfortyndeligheden måles på følgende måde: 10 g harpiks tempereres til 20°C, titreres med destilleret vand af 20°C, indtil harpiksen udfælder.

En sækning af vandfortyndeligheden for de nævnte harpikskomponenter kan bevirkes ved en sækning af harpiksens pH-værdi til under 7,5 og hensigtsmæssigt til pH 7. Herved får harpiksen dog lav reaktionsdygtighed, hvilket er mindre ønskeligt inden for visse anvendelsesområder.

Et bedre resultat opnås, hvis harpiskondensationen ved hjælp af passende valg af katalysatorer og øvrige reaktionsbetingelser foretages således, at der fås en høj mængde methylenbroer og få frie methylolgrupper. Denne harpiks har lav vandfortyndelighed og høj pH-værdi og endog høj reaktionsdygtighed.

Den foreliggende opfindelse angår således en fremgangsmåde til limning af plader, især træplader, med hærdende formaldehydlim, ved hvilken harpikskomponent og hærderkomponent separat tilføres sammenføjningsområdet, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at harpikskomponenten er begrænset vandfortyndelig med en vandfortyndelighed, der er under 3,0 vægtdele vand pr. 1 vægtdel harpiks, hensigtsmæssigt 0,1 - 2,0 dele vand pr. del harpiks.

I en foretrukken udførelsesform af opfindelsen anvendes harpikskomponenter med en vandfortyndelighed på 0,5 til 1,5 dele vand pr. 1 del harpiks. Ved en vandfortyndelighed hos harpikskomponenten under 0,1 dele vand pr. 1 del harpiks kan der forekomme vanskeligheder med vanskeligheden af tanke og sprøjter til harpikskomponenten. Hos de lim, der anvendes inden for den kendte teknik, ligger harpikskomponentens vandfortyndelighed i reglen over 6,0 dele vand pr. 1 del harpiks.

Opfindelsen angår også en harpikskomponent bestående af en resorcinol-formaldehyd-harpiks eller en resorcinol-phenol-formaldehyd-harpiks til anvendelse ved fremgangsmåden, hvilken harpikskomponent er ejendommelig ved, at den er begrænset vandfortyndelig med en vandfortyndelighed under 3,0 dele vand pr. 1 del harpiks.

I de følgende eksempler angår eksempel 1 - 3 fremstilling af to limkomponenter, der hensigtsmæssigt kan anvendes til fremgangsmåden ifølge opfindelsen, samt en limkomponent i overensstemmelse med tidligere kendt teknik til sammenligning.

Eksempel 4 og 5 illustrerer delamineringsprøver udført med to rækker limtræprodukter, hvoraf én er limet med lim indeholdende harpikskomponenter med lav vandfortyndelighed ifølge opfindelsen, og én er limet ifølge sædvanlig teknik. Disse prøver viser, at limningsstyrken hos produkter limet ifølge opfindelsen ikke forandres sammenlignet med produkter fremstillet i henhold til sædvanlig teknik.

Eksempel 6 illustrerer udblødningsprøver udført med tre forskellige limtræprodukter, hvoraf to er limet ifølge opfindelsen, og én er limet på sædvanlig måde. Der opnås overlegne resultater med fremgangsmåden ifølge opfindelsen, således som den vedføjede tabel viser.

I samtlige eksempler er alle pH-målinger og viskositetsmålinger udført ved 25°C. Til pH-måling er anvendt et elektrisk pH-meter. Viskositeten er målt med Höppler-viskosimeter. Konden-

