



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **311035**

(13) B1

(51) Int Cl<sup>7</sup> C 08 L 73/00

### Patentstyret

---

(21) Søknadsnr	19971996	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1995.10.31, PCT/EP95/04324
(22) Inng. dag	1997.04.29	(85) Videreføringsdag	1997.04.29
(24) Løpedag	1995.10.31	(30) Prioritet	1994.11.01, EP, 94203170
(41) Alm. tilgj.	1997.06.27		
(45) Meddelt dato	2001.10.01		

(71) Patenthaver Shell Internasjonale Research Maatschappij BV,  
Postbus 302, NL-2596 HR Haag, NL

(72) Oppfinner Martinus Leendert van Druten, Amsterdam, NL  
Evert van der Heide, Amsterdam, NL  
Aletta Anneke ten Hoeve, Amsterdam, NL  
Herman Petrus Ruyter, Amsterdam, NL  
Gerrit Vietje, Amsterdam, NL

(74) Fullmektig Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

---

(54) Benevnelse **Tre-kompositt og anvendelse av en herdbar harpiksblanding for fremstilling av en trekompositt**

(56) Anførte publikasjoner EP A 372602, US 4895457, US 4520169, US 4543440, EP A 520568,  
US 4434261, JP 458962

(57) Sammendrag Anvendelse av en herdbar harpiksblanding som et bindemiddel ved fremstilling av en tre-kompositt, hvor den herdbare harpiksblandingens omfatter en kopolymer av karbonmonoksyd med en olefinisk umettet forbindelse og et herdemiddel; en tre-kompositt som omfatter deler av tre festet til hverandre ved hjelp av et herdet bindemiddel som kan oppnås ved å herde nevnte harpiksblanding; og fremstilte gjenstander som består av nevnte tre-kompositt.

Denne oppfinnelse angår anvendelse av en herdet harpiksblending som et bindemiddel ved fremstilling av tre-kompositt.

Tre-kompositter på grunnlag av en herdet, dvs. kryssbundet, harpiks som holder tre-delene sammen har eksistert i mange år og utgjør et veletablert salgsmarked. Eksempler på slike kompositter er kryssfinér og partikkelplater. Ved fremstilling av tre-komposittene utføres herding vanligvis ved å anvende en varmebehandling. Eksempler på herdbare harpikser som er mye anvendt til fremstilling av tre-kompositter er urea-formaldehyd-harpikser og fenol-formaldehyd-harpikser. Selv om disse harpiksene har vært anvendt i mange år har tre-komposittene fremstilt fra disse ikke tilfredsstillende egenskaper for viktige deler av markedet, eksempelvis de der det kreves høy slagmotstand eller krav om god dimensjonsmessig stabilitet ved fuktighet.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer forbedrede tre-kompositter basert på, hva angår bindemiddel, en kopolymer av karbonmonoksyd og en olefinisk umettet forbindelse og et herdemiddel. De oppfunne komposittene har bedret slagfasthet/styrke og bedret dimensjonsmessig stabilitet. De er også seigere og mer homogene. Bindemidlet kan anvendes i en overaskende liten andel.

Dersom bindemidlet også anvendes på den ytre flaten av kompositten oppnås videre en glattere kompositt etter herding. Dette utgjør en fordel fremfor tre-kompositter som har et konvensjonelt bindemiddel som overflatebelegg. En glatt overflate betyr at overflaten føles som om den har fått en poleringsbehandling.

Foreliggende oppfinnelse angår derfor anvendelse av en herdbar harpiksblending som omfatter en kopolymer av karbonmonoksyd med en olefinisk umettet forbindelse og et herdemiddel som bindemiddel ved fremstilling av en tre-kompositt.

Oppfinnelsen angår videre en tre-kompositt som omfatter tre deler festet til hverandre med et herdet bindemiddel som kan oppnås ved å herde en herdbar harpiksblending som omfatter en kopolymer av karbonmonoksyd med en olefinisk umettet forbindelse og et herdemiddel som bindemiddel ved fremstilling av en tre-kompositt.

Det skal være klart at i denne konteksten forstås tre-kompositter som halvfabrikata som kan anvendes til å produsere ferdige produkter eller salgspakker. I denne produksjonen kan komposittene bearbeides videre og/eller komposittdele

kan festes sammen eller til andre deler på egnede måter, så som med skruer eller lim.

Ved mikroskopundersøkelse er det overraskende blitt funnet at ved å bringe tre-partikler i kontakt med et herdbart bindemiddel ifølge foreliggende oppfinnelse blir trematerialenes overflate mykere og celleveggene kollapser slik at det kan oppnås sterk sammenbinding mellom trepartiklene på grenseflatene. Dette gir mer eller mindre «sømløse» forbindelser mellom trepartiklene der de festes. Mykning av overflaten, kollaps av cellevegger og dannelsen av sømløse forbindelser opptrer ikke når det anvendes et konvensjonelt bindemiddel. Uten å ville bindes av teori antas det at, som en konsekvens av dette merkelige fenomenet på grenseflaten mellom det nærværende bindemidlet og tredelene, den oppnådde kompositten er sterk, motstandsdyktig mot slag og dimensjonsmessig stabil og at overflaten vil kjennes glatt.

Et annet overraskende funn er at herdingen av harpiksen ifølge denne oppfinnelsen i nærvær av tre gir et produkt som er forskjellig fra et produkt oppnådd ved herding uten nærvær av tre. Bindemidlet oppnådd ved herding i nærvær av tre innehar en glasstransisjonstemperatur på ca. 135°C som ikke opptrer når herding utføres uten tre. Ved anvendelse av et tilstrekkelig tynt lag med bindemiddel mellom treoverflatene forårsaker således transisjonen ved omtrent 135°C at kompositten beholder sin styrke og stivhet opp til temperaturer på ca. 140°C. Det er også overraskende at anvendelse av et slikt tynt lag med bindemiddel ikke reduserer komposittens totale styrke og stivhet.

EP-A-372602 beskrev herdbare polymerblandinger på grunnlag av en linenær alternerende kopolymer av karbonmonoksyd med en olefinisk umettet forbindelse og et herdemiddel, spesielt for anvendelse som metallbelegg. Denne referansen anga ikke anvendelse av polymerblandingen i forbindelse med tre, slik at de foreliggende resultatene er uventede.

