



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **169848**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁵ C 09 J 161/00, 11/06**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	840403	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	02.02.84	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	02.02.84	(30) Prioritet	07.02.83, GB, 8303350
(41) Alm. tilgj.	08.08.84		26.07.83, GB, 8320128
(44) Utlegningsdato	04.05.92		

(71) Patentsøker	Enigma NV, Handelskade 8, Curaçao, AN
(72) Oppfinner	Efthalia Vergopoulo Markessini, Karabournaki, Thessaloniki, GR
(74) Fullmektig	Lars Brevig, Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Middel for binding av fritt formaldehyd i plater fremstilt fra lignocellulosematerialer**

(56) **Anførte publikasjoner** Europeisk (EP) patentsøknad, publ.nr. 1237 (C 08 L 97/02), BRD (DE) utl.skrift nr. 2206696 (C 09 J 3/16), Britisk (GB) patent nr. 1099088, 1280961 (C 08 G 9/32), 1420017 (C 08 G 12/12), 1427927 (C 08 J 9/30), USA (US) patent nr. 3983084 (260-17.2), 4283297 (252-70).

(57) **Sammendrag** Formaldehydbindemiddel for anvendelse i lignocelluloseholdige platematerialer slik som partikkelplater, finerplater eller lamellplater, hvor det anvendes et formaldehydbasert klebemiddel. Binde-middelet omfatter en organisk hydroksyforbindelse og et amid.

Foreliggende oppfinnelse angår middel for binding av fritt formaldehyd i plater fremstilt fra lignocellulosematerialer. Ved fremstilling av bygningsplater slik som partikkelplater, sponplater og lignende anvendes bindemidler (eller lim-

5 stoffer) basert på formaldehyd, slik som ureaformaldehyd-, melaminformaldehyd-, fenolformaldehyd og resorcinolformaldehydharpikser eller blandinger derav. Det er et velkjent faktum at bygningsplater fremstilt ved å bruke disse bindemidlene har en formaldehyd-lukt som både er skadelig og

10 ubehagelig. Formaldehyd avgis både under fremstillingen av slike plater og under lagringen og bruken av dem.

Det har vært foreslått mange fremgangsmåter for å unngå avgivelsen av formaldehyd, men aller er enten uvirksomme

15 eller reduserer egenskapene til platene eller krever kompliserte anvendelsesprosedyrer. Noen av disse fremgangsmåtene omfatter å sprøyte eller belegge de varme platene som kommer ut av pressen med forskjellige oppløsninger, slik som oppløsninger av urea og/eller ammoniakk eller av ammonium-

20 salter. Vanligvis er disse typer fremgangsmåter ikke ønskelig for industriell anvendelse ettersom de krever tilleggstrinn i fremgangsmåten og i alle fall ikke er svært effektive.

Andre fremgangsmåter omfatter bruken av svært kompliserte

25 blandinger av et stort antall bestanddeler, hvorav noen er naturlige limstoffer. Disse produktene er heller ikke særlig effektive. En ulempe ved disse er det faktum at egenskapene til de naturlige produkter ikke er konstante.

En annen måte å redusere innholdet av fritt formaldehyd på

30 omfatter bruken av en vandig suspensjon av ureapartikler belagt med en spesiell voks. Denne fremgangsmåten krever også en separat tilførselslinje ettersom produktet ikke tilsettes til selve bindelmiddelpreparatet.

35 Et formål ved foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe et formaldehydbindende middel som effektivt reduserer formalde-

hydlukten uten å redusere egenskapene til platen, uten å endre reaktiviteten til bindemiddelpreparatene og uten å kreve noen tilleggstrinn ved fremstillingen av partikkelplater, finerplater eller lamellplater.

5

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt et formaldehydbindende middel for anvendelse i plater fremstilt fra lignocellulosematerialer under anvendelse av klebemidler basert på formaldehyd, innbefattende en oppløsning i vann av:

10

(a) minst én organisk hydroksyforbindelse valgt fra monosakkarider inneholdende opptil 6 karbonatomer og disakkarider inneholdende opptil 12 karbonatomer,

(b) minst ett amid valgt fra urea og tiourea, og eventuelt

15

(c) en C₁₋₄ alifatisk enverdig alkohol, og/eller

(d) et vannoppløselig halogenid av et alkalimetall eller et jordalkalimetall, kjennetegnet ved at

20

mengdeforholdet mellom organisk hydroksyforbindelse til amid og vannoppløselig halogenidsalt, dersom et slikt er tilstede, er ikke-støkiometrisk, idet vektforholdet mellom komponentene a) og eventuelt c) og d) til komponent b) er 10:100 til 400:100.