5 EKSEMPEL 1.

250 g phenol, 110 g 40% formalin, 3,2 g 45% natriumhydroxid og 44 g vand blev anbragt i en glaskolbe. pH-værdien blev målt til 8,2, hvorefter materialet blev opvarmet til kogning. Ved kogetemperaturen fulgtes kondensationen ved at måle, ved hvilken temperatur der forekom harpiksudfældning ved nedkøling af en harpiksprøve. Kogningen fik lov at fortsætte, til harpiksprøven udfældedes ved nedkøling til +75°C, hvorefter harpiksen afkøledes til 80°C. 223 g recorsinol blev tilsat, og temperaturen blev holdt ved 68°C i 15 minutter, hvorefter der blev tilsat 30 g ethanol, 100 g vand, 90g formalin og 37 g fyldstof. Materialet blev derefter holdt ved 60°C i 45 minutter, hvorefter der blev tilsat 15 g 45% natriumhydroxid. pH-værdien blev målt til 7,7. Materialet blev derefter opvarmet til kogning, og ved kogning under tilbagesvaling kondenseredes materialet til viskositeten 1000 mPa, hvorefter materialet hurtigt blev afkølet. Ved 40°C blev tilsat 25 g diethylenglycol og 22 g 45% natriumhydroxid. Efter afkøling til 25°C blev harpiksen tiksotroperet ved med en disolveromrører at indblende 7,5 g Aerosil 200®.

30 Analyse af harpiksen et døgn efter fremstillingen gav følgende re-
sultat:

pH = 8,1,
tørstofindhold = 59%,
vandfortyndelighed = 1 + 0,6 (= 1 del harpiks udfældes af 0,6 dele
vand),
35
geltid ved 50°C = harpiks 100 g)
37% formalin 25 g) 6 min. 14 sek.

EKSEMPEL 2.

Fremstilling af en lidet vandfortyndelig harpikskomponent:

317 g phenol, 148 g 40% formalin, 4,1 g 45% natriumhydroxid og 50 g vand blev anbragt i en glaskolbe. pH-værdien blev målt til 8,2, hvorpå materialet blev opvarmet til kogning. Kondensatio-
 5 nen fulgtes som i eksempel 1, indtil der skete harpiksudfældning, når en harpiksprøve blev nedkølet til 60°C. Så blev materialet afkølet til 80°C, hvorefter der blev tilsat 250 g recorsinol, og temperaturen blev holdt ved 68°C i 15 minutter. Derefter blev tilsat 50 g ethanol, 115 g vand, 100 g 40% formalin og 40 g fyld-
 10 stof. Materialet blev derefter holdt ved 60°C i 45 minutter, hvorefter der blev tilsat 24 g 45% natriumhydroxid. pH-værdien blev målt til 7,7, hvorefter materialet blev opvarmet til kogning. Materialet kondenseredes ved kogetemperatur til viskositeten 750 mPa, hvorefter materialet hurtigt afkøledes. Ved 40°C
 15 blev tilsat 20 g diethylenglycol og 18 g 45% natriumhydroxid.

Efter afkøling til 25°C blev harpiksen tiksotroperet ved med en disolveromrører at iblande 10,5 g Aerosil 200.

Analyser af harpiksen et døgn efter fremstillingen gav følgende resultat:

20 pH = 7,7,
 tørstofindhold = 59%,
 vandfortyndelighed = 1,4 (= 1 del harpiks udfældes af 1,4 dele
 vand),
 geltid ved 50°C = harpiks 100 g)
 25 37% formalin 25 g) 7 min. 57 sek.

EKSEMPEL 3.

Fremstilling af en sædvanlig harpikskomponent:

317 g phenol, 145 g 40% formalin, 4,1 g 45% natriumhydroxid og 50 g vand blev anbragt i en glaskolbe. pH-værdien blev målt til 8,1, hvorpå materialet blev opvarmet til kogning. Ved koge-
 5 temperatur fulgtes kondensationen som i eksempel 1 og 2, indtil der opstod harpiksudfældning ved +5°C, hvorefter materialet blev afkølet til 80°C. 300 g grecorsinol blev tilsat, og temperaturen blev holdt på 68°C i 15 minutter, hvorefter der blev tilsat 60 g ethanol, 105 g vand, 40 g fyldstof og 130 g 40% formalin. Mate-
 10 rialet blev derefter holdt ved 60°C i 90 minutter, hvorefter der blev tilsat 38 g 45% natriumhydroxid. pH-værdien blev målt til 8,1, hvorefter materialet forsigtigt blev opvarmet til kogning. Kondensationen blev fulgt gennem viskositetsmåling. Ved viskositeten 770 mPa blev materialet hurtigt afkølet. Ved 40°C blev
 15 tilsat 30 g diethylenglycol og 10 g natriumhydroxid. Efter afkøling til 25°C blev harpiksen tiksotroperet ved med en disolver-omrører at iblande 12 g Aerosil 200.

