



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT

73707

C (45) Patenti myönnetty
Patent mallelet 09 11 1987

(51) Kv.lk.⁴/Int.Cl.⁴ C 08 L 61/24, 61/28, C 08 G 12/12,
12/32, C 08 K 13/02 // C 09 J 3/16,
(C 08 K 13/02, 3:16, 5:07, 5:21)

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	781082
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	10.04.78
(23) Alkuperä - Giltighetsdag	10.04.78
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	28.10.78
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm - Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.07.87
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	27.04.77
Kreikka-Grekland(GR)	53301

- (71) Teukros Handelsgesellschaft AG, Sternengasse 20, Basel, Sveitsi-Schweiz(CH)
- (72) Andrew C. Markessini, Karabournaki, Thessaloniki, Kreikka-Grekland(GR)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä vesipitoisten urea- tai melamiini-formaldehydi-hartsiside-aineiden polykondensoimiseksi sekä tässä menetelmässä käytettävä sidelisäaine - Förfarande för polykondensation av vattenhaltiga urea- eller melamin-formaldehyd-hartsbindemedel samt vid detta förfarande användbart bindetillsattsämne

Keksinnön kohteena on menetelmä vesipitoisten urea- tai melamiini-formaldehydi-hartsisideaineiden polykondensoimiseksi, jolloin samanaikaisesti vettäläpäisevät selluloosat tuotteet, sitoutuvat, ja erityisesti ne sitoutuvat lastulevyiksi, jossa menetelmässä käytetään tavanomaisia aminohartsien polykondensois-
miskatalysaattoreita ja vesiliukoista alkalimetallihalogenidia hartsia korvaavana sidelisäaineena, joka polykondensaatio suori-
tetaan kohotetussa lämpötilassa ja paineessa.

Lisäksi keksinnön kohteena on tässä menetelmässä käytettävä hartsia korvaava sidelisäaine, joka sisältää vesiliukoista alkalimetallihalogenidia. Tämän sidelisäaineen lisääminen urea-formaldehydihartseihin, joita käytetään sidottaessa vettäläpäi-

seviä selluloosaosasia, tekee mahdolliseksi pienempien hartsi-kiinoinemäärien käytön samalla, kun tuotantonopeudet kasvavat ilman, että sisemislujuudessa tapahtuu minkäänlaista häviötä.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä hartsin kovettumisnopeus koheaa korkeissa lämpötiloissa sellaisiin arvoihin, joita yksinkertaisilla happokatalysaattoreilla ei ole koskaan saavutettu. Happokatalysaattoreita käytettäessä hartsin kovettumisnopeus kasvaa mutta kuitenkin vain sellaiseen rajaan asti, jossa kovettumisnopeuden lisäkasvu aiheuttaa sidotun materiaalin ominaisuuksien huononemisen.

Tunnettujen katalysaattorien käyttö suurempina määrinä tekee mahdolliseksi polykondensaation suorittamisen jopa huoneen lämpötilassa (huolimatta siitä, että lisätään hidastajia, kuten ammoniakkia tai heksametyleenitetramiinia). Tämä kuitenkin saa aikaan sen, että liiman säilyvyys huoneen lämpötilassa huononee, mikä johtaa sen esikovettumiseen ennen levyaiheen viemistä puristimeen sekä tämän ilmiön tunnettuihin haittoihin.

Keksinnön mukaista sidelisäainetta lisäämällä voidaan kuitenkin kovettumisnopeuksia edelleen nostaa ja siten puristusai-koja lyhentää ilman, että tapahtuu minkäänlaista sidotun materiaalin ominaisuuksien huononemista. Sidelisäaineen lisäys vaikuttaa vain korkeissa lämpötiloissa. Sen vuoksi se nostaa olennaisesti hartsin polykondensoitumisnopeutta puristimen lämpötilassa, mutta ei vaikuta kovettumisnopeuteen huoneen lämpötilassa lainkaan, joten esikovettumisongelmat voidaan täten välttää. Keksinnön mukainen sidelisäaine sitoutuu itse hartsiin ja muuttuu osaksi sitä.

Keksinnön mukaisella orgaanisesta ja epäorgaanisesta komponentista koostuvalla sidelisäaineella on synergistinen vaikutus. Kun molempia komponentteja käytetään erikseen, saadaan kummallakin tietty kovettumisnopeuden kasvu, mutta kun niitä lisätään yhdistelmänä, saadaan kasvu, joka on suurempi kuin erikseen lisätyillä komponenteilla saatujen tulosten summa.

Keksinnön mukaiselle hartsia korvaavalle sidelisäaineelle, joka sisältää vesiliuokoista alkalimetallihalogenidia, on tunnusomaista, että lisäaine koostuu alkalimetallihalogenidista, joka

on vesipitoisena liuoksena, joka liuenneessa muodossa sisältää orgaanista ainetta, joka koostuu formaldehydistä ja ureasta tai ei-hartsimaisen ureaformaldehydi-kondensaatiotuotteen ja urean yhdistelmästä, ja joka vesipitoinen liuos voi edelleen sisältää pinta-aktiivista ainetta, alkalimetallihalogenidin ja orgaanisen aineen välisen kiintoainesuhteen ollessa 0,1-1,5 paino-osaa orgaanista ainetta 1,0 paino-osaan alkalimetallihalogenidia.

Halogenidisuolana voidaan käyttää mitä tahansa liukoista alkalimetallihalogenidia. Sidelisäaine sisältää edullisesti myös pieniä määriä, esim. 0,1-2 % pinta-aktiivista ainetta hartsidisersion parantamiseksi.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että alkalimetallihalogenidi lisätään sideaineeseen vesipitoisena liuoksena, joka liuenneessa muodossa sisältää orgaanista ainetta, joka koostuu formaldehydistä ja ureasta tai ei-hartsimaisen ureaformaldehydi-kondensaatiotuotteen ja urean yhdistelmästä, ja joka vesipitoinen liuos voi lisäksi sisältää pinta-aktiivista ainetta, alkalimetallihalogenidin ja orgaanisen aineen välisen kiintoainesuhteen ollessa 0,1-1,5 paino-osaa orgaanista ainetta 1,0 paino-osaan alkalimetallihalogenidia, ja alkalimetallihalogenidia ja orgaanista ainetta on sideaineessa kiintoaineena kokonaismäärä, joka vastaa 1-30 paino-% aminohartsisideaineessa olevista aminohartsikiintoaineista, kun sitä käytetään ilman hartsia korvavaa lisäainetta.

