

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 156663 B



(21) Patentansøgning nr.: 2132/82

(51) Int.Cl.⁴

C 09 J 3/16

(22) Indleveringsdag: 12 maj 1982

C 09 J 5/00

(41) Alm. tilgængelig: 16 nov 1982

(44) Fremlagt: 18 sep 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 15 maj 1981 SE 8103076

(71) Ansøger: *Casco Nobel AB; Box 11010; S-100 61 Stockholm, SE

(72) Opfinder: Evert Wilford *Perciwall; SE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Fremgangsmåde til limning af træ med aminoformaldehydharpiks og hærder til anvendelse ved fremgangsmåden**

(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 620412
SE freml. skrift nr. 398236
US pat. nr. 2571089
JP frem. skrift nr. 56-24476

(57) Sammendrag:

2132-82

Træ og træbaserede produkter sammenføjes med hærdende aminoformaldehydharpiks, fortrinsvis carbamid-formaldehydharpiks i nærværelse af en keton-formaldehydharpiks. Tilstedeværelsen af keton-formaldehydharpiksen frembringer forøget limgennemtrængning samt befugtende effekt. Keton-formaldehydharpiksen kan iblandes i et lim-hærdermateriale, i limen eller i hærderen. En foretrukket keton-formaldehydharpiks er acetone-formaldehydharpiks. Fremgangsmåden fører til sammenføjede produkter med forbedret slutstyrke og benyttes fortrinsvis ved højfrekvenslimning og ved limning af oxidret træmateriale.

DK 156663 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til limning af træ og træbaseret materiale ved anvendelse af amino-formaldehydharpiks og en hærder herfor, som er en syre, et surt salt eller et salt, som danner syre med formaldehyd. Limningen gennemføres ifølge opfindelsen i nærværelse af en keton-formaldehydharpiks. Opfindelsen angår også en hærderblanding til gennemførelse af fremgangsmåden.

Fra svensk fremlæggelsesskrift nr. 398.236 kendes anvendelsen af en ketonharpiks, cyklohexanon-formaldehydharpiks, som modificeringsmiddel til amino-formaldehydharpiks, først og fremmest melaminharpikser. Aminoplastharpikser, der er modificeret med cyklohexanon-formaldehydharpiks, anvendes ifølge nævnte fremlæggelsesskrift til indtrængning i og overtrækning af bærerbaner. Der er her tale om imprægnering af f.eks. papirbærere, som derefter kan anvendes som overfladebelægning på krydsfinér og lignende, hvorved det primære formål med tilsætningen af cyklohexanon-formaldehydharpiks er at gøre overfladebelægningen mere fleksibel.

Fra japansk fremlæggelsesskrift nr. 56-24474 kendes en hærdelig bindemiddelblanding til fremstilling af formlegemer af alkalisk uorganisk materiale. Bindemidlet består af en blanding af aminoharpiksforkondensat og et ketonharpiksforkondensat. Hærdningen sker ved hjælp af det alkaliske, uorganiske materiale, og der er således ikke tale om limning af træbaserede materialer.

Fra britisk patentskrift nr. 620.412 er det fremdeles kendt mekanisk at blande en urinstof-formaldehydharpiks og en ketonharpiks og at hærde blandingen med en sædvanlig syrehærder. Harpiksblandingen egner til formning og støbning, som lim til opfyldning af hulheder og som bindemiddel i vandfarver. Ifølge patentskriftet forebygger ketonharpiksen revnedannelse og nedbrydning af carbamidharpiksen.

Endelig kendes fra US patentskrift nr. 2.571.088 særlige ketonharpikser, der er fremstillet ud fra en keton, formaldehyd

og en dibasisk syre. Harpiksen kan anvendes til fremstilling af friktionskomponenter, såsom bremseforinger, og til fremstilling af slibende genstande, såsom sandpapir, dvs. til at binde de slibende partikler til hinanden og/eller bæreren eller underlaget.

Hærdelige amino-formaldehydharpikser anvendes til fremstilling af sammensatte træprodukter, såsom til limning af lamelparket og finering af spånplader. Limningen kan ske koldt eller varmt, men sædvanligvis anvendes varme til at accelerere hærdningen eller til formindskelse af pressetiden. Varme kan tilføres i varmepresse eller under anvendelse af højfrekvensopvarmning.

