



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) 324387

(13) B1

**NORGE**

(51) Int Cl.

*C08G 16/02 (2006.01)*

*C08H 5/04 (2006.01)*

*C08L 61/06 (2006.01)*

*C08L 61/24 (2006.01)*

*C08L 97/02 (2006.01)*

*C09J 161/06 (2006.01)*

*C09J 161/24 (2006.01)*

*C10B 53/02 (2006.01)*

*C10C 5/00 (2006.01)*

**Patentstyret**

|      |           |            |      |                           |                              |
|------|-----------|------------|------|---------------------------|------------------------------|
| (21) | Søknadsnr | 20003887   | (86) | Int.inng.dag og søknadsnr | 1999.01.29<br>PCT/CA99/00051 |
| (22) | Inng.dag  | 2000.07.28 | (85) | Videreføringsdag          | 2000.07.28                   |
| (24) | Løpedag   | 1999.01.29 | (30) | Prioritet                 | 1998.01.30, CA, 2228418      |
| (41) | Alm.tilgj | 2000.10.02 |      |                           |                              |
| (45) | Meddelt   | 2007.10.01 |      |                           |                              |

|      |            |                                                                                                                               |
|------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (73) | Innehaver  | Ensyn Renewables Inc, 20 Park Plaza, Suite 400, MA02116 BOSTON, US                                                            |
| (72) | Oppfinner  | Barry A Freel, 6489 Greely West Drive, Greely, ON K4P 1E8, CA<br>Robert Graham, Greely, ON, CA<br>Régi Giroux, Embrun, ON, CA |
| (74) | Fullmektig | JK Thorsens Patentbureau AS, Postboks 9276 Grønland, 0134 OSLO                                                                |

|      |                       |                                                                                                                                             |
|------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (54) | Benevnelse            | <b>Bearbeidet naturharpiks og fremgangsmåte for fremstilling derav, klebemiddel-harpiksblandinger, naturharpiksblanding og plateprodukt</b> |
| (56) | Anførte publikasjoner | US-4233465, WO 91/01341, WO 91/11499                                                                                                        |
| (57) | Sammendrag            |                                                                                                                                             |

Oppfinnelsen vedrører en metode for fremstilling av en naturharpiks ved flytendegjøring av tre, bark, skogbruksrester, rester fra treindustrien eller annen biomasse ved anvendelse av rask pyrolyse for å danne produktdamper og kull. Etter fjerning av kullet fra produkt dampene fjernes et første sett av komponenter fra produkt dampene ved hurtig avkjøling for å oppnå en gjenværende valgt produkt damp som en naturharpiks oppnås fra. Naturharpiksen omfatter et totalt fenolisk innhold på fra omtrent 30% til omtrent til omtrent 80% (vekt/vekt), og er videre kjennetegnet ved å ha en tiltalende røykaktig lukt. Naturharpiksen er overraskende blitt funnet å være egnet for bruk i klebemiddelsammensetninger uten å kreve noen ytterligere prosedyrer med ekstrahering eller fraksjonering. Klebemidler omfattende opptil 60% naturharpiks er blitt fremstilt og testet ved fremstilling av plater og funnet å utvise lignende egenskaper som forbindes med kommersielt tilgjengelige harpikser. Naturharpiksen kan erstatte fenol, eller både fenol og formaldehyd i fenolholdige harpiks. Likeledes kan naturharpiksen erstatte en betydelig del av komponentene i ureaholdige harpikser.

- Den foreliggende oppfinnelse vedrører en bearbeidet naturharpiks, og en fremgangsmåte for fremstilling av en slik bearbeidet naturharpiks. Den foreliggende oppfinnelse vedrører også en klebemiddel-harpiksblanding omfattende en slik bearbeidet naturharpiks, og et plateprodukt omfattende en slik klebemiddel-harpiksblanding. Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre en naturharpiksblanding omfattende en slik bearbeidet naturharpiks.
- 10 Den foreliggende oppfinnelse omhandler fremstilling og anvendelse av en naturharpiks avledet fra tre, bark, rester fra skogsdrift, rester fra treindustrien og andre biomassematerialer under anvendelse av rask pyrolyse, og dens anvendelse som et klebemiddel ved fremstilling av ferdige
- 15 treprodukter.

#### Bakgrunn for oppfinnelsen

- "Harpiks" er en generisk betegnelse som benyttes til å beskrive både naturlige og syntetiske limtyper som utleder sine klebende egenskaper fra sin iboende evne til å polymerisere på en ensartet og forutsigbar måte. Det overveldende flertall av moderne industrielle harpikser er syntetiske, og er normalt avledet fra petroleumsråmaterialer. To av de viktigste klassene av syntetiske harpikser, uttrykt ved
- 20 produksjonsvolum og totalt salg, er fenolformaldehyd (P/F) og ureaformaldehyd (U/F) harpikser. I begge tilfeller er den prinsipale markedsanvendelse for bruk som et limbindemiddel i menneskelig fremstilte treprodukter.
- 30 Fenolformaldehyd (P/F) harpiks har på grunn av sin motstand mot fuktighet en spesiell verdi i ytre (utendørs) eller fuktige omgivelser. Det er derfor det ledende klebemiddel som anvendes for fremstilling av finér, plater med orienterte spon (oriented strand board, OSB-plate) og wafer-plater
- 35 (Sellers 1996). P/F harpikser anvendes også i utstrakt grad i laminater, isolasjon, støpingsmaterialer, formingsforbindelser, slipemidler og friksjonsmaterialer for transportindustrien (det vil si koblingsbelegg, plate/skivebelegg og transmisjonskomponenter). Som navnet antyder er de prinsi-

påle bestanddeler i P/F klebemidler fenol og formaldehyd. Det ferdige produkt er imidlertid faktisk en blanding av P/F, kaustisk middel og vann. Assorterte fyllstoffer, ekstendere og dispergeringsmidler kan deretter tilsettes for spesifikke  
5 klebende anvendelser.

Formaldehydbestanddelen i P/F harpiks er avledet fra metanol, normalt fremstilt fra naturgass. Fenolbestanddelen er typisk fremstilt fra benzen og propylen via et kumen-mellomprodukt.  
10 Et tillegg til fremstilling av P/F klebemiddel anvendes fenol ved fremstilling av andre viktige produkter, for eksempel Bisphenol A og Caprolactam. Bisphenol A er en prinsipal komponent i polykarbonater anvendt i bildeler, CD-plater og datamaskindisketter, og Caprolactam er et råmateriale for  
15 Nylon 6 som benyttes i flekkbestandige tepper.

Når de blandes sammen i vann og med kaustisk middel tilsatt som en katalysator, undergår fenol og formaldehyd en kondensasjonsreaksjon til å danne enten orto- eller para-metylol-  
20 fenol. Den resulterende P/F harpiks, som sendes ut på markedet, er en mørkebrun væske som er polymerisert og tverrbundet i middels grad. Den herdes deretter i den endelige plate, laminat eller annet produkt uten katalysator ganske enkelt med tilføring av varme idet sluttpolymeriser-  
25 ingen og tverrbindingen på dette tidspunkt foregår via kondensasjonsreaksjoner. Frigjøringen av fritt formaldehyd under trinnene med harpiksfremstilling og harpiksbruk er et anliggende sett fra et helse- og sikkerhetsperspektiv. Videre har kostnadene forbundet med formaldehydproduksjon økt og det  
30 er et behov på området for alternative materialer for bruk som tre-klebmidler og -bindemidler.

Et alternativ for fenol som er blitt betraktet er lignin. Lignin og P/F formaldehydharpikser er strukturert sett svært  
35 like. Lignin er en random nettverkspolymer med en rekke forskjellige bindinger, basert på fenylpropanenheter. Ligninbaserte klebemiddelsammensetninger er blitt testet for bruk i fremstilling av finér, sponplater og fiberplater. Tilsetningen av polymert lignin til P/F sammensetninger er

blitt funnet å for tidlig geldanne P/F harpiksen og derved redusere lagringsbestandigheten, begrense permeasjonen av lignin-P/F harpiksen inn i treet og frembringe en liten mekanisk binding (Kelley 1997).

5

Pyrolyse av lignin er blitt betraktet som en potensiell metode for oppgradering av lignin til mer anvendelige harpikser av fenolisk type. Mens relativt mild termisk eller termokatalytisk bearbeiding ved lave trykk kan anvendes til å bryte ligninmakromolekylene ned til mindre makromolekyler, ligninsegmenter og monomere kjemikalier, kan slike prosedyrer forårsake kondensasjonsreaksjoner som danner høykondenserte strukturer slik som kull og tjære, snarere enn depolymeriserte ligninfragmenter eller monomere kjemikalier.

15

Et ytterligere alternativ for fremstilling av fenoliske forbindelser involverer anvendelse av pyrolyseoljer produsert i den raske pyrolysen av tre og annen biomasse. Disse pyrolyseoljer utgjøres av en kompleks blanding av forbindelser inkluderende fenol, guaiakol, syringol og parasubstituerte derivater, karbohydratfragmenter, polyoler, organiske syrer, formaldehyd, acetaldehyd, furfuraldehyd og andre oligomere produkter (Pakdel et al. 1996). Tre-avledet lignin og ligninrike pyrolytiske biooljer har imidlertid manglet konsistens og har utvist dårligere egenskaper ved sammenligning med fenol-formaldehydharpikser (Chum et al. 1989, Scott 1988, Himmelblau 1997, Kelley et al. 1997).

25

På grunn av kompleksiteten av pyrolytisk avlede biooljer er ytterligere bearbeiding nødvendig for å oppnå egnede fraksjoner som er anvendbare som en erstatning for fenol, eller for å betraktes som en ekstender for petroleumsavledet fenol med P/F harpikssammensetninger. Fenolforbindelsen avledet fra pyrolyseoljer krever typisk separasjon før anvendelse for å fjerne urenheter. En slik metode involverer vannekstraksjon av heloljen, etterfulgt av presipitering og sentrifugering eller filtrering og tørking av den ikke-vandige fraksjon for å fremstille en "pyrolytisk ligninfraksjon" (Scott 1988). Klebemiddelsammensetninger fremstilt ved

30

35

anvendelse av pyrolytisk lignin ble imidlertid funnet å være dårligere enn P/F harpikssammensetninger med hensyn til både farge og lukt, og krevde lange presstider for å unngå delaminering av wafer-plater. Tester indikerte at ingen av  
5 de pyrolytiske ligninprøver oppfylte testkravet til indre binding (IB) (Scott 1988, se sidene 91-92).

I US 4 209 647 (24. juni 1980) omhandles en fraksjoneringsmetode for fremstilling av en fenolberiket pyrolyseolje som  
10 involverer en flertrinnsprosess som selektivt solubiliserte nøytrale fenoler, og organiske syrer av heloljen med NaOH etterfulgt av ekstraksjon med metylenklorid. Denne flertrinnsprosessen er imidlertid kostbar, arbeidskrevende, tidkrevende og involverer anvendelse av flyktige løsnings-  
15 midler som er kjent for å være helseskadelige.

En annen fraksjoneringsmetode involverer tilsetning av etylacetat til helolje til å gi etylacetat-oppløselige og -uoppløselige fraksjoner, etterfulgt av en vannvasking og  $\text{NaHCO}_3$   
20 ekstraksjon av den etylacetat-oppløselige fraksjon, med avdamping av etylacetatet til å gi en fraksjon inneholdende fenoliske og nøytrale forbindelser (P/N) avledet fra pyrolyseoljen (Chum et al. 1989, US patenter 4 942 269, 17. juli 1990, og 5 235 021, 10. august 1993). Innledende resultater  
25 med P/N fraksjonene åpenbarte at fraksjonerte pyrolyseoljer kunne anvendes i P/F harpiksblandinger, siden P/N holdige harpikser utviste ekvivalente geldannelsestider som anført for P/F harpikser. Fraksjoneringsprosedyren er imidlertid ikke egnet for produksjon i industriell målestokk, og denne  
30 prosessen er heller ikke kostnadseffektiv for fremstilling av alternative komponenter for bruk i P/F harpikser i kommersiell målestokk (Kelley et al. 1997).

Alle de prosesser som er omhandlet i teknikkens stilling som  
35 angitt i det foregående involverer ekstraksjon av en fenolforsterket fraksjon fra hele pyrolyseoljeproduktet ved anvendelse av løsningsmidler og alkali.

**Oppsummering av oppfinnelsen**

Den foreliggende oppfinnelse omhandler fremstilling og bruk av en bearbeidet naturharpiks avledet fra tre, bark og andre biomasserester under anvendelse av rask pyrolyse. Natur-  
5 harpiksene (NR) i henhold til oppfinnelsen oppnås fra den raske pyrolysen av treprodukter.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således en bearbeidet naturharpiks, kjennetegnet ved at den omfatter:

10

- i) innhold av fri fenol fra 0,001% til 0,1% (vekt/vekt),
- ii) et totalt fenolisk innhold fra 64% til 73% (vekt/vekt),
- iii) en røykaktig lukt,
- (iv) et innhold av syrer på opp til 5% (vekt/vekt) og
- 15 (v) et innhold av karbonylforbindelse på mellom 22-27% (vekt/vekt).

Den foreliggende oppfinnelse vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av den bearbeidede naturharpiks i henhold  
20 til oppfinnelsen, kjennetegnet ved at den omfatter trinnene:

- i) oppnåelse av en produktdampstrøm fra en rask pyrolyse-biomassereaktor,
- ii) eksponering av produktdampstrømmen for et første hurtig  
25 kjøletrinn for å fjerne et første sett av komponenter fra produktdampstrømmen, idet det derved dannes en valgt produktdampstrøm, og
- iii) eksponering av den valgte produktdampstrøm for et andre hurtig kjøletrinn, til å danne et produkt
- 30 iv) bearbeiding av produktet for å redusere innhold av organisk syre idet den bearbeidede naturharpiks derved dannes.

Ved bearbeiding for å fjerne organiske syrer kan det  
35 fremstilles en naturharpiks som kan benyttes som en erstatning for enten noe av fenolkomponenten av en fenolholdig formaldehydharpiks eller for både fenol- og formaldehydkomponentene av harpiksen, eller som en erstatning i harpikser av urea-formaldehyd-type.