Keksinnön mukaista hartsia korvavaa sidelisäainetta (laskettuna 100 %:n kiintoainepitoisuutena) voidaan lisätä 1-30 % laskettuna käytettyjen hartsikiintoaineiden määrästä. Esillä olevan keksinnön tärkein aspekti onkin se, että keksinnön mukainen sidelisäaine voi korvata osan hartsista ilman, että lopputuotteen ominaisuudet huononevat. Tämän saavuttamiseksi sidelisäainetta ei tarvitse lisätä sellaisia määriä, jotka vastaavat korvattuja hartsimääriä, vaan katalysaattoria lisätään 50-70 % korvattujen hartsien määrästä (laskelmat perustuvat paino-%:eihin ja kaikki tuotteet on laskettu 100-%:isina kiintoaineina).

Keksinnön mukainen sidelisäaine voi synergisminsä ansiosta korvata jopa kaksi kertaa oman painonsa hartsia. Tämä sidelisä-

aineen ominaisuus todetaan lisättäessä sidelisäainetta jopa 20 paino-% hartsin painosta, mikä korvaa jopa 40 paino-% käytetystä hartseista. Kun sidelisäainetta lisätään pienempiä määriä, esimerkiksi 3-10 %, saadaan huomattava lopputuotteen ominaisuuksien paraneminen. Kun sidelisäainetta lisätään suurempia määriä, esim. jopa 30 %, ei lopputuotteen ominaisuuksissa voida havaita mitään eroa, mutta kovettumisnopeus kasvaa huomattavasti ja hartseja säästyy.

Sitominen saadaan aikaan hartsin kovettumisella korotetuissa lämpötiloissa ja paineissa sinänsä tunnetulla tavalla. Sidelisäainetta voidaan käyttää kaikenlaatuisissa tuotteissa, joissa käytetään urea-formaldehydi-hartseja lignoselluloosat tuotteiden sitomiseen (liittämiseen) siitä riippumatta, onko kyseessä lastulevyjen valmistus puuhiukkasista tasopuristimia tai kalantereita käyttäen, tai viilutuotteiden, kuten esim. ristivanerin valmistus.

Valmistettujen levytuotteiden laatu tarkastettiin viikottain kuuden kuukauden aikana, eikä niissä voitu havaita minkäänlaista ominaisuuksien huononemista. Tämä osoittaa, että levytuotteissa ei tapahtunut polymeerin hajoamista, ja että levytuotteiden vanhenemisominaisuudet olivat verrattavissa normaalilla tavalla valmistettujen levytuotteiden vastaaviin ominaisuuksiin.

Korvattaessa suuria hartsimääriä tähän asti tunnetuilla hartsin korvausaineilla ei voida käyttää aikaisempia, tunnettuja valmistusmenetelmiä, eikä niillä myöskään samalla saavuteta valmistusnopeuden kasvamista. Tunnettuja korvausaineita ovat ennen kaikkea halogenidisuolat, joita ei kuitenkaan käytetä seoksena urea- ja formaldehydilisiä aineiden kanssa vaan niitä käytetään sellaisinaan.

Osa hartseista voidaan korvata halogenidisuolaa lisäämällä. Tällöin on kuitenkin olemassa seuraavat rajoitukset keksinnön mukaisen sidelisäaineen käyttöön verrattuna:

1) tuotantonopeus ei kasva, ja suurempia korvaavia määriä käytettäessä se jopa laskee, koska korvausaineet korkean läsnäolevan vesimäärän johdosta toimivat hidastimina eivätkä katalyysaattoreina,

2) korvaussuhde voi olla 1:1, kun taas keksinnön mukaista reaktiokykyistä sidelisäainetta käytettäessä ovat mahdollisia jopa suhteet 1:2,

3) suurempia hartsia korvaavia määriä voidaan käyttää, kun puu suihkutetaan erikseen halogenidisuolaliuoksella, minkä jälkeen sen annetaan kuivua ja sen jälkeen se suihkutetaan liima-aineella. Keksinnon mukaista reaktiokykyistä sidelisäainetta käytettäessä voidaan käyttää suurempia hartsia korvaavia määriä ilman, että reaktiokykyinen sidelisäaine on ensin suihkutettava erikseen ja sen jälkeen kuivattava. Keksinnon mukaisessa menetelmässä reaktiokykyinen sidelisäaine lisätään hartsi-liuokseen, ja tätä liuosta käytetään puuaineksen suihkuttamiseen sinänsä tunnetulla tavalla yhdessä vaiheessa.

Keksinnon mukaisen reaktiokykyisen sidelisäaineen käytöllä päästään lisäksi siihen, että vapaan formaldehydin määrä vähenee huomattavasti levytuotteiden valmistuksessa ja saadut levytuotteet ovat lähes hajuttomia. Tämä johtuu siitä, että hartsia käytetään vähemmän ja tuotannossa saavutetaan parempi tehokkuus.

Keksintöä valaistaan seuraavilla suoritus-esimerkeillä.

Esimerkki 1

Vakiomäärä urea-formaldehydi-hartsia (BASF 285) saatettiin säädetyissä lämpötila- ja paineolosuhteissa reagoimaan keksinnön mukaisen sidelisäaineen kanssa, jolloin sidelisäaineen koostumus vaihteli sidelisäaineliuoksen muodostavien aineosien määristä riippuen. Keksinnon mukaista sidelisäainetta ei käytetty yksin, vaan tavallisen tunnetun katalysaattorin lisänä, jona tavallisesti oli ammoniumkloridi, jossa voi olla lisänä heksametyleenitetramiinia.

Taulukosta I nähdään selvästi orgaanisista ja epäorgaanisista komponenteista koostuvan, katalysaattoriliuoksena toimivan sidelisäaineliuoksen synergistinen vaikutus.