I mange tilfælde opstår der problemer med at opnå tilstrækkelig befugtning og gennemtrængning af limen og dermed god resulterende styrke hos de sammensatte produkter. Ved den såkaldte højfrekvenslimning tilføres varmen meget hurtigt til limfugen, og dette i kombination med hurtige hærdersystemer bevirker, at limen ikke når at flyde tilstrækkeligt til at blive forankret i træet, hvilket medfører forringet styrke hos produktet. Lignende problemer opstår ofte ved limning af gamle træflader. På disse dannes et oxideret lag, der forringer limens befugtning og gennemtrængning og dermed giver anledning til formindsket resulterende styrke.

De ovennævnte skrifter angiver ingen løsning på disse problemer.

Visse forsøg er tidligere blevet gjort på ved hjælp af tensider at forsøge at forbedre aminoharpiksens befugtning, men disse forsøg har kun resulteret i ringe eller dårlig virkning.

Ifølge den foreliggende opfindelse har det vist sig, at problemer af ovennævnte art kan løses ved, at limningen gennemføres i nærværelse af keton-formaldehydharpiks. Disse harpikser bibringer limen en befugtende virkning og forøger limgennemtrængningen, således at en væsentlig forbedring af den ende-

lige styrke hos de sammenlimede produkter derved opnås. Ved anvendelse af keton-formaldehydharpiks ifølge opfindelsen kan tætte og vanskeligt limbare træmaterialer sammenføjes med meget gode resultater.

5

Den foreliggende opfindelse angår således en fremgangsmåde til limning af træ og træprodukter under anvendelse af amino-formaldehydharpiks og en hærder herfor, som er en syre, et surt salt eller et salt, som danner syre med formaldehyd, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at limningen gennemføres i nærværelse af 1-35 vægt% keton-formaldehydharpiks, regnet som tør keton-formaldehydharpiks i forhold til tør amino-formaldehydharpiks.

15 Det har vist sig, at tilstedeværelse af keton-formaldehydharpiks ved denne limning giver amino-formaldehydharpiksen befugtende effekt og forhøjer limgennemtrængningen. Det resulterende produkt har en væsentligt forbedret styrke i forhold til produkter fremstillet ved tilsvarende limning uden tilstedeværelse af keton-formaldehydharpiks. Ved hjælp af fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan derfor træmaterialer, der er tætte og vanskelige at lime, sammenføjes med meget gode resultater, hvorved eksempelvis lamelparket med meget høj styrke kan fremstilles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Særlig fordelagtig er fremgangsmåden ifølge opfindelsen ved limning af gamle træflader, hvor der er dannet oxiderede lag, som forringer limens befugtning og gennemtrængning.

Med amino-formaldehydharpiks menes her carbamid-formaldehydkondensationsprodukter, cokondensater af carbamid, melamin og formaldehyd samt blandinger af carbamid-formaldehydharpiks og melamin-formaldehydharpiks. Limen, harpiksen, kan anvendes som sådanne eller sammen med konventionelle tilsætninger, såsom fortykkelsesmidler, fyldstoffer, pufrende stoffer, etc. Carbamid-formaldehydharpikser foretrækkes, og disse kan hensigtsmæssigt have et molforhold mellem carbamid og formaldehyd i intervallet 1:1,3 til 1:2,4, fortrinsvis i intervallet 1:1,6 til 1:2,0. Sædvanligvis anvendes amino-formaldehydharpiksen i kombination med ca. 1 til 5 vægt% hærder, regnet som tør hærder i forhold til tør harpiks.

Til forskel fra phenolharpiks og ketonharpiks, såsom acetone-formaldehydharpiks, hærder amino-formaldehydharpikserne i surt miljø, sædvanligvis ved en pH-værdi i intervallet 1-3, og som hærder anvendes syrer, sure salte eller salte, der danner syre med formaldehyd. Som eksempel på sådanne hærdere kan nævnes citronsyre, maleinsyre, aluminiumsulfat, ammoniumchlorid, ammoniumsulfat m.fl. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes flydende hærdere, dvs. en vandig opløsning af hærderen.

