



**SUOMI-FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLAGGNINGSSKRIFT**

**87362**

C (13) Patenti julkaisu  
Patent publicerat 03 10 1988

(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

C 08K 13/02, C 08L 61/00  
// (C 08K 13/02, 3:28, 5:05, 5:16)

(21) Patentihakemus - Patentansökning **860266**  
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **21.01.86**  
(24) Alkupäivä - Löpdag **21.01.86**  
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **30.07.86**  
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. -  
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad **15.09.92**  
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet  
29.01.85 GB 8502169 P

(71) Hakija - Sökande

1. **Enigma N.V.**, De Ruyterkade 62, P.O. Box 812, Curacao, Netherlands Antilles, (AN)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Vergopoulos-Markessini**, Efthalia, 15 Papapetrou Street, Karabournaki, 55131 Thessaloniki, Greece, (GR)

(74) Asiamies - Ombud: **Leitzinger Oy**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Formaldehydiä sitova koostumus, sen valmistus ja käyttö**  
**Formaldehydbindande komposition, dess framställning och användning**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 840448 (C 09J 11/06), FI B 57968 (C 09J 3/16)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on formaldehydisideaine käytettäväksi levyissä, joita valmistetaan lignocelluloosamateriaaleista käyttämällä formaldehydipohjaisia liimoja. Sideaine on vesiliuos, johon kuuluu

(a) ainakin yksi orgaaninen hydroksiyhdiste, joka on valittu kaksiarvoisista, kolmiarvoisista ja viisiarvoisista

1 - 20 hiiliatomia sisältävistä alkoholeista, 1 - 6 hiiliatomia sisältävistä monosakkarideista, 1 - 12 hiiliatomia sisältävistä disakkarideista ja niiden seoksista,

(b) ainakin yksi amidi,

(x) ammoniakki tai jonkun heikon hapon ammoniumsuola tai niiden seos ja

(y) vahva happo tai vahvaa happoa vapauttava aine tai niiden seos.

Keksinnön kohteena on myös menetelmä formaldehydisideaineen valmistamiseksi muodostamalla edellä mainittujen komponenttien vesiliuos.

Keksinnön kohteena on edelleen menetelmä laetulevyjen valmistamiseksi käyttämällä uutta formaldehydisideainetta.

Uppfinningen avser formaldehydlim för användning i skivor, vilka framställes av lignocellulosamaterialer genom tillämpning av formaldehydbaserade lim. Bindemedlet är en vattenlösning, vartill hör

(a) åtminstone en organisk hydroxifyörening vald från tvåvärdiga, trevärdiga och femvärdiga 1 - 20 kolatomer innehållande alkoholer, från monosackarider, som innehåller 1 - 6 kolatomer, från 1 - 12 kolatomer innehållande disackarider och från blandningar av dessa,

(b) åtminstone en amid,

(x) ammoniak eller ett ammoniumsalt av någon svag syra eller en blandning av dessa och

(y) en stark syra eller ett medel, som frigör en stark syra eller en blandning av dessa.

Uppfinningen avser även ett förfarande för framställning av formaldehydbindemedel genom att bilda en vattenlösning av ovan nämnda komponenter.

Vidare avser uppfinningen ett förfarande för framställning av spänskivor genom att använda det nya formaldehydbindemedlet.

Formaldehydiä sitova koostumus, sen valmistus ja käyttö -  
Formaldehydbindande komposition, dess framställning och an-  
vändning

5 Levyjä, kuten lastulevyä, vanerilevyä, kimpilevyä ja vas-  
taavia valmistetaan lignoselluloosamateriaaleista käyttä-  
mällä sideaineita. Edulliset sideaineet (tai liimat) perus-  
tuvat formaldehydiin, joita ovat esimerkiksi ureaformalde-  
hydi-, melamiiniformaldehydi-, fenoliformaldehydi- ja  
10 resorsinoliartsit tai niiden seokset. On hyvinkin tunnet-  
tua, että näitä liimoja käyttämällä valmistetuissa levyissä  
on formaldehydihaju, joka on sekä haitallinen että epämiel-  
lyttävä. Formaldehydiä poistuu sekä näitä levyjä valmistet-  
taessa että niiden varastoinnin ja käytön aikana.

15

Monia menetelmiä on ehdotettu formaldehydipäästöjen välttä-  
miseksi, mutta ne kaikki ovat joko tehottomia tai huononta-  
vat levyjen ominaisuuksia tai vaativat monimutkaisia sovel-  
lutuksia. Jotkut näistä jo yli 10 vuotta tunnetuista mene-  
20 telmistä vaativat erilaisten liuosten suihkuttamista tai  
levittämistä puristimesta tuleviin lämpimiin levyihin,  
jolloin kysymykseen tulevat urean ja/tai ammoniakkin tai  
ammoniumsuolojen liuokset. Yleensä tämän tyyppiset menetel-  
mät eivät ole edullisia teollisuuskäytössä, koska ne vaati-  
25 vat ylimääräisiä käsittelyvaiheita ja pitkällä tähtäyksellä  
niiden tehokkuus on rajoittunut.

