



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **Nr. 158751**

(51) Int. Cl.⁴ C 09 J 3/16, B 27 N 3/00

(21) Patentsøknad nr. **843018**

(22) Inngivelsesdag 25.07.84

(24) Lopedag 25.07.84

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **BAYER AKTIENGESellschaft,**
D-5090 Leverkusen, Bayerwerk, BRD.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 11.02.85

(44) Utlegningsdag 18.07.88

(72) Oppfinner **DIMITRIOS KERIMIS, Köln,**
HANNES PETER MÜLLER, Odenthal,
MANFRED KAPPS, Bergisch-Gladbach,
BRD.

(74) Fullmektig Mag.scient. Knud-Henry Lund,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 09.08.83, DE, nr. P 33 28 662.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMANGSMÅTE TIL FREMSTILLING AV PRESSMATERIALER VED VARMPRESSING**
AV MED POLYISOCYANATER SOM BINDEMIDDEL SAMMENBLANDEDE OG/ELLER
IMPREGNERTE LIGNOCELLULOSEHOLDIGE MATERIALER UNDER ANVENDELSE AV
KATALYSATORER.

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for fremstilling av pressmaterialer, fortrinnsvis sponplater, ved varmpressing av lignocelluloseholdige råstoffer som er blandet og/eller impregnert med polyisocyanater som bindemiddel, under medianvendelse av nye, latente, varmeaktiverbare katalysatorer på basis av ammoniumsalter, som oppstår ved omsetning mellom primære, sekundære og/eller tertiære aminer og fosforsyreestere som virker alkyliserende.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) off.skrift nr. 2711958 (B29J 5/00), 3143706 (C08G 18/14),
USA (US) patent nr. 4257995 (264-122).

Foreliggende oppfinnelse gjelder fremgangsmåte for fremstilling av pressmaterialer, fortrinnsvis sponplater, ved varme-pressing av lignocelluloseholdige råstoffer som er blandet og/eller impregnert med polyisocyanater som bindemiddel, under medianvendelse av latente, varmeaktiverbare katalysatorer på basis av ammoniumsalter (innbefatttet tetraalkylammoniumsalter), slik de oppstår ved omsetning av primære, sekundære og/eller tertiære aminer med alkylerende alkylestere av fosforsyrer.

Pressmaterialer, som f.eks. sponplater, forbandplater eller andre formlegemer fremstilles vanligvis slik, at et uorganisk eller organisk råmateriale, f.eks. en masse av trespon, trefibere og/eller andre lignocelluloseholdige materialer, varmpresses med polyisocyanater og vann, eventuelt polyoler eller andre bindemidler som urea/formaldehyd- eller fenol/formaldehyd-harpikser. Anvendelsen av polyisocyanater som bindemidler forbedrer stabiliteten og fuktighetsforholdene i produktene og forhøyer deres mekaniske egenskaper. Ut over dette har polyisocyanater vidtrekkende fremgangsmåte-tekniske fordeler som bindemiddel, som f.eks. åpenbaret i DE-OS 2 109 686.

Prinsippielt kan ved fremgangsmåtene ifølge teknikkens stand (se f.eks. DE-AS 2 711 958) også medianvendes katalysatorer som er kjent på fagområdet når det gjelder polyuretankjemien, f.eks. slike, som er nevnt i DE-OS 2 854 384 på sidene 26-29 og 31-33, for å forkorte pressetidene. Dette er av spesiell viktighet ved såkalt "endagspressing". Herved oppstår dog for det meste allerede ved blandingen av bestanddelene og lagringen av sponene som er limt med isocyanatene, før pressingen uønsket skumdannelse og for tidlig avbinding som følge av katalysatorvirkningen på de reaktive NCO-gruppene som straks setter inn. Av den grunn må man for det meste avstå fra medianvendelse av katalysatorer og ta med lengre pressetider på kjøpet.

158751

2

Ifølge US-PS 4 257 995 anvendes katalysatorer som er forskjellige fra katalysatoren ifølge oppfinnelsen. De er f.eks. av nedennevnte type ammoniumsalt III. Forskjellen til denne fra teknikkens stand kjente katalysator og fosfor-
5 natene respektivt fosfatene som anvendes ifølge oppfinnelsen, fremgår fra sammenligningsforsøket som er utført i nedenstående eksempel 2.

Det er derfor et formål med foreliggende oppfinnelse å til-
10 veiebringe et latent katalysatorsystem, som kan aktivere reaksjoner av polyisocyanater som cyklotrimeriseringen, uretanreaksjonen og NCO/vannreaksjonen i avhengighet av temperaturen ved forhøyede temperaturer, men ennå ikke virker sterkt katalyserende ved romtemperatur. Således kan
15 dette katalysatorsystemet allerede tilblandes til det anvendte polyisocyanat eller til den sammensetning som benyttes ved fremstilling av presslegemene bestående av polyisocyanat, vann, lignocelluloseholdige materialer som fibere, spon eller stråaktige fibere og eventuelt andre poly-
20 hydroksylforbindelser som skal med-anvendes, uten at det ved romtemperatur og ved sammenblaning og lagring oppstår uønskede reaksjoner. Pressetidene kan på den annen side som følge av den katalyse som bevirkes ved den høyere temperatur, senkes vesentlig ved den raskere avbinding ved
25 pressingen. Det ble nu overraskende funnet at de i det følgende nærmere beskrevne katalysatorer på basis av aminosalter av alkylerende estere av syrer av fosfor er meget vel egnet for den beskrevne oppgave, da de ved romtemperatur utgjør latente katalysatorer i polyisocyanat-blandingen,
30 men katalyserer isocyanatreaksjonen i avhengighet av temperaturen ved pressingen og således oppfyller de ovenfor stilte betingelser.

Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåte til fremstilling av pressmaterialer, spesielt tresponplater, ved varm-
35 pressing av med polyisocyanater som bindemiddel sammenblandede og/eller impregnerte lignocelluloseholdige materialer under anvendelse av katalysatorer, idet fremgangsmåten

er karakterisert ved at det som katalysatorer anvendes tertiære eller kvaternære ammoniumfosfonater eller kvaternære ammoniumfosfater.

- 5 De ammoniumsalter som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, er slike, som oppnås ved omsetning mellom

i) mono- eller polyfunksjonelle, sekundære og/eller tertiære aminer og

10

ii) fosforsyreestere som virker alkylerende.

- Som bestanddel (i) i de ammoniumsaltene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, kommer i prinsipp hvilke som helst
- 15 organiske forbindelser i betraktning, som minst oppviser en, fortrinnsvis ikke aromatisk bundet, sekundær og/eller tertiær aminogruppe som eventuelt utgjør en del av et heterocyklisk ringsystem. I disse aminogruppene er aminonitrogenatomet knyttet til ikke-aromatiske karbonatomer
- 20 og eventuelt hydrogen med tre enkeltbindinger. Ved siden av disse aminogruppene, kan aminene oppvise ytterligere heteroatomer, som f.eks. oksygen- eller nitrogen-atomer som oppviser dobbeltbindinger. Bestanddelen (i) har i almenhet en molekylvekt på 31 - 300, fortrinnsvis 101 - 200.

25

- Ved siden av disse foretrukne aminer som er åpenbaret som eksempler, kan det for fremstilling av de ammoniumsalter som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, også anvendes heterocykliske aminer, hvis amin-nitrogenatom er del av en hetero-
- 30 aromatisk ring, som f.eks. pyridin eller 1-metyl-pyridin eller aromatiske aminer, som f.eks. anilin eller N,N-dimetyl-anilin. Slike aminer er mindre foretrukne sammenlignet med de førstnevnte aminer.