10 Ifølge opfindelsen gennemføres limningen i nærværelse af en keton-formaldehydharpiks. Denne anvendes i forholdsvis små mængder. Mindst 1 vægt% tør keton-formaldehydharpiks, regnet i forhold til limen, bør anvendes til opnåelse af den
15 ønskede effekt. Hensigtsmæssigt anvendes mængder i intervallet 1-35 vægt%, fortrinsvis i intervallet 2-10 vægt%. I princippet kan en hvilken som helst keton, der med formaldehyd danner et kondensat med tilstrækkelig vandopløselighed, anvendes i keton-formaldehydharpiksen. Det foretrakkes, at
20 dialkylketoner med lavere alkylgrupper i kæderne anvendes, hensigtsmæssigt 1-6 carbonatomer. Egnede ketoner er eksempelvis diethylketon, methylethylketon og dimethylketon (acetone). Fortrinsvis anvendes acetone-formaldehydharpiks. Molforholdet formaldehyd til keton holdes hensigtsmæssigt i intervallet 1,5:1 til 4,5:1. Keton-formaldehydharpiksen fungerer ikke
25 som limningsmiddel ved sammenføjnngen, eftersom den ikke hærder ved de betingelser, der benyttes til hårdning af amino-formaldehydharpiks. Tilstedeværelsen af ketonharpiksen forøger amino-formaldehydlimens gennemtrængning generelt og
30 tilvejebringer en god befugtningseffekt. Ved anvendelse af keton-formaldehydharpiks til limning med amino-formaldehydlim kan tætte og vanskeligt limbare træmaterialer limes med meget gode resultater. Endvidere kan gamle træflader limes, og tilstrækkelig befugtning af sådanne flader opnås til, at
35 det endelige limende produkt kan få acceptabel styrke. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er også meget værdifuld ved højfrekvenslimning og tilvejebringer derved forøget limennemtrængning. Ketonharpiksen påvirkes ikke i nogen væsentlig udstrækning negativt af de ved limning med amino-formaldehydlim sædvanligvis anvendte sure kemikalier.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan anvendes til fremstilling af sammensatte produkter af træ og træbaserede materialer, såsom spånplader. Som eksempel på mere specifikke anvendelsesområder kan nævnes limning af lamelparketgulve, hvor f.eks. fyr-lameller limes til et hårdt trælag, såsom eg, eller fyr-lameller limes til oxideret fyrfiner, og finering spånplader.

Ketonharpiksen skal være til stede ved sammenføjjningen, og den kan således iblandes i et lim-hærdermateriale før dets påføring. Ved påføringen, hvor lim og hærder påføres separat, kan ketonharpiksen iblandes enten i den flydende lim eller i den flydende hærder før påføringen. Ved limning med amino-formaldehydlim anvendes disse sædvanligvis i form af vandige opløsninger med tørstofindhold på ca. 60-70 vægt%, medens hærdermaterialelet sædvanligvis har et indhold af hærdende stof på mellem 10 og 25 vægt%. Foruden den aktive hærderkomponent kan den flydende hærder også indeholde puffrende stoffer eller andre sædvanlige tilsætninger. Ketonharpiksen anvendes ligeledes i form af en vandig opløsning, og denne kan hensigtsmæssigt have et tørstofindhold på ca. 30-70 vægt%. Ved at samtlige bestanddele anvendes som vandige opløsninger, frembyder det ikke noget problem at opnå god fordeling af ketonharpiksen.

Det foretrækkes, at den omhandlede fremgangsmåde anvendes med separat påføring af lim og hærder, dvs. ved anvendelse af en limningsteknik, hvor hærder påføres separat på den ene af de flader, der skal sammenføjjes, medens aminoformaldehydharpiksen påføres separat på den anden flade eller oven på hærderen. Det foretrækkes følgelig, at ketonharpiksen iblandes enten i limen eller hærderen, og fortrinsvis anvendes i blanding af ketonharpiksen i hærderen.

Som tidligere nævnt er den omhandlede fremgangsmåde til sammenføjjning særlig værdifuld ved limning af oxideret træmateriale og ved limning under anvendelse af højfrekvens-

opvarmning. Limning af oxideret træmateriale respektive højfrekvenslimning udgør således to foretrukne udførelsesformer for den foreliggende opfindelse.

5 Opfindelsen angår som nævnt også en hærderblanding til anvendelse ved den omhandlede fremgangsmåde.

Limaterialet indeholder en amino-formaldehydharpiks og 1-35 vægt% af en keton-formaldehydharpiks, regnet som tør keton-formaldehydharpiks i forhold til tør amino-formaldehydharpiks.
10 Per 100 dele 100% amino-formaldehydharpiks indeholder limaterialet hensigtsmæssigt 1-35 dele keton-formaldehydharpiks (100%), 40-70 dele vand og 0-5 dele fyldstof og/eller eventuelle yderligere tilsætninger.

15 Hærderblandingen indeholder en hærder for amino-formaldehydharpiks, dvs. en syre, et surt salt eller et salt, der danner syre med formaldehyd, og den er ejendommelig ved, at den indeholder mindst 20 vægt% af en keton-formaldehydharpiks, regnet som tør keton-formaldehydharpiks i forhold til tør hærder.