Typen og formen på tre-delene som anvendes til å fremstille komposittene er ikke kritisk. Trematerialet kan ha høy eller lav tetthet og det kan være tre fra løvtrær eller fra nåletrær. Eksempler på egnede typer er eik, kastanjetre, ask, lønn, teak, okoume, mahogni, meranti og furu. Meget gode resultater kan oppnås med bøketre, gran og valmue. Trematerialet trenger ingen forbehandling utover den som vanligvis gis når det anvendes et konvensjonelt bindemiddel. Det er van-

ligvis tilstrekkelig å gi tredelene størrelsen og formen som ønskes for typen av kompositt som skal fremstilles, for eksempel med mekaniske og/eller kjemiske anordninger. Trematerialet kan passende være i form av planker, finér, tømmer, lameller, spon eller tremasse. En kombinasjon av to eller flere typer eller former for trematerialer kan anvendes, for eksempel for å bedre komposittens utseende.

Treet kan forbehandles for å forlenge holdbarheten. Et eksempel på en slik forbehandling er behandling med overhetet vanndamp ved 150-200°C under trykk, etterfulgt av oppvarming ved 100-220°C ved omgivelsestrykk. En annen forbehandling er salt-impregnering med for eksempel krom, kobber, kvikksølv, arsenikksalter eller kombinasjoner av disse.

Bindemidlet som anvendes ved foreliggende oppfinnelse inneholder en kopolymer av karbonmonoksyd og en olefinisk umettet forbindelse. Fortrinnsvis inneholder kopolymeren 1,4-dikarbonyl-enheter i sine polymerkjeder fordi dette hjelper visse herdereaksjoner, så som herding med poly-primære-aminer, som vil bli nøyere beskrevet i det følgende.

Kopolymerer av karbonmonoksyd og en olefinisk umettet forbindelse er tidligere kjent. De kan fremstilles ved palladium-katalysert polymerisering ved å anvende fremgangsmåtene kjent fra for eksempel EP-A-121965, EP-A-181014 og EP-A-516238. Polymerene fremstilt ved denne fremgangsmåten kan være lineære alternerende kopolymerer av karbonmonoksyd og den/de olefinisk umettede forbindelse(r), dvs. kopolymerer hvor polymerkjedene inneholder monomer-enhetene som stammer fra den/de karbonmonoksyd (dvs. karbonylgrupper) og monomer-enhetene som stammer fra den/de olefinisk umettede forbindelse(r) i en alternerende rekkefølge, slik at ca. hvert fjerde karbonatom i polymerkjeden tilhører en karbonylgruppe. Alternative kopolymerer av karbonmonoksyd og en olefinisk umettet forbindelse som inneholder 1,4-dikarbonyl-enheter kan være tilfeldige kopolymerer, dvs. kopolymerer hvor polymerkjeden inneholder de nevnte monomer-enhetene i en tilfeldig rekkefølge. De sistnevnte polymerene kan for eksempel fremstilles ved radikal-initiert polymerisering ved å anvende fremgangsmåtene kjent fra for eksempel US-A-2495286 og US-A-4024326.

Det er foretrukket å anvende en alternerende kopolymer av karbonmonoksyd og en olefinisk umettet forbindelse i herdereaksjonen fordi disse har et høyere innhold av karbonylgrupper i polymerkjedene enn de tilfeldige kopolymerene,

slik at herding kan utføres enkelt med et høyt nivå av kryssbinding. Dersom derimot en lavere grad av kryssbinding er ønskelig, vil nærværet av karbonylgrupper, som ikke konverteres under herdingen, kunne bidra på en gunstig måte til de mekaniske egenskapene til bindemidlet, og derfor også på egenskapene til trekompositten.

De nevnte kopolymerene av karbonmonoksyd og en olefinisk umettet forbindelse kan baseres på et hydrokarbon som den olefinisk umettede forbindelsen, men den olefinisk umettede forbindelsen kan også inneholde et heteroatom, så som vinylacetat, etylakrylat og N-vinylpyrrolidon. Det er foretrukket at kopolymeren er basert på et olefinisk umettet hydrokarbon, gjerne et  $\alpha$ -olefin, spesielt et  $\alpha$ -olefin som har opptil 10 karbonatomer. Svært godt egnet er alifatiske  $\alpha$ -olefiner, spesielt de som har fra 3 til 6 karbonatomer og best er de som har en lineær karbonkjede, så som propen, 1-buten, 1-penten og 1-heksen. Propen er mest foretrukket.

Spesielt når kopolymeren av karbonmonoksyd og en olefinisk umettet forbindelse er en alternerende kopolymer av karbonmonoksyd og et  $\alpha$ -olefin som har mer enn tre karbonatomer, kan  $\alpha$ -olefinet inkorporeres hovedsaklig på en regio-regulær eller en regio-irregulær måte. Anvendelsen av en regio-irregulær polymer har en fordel i at viskositeten er lavere enn den til en ellers sammenlignbar regio-regulær polymer. På den annen side kan det være fordelaktig å anvende kopolymerer som har  $\alpha$ -olefinet med minst tre karbonatomer inkorporert med minst 80%, mer foretrukket mer enn 90%, på en ratio-regulær måte, særlig anordnet hode-mot-hale. Dette vil gjøre at karbonylgruppene til stede i polymerkjeden har det samme, eller omtrent det samme, steriske og elektroniske miljøet slik at de reageres mer jevnt under herdingen enn når den olefinisk umettede forbindelsen inkorporeres på en regio-irregulær måte. Dette er spesielt tilfelle når kopolymeren er basert på karbonmonoksyd og en enkelt olefinisk umettet forbindelse, særlig propen. Det er ikke så viktig hvorvidt  $\alpha$ -olefinet(olefinene) som har mer enn tre karbonatomer inkorporeres i kopolymeren på en stereo-regulær måte. Gode resultater kan oppnås med ataktiske kopolymerer. For en forklaring på terminologien anvendt for å angi regio- og stereo-regulariteten til polymerkjedene henvises det til EP-A-410543.