Naturharpiksene i henhold til den foreliggende oppfinnelse utviser høy reaktivitet som skyldes tilstedeværelsen av et høyt antall aktive seter for binding og tverrbinding under polymerisering.

5

I samsvar med den ovennevnte fremgangsmåte kan det første sett av komponenter fjernes fra produktdampene i en første kondensator. Naturharpiksproduktet i henhold til trinn (iii) kan oppnås fra den valgte produktdamp ved anvendelse av kondensatorer med direkte væskekontakt, i en sekundær kondensator, og andre nedstrøms-komponenter inkluderende en demister og et filtersjikt.

10

Den foreliggende oppfinnelse vedrører også en klebemiddel-harpiksblanding, kjennetegnet ved at den omfatter:

15

opp til 40% (vekt/vekt) av en bearbeidet naturharpiks, i henhold til oppfinnelsen; fenol eller urea, eller fenol og urea; og formaldehyd.

20

Den foreliggende oppfinnelse vedrører også en klebemiddel-harpiksblanding, kjennetegnet ved at den omfatter:

25

opp til 60% (vekt/vekt) av en bearbeidet naturharpiks, i henhold til oppfinnelsen; fenol eller urea, eller fenol og urea; og formaldehyd.

30

Klebemiddel-harpiksblandingen som definert ovenfor kan omfatte en andre klebemiddelharpiks valgt fra en fenolholdig eller ureaholdig formaldehydharpiks. Videre kan den fenolholdige eller ureaholdige formaldehydharpiks være valgt fra gruppen bestående av fenolformaldehyd, ureaformaldehyd, fenolmelaminureaformaldehyd, melaminureaformaldehyd og fenolureaformaldehyd.

35

Videre kan klebemiddel-harpiksblandingen i henhold til oppfinnelsen ytterligere kjennetegnes ved at en del av

formaldehydet i formaldehyd-fenolharpiksen er erstattet med NR, og hvori NR erstatter opptil omtrent 50% av formaldehydinnholdet av harpiksen. Foretrukket omfatter klebemiddelblandingen et forhold formaldehyd:fenol på fra  
 5 omtrent 1,5:1 til omtrent 3:1. Oppfinnelsen er også rettet på en klebemiddelblanding hvori en del av formaldehydet i en urea-formaldehydharpiks er erstattet med NR.

Oppfinnelsen vedrører i en utførelsesform også en  
 10 naturharpiks som er vasket, og blandinger av naturharpiks som omfatter naturharpiksen definert ovenfor og vasket naturharpiks. Videre kan klebemiddel-harpiksblandingene omfatte vasket naturharpiks og naturharpiksblandinger. Oppfinnelsen inkluderer også fenolholdige formaldehyd-  
 15 harpikser som omfatter vasket naturharpiks som erstatter opptil 100% av fenolinnholdet av den fenolholdige harpiks.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører også en naturharpiks-blanding, kjennetegnet ved at den omfatter:

- 20 omtrent 50% av en bearbeidet naturharpiks i henhold til oppfinnelsen; og  
 omtrent 50% av en naturharpiks, idet naturharpiksen er fremstilt ved
- 25 i) oppnåelse av en produktdampstrøm fra en rask pyrolyse-biomassereaktor,
  - ii) eksponering av produktdampstrømmen for et første hurtig kjøletrinn for å fjerne et første sett av komponenter fra produktdampstrømmen, idet det derved dannes en valgt  
 30 produktdampstrøm, og
  - iii) eksponering av den valgte produktdampstrøm for et andre hurtig kjøletrinn til å danne naturharpiksen.

Den bearbeidet naturharpiks-holdige klebemiddelblanding i  
 35 henhold til oppfinnelsen kan anvendes ved fremstilling av et plateprodukt. Plateproduktet kan være valgt fra:

laminert tre, finér, sponplate, sponplate med høy densitet, plate med orienterte spon (OSB-plate), fiberplate av medium densitet, hard trefiberplate eller wafer-plate.

- 5 Den foreliggende oppfinnelse vedrører også et plateprodukt, kjennetegnet ved at det omfatter den bearbeidet naturharpiksholdige klebemiddelblanding i henhold til oppfinnelsen.

Foretrukket er plateproduktene valgt fra gruppen bestående av  
10 laminert tre, finér, sponplater, sponplater med høy densitet, plater med orienterte spon (OSB-plater), fiberplater med middels densitet, harde trefiberplater eller wafer-plater. Videre kan plateproduktet fremstilt ved anvendelse av klebemiddelblanding i henhold til oppfinnelsen anvendes for  
15 utvendige anvendelser.

Anvendelse av en rask pyrolyseprosess for å fremstille bio-oljen er fordelaktig ved at den raske pyrolyseprosessen depolymeriserer og homogeniserer den naturlige limkomponenten av  
20 tre, som er lignin, mens andre bestanddeler på samme tid også depolymeriseres inkluderende cellulose og hemicellulose. Avhengig av biomasseråmaterialet varierer utbytte av produkt fra 15-20% av råmaterialet og utviser egenskaper som er anvendelige i for eksempel fenolholdige eller ureaholdige  
25 formaldehydharpiksblandinger. Produktet kan erstatte noe av fenolinnholdet, eller noe av fenol-og formaldehydinnholdet, i fenolholdige formaldehydharpikser, og slike sammensetninger tilfredsstiller eller overstiger någjeldende industri-spesifikasjoner for fenolformaldehydharpiks. Videre kan  
30 produktet erstatte noe av formaldehydet i ureaholdige formaldehydharpikser. Produktet kan fullstendig erstatte fenolinnholdet i fenolharpikser, og kan også anvendes i ureaholdige formaldehydharpikssammensetninger.

- 35 Ytterligere utførelsesformer av fremgangsmåten for fremstilling av den bearbeidede naturharpiks, klebemiddelharpiksblandingene og plateproduktet i henhold til oppfinnelsen fremgår av de uselvstendige patentkrav.

### Kort beskrivelse av tegningene

Disse og andre trekk ved oppfinnelsen vil gå klarere frem fra den etterfølgende beskrivelse hvor det refereres til de vedføyde tegninger hvor:

5

Fig. 1 viser et skjema over et raskt pyrolysesystem.

Fig. 2 viser forholdet mellom viskositeten til NR med økt temperatur.

10

Fig. 3 viser infrarødt-spektra oppnådd fra fig. 3A: NR og fig. 3B: alkali NR. Båndene til spektrene er angitt som følger:

- 1 O-H strekkinger av karboksylsyrer, alkoholer og fenoler  
(dette båndet er ikke selektivt),
- 2 C-H strekkinger av aromatiske og alifatiske forbindelser,
- 3 C=O strekkinger av karboksylsyrer og aldehyder/ketoner,
- 20 4,4' aromatiske ringer, skelett-sammenbindinger i planet,
- 5 O-H fenolisk sammenbinding,
- 6 C-O strekking av primære alkoholiske grupper.

### Beskrivelse av foretrukket utførelse.

- 25 Den foreliggende oppfinnelse vedrører fremstilling og bruk av en naturharpiks, avledet fra trebark og andre biomasserester ved anvendelse av rask hydrolyse.

Med "bioolje" eller "helolje" menes hele væskefraksjonen oppnådd etter den raske pyrolysen av tre eller annen biomasse. Heloljen oppnås fra produktdampen som dannes sammen med kull etter pyrolyse. Etter fjerning av kullet kondenserer produktdampen og samles i en eller flere kondensatorer som er typisk koblet i serie. Helolje eller bioolje referer til kombinasjonen av de kondenserte produktene oppnådd fra alle kondensatorene.

Med "fenoliske bestanddeler" menes det polymere fenoler avledet fra lignin (lignin er en fenolisk polymer som holder tre- og barkfibre sammen og som gir treet sin styrke).

40

Med "forsterkningsmidler" menes det karbonylforbindelser, typisk lette aldehyder og ketoner.

Med "valgt produktdamp" menes det produktdampen som forblir  
5 en damp etter fjerning av kull og den etterfølgende fjerning  
av andre pyrolyseprodukter kondensert ved minst ett hurtig  
kjøletrinn. Den valgte produktdamp er typisk kjennetegnet  
ved at den har et lavere syreinnhold enn et produkt oppnådd  
som et resultat av det tidligere minst ene kjøletrinn. Videre  
10 omfatter den valgte produktdamp et fenolisk innhold med  
høyere molekylvekt, viskositet og pH ved sammenligning med  
det tidligere oppnådde produkt.

Med "fenolholdig formaldehydharpiks" menes det klebemiddel-  
15 blandinger som omfatter fenol som en av sine bestanddeler.  
Slike harpikser inkluderer men er ikke begrenset til fenol-  
formaldehyd (PF), fenolisk melaminureaformaldehyd (PMUF) og  
fenolureaformaldehyd (PUF)harpikser. Med "ureaholdige  
formaldehydharpikser" menes det likeledes klebemiddel-  
20 blandinger omfattende urea som en av sine bestanddeler, for  
eksempel men ikke begrenset til ureaformaldehyd (UF), fenol-  
ureaformaldehyd (PUF), fenolmelaminureaformaldehyd (PMUF) og  
melaminureaformaldehyd (MUF)harpikser. Uten ønske om å  
bindes av noen teori menes det at tilsetningen av NR til  
25 ureaholdige harpikser adderer eller komplementerer fenol-  
innholdet av disse harpiksene på grunn av det høye fenoliske  
innhold av NR. En UF harpiks som er delvis erstattet med NR  
kan derfor betraktes som en PUF lignende harpiks.

30 Naturharpiksen (NR) i henhold til oppfinnelsen er ikke et hel  
bioolje-produkt, den er snarere en valgt raffinert fraksjon  
av hele væskeproduktet, foretrukket dannet fra den raske  
pyrolysen av tre. Andre prosesser som er i stand til å  
flytendegjøre tre kan imidlertid også anvendes til å frem-  
35 stille et produkt som en NR kan oppnås fra. Den raffinerte  
fraksjon utgjøres primært av depolymerisert lignin og andre  
reaktive komponenter inkluderende fenoliske forbindelser som  
tilveiebringer en oppstilling av aktive seter for binding og  
tverrbinding innen NR sammensetninger. Ikke-reaktive kom-

ponenter fjernes under fremstillingen av NR. Den isolerte NR fraksjon underkastes ikke løsningsmiddel- eller andre fraksjoneringsprosesser som benyttes i teknikkens stilling, den kondenseres heller ikke (det vil si underkastes kondenseringsreaksjoner) noe som typisk ville utføres for alminnelige eller vakuumpyrolyse-væskeprodukter. Uten ønske om å bindes av noen teori er det mulig at utelatelsen av slike kondenseringsreaksjoner under dannelsen av NR i henhold til oppfinnelsen er en primær årsak til den høye reaktiviteten til NR som et harpiksmiddel.

Rask pyrolyse av tre eller andre biomasserester resulterer i dannelse av produktdamper og kull. Etter fjerning av kullkomponentene fra produktstrømmen kondenseres produktdampene for å oppnå en helolje eller biooljeprodukt fra pyrolyse. En egnet rask pyrolyseprosess for fremstilling av en slik bioolje er beskrevet i WO 91/11499 (Freel and Graham, publisert 8. august 1991), og er vist skjematisk i fig. 1. I korte trekk inkluderer systemet et tilførselssystem (10), en reaktor (20), et partikkelformet uorganisk varmebærer-reoppvarmingssystem (30), og for oppfinnelsens formål beskrevet heri, primære (40) og sekundære (50) kondensatorer, hvor igjennom produktdampene dannet under pyrolyse avkjøles og samles ved anvendelse av et passende kondensatormiddel (80). Et produkt oppnås fra den sekundære kondensator, demister (60) og fiberfiltersjikt (70), eller en kombinasjon derav. Det skal imidlertid forstås at analoge raske pyrolysesystemer, omfattende forskjellig antall eller størrelse av kondensatorer, eller forskjellige kondenseringsmidler kan anvendes for den selektive fremstilling av NR i henhold til oppfinnelsen.

En del av produktdampene dannet under rask pyrolyse avkjøles hurtig i det primære kondenseringsoppsamlingsmiddel angitt ovenfor. Denne hurtige avkjøling muliggjør den selektive separasjon av en valgt produkt damp fra det kondenserte væskeprodukt som forblir i den primære kondensator. En NR samles fra den valgte produkt damp, oppnådd fra komponenter nedstrøms fra den primære kondensator, for eksempel men ikke begrenset

til den sekundære kondensator, demister og fiberfiltersjikt. Det skal forstås at andre raske pyrolysesystemer, med ulike kondensatormiddelordninger, effektivt kan anvendes til å delvis rense produktdampen ved fjerning av en væskefraksjon  
5 fra produktdampen og dannelse av en valgt produktdamp, hvorfra det kan oppnås en NR-fraksjon.

Kondensatorsystemet anvendt i det raske pyrolysereaktor-system, angitt i fig. 1, involverer anvendelse av kondensatorer (80) med direkte væskekontakt for å avkjøle pyrolyse-  
10 oljeproduktet. I den foretrukne utførelsesform oppnås væske, anvendt i disse kondensatorene til å avkjøle pyrolyseproduktet, fra det tilsvarende avkjølte primære eller sekundære kondensatorprodukt (90), (fig. 1). Som det vil  
15 være åpenbart for den fagkyndige på området kan imidlertid enhver annen forenlig væske for avkjøling av produktet i den andre kondensator også anvendes for dette formål. Videre er det betraktet å være innenfor rammen av oppfinnelsen at andre skrubber- eller kjølemidler inkluderende varmevekslinger som  
20 omfatter faste overflater og lignende også kan anvendes for avkjøling av produktdampene, inkluderende den valgte produktdamp.

Med termisk fraksjon menes det prosessen for oppnåelse av en  
25 selektiv fraksjon av produktdampen oppnådd fra rask pyrolyse etter fjerning av produkter fra produktdampstrømmen som hurtig avkjøles (for eksempel fra omtrent 500°C til omtrent 20°C i løpet av millisekunder). Produktet som er tilbake som en valgt produktdamp etter det hurtige avkjølingstrinn kan  
30 overraskende benyttes direkte som en erstatning av bestanddeler i klebemiddelharpikser, slik som fenolformaldehyd, ureaformaldehyd eller beslektede harpikser som definert ovenfor.