20 Som eksempel på en egnet hærderblanding indeholdende keton-formaldehydharpiks kan nævnes en sådan, der per 100 dele tør hærder indeholder 20-40 dele keton-formaldehydharpiks (100%), 300-400 dele vand og 5-15 dele pufrende stof og/eller eventuelle øvrige tilsætninger.
25

I limaterialet består amino-formaldehydharpiksen fortrinsvis af en carbamid-formaldehydharpiks, og ketonformaldehydharpiksen i limaterialet og hærderblandingen er fortrinsvis en
30 acetone-formaldehydharpiks. Det foretrækkes, at keton-formaldehydharpiksen tilføres til limfugen iblandet den flydende hærder, og hærderblandingen, som ovenfor anført, foretrækkes derfor fremfor limmaterialerne.

35 Opfindelsen beskrives i de følgende udførelseseksempler. Dele og procenter betyder vægtdele respektive vægtprocenter, med mindre andet er anført.

Eksempel 1

Fyrfiner blev limet til en grundstamme af fyrflameller under anvendelse af urinstof-formaldehydharpiks og hærder, der blev påført separat.

5

Hærdermaterialet bestod af en ca. 25% vandig opløsning af aluminiumsulfat og citronsyre, der blev påført på fyrfineren i en mængde på 15-20 g/m². Ovenpå hærderlaget spredtes derpå en 67% urinstof-formaldehydharpiks i en mængde på ca. 150 g/m². Fyrfineren blev presses sammen mod fyrflamelgrundstammen i varmpresse ved 100°C i 1,5 min. Fra de opnåede sammensatte materialer blev prøvestykker afskåret og undersøgt for styrke ved hjælp af en slidprøve. Forsøg blev foretaget dels med hærdermaterialet som ovenfor anført, dels med det samme hærdermateriale indeholdende 35 vægt% af en 60% acetoneharpiks.

10

15

20

Ved opslidningsprøven målttes den mængde træfiber, som bliver tilbage på fyrfineren. Større fibermængde antyder, at bruddet for størstedelens vedkommende optræder i træet i stedet for i limfugen og således bedre styrke i fugen.

25

Træfibermængde med tilsætning af acetoneharpiks: 40-70%
Træfibermængde uden tilsætning af acetoneharpiks: 0-20%.

Eksempel 2

En gulvparketkonstruktion blev fremstillet ved limning af tør eg på fyrflamel under anvendelse af urinstof-formaldehydharpiks og hærder, der blev påført separat.

30

Hærdermaterialet bestod af en ca. 25% vandig opløsning af aluminiumsulfat og citronsyre, der blev påført på fyrflamel-len i en mængde på 15-20 g/m². Ovenpå hærderlaget spredtes derpå en 70% urinstof-formaldehydharpiks i en mængde på 130 g/m². Eglaget blev lagt ovenpå, og materialerne sammenpressedes under højfrekvensopvarmning.

35

Forsøg blev dels udført med hærdermaterialer som ovenfor anført, dels med samme materiale indeholdende 20 vægt% af en 60% acetoneharpiks.

- 5 Prøvestykker af den fremstillede parketkonstruktion blev underkastet slidprøve.

Træfibermængde med tilsætning af acetoneharpiks: 80-100%
Træfibermængde uden tilsætning af acetoneharpiks: 40-70%.

10

15

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til limning af træ og træbaserede materialer under anvendelse af amino-formaldehydharpiks og en hærder herfor, som er en syre, et surt salt eller et salt, som danner syre med formaldehyd, k e n d e t e g n e t ved, at limningen foretages i nærværelse af 1-35 vægt% af en keton-formaldehydharpiks, regnet som tør keton-formaldehydharpiks i forhold til tør amino-formaldehydharpiks.

20

25

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at sammenføjningen gennemføres i nærværelse af 2-10 vægt% keton-formaldehydharpiks.

30

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at keton-formaldehydharpiksen består af acetone-formaldehydharpiks.

35

4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at keton-harpiksen iblandes i hærderen før sammenføjningen.

5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e -
t e g n e t ved, at ketonharpiksen iblandes i amino-formalde-
hydharpiksen før sammenføjningen.

5 6. Hærderblanding til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge
krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at blandingen indeholder
mindst 20 vægt% af en keton-formaldehydharpiks, regnet som tør
keton-formaldehydharpiks i forhold til tør hærder.

10 7. Hærderblanding ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved,
at keton-formaldehydharpiksen består af acetone-formaldehyd-
harpiks.

15

20

25

30

35