Molekylvekten til kopolymeren kan variere sterkt. Det er en fordel å anvende kopolymerer med en relativt lav molekylvekt, for eksempel med en gjennomsnittsmolekylvekt i intervallet fra 200 til 20000, mer foretrukket i intervallet fra 500 til 5000 og mest foretrukket fra 1000 til 3000. Kopolymerene har typisk en molekylvektfordeling slik at Q-verdien er 1,1-5, mer typisk 1,5-3, hvor Q-verdien er kvotienten mellom vekt-gjennomsnittsmolekylvekten og den antall-gjennomsnittlige molekylvekten, dvs. polydispersitetsindeksen. En fordel ved å anvende kopolymerer med en relativt lav molekylvekt, spesielt når de er basert på et  $\alpha$ -olefin som har tre eller flere karbonatomer, ligger i at de kan være i væskeform ved temperaturer som vanligvis anvendes ved bearbeiding av polymeren, og som ofte ligger i intervallet 10-80°C, eller oftere i intervallet 20-60°C. Bearbeiding av kopolymeren omfatter for eksempel fremstilling av bindemidlet som anvendes ved foreliggende oppfinnelse og anvendelse av denne på tre-overflaten.

Svært gode resultater kan oppnås med en regio regulær ataktisk lineær alternerende kopolymer av karbonmonoksyd med propen hvor propenet er inkorporert med mer enn 90% hode-til-hale og som har en vektgjennomsnittsmolekylvekt i intervallet mellom 500-5000.

Det kan også være fordelaktig å anvende en kopolymer av karbonmonoksyd med en olefinisk umettet forbindelse hvor polymeren har en bimodal molekylvektfordeling. Den nedre molekylvekt-delen gjør at kopolymeren er i væskeform og er derfor enkel å bearbeide som angitt ovenfor og at bindemidlet får en økt brukstid, dvs. tiden bindemidlet kan holdes ved bearbeidingstemperaturen uten at viskositeten økes særlig som følge av at kryssbindingen økes. Den høyere molekylvektfraksjonen gir en hurtig viskositetsøkning for bindemidlet på det initiale trinnet av herdingen (såkalt gel-dannelse) og bedrer også kvaliteten til det herdede bindemidlet med tanke på stivhet og styrke. En slik bimodal kopolymerblending kan oppnås for eksempel ved å blande kopolymerer av karbonmonoksyd og en olefinisk umettet forbindelse, dvs. en kopolymer som har en lavere molekylvekt med en kopolymer som har en høyere molekylvekt. Kopolymeren med den lavere molekylvekten er vanligvis representert med 5-40 vekt%, mer foretrukket med 10-30 vekt%, i forhold til den totale vekten av kopolymerene, og har typisk en vektgjennomsnittsmolekylvekt på 500-2000, mer foretrukket 750-1500. Kopolymeren med den høyere molekylvekten er vanligvis representert med 60-95 vekt%, mer

foretrukket med 70-90 vekt%, i forhold til den totale vekten av kopolymerene, og har typisk en vektgjennomsnittsmolekylvekt på 2500-8000, mer foretrukket 4000-6000.

Mange herdemidler kan i prinsippet anvendes i bindemidlet ifølge denne oppfinnelsen. Egnede herdemidler eller herdesystemer er beskrevet i EP-A-372602 og kan for eksempel omfatte et amin, en tiol eller akrylonitril. Med noen av disse reagensene dannes et derivat av kopolymeren av karbonmonoksyd og en olefinisk umettet forbindelse initielt og dette derivatet kan herdes videre ved å anvende kjente teknikker.

Herdemidlet er fortrinnsvis et polyamin, helst et poly-primær-amin. Et spesielt godt egnet amin som har tre primære aminogrupeer i sin molekylstruktur er 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin eller melamin. Herdemidlet omfatter helst to primære aminogrupeer i molekylstrukturen. En slik forbindelse kan ha den generelle formelen  $H_2N-R-NH_2$ , hvor R betegner en toverdig organisk brodannende gruppe som vanligvis har opptil 20 karbonatomer i broen, mer vanlig opptil 10 karbonatomer, og spesielt fra 2 til 6 karbonatomer. Den brodannende gruppen kan inneholde heteroatomer i broen eller i de påfølgende gruppene som er festet til broen. Den brodannende gruppen kan være aromatisk, men for å oppnå en hurtig herding er den fortrinnsvis en alifatisk brodannende gruppe, helst en alkylengruppe. Det er foretrukket å anvende rettkjedede alifatiske diaminer. Eksempler på egnede diaminer er 2,4-diaminotoluen, bis(4-aminofenyl)-metan, bis(4-aminocykloheksyl)-metan, dietyltriamin og tetraetylenpentamin. Rettkjedede alifatiske diaminer er for eksempel 1,2-diaminoetan, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobutan og spesielt, 1,6-diaminoheksan.

Det kan være fordelaktig å anvende en blanding av herdemidler, spesielt en blanding av et mer reaktivt herdemiddel og et mindre reaktivt herdemiddel. For eksempel kan rettkjedede alifatiske diaminer anvendes som det mer reaktive herdemidlet i kombinasjon med aromatiske eller cykloalifatiske poly-primær-aminer som det mindre reaktive herdemidlet. På grunn av det mer reaktive herdemidlet kan det oppnås en hurtig gel-dannelse med en gang herdingen har startet. Ved lengre herding vil det cycliske karbonskjelettet bedre den mekaniske styrken til kompositten ved høye temperaturer. Molforholdet mellom det mer reaktive herdemidlet og det mindre reaktive herdemidlet kan variere sterkt, bestemt av kravene for den spesifikke anvendelsen av bindemidlet. Dette molforholdet kan enkelt

bestemmes av fagfolk ved rutineforsøk. Typiske molforhold vil ligge i intervallet fra 2:98 til 98:2.

Fagfolk vil vite at graden av kryssbinding som opptrer under herdingen er avhengig blant annet av mengden herdemiddel som anvendes i forhold til mengden av kopolymer av karbonmonoksyd og en olefinisk umettet forbindelse. Den relative mengden av herdemiddel kan variere sterkt, og en foretrukket relativ mengde kan etableres ved eksperimentering. Når et poly-primær-amin anvendes som herdemiddel ligger et passende molforhold mellom karbonylgruppene i kopolymeren og de primære amingruppene til herdemidlet i intervallet mellom 0,25 til 8,0 mer hensiktsmessig mellom 0,5 til 4,0.