Uten ønske om å bindes av noen teori menes det at den hurtige  
35 avkjøling av produktdamper i den første kondensatoren fjerner forbindelser som forstyrrer anvendelsen av biooljer i klebemiddelharpikssammensetninger. Produktene fjernet fra produktdampen i den første kondensatoren er slike som er lett oppløselige og raskt avkjøles. De mindre oppløselige forbin-

delser og slike som danner aerosoler eller en annen form som hjelper til at de kan forbli i produktdampen, overføres til den sekundære kondensator. Denne overførte produktdamp er da en valgt produktdamp, som utgjøres av en hovedsakelig fenolisk fraksjon, og også inneholdende aldehyder, og forsyner NR med sine ønskede egenskaper for bruk i klebemiddelsammensetninger.

NR i henhold til oppfinnelsen bearbeides for å fjerne innholdet av organisk syre i harpiksen. Enhver passende metode kan benyttes for dette formål og for eksempel, og uten ønske om å begrenses til denne metoden, kan NR i henhold til oppfinnelsen vaskes i vann ved å blande NR i vann, la fase-separasjon finne sted og utvinne oljefraksjonen. En slik bearbeidet NR blir for oppfinnelsens formål betegnet som "NRP". NRP fremstilt på denne måten omfatter det fenoliske og aldehydinnholdet av en NR, med et dramatisk redusert innhold av organisk syre ved sammenligning med ubearbeidet NR, og er en mer konsentrert form av en NR. Som et resultat inneholder NRP opptil omtrent 80% (vekt/vekt) fenoliske bestanddeler.

Det er også blitt observert at NRP fortynnet med ubearbeidet NR danner et produkt som er egnet bruk i klebemiddel-harpikssammensetninger. For eksempel refererer NR50 til en 50-50 blanding av NRP og ubearbeidet NR, men som det imidlertid ville være åpenbart for en fagkyndig på området kan andre blandingsforhold også oppnås og anvendes for de formål som er omhandlet heri.

Den således dannede NRP har erstattet noe av fenolinnholdet i PF-harpikser, og slike sammensetninger tilfredsstiller eller overstiger någjeldende industrispesifikasjoner for PF-harpiks. Mer spesielt har NR erstattet opptil omtrent 60% av fenolinnholdet i PF-harpikser, og foretrukket opp til omtrent 100% av fenolinnholdet i en PF-harpiks. Således dannede harpikser kan omfatte opptil omtrent 40% (vekt/vekt) av NR. Likeledes har NR også blitt anvendt som erstatning i PMUF og PUF harpikser. Videre har NR i henhold til oppfinnelsen på

vellykket måte erstattet opptil omtrent 60% (vekt/vekt) av ureaformaldehydet i UF-harpikser, og har effektivt blitt anvendt i PMUF og MUF harpikser.

5 Som et resultat av å velge en spesifikk termisk fraksjon for fremstilling av NR er utvinningsteknikken mer selektiv enn løsningsmiddelekstraksjonsbaserte metoder. For eksempel resulterte P/N fraksjonen ekstrahert ved anvendelse av etylacetat (for eksempel US 4 942 269, US 5 235 021) i en fraksjon som omfatter enhver forbindelse som er oppløselig i dette løsningsmiddelet og som koekstraheres sammen med de 10 ønskede harpiksforbindelser. Flere av disse koekstraherte forbindelser er duftende (for eksempel lakton, en bitter forbindelse) mens andre fortynner P/N harpiksen. Den termiske utvinningsteknikk i henhold til oppfinnelsen er 15 selektiv ved at hovedsakelig alle de ønskede harpikskomponenter (naturlige fenoliske forbindelser avledet fra lignin) utvinnes, mens andre ikke-ønskede forbindelser fjernes i andre fraksjoner. Som et resultat utviser NR i 20 henhold til oppfinnelsen mange fordelaktige egenskaper i forhold til tidligere kjente pyrolyseoljeekstraksjoner og krever betydelig mindre forberedelse. For eksempel:

1. NR har en tiltalende "røyklignende" lukt, og mangler den 25 bitre lukten av løsningsmiddelekstraherte fraksjoner - når benyttet i klebemiddelapplikasjoner er det ingen resterende lukt. Løsningsmiddelekstraherte fremstillinger, slik som P/N ekstraksjoner, krever ytterligere bearbeiding for å fjerne den bitre lukten,
- 30 2. i løsningsmiddelekstraherte prosesser, inkluderende prosessen anvendt for å oppnå P/N, reagerer løsningsmiddelet med rester i fraksjonen som ikke er anvendt for P/N, til å danne salter. Disse saltene må utvinnes ved anvendelse av en gjenvinningskjel som krever ytterligere 35 kostnader, og den resterende biolje er ikke tilgjengelig for andre kommersielle anvendelser. NR isoleres på den annen side som et termisk kutt som fremdeles tillater at den gjenværende biolje bearbeides etter behov for andre kommersielle anvendelser uten kontamenering,

3. den raske pyrolysemetoden anvendt for fremstillingen av bioolje, inkluderende NR, har på vellykket måte blitt oppskalert fra forsøk på arbeidsbenken til industrielle/-kommerisielle produksjonsnivåer (se WO 91/11499). Fremstillinger av NR produseres derfor enkelt i en kommersiell målestokk.

#### Egenskaper av NR

NR fremstilt ved hjelp av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er blitt funnet å være ensartet mellom batch-til-batch produksjonskjøringer av NR (som testet ved anvendelse til produksjon av OSB, se nedenfor), selv ved anvendelse av forskjellige råmaterialer inkluderende løvtre og bartre.

Molekylvekt anvendes typisk som en indeks for reaktivitet og viskositet av klebemiddelharpiks, idet høyere molekylvekter indikerer høyere viskositet, og en tilsvarende mangel på aktive seter som er nødvendig for tverrbinding og bindingsstyrke i kommersielle harpikssammensetninger. Med NR produktet fremstilt ved å følge fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er imidlertid forholdet mellom molekylvekt, viskositet og reaktivitet ikke gyldig.

Det frie fenolinnhold av harpikssammensetninger anvendes også til å bestemme egnetheten av alternative materialer i PF-harpikssammensetninger. Det bearbeidede NR fremstilt ved å følge fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kjennetegnes ved at den har et svært lavt innhold av fri fenol, fra 0,001 til 0,1% (vekt/vekt), likevel er det totale fenoliske innhold ganske høyt, opptil omtrent 80%. Det er det fenoliske innhold som er svært reaktivt og tilveiebringer en oppstilling av aktive seter for binding og tverrbinding i NR sammensetninger.

Videre er det ubearbeidede NR (NR) kjennetegnet ved de følgende parametre, idet disse parametrene selv om de er typiske imidlertid er oppnådd fra en prøve og variasjoner i disse verdiene må forventes:

|    | Vanninnhold<br>(vekt%) | pH  | Densitet<br>(g/ml) | Faststoff-<br>innhold<br>(vekt%) | Aske-<br>innhold<br>(vekt%) | Viskositet<br>ved<br>75°C (cSt) |
|----|------------------------|-----|--------------------|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| NR | 14                     | 2,2 | 1,268              | 0,706                            | 0,105                       | 59,8                            |

5

Viskositeten av NR over et temperaturområde er fremvist i fig. 2.

10 Infrarødt-spektra av NR og alkali NR er fremvist i henholdsvis fig. 3A og 3B. Lignende spektra observeres for begge NR prøver. 1700  $\text{cm}^{-1}$  båndet som tilsvarer karbonylgruppen (bånd identifisert som 3) er redusert i fig. 3B, siden R-COOH blir R-COO<sup>-</sup> under alkalibetingelsene.

15 Den ubearbeidede NR omfatter fra 10 til 20% vann, idet den imidlertid er uoppløselig i vann på grunn av sin lave polaritet og høye innhold av ikke-polare organiske forbindelser. Ved å øke pH av den ubearbeidede NR (til omtrent 10) og omdanne den til sin fenoksydion-form oppnår den en  
20 gummilignende konsistens, er vannoppløselig og kan anvendes i formaldehyd-fenolsammensetninger. Den ubearbeidede NR er oppløselig i organiske løsningsmidler som for eksempel aceton, metanol, etanol og isopropanol. På grunn av hydrofobisiteten til ubearbeidet NR er den kjemisk forenlig i  
25 sammensetningen av fenolisk baserte harpikser. Ubearbeidet NR er oppløselig i en blanding av vann/fenol og gir ved reaksjon med formaldehyd metyol-vannoppløselige derivater.

Infrarødt-analyse av ubearbeidet NR og alkali NR er vist i  
30 fig. 2A og fig. 2B. De samme båndene detekteres mellom de to NR prøvene, i alkali NR (fig. 3B) blir imidlertid 1700  $\text{cm}^{-1}$  båndet (vedrørende karbonylgruppen #3, R-COOH) R-COO<sup>-</sup> under alkalibetingelsene.

35 Kalorimetrisk analyse indikerer at ubearbeidet NR har en nedre brennverdi på 4355 kal/g (18,22 MJ/kg), med en øvre brennverdi på 4690 kal/g (19,62 MJ/kg).

Ubearbeidet NR er stabil og homogen og har blitt lagret i mere enn 12 måneder uten tap i sine egenskaper.

NRP fremstillingene i henhold til oppfinnelsen utviser

- 5 egenskaper som ligner på egenskapene til ubearbeidet NR med det spesielle unntak at innholdet i NRP av fenoliske bestanddeler øker opptil omtrent 80% (vekt/vekt), og pH er mere nøytral. Den nøyaktige pH til NRP er vanskelig å bestemme ettersom vann er nødvendig for denne testen.
- 10 Imidlertid kan syreinnholdet av NRP bestemmes ved gasskromatografi (GC). GC analyse indikerer at opptil 90% eller mer av innholdet av organisk syre i NR fjernes som et resultat av vaskingprosedyren. På grunn av fjerningen av innholdet av organisk syre er NRP en mer konsentrert form av NR. Innholdet
- 15 av fenoliske bestanddeler, og pH av NR-NRP blandinger, for eksempel NR50, vil variere avhengig av andelene av NR eller NRP i blandingen.

NR50 er omtrent 50% NRP og 50% rå NR. NR50 fremstilles ved å

- 20 blande to NR produkter, rå NR fra prosessen og NRP.

#### NR60

NR60 er en væske som er omtrent 60% NRP. Uttrykket "NR60" er imidlertid ikke representativt for et enkelt NR produkt.

- 25 NR60 er ikke fremstilt ved blanding av rå NR og NRP som tilfellet er med NR50. NR60 er fremstilt fra rå NR, etter at rå NR er devolatilisert og derved konsentrerer den rå NR til NR60 (det vil si økning av konsentrasjonen av NRP ved å drive ut ikke-NRP flyktige bestanddeler). De ikke-NRP flyktige
- 30 bestanddeler kan drives ut ved anvendelse av ethvert passende middel, for eksempel men ikke begrenset til oppvarming eller fordampning under vakuüm. Det skal forstås at uttrykket "NR60" representerer en NR som kan omfatte en rekke forskjellige konsentrasjoner av NRP avhengig av det initialt anvendte
- 35 NRP innhold. "NR60" inkluderer derfor en NR som omfatter fra omtrent 40% til omtrent 90% NRP. NR60 kan oppnås fra en rekke forskjellige lignocellulose-råmaterialkilder inkluderende bartre, løvtre, bark, hvittre eller andre lignocellulose-biomasseråmaterialer, for eksempel bagasse (sukker-

rørrest). Anvendelsen av PF/NR60 harpikser er diskutert i eksemplene 7-10, en spesifikk NR60 harpikssammensetning, oppnådd fra bark, (NRB) er diskutert i eksempel 10.

- 5 Ulikt NR eller NR50, blir den karakteristiske røykaktige lukt betydelig redusert i NR60 under prosessen med devolatilisering/konsentrering.

NR60 kan være avledet fra NR eller fra valgte NR fraksjoner  
10 avledet fra den raske pyrolysen av tre som beskrevet ovenfor (det vil si fra visse kondensatorer, filtre, demistere etc.), eller fra den hele rå bioolje som dannes i pyrolyseprosessen. NR fraksjoner og hel bioolje kan bearbeides og konsentreres på flere måter for å danne NR60; fordampning eller destilla-  
15 sjon (for eksempel rennende film, vakuumdestillasjon, våtfilm-fordampning etc., eller selektiv kondensering av den rå NR, NR fraksjoner eller hele biooljen), selektiv presipitering, eller enhver annen fysisk eller kjemisk prosess som fjerner, fordamper, isolerer eller på annen måte driver ut  
20 visse syrer, flyktige bestanddeler, vann og andre lette komponenter som er mindre effektive med hensyn til harpiksegenskaper og som inneholder luktende komponenter.

Uten at den foreliggende oppfinnelse skal begrenses på noen  
25 måte, kan NR60 fremstilles ved oppvarming av NR materiale (det vil si rå NR, NR fraksjoner eller hel bioolje) under vakuum til en temperatur som er tilstrekkelig til å devolatilisere luktende og ikke-harpiks-komponenter. Vanninnholdet overvåkes for å bestemme graden av devolatilisering slik at  
30 det oppnås et endelig vanninnhold på mellom omtrent 1 og omtrent 10%. Foretrukket er det endelige vanninnhold mellom omtrent 3 og omtrent 5%.

Så snart den ønskede grad av devolatilisering er blitt nådd,  
35 tilsettes vann tilbake for å redusere viskositeten av NR60 produktet til en ønskelig spesifikasjon. Typisk tilsettes tilstrekkelig vann til å bringe vanninnholdet til et nivå i området fra omtrent 10 til omtrent 25%. Foretrukket er det endelige vanninnhold omtrent 15 til omtrent 18%.

Bestemmelse av viskositet, syreinnhold og NRP innhold for NR60 omfattende 60% NRP kjennetegnes med syrer (tørrvekt%) 2-4 %, vanninnhold mellom 15-18%, NRP er omtrent 60% og viskositet ved 70°C er i området 30 til 150 cSt. En NR60

5 omfattende en rekke NRP konsentrasjoner kan fremstilles på en lignende måte som angitt ovenfor.