Näytteen 1, jota on pidettävä sokeakokeena ja joka ei sisältänyt keksinnön mukaista sidelisäaineliuosta, vaan jossa oli katalysaattorina vain tunnettua ammoniumkloridia, geeliytymisaika 100°C:ssa oli 90 sekuntia.

Näytteessä 2 oli ammoniumkloridin lisäksi tietty määrä urea-formaldehydiä, ja katalyyttinen vaikutus oli lievästi kohonnut geeliytymisajan ollessa 100°C:ssa 85 sekuntia.

Näytteessä 3 oli ammoniumkloridin lisäksi myös tietty määrä natriumkloridia, muttei lainkaan urea-formaldehydiä, ja

siinä saatiin heikosti kohonnut katalyyttinen vaikutus geeliytymisajan ollessa 100°C:ssa 80 sekuntia.

Näytteessä 4 oli ammoniumkloridin lisäksi urea-formaldehydin ja natriumkloridin seosta, jolloin lisätyn seoksen kokonaismäärä oli yhtä suuri kuin näytteiden 2 ja 3 yksittäiskomponenttien yhteismäärä. Näytteille 4, 5 ja 6 saatiin käytettyjen komponenttien synergismin vaikutuksesta kohonnut katalyyttinen vaikutus geeliytymisaikojen ollessa 100°C:ssa 60, 35 ja 28 sekuntia.

Näytteet 4, 5 ja 6 erosivat toisistaan sidelisäaineliuoksen orgaanisen komponentin ja epäorgaanisen komponentin välisen suhteen osalta.

Todettiin, että näytteellä 6, jossa oli suurin määrä orgaanista materiaalia, saatiin suurin katalyyttinen vaikutus.

Taulukko I

Komponentit paino-osina

Näyte

	1	2	3	4	5	6
Urea-formaldehydi-harts (kiintoainepitoisuus 65 %)	140	140	140	140	140	140
Vesi	70	10	10	10	10	10
Katalysaattoriliuos	-	60	60	60	60	60
Ammoniumkloridi (20-%:inen vesiliuos)	12	12	12	12	12	12
Heksametyleenitetramiini (20-%:inen vesiliuos)	8	8	8	8	8	8
Geelitymisaika sekunteina 100°C:ssa	90	85	80	60	35	28
<u>Katalysaattoriliuoksen komponentit</u>						
	<u>Paino-osia</u>					
Urea (100 %)	-	5,35	-	5,35	10,70	16,05
Formaldehydi (100 %)	-	2,75	-	2,75	5,50	8,25
Natriumkloridi (100 %)	-	-	20,0	20,0	20,0	20,0
Pinta-aktiivinen aine (100-%:inen vesiliuos)	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Vesi	-	90,9	79,0	70,9	62,8	54,7
Yhteensä	-	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

73707

Esimerkki 2

Tämä esimerkki valaisee niitä etuja, jotka saavutetaan lastulevyvalmistuksessa, kun seokseen lisätään keksinnön mukaista sidelisäainetta.

Seuraavassa kuvataan kolme tapausta, joissa käytettiin sama kokonaismäärä liuosta. Erot ilmenivät käytetyn liuoksen erilaisien komponenttien aiheuttamina erilaisina ominaisuuksina, kuten seuraavasta taulukosta II nähdään. On huomattava, että sarake A koskee hienon puujauheen suihkuttamiseen käytettyä liuosta, josta puujauhetta käytetään lastulevyn ulkopinnan valmistamiseen, kun taas sarake B koskee puulastujen suihkuttamiseen käytettyä liuosta, joista lastuista valmistetaan lastulevyn sisus.

Lastulevy valmistettiin tässä esimerkissä Bison-systeemillä kerrosmuodostuksella, so. säädetyissä olosuhteissa, jotka kaikissa esitetyissä tapauksissa pidettiin vakioina:

Levyaiheen kosteus ennen puristusta	10,5 $\pm$ 0,5 %
Puristuslämpötila	210°C
Paine	35 kp/cm ²

Tällä tavoin valmistetuissa lastulevyissä ei missään kolmessa tapauksessa ollut merkittäviä eroja (vrt. taulukkoon II koottuja tuloksia).

Käyttämällä kolmea, taulukossa II esitettyä keksinnön mukaista liuosta lastulevyjen valmistuksessa, saatiin puristusaika lyhenemään seuraavasti:

Näyte 1: 9,25 s hiomattoman lastulevyn paksuuden mm:ä kohti,

Näyte 2: 8,00 s hiomattoman lastulevyn paksuuden mm:ä kohti,

Näyte 3: 7,00 s smirgeloimattoman lastulevyn paksuuden mm:ä kohti.

Näyteellä 3, jossa orgaanisen komponentin osuus epäorgaanisen komponentin osuuteen verrattuna oli suurin, saatiin parhaat tulokset.

Tämä esimerkki osoittaa, että käyttämällä keksinnön mukaista sidelisäainetta katalysaattorina, on mahdollista lyhentää puristusaikaa lastulevyjen valmistuksessa, ja että samalla on mahdollista tätä katalysaattoria käytettäessä vähentää käytetyn hartsin määrä jopa 30 %, 16,30 % (näyte 2) tai 21 % (näyte 3).

