



FI 000113877B



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 113877 B

(45) Patenti myönnetty - Patent beviljats

30.06.2004

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C09J 193/00, 197/02, C08L 97/02, B27N 1/02

(21) Patentihakemus - Patentansökning

944795

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

12.10.1994

(24) Alkupäivä - Löpdag

12.10.1994

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

14.04.1995

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

13.10.1993 DE 4334962 P

02.03.1994 DE 4406825 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Bakelite AG, Gennaer Strasse 2-4, 58642 Iserlohn-Letmathe, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Pizzi, Antonio, 14, rue de Champs St. Michelle, 88000 Epinal, RANSKA, (FR)

2 •Roll, Willi, Südstrasse 15, 48337 Altenberge, SAKSA, (DE)

3 •Dombo, Berthold, Ferdinand-Strahl-Strasse 46, 41061 Mönchengladbach, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Borenus & Co Oy Ab
Tallberginkatu 2 A, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Tanniiniin perustuva lämmön vaikutuksesta kovettuva sideaine
Tanninbaserat av värme härdbart bindemedel

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP 536795 A, Derwent's abstract an 1986-122737, JP 61062573

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena ovat uudet sideaineet, jotka saadaan kovettumaan korkeahkoissa lämpötiloissa ja jotka ovat yhteensopivia selluloosapitoisten aineiden kuten puunkanssa ja jotka soveltuvat puumateriaalien kuten lastulevyjen valmistamiseksi. Ne koostuvat tanniineista ja heikosti happamasti reagoivista yhdisteistä.

Uppfinningen avser nya bindemedel, som är härdbara vid högre temperaturer och som passar ihop med cellulosahaltiga ämnen såsom trä och vilka lämpar sig för framställning av trämaterial såsom spånskivor. De består av tanniner och svagt surt reagerande föreningar.

Tanniiniin perustuva lämmön vaikutuksesta kovettuva sideaine
Tanninbaserat av värme härdbart bindemedel

Keksinnön kohteena ovat uudet sideaineet, jotka saadaan kovettumaan korkeahkoissa lämpötiloissa ja jotka ovat yhteensopivia selluloosapitoisten materiaalien kuten puun kanssa ja jotka soveltuvat puisten materiaalien kuten lastulevyjen valmistamiseksi.

Puisia materiaaleja varten tarkoitettujen sideaineiden valmistuksessa käyttökelpoisia, luonnollisia ja erityisesti uusiutuvia raaka-aineita etsittäessä myös tanniinien käyttö on tullut tunnetuksi [J. Macromol. SCI.-Chem. A 16 (7), 1243-1250 (1981)].

EP hakemusjulkaisussa 536795 esitetään tanniinien käyttö sideaineena puukuitulevyjen valmistuksessa. Näitä tanniineja ei kuitenkaan kommentoida selityksessä lähemmin eikä kerrota mitään näiden kovettumisesta. Julkaisussa JP 61062573 esitetään niinkään tanniinien käyttö puun sideaineena, missä tanniini on happamassa muodossa ja kovettuminen tapahtuu hapettimen kautta.

Tanniinien hyvästä saatavuudesta huolimatta niiden käyttö ei ole kuitenkaan yleistynyt, koska tanniinilla sidottujen puumateriaalien vetolujuus, erityisesti kosteuden vaikutuksen jälkeen, ei ole tyydyttävä.

Oheinen hakija on tosin jo saanut kehitetyksi tanniinia sisältävän ja lämmön vaikutuksesta kovettuvan sideaineen (43 28 220.2), joka saadaan kovettumaan lisäämällä lämmön vaikutuksesta formaldehydiä pilkkovaa ainetta, ja jonka avulla saadaan puumateriaaleja, joiden lujuus on hyvä ja turpoamisarvot pieniä vedessä varastoitaessa, mutta nämä hyvät arvot saavutetaan yksinomaan pekanpähkinöiden tanniinilla. Lisäksi, mikäli tämän formaldehydiä pilkkovan aineen annostelu on epä-

asianmukaista, tuotteista saattaa erottua tai vapautua formaldehydiä puristuksen jälkeen.