Herdingen av kopolymeren kan utføres i nærvær av, eller uten, en herdekatalysator. Fordeler ved å anvende en katalysator er vanligvis at herdingen kan utføres ved lavere temperatur eller over kortere tid. For de forskjellige herdeprosessene nevnt ovenfor kan egnede katalysatorer være kjent. Når herdemidlet er et poly-primær-amin er svake syrer egnede katalysatorer, dvs. syrer som har en pKa i intervallet fra 2 til 5,5, fortrinnsvis i intervallet mellom 2,5 til 5 når de måles i vann ved 20°C. En foretrukket klasse av syrer er de organiske syrene, spesielt karboksylsyrer, fordi disse ihvertfall til en viss grad er løselige i kopolymeren som skal herdes. Mono-karboksylsyrer er mer foretrukket på grunn av at de generelt er mer løselige i kopolymeren. Eksempler på mono-karboksylsyrer er nikotinsyre, pivalinsyre, valeriansyre, eddiksyre, benzosyre, og spesielt salicylsyre. En annen egnet svak syre er fosforsyre.

Den svake syren kan anvendes i små mengder. Passende mengder er fra 0,1 til 15 vekt% i forhold til vekten av kopolymeren. Mer hensiktsmessig anvendes den svake syren i mengder på fra 0,2 til 10 vekt%, basert på samme grunnlag.

Et tynnemiddel kan anvendes i den herdbare harpiksblandingen for å lette anvendelsen av kompositten på trematerialene, spesielt slik at det dannes et tynt lag med bindemiddel. Mengden av tynnemiddel kan avhenge av viskositetskravene ved teknikken som anvendes eller den ønskede tykkelsen på laget med bindemiddel. Et tynnemiddel kan også bedre kompatibiliteten til herdemidlet og en eventuell katalysator med kopolymeren. Tynnemidler kan være vann, lavere alkoholer, lavere ketoner, lavere estere, så som acetater, og lavere etere. Med «lavere» forstås at tynnemidlet omfatter gjennomsnittlig 5 eller færre karbonatomer pr. molekyl. Foretrukne tynnemidler er vann og lavere alkoholer, spesielt metanol,



etanol og isopropylalkohol, fordi disse betraktes som relativt miljøvennlige. Eksempler på andre egnede tynnemidler er aceton, etylacetat, metylpropionat og etylenglykol-dimetyleter. Når den herdbare harpiksblendingen skal anvendes, for eksempel ved spraying, vil en passelig viskositet ligge i intervallet 0,005-30 Pa.s, fortrinnsvis i intervallet mellom 0,03 - 10 Pa.s, mer foretrukket i intervallet mellom 0,05-5 Pa.s, ved anvendelsestemperaturen. Tynnemidlet og kopolymeren anvendes fortrinnsvis i et vektforhold på minst 1:5, heller i intervallet fra 1:2 til 5:1, helst i intervallet 1:1,5 til 2:1.

Det er funnet at den herdbare harpiksblendingen med fordel kan være i form av pasta som enkelt kan spres utover treoverflaten ved en passende temperatur, for eksempel mellom 10 og 50°C. En slik pastakonsistens kan oppnås ved å anvende en relativt liten mengde tynnemiddel i bindemidlet, så som vann, en lavere alkohol eller et lavere keton. Vanlige mengder tynnemiddel ligger i intervallet 0,2-5,0 vekt% i forhold til vekten av kopolymeren, fortrinnsvis 0,3-3,0%, og helst 0,5-1,0% på samme grunnlag. Svært gunstige resultater kan oppnås ved å kombinere en lineær alternerende kopolymer av karbonmonoksyd og et  $\alpha$ -olefin, hvor kopolymeren har en vektgjennomsnittsmolekylvekt som ligger i intervallet mellom 200 og 20000, med et poly-primær-amin, en svak syre, som kan anvendes som herdekatalysator, og 0,2-5,0 vekt% av et tynnemiddel, i forhold til vekten av kopolymeren, og varme opp den oppnådde blandingen til en temperatur på mellom 30 og 100°C, fortrinnsvis mellom 40 og 80°C. Oppvarmingstiden vil avhenge av den valgte temperaturen og kan hensiktsmessig variere mellom 5 og 50 minutter. Fagfolk vil på grunnlag av forsøk kunne finne den oppvarmingstiden som gir optimal konsistens og kvalitet på pastaen. Pastaen som oppnås kan påføres trematerialet ved temperaturen som ble anvendt da den ble fremstilt, men den kan også anvendes ved romtemperatur. Tilleggsfordeler ved denne fremgangsmåten er det lave kravet til tynnemiddel og at det ikke lukter særlig, om noe, av herdemidlet under oppvarming. Pastaen fremstilt på denne måten er derfor både miljøvennlig og brukervennlig.

Bindemidlet kan inneholde tilleggskomponenter som kan tilføres for å modifisere egenskapene til bindemidlet. Eksempler på egnede tilleggskomponenter er viskositetsmodifikatorer, flammehemmere, fyllmidler, antioksydanter, UV-stabilisatorer og fargemidler. For eksempel kan leire anvendes som et fyllmiddel eller

det kan anvendes for å redusere viskositeten ved høye skjærgrader. Et egnet fyllmiddel er silika, kornmel, eller kokosnøttskallmel. Spesielt når bindemidlet også anvendes som et overtrekksmateriale kan holdbarheten i luft og lys bedres ved tilsetning av antioksydanter og UV-stabilisatorer.

5 Det foreliggende bindesystem kan med fordel bli lagret, behandlet og anvendt i form av et sett av andeler. Foreliggende oppfinnelse angår derfor også dette sett av andeler. En første del av settet omfatter en blanding av en kopolymer av karbonmonoksyd med en olefinisk umettet forbindelse og et tynnemiddel som er vann, en lavere alkohol, et lavere keton, en lavere ester og/eller en lavere eter, og en andre del omfatter en blanding av et herdemiddel og eventuelt et tynnemiddel, hvor samlingen med deler omfatter 0,2-5,0 vekt% av tynnemidlet i forhold til vekten av kopolymeren. En eller begge av disse blandingene kan omfatte  
10 en herdekatalysator som en tilleggskomponent.