Taulukko II

Komponentit paino-osina

Näyte

	1						2						3					
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Urea-formaldehydi-harts (kiintoainepitoisuus 65 %)	100,0	200,0	70,0	140,0	70,0	140,0	70,0	140,0	70,0	140,0	70,0	140,0	70,0	140,0	70,0	140,0	70,0	140,0
Ammoniumkloridi (20-%:inen vesiliuos)	-	8,0	-	8,0	-	8,0	-	8,0	-	8,0	-	8,0	-	8,0	-	8,0	-	8,0
Vesi	68,5	31,0	58,5	20,0	58,5	20,0	58,5	20,0	58,5	20,0	58,5	20,0	58,5	20,0	58,5	20,0	58,5	20,0
Ammoniaki, 25° Baumé	1,5	1,0	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5	2,0
Katalysaattoriiliuos	-	-	40,0	70,0	40,0	70,0	40,0	70,0	40,0	70,0	40,0	70,0	40,0	70,0	40,0	70,0	40,0	70,0
Yhteensä	170,0	240,0	170,0	240,0	170,0	240,0	170,0	240,0	170,0	240,0	170,0	240,0	170,0	240,0	170,0	240,0	170,0	240,0
<u>Katalysaattoriilioksen komponentit</u>																		
Urea (100 %)	-	-	5,35	5,35	5,35	5,35	5,35	5,35	5,35	5,35	5,35	5,35	5,35	5,35	5,35	5,35	5,35	5,35
Formaldehydi (100 %)	-	-	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75
Natriumkloridi (100 %)	-	-	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Pinta-aktiivinen aine (10-%:inen vesiliuos)	-	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Vesi	-	-	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9
Yhteensä	-	-	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

73707

Taulukko II (jatkoa)

Ominaisuudet	Näyte		
	1	2	3
Tiheys (kg/m^3)	660	640	625
Paksuus (mm)	16,2	16,0	16,1
Kimmomoduuli E	26 000	23 200	24 000
Vetolujuus (kp/cm^2)	5,0	4,5	4,2
Taivutuslujuus (kp/cm^2)	250	230	225
Veden absorboituminen %:eina 24 tunnin upotuksen jälkeen	40	45	52
Turpoaminen %:eina 24 tunnin upotuksen jälkeen	13	15	20

Esimerkki 3

Tämä esimerkki valaisee lastulevyvalmistuksen nopeuden kasvua, joka saavutetaan, kun seokseen lisätään keksinnön mukaista katalysaattoria (so. natriumkloridin ja urea-formaldehydimonomeerien seosta), verrattuna nopeuteen, joka saavutetaan lisättäessä vain natriumkloridia (ilman urea-formaldehydimonomeereja).

Saadut tulokset on koottu taulukkoon III, jossa näyte 1 sisälsi tavanomaisen lisäaineden lisäksi, joita lastulevyjen valmistuksessa hartsiseokseen lisätään, vain natriumkloridia. Sen geeliytymisaika oli 80 s, kun taas näytteessä 2, jossa oli samat lisäaineet ja sama määrä natriumkloridia kuin näytteessä 1, mutta lisänä vielä urea- ja formaldehydimonomeereja, saatiin geeliytymisajaksi 28 s.

Samoissa olosuhteissa Bison-laitteistoa käyttäen valmistetuilla lastulevynäytteillä oli valmistusnopeudet 9 s/mm (näyte 1) ja 7 s/mm (näyte 2). Saadut mekaaniset ominaisuudet olivat molemmissa tapauksissa DIN 52 360 - 52 365:n mukaan samat.

Taulukko III

	<u>Näyte</u>	
	<u>1</u>	<u>2</u>
Urea-formaldehydi-hartsin (kiintoainepitoisuus 65 %)	140	140
Vesi	58	43,42
Ammoniumkloridi (20-%:inen vesiliuos)	12	12
Heksametyleenitetramiini	8	8
Natriumkloridi (100 %)	12	12
Urea (100 %)	-	9,63
Formaldehydi (100 %)	-	4,95
Yhteensä	230,00	230,00
Geeliytymisaika sekunteina	80	28
Puristusaika sekunteina		
hiomattoman lastulevyn paksuuden mm:ä kohti	9	7
Tiheys (kg/m ³)	660	640
Paksuus (mm)	16,05	16,20
Kimmomoduuli L	24500	23200
Vetolujuus (kp/cm ²)	6,0	5,2

Taulukko III (jatkoa)Ominaisuudet

	<u>Näyte</u>	
	<u>1</u>	<u>2</u>
Taivutuslujuus (kp/cm^2)	235	240
Veden absorboituminen %:eina		
24 tunnin upotuksen jälkeen	45	60
Turpoaminen %:eina 24 tunnin upotuksen jälkeen	13,4	14,9

Esimerkki 4

Tämä esimerkki valaisee kohonnutta korvausmäärää, joka saadaan lisättäessä keksinnön mukaista sidelisäainetta urea-formaldehydi-hartsiin verrattuna alhaisempaan korvausmäärään käytettäessä pelkästään natriumkloridia ilman urea-formaldehydi-monomeerien lisäystä; saadut lastulevyt olivat molemmissa tapauksissa mekaanisilta ominaisuuksiltaan samankaltaiset.

Tämä esimerkki valaisee erityisesti tapausta, jossa hartsin korvaus natriumkloridilla oli 1:1 ja hartsin korvaus natriumkloridin ja urea-formaldehydin seoksella oli suhteessa 1:2. Jauhettu- ja puulastuja käsiteltiin taulukossa IV esitetyillä koostumuksilla.

Koostumus 1 oli sokeakoe, jossa hartsia ei ollut korvattu. Koostumukset erosivat toisistaan siten, että koostumuksessa 2 hartsin kiintoaineita oli korvattu ainoastaan natriumkloridilla, kun taas koostumuksessa 3 (keksinnön mukainen koostumus) hartsia oli korvattu natriumkloridin ja urea-formaldehydi-monomeerien seoksella.

Koostumuksessa 2 korvattiin 19,5 osaa kiinteää hartsia 19,5 osalla kiinteää natriumkloridia.

Koostumuksessa 3 korvattiin 39 osaa kiinteää hartsia 19,5 osalla kiinteää reaktiokykyistä katalysaattoria (so. natriumkloridin, urean ja formaldehydin seosta).

Koostumuksessa 2 oli korvausaste 1:1, koostumuksessa 3 korvausaste oli 1:2.

Molemmilla seoksilla valmistetuilla lastulevyillä oli samanlaiset mekaaniset ominaisuudet, vaikka koostumuksen 3 kiintoainepitoisuus oli pienempi. Molemmissa tapauksissa lastulevyt valmistettiin Bison-menetelmällä, so. säädetyissä olosuhteissa tapahtuvalla jatkuvalla kerrosmuodostuksella, ja valmistusolosuhteet olivat molemmissa tapauksissa seuraavat:

Levyaiheen kosteus ennen puristusta	$10,5 \pm 0,5 \%$
Puristuslämpötila	210°C
Paine	35 kp/cm^2

Valmistettujen lastulevyjen ominaisuudet (laatu) on esitetty seuraavassa taulukossa IV.

