



(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

86199

C (15) Patentti myönnetty
Patent beviljat 27 07 1988

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 09J 103/02, 175/04, C 08G 18/64

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	870788
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	24.02.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	24.02.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	27.08.87
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.04.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	

26.02.86 DE 3606087 P

(71) Hakija - Sökande

1. Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Sachs, Hans Immo, Semmelweisstrasse 149, Köln, BRD, (DE)

2. Larimer, Donald Richard, Ferdinandstrasse 26, Bergisch Gladbach, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Vesipitoisia, polyisosyanaattia sisältäviä liimakylpydispersioita, menetelmä niiden valmistamiseksi ja liimausmenetelmä, jossa niitä käytetään
Vattenhaltiga polyisocyanathaltiga limbaddispersjoner, förfarande för deras framställning och limningsförfarande vid vilket de används

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 2336381 (C 08L 3/02), US A 4209433 (C 08L 61/10)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee vesipitoisia, stabiileja, polyisosyanaattia sisältäviä liima-ainedispersioita, joiden kiintoainepitoisuus on 22-65 p-% ja jotka sisältävät 7-50 p-% polyisosyanaattia, jonka keskimääräinen funktionaalisuus on > 2,0, ja levitysa-
neseosta, jossa perustana on 5-20 p-% vesiliukoista tärkkelystä ja 10-35 p-% jauhoja ja mahdollisesti tavallisia lisä-
aineita. Keksintö koskee myös näiden liima-ainedispersioiden valmistamista emulgoimalla tärkkelys- ja jauhoseokset ja myös liima-ainedispersioiden käyttämistä puuraaka-aineen liimaamisessa.

Uppfinningen avser vattenhaltiga, stabila, polyisocyanathaltiga limlösningdispersioner med en fastmaterialhalt av 22-65 vikt% och innehållande 7-50 vikt% polyisocyanat med en medelfunktiona-
litet > 2,0, och en utdryingnsmedelblandning på basis av 5-20 vikt% vattenlöslig stärkelse och 10-35 vikt% mjöl, och eventuellt sedvanliga tillsatser. Uppfinningen avser även framställningen av dessa limlösningdispersioner genom emulgering av polyisocyanaten i vattenhaltiga blandningar med stärkelse och mjöl, samt även användningen av limlösningdispersionen för limning av träämnen.

Vesipitoisia, polyisosyanaattia sisältäviä liimakylpydispersioita, menetelmä niiden valmistamiseksi ja liimausmenetelmä, jossa niitä käytetään

5 Keksintö koskee vesipitoisia, polyisosyanaatteja
sisältäviä liimakylpydispersioita, joissa ei ole formal-
dehydiä ja jotka sopivat erityisesti viilujen ja muiden
päällystemateriaalien liimaamiseen puun ja puuraaka-ainei-
den pinnalle. Näitä vesipitoisia liima-ainesysteemeitä
10 valmistetaan sekoittamalla polyisosyanaatteja jatkoaine-
seokseen, joka perustuu jauhoihin ja vesiliukoiseen tärk-
kelykseen erityisesti siten, että tärkkelyksen ja jatkoai-
nejauhojen (papu- tai viljajauhojen) vesipitoiset liuokset
tai seokset ja polyisosyanaatit tai niiden (vesipitoiset)
15 emulsiot sekoitetaan keskenään.

Näin saadut liima-ainesysteemit ovat vesipitoisia
liimakylpydispersioita, joilla on pitempi käyttöaika ja
jotka sisältävät edullisessa koostumuksessa 15-30 paino-
% polyisosyanaatteja, edullisesti useampi ytimistä polyfe-
20 nyyliipolymetyleenipolyisosyanaatti-(PMDI)-seoksia, 10-15
paino-% kylmään veteen liukenevaa tärkkelystä, 14-25 pai-
no-% (vilja)jauhoja ja haluttaessa lisäaineita ja vettä
siten, että kokonaismäärä on 100 %. Keksinnön mukaiset
liimakylpydispersioidot sopivat hyvin myös työstettäväksi
25 liimanlevityskoneissa eikä niillä havaita sopivilla levi-
tysmäärillä lainkaan läpituloa viiluliimauksessa. Työsken-
telyvälineet voidaan puhdistaa helposti huuhtelemalla ve-
dellä.

On tunnettua, että nykyään käytetään puusta ja puu-
30 raaka-aineista valmistettujen viilujen ja päällysteiden
liimaamiseen suuressa määrin ureaformaldehydikondensaati-
tipohjaisia liimoja. Nämä liimakylvyt valmistetaan seuraa-
van tavallisen menetelmän mukaisesti: Valmistetaan seos,
jossa on ureaformaldehydihartsi, kovite, vesi ja mahdolli-
35 sesti orgaanisia jatkoaineita (esim. jauhoja tai tärkke-

lystä) ja/tai täyteaineita (esim. liitua, kookospähkinä-
kuorijauhoa). Liimakylvyt levitetään valssiliimalevitti-
mellä kantajalevyn päälle. Viilu tai päällystemateriaali
asetetaan kantajalevyn päälle ja puristetaan kuumana. Eri-
5 tyinen haittapuoli tällaisilla aminomuoveihin perustuvilla
liimasysteemeillä on se, että niistä vapautuu formaldehy-
diä puristamisen aikana ja sen jälkeen ja siten formalde-
hydipitoisuus voi ylittää suurimmat sallitut pitoisuudet
huoneilmassa suljetuissa huoneissa.