En sammenligning av noen av egenskapene til ubearbeidet NR (NR), NR50 og NRP er gitt nedenfor:

10

| Komponent                          | NR    | NR50  | NRP   | NR60* |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Syrer (tørrvekt%)                  | 10-12 | 5-10  | 0-5   | 2-4   |
| Fenoliske bestanddeler (tørrvekt%) | 35-38 | 38-53 | 64-73 | 50-65 |

15

|                                 |          |          |           |        |
|---------------------------------|----------|----------|-----------|--------|
| Forsterkningsmidler (tørrvekt%) | 12-15    | 15-19    | 22-27     | -      |
| PH                              | 2,4-2,6  | 2,5-2,8  | 3+        | ~2,5   |
| Viskositet (70°C) cSt           | 81-115   | 100-300  | 300+      | 30-150 |
| 20 Vann(våtvekt%)               | 11-18    | <18      | <18       | 15-18% |
| Gj.snittlig MV(Dalton)          | 500-1000 | 700-1200 | 1000-2000 | -      |

\* Disse verdiene kan være forskjellige i NR60 avhengig av  
25 sluttkonsentrasjonen av NRP anvendt i NR60 sammensetningen.

NR-holdige fenolformaldehyd (PF) eller ureaformaldehyd (UF) harpikser.

30

For å sammensette NR i henhold til oppfinnelsen i fenolholdige formaldehyd- eller ureaholdige formaldehydharpikser blandes fenol eller urea, vann, paraformaldehyd og andre bestanddeler av klebemiddelet sammen og oppvarmes om  
35 nødvendig for å oppløse bestanddelene. Hvis oppvarmet, avkjøles blandingen før tilsetningen av NR. Kaustisk middel (for eksempel NaOH) tilsettes til blandingen inneholdende fenol eller urea, formaldehyd og NR, til en ønsket pH. Tilsetningen av kaustisk middel sikrer oppløseligheten av NR,  
40 og initierer reaksjonen. Denne blandingen kan deretter oppvarmes eller avkjøles, og mer kaustisk middel tilsettes under fremstillingen av harpiksen etter behov. Harpiksen

opprettholdes typisk ved 10°C inntil bruk, og utviser en lignende stabilitet som er forbundet med kommersielle PF harpikssammensetninger. Fenolisk melaminureaformaldehyd (PMUF), melaminureaformaldehyd (MUF) og fenolureaformaldehyd (PUF) harpikser fremstilles på en lignende måte.

NR i henhold til oppfinnelsen kan tilsettes opptil omtrent 60% (vekt/vekt) av fenolinnholdet av harpiksen, eller foretrukket kan opptil omtrent 100% (vekt/vekt) av fenolinnholdet være erstattet. Videre kan formaldehydinnholdet av fenolholdige eller ureaholdige harpikser erstattes med NR på grunn av de naturlige aldehyder som er tilstede i NR, idet NR for eksempel kan anvendes til å erstatte opptil omtrent 50% (vekt/vekt) av formaldehydinnholdet av disse harpiksene. Likeledes kan opptil omtrent 60% (vekt/vekt) av urea-formaldehydinnholdet av en UF harpiks erstattes ved anvendelse av NR. Derfor kan det sammensettes PF, Uf og beslektede harpikser som inneholder opptil omtrent 40% (vekt/vekt) NR av den totale harpiksblanding.

20

#### **Fremstilling av plater ved anvendelse av NR-holdige klebemidler**

De fenolholdige eller ureaholdige formaldehydharpikser fremstilt ovenfor kan anvendes for produksjon av en rekke plateprodukter, for eksempel men ikke begrenset til laminerte treplater, finér, sponplater, sponplater med høy densitet, plater med orienterte spon (OSB-plater), fiberplater med middels densitet, harde trefiberplater eller wafer-plater. NR-holdige PF harpikser anvendes foretrukket i plater som skal benyttes utendørs på grunn av den utmerkede vannavstøtningen til harpiksen. UF harpikser er typisk ikke ønsket for utendørs bruk, men NR-holdige UF harpikser kan imidlertid finne anvendelse for utendørs bruk på grunn av den reduserte svelling som observeres i plater som er fremstilt med ureaformaldehydklebemidler omfattende NR, sammenlignet med plater som er fremstilt ved anvendelse av en kommersiell UF harpiks.

NR-holdige PF eller UF harpikser kan anvendes for fremstilling av plater med orienterte spon (OSB-plater) som angitt nedenfor. Det skal imidlertid forstås at denne anvendelsen av NR-holdig harpiks ikke skal anses for å være  
 5 begrensende på noen måte, siden treavlede produkter fremstilt ved anvendelse av kommersielt tilgjengelige PF, UF eller beslektede harpikser, som er alminnelig kjent på området, kan fremstilles ved anvendelse av harpikssammensetninger omfattende NR.

10

Plater med orienterte spon (OSB-plater) kan fremstilles ved anvendelse av standardmetoder som er kjent for de fagkyndige på området. Uten at det på noen måte skal anses som begrensende, kan fremstillingen av OSB for eksempel involvere  
 15 de følgende parametre:

|                     |   |                                                                     |
|---------------------|---|---------------------------------------------------------------------|
| trematriks          | : | partikkelformet treprodukt, treflis, wafere, finér, kryssfinér etc. |
| Paneltykkelse       | : | Fra omtrent 1,6 mm til omtrent 50,8 mm (1/16" til 2")               |
| 20 Harpiksinnhold   | : | fra omtrent 0,5 til omtrent 20,0%                                   |
| Voksinnhold         | : | fra omtrent 0,5 til omtrent 5%                                      |
| Mattefuktighet      | : | fra omtrent 2 til omtrent 10%                                       |
| Pressetid           | : | fra omtrent 2 min til omtrent 30 min                                |
| 25 Pressetemperatur | : | fra omtrent 150°C til omtrent 275°C                                 |

Det skal forstås at disse parametrene kan justeres etter behov ved å fremstille et egnet plateprodukt ved anvendelse av NR-holdige harpikser i henhold til oppfinnelsen.

30

Plater med orienterte spon, eller andre platetyper, som opplistet ovenfor, som fremstilles ved anvendelse av NR-holdige PF harpikser testes enkelt med hensyn på egnethet innen industrien. For eksempel har OSB-platene fremstilt  
 35 ovenfor blitt testet i samsvar med Kanadisk produktstandard for OSB (CSA 0437.1-93, april 1993). Disse testene inkluderer: bestemmelse av densitet, indre binding (IB), bruddmodul (MOR, modulus of rupture) og elastisitetsmodul (MOE, modulus of elasticity). Resultater av disse testene

indikerer at fenol kan erstattes med NR opptil 60% (eller opptil 100% i tilfellet med NRP), og at ureaholdige harpikser også kan erstattes med opptil 60% NR, og gi et OSB-produkt som tilfredsstillende industrielle standarder og som er

5 ekvivalent med OSB'er ved anvendelse av kommersielt tilgjengelige fenolholdige eller ureaholdige formaldehyd-harpikser. Videre krever OSB-plater fremstilt med NR-holdige harpikser mindre formaldehyd i harpikssammensetninger for ekvivalente tverrbindings- og bindingsegenskaper som typisk

10 finnes med kontroll-harpikssammensetninger. Uten ønske om å bindes av noen teori, menes det at de naturlige karbonyl-komponenter (slik som aldehyder og ketoner) i NR tillater mindre bruk av formaldehyd. I anvendelser som krever klebemiddel med lavere styrke kan NR anvendes alene uten noen

15 tilsetning av formaldehyd, men det er foretrukket å tilsette formaldehyd for å oppnå en bedre harpiks. Disse karbonyl-forbindelser har en molekylvekt fra omtrent 30 til omtrent 800 Dalton, og utgjør omtrent 23% av NR.

20 Den NR som fremstilles ved å følge fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen har en mørkebrun farge, og resulterer ved sammensetning til en harpiks i en mørk rødbrun farge. Under produksjonskjøringer ved anvendelse av NR er imidlertid OSB-plater lysere i farge enn PF-kontrollplater. Videre har NR

25 en mild tiltalende lukt, idet OSB-plater fremstilt ved anvendelse av NR likevel ikke har noen resulterende lukt. Lukten kan reduseres etter oppvarming av NR, eller gjennom fjerning av flyktige bestanddeler via spyling. NR i henhold til oppfinnelsen bearbeides også videre, for å heve pH, for

30 eksempel ved vasking av rå NR i nærvær av vann og utvinning av en NRP fraksjon som utviser et høyere innhold av fenoliske bestanddeler, en mer nøytral pH og som er en mer konsentrert form av rå NR.

### 35 EKSEMPLER

**Eksempel 1:** Metode for oppnåelse, og egenskapene av, ubearbeidet NR

Naturharpiks ble oppnådd ved anvendelse av rød lønn-råmateriale i en rask pyrolysereaktor som beskrevet i WO 91/11499. Rødlønn-råmaterialet tilføres til reaktoren ved et forhold av råmateriale til varmekarere på fra omtrent 5:1 til omtrent 200:1. Kullet separeres hurtig fra produktdampen/-gasstrømmen, og produktdampen avkjøles hurtig i den primære kondensatoren ved anvendelse av en kondensator med direkte væskekontakt. Forbindelsene som er tilbake i produktdampen overføres til en sekundær kondensator som er koblet til den primære kondensatoren i serie. Produktdampen avkjøles deretter ved anvendelse av en kondensator med direkte væskekontakt i den andre kondensatoren, og det kondenserte produkt samles. Ethvert gjenværende produkt i produktdampen samles i demisteren og filtersjiktet (se fig. 19). Det sekundære kondensatorprodukt, demister- og filtersjiktproduktene samles sammen til å omfatte NR. Under anvendelse av rød lønn som et råmateriale er utbyttet av ubearbeidet NR 18%.

Den ubearbeidede NR kjennetegnes som å utvise et lavt innhold av fri fenol i området fra 0,001 til 0,1% (vekt/vekt), et totalt fenolisk innhold fra omtrent 35-80% (vekt/vekt), en mørkebrun farge og en mild tiltalende røykaktig lukt, en pH på omtrent 2,0 til omtrent 3,9, uoppløselighet i vann og oppløselighet i organiske løsningsmidler inkluderende aceton, metanol, etanol og isopropanol.

Ubearbeidet NR vaskes enkelt med vann til å gi NRP som kjennetegnes ved å ha en mer nøytral pH, og opptil 90% lavere innhold av organisk syre ved sammenligning med NR. Videre er det fenoliske innhold av NRP opptil omtrent 80% (vekt/vekt) eller høyere, på grunn av fjerningen av organisk syrekomponenten, og er en mer konsentrert form av NR.

En sammenligning av produktene samles fra den primære kondensator (1°), ubearbeidet NR (NR) (oppnådd fra den sekundære kondensator, demister og fiberfiltersjikt) presenteres nedenfor. Verdiene for NRP og NR50 presenteres for sammenligning:

| Komponent                            | 1°      | NR       | NR50     | NRP       |
|--------------------------------------|---------|----------|----------|-----------|
| Syrer (tørrvekt%)                    | 15-20   | 10-12    | 5-10     | 0-5       |
| 5 Fenoliske bestanddeler (tørrvekt%) | 18-21   | 35-38    | 38-53    | 64-73     |
| Forsterkningsmidler (tørrvekt%)      | 6-8     | 12-15    | 15-19    | 22-27     |
| PH                                   | 2,2-2,3 | 2,4-2,6  | 2,5-2,8  | 3+        |
| 10 Viskositet (70°) cSt              | 5-15    | 81-115   | 100-300  | 300+      |
| Vann (våtvekt%)                      | 18-26   | 11-18    | <18      | <18       |
| Gj.snittlig MV                       | 100-300 | 500-1000 | 700-1200 | 1000-2000 |

**Eksempel 2:** Erstatning av fenol i NR-holdige PF harpikser.

- 15 Den ubearbeidede NR som fremstilles i samsvar med metoden i henhold til eksempel 1 ble sammensatt til en harpiks i samsvar med industristandarder med unntak av at 40% av fenolinnholdet ble erstattet med NR. Den resulterende sammensetning ble betegnet E-L-1-6. E-L-1-6 ble sammenlignet
- 20 med en kommersielt tilgjengelig PF harpiks (Tembec CL300) og E-K-4-6, en PF harpiks som ble fremstilt i samsvar med industristandarder (tabell 1) som inneholdt 100% fenol, innen produksjon av OSB.
- 25 Typiske sammensetninger av NR harpiks involverte fylling av fenol, vann og paraformaldehyd i en kjele og oppvarming til 95°C for å oppløse paraformaldehydet. Blandingen ble avkjølt til 45°C og NR tilsatt. Kaustisk middel (NaOH) ble deretter tilsatt til den ønskede pH idet NR derved solubiliseres og
- 30 reaksjonen intieres. Under tilsetningen av kaustisk middel opprettholdes blandingen ved 45°C for den første tilsetningen av kaustisk middel (omtrent 2/3 av den nødvendige mengde). Blandingen oppvarmes deretter sakte til 90°C over en periode på 30 min idet harpiksen overvåkes over denne tidsperioden
- 35 med hensyn på viskositet og avkjøles deretter før det gjenværende kaustiske middel tilsettes. Harpiksen ble opprettholdt ved 10°C inntil bruk.

**Tabell 1: Sammenligning av egenskaper av ubearbeidet NR (NR) og fenolbaserte harpikser**

|   | Harpiks              | Viskositet (cP) | pH    | Innhold av kaustisk middel | Harpiks-faststoffer |
|---|----------------------|-----------------|-------|----------------------------|---------------------|
|   | NR: E-L-1-6          | 78,5            | 10,05 | 5,7                        | 42,4                |
| 5 | Kontroll:<br>E-K-4-6 | 130             | 10,41 | 5,7                        | 41,8                |

OSB'ene ble fremstilt ved å følge standard industrielle prosedyrer under anvendelse av enten E-L-1-6 (NR), med pH innstilt til 10,4, E-K-4-6 (kontroll) eller CL300. Parametrene for produksjon av OSB var som følger:

Spon : 76,2 mm (3") poppel fra en OSB-fabrikk  
 Platetype : homogen  
 15 Platetykkelse : 11,1 mm (7/16")  
 Platestørrelse : 45,7 cm x 45,7 cm (18" x 18")  
 Harpiksinnhold : 2,0%  
 Voksinnhold : 1,5%  
 Mattefuktighet : 5,5%  
 20 Pressetid : 3 min eller 4,5 min  
 Pressetemperatur : 215°C  
 Gjentakelser : 4

Den fremstilte OSB ble testet med hensyn på de følgende egenskaper: densitet, IB (indre binding), MOR (bruddmodul) og MOE (elastisitetsmodul), i samsvar med den kanadiske produktstandard for OSB (CSDA 0437.1-93, april 1993).