Analyser af harpiksen et døgn efter fremstillingen gav følgende resultat:

20 pH = 8,2,
 tørstofindhold = 60%,
 vandfortyndelighed = 1+8 (=1 del harpiks udfældes af 8 dele
 vand),
 geltid ved 50°C = harpiks 100 g)
 25 37% formalin 25 g) 4 min. 20 sek.

EKSEMPEL 4.

Limning og delaminering:

Først blev fremstillet en hærderopslæmning ved, at 100 vægtdele af en acetone-formaldehyd-harpiks omhyggeligt blev blandet med 57 vægtdele paraformaldehyd.

- 5 Harpiksen fra eksempel 3 udtømmes i den ene del af en separat strengsprøjte, og ovenstående hærderopslæmning udtømmes i den anden del.

- 10 Omdrejningstallet på pumperne til sprøjten blev indstillet således at når 100 vægtdele harpiks blev doseret gennem mundstykket pr. minut, doseredes samtidig 26 g hærderopslæmning pr. minut. Hastigheden af banen, som driver lamellerne, blev indstillet således, at der doseredes 400 g/m^2 harpiks + hærderopslæmning. Harpiks og hærder blev udspreddt i separate strenge, som ikke kom i kontakt med hinanden, før sammenlægningen af lamellerne fandt sted.

- 15 Limtræbjælker blev derefter fremstillet med følgende betingelser:

	Limudspredning	= 400 g/m^2
	Materiale	= gran, 125 x 45 mm
	Materialets fugtighedsindhold	= 10 - 14%
	Endelige ventetider fra limudspredning	
20	til presning	= 5 - 45 minutter
	Antal lameller i konstruktionen	= 6 stk.
	Pressetemperatur	= 40°C i den omgivende luft
	Pressetryk	= ca. 7,5 bar
	Pressetid	= 18 timer

- 25 Der blev presset og afprøvet 10 sådanne bjælker. Efter en uge i konditioneringsrum ved 20°C og 65% relativ fugtighed blev prøven undersøgt efter normen ASTM D1101-59/1979. Normen indebærer, at

- bjælkeprøven først udsættes for vakuum, 0,5 atm. (50 kPa), i 15 minutter og derefter i 2 timer, 10 atm. (1 MPa), for koldt vand, hvorefter denne procedure gentages. Derefter tørres prøven i 9 1/2 time ved 29°C med en hastighed af luftstrømmen på $2,5 \pm 0,25$ m/sek., hvorefter hele cyklen endnu en gang gentages. Be-
- 5 dømmelsen sker således, at delamineringen i form af limslip måles og beregnes, hvilket indebærer, at man måler, hvor mange procent af limfugen, der slipper. Normen kræver til en godkendt limning, at delamineringen er mindre end 5% af den samlede fugelængde.
- 10 I nedenstående tabel anføres delamineringsresultaterne af to cykler. Hver værdi er altså en middelværdi af fem limfuger.

TABEL I.

% delaminering:

	Bjælke 1	0,4
15	" 2	3,0
	" 3	1,8
	" 4	1,4
	" 5	1,2
	" 6	0,9
20	" 7	0,0
	" 8	0,6
	" 9	1,7
	" 10	0,8

EKSEMPEL 5.

- 25 Limning og delaminering:

På nøjagtig samme måde som i eksempel 4 blev fremstillet 10 bjælker med den lim, som er beskrevet i eksempel 1. Efter to delamineringscykler fremkom følgende resultater. Hver værdi er en middelværdi af fem limfuger.

TABEL II.