Taulukko IV

Komponentit paino-osina

	<u>Koostumus</u>					
	1		2		3	
	A	B	A	B	A	B
Urea-formaldehydi-harts	100	200	90	180	80	160
Urea-formaldehydi-hartsin kiintoainepitoisuus	65	130	58,5	117,00	52	104,0
Ammoniumkloridi (20-%:inen liuos)	-	8,0	-	8,0	-	8,0
Vesi	68,5	31	72,0	38,0	66,17	26,33
Ammoniakki, 25° Baumé	1,5	1,0	1,5	1,0	1,5	1,0
Natriumkloridi (100 %)	-	-	6,5	13,0	-	-
Natriumkloridi A + B	-	-	19,5		-	-
(1) reaktiokykyinen katalysaattori, 100 % kiintoaineita	-	-	-	-	6,5	13,0
reaktiokykyinen katalysaattori, 100 % kiintoaineita A + B	-	-	-	-	19,5	
Vesi	-	-	-	-	15,83	31,67
Hartsiliuoksen kokonaismäärä	170,00	240,00	170,00	240,00	170,00	240,00
Kiintoaineiden kokonaismäärä	65	131,6	65,0	131,6	58,50	118,60
Kiintoainepitoisuus %:eina	38,3	54,8	38,2	54,8	34,4	49,4
Hartsikiintoaineiden korvaus paino-osina	-	-	6,5	13,0	13,0	26,0
Hartsikiintoaineita A, paino-osina	-	-	19,5		39,0	
(A + B):n korvaama hartsimäärä %:eina	-	-	10		20	
Lisätyn kiinteän korvaavan aineen ja korvattavan hartsikiintoaineen suhde	-	-	1:1		1:2	

73707

Taulukko IV (jatkoa)Ominaisuudet

	<u>Koostumus</u>		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Tiheys kg/m ³ :inä	645	630	625
Paksuus mm:inä	16,1	16,5	16,2
Kimmomoduuli L	24 500	25 000	23 800
Vetolujuus, kp/cm ²	4,5	5,0	4,8
Taivutuslujuus kp/cm ²	235	223	240
Veden absorboituminen %:eina 24 tunnin upotuksen jälkeen	45	50	53
Turpoaminen %:eina 24 tunnin upotuksen jälkeen	14	17	16

(1) Reaktiokykyisen katalysaattorin
komponentit:

Urea (100 %)	19
Formaldehydi (100 %)	10
Natriumkloridi (100 %)	<u>71</u>
Yhteensä	100

Esimerkki 5

Keksinnön uutuus ilmenee siitä, että haluttaessa korkeita hartsin korvautumisasteita, on aivan välttämätöntä käyttää keksinnön mukaista sidelisäainetta sisältävää seosta raaka-aineen suihkuttamiseksi yhdessä vaiheessa, mikä voidaan suorittaa kaitentyypissä lastulevyjen valmistukseen käytetyissä systeemeissä.

Kun hartsiin lisätään vain natriumkloridia eikä lainkaan urea- ja formaldehydi-monomeerejä, niin sen tosiasian lisäksi, jonka jo edellä esitetyt esimerkit osoittavat, että nopeus on pieni, on suoritettava myös erillinen puulastujen suihkutusta natriumkloridilla, sitä seuraava puuseoksen kuivatus ja sen jälkeen suihkutusta liima-aineella. Tämä vaatii lisälaitteistoja, jotka maksavat ja jotka alentavat tuotantoa.

Lisävaiheet ovat tarpeen natriumkloridin alhaisen liukoisuuden vuoksi veteen, ja koska tässä tapauksessa hartsin korvautumisen saavutetaan lisäämällä sellainen kiintoainemäärä, joka on yhtä suuri kuin korvattavan hartsin kiintoainemäärä. Suurempien hartsi-määrien korvaamiseen tarvitaan seokseen niin paljon vettä, ettei levyä voida kuivata puristimessa yhdessä vaiheessa normaalissa puristusajassa.

Keksinnön mukaista seosta voidaan erittäin hyvin käyttää suurempien hartsimäärien korvaamiseen ilman, että siten tulee mukana liikaa vettä. Tällöin valmistus voidaan suorittaa yhdessä vaiheessa siten kuin normaalisti lastulevytuotannossa ilman, että tuotantovaiheita on tarpeen muuttaa. Tämä on keksinnön mukaan mahdollista, koska korvaavan aineen liukoisuus veteen on korkeampi ja siten vettä tarvitaan vähemmän, mutta myös sen vuoksi, että kiintoaineina laskettuna riittää materiaalia korvaamaan puoli määrää.

Samanaasteisen korkean korvautumisen saavuttamiseksi (35 % tässä esimerkissä) käytettäessä keksinnön mukaista reaktiokykyistä sidelisäainetta saadaan lyhyempi geelitymisaika ja siten korkeampi tuotantonopeus (seos 3). Käytettäessä vain natriumkloridia ilman urea- ja formaldehydi-monomeerejä, on geelitymisaika paljon pitempi, koska lisätyt korvaavat aineet toimivat tässä tapauksessa hidastimina eivätkä katalysaattoreina (seos 2). Kaikki nämä näkökohdat ilmenevät seuraavasta taulukosta V. Tässä taulukossa on esitetty kolme seosta:

Seos 1 on sokeanäyte, jossa on käytetty hartsia ilman minäänlaista korvaavaa ainetta.