Näin ollen oheisen keksinnön tehtävänä on saada aikaan aineita, joilla laajennetaan sideaineita varten tarkoitettua raaka-ainepohjaa, joilla sideaineilla päästään mekaanisilta ominaisuuksiltaan parantuneisiin puumateriaaleihin, ja joista sideaineista formaldehydin vapautuminen on vähäisempää tai sitä ei esiinny lainkaan.

Tämä tehtävä saadaan ratkaistuksi patenttivaatimusten 1-8 mukaisella sideaineella, joka sisältää polyflavonoidityyppistä tanniinia ja kovettavana katalyyttinä heikosti happamasti reagoivaa yhdistettä, tämän sideaineen käytöllä patenttivaatimuksen 9 mukaisesti puumateriaalien tai selluloosapitoisiin tuotteisiin perustuvien materiaalien valmistamiseksi sekä patenttivaatimuksen 10 mukaisella menetelmällä näiden materiaalien valmistamiseksi. Heikosti happamasti reagoivia yhdisteitä ovat epäorgaaniset hapot tai vesipitoisessa ympäristössä happamasti reagoivat aineet, joiden pka-arvo on suurempi kuin 7,5.

Esimerkkeinä tällaisista heikosti happamasti reagoivista yhdisteistä voidaan mainita boorihappo, alumiinitrikloridi, sinkkidikloridi, tinatetrakloridi tai piidioksidi.

Niinpä esimerkiksi pekanpähkinän tanniinista saadut uutteen (pH 9,55) geelilytyvät, kun niihin on lisätty huoneen lämpötilassa kulloinkin 6 paino-%

AlCl_3 (pka = 8,6)	780 sekunnissa
H_3BO_3 (pka = 9,2)	360 sekunnissa
SiO_2 (pka = 10)	49 sekunnissa.

Keksinnön mukaisissa sideaineissa käytetään edullisesti kovettavana katalyyttinä piidioksidia, jota voi olla läsnä hienojakoisessa tai kiteisessä muodossa, korkeintaan 10 paino-% olevana määränä, edullisesti alueella 1-6 paino-% olevana määränä.

Esimerkkeinä polyflavonoidi-tyyppisistä tanniineista voidaan mainita pekanpähkinän, *Pinus radiata*:n (mänty), *Acacia mearnsii*:n (mimosa) tai *Schinopsis balansae*:n (kebratsho) tanniinit joko yksinään tai seoksina toistensa kanssa.

Näitä sideaineita voidaan käyttää puumateriaalien tai selluloosapitoisiin tuotteisiin perustuvien materiaalien valmistamiseksi siten, että niitä sekoitetaan selluloosapitoisiin tuotteisiin tai niitä ruiskutetaan selluloosapitoisten tuotteiden, erityisesti puulastujen pinnalle, tämä seos tai kostutetut selluloosapitoiset tuotteet laitetaan muottiin ja tätä seosta tai tuotteita käsitellään muotissa alueella 150-210 °C olevassa lämpötilassa ja alueella 0,1-4 MPa/mm² olevassa paineessa.

Tällaisten formaldehydiä sisältämättömien sideaineiden avulla voidaan valmistaa materiaaleja, joiden vetolujuus vastaa esimerkiksi fenolihartsilla sidottujen materiaalien vetolujuutta, mutta joiden kyky kestää kosteutta on kuitenkin suurempi niin, että ne sopivat erityisen hyvin ulkokäyttöön.

Erityisen edullista on se, että näitä tanniineja voidaan myös käyttää ilman kirjallisuudessa usein kuvattua liukoistavaa käsittelyä.

Keksinnön puitteissa voidaan käyttää esimerkiksi kaupallisena tuotteena saatavaa pekanpähkinöiden (*Carya Illinoensis*) tanniinia, jota on käytetty tähän saakka ennen kaikkea parkkiaaineena.