25

Selv om de enkelte bestanddelene ikke er oppløselige i vann så kan de oppløses i vann dersom en blanding av den oppvarmes i vann til 70°C. Fortrinnsvis er de organiske hydroksyforbindelsene (bestanddel (a)) oppløselige i vann eller i lavere enverdige alifatiske alkoholer.

30

Bestemte eksempler på egnede organiske hydroksyforbindelser er fruktose, mannose, dekstrose, sukrose, maltose og laktose.

35

Amidene (bestanddel (b)) er oppløselige i vann eller i lavere enverdige alifatiske alkoholer.

For å fremme oppløselighet kan foreliggende middel om ønsket i tillegg inneholde tilsetningsstoffer (bestanddel (c)) som er lavere enverdige alifatiske alkoholer slik som metanol, etanol, isopropanol og lignende.

5 Det fås et billigere og mer effektivt formaldehydbindende middel dersom det tilsettes uorganiske forbindelser (bestanddel (d)), som er halogenider av alkalimetaller eller jordalkalimetaller slik som natriumklorid, kaliumklorid og
10 kalsiumklorid.

Forholdet mellom organiske hydroksyforbindelser (bestanddel (a) og bestanddel (c), dersom denne er til stede) og uorganisk forbindelse (bestanddel (d) dersom den er til
15 stede), og amid (bestanddel (b)) er 10:100 til 400:100, særlig 10:100 til 200:100, basert på vekt. Midlet ifølge oppfinnelsen kan tilsettes til de vanlige limblandingene i mengder som varierer fra 1 til 10 %, fortrinnsvis 3 til 7 %, av de faste stoffene i formaldehydbindemidlet, basert på
20 vekten av den flytende harpiksen som inneholder 65 vekt-% av harpiksfaststoffer.

Det formaldehydbindende midlet ifølge oppfinnelsen kan inneholde 20 til 80 vekt-%, fortrinnsvis 50 til 70 vekt-%, av
25 de aktive bestanddelene (bestanddelene (a) og (b) og bestanddelene (c) og/eller (d), dersom de er til stede). Vanninnholdet i midlet avhenger av oppløseligheten av de aktive bestanddelene og mengden vann som kan tolereres i limblandingene.

30 Foreliggende middel kan fremstilles ganske enkelt ved å tilsette de aktive bestanddelene og vann til et blandeapparat og blande inntil de aktive bestanddelene er oppløst. Dette kan gjøres ved værelsestemperatur eller ved en forhøyet
35 temperatur opp til 70°C.

Midlet ifølge oppfinnelsen kan brukes når bygningsplater fremstilles fra lignocellulosematerialer under anvendelse av bindemidler basert på formaldehyd, slik som ureaformaldehyd-, melaminformaldehyd-, fenolformaldehyd- eller resorcinol-formaldehydharpikser eller blandinger derav.

Når det formaldehydbindende midlet ifølge oppfinnelsen anvendes, er det mulig å fremstille plater som inneholder mindre enn 10 mg fritt formaldehyd pr. 100 g av den tørre platen, slik som bestemt ved hjelp av F.E.S.Y.P. (Federation Europeenne des Syndicats des Fabricants de Panneaux de Particules) perforatormetode nr. EN 120.

Størrelsen på reduksjonen av det frie formaldehyd avhenger av mange faktorer, og kan derfor variere mye. Dersom avgivelsen av fritt formaldehyd er høyt (høyere enn 50 mg formaldehyd pr. 100 g tørr plate), kan reduksjonen være så høy som opp til 60 til 85 %. Dersom avgivelsen av fritt formaldehyd er forholdsvis lavt, (det vil si 20 til 50 mg fritt formaldehyd pr. 100 g av den tørre platen), er den maksimale reduksjon vanligvis 50 til 60 %. Størrelsen på den oppnådde reduksjon avhenger også av den mengde av det formaldehydbindende midlet som anvendes: Dess mer middel som brukes, dess lavere er mengden med fritt formaldehyd.

Når de aktive bestanddelene i det formaldehydbindende midlet brukes i kombinasjon med hverandre, er reduksjonen av det frie formaldehyd overraskende mye høyere enn summen av virkningene av de enkelte bestanddelene, og de har ingen ugunstig virkning på reaktiviteten til limblandingen eller egenskapene til platene.

Eksempelene nedenunder illustrerer oppfinnelsen. Deler og prosenter er basert på vekt.

EKSEMPEL

I dette eksemplet vises seks forskjellige typer polyalkoholer (hvorav to som benyttet ifølge oppfinnelsen og de øvrige tilhørende teknikkens stand og medtatt som sammenligning), to forskjellige typer amider, et tilsetningsstoff og en variasjon i forholdet mellom alkoholer og amid som dekker et område fra 57,5/100 til 385/100.