Seos 2 sisältää vain natriumkloridia korvaavana aineena, ja seos 3 sisältää keksinnön mukaista reaktiokykyistä sidelisäainetta, so. natriumkloridin ja urea-formaldehydi-monomeerien seosta. Korvatun hartsin määrä seoksissa 2 ja 3 on kummassakin 35 %. Seokseen 3 on lisätty 37,5 osaa reaktiokykyistä sidelisäainetta, joka korvaa 68,5 osaa kiinteää hartsia, ja seokseen 2 on lisätty 68,5 osaa natriumkloridia, joka korvaa saman määrän, so. 68,5 osaa hartsia. Keksinnön mukaan saavutettu korvautumissuhde on siis 1:1,8, kun taas natriumkloridia käytettäessä korvautumissuhde on 1:1.

Hartsiliuoksen kokonaismäärä seoksessa 3, joka sisälsi keksinnön mukaisen reaktiokykyisen sidelisäaineen, pidettiin samana kuin seoksessa 1. Tämä ei ollut mahdollista seoksessa 2, johon lisättiin vain natriumkloridia, koska seokseen oli suuren hartsimäärän korvautumisen vuoksi lisättävä suuri vesimäärä.

Sokeanäytteen geelitymisaika oli 60 s. Reaktiokykyistä sidelisäainetta sisältävän seoksen 3 geelitymisaika oli 40 s,

mikä salli suuremman tuotantonopeuden; ainoastaan natriumkloridia sisältävällä seoksella 2 geeliytymisaika oli 110 s, koska li-
sätty aine toimi hidastimena katalysaattorin sijasta.

Sarakkeessa A on kaikista kolmessa tapauksessa hienon puujauheen suihkuttamiseen käytetty liuos, jota käytettiin lastulevyjen ulkopinnan valmistukseen, kun taas sarakkeessa B kaikissa kolmessa tapauksessa on puulastujen suihkuttamiseen käytetty liuos, jota käytettiin lastulevyn sisuksen valmistukseen.

Taulukossa V esitettyjä kolmea eri hartsiseosta käyttäen valmistettiin lastulevyjä. Valmistusmenetelmä oli Bison-systeemi, ja olosuhteet olivat kaikissa kolmessa tapauksessa samat:

Levyaiheen kosteus ennen puristusta	10,5 ± 0,5 %
Puristuslämpötila	120°C
Paine	35 kp/cm ²

Valmistettujen lastulevyjen laatu vastasi DIN-standardeja 52 360 - 52 365, eikä levyjen laadussa tapauksissa 1 ja 3 ollut eroja. Tapauksessa 2, jossa käytettiin keksinnön mukaisen reaktiokykyisen sidelisäaineen sijasta pelkästään natriumkloridia, ei valmistetun lastulevyn ominaisuuksia voitu mitata, koska saadut levyt olivat jo normaaleina puristusaikoina hajonneet. Tämä osoittaa, ettei pelkästään natriumkloridilla voida saada korkeaa suuruusluokkaa (35 %) olevaa hartsin korvautumisastetta, kun lastulevyn valmistus tapahtuu sinänsä tunnetulla tavalla käyttäen yhtä ainoaa suihkutuspaihetta.

Taulukossa V esitetyn reaktiokykyisen sidelisäaineen

(100 %) komponentit %:eina:

Urea (100 %)	30
Formaldehydi (laskettu 100 %:ksi kiintoainetta)	15
Natriumkloridi (100 %)	55

Taulukko V

Komponentit paino-osina

	<u>Seos</u>					
	<u>1</u>		<u>2</u>		<u>3</u>	
	A	B	A	B	A	B
Urea-formaldehydi-harts	100	200	65	130	65	130
Hartsikiintoaineita	65	130	42	84,5	42	84,5
Ammoniumkloridi (20-%:inen liuos)	-	8	-	8	-	8
Vesi	68,5	31	-	-	68,5	31
Ammoniakki, 25° Baumé	1,5	1,0	1,5	1,0	1,5	1,0
Natriumkloridi (100 %)	-	-	23	45,5	-	-
Natriumkloridi A + B	-	-	68,5	-	-	-
reaktiokykyinen sidelisäaine (100 %)	-	-	-	-	12,5	25
reaktiokykyinen sidelisäaine A + B	-	-	-	-	37,5	-
Vesi	-	-	82	161,5	22,5	45
Hartsiliuoksen kokonaismäärä	170	240	213,5	346,0	170,0	240
Kiintoaineen kokonaismäärä	65	131,6	65	131,6	54,5	111,1
Kiintoainemäärä %:eina	38,2	54,8	30,8	38	54	53
Korvatun kiinteän hartsin määrä paino-osina	-	-	23	45,5	23	45,5
(A + B):n korvaama kiinteä hartsimäärä paino-osina	-	-	68,5	-	68,5	-
(A + B):n korvaama hartsimäärä %:eina	-	-	35	-	35	-
Lisätyn kiinteän korvaavan aineen ja korvatun hartsikiinto-	-	-	1:1	-	1:1,8	-
aineen suhde	-	-	-	-	-	-
Geeliytymisaika sekunteina	60	-	110	-	40	-

Esimerkki 6

Tämä esimerkki valaisee todettua synergismia käytettäessä hartsivalmisteseen natriumkloridin, urean ja urea- ja formaldehydi-monomeerien ei-hartsimaisen kondensaatiotuotteen seosta. Saadut tulokset nähdään taulukossa VI. Näytteessä 1 oli tavallisten lastulevyjen valmistuksessa käytetyn hartsivalmisteen lisäaineiden lisäksi vain natriumkloridia; sillä saatiin geeliytymisaika 49 s. Näytteessä 2 oli ureaa ja urea-formaldehydi-kondensaattia, ja sillä saatu geeliytymisaika oli 51 s. Näytteissä 3 ja 4 oli kummassakin natriumkloridia, ureaa ja urea-formaldehydi-kondensaattia, joiden summa oli sama kuin näytteessä 1 käytetyn natriumkloridin määrä (kaikki laskettuina 100 %:isina). Sekä näytteellä 3 että näytteellä 4 oli lyhyempi geeliytymisaika (42 s) kuin näytteillä 1 ja 2.