- 35 De ammoniumsalter som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, kan oppnås ved omsetning av de aminer som er nevnt som eksempler, med fosforestrene ii), dvs. nøytrale estere av

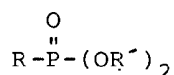
158751

4

uorganiske eller organiske fosforsyrer, som virker alkylerende. Av disse skal fremfor alt forstås alkylestere av fosforsyre, fosforsyrting og fremfor alt av aromatiske eller alifatiske fosforsyrer, som tilsvarer denne definisjon og som eventuelt oppviser inerte substituenten. De alkylestere som tilsvarer den nevnte definisjon, av andre syrer av fosfor er eksempelvis av fosforsyrting. Fortrinnsvis anvendes de tilsvarende alkylestere med 1-4 karbonatomer i de enkelte alkylrestene.

10

Spesielt anvendes det ifølge oppfinnelsen katalysatorer basert på fosforsyrealkylestere med den generelle formel



15 hvori

R betyr en fenylrest eller en alkylrest med 1-8 karbonatomer og

R' betyr like eller forskjellige alkylrester med 1-8, spesielt foretrukket 1-4 karbonatomer.

20

Ifølge oppfinnelsen kan det anvendes en katalysator basert på metanfosforsyredimetyler.

De katalysatorer som er vesentlige ifølge oppfinnelsen, hhv. deres fremstilling er i prinsipp kjent (Houben-Weyl, bind XII/2, sidene 262 og til ende). Ved fremstillingen av katalysatorene kan det eksempelvis gåes frem slik at de enkeltbestanddeler som er nevnt som eksempler: aminer (i) og fosforsyreestere (ii) omsettes med hverandre slik at praktisk talt alle aminnitrogenatomer i sluttproduktet er alkylert med fosforestere. Dette betyr at reaksjonen foreløper i et molforhold mellom aminogrupper og estere som virker alkylerende, på ca. 1:1, hvorved, dersom det anvendes amidiner, det nitrogenatom som oppviser en dobbeltbinding, ikke tas med i beregningen. For fremstilling av de ammoniumsaltene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, kan det anvendes et hvilket som helst høyt overskudd av bestand-

del (ii), som fortrinnsvis fjernes etter avslutning av alkyleringsreaksjonen, eksempelvis ved destillasjon. Et overskudd av fosforesteren (ii) kan eventuelt også bli igjen (som løsningsmiddel) i de ammoniumsaltene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen. Omsetningen av enkeltbestanddelene (i) og (ii) foregår fortrinnsvis i hovedsak innenfor temperaturområdet fra 50 til 200°C, fortrinnsvis fra 80 til 180°C, i et tidsrom på ca. 0,5 til 15 timer. I almenhet foregår omsetningen slik at reaksjonsdeltagerne kokes på tilbakeløp. Det er ofte fordelaktig å gjennomføre omsetningen under inertgass atmosfære og/eller under trykk. Reaksjonsvarighet og -temperatur retter seg selvfølgelig i første rekke etter reaktiviteten til de enkeltbestanddeler (i) og (ii) som kommer til anvendelse. Ved anvendelse av enverdige, lett flyktige aminer (i) kan selvfølgelig også disse anvendes i overskudd og det gjenværende overskudd deretter fraskilles destillativt fra reaksjonsproduktet. Dersom overskudd av aminer (i) ikke fraskilles fra ammoniumsaltet, så virker de som tillegg til aminkatalysatorene.

20

Istedet for den nevnte fremstilling av katalysatorene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, ved hjelp av en alkylering av aminbestanddelen (i), kan katalysatorene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen også oppnås ved nøytralisasjon av egnede aminer med sure estere av fosfor, hvorved det fortrinnsvis direkte anvendes ekvivalente mengder av bestanddelene (i) og (ii).

25

Da det i ammoniumsalter som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, utelukkende foreligger tertiære eller kvaternære ammoniumioner som kationer, kommer ved denne fremstillingsmåte bare slike aminer av den ovenfor eksempelvis nevnte art i betraktning, som utelukkende oppviser tertiære aminogrupper.

35

Egnede nøytralisasjonsmidler ved denne fremstillingsmåten av katalysatorene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen,

158751

6

er spesielt enbaseriske, sure estere av fosforsyre, som f.eks. dietylfosfat, di-(n-propyl)-fosfat, di-(n-butyl)-fosfat eller di-(n-oktyl)-fosfat.

- 5 En variant av denne utførelsesformen for fremstilling av katalysatorene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, består i at katalysatorene fremstilles in situ under fremstilling av den reaksjonsblanding som utreagerer til polyuretan ved at f.eks. aminet løses i den vandige fasen og/eller eventuelt
- 10 polyolfasen og den sure fosforsyreesteren i polyisocyanatbestanddelen, slik at katalysatoren som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, oppstår ved foreningen av de to utreagerende bestanddelene for dannelsen av den vandige polyisocyanatbindemiddeldispersjonen ved en nøytralisasjons-reaksjon
- 15 som forløper øyeblikkelig. Ved fremstillingen av katalysatorene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, ved en nøytralisasjonsreaksjon, gjelder de samme angivelser når det gjelder mengdeforholdene som ovenfor. Også her kan en lettere flyktig bestanddel som eventuelt er bragt til innsats i
- 20 overskudd, i tilslutning til reaksjonen fraskilles destillativt fra reaksjonsproduktet. Ved fremstillingen av katalysatorene in situ, anvendes fortrinnsvis ekvivalente mengder av reaksjonsdeltagerne. Nøytralisasjonen kan selvfølgelig foregå ved romtemperatur.
- 25 Ved katalysatorene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, handler det i almenhet om fargeløse til gule, luktfrie væsker eller lavtsmeltende krystallinske forbindelser, som ved temperaturer fra under 30, fortrinnsvis under 20°C,
- 30 er uten nevneverdig katalytisk aktivitet når det gjelder isocyanat-addisjonsreaksjonen. Først ved temperaturer over 60°C, spesielt innenfor temperaturområdet fra 90 til 150°C, fortrinnsvis 90 til 130°C, oppnås en utpreget katalytisk virkning av katalysatorene som skal anvendes ifølge oppfinnelsen. Herved oppnås at lagringsstabiliteten til reaksjonsblandinger av polyisocyanater og polyoler som inneholder katalysatorene som anvendes ifølge oppfinnelsen, på
- 35 den ene siden ved de nevnte lave temperaturene bare ligger

158751

7

lite under lagringsstabiliteten for tilsvarende, ukataly-
serte reaksjonsblandinger, mens den ønskede, sterke aksele-
rering av isocyanat-addisjonsreaksjonen på den annen side
5 foregår ved høyere temperaturer innenfor det nevnte området.

Særlig foretrukne eksempler på katalysatorene som skal an-
vendes ifølge oppfinnelsen, er:

10

15

20

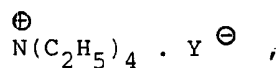
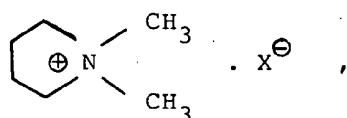
25

30

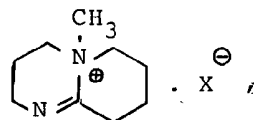
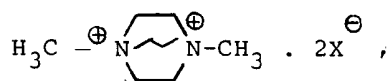
35

158751

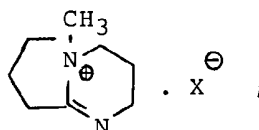
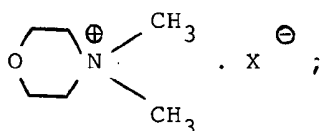
8



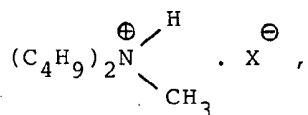
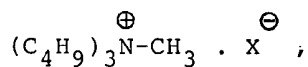
5



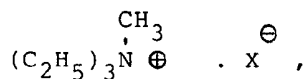
10



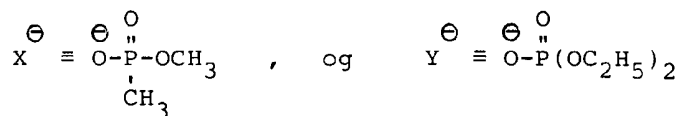
15



20



25 hvorved følgende betydninger gjelder



30

$\text{X}^\ominus$ og $\text{Y}^\ominus$ kan også utbyttes med hverandre. Forbindelsene kan f.eks. fremstilles fra de grunnleggende (tertiære) aminene og metylfosfonsyre-dimetylester, trietylfosfat eller dibutylfosfat.