Muissa menetelmissä joudutaan käyttämään monien ainesosien  
erittäin monimutkaisia seoksia, jolloin jotkut aineet ovat  
30 luonnonliimoja. Nämä tuotteet eivät myöskään ole kovinkaan  
tehokkaita. Eräs niiden haittapuoli on se, että luonnon-  
tuotteiden ominaisuudet eivät ole muuttumattomia.

Eräs toinen tapa vähentää vapaan formaldehydin pitoisuutta  
35 on erikoisvahalla päällystettyjen ureapalojen vesisuspensi-  
on käyttö. Tässä menetelmässä tarvitaan myös erillinen

syöttökanava, koska tuotetta ei lisätä itse liimavalmisteeseen.

5 Eräs tehokas formaldehydiä sitova koostumus vapaan formaldehydin vähentämiseksi levyissä ja tehdassalissa on kuvattu englantilaisessa patenttihakemusjulkaisussa 2,136,008 A. Tässä julkaisussa on esitetty formaldehydiä sitova koostumus, jota käytetään lignoselluloosamateriaaleista formaldehydipohjaisia liimoja käyttämällä valmistetuissa levyissä  
10 ja johon kuuluu liuoksena:

(a) ainakin yksi orgaaninen hydroksiyhdiste lukuunottamatta  $C_{1-4}$  yksiarvoisia alifaattisia alkoholeja ja  
15 (b) ainakin yksi amidi vedessä. Tämä formaldehydi voi lisäksi sisältää  
(c) orgaanisen yhdisteen, joka toimii (a):n ja (b):n liuottimeksi ja reagoi myös formaldehydin kanssa ja/tai  
(d) vesiliukoisen epäorgaanisen yhdisteen.

20 Orgaaninen yhdiste (c) on edullisesti  $C_{1-4}$  alifaattinen yksiarvoinen alkoholi ja epäorgaaninen yhdiste (d) on edullisesti vesiliukoinen halidisuola.

25 Yllä mainittu formaldehydiä sitova koostumus vähentää tehokkaasti vapaata formaldehydiä levyissä huonontamatta levyn ominaisuuksia, muuttamatta liimavalmisteiden reaktiokykyä ja vaatimatta mitään lisävaiheita lastulevyn, vanerin tai kimpilevyn valmistuksessa ja samalla vähentäen vapaata formaldehydiä valmistustiloissa.

30 Yllä mainittu formaldehydiä sitova koostumus on hyvin tehokas käytettynä sellaisten liimojen kanssa, jotka sisältävät runsaasti formaldehydiä verrattuna muihin ainesosiin, kuten ureaan, melamiiniin, fenoliin tai resorsinoliin,  
35 jolloin muodostuu yli 50 mg vapaata formaldehydiä per 100 g kuivaa levyä. Vähennys on tässä tapauksessa jopa 60 - 85 % vapaasta formaldehydistä. Käytettäessä alhaisen formaldehy-

dipitoisuuden omaavia hartseja, joissa vapaan formaldehydin päästö on välillä 20 - 50 mg vapaata formaldehydiä per 100 g kuivaa levyä, suurin mahdollinen vähennys on tavallisesti 50 - 60 %. Mitään lukemia ei ole esitetty hartseille, joilla on vähäinen formaldehydipitoisuus ja jotka antavat alle 20 mg vapaata formaldehydiä per 100 g kuivaa levyä.

Viime vuosina on tapahtunut huomattavaa kehitystä hartseissa, jotka antavat vähäisen vapaan formaldehydin päästön.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on saada aikaan formaldehydiä sitova koostumus, jolla on kaikki englantilaisen patenttihakemusjulkaisun 2,136,008 A mukaisen formaldehydiä sitovan koostumuksen edut ja joka lisäksi on erittäin tehokas myös hyvin vähäisissä vapaan formaldehydin päästöissä.

Tällöin on kehitetty uusi formaldehydiä sitova koostumus, jota voidaan käyttää hartsien kanssa, jotka antavat alle 20 mg vapaata formaldehydiä per 100 g kuivaa levyä, jolloin kyseinen sideaine eliminoi täysin hartsien päästämän vapaan formaldehydin (levyt päästävät edelleen jonkin verran vapaata formaldehydiä mutta tämän päästää itse puu).

Kun kyseessä ovat hartsit, jotka antavat yli 20 mg vapaata formaldehydiä per 100 g kuivaa levyä, keksinnön mukainen formaldehydiä sitova koostumus eliminoi jopa 60 - 85 % vapaasta formaldehydistä.