Den andre delen av settet omfatter, svært fordelaktig, et poly-primær-amin oppløst i et tynnemiddel i kombinasjon med en svak syre, beskrevet ovenfor, som  
15 kan anvendes som herdekatalysator under herdingen av kopolymeren med poly-primær-aminet. Det er nemlig funnet at ved å kombinere poly-primær-aminet med ihvertfall en del av den svake syren som kan anvendes som herdekatalysator, kan det anvendes mindre tynnemiddel (for eksempel minst 10% mindre, vanligvis  
20 20% mindre) for å løse opp ingrediensene enn det som ville behøves for å løse opp poly-primær-aminet alene under de samme betingelsene, så som ved 20°C. Egnede tynnemidler for kombinasjonen av ingredienser er vann, lavere alkoholer, spesielt metanol, og lavere ketoner, spesielt etylmetylketon. I denne utførelsesformen av oppfinnelsen inneholder den andre delen av settet fortrinnsvis poly-primær-aminet i en mengde på 60-97 vekt%, helst 70-95 vekt%, den svake syren  
25 i en mengde på 0,25-10 vekt%, fortrinnsvis 0,5-5 vekt% og tynnemidlet i en mengde på 3-40 vekt%, fortrinnsvis 5-20 vekt%, disse mengdene er målt i forhold til vekten til den andre delen. Eksempler på en foretrukken andre del er væsker som omfatter 1,6-diaminoheksan, salicylsyre og vann i vektforholdet 88:2:10 eller  
30 1,6-diaminoheksan, salicylsyre og etylmetylketon i vektforholdet 88:2:10.

Bindemidlet som anvendes i denne oppfinnelsen kan fremstilles ved blanding av sammensetningene fra den første og den andre delen av settet.

Bindemidlet kan legges på treoverflaten ved å anvende en hvilken som helst konvensjonell teknikk. Bindemidlet, spesielt pastaen beskrevet ovenfor, kan

sprees over overflaten ved å anvende for eksempel en kost, en rulle, en kniv eller et blad. Det er allerede indikert at bindemidlet, etter tilsetning av en passende mengde tynnemiddel, kan legges på ved spraying ved hjelp av en dyse drevet av en kompressor, for eksempel som i kontinuerlig direkte spraying eller ved å anvende en malings-sprayer. Hvis det er ønskelig, når det skal fremstilles en kompositt med glatte flater, kan bindemidlet også anvendes som et overtrekk på treflater som vil ligge på de ytre flater av kompositten. Det er også mulig å overtrekke den herdede kompositten og å herde belegget i et ekstra herdetrinn.

Mengden av bindemiddel i forhold til mengden av tre kan variere sterkt og vil generelt avhenge av typen kompositt som fremstilles.

For trelaminater kan denne mengden spesifiseres pr. kvadratmeter treoverflate som dekkes av bindemidlet eller pr. kvadratmeter felles flate mellom to trelameller. Pr. kvadratmeter treoverflate anvendes det vanligvis en mengde bindemiddel som er basert på 30-200g, fortrinnsvis 50-150g av kopolymeren av karbonmonoksyd med en olefinisk umettet forbindelse, som svarer til intervaller på hhv. 60-400 g og 100-300 g av kopolymeren pr. kvadratmeter med felles flate. Som nevnt tidligere, når det skal fremstilles trelaminater som har gode høytemperaturogenskaper bør laget med bindemiddel være tynt, slik at det anvendes en mengde bindemiddel pr. kvadratmeter felles flate som er basert på 5-60 g, fortrinnsvis 10-40 g av kopolymeren.

Når tre-kompositten er fiberplate eller en partikkelplate er det mer fordelaktig at mengden bindemiddel relateres til vekten av kompositten. Det anvendes vanligvis en mengde bindemiddel pr. kg fiberplate eller partikkelplate som er basert på 20 -150 g, mer typisk 30 -100 g av kopolymeren av karbonmonoksyd med en olefinisk umettet forbindelse. For partikkelplater med bedre høytemperaturogenskaper er det anbefalt å anvende noe mindre bindemiddel, for eksempel en mengde pr. kg som er basert på ned til 15 g eller til og med 10 g av kopolymeren. For spesielle anvendelser med fiberplater kan det være ønskelig å ha bindemidlet som den kontinuerlige fasen, hvor det kan anvendes en mengde bindemiddel pr. kg av kompositten som er basert på 150-600 g, fortrinnsvis 200-500 g, av kopolymeren av karbonmonoksyd med en olefinisk umettet forbindelse.

Etter, eller samtidig med, at bindemidlet legges på treoverflaten, bringes tredelene sammen slik at bindemidlet kommer inn mellom tredelene, og deretter anvendes herdingsbetingelsene. Når et laminat er fremstilt kan antallet lag variere

sterkt. Et passende antall lag kan for eksempel være opp til 50, eller til og med 60. Vanligvis utføres herdingen ved å øke temperaturen. Trykk kan påføres under herdingen for å sikre at en større del av bindemidlet ligger i tynne bindemiddellag mellom tredelene, og for å øke tettheten til tre-kompositten som skal fremstilles.

5 Temperaturen og trykket kan variere sterkt. Temperaturen vil vanligvis avhenge av herdemidlet og om det er noen herdekatalysator til stede. Trykket kan i tillegg avhenge av typen tre og spesielt av typen tredeler. Når det anvendes et poly-primær-amin som herdemiddel vil en passelig temperatur være over 50°C, for eksempel i intervallet fra 80 til 200°C, fortrinnsvis 100 til 160°C. For laminaer ligger 10 typisk trykk i intervallet fra 1 til 30 kg/cm<sup>2</sup>, fortrinnsvis fra 2,5 til 25 kg/cm<sup>2</sup> og for fiberplater og partikkelplater ligger typisk trykk i intervallet fra 50 til 150 kg/cm<sup>2</sup>, fortrinnsvis fra 50 til 150 kg/cm<sup>2</sup>, men høyere eller lavere trykk er også mulig. Fagfolk vil ved eksperimenter kunne bestemme passende herdingstider.