De forskjellige typer anvendt formaldehydbindende middel er følgende:

	1	2	3	4	5	6
Dekstrose	230	-	-	-	-	-
Dietylenglykol	-	330	-	-	-	-
Monoetylenglykol	-	-	260	-	-	110
Glyserol	-	-	-	500	-	-
Sukrose	-	-	-	-	-	110
Sorbitol	-	-	-	-	140	-
Metanol	-	-	200	-	140	-
Urea	400	300	-	130	350	330
Tiourea	-	-	170	-	-	-
Vann	<u>370</u>	<u>370</u>	<u>370</u>	<u>370</u>	<u>370</u>	<u>370</u>
I alt	1000	1000	1000	1000	1000	1000
% faste stoffer	63	63	63	63	63	63
Vektforhold mellom						
alkohol og amid	57,5/100	110/100	270/100	285/100	80/100	91/100

Alle de ovenfor nevnte tall er vektdeler.

Det anvendes følgende limblandinger i de forskjellige prøver:

	Kontroll	1	2	3	4	5	6
	gram	gram	gram	gram	gram	gram	gram
Urea-formaldehydharpliks 65 % (molart forhold F:U = 1,27:1)	3077	3077	3077	3077	3077	3077	3077
Herder (ammoniumklorid 15 % oppløsning)	400	500	500	500	500	500	500
Paraffinemulsjon 50 %	250	250	250	250	250	250	250
Ammonilakk 25° Baume	5	-	-	-	-	-	-
Formaldehydbindemiddel							
Prøve 1	-	307	-	-	-	-	-
Prøve 2	-	-	307	-	-	-	-
Prøve 3	-	-	-	370	-	-	-
Prøve 4	-	-	-	-	370	-	-
Prøve 5	-	-	-	-	-	370	-
Prøve 6	-	-	-	-	-	-	370
Vann	-	-	-	-	-	-	-
I alt	4000	4134	4134	4134	4134	4134	4134
Geleringstid 1 sekunder	65	66	65	67	66	62	69

169848

Det fremstilles ettlags plater i laboratoriet ved å sprøyte
5 hver av disse blandingene ut over 25 kg trespon. Platene
presses ved 10,9 og 8 sek/mm. Tykkelsen av platene er 17,3
mm. Temperaturen i pressen er 200°C, og trykket er 35 kg/cm².
Dimensjonen av de fremstilte platene er 40 x 56 cm.

10 De erholdte resultater er gjenngitt i den følgende tabell, og
er gjennomsnittsverdier.

15

20

25

30

35

Kontroll	1	2	3	4	5	6
Tetthet (kg/m ³)	688	689	687	685	690	685
Bøyningsfasthet (N/mm ²)	19,6	19,5	18,3	19,5	20,1	19,3
Strekfasthet (N/mm ²)	0,71	0,69	0,67	0,73	0,74	0,72
2 timers tykkelsesvelling (%)	7,0	6,5	5,0	5,5	6,1	6,5
24 timers tykkelsesvelling (%)	19,7	19,3	20,0	19,8	19,5	20,1
Fritt formaldehyd (mg/100 mg tørr plate)	16,1	8,9	8,6	11,0	9,0	9,8
Formaldehyd reduksjonsprosent	-	45	47	32	44	39

∞

169848

169848

9

De ovenfor nevnte resultater viser at alle de anvendte
prøvene har verdier som er likeverdige med kontrollen, og at
5 formaldehydreduksjonen er i størrelsesorden 32 til 47 %.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

5

Formaldehydbindende middel for anvendelse i plater fremstilt fra lignocellulosematerialer under anvendelse av klebemidler basert på formaldehyd, innbefattende en oppløsning i vann av:

10

(a) minst én organisk hydroksyforbindelse valgt fra monosakkarider inneholdende opptil 6 karbonatomer og disakkarider inneholdende opptil 12 karbonatomer,

(b) minst ett amid valgt fra urea og tiourea, og eventuelt

15

(c) en C₁₋₄ alifatisk enverdig alkohol, og/eller

(d) et vannoppløselig halogenid av et alkalimetall eller et jordalkalimetall, k a r a k t e r i s e r t v e d a t

20

mengdeforholdet mellom organisk hydroksyforbindelse til amid og vannoppløselig halogenidsalt, dersom et slikt er tilstede, er ikke-støkiometrisk, idet vektforholdet mellom komponentene a) og eventuelt c) og d) til komponent b) er 10:100 til 400:100.

25

30

35