35

Katalysatorene ifølge oppfinnelsen anvendes eventuelt oppløst i mono- eller polyfunksjonelle hydroksylforbindelser med lange eller korte kjeder, men kan også oppløses i overskudd av utgangsbestanddelene i) og særlig ii). Katalysatorene ifølge oppfinnelsen kan selvfølgelig også oppløses i modifiserte polyisocyanat-bindemidler, således f.eks. i vandige polyisocyanat-emulsjoner, slik de oppstår under tilsetning av emulgatorer til polyisocyanatene, som f.eks. polyetylenglykoler, lim, polyvinylpyrrolidon, polyakrylamider, som eventuelt inneholder polyetylendispersjoner og trebeskyttelsesmidler, eller i slike modifiserte polyisocyanater, som er gjort hydrofile ved modifisering med monofunksjonelle polyetylenoksydderivater eller ved tilsetning av fosfor- hhv. sulfonsyrer.

Som isocyanatbestanddel ved gjennomføringen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, kommer alifatisk, cyklialifatisk, aralifatisk, aromatisk og heterocyklisk polyisocyanater i betraktning, som de f.eks. er beskrevet av W.Siefken i Justus Annalen der Chemie, 562, sidene 75-136, eksempelvis slike med formelen



i hvilken

n betyr 2 til 4, fortrinnsvis 2, og

Q en alifatisk hydrokarbonrest med 2 til 18, fortrinnsvis 6 til 10 C-atomer, en cykloalifatisk hydrokarbonrest med 4 til 23, fortrinnsvis 5 til 13 C-atomer, en aromatisk hydrokarbonrest med 6 til 23, fortrinnsvis 6 til 13 C-atomer eller en aralifatisk hydrokarbonrest med 8 til 15, fortrinnsvis 8 til 13 C-atomer,

f.eks. 1,4-tetrametylendiisocyanat, 1,6-heksametylendiisocyanat, 1,12-dodekandiisocyanat, cyklobutan-1,3-diisocyanat,

cykloheksan-1,3- og -1,4-diisocyanat såvel som hvilke som helst blandinger av disse isomerer, 1-isocyanato-3,3,5-trimetyl-5-isocyanatmetyl-cykloheksan, 2,4- og 2,6-heksahydro-toluylendiisocyanat såvel som hvilke som helst blandinger av disse isomerer, heksahydro-1,3- og/eller -1,4-fenylendiisocyanat, 1,3- og 1,4-fenylendiisocyanat, 2,4- og 2,6-toluylendiisocyanat såvel som hvilke som helst blandinger av disse isomerer, difenylmetan, 2,4'- og/eller -4,4'-diisocyanat, naftylen-1,5-diisocyanat.

10

Videre kommer ifølge oppfinnelsen eksempelvis på tale:

trifenylmetan-4,4',4"-triisocyanat, polyfenyl-polymetylen-polyisocyanater, slik de oppnås ved anilin-formaldehyd-kondensasjon og etterfølgende fosgenering, slik de f.eks.

15 er beskrevet i GB-PS 874 430 og 848 671, m- og p-isocyanato-fenylsulfonylisocyanater, perklorerte arylpolyisocyanater, polyisocyanater som oppviser karbodiimidgrupper, norbornandiisocyanat, polyisocyanater som oppviser allofanatgrupper, polyisocyanater som oppviser isocyanuratgrupper, polyisocyanater som oppviser uretanger, polyisocyanater som oppviser acylerte ureagrupper, polyisocyanater som oppviser biuretgrupper, polyisocyanater som er fremstilt ved telomeriseringsreaksjoner, polyisocyanater som oppviser estergrupper, omsetningsprodukter mellom de ovenfor nevnte isocyanater og acetal, og polyisocyanater som inneholder polymere fettsyreestere.

Videre er det mulig å anvende hvilke som helst blandinger av de foran nevnte polyisocyanater.

30

Særlig foretrukket er som regel de teknisk lett tilgjengelige polyisocyanatene, f.eks. 2,4- og 2,6-toluylendiisocyanat såvel som tilfeldig valgte blandinger av disse isomerer ("TDI"), såvel som særlig polyfenyl-polymetylen-polyisocyanater, som kan oppnås ved anilin-formaldehyd-kondensasjon og påfølgende fosgenering ("rått MDI") og polyisocyanater som eventuelt ved ytterligere modifiseringsreaksjoner

35

oppviser karbodiimidgrupper, uretanggrupper (f.eks. ved omsetning, med overskuddsmengder av laveremolekylære di- og/eller polyoler), allofanatgrupper, isocyanurat-grupper, ureagrupper, biuretgrupper eller andre, tilsvarende grupper i isocyanatkjemien, spesielt slike modifiserte polyisocyanater, som avledes fra 2,4- og/eller 2,6-toluylen-diisocyanat hhv. særlig av 4,4'- og/eller 2,4'- og/eller 2,2'-difenylnmetandiisocyanat. Disse eventuelt modifiserte, 2- eller flerkjernige polyisocyanater på polyfenyl-polyetylen-polyisocyanat-basis kan også anvendes i blanding med difenylnmetandiisocyanatene. Også slike isocyanater er egnet, som er krevet i DE-OS 2 711 958 eller også slike di- og flerkjernige polyisocyanat-råblandinger, som oppnås ved avdestillering av råfosgeneringsproduktene av formaldehyd/anilin-kondensasjonsprodukt-amin blandingene, hhv. slike rå-MDI-blandinger, som oppstår ved delvis avdestillering av difenylnmetan-isocyanat-andelen.

For gjennomføring av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, kan det også anvendes prepolymerer med en gjennomsnittlig molekylvekt på ca. 300 til 2000 som oppviser endestående isocyanatgrupper, slik de oppnås ved omsetning av høyere-molekylære og/eller lavere-molekylære polyoler med et overskudd av polyisocyanat på i og for seg kjent måte.

Høyere-molekylære polyoler som er egnet i denne sammenheng, er spesielt forbindelser som oppviser 2 til 8 hydroksylgrupper, spesielt slike med molmasser fra 400 til 10 000, fortrinnsvis 600 til 5000, f.eks. polyestere, polyetere, polytioetere, polyacetaler, polykarbonater og polyesteramider som oppviser minst 2, som regel 2-8, men fortrinnsvis 2-4, hydroksylgrupper, slik de eksempelvis i og for seg er kjent for fremstillingen av homogene og av celleformige polyuretaner.

De polyestere som kommer på tale og som oppviser hydroksylgrupper, er f.eks. omsetningsprodukter av flerverdige, for-

158751

trinnsvis to-verdige og eventuelt i tillegg tre-verdige alkoholer med flerverdige, fortrinnsvis to-verdige alifatiske, cykloalifatiske, aromatiske og/eller heterocykliske karboksylsyrer, deres estere eller anhydrider.