Keksinnön kohteena on formaldehydiä sitova koostumus joka koostumus on vesiliuos, johon kuuluu (a) ainakin yksi orgaaninen hydroksiyhdiste, joka on valittu kaksiarvoisista ja kolmiarvoisista alkoholeista, jotka sisältävät enintään 20 hiiliatomia, pentaerytritolista, sorbitolista, enintään 6 hiiliatomia sisältävistä monosak-

karideista, enintään 12 hiiliatomia sisältävistä disakkari-  
deista ja niiden seoksista, ja

(b) ainakin yksi amidi, ja mahdollisesti

(c) orgaanista yhdistettä, joka toimii (a):n ja (b):n

5 liuottimena ja reagoi myös formaldehydin kanssa, ja/tai

(d) vesiliukoista epäorgaanista yhdistettä, jolle koostu-  
mukselle on tunnusomaista se, että koostumus lisäksi sisäl-  
tää

10 (x) 0,01 - 5,00 paino-% ammoniakkia tai jonkun heikon hapon  
ammoniumsuolaa tai niiden seosta ja

(y) 0,01 - 5,00 paino-% vahvaa happoa tai vahvaa happoa

vapauttavaa ainetta tai niiden seos, jolloin komponenttien

(a) sekä (c) ja (d), mikäli läsnä, painosuhte komponenttiin

(b) on 20:100 - 400:100.

15

Ammoniakin ja/tai heikon hapon ammoniumsuolan tai niiden  
seosten määrä on 0,01 - 5,00 paino-%, edullisesti

0,03 - 3,00 paino-% (laskettuna 100-prosenttisena tuotteena)

20 määrään ja vahvan hapon ja/tai vahvaa happoa vapauttavan

aineen tai niiden seosten määrä on samoin 0,01 - 5,00 pai-  
noprocenttia, edullisesti 0,03 - 3,00 paino-% (laskettuna

100-prosenttisena tuotteena) perustuen formaldehydiä sito-  
van koostumuksen kokonaismäärään.

25

Erityisesimerkkejä sopivista orgaanisista hydroksiyhdis-

teistä ovat monoetyleeniglykoli, dietyleeniglykoli, poly-

etyleeniglykolit, glyseroli, pentaerytritoli, fruktoosi,

mannoosi, sorbitoli, dekstroosi, sakkaroosi, maltoosi, lak-

30 toosi, ja vastaavat.

Keksinnön mukaisessa formaldehydiä sitovassa koostumuksessa  
käytetyt amidit [komponentti (b)] ovat myös edullisesti

sellaisia, että ne liukenevat veteen tai alempiin yksiar-

35 voisiin alifaattisiin alkoholeihin. Erityisen edullisia

ovat alifaattiset amidit, jotka sisältävät jopa 6 hiiliato-

mia ja aromaattiset amidit, jotka sisältävät yhden bentseenirenkaan.

5 Sopivia esimerkkejä amideista ovat urea, tiourea, formamidi, asetamidi, bentsamidi, oksamidi, sukkiiniamidi, maloniamidi, guanidiini, biureetti, disyaanidiamidi ja vastaavat.

10 Liukenevuuden parantamiseksi voi keksinnön mukainen formaldehydiä sitova koostumus haluttaessa sisältää lisäksi lisäaineita [komponentti (c)], jotka toimivat komponenttien (a) ja (b) liuottimina ja reagoivat myös formaldehydin kanssa ja jotka edullisesti ovat alempia yksiarvoisia alifaattisia alkoholeja, kuten metanoli, etanoli, isopropanoli ja vastaavat.

20 Halvempi ja tehokkaampi formaldehydiä sitova koostumus saadaan aikaan lisättäessä epäorgaanisia yhdisteitä [komponentti (d)], jotka ovat edullisesti halidisuoloja, edullisemmin alkalimetallien tai maa-alkalimetallien halideja, kuten natriumkloridi, kaliumkloridi ja kalsiumkloridi.

25 Esimerkkejä keksinnön mukaisessa formaldehydiä sitovassa koostumuksessa mahdollisesti läsnäolevista heikkojen happojen ammoniumsuoloista ovat ammoniumkarbonaatti, ammoniumbikarbonaatti, ammoniumsulfamaatti, ammoniumasetaatti, ammoniumkarbamaatti ja muut.

30 Esimerkkejä keksinnön mukaisessa formaldehydiä sitovassa koostumuksessa mahdollisesti läsnäolevista vahvoista hapoista ja/tai vahvaa happoa vapauttavista aineista ovat kloorivetyhappo tai ammoniumkloridi, ammoniumsulfaatti, rikkihappo, muurahaishappo tai ammoniumformiaatti ja muut.

35 Orgaanisen hydroksiyhdisteen [komponentti (a) ja komponentti (c), mikäli läsnä] ja epäorgaanisen yhdisteen [komponentti (d), mikäli läsnä] suhde amidiin [komponentti

(b)] on edullisesti 10:100 - 400:100, erityisesti 10:100 - 200:100 painosuhteena. Keksinnön mukaista formaldehydiä sitovaa koostumusta voidaan lisätä tavallisiin liimavalmisteisiin määrien vaihdellessa välillä 1 - 10 %, edullisesti 3 - 7 % kiinteästä formaldehydiä sitovasta koostumuksesta perustuen 65 paino-% kiinteätä hartsia sisältävän nestehartsin painoon.

