

(19)



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 896325 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **896325**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08G 8/04
C08G 61/12**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **28.12.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **28.12.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **30.06.1990**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

29.12.1988 FR 8817413

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Clavier, Philippe, 27 Avenue de St. Germain F-78160 Marly Le Roi, France, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Clavier, Philippe, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Seppo Laine Oy, PL 339, 00181 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Menetelmä kiehuvaan vettä kestävien kertamuovien valmistamiseksi ja menetelmän avulla saadut muovit
Förfarande för framställning av kokvattenresistenta hårdplaster samt medelst förfarandet erhållna plaster**

Menetelmä kiehuu vettä kestävien kertamuovien valmistamiseksi ja menetelmän avulla saadut muovit

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä kuumassa kovettettavien hartsien valmistamiseksi saattamalla reagoimaan keskenään orgaaniset yhdisteet, joissa on vähintään kaksi metylo-
lifunktiota, ja toiset orgaaniset yhdisteet, joissa on vähintään kaksi funktiota, jotka pystyvät esteröimään tällaiset metylo-
lifunktiot.

Keksinnön kohteena ovat myös kuumassa kovettettavat hartsit, jotka saadaan etenkin yllä mainitulla menetelmällä.

Tällä hetkellä parhaiten tunnettuja kuumassa kovettuttavia hartseja ovat urea-formaldehydi- ja fenoli-formaldehydi-hartsit.

Mainitut hartsit saadaan saattamalla reagoimaan keskenään yhdiste, jossa on vähintään yksi aldehydifunktio (formaldehydi), ja yhdiste, jossa on vähintään yksi vetyfunktio (urea tai fenoli).

Näitä hartseja käytetään yleisesti vanerin ja lastulevyn valmistuksessa, jotka on valmistettu puukuiduista tai sahausjauhosta, jotka on liitetty yhteen yllä esitetyn tyyppisellä hartsilla.

Urea-formaldehydi-hartsit eivät kestä veden vaikutusta. Tästä syystä sitä ei voida käyttää materiaaleissa, joiden on kestävä vettä. Fenoli-formaldehydi-hartsit kestävä vettä, mutta se on kalliimpaa kuin edellä mainittu.

Äskeittäin on osoitettu, että formaldehydihöyryt ovat karsinogeenisiä. Koska formaldehydistä valmistetut hartsit eivät koskaan polymeroidu täydellisesti, niin että ne aina haihtavat hiukan formaldehydihöyryä, tällaiset hartsit voivat aiheuttaa syöpää.

Tästä syystä tällä hetkellä etsitään hartseja, jotka voisivat korvata yllä mainitut urea- tai fenoli-formaldehydi-

hartsit ja joissa ei esiinny viimeksi mainittujen haitallisuutta. Kuitenkin sopivat, tällä hetkellä tunnetut hartsit ovat paljon kalliimpia kuin formaldehydiin perustuvat hartsit.

Tämän keksinnön tehtävänä on siten saada aikaan menetelmä hartsien valmistamiseksi, jotka pystyvät korvaamaan tällä hetkellä tunnetut formaldehydihartsit ja joilla on vähintään yhtä mielenkiintoisia ominaisuuksia kuin formaldehydihartseilla ja jotka ovat taloudellisesti edullisempia.

Ranskalaisessa patenttihakemuksessa n:o 2 625 203, joka on jätetty 23.12.1987, tämän keksinnön keksijä on jo ratkaissut tämän tehtävän korvaamalla formaldehydin aineilla, joissa on aldehydifunktioita ja etenkin niin kutsutuilla primaarisilla sokereilla, kuten glukoosilla ja galaktoosilla. Edellä mainitun ranskalaisen patenttihakemuksen mukaisesti mainitut sokerit uutetaan edullisesti maanviljelyksen sivutuotteista, etenkin herasta, varsinkin herasta, jota saadaan juuston valmistuksesta.

Tämä hera sisältää riippuen sen lähteestä 5 - 13 paino-% kiintoaineita, jotka koostuvat olennaisesti laktoosista, proteiineista ja mineraalisuoloista.