Forskjellige typer tre-kompositter kan fremstilles ifølge denne oppfinnelsen, 15 så som fiberplater, partikkelplater, for eksempel partikkelplater, og laminaer så som kryssfinér og laminerte bjelker eller tømmer. Komposittene har en utmerket slagmotstand/styrke balanse og under fuktighet har de en utmerket dimensjonsstabilitet. De har videre meget gode elektriske egenskaper, så som en meget lav elektrisk ledningsevne og svært høy elektrisk styrke. Komposittene kan således 20 med fordel anvendes ved fremstilling av for eksempel dører, parkett, gulv, sportsartikler så som ishockeykøller, og elektriske anordninger, så som bryterplater og paneler for fordelingsbokser. Fiberplater som har bindemidlet som den kontinuerlige fasen kan utmerket anvendes som bygningspaneler.

Oppfinnelsen vil bli videre illustrert gjennom de følgende eksemplene.

25

### Eksempel 1

En lineær alternerende karbonmonoksyd/propen-kopolymer ble fremstilt som følger:

30 En mekanisk omrørt autoklav med et volum på 300 ml ble fylt med 100 ml metanol og 15 g propen. Autoklaven ble lukket og skylt med karbonmonoksyd. Innholdet av autoklaven ble varmet opp til 70°C. Karbonmonoksyd ble tvunget inn for å oppnå et trykk på 50 bar. En løsning bestående av 357 mg kobolt-perklorat, 1,5 g naftokinon, 43,2 mg 1,3 bis(dietyl-fosfino)propan og 41,9 mg palladiumace-

tat i 10 ml tetrahydrofuran ble tilført autoklaven. Trykket ble holdt ved 50 bar ved å kontinuerlig tilføre karbonmonoksyd. Etter 22 timer ble innholdet av autoklaven kjølt ned og trykket ble sluppet ut. Polymer-produktet ble klargjort ved å skylle bort lettflyktige komponenter.

5 Utbyttet av polymer var 25 g. Den så ut som en viskøs olje. Ved GPC-analyse ble det funnet at polymeren hadde en vektgjennomsnittsmolekylvekt på 2600.

### Eksempel 2

10 Et bindemiddel som inneholder en kopolymer av karbonmonoksyd og propen ble fremstilt som følger:

En prøve av en kopolymer av karbonmonoksyd og propen, fremstilt i henhold til eksempel 1, ble blandet med smeltet 1,6-diaminoheksan ved 60°C. Salicylsyre og metanol ble tilført blandingen. Mengden av ingredienser var slik at i  
15 den resulterende blandingen var vektforholdet av kopolymer, 1,6 diaminoheksan, salicylsyre og metanol 3:0,9:0,2:0,21. Etter avkjøling til romtemperatur ble det oppnådd et pastaliknende materiale, som var prosesserbart ved romtemperatur i minst 30 minutter.

### Eksempel 3

20 Et bindemiddel som inneholder en kopolymer av karbonmonoksyd og propen ble fremstilt ved å gjenta fremgangsmåten i eksempel 2, med unntak av at fast salicylsyre ble oppløst i kopolymer/1,6 diaminoheksan-blanding i stedet for å tilføre salicylsyren som en løsning i metanol. Det var derfor ingen metanol til  
25 stede i den resulterende blandingen. Bindemidlet som ble oppnådd var en klebrig, seig, viskøs masse.

### Eksempel 4

30 Et bindemiddel som inneholder en kopolymer av karbonmonoksyd og propen ble fremstilt ved å gjenta fremgangsmåten i eksempel 2, med unntak av at mengden metanol som ble anvendt var slik at i den resulterende blandingen var vektforholdet av kopolymer, 1,6 diaminoheksan, salicylsyre og metanol

3:0,9:0,2:4,1. Bindemidlet som således ble fremstilt hadde en viskositet på 0,15 Pa.s ved 20°C.

### Eksempel 5

5           Énaksede kryssfinér-prøver ble fremstilt som følger fra en 2 mm tykk trefiber-lamell på 5 x 10 cm med kornene i samme retning som de lengste sidene. Gran-, poppel- og bøketre-lameller ble anvendt. Alle kryssfinér-prøvene ble fremstilt i minst tre eksemplarer.

Et bindemiddel fremstilt i henhold til eksempel 2 ble jevnt fordelt over lamellflatene som skulle settes sammen, slik at overflaten ble dekket med 75 g bindemiddel pr. kvadratmeter (vekten av bindemidlet som ble anvendt var lik den totale vekten av kopolymer, 1,6-diaminoheksan og salicylsyre). Lamellene ble stakket sammen med kornenes retning parallelle. Stakken ble plassert i en på forhånd oppvarmet presse og holdt i én time ved 130°C ved et trykk på 10 kg/cm<sup>2</sup> laminat-areal (gran eller poppeltre) eller 20 kg/cm<sup>2</sup> (bøketre).

Kryssfinér-prøvene av bøketre således oppnådd hadde en tetthet på 0,75 g/cm<sup>3</sup>, tetthetene på kryssfinér-prøvene av gran eller poppeltre hadde en tetthet på 0,5 g/cm<sup>3</sup>. Bøyefasthetsegenskapene i henhold til ISO178 og Charpy-slagenergien i henhold til ISO179 ble målt ved 20°C, 50% relativ fuktighet, med de kortere sidene av prøvene, dvs. sidene normalt på kornene, spent fast til testapparatet. For å unngå påvirkning fra tetthetsforskjeller på den mekaniske ytelsen, ble forholdene til de relevante dataene med tettheten av prøvene i g/cm<sup>3</sup> beregnet. Ytelsesdataene som ble oppnådd er gitt i tabell I som gjennomsnitt av identiske prøver.

25           Kryssfinér-prøvene ble også utsatt for sykler bestående av lagring ved 20 °C, 98% relativ fuktighet inntil vekten ble konstant, etterfulgt av lagring ved 20 °C i vakuum inntil vekten ble konstant. Den reversible svellingen ble bestemt av tykkelsen på prøvene etter lagringen ved 98% fuktighet og etter lagringen i vakuum. Resultatene er gitt i tabell I.