Keksinnön mukainen formaldehydiä sitova koostumus voi sisältää 20 - 85 paino-%, edullisesti 50 - 75 paino-% vaikuttavia ainesosia [komponentit (a) ja (b) ja komponentit (c) ja/tai (d), mikäli ne ovat mukana sekä ammoniakki ja/tai heikon hapon ammoniumsuolat ja vahvat hapot ja/tai vahvaa happoa vapauttavat aineet]. Formaldehydiä sitovan koostumuksen vesipitoisuus riippuu vaikuttavien ainesosien liukenevuudesta ja vesimäärästä, joka voidaan sallia liimavalmisteisiin. Jopa silloin, kun yksittäiset komponentit eivät ole vesiliukoisia, ne voidaan liuottaa veteen lämmittämällä niiden seos vedessä 70°C:een.

Keksinnön mukaista formaldehydiä sitovaa koostumusta voidaan valmistaa yksinkertaisesti lisäämällä vaikuttavat ainesosat ja vettä sekoittimeen ja sekoittamalla, kunnes vaikuttavat ainesosat ovat lienneet. Tämä voidaan tehdä huoneen lämpötilassa tai jopa noin 70°C korotetussa lämpötilassa.

Kun keksinnön mukaisen formaldehydiä sitovan koostumuksen vaikuttavia ainesosia käytetään yhdistelmänä toistensa kanssa, vapaan formaldehydin väheneminen on yllättäen paljon suurempi kuin erillisten ainesosien vaikutusten summa eikä tästä ole myöskään mitään haitallista vaikutusta liimavalmisteen reaktiokykyyn tai levyjen ominaisuuksiin.

Tällä alalla tiedetään hyvin, että ammoniakki reagoi formaldehydiin vähentäen siten huomattavasti saatujen levyjen vapaata formaldehydiä. Alalla tiedetään kuitenkin myös,

että ammoniakkia ei ole mahdollista lisätä sellaisia määriä liimaseokseen, että se vähentäisi olennaisesti vapaata formaldehydiä, koska se samanaikaisesti huonontaa saatujen levyjen ominaisuuksia ja vaatii pidempiä puristusaikoja.

5 Tämä johtuu yhtäältä siitä, että reaktiokyky hidastuu huomattavasti ja myös siitä, että mukana oleva vapaa formaldehydi on kemiallisesti sitoutunut vähentäen siten edelleen hartsin kovettumista, joka voidaan saavuttaa samanlaisissa olosuhteissa. Tästä syystä ammoniakkia lisättiin  
10 useiden vuosien ajan sen jälkeen, kun levyt on poistettu puristimesta, jolloin tarvittiin aikaa vieviä käsittelyjä ja kalliita ja monimutkaisia laitteita ja lisäksi oli seurauksena se huomattava haittapuoli, että valmistustiloissa ei vapaa formaldehydi vähentynyt.

15

Oli todella yllättävää havaita, että lisäämällä ammoniakkia ja/tai heikkojen happojen ammoniumsuoloja tai niiden seoksia keksinnön mukaisen formaldehydiaineen muodossa [eli yhdistelmänä vahvan hapon/tai vahvaa happoa vapauttavan  
20 aineen tai niiden seosten sekä komponenttien (a) ja (b) sekä valinnaisesti komponenttien (c) ja/tai (d) kanssa] itse liimaseokseen saatiin valmistetuksi levyjä, jotka vapauttavat vähemmän vapaata formaldehydiä myös silloin, kun käytetään alhaisen formaldehydipitoisuuden omaavia  
25 liimoja ja muodostetaan levyjä, jotka päästävät alle 20 mg vapaata formaldehydiä per 100 g kuivaa levyä ja että levyjen ominaisuudet eivät huonone, liimavalmisteiden reaktiokyky ei muutu eikä lisävaiheita tarvita levyjen valmistuksessa samalla, kun vapaa formaldehydi vähenee valmistustiloissa suuremmassa määrin kuin käytettäessä englantilaisessa patenttihakemusjulkaisussa 2,136,008 A esitettyä  
30 formaldehydiä sitovaa koostumusta. Tämä viimeksi mainittu etu on hyvin tärkeä levyjä valmistavissa tehtaissa työskentelevien henkilöiden terveyden kannalta.

35

Keksinnön mukaista formaldehydiä sitovaa koostumusta ei lisätä liimavalmisteeseen sen kaikkien muiden tavanomaisten



ainesosien lisäksi, vaan se korvaa osan liimana tomivaa hartsia. Tästä syystä keksinnön mukainen formaldehydiä sitova koostumus on hyvin taloudellinen. Sitä voidaan käyttää kaikenlaisten formaldehydipohjaisten liimojen kanssa ja jopa E 1-tyyppisten erikoishartsien kanssa (hartsit, jotka antavat noin 10 mg vapaata formaldehydiä per 100 g kuivaa levyä), jolloin jälkimmäisessä tapauksessa se alentaa edelleen vapaan formaldehydin noin 5 mg:ksi per 100 g kuivaa levyä (jonka formaldehydimäärän vapauttaa itse puu).