5

Som flerverdige alkoholer kommer på tale f.eks. etylenglykol, propandiol-(1,2)- og -(1,3), butandiol-(1,4) og -(2,3), heksandiol-(1,6), oktandiol-(1,8), neopentylglykol, 1,4-bis-hydroksymetylcykloheksan, 2-metyl-1,3-propandiol, glycerin, trimetylolpropan, heksantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetyloletan, pentaerytritol, kinitol, mannitol og sorbitol, formitol, metylglykosyd, videre di-, tri-, tetra- og høyere polyetylenglykoler, di-, tri-, tetra- og høyere polypropylenglykoler såvel som di-, tri-, tetra- og høyere polybutylenglykoler. Polyestrene kan oppvise endestående karboksylgrupper. Også polyestere fra laktoner, f.eks. ϵ -kaprolakton, eller fra hydroksykarboksylsyrer, f.eks. ω -hydroksykapronsyre, kan anvendes.

- 20 Også de polyestere som kommer på tale ifølge oppfinnelsen, oppviser minst 2, som regel 2-8, fortrinnsvis 2-3, hydroksylgrupper, er i og for seg kjente på fagområdet og fremstilles f.eks. ved polymerisasjon av tetrahydrofuran eller epoksyder som etylenoksyd, propylenoksyd, butylenoksyd, styrenoksyd eller epiklorhydrin med seg selv, f.eks. i nærvær av Lewis-katalysatorer som BF_3 , eller ved addering av disse epoksydene, fortrinnsvis av etylenoksyd eller propylenoksyd, eventuelt i blanding eller etter hverandre, til startbestanddeler med reaksjonsdyktige hydrogenatomer
- 30 som vann, alkoholer, ammoniakk eller aminer, f.eks. etylenglykol, propandiol-(1,3) eller -(1,2), trimetylolpropan, glycerol, sorbitol, 4,4'-dihydroksy-difenylpropan, anilin, etanolamin eller etylendiamin. Også sukrosepolyeter, slik den er beskrevet f.eks. i DE-AS 1176 358 og 1 064 938
- 35 såvel som polyetere som starter med formitol eller formose (DE-OS 2 639 083 hhv. 2 737 951) kommer på tale ifølge oppfinnelsen. Mange ganger foretrekkes slike polyetere, som

overveiende oppviser primære OH-grupper (opp til 90 vekt-% beregnet på alle tilstedeværende OH-grupper i polyeteren). Også polybutadiener som oppviser OH-grupper, er egnet ifølge oppfinnelsen.

5

Blant polytioetrene skal spesielt anføres kondensasjonsproduktene av tiodiglykol med seg selv og/eller med andre glykoler, dikarboksylier, formaldehyd, aminokarboksylier eller aminoalkoholer.

10

Som polyacetaler kommer på tale f.eks. de forbindelser som kan fremstilles fra dioler og formaldehyd eller ved polymerisasjon av cykliske acetal.

15 Som polykarbonater som oppviser hydroksylgrupper, kommer slike som er kjent på fagområdet i betraktning.

Også polyhydroksylforbindelser som allerede inneholder uretan- eller ureagrupper, såvel som eventuelt modifiserte,

20 naturlige polyoler, som risinusolje eller karbohydrater, f.eks. stivelse, er anvendbare. Også addisjonsprodukter av alkylenoksyder til fenol-formaldehyd-harpikser eller også til urea-formaldehyd-harpikser kan anvendes ifølge oppfinnelsen. Ifølge oppfinnelsen kan det også ved siden
25 av de ammoniumforbindelser som anvendes ifølge oppfinnelsen, også med anvendes katalysatorer som er i og for seg kjente fra polyuretan-kjemien, f.eks. slike som nevnes i DE-OS 2 854 384 på sidene 26 til 29 og 31 til 33, og da som regel i en mengde på 5 - 100 vekt-%, beregnet på de ammonium-for-
30 bindelser som anvendes ifølge oppfinnelsen.

Som katalysatorer som kan med anvendes, kommer f.eks. på tale: tertiære aminer, som trietylamin, tributylamin, N-metylmorfolin, N-etyl-morfolin, N-kokosmorfolin, N,N,N'-

35 N'-tetrametyl-etylendiamin, 1,4-diaza-bicyklo-(2,2,2)-oktan, N-metyl-N'-dimetylaminioetyl-piperazin, N,n-dimetylbenzylamin, bis-(N,N-dietylaminioetyl)-adipat, N,N-dietylbenzylamin, pentametyldietylentriamin, N,N-dimetylcykloheksylamin, N,N,

158751

14

N',N'-tetrametyl-1,3-butandiamin, N,N-dimetyl- β -fenyletylamin, 1,2-dimetylamidazol, 2-metylimidazol. Som katalysatorer som kan med anvendes, kommer også i og for seg kjente Mannich-baser fra sekundære aminer, som dimetylamin, og
5 aldehyder, fortrinnsvis formaldehyd, eller ketoner som acetone, metyletylketon eller cyklo-heksanon og fenoler, som fenol, nonylfenol eller bisfenol på tale. Tertiære aminer som katalysatorer og som oppviser aktive hydrogenatomer overfor isocyanatgrupper, er f.eks. trietanolamin, triiso-
10 propanolamin, N-metyldietanolamin, N-etyl-, dietanolamin, N,N-dimetyletanolamin, såvel som deres omsetningsprodukter med alkyleneoksyd, som propyleneoksyd og/eller etyleneoksyd.

Som katalysatorer som kan med anvendes, kommer videre på
15 tale sila-aminer med karbon-silisium-bindinger, som f.eks. er beskrevet i DE-OS 1 229 290 (tilsvarende US-PS 3 620 984), f.eks. 2,2,4-trimetyl-2-sila-morfolin og 1,3-dietylaminometyl-tetrametyl-disiloksan.

20 Som katalysatorer som kan med anvendes, kommer også nitrogenholdige baser som tetraalkylammoniumhydroksyder, videre alkalihydroksyder som natriumhydroksyd, alkalifenolater som natriumfenolat eller alkalialkoholater som natriummetylat i betraktning. Også heksahydrotriaziner kan anvendes som katalysatorer. Også organiske metallforbindelser, spesielt organiske tinnforbindelser, kan anvendes som katalysatorer. Som organiske tinnforbindelser, kommer
25 fortrinnsvis tinn-(II)-salter av karboksylsyre som tinn-(II)-acetat, tinn-(II)-oktoat, tinn-(II)-etylheksoat og
30 tinn-(II)-laurat og tinn-(IV)-forbindelsene, f.eks. dibutyltinnoksyd, dibutyltinn-diklorid, dibutyltinn-diacetat, dibutyltinn-dilaurat, dibutyltinn-maleat eller dioktyltinn-diacetat i betraktning. Selvfølgelig kan alle katalysatorer anvendes som blandinger.

35

Ytterligere representanter for katalysatorer som kan med anvendes ifølge oppfinnelsen, såvel som enkeltheter når det

gjelder katalysatorenes virkningsmåte, er beskrevet i Kunststoff-Handbuch, bind VII, er beskrevet i Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, f.eks. på sidene 96 til 102.