Testeresultatene presenteres i tabell 2.

**Tabell 2: Sammenligning av mekaniske egenskaper til plater som er fremstilt ved anvendelse av sammensetning med 0% og 40% fenolerstatning med NR Oil No. 1.**

| Kode             | Fenol-<br>erstat-<br>ning | pH    | Presse-<br>syklus<br><br>min | Densitet<br><br>Kg/m <sup>3</sup> | MOR<br>MPa |      | IB<br><br>MPa | MOE<br><br>MP |
|------------------|---------------------------|-------|------------------------------|-----------------------------------|------------|------|---------------|---------------|
|                  |                           |       |                              |                                   | Tørr       | Våt  |               |               |
| E-L-1-6          | 40%                       | 10,40 | 3,0                          | 660                               | 31,0       | 14,8 | 0,368         | 5554          |
| NR               |                           |       | 4,5                          | 660                               | 33,6       | 16,0 | 0,445         | 5513          |
| E-K-4-6          | 0                         | 10,41 | 3,0                          | 662                               | 32,5       | 14,8 | 0,427         | 5638          |
| Lab<br>Kontroll  |                           |       |                              | 660                               | 34,4       | 16,6 | 0,468         | 5723          |
| CK300            | 0                         | 10,34 | 3,0                          | 664                               | 36,5       | 15,6 | 0,515         | 5426          |
| Ind.<br>Kontroll |                           |       | 4,5                          | 665                               | 36,8       | 16,0 | 0,505         | 5776          |

Merk: pH av E-L-1-6 ble innstilt til 10,40 før fremstilling av plater.

Plater fremstilt ved anvendelse av en harpiksblanding omfattende ikke-optimalisert NR som har erstattet 40% av fenol utviste egenskaper som er ekvivalente med egenskapene til den industrielle PF harpiksblanding for pressetider på 4,5 minutter. OSB fremstilt ved anvendelse av NR-baserte harpikser utviste ikke noen forskjell i utseendet sammenlignet med OSB'er fremstilt ved anvendelse av PF harpikser.

Uten ønske om å bindes av noen teori, er det mulig at innholdet av organisk syre i den ubearbeidet NR-baserte harpiksformulering kan nøytralisere det kaustiske middel som normalt benyttes til å katalysere kondensasjonsreaksjonen som anvendes for stivneprosessen til OSB idet lengre pressetider derved kreves for å sikre herding av harpiksen. Disse resultatene indikerer at en betydelig andel av fenol i PF harpikssammensetninger kan erstattes med en NR-fraksjon oppnådd fra biolje.

**Eksempel 3:** NR-holdige PF harpikssammensetninger - erstatning av formaldehyd.

På grunn av de naturlige aldehyder som er tilstede i NR, ble en reduksjon i mengden av formaldehyd i PF harpikssammensetninger omfattende NR undersøkt. Resultater indikerer at opp til 20% av formaldehydet kan erstattes med NR og OSB opprettholder likevel egenskapene til kontroll-OSB'er.

En kontroll-PF harpiks ble sammensatt til å ha et molart forhold F/P på 2,16:1,00. Flere NR-baserte harpikser ble fremstilt ved å erstatte 40% av fenolen (vekt/vekt) og til å ha et molart forhold F/P på 2,16:1,00, 1,8:1,00 eller 1,50:1,00. Egenskapene til de forskjellige anvendte harpikser er opplistet i tabell 3, hvor de følgende NR'er ble anvendt:

NR - standard løvtre-avledet uarbeidet NR

NRP - vasket NR

PO - barved-avledet NR

**Tabell 3: Fysiske og kjemiske egenskaper til harpikser**

| Materialekode | Viskositet (cP) | Faststoffinnh. | Innh. av kaust. middel | pH etter kaust. middel | Endelig pH | Geldannelsestid (sek) | Fri Fenol (%) | Fri HCHO (%) | Molart forh. (HCHO): Fenol |
|---------------|-----------------|----------------|------------------------|------------------------|------------|-----------------------|---------------|--------------|----------------------------|
| PF-kontroll   | 98,5            | 41,9           | 5,7                    | 9,25                   | 10,36      | 609                   | 0,64          | 1,68         | 2,16:1,00                  |
| NR            | 226,5           | 43,5           | 8,02                   | 9,1                    | 10,28      | 507                   | ikke påvist   | 7,18         | 2,16:1,00                  |
| NRP           | 73              | 41,4           | 5,7                    | 8,85                   | 9,92       | 485                   | ikke påvist   | 10,17        | 2,16:1,00                  |
| NR            | 73              | 41,2           | 8,02                   | 9,1                    | 10,27      | 560                   | *             | 2,17         | 1,80:1,00                  |
| PO            | 79              | 42,6           | 8,02                   | *                      | 10,19      | 873                   | *             | 0,86         | 1,50:1,00                  |

\*= Data ikke tilgjengelige

OSB-plater ble fremstilt og testet som definert i eksempel 2 under anvendelse av CL300 (industrikontroll), kontroll, NR-, NRP- eller PO-baserte PF harpikssammensetninger definert i tabell 3, med unntak av at det kun ble benyttet en pressetid

på 3 minutter. Resultatene av disse testene er presentert i tabellene 4 og 5.

**Tabell 4: Sammenligning av mekaniske egenskaper til plater som er fremstilt med NR-erstatning av fenol og formaldehyd (HCHO)**

| Harpiks           |                         | Presse-<br>syklus<br>min. | Densitet<br>Kg/m <sup>3</sup> | MOR  |      | IB<br>MPa | MOE<br>MPa | Tykkelses-<br>svelling % | Molart<br>forhold<br>(HCHO:<br>Fenol) |
|-------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------------|------|------|-----------|------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Material-<br>kode | Fenol-<br>erstatn.<br>% |                           |                               | Tørr | Våt  |           |            |                          |                                       |
| CL300             | NA                      | 3                         | 664                           | 36,5 | 15,6 | 0,515     | 5426       | NA                       | NA                                    |
| Kontroll          | NA                      | 3                         | 665                           | 31,6 | 14,9 | 0,450     | 4341       | 18,4                     | 2,16:1,00                             |
| NR                | 40                      | 3                         | 652                           | 27,9 | 11,5 | 0,340     | 4526       | 20,5                     | 2,16:1,00                             |
| NR                | 40                      | 3                         | 653                           | 29,2 | 14,8 | 0,468     | 4239       | 19,2                     | 1,80:1,00                             |

**Tabell 5: Sammenligning av mekaniske egenskaper til plater som er fremstilt med NR-erstatning av fenol og formaldehyd (HCHO)**

| Harpiks<br>Material-<br>kode | Fenol-<br>erstatn.<br>% | Presse-<br>syklus<br>min. | Densitet<br>Kg/m <sup>3</sup> | MOR  |      | IB<br>(MPa) | MOE<br>(MPa) | Tykkelses-<br>svelling<br>% | Molart<br>forhold<br>(HCHO:<br>Fenol) |
|------------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------------|------|------|-------------|--------------|-----------------------------|---------------------------------------|
|                              |                         |                           |                               | Tørr | Våt  |             |              |                             |                                       |
| PF<br>Kontroll               | 0                       | 3,0                       | 655                           | 31,6 | 14,9 | 0,45        | 4341         | 18,4                        | 2,16:1,00                             |
| NR                           | 40                      | 3,0                       | 652                           | 27,9 | 11,5 | 0,34        | 4526         | 20,5                        | 2,16:1,00                             |
| NRP                          | 40                      | 3,0                       | 665                           | 34,1 | 15,4 | 0,45        | 4552         | *                           | 2,16:1,00                             |
| NR                           | 40                      | 3,0                       | 653                           | 29,2 | 14,8 | 0,47        | 4239         | 19,2                        | 1,80:1,00                             |
| PO                           | 40                      | 3,0                       | 642                           | 27,5 | 13,8 | 0,42        | 4289         | 21,8                        | 1,50:1,00                             |

\* Data ikke tilgjengelige

Fra resultatene kan det sees at OSB'er fremstilt ved anvendelse av et molart forhold F/P på 1,80:1,00 ga resultater som er ekvivalente med resultatene frembragt ved anvendelse av PF harpikser med pressetider på 3 minutter. Videre utviser NRP-holdige harpikser egenskaper som ligner på egenskapene til kommersielt tilgjengelige PF harpikser.

Disse resultatene indikerer vider at bartre-avledet ikke-optimalisert ubearbeidet NR også kan anvendes i PF harpikssammensetninger.

#### 5 Eksempel 4: PF harpikssammensetninger omfattende NR

Det ble fremstilt en serie PF harpikser med de sammensetninger som er opplistet i tabell 6. Fenol-formaldehydharpiks-utgangsblandingen var en resol-type harpiks pH 11 med et forhold P:F på 2,5:1. Den NR som ble anvendt i fremstillingene av prøver ble oppnådd som beskrevet i eksempel 1.

**Tabell 6: PF harpiksblandinger**

15

| Prøve | Fenolharpiks %<br>(vekt/vekt) | Kvebracho-tannin*<br>%<br>(vekt/vekt) | NR %<br>(vekt/vekt) | Triacetin **<br>% (vekt/vekt) | Forhold P:F |
|-------|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------|-------------------------------|-------------|
| A     | 100                           | 0                                     | 0                   | 2                             | 2,5         |
| B     | 81                            | 0                                     | 19                  | 2                             | 2,5         |
| C     | 62                            | 0                                     | 38                  | 2                             | 2,5         |
| 20 D  | 40,5                          | 40,5                                  | 19                  | 2                             | 1,6         |

\*Kvebracho-tannin (273 g/mol monomer molekyler ekvivalent)  
 25 ble anvendt som et naturlig fenolisk tilsetningsstoff.  
 \*\* Triacetin ble anvendt som en akselerator for harpiksen.

Disse prøvene ble anvendt til å fremstille sponplater under de følgende betingelser:

30 Pressetemperatur : 175°C  
 Maksimalt trykk : 30 Bar  
 Tykkelse : 9,0 mm  
 Pressetid : 15 s/mm  
 Avgassingstid : 30 sek.

35

De fremstilte plater utviste egenskapene som er angitt i tabell 7.

**Tabell 7: Egenskaper til sponplater fremstilt ved anvendelse av harpiksene i henhold til tabell 6.**

| Prøve | Indre binding<br>(N/mm <sup>2</sup> ) | Bøystyrke<br>(N/mm <sup>2</sup> ) | Svelling*<br>(%) | Densitet (Kg/m <sup>3</sup> ) |
|-------|---------------------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------------------|
| A     | 1,30                                  | 22,5                              | 15               | 830                           |
| B     | 1,30                                  | 22,1                              | 26               | 830                           |
| C     | 1,15                                  | 21,0                              | 45               | 825                           |
| D     | 1,25                                  | 22,0                              | 32               | 825                           |

\*Målt etter gjennombløting ved 20°C i 24 timer

Disse resultatene indikerer at NR kan erstatte fenol, opptil 40%, i PF harpiksblandinger uten noen vesentlig effekt på indre binding eller bøystyrke.

**Eksempel 5:** Urea-formaldehydharpikser sammensatt med ubearbeidet NR.

En kommersiell tilgjengelig UF harpiks (L2600) produsert av Rescol (Italia) ble anvendt med et 63% tørrstoffinnhold, og et forhold formaldehyd:urea på 1,2:1.

Denne harpiksen ble anvendt som en utgangsharpiks for en serie UF sammensetninger omfattende NR, oppnådd som angitt i eksempel 1.

Sponplater ble fremstilt som definert i eksempel 6, med totalt 12% tørt lim på tørt tre. Harpiksblandingene og testresultatene er angitt i tabell 8. Mengdene ble beregnet for tørr harpiks og tørt tre. Limblandingene var alle herdet med 1,5% ammoniumsulfat.

**Tabell 8: Anvendte UF klebemiddelblandinger, og mekaniske egenskaper til sponplate fremstilt med de definerte klebemiddelblandinger.**

5

| Prøve | UF<br>%** | NR<br>%** | Indre<br>binding<br>(N/mm <sup>2</sup> ) | Bindings-<br>styrke<br>(N/mm <sup>2</sup> ) | Svelling**<br>% | Densitet<br>(Kg/m <sup>3</sup> ) |
|-------|-----------|-----------|------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------|----------------------------------|
| A     | 12        | 0         | 1,30                                     | 21,2                                        | 24              | 720                              |
| B     | 6         | 0         | 0,60                                     | 9,3                                         | 50              | 725                              |
| C     | 7,2       | 4,8       | 1,15                                     | 15,7                                        | 35              | 720                              |
| 10 D  | 6         | 6         | 0,70                                     | 13,2                                        | 48              | 710                              |

\* (vekt/vekt)

\*\* målt etter gjennombløting ved 20°C i 24 timer.

15 Resultatene i tabell 8 demonstrerer at med reduserte mengder av UF (merk: intet NR tilsatt) forringes flere av egenskapene til sponplaten (sammenlign A og B). Tilsetningen av NR (se D) forsterker imidlertid egenskapene som observeres i den UF-fremstilte platen. Erstatning av 40% UF i harpikssammensetningen produserer dessuten et lignende sponplateprodukt  
20 som det som er fremstilt med UF-harpiks.

**Eksempel 6:** Testing av forskjellige ubearbeidede NR'er i PF klebemidler ved ulike molforhold av formaldehyd.  
25

Flere forskjellige NR fremstillinger ble testet i PF harpikssammensetninger. NR'ene ble oppnådd som angitt i eksempel 1, med unntak av at furu ble anvendt som råmateriale.