30           For sammenlikning (dvs. ikke ifølge foreliggende oppfinnelse ) ble det fremstilt kryssfinér-treprøver på samme måten, men ved å anvende en fenolformaldehyd-harpiks (IMPRENAL (varemerke) LH131, omsatt av Rashig AG) eller en urea-formaldehyd-harpiks (omsatt av Caberboard Ltd.), istedet for bindemidlet

fremstilt i henhold til eksempel 2. Bindemidlene som ble testet, viskøse væsker, ble anvendt som de ble mottatt fra leverandøren. Kryssfinér-prøvene av bøketre således oppnådd hadde en tetthet på  $0,75 \text{ g/cm}^3$ , tettheten til gran og poppeltre-kryssfinér-prøvene hadde en tetthet på  $0,5 \text{ g/cm}^3$ . De samme testene som ble  
5 angitt i avsnittene over ble utført på disse kryssfinér-prøvene. Resultatene er gitt i tabell I.

Dataene i tabell I indikerer at en bedre slagmotstand/styrke og en bedre motstand mot fuktighet oppnås når det anvendes et bindemiddel som er basert på en kopolymer av karbonmonoksyd med propen, sammenliknet med konven-  
10 sjonelle bindemidler basert på en fenyl-formaldehydharpiks eller en urea-formaldehyd-harpiks. Ytelsesdataene oppnådd med kryssfinér-prøvene som inneholder et bindemiddel basert på en kopolymer av karbonmonoksyd med propen hadde også bedre gjentagelsesmulighet enn de andre kryssfinér-prøvene, og dette indikerer en bedre homogenitet.

Tabell 1

Bindemiddel basert på	C/O-propen kopolymer	fenol formal- dehyd	urea- formaldehyd
Bøyestivhet (MPa)			
poppel	221	197	85
Bøk	216	207	79
Gran	209	241	76
E-modul for bøyedeformasjoner			
poppel	19,5	21,1	17,4
Bøk	17,2	17,5	17,2
Gran	23,2	23,9	21,4
Charpy slagenergi kJ/m <sup>2</sup>			
poppel	47	26	23
Bøk	34	28	19
Gran	76	58	27
Dimensjonsstabilitet (% svelling)			
poppel	7	14	14
Bøk	4	7	10
Gran	8	18	24

5

## Eksempel 6

To serier med tre-lags kryssfinérprøver ble fremstilt av 2 mm tykke bøketre-lameller på 10 x 40 cm ved å anvende fremgangsmåten i eksempel 5, med unntak av følgende:

1. fremgangsmåtene ble modifisert slik at i hver kryssfinérprøve ble kornene til den midterste lamellen plassert perpendikulært på kornrastene til den ytre lamellen,

10



2. i den ene serien med prøver ble treoverflaten dekket med 90 g bindemiddel pr. m<sup>2</sup>, og i den andre serien med 15 g bindemiddel pr. m<sup>2</sup>, og
3. for mekanisk testing ble det delt inn i rektangulære prøver hvor de korteste sidene stod perpendikulært på kornrastene til de ytre lagene; de korteste sidene ble festet til testapparatene.

Kryssfinérprøvene basert på 90 g bindemiddel pr. m<sup>2</sup> treflate (dvs. 180 g bindemiddel pr. m<sup>2</sup> sammensatt flate) hadde en bøyestyrke på 165 MPa, en E-modul for bøyedeformasjoner på 16 GPa og en Charpy slagstyrke på 20 kJ/m<sup>2</sup>. Kryssfinérprøvene basert på 15 g bindemiddel pr. m<sup>2</sup> treflate (dvs. 30 g bindemiddel pr. m<sup>2</sup> sammensatt flate) hadde en bøyestyrke på 145 MPa, en E-modul for bøyedeformasjoner på 13 GPa og en Charpy slagstyrke på 20 kJ/m<sup>2</sup>.

En 35,5 x 10,8 x 3,5 testprøve kuttet av de siste prøvene ble analysert ved dynamisk analyse (DMA) i temperaturintervallet fra -100°C til +300°C med en temperaturendringsrate på 10°C økning pr. min. Det ble funnet en glasstransisjonstemperatur på 135°C som ikke ble funnet i parallelle målinger av prøver med rent bøketre og en prøve av bindemidlet som var herdet under identiske betingelser, men uten nærvær av tre.

### Eksempel 7

Fire en-aksede to-lags finér-prøver ifølge EN 204 ble fremstilt ved å anvende 5 mm tykke bøketre lameller, og som bindemiddel ble pastaen fremstilt i henhold til eksempel 2 anvendt. Bindemidlet ble jevnt fordelt på en lamelloverflate med en rate på 90 g pr. m<sup>2</sup>, beregnet på grunnlag av den totala vekten av kopolymeren av karbonmonoksyd og propen, 1,6-diaminoheksan og salisylsyre (90 g pr. m<sup>2</sup> sammenliggende flate). Herdingen ble utført ved pressing i en på forhånd oppvarmet presse ved 140°C og 20 kg/m<sup>2</sup> trykk pr. laminatareal. Andre fremgangsmåter var som beskrevet i eksempel 5.

Skjærstyrken, målt i henhold til EN 204, var 10,6 +/- 1,4 MPa i middel.

I et tilsvarende eksperiment ble bindemidlet anvendt med 40 g pr. m<sup>2</sup> sammenliggende flate. Skjærstyrken var 11,5 +/- 10,5 MPa i gjennomsnitt.

### Eksempel 8

Tre-lags kryssfinérprøver av bøketre på 20 x 20 cm ble fremstilt ved å anvende fremgangsmåten i eksempel 5, med unntak av følgende:

1. fremgangsmåtene ble modifisert slik at i hver kryssfinérprøve ble kornene til den midterste lamellen plassert perpendikulært på kornene til den ytre lamellen,
2. treoverflaten ble dekket med 100 g bindemiddel pr. m<sup>2</sup>,
3. trykket var 80 kg/m<sup>2</sup>, og
4. for mekanisk testing ble det fremstilt rektangulære prøver hvor de korteste sidene stod perpendikulært på kornene til de ytre lagene; de korteste sidene ble festet til testapparatet.