Heralla on varsinaisesti vähän taloudellista arvoa, esimerkiksi sianrehuna. Heraa tuotetaan joka tapauksessa huomattavasti tarpeen ylittävänä määrinä. Edelleen sitä ei voida heittää pois, koska sitä pidetään saasteena, koska se poistaa vedessä olevaa happea.

Edellä mainitun keksinnön ansiosta heralle on löydetty kannattava taloudellinen arvo sikäli, että sitä voidaan käyttää perusmateriaalina valmistettaessa hartseja, jotka ovat edullisesti verrattavissa tunnettuihin urea-formaldehydi- ja fenoli-formaldehydi-hartseihin.

Heraan sisältyvä laktoosi todellakin muunnetaan hydrolyysillä glukoosiksi ja galaktoosiksi, joissa on aldehydifunktio

ja jotka siten voivat reagoida orgaanisen yhdisteen kanssa, jossa on vetyfunktio, kuten esimerkiksi urean tai fenolin kanssa sellaisen kuumassa kovetettavan hartsin valmistamiseksi, joka ei ole millään tavalla vahingollinen.

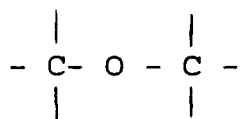
Valitettavasti tällaisista hartseista valmistetut liimaukset ovat suhteellisen heikkoja kiehuvan veden läsnäollessa.

Tämä keksintö eliminoi tämän haitan käyttämällä sopivia maanviljelyksen sivutuotteita. Keksinnöllä on myös se etu, että vältetään tällaisten sivutuotteiden hydrolyysi, mikä on melko kallis prosessi.

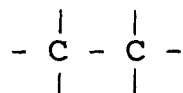
Keksinnössä käytettävissä maanviljelyksen sivutuotteissa on oltava riittävä määrä kemiallisia aineita, joiden molekyylit käsittävät vähintään kaksi metylolifunktiota. Tällaisia kemiallisia aineita ovat esimerkiksi korkeamat sokerit, kuten laktoosi, maltoosi, sakkaroosi ja myös esimerkiksi sellulosa ja tärkkelys.

On huomattava, että nämä kemialliset aineet muodostavat itessään sidoksia metylolifunktioidensa välillä, sidoksia, jotka hydrolyysi tuhoaisi. Sitä vastoin on mahdollista säilyttää nämä sidokset muodostamalla uusia sidoksia näiden kemiallisten aineiden eri molekyyliden metylolifunktioiden välillä. Tätä varten edellä mainittuun kemialliseen aineeseen on sekoitettava muita aineita, joiden molekyylit sisältävät vähintään kaksi vetyfunktiota, jotka voivat reagoida edellä mainittujen yhdisteiden metylolifunktioiden kanssa.

On myös huomattava, että edellä mainittujen kemiallisten aineiden metylolifunktiot ovat heikkoja. Ne eivät esimerkiksi yhdisty keskenään alla esitetyn tyyppisten polymerointisidosten muodostamiseksi:

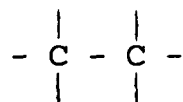


Keksinnön mukaisesti kemiallinen aine tai yhdiste, joka sisältää kemiallista ainetta, jossa on vähintään kaksi metyloilifunktiota molekyyliä kohden, ja kemiallinen yhdiste, jossa on vähintään kaksi vetyfunktiota molekyyliä kohden, saatetaan reagoimaan keskenään alla esitetyn tyyppisten polymerointisidosten aikaansaamiseksi:



Testit ovat osoittaneet, että näin saadut hartsit, joissa on tällaisia polymerointisidoksia, kestävät kiehuvan veden vaikutusta.

Tämä johtuu siitä seikasta, että sidosten



sitoutumisenergia on 18 Kcal/mooli. Tämä arvo ylittää huomattavasti veden höyrystymisenergian, joka on 9 Kcal/mooli.