30

Det testede molare forhold formaldehyd:fenol var 1,5:1 og 1,8:1, med 40% av fenolet erstattet med NR. Egenskapene til PF harpikssammensetningene omfattende NR er definert i tabell 9.

35

Tabell 9: Fysiske og kjemiske egenskaper til harpikser

|                     | Viskositet<br>(cP) | Faststoff-<br>innhold<br>(%) | Innhold av<br>kaustisk middel<br>(%) | Endelig<br>pH | Geldannelses-<br>tid (sek) | Molart<br>forhold P:F |
|---------------------|--------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------|----------------------------|-----------------------|
| Kontroll<br>E-H-2-7 | 126                | 42,1                         | 5,7                                  | 10,31         | 518                        | 2,16                  |
| E-1-2-7             | 120                | 41,7                         | 8,18                                 | 10,11         | 530                        | 1,8                   |
| E-1-3-7             | 113                | 42,2                         | 7,9                                  | 10,05         | 568                        | 1,5                   |
| E-1-4-7             | 220                | 41,7                         | 8,32                                 | 10,19         | 621                        | 1,5                   |
| E-1-5-7             | 3260               | 41,6                         | 7,49                                 | 10,22         | 335                        | 1,8                   |

Harpikssammensetningene i tabell 9 ble anvendt for fremstilling av OSB'er under de følgende betingelser:

- Gjentagelser: 4 pr. pressesyklus
- spon: 76,2 mm (3"), poppel
- bærer: tillegg
- platetype: homogen
- tykkelse: 11,1 mm
- harpiksinnhold: 2,0%
- MC%: 5,0%
- pressesyklus: 3,0 minutter (inkluderer 30 sekunder lukking og 30 sekunder åpning)
- pressetemperatur: 215°C
- voks: 1,5%

Platene ble testet med hensyn på indre bindingsstyrke (OB), bruddmodul (MOR), elastisitetsmodul (MOE), torsjonsskjærkraft (TS) og noen plater ble testet med hensyn på tykkelses-  
svelling (ThS). Resultatene av disse testene er presentert i tabell 10.

**Tabell 10: Effekt av det molare forhold formaldehyd:fenol på mekaniske egenskaper for en bartre-NR (furu) og "kondisjonert NR".**

|                  | Fenol (%) | Densitet (Kg/m <sup>3</sup> ) | MOR (MPa) tørr | MOR (MPa) våt | IB (MPa) | MOE (MPa) | TS (tomme.lb) | ThS (%) |
|------------------|-----------|-------------------------------|----------------|---------------|----------|-----------|---------------|---------|
| Kontroll E-H-2-7 | 100       | 685                           | 35,4           | 17,8          | 0,429    | 5483      | 30,5          | n.d     |
| E-1-2-7          | 60        | 680                           | 34,3           | 16,1          | 0,387    | 5413      | 21,9          | n.d     |
| E-1-3-7          | 60        | 680                           | 42,8           | 15,1          | 0,340    | 6101      | 18,7          | n.d     |
| E-1-4-7          | 60        | 680                           | 35,4           | 14,4          | 0,378    | 5618      | 16,2          | n.d     |
| E-1-5-7          | 60        | 680                           | 27,7           | 11,5          | 0,325    | 4720      | 8,8           | n.d     |

Resultatene i tabell 10 demonstrerer at PF harpikser, inneholdende 40% NR avledet fra bartre (furu), ved et forhold formaldehyd:fenol på 1,8:1 eller 1,5:1 gir OSB'er med egenskaper som er sammenlignbare med OSB'er fremstilt ved anvendelse av kommersielle PF harpikssammensetninger med et forhold formaldehyd:fenol på 2,16:1.

#### **Eksempel 7: Testing av NR60 med PF klebemidler**

11 91,5 cm x 91,5 cm x 1,27 cm (3' x 3' x 0,5") finerplater ble fremstilt for å vurdere effektene av å erstatte fenol i PF harpiks med varierende konsentrasjoner av NR60.

### **1.0 Fremstilling av finerplater**

#### **1.1 Blanding og forming**

Tre forskjellige harpiksblandinger ble tilført til furu-finerer (tabell 9). Dette resulterte i tre grupper med et minimum på tre plater pr. gruppe. Alle tilsetninger ble utført ved en tilføringsmengde på 0,17 kg/m<sup>2</sup> (35 pund/1.000 fot<sup>2</sup>). Alle harpiksene ble tilført ved anvendelse av en finerlimpåføringsinnretning og tilført på en enkelt limflate.

Oppbygning av pressemner for hver plate besto av fire lag. Overflatelagene ble lagt opp parallelt med maskinretningen og

kjernelagene ble lagt opp perpendikulært på maskinretningen. Tre kontrollplater, fire plater med PF/NR60 ved 10% (gruppe NR60-10%) og fire plater med PF/NR60 ved 20% (gruppe NR60-20%) ble fremstilt i forsøket.

5

### 1.2 Pressing og testing:

Før pressing ble pressemennene forpresset (kalde) ved 150 psi i 4 minutter i en 122 cm x 244 cm (4' x 8') presse. Platene ble deretter overført for varmpressing til en 91,4 cm x 91,4 cm (3' x 3') presse. Platene ble presset under konstant trykkregulering i 300 sekunder ved 149°C (300°F). Pressingen ble overvåket og kontrollert med et PressMAN Press Monitoring System.

15 Etter pressing ble platene tilskåret til dimensjoner på 71,1 cm x 71,1 cm (28" x 28") og varmstabledet. Så snart de var avkjølt ble platene vurdert. Platene ble testet med hensyn på finerlimbinding og bøyningsskryp (CSA 0151-M1978).

### 20 1.3 Observasjoner

Ingen forskjeller i harpikskvalitet ble lagt merke til visuelt under platefremstilling. De kontroll- og NR-erstattede harpikser oppførte seg på samme måte med lik utspreddings-  
 25 evne. Dataene for skjærkraft tyder på at den NR-erstattede harpiks oppførte seg like bra som kontrollen (tabell 10). NR60-10% og NR60-20% harpiksene oppførte seg begge tilsvarende kontrollen, under begge testbetingelser med hensyn til skjærstyrke. Harpiksene utviste eksemplariske styrkeegenskaper idet laget kun sviktet maksimalt 12% på limbindingen (PEG2-88% gjennomsnittlig svikt av tre) under begge  
 30 testbetingelsene. Dataene for styrken til NR-harpiksen understøttes ytterligere av det faktum at ikke en prøve fremviste mindre enn 60%, eller mindre enn 30%, svikt av tre under begge testbetingelser.

35

Tabell 9

| Gruppe   | Antall plater | Harpikstype              | Harpikstilføring                                                              | Pressetid (sek) |
|----------|---------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Kontroll | 3             | GP PF harpiks (kontroll) | 0,17 kg/m <sup>2</sup><br>(35 pund/1000 fot <sup>2</sup> ),<br>enkel limflate | 300             |
| NR60-10% | 4             | GP PF/NR 10 harpiks      | 0,17 kg/m <sup>2</sup><br>(35 pund/1000 fot <sup>2</sup> ),<br>enkel limflate | 300             |
| NR60-20% | 4             | GP PF/NR 20              | 0,17 kg/m <sup>2</sup><br>(35 pund/1000 fot <sup>2</sup> ),<br>enkel limflate | 300             |

Tabell 10A Oppsummering av skjærkrafttester for finer med Georgia Pacific kontrollharpiks og Georgia Pacific NR-harpiks: NR10 harpiks og NR20 harpiks

(Gjennomsnittsverdier for 10 prøver pr. plate fra 3 plater pr. gruppe)

| Testbetingelser                 | Egenskap                    | CSA 0151 krav | Enheter | Kontroll | NR 60 10% | NR 60 20% |
|---------------------------------|-----------------------------|---------------|---------|----------|-----------|-----------|
| Gjennombløting med vakuumtrykk: | Skjærstyrke                 | intet krav    | psi     | 89       | 102       | 88        |
|                                 | % svikt av tre gjennomsnitt | 80            | %       | 95       | 90        | 88        |
|                                 | % svikt av tre > =60        | 90            | %       | 100      | 100       | 100       |
|                                 | % svikt av tre > =30        | 95            | %       | 100      | 100       | 100       |
| Koking-tørkkoking:              | Skjærstyrke                 | intet krav    | psi     | 79       | 80        | 69        |
|                                 | % svikt av tre gjennomsnitt | 80            | %       | 91       | 90        | 91        |
|                                 | % svikt av tre > =60        | 90            | %       | 93       | 100       | 100       |
|                                 | % svikt av tre > =30        | 95            | %       | 100      | 100       | 100       |

## Introduksjon

**Eksempel 8:** NR-60 anvendt ved 25% for fremstilling av finer- og OSB-plater

5

Totalt 17 91,4 cm x 91,4 cm x 1,27 cm (3' x 3' x 0,50') OSB-plater og 15 91,4 cm x 91,4 cm x 1,27 cm (3' x 3' x 0,50') finerplater ble fremstilt for å vurdere effektene av 25% erstatning av NR60 for fenol i PF harpiks, for både OSB og

10

finer.

### 1.0 Fremstilling av OSB-plater

#### 1.1 Blanding og forming

15

Harpiksene ble levert av Neste i de følgende formater: Neste PF overflatekontroll nr. 1, Neste PF kjernekontroll nr. 2 og Neste PF/NR-60-25% (eksperimentell). Tre grupper av plater ble fremstilt som angitt i tabell 11. Kontrollgruppen (SNC) besto av Neste overflatekontroll nr. 1 harpiksen tilført til sponene sammen med kommersiell E-voks. Sponene ble deretter tildannet til vilkårlige homogene matter. Den første forsøksgruppen (SNE) utgjorde erstatningen av Neste PF/NR60-25% harpiksen for overflatekontrollharpiksen ved den samme fremstillingsmetodikk. Den endelige OSB forsøksgruppe (SN) benyttet Neste PF/NR 60-25% på sponene i platens overflate og Neste kjernekontroll nr. 2 på sponene i platekjernen. SN-mattene var av en 50/50 overflate-kjernevilkårlig oppbygning.

30

Tabell 11: Tester av OSB med PF og PF-NR60 harpiks

| Gruppe ID | Antall plater | Harpiksinhold                                                                               | Plate-spesifikasjoner  |                      |                                                     |                                               |
|-----------|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|           |               |                                                                                             | Oppbygning             | Tykkelse cm (tommer) | Densitet g/cm <sup>3</sup> (pund/fot <sup>3</sup> ) | Kommentarer                                   |
| SNC       | 8             | Neste PF overflateharpiks, 3,5% (kontroll nr. 1)                                            | Homogen                | 1,27 (0,5)           | 0,63 (39)                                           | OSB-kontroll                                  |
| SNE*      | 6             | Neste PF/NR25, 3,5%                                                                         | Homogen                | 1,27 (0,5)           | 0,63 (39)                                           | OSB-prøve                                     |
| SN**      | 3             | Overflate: Neste PF/NR25, 3,5%<br><br>Kjerne: Neste PF kjerneharpiks, 3,5% (kontroll nr. 2) | 50/50 overflate-kjerne | 1,27 (0,5)           | 0,63 (39)                                           | Overflate NR erstatning kjernekontroll på OSB |

\* NR/RF harpiks anvendt på overflaten og kjernen av OSB

\*\* NR/PF harpiks anvendt kun på overflaten

Alle harpiksene ble tilført ved en 3,5% faststoffbasis. Den kommersielle e-voks ble tilført ved en 1,0% faststoffbasis.

Alle pressemner ble håndformet til å gi en densitet på 0,63 g/cm<sup>3</sup> (39 pund/fot<sup>3</sup>) ved pressing til en tykkelse på 1,27 cm (0,5").

### 1.2 Pressing og testing:

Etter dannelse ble mattene deretter presset ved å benytte en standard OSB pressesyklus. Den totale pressetid var innstilt til en konservativ 400 sekunder syklus for å sikre fullstendig herding av den tilførte harpiks. Pressingen ble overvåket og kontrollert med et PressMAN Press Monitoring System.

Etter pressing ble platene fjernet, tilkuttet til dimensjoner på 71,1 cm x 71,1 cm (28" x 28"), og deretter målt med hensyn på tykkelse og densitet ute av pressen.

Etter at målingene var utført ble platene varmstabled. Etter avkjøling ble platene testet i henhold til CSA 0437.2-93 med hensyn på: MOR/MOE, IB, bindingsbestandighet (2 timer og 6 timer sykluser), tykkelsessvelling (24 timer gjennombløting) og lengdeutvidelse (ODVPS) så vel som bøyningsskryp.

## 2.0 Fremstilling av finerplater

### 2.1 Utspredning av lim og oppbygning av finer

Finerdelen av undersøkelsen involverte limingen og oppbygning  
 5 av kommersielle furufinerer. To finerharpikser ble anvendt  
 for undersøkelsen. Den første harpiksen ble identifisert som  
 Neste PF (finer-kontroll) mens den andre ble identifisert som  
 Neste PF/NR25 (finer-eksperimentell).

10 Harpiksene ble tilført til finerene ved anvendelse av en lim-  
 påføringsinnretning. Det ble benyttet en tilføringsmengde på  
 0,17 kg/m<sup>2</sup> (35 pund pr. 1.000 fot<sup>2</sup>), tilført på en enkelt  
 limflate. Oppbygningen besto av to overflatefinerer,  
 parallelt med maskinretningen, og to kjernefinerer,  
 15 perpendikulært på maskinretningen, for hver plate. 11  
 kontrollplater (gruppe PNC) og 4 forsøksplater (gruppe PNE)  
 ble fremstilt (det vises til tabell 12).

20 **Tabell 12: Skjærkrafttester for finer med PF og NR60 harpiks**

| Gruppe ID       | Antall plater | Harpiksinhold                     | Plate-spesifikasjoner |                      |                                   |                   |
|-----------------|---------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------------|-------------------|
|                 |               |                                   | Oppbygning            | Tykkelse cm (tommer) | Densitet (pund/fot <sup>3</sup> ) | Kommentarer       |
| PNC kontroll    | 11            | 35 pund/m SGL Neste PF (finer)    | Firelags furufinerer  | 1,27 (0,5)           | -                                 | Finer-kontroll    |
| 25 PNE (25% NR) | 4             | 35 pund/m SGL Neste PF/NR (finer) | Firelags furufinerer  | 1,27 (0,5)           | -                                 | Finer-testharpiks |

Under oppbygning ble tiden for liming, åpen sammenstilling,  
 forpressing og lukket sammenstilling målt for hver plate.