On todettu, että keksinnön mukaisten sideaineiden valmistamiseksi pH voidaan asettaa erilaisiin arvoihin. Kovettumiseen päästään sekä happamalla alueella (pH<2) että alkalisella alueella (pH>7,5). pH-arvon asettamisesta riippuu puolestaan se, kuinka paljon sideaineessa on käytettävä kovettavana katalyyttinä toimivaa, heikosti happamasti reagoivaa yhdistettä, erityisesti SiO₂:ta optimaaliseen kovettumiseen pääsemiseksi.

Mikäli esimerkiksi pekaanipähkinän tanniiniliuokseen, jonka pH-arvo on 8,2, lisätään 6 paino-% SiO_2 :ta, niin tästä seoksesta valmistettujen lastulevyjen suurin vetolujuus on 0,55 MPa suhteellisen pitkän eli 7,5 minuutin pituisen puristusajan jälkeen. Mikäli sitä vastoin tämä sama SiO_2 -määrä lisätään 10,2 olevassa pH-arvossa, niin seoksesta ei voida enää valmistaa lastulevyjä, koska tällaiset sideaineet kovettuvat liian nopeasti jo alhaisissa lämpötiloissa. Tämä tarkoittaa sitä, että reaktiivisiin tanniineihin on lisättävä sitä vähemmän kovettavana katalyyttinä toimivaa SiO_2 :ta, mitä suurempaan arvoon pH on asetettu. Tämä on niin selvää, että V 20 lastulevyn (DIN), joka on valmistettu käyttäen pekanpähkinän tanniinia 10,2 olevassa pH-arvossa sekä vain 0,1-0,2 paino-% suuruista SiO_2 -lisäystä, vetolujuus on 0,71 MPa 7,5 minuutin pituisen puristusajan jälkeen. Myös siinä tapauksessa, että puristusaika lyhennetään kahdeksi minuutiksi (10 s/mm), lastulevyjen vetolujuudeksi saadaan vielä 0,41 MPa, joka on edelleen V 20-levyjen tapauksessa tyydyttävä arvo.

Asia on toisin, kun käytetään vähemmän reaktiivisia tanniineja. Esimerkiksi kun lastulevyssä käytetään mimosan kuoresta (*Acacia mearnsii*) saatua tanniinia yksinomaisena sideaineena, saavutetaan vain noin 39% pekanpähkinätanniinilevyn lujuudesta. Lisäämällä noin 3 paino-% SiO_2 :ta saadaan lujuus, joka riittää V 20-levyille asetetuille vaatimuksille.

Männyn (*Pinus radiata*) kuoren tanniinit ovat sinänsä sangen epäreaktiivisia, mutta kuitenkin kun niihin sekoitetaan pekanpähkinän tanniinia, myös niiden reaktiivisuus on riittävä keksinnön mukaisen kovettavan SiO_2 -katalyytin läsnäollessa ajatellen niiden käyttöä sideaineena selluloosapitoisissa tuotteissa. Teollisen sovellutuksen kannalta riittää, että pekanpähkinän tanniinia lisätään 10 paino-%.

Erityisesti sopivia ovat sellaiset seokset, joissa pekanpähkinästä saadun tanniinin ja männyn tanniinin välinen painosuhte on 30:70 - 50:50. Tällaisia seoksia käytettäessä voidaan päästää 10 s/mm oleviin puristusaikoihin.

Sellaisella seossuhteella, jossa pekanpähkinästä saadun tanniinin ja männyn tanniinin välinen painosuhte on 30:70 - 35:75, saavutetaan myös tyydyttäviä tuloksia V 100-levyjä valmistettaessa. Lyhyempiä puristusaikoja voidaan käyttää alueella 35:75 - 40:60 olevien seossuhteiden tapauksessa. Samankaltaisia tuloksia on saatu sangen epäreaktiivisella kebratsho-tanniinilla.

Yhteenvetona keksinnön mukaisilla sideaineilla toteutetuista kokeista todettakoon, että urea-formaldehydi-sideaineisiin verrattuna voidaan toimia olennaisesti pienempiä sideainepitoisuuksia käyttäen, ja että suurempia sideainepitoisuuksia käyttämällä puristusaikoja voidaan lyhentää olennaisesti.