Sitä vastoin muilla menetelmillä valmistettujen hartsien polymerointisidoksilla:



on sitoutumisenergia, joka on lähellä veden höyrystymisenergiaa, mikä selittää niiden heikon kestävyys kiehuvan veden suhteen.

Käyttökelpoisten aineiden valintaa rajoittavat edelleen seuraavat kaksi edellytystä:

A) stabiilius kuumentaa puristimessa polymeroinnin aikana käytettävään maksimilämpötilaan (125°C vanerille, 175°C lastulevylle); tämä edellytys eliminoi esimerkiksi oksaali- ja malonihapot.

B) liukenemattomuus veteen: testit ovat todellakin osoittaneet, että käyttökelpoiset aineet, jotka eivät liukene veteen, tuottavat liimauksia, jotka ovat paljon kestävämpiä kiehuvan veden vaikutuksen suhteen. Tämä on kuitenkin vain suositus, mutta ei välttämättömyys.

On myös otettava huomioon steerinen esto, s.o. polymerointisidosten määrä, joka voidaan saada hartsin tilavuutta kohden.

Edellä mainittuja maanviljelyksen sivutuotteita, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisessa menetelmässä, ovat etenkin hera, jota saadaan juustoteollisuudesta, maissitärkkelys, jota ylituotetaan, ja kaikki mahdolliset selluloosaa sisältävät sivutuotteet.

Keksinnön menetelmän mukaisesti ensimmäisessä vaiheessa on mahdollista konsentroida maanviljelyksen sivutuote siten, että saadaan aineen käyttökelpoinen tiheys, jossa on vähintään kaksi metylolifunktiota molekyylissä kohden.

Juustotehtaista saatava hera, joka sisältää luonnollisessa tilassaan n. 5 % kiintoaineita, voidaan konsentroida esimerkiksi höyrystämällä tyhjössä, kunnes se sisältää esimerkiksi 48 % kiintoaineita.

Saatu konsentraatti sekoitetaan sitten vähintään kaksi vetyfunktiota molekyylissä kohden sisältävän aineen riittävän määrän kanssa. Koska tämä aine on edullisesti liukenematon, sekoitus on suoritettava lisäämällä se hyvin pieninä määrinä kerrallaan ja jatkuvasti sekoittaen. Ympäristön lämpötila on yleensä riittävä, mutta hieman korkeampi lämpötila voi olla edullinen, jos se mahdollistaa paremman sekoittumisen.

Tämän vaiheen lopussa hartsi on valmis käyttöön.

Näin saadun hartsin pH on yleensä hapan (esimerkiksi 4), mikä on hyväksyttävää silloin, kun hartsia on käytettävä yhdessä lakkojen kanssa. Tätä pH-arvoa voidaan kuitenkin

muuntaa happamammaksi tai emäksisemmäksi lisäämällä väkevää happoa tai emästä, jotka toimivat katalysaattoreina polyme-roinnissa. Etenkin maitohappo on tehokas katalysaattori.

Näin saatua hartsia voidaan käyttää täsmälleen samalla ta-valla kuin täällä hetkellä käytettyjä hartseja, kuten formo-fenoli-hartseja.

Seuraavassa selitetään ei-rajoittavana esimerkkinä keksinnön toteutusta käytettäessä lehmän maidosta saatua heraa.

Heran painokoostumus on seuraava:

proteiineja	9,88 %
rasvoja	3,44 %
laktoosia	59,38 %
kuonaa	6,12 %
maitohappoa	15,49 %
kalsiumia	2,27 %
natriumia	0,44 %
klorideja	1,28 %
rikkiä	1,20 %

Tämän heran pH on yleensä 4,2 - 5,8 sen mukaisesti, onko sen lähteenä pehmeän, kovan tai dieettijuuston valmistus.

Tätä heraa voidaan käyttää suoraan keksinnön toteuttamiseksi.