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä, joka luonnollisestikaan ei rajoitu esimerkeissä esitettyihin arvoihin. Osat ja prosenttimäärät ovat paino-osia ja -prosentteja.

#### Esimerkki 1

Tässä esimerkissä levyjä valmistettiin laboratoriossa.

Valmistettiin neljä sarjaa levyjä. Ensimmäinen sarja valmistettiin liimavalmisteella, joka ei sisältänyt formaldehydiä sitovaa koostumusta ja sitä kutsuttiin ahioksi. Toinen sarja valmistettiin käyttämällä englantilaisen patenttihakemusjulkaisun 2,136,008 A mukaista formaldehydiä sitovaa koostumusta (valmiste 1) lisäämättä ammoniumia ja/tai heikkojen happojen ammoniumsuoloja yhdessä vahvan hapon ja/tai vahvaa happoa vapauttavan aineen kanssa. Kolmas ja neljäs sarja valmistettiin käyttämällä esillä olevan keksinnön mukaista formaldehydiä sitovaa koostumusta (valmisteet 2 ja 3). Voidaan havaita, että vapaan formaldehydin väheneminen on paljon suurempi käytettäessä valmisteita 2 ja 3 kuin valmistetta 1.

Formaldehydiä sitovat koostumukset olivat seuraavat (esitetty paino-osina kaikkien ainesosien ollessa laskettuina 100-prosenttisesti kiinteinä):

9

87362

		1	2	3
	Glyseroli	200	200	200
5	Urea	250	250	250
	Natriumkloridi	100	100	100
	Ammoniakki	-	1,65	1,98
	Ammoniumkloridi	-	5	6
	Vesi	<u>450</u>	<u>443,35</u>	<u>442,02</u>
10	YHTEENSÄ	1.000	1.000	1.000

Seuraavissa taulukoissa käytetään formaldehydiä sitovasta koostumuksesta lyhennettä F.s.k.

15 Käytetyt liimavalmisteet olivat seuraavat (esitetty paino-osina):

	Aihio	1	2	3
	Ureaformaldehydiharts	3080	2864	2864
20	65 % (moolisuhde F:U=1,27:1)			
	Kovetin	400	400	400
	(Ammoniumkloridi 15 %)			
	Parafiiniemulsio 50 %	210	210	210
	F.s.k 1	-	216	-
25	F.s.k 2	-	-	216
	F.s.k 3	-	-	216
	Vesi	310	310	310

30 Yksikerroksisia levyjä valmistettiin laboratoriossa suihkuttamalla kutakin näistä valmisteista 25 kg:aan puulastuja. Levyt puristettiin nopeuksilla 10,9 ja 8 sek./mm. Levyjen paksuus oli 17,3 mm. Puristimen lämpötila oli 200°C ja paine oli 35 kg/cm<sup>2</sup>. Valmistettujen levyjen mitat olivat 40x56 cm.

35

Saadut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa ja ne ovat vastaavien ominaisuuksien keskiarvoja.

	Aihio	1	2	3
Tiheys (kg/m <sup>3</sup> )	702	705	700	705
Taivutuslujuus (N/mm <sup>2</sup> )	20,0	19,5	19,3	19,5
Sisäinen sidoslujuus (N/mm <sup>2</sup> )	0,69	0,65	0,63	0,60
5 2 tunnin paksuusturpoama (%)	7,1	7,2	7,5	8,0
24 tunnin paksuusturpoama (%)	20,9	21,3	22,8	23,5
Vapaa formaldehydi (mg/100 g kuivaa levyä)	14,4	8,0	6,4	4,0
Formaldehydin vähentymis-%	-	44,4	55,6	72,2

10

Esitetyt tulokset osoittavat, että vaikkakin käytetty ureaformaldehydihartsia antaa levyjä, joilla on alhainen vapaa formaldehydiarvo, eli arvo on alle 20 mg per 100 g kuivaa levyä (varsinainen arvo on 14,4 mg per 100 g kuivaa levyä) keksinnön mukaisella formaldehydiä sitovalla koostumuksella saavutettu väheneminen on paljon suurempi (jopa 72,2 %) kuin aikaisemmin tunnetulla (englantilainen patenttihakemusjulkaisu 2,136,008 A) formaldehydiä sitovalla koostumuksella saavutettu, joka on 44,4 %.

20

#### Esimerkki 2

Tässä esimerkissä levyt valmistettiin teollisesti Bison mono-etage-tyyppisessä laitoksessa. Valmistettiin kolmikeroista levyä; tästä syystä kutakin levyä varten valmistettiin kaksi eri liimavalmistetta, sisus- ja pintavalmisteet.