Selluloosapitoisten, sidottujen tuotteiden valmistamiseksi tanniinien tai tanniiniseoksen pH asetetaan toivottuun arvoon, niitä sekoitetaan heikosti happamasti reagoivaan yhdisteeseen, erityisesti SiO_2 :een, jota voidaan käyttää sekä kiteisessä että hienojakoisessa muodossa, sekä selluloosapitoisiin tuotteisiin, ennen näiden selluloosapitoisten tuotteiden puristamista vastaaviksi materiaaleiksi.

Yleensä heikohkosti reaktiivisiin tanniineihin perustuvissa sideaineissa lyhyempiin puristusaikoihin pääsemiseksi käytetään korkeintaan 10 paino-%, erityisesti 1-6 paino-% heikosti happamasti reagoivaa yhdistettä. Kovettavan katalyytin yli 10 paino-% olevat lisäykset ovat osoittautuneet epätarkoituksenmukaisiksi, koska niillä ei päästä lisäparannuksiin.

Vastaavista selluloosapitoisista tuotteista voidaan mainita puuviilut, puulastut, selluloosapohjaiset kuidut tai myös oljet, joista valmistetaan lastulevyjä, vaneria tai ääni- ja lämpöeristyslevyjä.

Materiaalien valmistaminen tapahtuu siten, että keksinnön mukaisia sideaineita sekoitetaan selluloosapitoisiin tuotteisiin, tämä seos laitetaan muottiin ja kovetetaan tanniinin

hajoamislämpötilaa pienemmässä lämpötilassa, edullisesti 150-210 °C:ssa paineen alaisuudessa. Paine on tällöin alueella 0,1-4 MPa/mm² riippuen lähtöaineista ja toivotusta tiheydestä.

Niinpä esimerkiksi myös kolmikerroksisten lastulevyjen valmistus on mahdollista alueella 2-3,5 MPa/mm² olevaa painetta käyttäen.

Sideaineen määrä on alueella 4-20 paino-% selluloosapitoisesta tuotteesta laskien, riippuen toivotusta materiaalista ja sen toivotusta lujuudesta. Sideaine voi olla komponenttiensa liukosena vedessä, alkoholissa tai veden ja alkoholin seoksessa.

Seuraavat taulukot esittävät keksinnön mukaisten sideaineiden, joissa kovettavana katalyyttinä on käytetty hienojakoista SiO₂:ta (Aerosil^R 200), käyttöä lastulevyjen valmistuksessa.

Puulastut kostutetaan sumuttamalla niiden päälle alkoholin vesiliuosta, joka sisältää 11 paino-% sideainetta käytettyjen puulastujen painosta laskien, ja sitten lastut kuivataan. Sitten niistä muodostetaan sinänsä tunnetulla tavalla puristamalla ja kovettamalla (2,5 N/mm²; 195 °C) levyjä, joiden mitat ovat 400 x 350 x 12 mm.

Taulukko 1

Lisätyn SiO₂-määrän vaikutus 12 mm:n paksuisten lastulevyjen sideaineena käytettyyn pekanpähkinän tanniiniin 8,2 olevassa pH-arvossa ja 7,5 minuutin pituisen puristusajan tapauksessa

% SiO ₂	Poikittainen vetolujuus (kuivana) [MPa]	Tiheys [g/cm ³]	Kosteus [%]
0	0,230	0,706	13
3	0,329	0,702	14
6	0,547	0,702	15
9	0,356	0,703	14
18	0,343	0,700	22

Taulukko 2

Lisätyn SiO₂-määrän vaikutus 12 mm:n paksuisten lastulevyjen sideaineena käytettyyn mimosatanniiniin noin 10 olevassa pH-arvossa ja 7,5 minuutin pituisen puristusajan tapauksessa

<u>% SiO₂</u>	<u>Poikittainen vetolujuus (kuivana) [MPa]</u>	<u>Tiheys [g/cm³]</u>	<u>Kosteus [%]</u>
0	0,160	0,699	20
3	0,475	0,698	18
6	0,449	0,699	20
9	0,385	0,701	21