5

Ammonium-forbindelsene ifølge oppfinnelsen anvendes, som allerede nevnt, med polyisocyanat-bindemidler for lignocelluloseholdige råstoffer. I denne sammenheng har også kombinasjoner med tekniske, eventuelt modifiserte polyfenyl-poly-

10 metylen-polyisocyanat-blandinger, eksempelvis polyisocyanatbestanddeler ifølge DE-AS 2 711 958, vist seg nyttige,

som er fosgeneringsproduktet av den ikke-destillerte bunnfraksjonen, slik den oppstår ved fjerningen av 25-90 vekt-%, fortrinnsvis 30 til 85 vekt-% av 2,2'-, 2,4'- og/eller

15 4,4'-diaminodifenylmetan fra et anilin/formaldehyd-kondensat eller er den ikke-destillerte bunnfraksjonen, som ble oppnådd ved fjerning av 25 - 90 vekt-%, fortrinnsvis 55 - 85 vekt-% av 2,2'-, 2,4'- og/eller 4,4'-diisocyanatodifenylmetan fra det råe fosgeneringsproduktet av et anilin/formalde-

20 hyd-kondensat, hvorved isocyanatbestanddelen inneholder 35-70 vekt-%, fortrinnsvis 45 - 60 vekt-%, av diisocyanatodifenylmetaner, hvorved innholdet av 2,4'-diisocyanatodifenylmetan oppgår til mellom 1 og 8 vekt-%, fortrinnsvis mellom 2 og 5 vekt-%, og innholdet av 2,2'-diisocyanatodifenyl-
25 metan oppgår til mellom 0 og 2 vekt-%, og hvorved isocyanatbestanddelen oppviser en viskositet ved 25°C på 50 til 600 mPa, fortrinnsvis 100 til 300 mPa og et NCO-innhold mellom 28 og 32 vekt-%.30 Som det fremgår av det ovenfor nevnte, oppnås slike bunnfraksjoner eksempelvis ved fjerning av 45 - 90 vekt-%, fortrinnsvis 55 til 85 vekt-% av diisocyanatodifenylmetaner fra et rått difenylmetandiisocyanat (rått MDI), som inneholder mer enn 85 vekt-%, fortrinnsvis mer enn 90 vekt-%, av
35 4,4'-diisocyanatodifenylmetan. Et slikt rått difenylmetandiisocyanat er eksempelvis tilgjengelig ifølge fremgangsmåten i DE-OS 2 356 828.

158751

16

En annen mulighet består i, fra et rått fosgeneringsprodukt med et innhold av diisocyanatodifenylmetanisomerer på 60 - 90 vekt-%, fortrinnsvis 65 til 75 vekt-%, som inneholder 20 - 60, fortrinnsvis 30 - 40 vekt-%, av 2,4'-isomerer, 5 og avdestillere 25 - 80 vekt-%, fortrinnsvis 30 - 60 vekt-%, av 2,4-diisocyanatodifenylmetan og eventuelt 4,4'- hhv. 2,2'-diisocyanatodifenylmetan. I alle tilfeller kan derved destillasjonen føres slik at resten oppviser den ovenfor angitte sammensetning.

10

Selvsagt er det også mulig (og i mange tilfeller i praksis også enklere), å oppnå den ønskede isomer- og oligomer-sammensetning av polyisocyanat-blandingen ved å avdele forskjellige bunnfraksjoner.

15

Foruten de foretrukne umodifiserte polyisocyanatene, kan også selvadskilt modifiserte polyisocyanater anvendes. Slike polyisocyanater som er modifisert i retning av selvadskillende virkning, beskrives f.eks. i DE-OS 3 109 317 20 (US-PS 4 258 169), DE-OS 2 932 175 (US-PS 4 257 995) og US-PS 4 257 996, hvor polyisocyanater modifiseres ved hjelp av fosforforbindelser. En modifisering av polyisocyanater med 0,1 - 30 vekt-% fosforsyre- C_1 - C_7 -dialkylestere, fortrinnsvis fosforsyre-di-n-butylester, beskrives i den tyske 25 patentsøknad nr. P 31 08 538. Andre polyisocyanat-binde-middelblandinger beskrives i ED-A 7532 og EP 13112.

Egnede lignocelluloseholdige råstoffer som kan bindes med polyisocyanat-aktivator-sammensetningen ifølge forelig- 30 gende oppfinnelse, er eksempelvis tre, bark, kork, bagasse, halm, flaks, bambus, alfagress, risskall, sisal- og kokos-fibere. Materialet kan derved foreligge i form av granula-ter, spon, fibere eller mel og oppvise et vanninnhold på f.eks. 0 - 35 vekt-%, fortrinnsvis av 5 - 25 vekt-%. Det 35 tilsettes det middel som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, i en mengde fra 1 - 100, fortrinnsvis 2 - 12 vekt-%, og presses, vanligvis under innvirkning av trykk og varme,

5 til plater eller formlegemer.

Ved anvendelsen ifølge oppfinnelsen blandes det materialet som skal presses med bindemidlet, og dette utføres hensikts-
10 messig ved besprøytning med bindemidlet ifølge oppfinnelsen, for på denne måten å oppnå en mest mulig homogen fordeling.

I praksis kan det opptre forsinkelsesperioder mellom de enkelte fremgangsmåtetrinnene (fremstilling av sammensetning,
15 besprutning av det materialet som skal anvendes), såvel som også forsinkelser som følge av arbeidsfeil eller som følge av en nyinnstilling av fremgangsmåtebetingelsene. Akselerasjonen av isocyanatreaksjonen forløper på ønsket måte tilstrekkelig langsomt ved romtemperatur ved hjelp
20 av katalysatorene ifølge oppfinnelsen, slik at det kan regnes med en forsinkelse på minst 2 timer opp til flere timer mellom fremstilling av isocyanat-aktivator-blandingen og varmpressingen. Reaksjonshastigheten kan gjøres ennå langsommere, ved at reaktiviteten til polyisocyanatet forandres.
25 Således kan reaksjonshastigheten nedsettes tydelig ved hjelp av en forhøyet andel av 2,4'- og/eller 2,2'-difenylnmetan diisocyanat (i forhold til 4,4'-isomeren).

På analog måte kan også fremstilles plater med flere lag
30 eller formdeler av finer, papir eller vev. Ifølge oppfinnelsen kan det også fremstilles flersjiktige plater eller formdeler av finer og mellomlag i form av striper, staver eller småstaver, såkalte snekkerplater, idet fineren behandles som ovenfor beskrevet med isocyanat-aktivator-blandingen
35 og deretter presses med mellomlagene, som regel ved forhøyet temperatur og forhøyet trykk. Fortrinnsvis anvendes derved temperaturer fra 80 til 250°C, særlig foretrukket 100 - 220°C. Startpresstrykket ligger også her fortrinnsvis mel-

- lom 5 og 150 bar. I løpet av presseprosessen faller så trykket for det meste til mot 0. Ifølge oppfinnelsen kan polyisocyanat-aktivator-blandingene også anvendes i kombinasjon med de ovenfor beskrevne polyhydroksylforbindelsene i et NCO/OH-forhold på 1,1:1 til 10:1, fortrinnsvis 1,5:1 til 5:1. Det er derved mulig å anvende de to komponentene adskilt eller som reaktiv blanding. Praktisk betydning har slike kombinasjoner av polyisocyanat og polyhydroksylforbindelser som bindemiddel, f.eks. ved binding av korkspon.
- 10 Det er også mulig å tilsette i og for seg kjente drivmidler i en mengde fra ca. 0,5 til 30 vekt-%, beregnet på binde- eller impregneringsmiddel og/eller andre additiver som påvirker skumdannelsen eller den kjemiske reaksjonen mellom polyisocyanater, lignocelluloseholdig materiale og eventuelt
- 15 polyhydroksylforbindelser, som stabilisatorer, i en mengde av 0,05 til 10 vekt-%, beregnet på bindemiddel hhv. impregneringsmiddel.