25

Levyjä valmistettiin kaksi sarjaa. Ensimmäinen sarja valmistettiin liimavalmisteilla, jotka eivät sisältäneet lainkaan formaldehydiä sitovaa koostumusta (aihiota); toinen sarja valmistettiin käyttämällä keksinnön mukaista formaldehydiä sitovaa koostumusta (näyte 1).

30

35 Käytetty formaldehydiä sitova koostumus oli seuraava:

	Etyleeniglykoli	:	200
	Urea	:	260
	Metanoli	:	50
5	Natriumkloridi	:	50
	Ammoniumbikarbonaatti	:	7,6
	Ammoniumkloridi	:	6
	Vesi	:	426,4

10 Kaikki yllä mainitut kemikaalit on laskettu 10-prosent-  
tisesti kiinteinä ja määrät on annettu paino-osina.

Käytetyt liimavalmisteet olivat seuraavat:

15		Aihio		Näyte 1	
		Sisus kg	Pinta kg	Sisus kg	Pinta kg
	Ureaformaldehydihartsii 65% (moolisuhde F:U=1,15:1)	338	383	314	356
20	Kovetin (ammonium kloridi 15 %)	50	5	50	5
	Parafiiniemulsio	15	10	15	10
	F.s.k	-	-	24	27
	Vesi	<u>17</u>	<u>102</u>	<u>17</u>	<u>102</u>
25	Yhteensä	420	500	420	500

30 Kolmikerroksisia levyjä valmistettiin teollisesti suih-  
kuttamalla sisusvalmistetta 275 kg:aan puulastuja ja pinta-  
valmistetta 200 kg:aan puukuituja. Levyt puristettiin  
nopeudella 7,5 sek./mm. Levyjen paksuus oli 17 mm. Puristi-  
men lämpötila oli 200°C ja paine 35 kg/cm<sup>2</sup>.

35 Saadut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa. Levyt  
koestettiin hiekkapaperihionnan jälkeen.

	Aihio	Näyte 1
Tiheys (kg/m <sup>3</sup> )	675	688
Taivutuslujuus (N/mm <sup>2</sup> )	16,1	15,8
5 Sisäinen sidoslujuus (N/mm <sup>2</sup> )	0,76	0,78
2 tunnin paksuusturpoaminen (%)	7,0	7,7
Vapaa formaldehydi mg/100 g kuivaa levyä)	6,6	3,0
Formaldehydin vähenemis-%	-	54,5

10

Vapaa formaldehydi väheni näytteessä 1 siinä määrin, että itse hartsi ei enää päästä lainkaan formaldehydiä. Formaldehydipäästö on niinkin alhainen kuin 3,0 mg/100 g kuivaa levyä; tällaisia määriä päästää itse puu.

15

### Esimerkki 3

Tässä esimerkissä levyt valmistettiin laboratoriossa.

20

Levyjä valmistettiin kaksi sarjaa. Ensimmäinen sarja oli aihio ja se valmistettiin liimavalmisteella, jossa ei ollut lainkaan formaldehydiä sitovaa koostumusta. Toinen sarja valmistettiin käyttämällä keksinnön mukaista seuraavaa formaldehydiä sitovaa koostumusta:

25

	Paino-osia
Polyetyleeniglykoli 200 (Hoechst)	: 200
Urea	: 250
Natriumkloridi	: 100
30 Ammoniakki	: 1,65
Ammoniumkloridi	: 5
Vesi	: 443,35

35

Kaikki yllä olevien valmisteiden ainesosat on laskettu 100-prosenttisesti kiinteinä. Käytetyt liimavalmisteet olivat seuraavat:

	Aihio	Näyte 1
	g	g
Ureaformaldehydihartsin 65 % (moolisuhde F:U=1,7:1)	3080	2772
5 Kovetin (ammoniumkloridi 15 %)	400	400
Parafiiniemulsio 50 %	210	210
F.s.k	-	308
Vesi	<u>310</u>	<u>310</u>
Yhteensä	4000	4000

10

Yksikerroksisia levyjä valmistettiin laboratoriossa suihkuttamalla kutakin näistä valmisteista puulastuihin, joita oli 25 kg. Levyt puristettiin nopeudella 8 sek./mm. Levyjen paksuus oli 17,3 mm. Puristimen lämpötila oli 200°C ja

15

paine 35 kg/cm<sup>2</sup>. Valmistettujen levyjen mitat olivat 40x56 cm.

Saadut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa:

	Aihio	Näyte 1
20 Tiheys (kg/m <sup>3</sup> )	710	700
Taivutuslujuus (N/mm <sup>2</sup> )	19,6	19,0
Sisäinen sidoslujuus (N/mm <sup>2</sup> )	0,76	0,75
2 tunnin paksuusturpoama (%)	6,2	7,8
25 24 tunnin paksuusturpoama (%)	15,4	17,5
Vapaa formaldehydi (mg/100 g kuivaa levyä)	53,1	28,3
Formaldehydin vähentymis-%	-	46,7

30

Tämä esimerkki todistaa, että on mahdollista vähentää olennaisesti myös sellaisten hartsien vapaata formaldehydiä, joissa on periaatteessa runsaasti vapaata formaldehydiä samalla, kun kaikki muut ominaisuudet säilyvät samoissa lukemissa.