Taulukko 3

Pekinpähkinän tanniinin ja männyn tanniinin seossuhteen vaikutus 10,2 olevassa pH-arvossa ja 7,5 minuutin pituisen puristusajan tapauksessa 12 mm:n paksuisten lastulevyjen ominaisuuksiin

<u>Pekan- pähkinän tanniini [%]</u>	<u>Männyn tanniini [%]</u>	<u>Poikittainen vetolujuus (kuivana) [MPa]</u>	<u>Tiheys [g/cm³]</u>	<u>Kosteus [%]</u>
100	0	0,710	0,705	21
50	50	0,530	0,704	22
40	60	0,555	0,705	22
30	70	0,590	0,699	22
20	80	0,535	0,704	22
10	90	0,450	0,704	22
0	100	0,185	0,698	17

Patenttivaatimukset

1. Tanniiniin perustuva, lämmön vaikutuksesta kovettuva, formaldehydiä sisältämätön sideaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää polyflavonoidityyppistä tanniinia sekä kovettavana katalyyttinä heikosti happamasti reagoivaa yhdistettä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sideaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kovettavana katalyyttinä SiO₂:ta.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sideaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kovettavana katalyyttinä boorihappoa.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen sideaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kovettavaa katalyyttiä korkeintaan 10 paino-% olevana määränä.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen sideaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kovettavaa katalyyttiä alueella 1-6 paino-% olevana määränä.
6. Patenttivaatimuksen 2 mukainen sideaine, t u n n e t t u siitä, että sen pH on alueella 0-2.
7. Patenttivaatimuksen 2 mukainen sideaine, t u n n e t t u siitä, että sen pH on alueella 7,5-14.
8. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-7 mukainen, lämmön vaikutuksesta kovettuva sideaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää pekanpähkinän, Pinus radiata:n, Acacia mearnsii:n (mimosa) tai Schinopsis balansae:n (kebratsho) tanniinia joko yksinään tai seoksina toistensa kanssa.
9. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-8 mukaisen, lämmön vaikutuksesta kovettuvan ja formaldehydiä sisältämättömän sideaineen käyttö puumateriaalien ta selluloosapitoisiin tuotteisiin perustuvien materialien valmistamiseksi.

Patentkrav

1. Tanninbaserat formaldehydfritt av värme härdbart bindemedel, kännetecknat av, att det innehåller tannin av polyflavonoidtyp samt, som härdande katalysator, en svagt surt reagerande förening.
2. Bindemedel enligt patentkrav 1, kännetecknat av, att det som härdande katalysator innehåller SiO_2 .
3. Bindemedel enligt patentkrav 1, kännetecknat av, att det som härdande katalysator innehåller borsyra.
4. Bindemedel enligt något av patentkraven 1-3, kännetecknat av, att det innehåller härdande katalysator i en mängd som utgör högst 10 vikt-%.
5. Bindemedel enligt något av patentkraven 1-3, kännetecknat av, att det innehåller härdande katalysator i en mängd inom intervallet 1-6 vikt-%.
6. Bindemedel enligt patentkrav 2, kännetecknat av, att det har ett pH inom intervallet 0-2.
7. Bindemedel enligt patentkrav 2, kännetecknat av, att det har ett pH inom intervallet 7,5-14.
8. Av värme härdbart bindemedel enligt ett eller flera av patentkraven 1-7, kännetecknat av, att det innehåller tannin från pecannöt, *Pinus radiata*, *Acacia mearnsii* (mimosa) eller *Schinopsis balansae* (quebracho), antingen ensamt eller som blandningar av dessa.

9. Användning av ett av värme härdbart formaldehydfritt bindemedel enligt ett eller flera av patentkraven 1-8 för framställning av trämaterial eller material baserade på cellulosahaltiga produkter.

10. Förfarande för framställning av material, kännetecknat av, att man i en cellulosahaltig produkt blandar ett bindemedel enligt ett eller flera av patentkraven 1-8, man inför denna blandning i en form och behandlar den i formen vid en temperatur inom intervallet 150-210 °C och vid ett tryck inom intervallet 0,1-4 MPa/mm².