- De polyisocyanat-aktivator-blandinger som ifølge oppfinnelsen skal anvendes som bindemiddel, kan også kombineres med de vandige løsningene av kondensasjonsproduktene mellom formaldehyd og urea og/eller melamin og/eller fenol som hittil overveiende har vært anvendt i trematerial-industrien, men også med andre, hittil mindre vanlige binde- og impregneringsmidler, som f.eks. sulfit av lut (lignin-sulfonat eller andre tekniske ligninløsninger fra treoppslutningen) eller garvestoffaktige forbindelser som tannin, hvorved det f.eks. kan overholdes et blandingsforhold med bindemidlene ifølge oppfinnelsen og disse tilleggsbindemidlene som
- 25 ligger mellom 1:10 og 10:1, fortrinnsvis mellom 1:5 og 5:1, og hvorved bindemidlene ifølge oppfinnelsen og tilleggsbindemidlene enten kan tilsettes separat eller også i blanding.
- 30 Særlig fordelaktig er slike kombinasjoner ved fremstilling av flersjiktspalter med spesielle egenskaper. F.eks. kan de ytre sjiktene tilsettes konvensjonelle klebestoffer

(alene eller sammen med polyisocyanat-bindemidlet) og ett eller flere av de indre sjiktene tilsettes polyisocyanat-bindemidlet ifølge oppfinnelsen, (alene eller sammen med konvensjonelle klebestoffer) og deretter presses sammen.

5

Ved fremstillingen av sponplater, spesielt flersjiktige sponplater, foreligger ofte problemet å omsette sponene også i midtsjiktene av sponplatene fullstendig med polyisocyanat-bindemidlene også ved muligst korte pressetider.

- 10 Her vises fordelene med de latent virksomme varmeaktiverbare katalysatorer ifølge oppfinnelsen særlig gunstig, idet katalysatoren anvendes direkte i middelsjiktene, og det her således foregår en akselerert avbinding, selv om oppvarmingen av middelsjiktet tvangsmessig foregår relativt forsinket innover fra yttersiden. Den høye temperaturen som virker fra presseverktøyet, oppvarmer først deksjiktene sterkt og bevirker et dampstøt, som overfører temperaturen (knappt over 100°) til det indre av sponplatene. Allerede ved denne temperaturen reagerer så det katalysatorholdige polyisocyanat-bindemidlet i middelsjiktet på tydelig forkortet tid. En ytterligere, vesentlig forkortelse av denne tiden kan knapt realiseres mer, da varmeoverføringen til middelsjiktet ikke lenger kan foregå raskere. Det foretrekkes overensstemmende med dette, bare å aktivere middelsjiktet ifølge oppfinnelsen og sammensette deksjiktene uten katalysator.

35

Dekksjikt-limingen av sponene kan imidlertid også foretas med aktivatorholdige polyisocyanater, dette bringer imidlertid ingen vesentlig forandring, da den vesentlige effekt for resultatet er den tilstrekkelige binding i middelsjiktet. I praksis følges den tilstrekkelige bindingen av sponene i sjiktene ved måling av tykkelsen hhv. tykkelsesøkningen av de dannede plater etter at de forlater pressen.

Som følge av sine fremragende mekaniske egenskaper, egner de ifølge oppfinnelsen fremstilte plater eller formdelere på basis

av lignocelluloseholdige materialer seg fremfor alt for anvendelse i bygningsvesenet. For å gi platene eller formdelene den bestandighet mot soppangrep, insektangrep eller
5 brann-innvirkning, som i almenhet er nødvendig for dette, kan det til bindemidlene eller råstoffene tilsettes handelsvanlige additiver, f.eks. vandige polyetylenemulsjoner av organiske eller uorganiske beskyttelsesmidler, i ren form eller som løsning i en mengde på ca. 0,05 til 30 vekt-%,
10 fortrinnsvis 0,5 - 20 vekt-%, beregnet på samlet materiale. Som løsningsmidler kommer på tale: vann eller organiske løsningsmidler, f.eks. restoljer fra jordoljeopparbeidelse, klorkarbonhydrogener osv. Limingskvaliteten påvirkes vanligvis ikke av dette. I motsetning til hos fenol/formaldehyd-
15 harpiks-limte plater opptrer fordelaktig hverken saltutblåsninger eller "utblomstringer" hos materialene som fremstilles ifølge oppfinnelsen.

Betinget av den høye klebekraft hos bindemidlene ifølge
20 oppfinnelsen, har de formlegemer som er impregnert henholdsvis bundet med disse, hyppig en tendens til å klebe til overflatene i de varme pressene eller formene. Dette kan unngås ved hjelp av skillemidler, som tilsettes til bindemidlet. En annen løsning består i at skillemidlene påføres
25 i ren form eller som løsning på de metalliske overflatene eller støpematerialoverflatene som kommer i berøring med pressematerialene. Som ytre skillemiddel kommer herved alle substanser som hittil er foreslått i denne hensikt på tale. Foretrukket er imidlertid ifølge DE-OS 2 325 926
30 forbindelser, som katalyserer en isocyanurat-dannelse hos isocyanater, eksempelvis fenol-Mannich-baser, derivater av heksahydrotriazin eller alkalialter av karboksylsyrer og/eller såper, eventuelt i løsning som f.eks. vandig dietylenglykol. En annen løsningsvei for å utelukke fastkleb-
35 ing, består i å anordne et skillesjikt mellom presseverktøyet og de metalliske presseoverflatene, hvorved skillesjikt kan bestå av baner, folier eller pulveriseringsmaterialer av forskjellige råstoffer (f.eks. plast, papir,

tre, metall). Som allerede nevnt flere ganger, kan det oppnås vesentlige forbedringer ved sponplatefremstilling med det isocyanat-bindemiddel som anvendes ifølge oppfinnelsen, sammenlignet med vanlige bindemidler på basis av fenol/formaldehyd- eller urea/formaldehyd-harpikser, såvel når det gjelder mekaniske egenskaper som også fremgangsmåte-teknisk. Således er det når det gjelder tresponplater mulig, enten med samme bindemiddelmengde som med fenol/formaldehyd- hhv. urea/formaldehyd-harpikser og oppnå en opp til 50% forøyet bøyingsstivhet (ved siden av en forbedring av andre mekaniske egenskaper) eller også ved en ca. 25 - 70% nedsatt bindemiddelkonsentrasjon å oppnå et likt mekanisk egenskapsbilde. Disse optimale materialeegenskaper oppnås spesielt når det som bindemiddel anvendes et poly-metylen-polyfenyl-polyisocyanat med den ovenfor nærmere definerte viskositet og isomerfordeling.

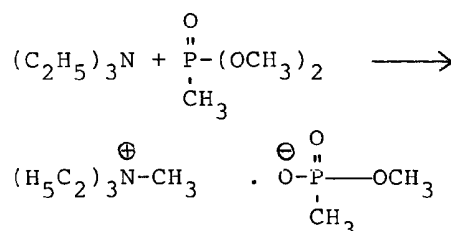
Følgende eksempler forklarer oppfinnelsen. Når ikke annet er bemerket, er tallangivelsene å forstå som vektdeler hhv. vekt-%.

De ammoniumsalter som anvendes ifølge oppfinnelsen, og som brukes i de etterfølgende eksemplene, ble fremstilt som følger:

25

Ammoniumsalt I

30



101 vekt-deler trietylamin og 248 vekt-deler metanfosfonsyredimetylester blandes og kokes under omrøring i 8 timer lett på tilbakeløp. Deretter avdestilleres overskudd

158751

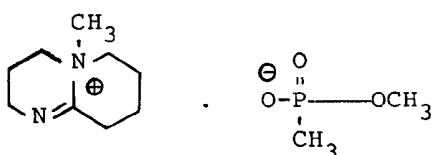
22

metanfosfonsyreester i vakuum.

Det oppnås 140 vekt-deler av en gul, viskøs væske.

5 Ammoniumsalt II.

10



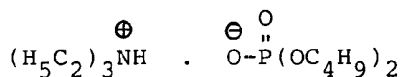
124 deler metanfosfonsyredimetylester og 77,5 deler 1,8-diazabicyklo(5.4.0)undek-7-en omrøres i 5 timer ved 100°C. Deretter avdestilleres overskudd fosforsyreester i vakuum.

15

Det oppnås 140 deler av en gul, middels viskøs væske.