Kryssfinérprøvenene som således ble fremstilt hadde en tetthet på 1,4 g/cm<sup>3</sup>, bøyestivhetsmodul var 30 GPa, bøyestivheten var 240 MPa og Charpy slagenergien var 49 kJ/m<sup>2</sup>. De elektriske egenskapene, målt i henhold til DIN 7707, var følgende: elektrisk styrke 60-70 kV (parallelt med kornene, 25 mm elektrodeavstand), spesifikk motstand  $1,3 \times 10^{12}$  -  $1,5 \times 10^{12}$  Ω.cm (parallelt med og perpendikulært på kornene, -1000 V - +1000 V).

I et tilsvarende eksperiment ble det anvendt, for sammenlikning, en fenol-formaldehyd-harpiks (spesial elektrisk kvalitet, levert fra Hoechst - Tyskland); herdetemperaturen som ble anvendt var 165°C. Den elektriske styrken til de oppnådde prøvene var ca. 50 kV, den spesifikke resistansen var  $0,7 \times 10^{12}$  Ω.cm.

### Eksempel 9

Fiberplateprøver ble fremstilt som følger.

Termo-mekanisk grantrefibermasse (TMP) ble omrørt i en blandebeholder utstyrt med en horisontalt plassert omrører slik at massen ble godt blandet med luft. Mens omrøringen fortsatte ble et bindemiddel fremstilt i henhold til eksempel 4 sprayet på massen over en periode på 30 minutter ved å anvende en malings-sprayer, for tørking ble deretter luft sendt gjennom tanken i 15 minutter. Det ble anvendt 300 g bindemiddel pr. kg plate, vekten av bindemidlet er den totale vekten av kopolymer, 1,6-diaminoheksan og salisylsyre. Den resulterende sprayede og tørkede massen ble presset i en kald presse med 60 kg/cm<sup>2</sup>. Den resulterende platen ble plassert mellom to polypropen-slippfolier og presset i en på forhånd

oppvarmet presse ved 130°C i en time ved 80 kg/cm<sup>2</sup>. Forsøksplatene (4 mm tykke) ble testet mekanisk som i eksempel 5. Resultatene er gitt i tabell II.

I et sammenliknende eksperiment (dvs. ikke i henhold til foreliggende oppfinnelse) ble disse fremgangsmåtene gjentatt med følgende forskjeller:

- 5 1. en fenol-formaldehydharpiks, levert fra Hoechst-Holland, ble anvendt i stedet for et bindemiddel fremstilt i henhold til eksempel 4, og
2. den varme pressingen ble utført ved 160°C i 20 minutter med 90 kg/cm<sup>2</sup>.

Resultatene er gitt i tabell II.

10 Resultatene bekrefter resultatene som ble oppnådd i eksempel 5. Det er også vist at platene fremstilt ved å anvende bindemidlet basert på kopolymeren av karbonmonoksyd og propen er mer fleksibel (mer tøyelig før brudd) enn platene fremstilt for sammenlikning.

**Tabell II**

Bindemiddel basert på	CO/propen kopolymer	fenol-formaldehydharpiks
Tetthet (g/cm <sup>3</sup> )	1,4	1,54
Charpy slagenergi (kJ/m <sup>2</sup> )	12,5	8,5
Bøyetivhet (MPa)	80	100
Bøying før brudd (mm)	3,5	1,5
E-modul for bøying (GPa)	5	8,5

**P a t e n t k r a v :**

1.     Anvendelse av en herdbar harpiksblending omfattende en kopolymer av karbonmonoksyd med en olefinisk umettet forbindelse og et herdemiddel som bindemiddel ved fremstilling av en tre-kompositt,  
5
2.     Anvendelse ifølge krav 1, hvor kopolymeren er en lineær alternerende kopolymer av karbonmonoksyd og en olefinisk umettet forbindelse, spesielt et alifatisk  $\alpha$ -olefin som har fra 3 til 6 karbonatomer, særlig propen.  
10
3.     Anvendelse ifølge krav 1 eller 2, hvor kopolymeren har en vektgjennomsnittsmolekylvekt i intervallet fra 500 til 5000, fortrinnsvis fra 1000 til 3000.
4.     Anvendelse ifølge krav 1 eller 2, hvor kopolymeren som anvendes er en  
15 blanding av kopolymerer av karbonmonoksyd med en olefinisk umettet forbindelse hvor blandingen har en bimodal molekylvektfordeling og kan oppnås ved å blande en kopolymer som har en vektgjennomsnittsmolekylvekt på 500 til 2000, fortrinnsvis fra 750 til 1500, med en kopolymer som har en vektgjennomsnittsmolekylvekt på 2500 til 8000, fortrinnsvis fra 4000 - 6000.  
20
5.     Anvendelse ifølge krav 4, hvor blandingen kan oppnås ved å anvende kopolymeren med den lavere molekylvekten i en mengde på 5-40 vekt%, fortrinnsvis 10-30 vekt%, i forhold til den totale vekten av kopolymerer, og kopolymeren med den høyere molekylvekten i en mengde på 60-95 vekt%, fortrinnsvis 70-  
25 90 vekt%, i forhold til den totale vekten av kopolymerer.
6.     Anvendelse ifølge et hvilket som helst av kravene 1-5, hvor kopolymeren inneholder 1,4-dikarbonylenheter i polymerkjedene og at herdemidlet er et polyprimæramin.  
30
7.     Anvendelse ifølge krav 6, hvor poly-primæraminet har den generelle formelen  $H_2N-R-NH_2$ , hvor R betegner en toverdlig organisk brodannende gruppe, van-

ligvis en alifatisk brodannende gruppe som har opptil 10 karbonatomer, fortrinnsvis fra 2 til 6 karbonatomer, i broen.

8. Tre-kompositt,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter tredeler som er festet til hverandre ved hjelp av et herdet bindemiddel som kan oppnås ved å herde en herdbar harpiksblending som er definert i hvilket som helst av kravene 1-7.

9. Tre-kompositt ifølge krav 8,

10 k a r a k t e r i s e r t v e d at den er valgt blant fiberplater, partikkelplater, for eksempel tynnplater, og laminat, så som kryssfinér og laminerte bjelker eller tømmer.