Kuitenkin voi olla mielenkiintoista erottaa proteeinit he-rasta, mikä erotus suoritetaan ultrasuodattamalla. Tällöin saadaan vesiliuos, joka sisältää kiintoaineita, joiden pai-nokoostumus on suunnilleen seuraava:

laktoosia	80 %
kuonaa	< 16 %
rasvoja	< 0,5 %
proteiineja	2 - 4 %
mineraalisuoloja	< 4 %

Ennen käyttöä tämä kylläste konsentroidaan höyrystämällä tyhjiössä, kunnes se sisältää 48 % kiintoaineita.

Konsentroitua kylläste kaadetaan kemialliseen reaktoriin ympäristön lämpötilassa. Koko toiminnan aikana seosta on sekoitettava jatkuvasti esimerkiksi 400 kierrosta/min. Hyviä tuloksia on kuitenkin myös saatu sekoitettaessa 100 tai 200 kierrosta/min.

Sitten lisätään maitohappoa polymeroinnin tulevaksi katalyysaattoriksi.

Sitten fenoli kaadetaan hyvin hitaasti reaktoriin. Tämä kaatotointa voi kestää yhden tunnin.

Kaatamisen lopussa laktoosin ja fenolin moolisuhteen tulisi olla 1:1, vaikkakin fenolin pieni ylimäärä voi olla edullista.

Jos seoksen sekoittamista jatketaan 30°C:n lämpötilassa, pH ja viskositeetti muuttuvat.

pH, joka voi olla 3,65, kun maitohappo on lisätty, muuttuu hitaasti ja myöhemmin nopeammin, jolloin sen arvo on n. 4. Viskositeetti, joka on ensin n. 110 cps, saavuttaa arvon 300 cps ja muuttuu, jos mitään ei pysäytetä, hyvin tahmeiksi viskositeeteiksi.

Itse asiassa toiminta pysäytetään ennen, kuin on saavutettu haluttu viskositeetti (joka on määritetty yleensä 20°C:n lämpötilassa) sen seikan huomioonottamiseksi, että viskositeetti jatkaa muuttumistaan hartsin jäähtyessä.

Viskositeetti, jossa kuumennus pysäytetään, määritetään kokeellisesti. Edelleen, koska viskositeetti on 60°C:ssa paljon pienempi kuin seoksen viskositeetti, kun se on jäädytetty 20°C:seen, paras valvonta saadaan valitsemalla toiminnan kesto.

Koko seos on hartsia. Siinä ei ole mitään sivutuotteita.

Keksinnön mukaisesti valmistetut hartsit korvaavat edullisesti formaldehydihartsit mm. vanerin tai lastulevyn valmistuksessa tai voimapaperiin perustuvien koristelaminaattien valmistuksessa.

Tässä valmistuksessa hartsi sekoitetaan sahajauhon tai puukuidun kanssa lastulevyjen aikaansaamiseksi tai hartsi levitetään puuvaneriviilujen päälle vanerin aikaansaamiseksi.

Saadut levyt käsitellään sitten kuumennuspuristimessa hartsin polymeroimiseksi. Polymerointia ei koskaan suoriteta loppuun. Se pysäytetään, kun se on arvioitu riittäväksi.

Menetelmä on olennaisesti sama valmistettaessa koristelaminaatteja.

Tässä tapauksessa hartsi suihkutetaan voimapaperiarkkien päälle, jotka pinotaan päällekkäin puristimessa.

Hartsin viskositeetin valinta ennen sen ohjaamista puristimeen määräytyy kahden edellytyksen mukaisesti: hartsin leviytykseen tarvittava viskositeetti, puristustoiminnan kesto.

Lisäksi on usein hyödyllistä lisätä hartsiin pieni määrä (esimerkiksi 1 %) liukenevaa tärkkelystä kostutuksen helpottamiseksi.

Nämä hartsit, vaikkakin ne ovat yleensä happamia, eivät syrjäytä hiilidioksidia liidusta, jota voidaan käyttää täyteaineena.