Taulukko VI

<u>Komponentit</u>	<u>Näyte</u>			
	1	2	3	4
Urea-formaldehydi-harts				
(kiintoainepitoisuus 65 %)	140	140	140	140
Ammoniumkloridi (20-%:inen liuos vedessä)	8	8	8	8
Ammoniakki, 25° Baumé	2	2	2	2
Natriumkloridi (100 %)	12	-	8,55	5,5
Urea (100 %)	-	1,73	1,73	3,16
Formaldehydi-urea (1)				
(80-%:inen liuos vedessä)	-	2,15	2,15	4,18
Vesi	64	72,12	63,57	63,16
Yhteensä	226	226	226	226
Geeliytymisaika sekunteina 100°C:ssa	49	51	42	42

- (1) Formaldehydi-urea-kondensaatti (alhainen molekyylipaino), jolla oli seuraava koostumus:
 55 paino-osaa formaldehydiä
 25 paino-osaa ureaa
 20 paino-osaa vettä

73707

Esimerkki 7

Tämä esimerkki valaisee havaittua synergismia käytettäessä hartsivalmisteeseen kaliumkloridin, urean- ja urea- ja formaldehydimonomeerien kondensaatiotuotteen seosta. Tulokset nähdään seuraavassa taulukossa VII. Näyte 1 on sokeanäyte, joka sisälsi vettä keksinnön mukaisen sidelisäaineen sijasta. Näyte 2 sisälsi kaliumkloridia, ja näyte 3 sisälsi kaliumkloridin, urean ja urea- ja formaldehydimonomeerien kondensaatin seosta. Näytteen 1 geeliytymisaika oli 91 s. Näytteellä 2 saatiin heikko aktiivinen vaikutus, ja geeliytymisaika oli 82 s. Näytteellä 3, joka sisälsi keksinnön mukaista sidelisäainetta, saatiin yllättävän korkea aktiivinen vaikutus ja geeliytymisaika 42 s.

Taulukko VII

<u>Komponentit</u>	<u>Näyte</u>		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Urea-formaldehydi-harts (kiintoainepitoisuus 65 %)	140	140	140
Ammoniumkloridi (20-%:inen liuos vedessä)	8	8	8
Ammoniakki, 25° Baumé	3	3	3
Kaliumkloridi (100 %)	-	12	12
Urea (100 %)	-	-	7,38
Formaldehydi-urea ⁽¹⁾ (80-%:inen liuos vedessä)	-	-	9
Vesi	75	63	46,62
Yhteensä	226	226	226
Geeliytymisaika sekunteina 100°C:ssa	93	82	42

(1) Formaldehydi-urea-kondensaatti (alhainen molekyylipaino), jolla oli seuraava koostumus:

- 55 paino-osaa formaldehydiä
- 25 paino-osaa ureaa
- 20 paino-osaa vettä

Esimerkki 8

Tämä esimerkki käsittelee viillutetun lastulevyn valmistusta. Se valaisee varsinkin sitä seikkaa, että keksinnön mukaista sidelisäainetta voidaan käyttää myös laakalevyjen, kuten esim. vanerin, monikerroslevyjen, viillutettujen levyjen tai muiden monikerroksisten

levyjen valmistukseen. Tässä tapauksessa Tianna-tyyppinen viilu, jonka paksuus oli 0,6 mm ja kosteuspitoisuus 10 %, liimattiin hiotun lastulevyn molemmille pinnoille. Lastulevyn paksuus oli 15 mm, koko 185 x 305 cm ja kosteuspitoisuus 9 %. Liima levitettiin lastulevylle liimanlevityslaitteella.

Levyt puristettiin paineella 7 kp/cm^2 120°C :ssa. Suoritettiin kaksi koetta. Kokeessa 1 käytettiin normaalia liimavalmistetta, kun taas kokeessa 2 käytettiin keksinnön mukaista valmistetta. Valmisteiden koostumukset nähdään seuraavassa taulukossa VIII.

Kokeessa 1 tarvittiin levyjen valmistukseen puristusaikaa kaksi minuuttia ja kokeessa 2 puristusaikaa tarvittiin 1,7 minuuttia. Viilutettujen lastulevyjen valmistuksessa käyttämällä keksinnön mukaista sidelisäainetta sisältävää liimavalmistetta, saavutettiin seuraavat edut:

Tuotantonopeuden kasvu 15 %

Liiman säästö 26 %

Taulukko VIII

<u>Komponentit</u>	<u>Koe</u>	
	<u>1</u>	<u>2</u>
Urea-formaldehydi-harts (kiintoainepitoisuus 65 %)	100	70
Ammoniumkloridi (20-%:iren liuos vedessä)	8	8
Natriumkloridi	-	6,00
Urea (100 %)	-	1,62
Formaldehydi (100 %)	-	0,83
Vesi	-	21,55
Jauho	<u>7</u>	<u>10</u>
Yhteensä	115	118

Esimerkki 9

Tämä esimerkki valaisee havaittua synergismia käytettäessä melamiini-formaldehydi-hartsin perustuvaan hartsivalmisteeseen natriumkloridin ja urea-formaldehydi-monomeerien seosta. Käytetty harts oli Kauramin 542 (BASF).

Saadut tulokset nähdään taulukossa IX. Näyte 1 oli sokeanäyte. Näyte 2 sisälsi tavallisen hartsivalmisteen lisäksi ammo-

niumkloridia ja ammoniakkia sekä natriumkloridia. Näytteessä 3 oli tavallisen hartsivalmisteen lisäksi ammoniumkloridia ja ammoniakkia sekä myös ureaa ja formaldehydiä. Kaikilla näytteillä oli sama geeliytymisaika, 65 s. Näytteessä 4 oli tavanomaisen hartsivalmisteen lisäksi ammoniumkloridia ja ammoniakkia sekä ureaa, formaldehydiä ja natriumkloridia, jolloin lisätyn seoksen kokonaismäärä oli yhtä suuri kuin näytteissä 2 ja 3 lisättyjen yksittäisten komponenttien yhteismäärä. Näyte 4 on esimerkki keksinnön mukaisesta sidelisäaineesta ja sille saatu geeliytymisaika oli huomattavasti alhaisempi, 48 s.