35

Patenttivaatimukset

1. Formaldehydiä sitova koostumus, jota käytetään lignosel-  
luloosamateriaalipohjaisten levyjen valmistuksessa käyte-  
5 tyissä formaldehydipohjaisissa liimoissa, joka koostumus on  
vesiliuos, johon kuuluu

(a) ainakin yksi orgaaninen hydroksiyhdiste, joka on valit-  
tu kaksiarvoisista ja kolmiarvoisista alkoholeista, jotka  
sisältävät enintään 20 hiiliatomia, pentaerytritola,  
10 sorbitolista, enintään 6 hiiliatomia sisältävistä monosak-  
karideista, enintään 12 hiiliatomia sisältävistä disakkari-  
deista ja niiden seoksista, ja

(b) ainakin yksi amidi, ja mahdollisesti

(c) orgaanista yhdistettä, joka toimii (a):n ja (b):n  
15 liuottimena ja reagoi myös formaldehydin kanssa,  
ja/tai

(d) vesiliukoista epäorgaanista yhdistettä,

t u n n e t t u siitä, että koostumus lisäksi sisältää

(x) 0,01 - 5,00 paino-% ammoniakkaa tai jonkun heikon hapon  
20 ammoniumsuolaa tai niiden seosta ja

(y) 0,01 - 5,00 paino-% vahvaa happoa tai vahvaa happoa

vapauttavaa ainetta tai niiden seos, jolloin komponenttien

(a) sekä (c) ja (d), mikäli läsnä, painosuhte komponenttiin  
(b) on 20:100 - 400:100.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen formaldehydiä sitova  
koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti (a) on  
monoetyleeniglykoli, dietyleeniglykoli, polyetyleeniglyko-  
li, glyseroli, pentaerytritol, fruktoosi, mannoosi, deks-  
30 troosi, sakkaroosi, maltoosi ja/tai laktoosi.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen formaldehydiä si-  
tova koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti  
(b) on 1 - 6 hiiliatomia sisältävä alifaattisia amideja ja  
35 yhden bentseenirenkaan sisältäviä aromaattisia amideja,  
edullisesti urea, tiourea, formamidi, asetamidi, bents-

amidi, oksamidi, sukkiiniamidi, maloniamidi, guanidiini, biureetti, disyaaniamidi tai niiden seoksia.

- 5 4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen formaldehydiä sitova koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti (x) on ammoniumkarbonaatti, ammoniumbikarbonaatti, ammoniumsulfamaatti, ammoniumasetaatti tai ammoniumkarbamaatti.
- 10 5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen formaldehydiä sitova koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti (y) on kloorivetyhappo, ammoniumkloridi, rikkihappo, ammoniumsulfaatti, muurahaishappo tai ammoniumformiaatti.
- 15 6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen formaldehydiä sitova koostumus, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen yhdiste (c) on edullisesti  $C_{1-4}$  alifaattinen yksiarvoinen alkoholi, joka toimii komponenttien (a) ja (b) liuottimena ja reagoi myös formaldehydin kanssa.
- 20 7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen formaldehydiä sitova koostumus, t u n n e t t u siitä, että veteen liukeneva epäorgaaninen yhdiste (d) on natriumkloridi, kaliumkloridi tai kalsiumkloridi.
- 25 8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen formaldehydiä sitova koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 20 - 80 paino-% komponenttia (a) plus komponentteja (b), (x) ja (y) ja lisäksi komponentteja (c) ja (d), mikäli ne ovat mukana.
- 30 9. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen formaldehydiä sitova koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,03 - 3,00 paino-% komponenttia (x) ja 0,03 - 3,00 paino-% komponenttia (y).
- 35 10. Menetelmä jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukaisen formaldehydiä sitovan koostumuksen valmistamiseksi-



si, t u n n e t t u siitä, että lämpötilan ollessa huoneen lämpötilasta 70°C:een sekoitetaan vesi ja

(a) ainakin yksi orgaaninen hydroksiyhdiste, joka on kaksiarvoinen, kolmiarvoinen alkoholi, joka sisältää enintään 20 hiiliatomia, pentaerytritoli, sorbitoli, enintään 6 hiiliatomia sisältävä monosakkaridi, enintään 12 hiiliatomia sisältävä disakkaridi tai näiden seoksia,

(b) ainakin yksi amidi, ja mahdollisesti

(c) orgaanista yhdistettä, joka toimii (a):n ja (b):n liuottimena ja reagoi myös formaldehydin kanssa, ja/tai

(d) vesiliukoista epäorgaanista yhdistettä,

(x) ammoniakki tai jonkun heikon hapon ammoniumsuola tai niiden seos ja

(y) vahva happo tai vahvan hapon vapauttava aine tai niiden seos.

11. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 9 mukaisen formaldehydiä sitovan koostumuksen käyttö levyjen valmistamiseksi lignoselluloosamateriaalista, jossa koostumus lisätään formaldehydipohjaiseen liimaan, siten että se korvaa vastaavan painomäärän liimaa.

Patentkrav

1. Formaldehyd bindande komposition, som används i vid framställning av lignocellulosamaterialbaserade skivor  
5 använda formaldehydbaserade limmer, vilken komposition är en vattenlösning bestående av

(a) åtminstone en organisk hydroxiförening valda bland två-  
värda och trevärda alkoholer, vilka innehåller högst 20  
kolatomer, pentaerytritol, sorbitol, högst 6 kolatomer  
10 innehållande monosackarider, högst 12 kolatomer innehållan-  
de disackarider och deras blandningar, och

(b) åtminstone en amid, och eventuellt

(c) en organisk förening, som fungerar som lösnings-  
medel för (a) och (b) och också reagerar med formalde-  
15 hyd, och/eller

(d) en vattenlöslig oorganisk förening,

k ä n n e t e c k n a d därav, att kompositionen därtill  
innehåller

(x) 0,01 - 5,00 vikt-% ammoniak eller någon svag syras  
20 ammoniumsalt eller deras blandningar och

(y) 0,01 - 5,00 vikt-% stark syra eller en stark syra fri-  
görande ämne eller deras blandning, varvid komponenternas  
(a) samt (c) och (d), om närvarande, viktförhållande till  
komponenten (b) är 20:100 - 400:100.

25

2. Formaldehyd bindande komposition enligt patentkravet 1,  
k ä n n e t e c k n a d därav, att komponenten (a) är  
monoetylenglykol, dietylenglykol, polyetylenglykol, glyce-  
rol, pentaerytritol, fruktos, mannos, dextros, sackaros,  
30 maltos och/eller laktos.

30

3. Formaldehyd bindande komposition enligt patentkravet 1  
eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att komponenten  
(b) är en 1 - 6 kolatomer innehållande alifatiska amider  
(b) är en 1 - 6 kolatomer innehållande aromatiska amider, före-  
35 trädesvis urea, tiourea, formamid, acetamid, bensamid,

35

oxamid, suckinamid, malonamid, guanidin, biuret, dicyanamid eller deras blandningar.

5 4. Formaldehyd bindande komposition enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att komponenten (x) är ammoniumkarbonat, ammoniumbikarbonat, ammoniumsulfamat, ammoniumacetat eller ammoniumkarbamat.

10 5. Formaldehyd bindande komposition enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att komponenten (y) är klorvätesyra, ammoniumklorid, svavelsyra, ammoniumsulfat, myrsyra eller ammoniumformiat.

15 6. Formaldehyd bindande komposition enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att den organiska föreningen (c) företrädesvis är en C<sub>1-4</sub> alifatisk envärd alkohol, som fungerar som lösningsmedel för komponenterna (a) och (b) och också reagerar med formaldehyd.

20 7. Formaldehyd bindande komposition enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att den i vatten lösliga oorganiska föreningen (d) är natriumklorid, kaliumklorid eller kalciumklorid.

25 8. Formaldehyd bindande komposition enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 20 - 80 vikt-% av komponenten (a) plus komponenterna (b), (x) och (y) och därtill av komponenterna (c) och (d), såvida de är närvarande.

30 9. Formaldehyd bindande komposition enligt något av patentkraven 1 - 8, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 0,03 - 3,00 vikt-% av komponenten (x) och 0,03 - 3,00 vikt-% av komponenten (y).

35 10. Förfarande för framställning av en formaldehyd bindande komposition enligt något av föregående patentkrav, k ä n -

n e t e c k n a t därav, att vid en temperatur av från rumstemperatur till 70°C blandas vatten och

- 5 (a) åtminstone en organisk hydroxiförening, som är en tvåvärd, trevärd alkohol, som innehåller högst 20 kolatomer, pentaerytritol, sorbitol, en högst 6 kolatomer innehållande monosackarid, högst 12 kolatomer innehållande disackarid eller deras blandningar,
- (b) åtminstone en amid, och eventuellt
- 10 (c) en organisk förening, som fungerar som lösningsmedel för (a) och (b) och också reagerar med formaldehyd, och/eller
- (d) en vattenlöslig oorganisk förening,
- (x) ammoniak eller någon svag syras ammoniumsalt eller deras blandning och
- 15 (y) en stark syra eller ett en stark syra frigörande ämne eller deras blandning.

- 20 11. Användningen av en formaldehyd bindande komposition enligt något av patentkraven 1 - 9 för framställning av skivor av lignocellulosamaterial, där kompositionen tillsätts ett formaldehydbaserat lim så, att den ersätter en motsvarande viktmängd lim.