Ammoniumsalt III. (kjent)

20

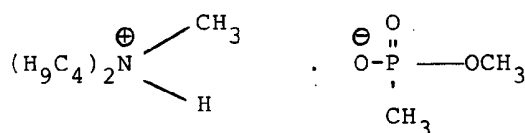


210 vekt-deler dibutylfosfat og 303 vekt-deler trietylamin blandes og kokes under omrøring i 8 timer lett på tilbake-
25 løp. Deretter avdestilleres overskudd av trietylamin i vakuum.

Det oppnås 266 vekt-deler av en fargeløs, lavviskøs væske.

30 Ammoniumsalt IV

35



258 vekt-deler dibutylamin og 248 vekt-deler metanfosfon-

158751

23

syremetylester blandes og oppvarmes kraftig til 135-150°C under røring. Nå avkjøles det med et isbad slik at temperaturen holdes på 140-150°C ved den eksoterme reaksjonen. Deretter etteromrøres ved 150°C i ennå 5 timer. Det opp-

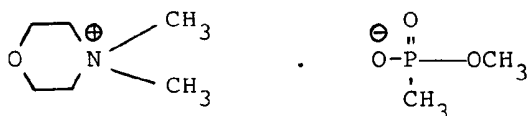
5 nådde produkt befris ved destillasjon i vakuum fra uomsatte utgangsprodukter.

Det oppnås 350 vekt-deler av en fargeløs, viskøs væske, som langsomt utkrystalliserer ved romstemperatur.

10

Ammoniumsalt V

15



Fremstillingen foregikk analogt med fremstillingen av ammoniumsalt I, men under anvendelse av en ekvivalent mengde av N-metyl-morfolin istedet for trietylaminet.

20

Ammoniumsalt VI

25

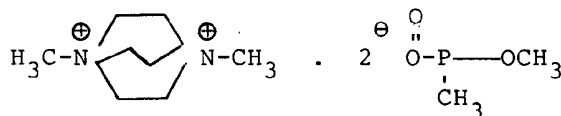


Fremstillingen foregikk analogt med fremstillingen av ammoniumsalt I, men under anvendelse av en ekvivalent mengde av N-metyl-pyrrolidin istedet for trietylaminet.

30

Ammoniumsalt VII

35



123 vekt-deler trietylendiamin (Dabco ^(R)) og 1240 vekt-

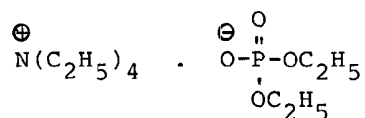
158751

24

deler metanfosfonsyredimetylester omrøres under lett nitrogen-gjennomledning i 8 timer ved 100°C. Deretter avdestilleres i vakuum ca. 400 vekt-deler overskudd av metanfosfonsyreester, det utfelte produktet frafiltreres og tørkes i vakuum.

Det oppnås 335 vekt-deler av en fargeløs, krystallinsk forbindelse.

10 Ammoniumsalt VIII

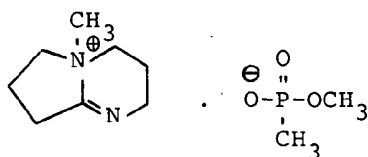


15

202 vekt-deler trietylamin og 1820 vekt-deler trietylfosfat kokes under lett nitrogen-gjennomledning i 8 timer under omrøring lett på tilbakeløp. Deretter avdestilleres de ikke omsatte utgangsforbindelsene i vakuum. Det oppnås 110 vekt-deler av en fargeløs, middels viskøs væske, som stivner meget langsomt.

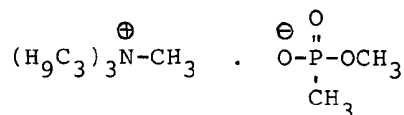
Ammoniumsalt IX

25



220 vekt-deler 1,5-diazabicyclo[3.4.0]nonen-5 og 446 vekt-deler metanfosfonsyredimetylester omrøres under lett nitrogen-gjennomledning i 5 timer ved 110°C. Ikke omsatte utgangssubstanser avdestilleres så i vakuum. Det oppnås 410 vekt-deler av en ravfarget, viskøs væske.

35

Ammoniumsalt X

5

37 vekt-deler tri-n-butylamin og 124 vekt-deler metanfosfon-
syredimetyler omrøres under lett nitrogen-gjennomledning
i 8 timer ved 180°C. Overskudd av fosforester avdestilleres
deretter i vakuum. Det oppnås 62 g av en fargeløs, middels
10 viskøs væske.

Strukturene til de ovenfor nevnte ammoniumforbindelser ble
bekreftet NMR-spektroskopisk.

15 Særlig foretrukket anvendes omsetningsproduktene mellom
metanfosfonsyredialkylestere og di- eller tri-alkylaminer.

Eksempel 1.

20 2250 vekt-deler spon, som består av en blanding av nåletré
og løvtré og oppviser et fuktighetsinnhold på 10%, tilsettes
130 deler polyisocyanat (Bayer PU-1520A; polyisocyanatbland-
ing på basis av polymetylen-polyfenyl-polyisocyanater) med
et NCO-innhold på 30% og en viskositet på 220 mPa som inne-
25 holder 0,5, 1 hhv. 2% av katalysatorene I, II hhv. IV.
Tilsetningen av katalysatorene til polyisocyanatet foregikk
i form av en 50% løsning av katalysatorene i dietylenglykol-
mono-n-butyleter. Disse limte, aktivatorholdige sponene,
som var lagringsdyktige ved romtemperatur i minst 1-2 timer,
30 anvendes til middelsjiktet i en sponplate.

Av med (aktivatorfritt polyisocyanat (Bayer PU-1520 A))
limte dekkjikt (980 deler trespon med et fuktighetsinnhold
på 15% og 55 deler av det nevnte polyisocyanatet) og sponene
35 som var limt med polyisocyanat/aktivator, for middelsjiktet,
dannes 3-sjiktete støpematerialer på et stålblikk, som på
forhånd ble behandlet med en vandig kaliumacetat/dietylen-

158751

26

- glykolløsning som ytre skillemiddel, overflaten til støpe-materialene behandles likeledes med skillemiddelløsning og presses ved 170°C varmeplatetemperatur. V 100-tverrdragsstyrke for de oppnådde sponplater (tykkelse 16mm)
- 5 bestemmes ifølge DIN 68 763 etter forskjellige pressetider ved 170°C (smlgn. tabell 1).

Tabell 1

10 V 100-tverrdrags-styrker for sponplater.

	Katalysator i middelsjiktet (% beregnet på polyisocyanat)	Presstid ved 170°C	
		3,2 min	1,6 min
	uten katalysator (sammenligning)	0,28 mPa	0,20 mPa
15	0,5 % katalysator I	0,28 mPa	0,25 mPa
	1,0 % katalysator II	0,28 mPa	0,25 mPa
	2,0 % katalysator IV	0,30 mPa	0,26 mPa

- Resultat: Ved tilsetningen av katalysatorene ifølge opp-
- 20 finnelsen kan pressetiden forkortes.

Eksempel 2.

- Om latens og varmeaktiverbarhet for katalysatorene ifølge
- 25 oppfinnelsen.

- I en blanding av toluylendiisocyanat (80/20-isomerblanding av 2,4- og 2,6-toluylendiisocyanat) med et innhold på 7,5 vekt-% trespon (fuktighetsinnhold i sponene 8%), oppløses
- 30 katalysatorene I, II, IV, V, VIII, IX og X som er oppført i tabell 2, i de angitte mengder, og til sammenligning katalysator III. Faste katalysatorer ble derved tilsatt som 80%-ige løsninger i metanfosfonsyredimetyler til diisocyanatet. Tiden til fastgjøring av blandingen ble målt
- 35 ved forskjellige temperaturer.