Taulukko IX

Komponentit

	<u>Näyte</u>			
	1	2	3	4
Melamiini-formaldehydi-harts				
(kiintoainepitoisuus 65 %)	140	140	140	140
Ammoniumkloridi (20-%:inen liuos				
vedessä)	8	8	8	8
Ammoniakki, 25° Baumé	2	2	2	2
Natriumkloridi (100 %)	-	12	-	12
Urea (100 %)	-	-	3,2	3,2
Formaldehydi (100 %)	-	-	1,65	1,65
Vesi	76	64	71,15	59,15
Yhteensä	226	226	226	226
Geeliytymisaika sekunteina				
100°C:ssa	65	65	65	48

Samankaltaisia tuloksia saadaan, kun edellä olevissa esimerkeissä natrium- tai kaliumkloridi korvataan litiumkloridilla tai natrium-, kalium- tai litiumfluoridilla, -bromidilla tai -jodidilla.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vesipitoisten urea- tai melamiini-formaldehydi-hartsisideaineiden polykondensoimiseksi, jolloin samanaikaisesti vettäläpäisevät selluloosatuotteet sitoutuvat, ja erityisesti ne sitoutuvat lastulevyiksi, jossa menetelmässä käytetään tavanomaisia aminohartsien polykondensoimiskatalysaattoreita ja vesiliukoista alkalimetallihalogenidia hartsia korvaavana sidelisäaineena, joka polykondensaatio suoritetaan kohotetussa lämpötilassa ja paineessa, t u n n e t t u siitä, että alkalimetallihalogenidi lisätään sideaineeseen vesipitoisena liuoksena, joka liuenneessa muodossa sisältää orgaanista ainetta, joka koostuu formaldehydistä ja ureasta tai ei-hartsimaisen urea-formaldehydi-kondensaatiotuotteen ja urean yhdistelmästä, ja joka vesipitoinen liuos voi lisäksi sisältää pinta-aktiivista ainetta, alkalimetallihalogenidin ja orgaanisen aineen välisen kiintoainesuhteen ollessa 0,1-1,5 paino-osaa orgaanista ainetta 1,0 paino-osaan alkalimetallihalogenidia, ja alkalimetallihalogenidia ja orgaanista ainetta on sideaineessa kiintoaineena kokonaismäärä, joka vastaa 1-30 paino-% aminohartsisideaineessa olevista aminohartsikiintoaineista, kun sitä käytetään ilman hartsia korvaavaa lisäainetta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalimetallihalogenidi on natriumkloridi ja orgaaninen aine on formaldehydi ja urea.

3. Hartsia korvaava sidelisäaine, jota käytetään patenttivaatimuksen 1 mukaisen menetelmän suorittamiseksi, joka lisäaine sisältää vesiliukoista alkalimetallihalogenidia, t u n n e t t u siitä, että lisäaine koostuu alkalimetallihalogenidista, joka on vesipitoisena liuoksena, joka liuenneessa muodossa sisältää orgaanista ainetta, joka koostuu formaldehydistä ja ureasta tai ei-hartsimaisen urea-formaldehydi-kondensaatiotuotteen ja urean yhdistelmästä, ja joka vesipitoinen liuos voi edelleen sisältää pinta-aktiivista ainetta, alkalimetallihalogenidin ja orgaanisen aineen välisen kiintoainesuhteen ollessa 0,1-1,5 paino-osaa orgaanista ainetta 1,0 paino-osaan alkalimetallihalogenidia.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen sidelisäaine, t u n -
n e t t u siitä, että alkalimetallihalogenidi on natriumkloridi
ja orgaaninen aine on formaldehydi ja urea.

1. Förfarande för polykondensation av vattenhaltiga urea- eller melamin-formaldehyd-hartsbindemedel, varvid vattengenomsläppliga cellulosaprodukter samtidigt binds, och fördelaktigt binds de som spånskivor, i förfarandet används sedvanliga polykondensationskatalysatorer för aminohartser och en vattenlöslig alkalimetallhalogenid som hartsersättande tilläggsbindemedel, och polykondensationen utförs vid förhöjd temperatur och förhöjt tryck, k ä n n e t e c k n a t därav, att alkalimetallhalogeniden tillsätts till bindemedlet som en vattenhaltig lösning, som i löst form innehåller ett organiskt ämne, som består av formaldehyd och urea eller av en sammansättning av en icke hartsartad kondensationsprodukt av urea och formaldehyd samt av urea, och vilken vattenhaltiga lösning dessutom kan innehålla ett ytaktivt medel, varvid fastmaterialförhållandet mellan alkalimetallhalogeniden och det organiska ämnet är 0,1-1,5 vikt-delar organiskt ämne på 1,0 vikt-delar alkalimetallhalogenid, och alkalimetallhalogeniden och det organiska ämnet förekommer i bindemedlet som fastmaterial i en totalmängd som motsvarar 1-30 vikt-% av det i aminohartsbindemedlet befintliga aminohartsfastmaterialet, då det används utan tillsatsmedel som ersätter hartset.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att alkalimetallhalogeniden är natriumklorid och det organiska ämnet är formaldehyd och urea.

3. Hartsersättande tilläggsbindemedel, som används vid utförandet av förfarandet enligt patentkravet 1, och som innehåller en vattenlöslig alkalimetallhalogenid, k ä n n e t e c k n a t därav, att tillsatsämnet består av en alkalimetallhalogenid i form av en vattenhaltig lösning som i löslig form innehåller ett organiskt ämne som består av formaldehyd och urea eller av en sammansättning av en icke hartsartad kondensationsprodukt av urea och formaldehyd samt av urea, och vilken vattenhaltiga lösning vidare kan innehålla ett ytaktivt medel, varvid fastmaterialhalten mellan alkalimetallhalogeniden och det

organiska ämnet är 0,1-1,5 viktdelar organiskt ämne på 1,0 viktdelar alkalimetallhalogenid.

4. Tilläggsbindemedel enligt patentkravet 3, k ü n n e - t e c k n a t därav, att alkalimetallhalogeniden är natriumklorid och det organiska ämnet är formaldehyd och urea.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 57 968 (C 09 j 3/16).
USA(US) 3 697 355 (C 09 j 3/16), 3 826 770 (C 08 g 51/24).