-----			% delaminering:
	Bjælke 1		1,9
	" 2		0,0
	" 3		2,0
	" 4		3,8
5	" 5		3,9
	" 6		1,7
	" 7		2,9
	" 8		0,0
	" 9		0,4
10	" 10		0,0

Som det fremgår af tabel I og II blev opnået samme limningsresultat med den begrænset vandfortyndelige harpiks ifølge opfindelsen som med sædvanlig lim.

EKSEMPEL 6.

15 Udblødningsprøve:

For at prøve, hvor kraftigt limen udbløder, blev der limet en blok med tre fuger på følgende måde:

Blokken blev gjort 50 cm lang. I begge yderenderne, 3 cm på hver ende samt 3 cm i blokkens midte, blev udspreddt lim med normal hærderdosering. På den ene halvdel af den ulimede blok blev udspreddt harpiks fra eksempel 3, og på den anden halvdel blev udspreddt harpiks fra eksempel 1, i begge tilfælde uden hærder. Derefter blev blokken presset i 20 timer ved stuetemperatur, hvorefter den blev konditioneret ved 20°C og 65% relativ fugtighed i 25 3 døgn.

På nøjagtig samme måde blev fremstillet yderligere en blok med harpiks fra eksempel 1 og harpiks fra eksempel 2.

Mellem de hærdede ydersektioner og midtersektionen i blokken var limen altså tørret, men uhærdet.

- 5 Efter konditionering af blokken blev den stillet på højkant og sprøjtet med vand hver 30.minut i 8 timer. Således blev blokken sprøjtet kraftigt 16 gange.

Da blokkene blev besigtiget den følgende dag, noteredes nedenstående resultat:

- 10 Blok 1: Lim fra eksempel 3 udviste meget kraftig udblødning fra limfugerne.
Lim fra eksempel 1 udviste praktisk taget ingen udblødning.
- 15 Blok 2: Lim fra eksempel 1 udviste praktisk taget ingen udblødning.
Fugerne med lim fra eksempel 2 var udblødt ubetydeligt og ikke så kraftigt som fugerne med lim fra eksempel 3.

Resultaterne er sammenfattet i nedenstående tabel.

20	Vandfortyndelighed		
	(vandmængde, som udfælder 1 del harpiks)		
Eksempel			Iagttaget udblødning

1	0,6		Ingen udblødning
2	1,4		Ubetydelig udblødning
3	8		Meget kraftig udblødning

- 25 Som det fremgår af ovenstående tabel, fås med fremgangsmåden ifølge opfindelsen en betydeligt forbedret modstandskraft mod udblødning, når limede træprodukter udsættes for regn eller fugtighed.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde ved limning af plader, især træplader, med
5 hærdende vandbaseret formaldehydlim, ved hvilken harpikskomponent og hærderkomponent separat tilføres sammenføjningsområdet, k e n d e t e g n e t ved, at harpikskomponenten er begrænset vandfortyndelig med en vandfortyndelighed under 3,0 dele vand pr. 1 del harpiks.
- 10 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at harpikskomponenten har en vandfortyndelighed på 0,1 - 2,0 dele vand pr. 1 del harpiks.
- 15 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at harpikskomponenten har en vandfortyndelighed på 0,5 - 1,5 dele vand pr. 1 del harpiks.
- 20 4. Fremgangsmåde ifølge et af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at harpikskomponenten er en resorcinol-formaldehyd-harpiks eller en resorcinol-phenol-formaldehyd-harpiks.
- 25 5. Fremgangsmåde ifølge et af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at harpikskomponenten og hærderkomponenten tilføres fugeområdet i form af separate parallelle strenger.
- 30 6. Harpikskomponent bestående af en resorcinol-formaldehyd-harpiks eller en resorcinol-phenol-formaldehyd-harpiks til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den er begrænset vandfortyndelig med en vandfortyndelighed under 3,0 dele vand pr. 1 del harpiks.
- 35 7. Harpikskomponent ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at den har en vandfortyndelighed på 0,1 - 2,0 dele vand pr. 1 del harpiks.