Som de resultater som er oppført i tabell 2 viser, har katalysatorene ifølge oppfinnelsen, avhengig av deres konsentra-

sjoner en lagringstid ved romtemperatur på opp til 50 timer, mens de ved tilførsel av varme (100°C) i løpet av meget kort tid fører til fastgjøring av isocyanatblandingen, dvs. de latent virksomme katalysatorene virker varmeaktivert.

- 5 I motsetning til dette, viser høyvirksomme katalysatorer, særlig for trimerisering av diisocyanater, såvel ved romtemperatur som også ved 100°C en fastgjøring som starter praktisk talt med en gang eller i løpet av meget kort tid. Mindre virksomme katalysatorer fra teknikkens stand viser
- 10 riktignok likeledes langsom : fastgjøring ved romtemperatur, men fastgjøringstiden ved oppvarming til 100°C kan da heller ikke nedsettes til meget kort tid, slik det er tilfelle med de varmeaktiverbare katalysatorene som benyttes ifølge oppfinnelsen.

15

20

25

30

35

158751

28

Tabell 2

Katalysator		i T-80 inneholdende 7,5% trespon	Begynnelse av fastgjøring ved °C etter min.
5	Ammoniumsalt nr.	Mengde i %	20° 100°
	VIII	0,5	1 h straks
		0,25	1 h 30' straks
		0,1 minst 20 h*	3'
10	IV	2	20' straks
		0,5	7 h 1'
		0,25 minst 10 h*	1-2'
		0,1 minst 50 h*	15'
15	I	0,5	2' straks
		0,25	3' straks
		0,1	10-15' straks
	V	0,5	15' straks
		0,25	20' straks
		0,1	35' straks
20	IX	0,5	1-3' straks
		0,25	2-5' straks
		0,1	5 h 2,5-5'
25	II	0,5	1' straks
		0,25	1' straks
		0,1	42-52' straks
	X	0,5	4' straks
		0,25	10' straks
		0,1	45-55' straks
30	III (sammenlign.)	0,5	etter 24 timer etter 1 time
		0,25	ingen reaksjon ingen reaksjon
		0,1	

*)Forsøkene ble avbrutt etter de angitte tider.

Eksempel 3.

Endring av tykkelsen på 16 mm laboratorie-sponplater i avhengighet av pressetiden ved en pressetemperatur på 200°C.

5

Såvel i industrien som også i laboratoriet gir tykkelsesendringen av sponplatene, målt etter pressingen, en anvisning på den kortest mulige pressetiden. Stiger platetykkelsen etter pressingen over den til grunn lagte påbudte tykkelse, så synker plateråtettheten og platefastheten tydelig.

10

Økonomisk sett er dog en mulig forkortelse av pressetiden meget interessant. Denne mulighet fremgår tydelig (se tabell 3) ved anvendelse av katalysatorene ifølge oppfinnelsen i polyisocyanat-bindemidlet like overfor ikke-katalyserte polyisocyanatbindemidler. Som resultatene i tabell 3 viser, er den minimale pressetiden, dvs. den kortest mulige pressetiden ved anvendelse av katalysatorene ifølge oppfinnelsen forkortet med ca. 75% av den minimale pressetiden ved ukatalyserte polyisocyanat-bindemidler, hvorved anvendelsen av de latentvirksomme katalysatorene ifølge oppfinnelsen ikke minsker forarbeidingstiden av de polyisocyanat-limte sponene før pressingen.

25

Tabell 3

	Pressetid ved 200°C (i sek/mm sluttstyrke før sponplaten)	Platetykkelse etter pressing	
		uten katalysator	1% katalysator
30	12	15,9 mm	15,9 mm
	10	15,9 mm	15,9 mm
	9	15,9 mm	15,9 mm
	8*	15,95 mm*	15,9 mm
	7	16,1 mm	15,95 mm
35	6*	16,4 mm	16,0 mm*
	5,5	utilstrekkelig fastgjort	

*) minimal pressetid.

158751

30

Eksempel 4.

Analogt med eksempel 1 besprøytes middelsjiktspenene med en polyisocyanat-vann-emulsjon, som fremstilles som følger:

5

110 deler vann utrøres med 40 deler av en 50%-ig parafindis-
persjon, i hvilken 130 deler av et polyisocyanat på DMI-
basis (Bayer PU 1520 A), som inneholder 1 hhv. 2 vekt-% av
50%-ig løsning av katalysatorene I hhv. II i dietylenglykol-
10 mono-n-butyleter, emulgeres ved hjelp av en rører med høy
hastighet i løpet av 30 sekunder. Den videre forarbeidelse
foregår som beskrevet i eksempel 1. Resultatene ses fra
tabell 4.

15

Tabell 4

V 100-tverrdrags-styrke (MPa)

20	Katalysator-løsning i middel- sjiktet (vekt-% beregnet på polyisocyanat)	Pressetid ved 170°C	
		3,2 min	1,6 min
	Uten katalysator (smlgn.)	0,28 mPa	0,21 mPa
	0,5 % katalysator I	0,28 mPa	0,26 mPa
	1,0 % katalysator II	0,31 mPa	0,25 mPa

25

30

35

P a t e n t k r a v .

1.

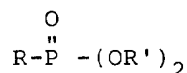
Fremgangsmåte til fremstilling av pressmaterialer, spesielt tresponplater, ved varmpressing av med polyisocyanater som

- 5 bindemiddel sammenblandede og/eller impregnerte lignocelluloseholdige materialer under anvendelse av katalysatorer, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som katalysatorer anvendes tertiære eller kvaternære ammoniumfosfonater eller kvaternære ammoniumfosfater.

10 2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes katalysatorer basert på fosfonsyrealkylestere med den generelle formel

15



hvor

R betyr en fenylrest eller en alkylrest med 1-8 karbonatomer og

- 20 R' betyr like eller forskjellige alkylrester med 1-8, spesielt foretrukket 1-4 karbonatomer.

3.

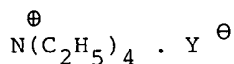
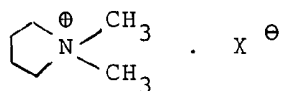
Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en katalysator basert på metanfosfonsyredimetyler.

25

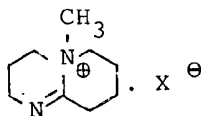
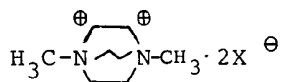
4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som katalysatorer anvendes forbindelser med følgende formler

30

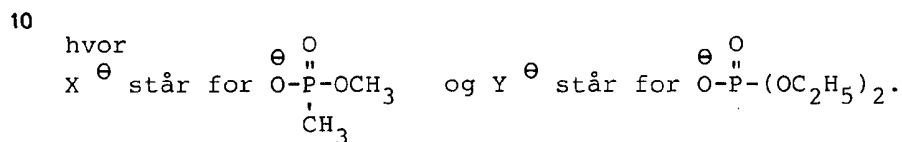
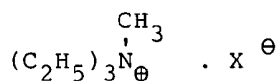
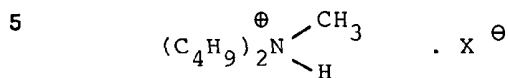
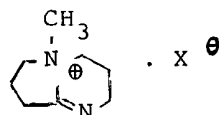
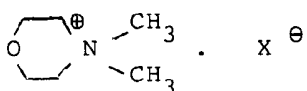


35



158751

32



15 5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 4,
karakterisert ved at polyisocyanatet anvendes i kombinasjon med polyoler i et NCO/OH-forhold på 1,1:1 til 10:1.

20 6.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 5,
karakterisert ved at katalysatoren anvendes blandet i polyisocyanatet og/eller polyolene, og at den ved fremstilling av flerlags-pressmaterialer aktiveres bare

25 i midtsjiktet.

30

35