30

### 2.2 Pressing og testing

Etter forpressing i 4 minutter og 150 psi ble pressemnene  
 plassert i en presse for endelig herding og pressing. De  
 første 7 kontrollplatene (PNC 1-7) ble anvendt til å etablere  
 35 pressetiden. Dette resulterte i etablering av 300 sekunder  
 som den nødvendige pressetid. Pressing ble overvåket og  
 kontrollert via et PressMAN Press Monitoring System.

Etter pressing ble platene tilskåret til dimensjoner på 71,1 cm x 71,1 cm (28" x 28"), og deretter varmstablet. Etter avkjøling ble platene vurdert. Testing besto av vurdering av skjærkraft av limbinding og bøyningskryp.

5

### 3.0 Observasjoner og resultater

Praktisk talt ingen forskjell ble observert mellom kontroll- og NR-erstatningsharpiksene. Farge, viskositet og utspredningsevne for alle harpiksene syntes å være like. En svakt forskjellig lukt ble lagt merke til i NR harpiksene sammenlignet med kontrollene. Denne lukten viste seg imidlertid ikke å være gjennomtrengende eller påtrengende. Ellers viste alle harpiksene å oppføre seg likt i en fremstillingssituasjon.

15

En sammenligning av de NR-erstattede harpikser mot kontrollen (SN, SNE mot SNC) viser at egenskaper med bøyning og binding er like mellom de tre gruppene (tabell 13). Resultatene indikerer, spesielt med gruppe SN, et fall i bindingsbestandighet og lengdeutvidelse sammenlignet med kontrollen. Gruppe SN utviste en verdi for vannsvelling som ligger godt innenfor maksimumskravet.

20

**Tabell 13: Oppsummering av tester for OSB med PF og PF/NR60 25%**

| Egenskap                                    | Krav       | Enheter       | Kontroll-<br>gruppe<br>(SNC) | NR-<br>overflate/<br>Neste-kjerne<br>(SN)* | NR-<br>overflate/NR-<br>kjerne<br>(SNE)** |
|---------------------------------------------|------------|---------------|------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Bruddmodul (etter forkondisjonering)        | Min. 2500  | psi           | 3210                         | 3190                                       | 3190                                      |
| Elastisitetsmodul (etter forkondisjonering) | Min. 450   | psi x<br>1000 | 479                          | 493                                        | 469                                       |
| Indre binding (etter forkondisjonering)     | Min. 50,0  | psi           | 56,3                         | 49,7                                       | 54,6                                      |
| Bindingsbestandighet - MOR etter 2 t.       |            |               |                              |                                            |                                           |
| Koking (testet i våt<br>tilstand)           | Min. 1250  | psi           | 1760                         | 1310                                       | 1420                                      |
| - MOR etter 6 sykluser                      | Min. 1250  | psi           | 2270                         | 1550                                       | 1870                                      |
| Tykkelsessvelling - 24 timer gjennombløting | Min. 25    | %             | 16,6                         | 21,2                                       | 17,6                                      |
| Lengdeutvidelse - ovnstørr til metning      | Maks. 0,40 | %             | 0,36                         | 0,41                                       | 0,43                                      |
| - 50%-90%                                   | Maks. 0,20 | %             | 0,18                         | 0,25                                       | 0,21                                      |
| Rel.fuktighet                               |            |               |                              |                                            |                                           |

\* NR/PF harpiks anvendt kun på overflaten

\*\* NR/RF harpiks anvendt på overflaten og kjernen av OSB

Med hensyn til skjærkrafttestingen av fineren var resultatene fordelaktige både mot standarden og kontrollgruppen (tabell 14). En sterk binding ble indikert ved skjærstyrkeytelsen under begge testbetingelsene. Under begge betingelsene kunne 11% eller mindre svikt tilskrives limet mens den maksimalt tillatte er 20% (89% svikt av tre for gruppe PNE under koking-tørrkoking). En ytterligere indikator med hensyn til styrken av dataene var at ikke en PNE-prøve viste verdier for svikt av tre på mindre enn 60% eller 30% under begge testbetingelsene (100% bestått for begge kravene på begge test-systemene).

**Tabell 14: Oppsummering av skjærkrafttester for finer med PF og PF/NR60 - 25% harpiks**

| Testbetingelser                 | Egenskap                    | CSA 0151 krav | Enheter | Kontrollgruppe | Neste NR/PF (PNE) |
|---------------------------------|-----------------------------|---------------|---------|----------------|-------------------|
| Gjennombløting med vakuumtrykk: | Skjærstyrke                 | Intet krav    | psi     | 82             | 110               |
|                                 | % svikt av tre gjennomsnitt | 80            | %       | 87             | 93                |
|                                 | % svikt av tre > =60        | 90            | %       | 93             | 100               |
|                                 | % svikt av tre > =30        | 95            | %       | 100            | 100               |
| Koking-tørkkoking:              | Skjærstyrke                 | Intet krav    | psi     | 74             | 83                |
|                                 | % svikt av tre gjennomsnitt | 80            | %       | 89             | 89                |
|                                 | % svikt av tre > =60        | 90            | %       | 100            | 100               |
|                                 | % svikt av tre > =30        | 95            | %       | 100            | 100               |

**Eksempel 10: Anvendelse av NR60 ved 40% i fremstillingen av OSB-plater**

En forsøks-harpikssammensetning ble anvendt til å fremstille fire harpikser med 40% fenolerstatning under anvendelse av NR60 (forhold formaldehyd til fenol 1,6:1) fra fire forskjellige prøver (merket NR60-D, NRB 166, 1°CT og CALCT). En laboratoriekontroll ble også fremstilt og anvendt som referanse for vurderingen av alle forsøksharpiksene. NRB er en NR60 som er oppnådd fra bark.

Yteevnen til de sammensatte harpikser er blitt vurdert ved å teste de mekaniske egenskapene slik som indre bindingsstyrke (IB), elastisitetsmodul (MOE), bruddmodul (MOR, tørr og våt), torsjonsskjærkraft, tykkelsessvelling og vannabsorpsjon fra 20 OSB-plater fremstilt med de fem harpiksene. Alle harpiksene ble karakterisert ved anvendelse av flere standard

testmetoder slik som faststoffinnhold, viskositet, pH, gelledannelsestid og fritt formaldehyd.

Generelle parametre for plater:

|    |                     |                       |
|----|---------------------|-----------------------|
| 5  | Gjentagelser:       | 4                     |
|    | spon:               | 76,2 mm (3"), poppel  |
|    | bærer:              | sikt                  |
|    | platetype:          | homogen               |
|    | tykkelse:           | 11,1 mm               |
| 10 | tilsiktet densitet: | 640 kg/m <sup>3</sup> |
|    | pressetemperatur:   | 215°C                 |
|    | pressesyklus:       | 3,0 minutter          |
|    | fuktighetsinnhold:  | 5,0%                  |
|    | voksinnhold:        | 1,5%                  |
| 15 | harpiksinhold:      | 2,0%                  |

### Testresultater

Tabell 15 viser de fysiske og kjemiske egenskapene til harpiksene som er sammensatt fra de forskjellige NR60-40% prøver (NR60-D, NRB 166, 1<sup>o</sup>CT og CALCT). Resultatene oppnådd med fenol/formaldehydkontrollen er inkludert for sammenligning. I hvert tilfelle behøvde harpiksen sammensatt med NR60 1,5 til 2,2% mere kaustiske katalysatorer for å danne en harpiks med en pH som er ekvivalent med kontrollen. pH- og viskositetsverdiene til E-F-4-8 og E-F-5-8 harpikser ligner på kontrollen men utviser mindre forbedrede egenskaper for E-F-2-8 og E-F-3-8. Den samme faktoren gjelder for gelledannelsestiden oppnådd for de fire forsøksharpiksene selv om det tar lengre tid enn laboratoriekontrollverdien.

Tabell 16 oppsummerer OSB-testresultatene for E-F-2-8 (NR60-D), E-F-3-8 (1<sup>o</sup>CT), E-F-4-8 (CALCT) og E-F-5-8 (NRB166), sammenlignet med E-F-1-8 (laboratoriekontroll). Resultatene vedrørende den indre binding og torsjonsskjærkraften er lavere enn resultatene for kontrollen. MOE- og MOR-verdier (tørr og våt) ligner på verdiene for kontrollen. For tykkelsessvelling og vannabsorpsjon, unntatt E-F-4-8

(CALCT) som gir bedre verdier, var resultatene også lavere enn for kontrollen.

### Konklusjon

5

Av alle harpiksene ga E-F-4-8 (CALCT olje) de beste resultatene. De andre tre hadde lavere resultater i nesten hver test.

10 **Tabell 15: Fysiske og kjemiske egenskaper til harpiksene E-F-1-8, E-F-2-8, E-F-3-8, E-F-4-8 og E-F-5-8**

|    | Viskositet<br>(CP)  | Faststoff-<br>innhold<br>(%) | Innhold av<br>kaustisk<br>middel<br>(%) | pH etter<br>kaustisk<br>middel | Endelig<br>pH | Geldannelsestid<br>(s) | Fritt<br>HCHO<br>(%) | Molart<br>forhold |          |
|----|---------------------|------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|---------------|------------------------|----------------------|-------------------|----------|
| 15 | E-F-1-8<br>kontroll | 42,0                         |                                         | 5,70                           | 9,50          | 10,16                  | 559                  | 1,33              | 2,16:1,0 |
|    | E-F-2-8<br>NR60-D   | 65                           | 41,0                                    | 7,66                           | 9,41          | 10,04                  | 626                  | 0,45              | 1,6:1,0  |
|    | E-F-3-8<br>1°CCT    | 55                           | 42,0                                    | 7,16                           | 9,50          | 10,06                  | 658                  | 1,16              | 1,6:1,0  |
| 20 | E-F-4-8<br>CALCT    | 90                           | 42,3                                    | 7,40                           | 9,49          | 10,15                  | 607                  | 1,66              | 1,6:1,0  |
|    | E-F-5-8<br>NRB166   | 80                           | 41,4                                    | 7,89                           | 9,53          | 10,14                  | 608                  | 0,58              | 1,6:1,0  |

**Tabell 16: Mekaniske egenskaper for harpiksene E-F-1-8, E-F-2-8, E-F-3-8, E-F-4-8 og E-F-5-8**

| Kode                | Harpiks<br>Fenol-<br>erstatning<br>(%) | Presse-<br>syklus<br>(min) | Densitet<br>(Kg/m <sup>2</sup> ) | MOR<br>(MPa) |      | MOE<br>(MPa) | I.B.<br>(MPa) | Torsjons-<br>skjærkraft<br>våt<br>(tomme<br>pund) | Tykkelses-<br>svelling 24 timer<br>(%) | Vannabsorp-<br>sjon 24 timer<br>(%) |
|---------------------|----------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|--------------|------|--------------|---------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------|
|                     |                                        |                            |                                  | Tørr         | Våt  |              |               |                                                   |                                        |                                     |
| E-F-1-8<br>kontroll | 0                                      | 3,0                        | 676                              | 22,9         | 14,7 | 5818         | 0,481         | 35,1                                              | 19,2                                   | 38,0                                |
| E-F-2-8<br>NR60-D   | 40                                     | 3,0                        | 679                              | 22,8         | 1,4  | 4424         | 0,44          | 19,1                                              | 19,9                                   | 37,2                                |
| E-F-3-8<br>1°Ct     | 40                                     | 3,0                        | 682                              | 23,2         | 13,5 | 4835         | 0,44          | 23,4                                              | 21,0                                   | 37,3                                |
| E-F-4-8<br>CALCT    | 40                                     | 3,0                        | 692                              | 25,5         | 14,1 | 5875         | 0,472         | 22,5                                              | 18,6                                   | 34,7                                |
| E-F-5-8<br>NRB166   | 40                                     | 3,0                        | 680                              | 21,4         | 15,3 | 5406         | 0,414         | 17,2                                              | 20,8                                   | 39,0                                |

## REFERANSER:

- Chum et al., 1989, ACS Symposium Series No. 385, Adhesives from Renewable Resources, Hemingway R.W. Conner A.H. forf.,  
5 American Chemical Society, s. 135-151
- Forss K.G., Fuhrmann, A. 1979 Finnish plywood, particle board, and fibreboard made with a lignin-based adhesive. Forest Prod. J. vol 29, s. 39-43.
- 10 Himmelblau D.A., Grozdits G.A. 1997, Production of wood composite adhesives with air-blown, fluidized-bed pyrolysis oil.
- 15 Kelley et al., 1997, Use of Biomass pyrolysis oils for preparation of modified phenol formaldehyde resins, Vol 1 s. 557-172.
- Pakdel, H. Amen-Chen, C. Zhang, J., Roy, C. 1996, Phenolic  
20 compounds from vacuum pyrolysis of biomass, s. 124-131, CPLPress.
- Scott 1988, Chemicals and fuels from biomass flash pyrolysis - part of the bioenergy development program, Renewable Energy  
25 Branch, Energy Mines and Resources Canada, Ottawa, Canada, DSS Contract File No. 38ST 23216-6-65164.
- Sellers 1996: Adhesives Age vol 39, s. 6-9.
- 30 White 1995: Forest Prod J. vol 45, s. 21-28.

**PATENTKRAV**

1. Bearbeidet naturharpiks,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:

- 5 i) innhold av fri fenol fra 0,001% til 0,1% (vekt/vekt),
- ii) et totalt fenolisk innhold fra 64% til 73% (vekt/vekt),
- iii) en røykaktig lukt,
- (iv) et innhold av syrer på opp til 5% (vekt/vekt) og
- (v) et innhold av karbonylforbindelse på mellom 22-27%
- 10 (vekt/vekt).