Puristusjaksojen on täytettävä kaksi seuraavaa kriteeriä:

Hartsi ei saa koskaan olla paineessa, jossa vesi kiehuu. Siinä lämpötilassa, jonka hartsi saavuttaa, jos tätä varotoimepidettä ei noudateta, hartsissa oleva vesi alkaa kiehua ja halkaisee liimattavan osan. Kuitenkin silloin, kun hartsi polymeroidaan, painetta voidaan vähentää äkillisesti, edellyttäen, että on käytetty riittävä määrä hartsia.

Puristusjaksot voivat olla samanlaisia kuin tavanomaisten fenoli-formaldehydi-hartsien kanssa käytetyt.

Keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti valmistettujen hartsien murtolujuus on vähintään yhtä suuri kuin formaldehydiin perustuvissa hartseissa. Edelleen keksinnön mukaisesti valmistetut hartsit eivät saa aikaan mitään vahingollisten höyryjen, kuten formaldehydi- tai fenolihöyryjen haihtumisvaaraa niitä sisältävän valmiin tuotteen kestoiän tai valmistuksen tai käytön aikana.

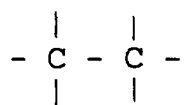
Keksinnön mukaisilla hartseilla liimatut tuotteet kestävät kiehuvaa vettä (esimerkiksi 78 tuntia kestävässä testissä), edellyttäen, että käytetään riittävä osuus hartsia (esimerkiksi 400 g/m² vanerissa) ja että hartsin levitys suoritetaan riittävän huolellisesti (kuten asianlaita on teollisuudessa).

Tietenkään keksintöä ei ole rajoitettu juuri esitettyihin suoritusmuotojen esimerkkeihin ja näitä suoritusmuotoja voidaan muuntaa monin tavoin poikkeamatta keksinnön piiristä.

Siten keksintö koskee kuumassa kovettuvien hartsien valmistusta, jotka on valmistettu maanviljelyksen sivutuotteesta tai muusta yhdisteestä, joka sisältää kemiallista ainetta, jossa on vähintään kaksi metylolifunktiota molekyyliä kohden ja joka voi reagoida yhdisteen kanssa, jossa on vähintään kaksi vetyfunktiota molekyyliä kohden.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä kuumassa kovettuvien hartsien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kemiallinen aine tai yhdiste, joka sisältää vähintään yhtä kemiallista ainetta, jossa on vähintään kaksi metylolifunktiota molekyyliä kohden, saate- taan reagoimaan kemiallisen yhdisteen kanssa, jossa on vä- hintään kaksi vetyfunktiota molekyyliä kohden, alla esitetyn tyyppisten polymerointisidosten aikaansaamiseksi:



2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t - t u siitä, että yhdiste, joka sisältää kemiallista ainetta, jossa on vähintään kaksi metylolifunktiota molekyyliä koh- den, on maanviljelyksen sivutuotetta, kuten heraa tai mais- sitärkkelystä.

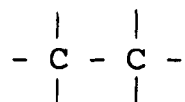
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t - t u siitä, että kemiallinen aine, jossa on vähintään kaksi vetyfunktiota, on fenoli.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t - t u siitä, että kemiallinen aine, jossa on vähintään kaksi vetyfunktiota, on stabiili maksimipolymerointilämpötilaan asti, joka saavutetaan käytettäessä hartsia.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t - t u siitä, että reaktio suoritetaan ympäristön lämpötilassa sekoittaen samalla jatkuvasti näitä kahta lähtöainetta.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t - t u siitä, että maitohappoa lisätään katalysaattoriksi reaktioväliaineeseen.

7. Kuumassa kovettuvat hartsit, joissa on alla esitetyn tyyppisiä polymerointisidoksia:



ja jotka saadaan siten, että kemiallinen aine tai yhdiste, joka sisältää kemiallista ainetta, jossa on vähintään kaksi metyloolifunktiota molekyyliä kohden, saatetaan reagoimaan kemiallisen yhdisteen kanssa, jossa on vähintään kaksi vetyfunktiota molekyyliä kohden.

TUTKIMUSRAPORTTI

KÄÄNNÄ!