2. Fremgangsmåte for fremstilling av den bearbeidede naturharpiks som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter trinnene:

- 15 i) oppnåelse av en produktdampstrøm fra en rask pyrolysebiomassereaktor,
- ii) eksponering av produktdampstrømmen for et første hurtig kjøletrinn for å fjerne et første sett av komponenter fra produktdampstrømmen, idet det derved dannes en valgt
- 20 produktdampstrøm, og
- iii) eksponering av den valgte produktdampstrøm for et andre hurtig kjøletrinn, til å danne et produkt
- iv) bearbeiding av produktet for å redusere innhold av organisk syre idet den bearbeidede naturharpiks derved
- 25 dannes.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 2, hvori innholdet av organisk syre fjernes ved å blande produktet med vann, å la faseseparasjon finne sted, og å utvinne en oljefraksjon,

30 hvori oljefraksjonen omfatter den bearbeidede naturharpiks (NRP).

4. Klebemiddel-harpiksblanding,

k a r a k t e r i s e r t v e d et den omfatter:

- 35 opp til 40% (vekt/vekt) av en bearbeidet naturharpiks, som angitt i krav 1;
- fenol eller urea, eller fenol og urea;
- og formaldehyd.

5. Klebemiddel-harpiksblanding,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:

opp til 60% (vekt/vekt) av en bearbeidet naturharpiks, som angitt i krav 1;

5 fenol eller urea, eller fenol og urea;  
og formaldehyd.

6. Klebemiddel-harpiksblanding som angitt i krav 4 eller 5, hvori det molare forhold formaldehyd/fenol (F/P) er mellom

10 10:1 og 1,5:1.

7. Klebemiddel-harpiksblanding som angitt i krav 6, hvori det molare forhold formaldehyd/fenol (F/P) er mellom 2,5:1 og 1,5:1.

15

8. Klebemiddel-harpiksblanding som angitt i krav 7, hvori det molare forhold formaldehyd/fenol (F/P) er omtrent 1,8:1.

9. Klebemiddel-harpiksblanding som angitt i krav 4, hvori opp  
20 til 60% av fenolinnholdet er erstattet med den bearbeidede naturharpiks.

10. Klebemiddel-harpiksblanding som angitt i krav 5, hvori 100% av fenolinnholdet er erstattet med en bearbeidet natur-  
25 harpiks.

11. Naturharpiksblanding,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:

omtrent 50% av en bearbeidet naturharpiks som angitt i krav  
30 1; og

omtrent 50% av en naturharpiks, idet naturharpiksen er fremstilt ved

i) oppnåelse av en produktdampstrøm fra en rask pyrolyse-biomassereaktor,

35 ii) eksponering av produktdampstrømmen for et første hurtig kjøletrinn for å fjerne et første sett av komponenter fra produktdampstrømmen, idet det derved dannes en valgt produktdampstrøm, og

iii) eksponering av den valgte produktdampstrøm for et andre hurtig kjøletrinn til å danne naturharpiksen.

12. Plateprodukt,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at det omfatter den bearbeidet naturharpiks-holdige klebemiddelblanding som angitt i ett eller flere av kravene 4-10.

13. Plateprodukt som angitt i krav 12, hvori plateproduktet  
10 er valgt fra: laminert tre, finér, sponplate, sponplate med høy densitet, plate med orienterte spon (OSB-plate), fiberplate av medium densitet, hard trefiberplate eller wafer-plate.

15 14. Plateprodukt med orienterte spon som angitt i krav 13, omfattende et bearbeidet naturharpiks-holdig klebemiddel med et F/P forhold på 1,8:1,0.



2/4

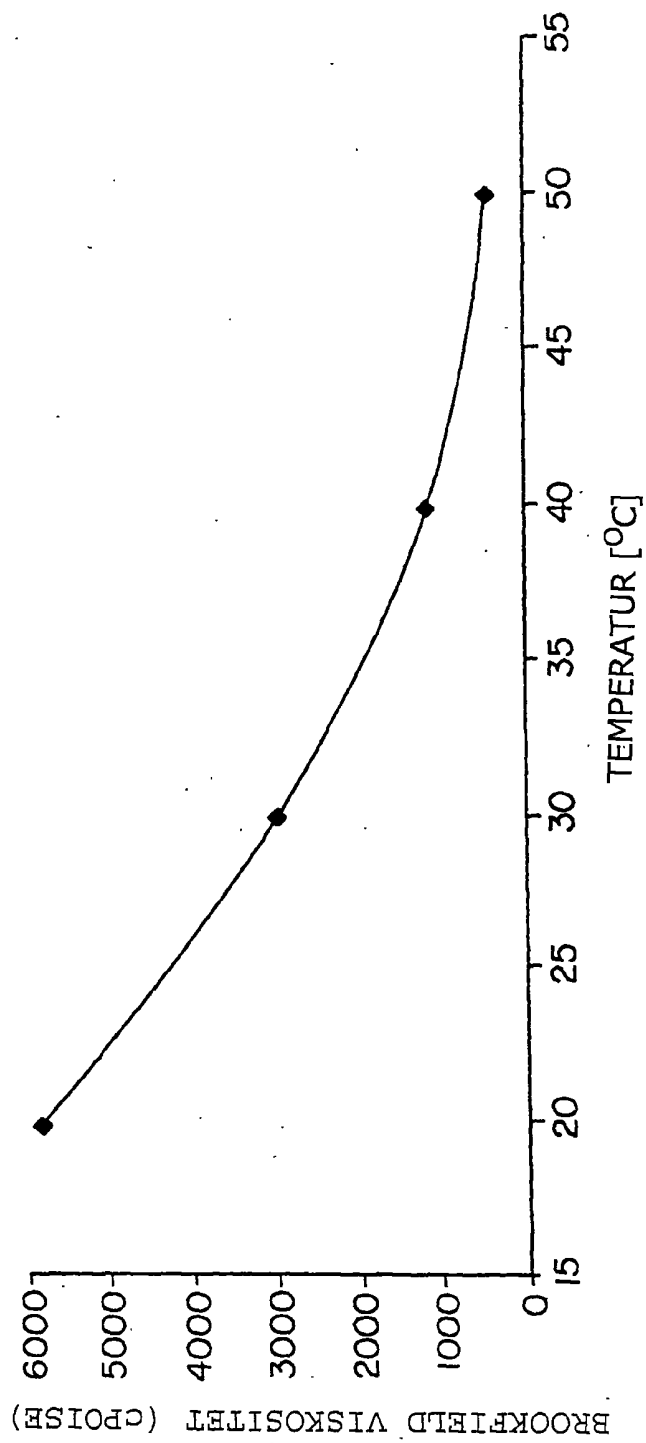


FIG. 2

3/4

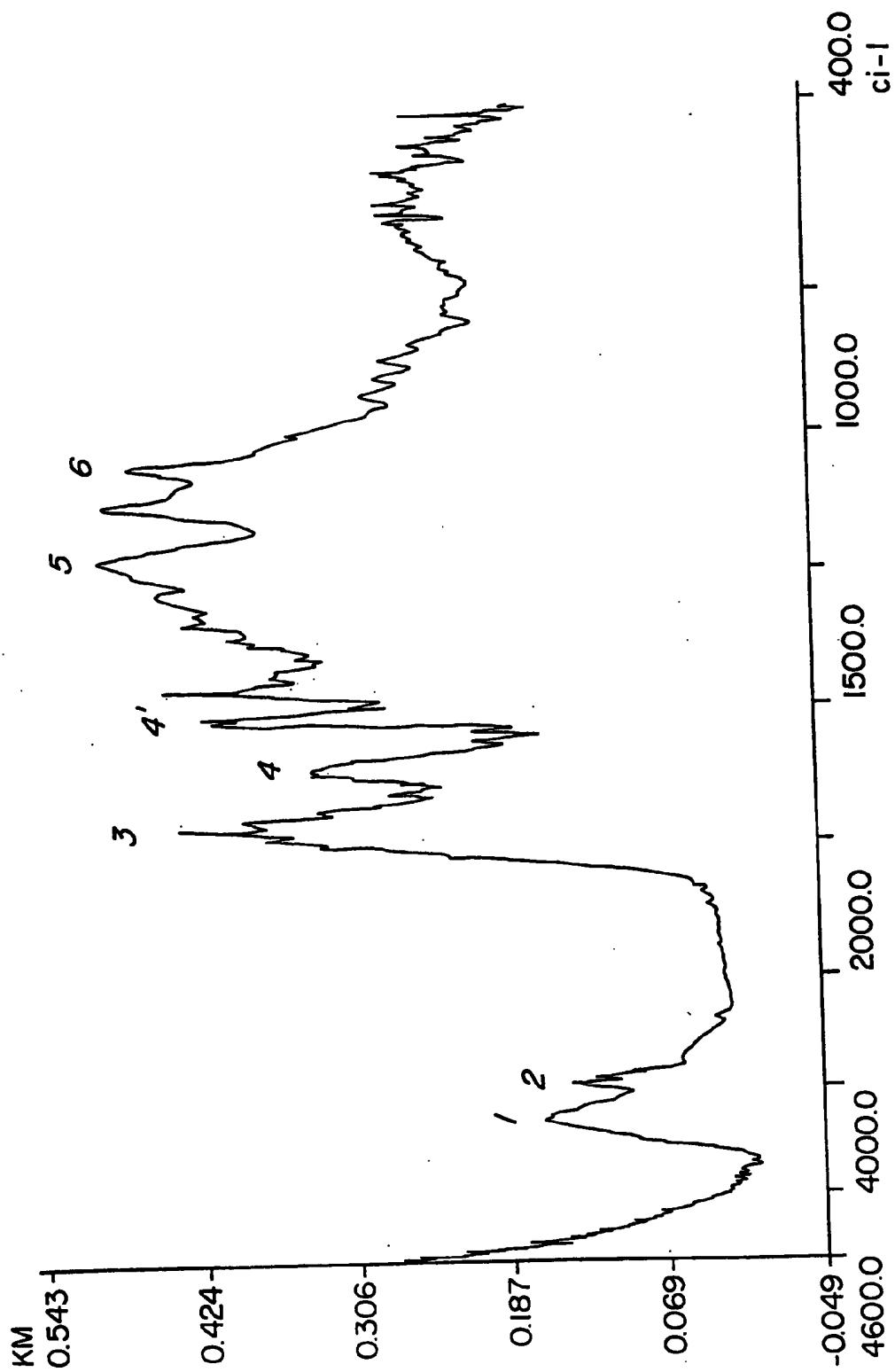


FIG. 3A

4/4

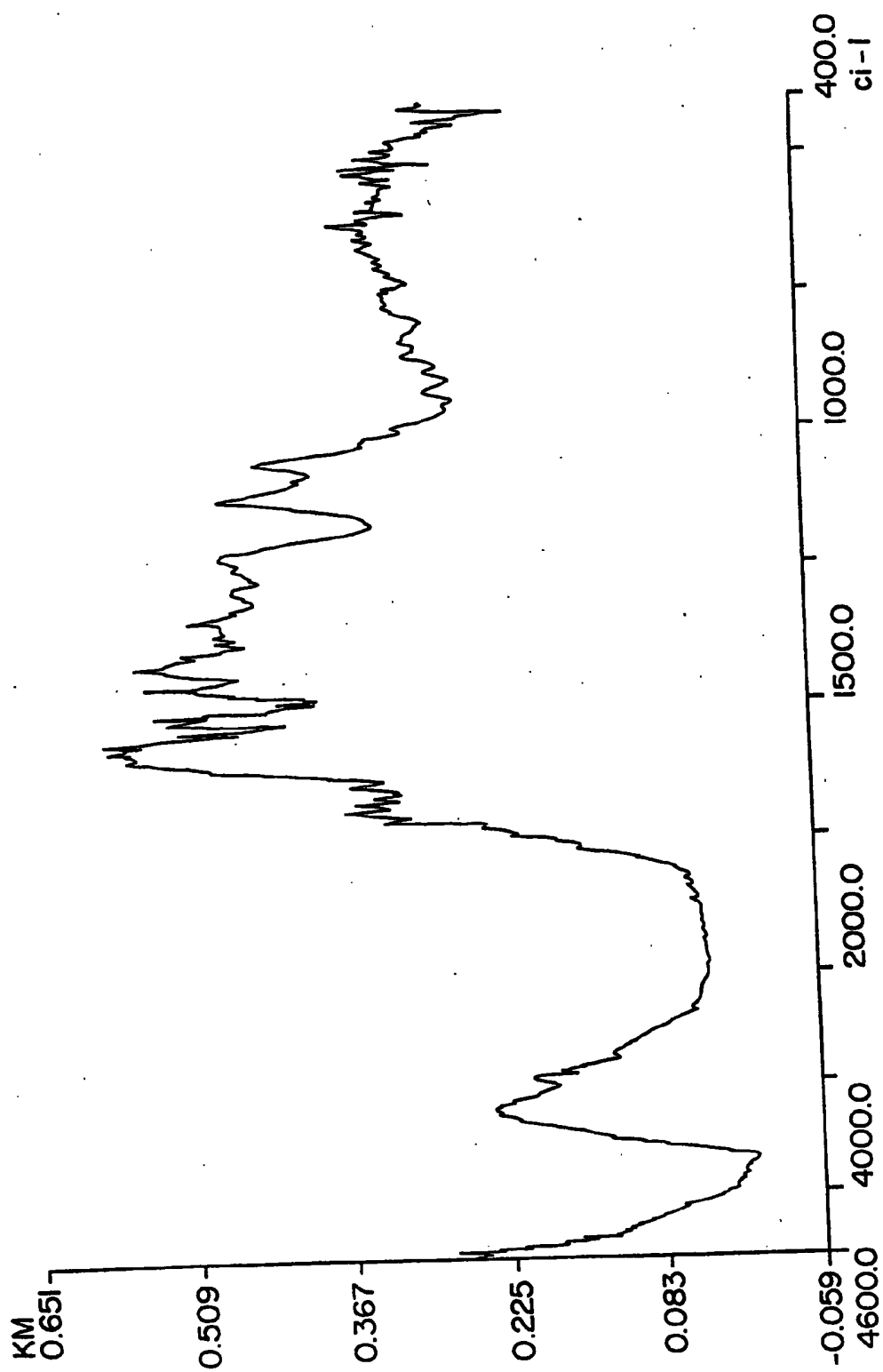


FIG. 3B