10 Tästä syystä käytetään muita liimasysteemejä, jois-
ta ei vapaudu formaldehydiä. Yleisesti tunnettuja ovat ns.
valkoliimat, jotka perustuvat polyvinyyliasetaattiin
(PVAc). Näitä liimoja voidaan käyttää sekä kylmä- että
kuumapuristuksessa. Niiden käyttöä rajoittavat kuitenkin
15 muutamat haittapuolet, jotka johtuvat polyvinyyliasetaat-
tien termoplastisista ominaisuuksista. Niinpä niillä on
kondensaatiohartsituotteisiin verrattuna pienempi vesi- ja
lämpökestävyys. Lisäksi esiintyy ongelmia hiomisessa ja
värin muutoksia (erityisillä puulajeilla esim. tammella
20 yhdessä rauta-epäpuhtauksien kanssa) sekä höyrykupanmuo-
dostumisen aiheuttamia ongelmia.

Julkaisussa Hackbarth, W. ja W.v. Bockelmann "Dis-
persions-Isosyanatsysteme: Neue Klebstoffgeneration für
die Holzindustrie", Adhäsion, 1982, 11, sivut 4-6, esite-
25 tään että lisäämällä polyisosyanaatteja saadaan parempia
PVAc-liimoja. Näin voidaan yhdistää vesipitoisten PVAc-
dispersioiden hyvät työstöominaisuudet reaktiivisten iso-
syanaattiliima-aineiden kanssa. Näin voidaan saada kes-
tävämpiä liimauksia. Mainitut ongelmat hiomisessa ja vä-
rinmuutosvaara säilyvät kuitenkin edelleen.

30 Julkaisussa DE-A-2 403 656 esitetään menetelmä ve-
sipitoisten polyuretaaniliimasysteemien valmistamiseksi,
jotka perustuvat pieni- tai suurimolekyyllisiin polyoleihin
ja di- tai polyisosyanaatteihin ja joihin on lisätty pin-
35 ta-aktiivisten aineiden lisäksi myös ligniinisulfonaattia

ja/tai dekstriiniä ja/tai metyyliiselluloosaa. Polyuretaaniliimasysteemeillä on kuitenkin käyttöä vain erikoistarkoituksissa taloudellisten syiden takia.

5 Julkaisusta Wittman, O., ja H. Lehnert, "Diisosyanate als Bindemittel (Zur Herstellung von Holzwerkstoffen mit Diisosyanat)", Holz-Zentralblatt, 1976, s. 913-919, on tunnettua, että vedettömiä polyisosyanaattiliima-aineita käyttämällä voidaan valmistaa vedenkestäviä vaneriliimauksia. Haittapuolena esitetään voimakas läpäisy sekä pienen viskositeetin omaavilla että suuren viskositeetin omaavilla vedettömillä polyisosyanaattiliima-ainesysteemeillä. 10 Lisäämällä orgaanisia jatkoaineita tosin vältetään läpäisy, mutta systeemillä on erittäin lyhyt käyttöikä ja niissä polyisosyanaatti ja jatkoaine reagoivat liian nopeasti keskenään. Myöskään täyteaineita käyttämällä ei voida kokonaan poistaa läpäisyä. 15 Lisäksi on osoittautunut, ettei tällaisia vedettömiä polyisosyanaattipitoisia liima-ainesysteemejä voida valssien likaantumisen takia levittää tavallisilla liimanlevityskoneilla. Mahdollisesti ovat 20 myös orgaaniset liuottimet häiritseviä (poistomahdollisuus, ympäristösuojeluongelmat, hinta ja myrkyllisyys).

Keksinnön tarkoituksena oli kehittää polyisosyanaattia sisältävä liima-ainesysteemi, jolla on sopiva viskositeetti ja riittävä käyttöaika ja jota voidaan työstää 25 tavallisilla koneellisilla liimanlevitysmenetelmillä. Keksinnön mukaisesti tämä tavoite saavutetaan vesipitoisella, polyisosyanaatteja sisältävällä liimakylpydispersiolla, jonka kiintoainepitoisuus on 22 - 65 paino-% ja viskositeetti 500 - 10000 mPa·s/25 °C ja jolle on tunnusomaista, 30 että se koostuu 7 - 50 paino-%:sta polyfenyylipolymetyleenipolyisosyanaatteja, joiden viskositeetti on 50 - 5000 mPa·s/25 °C, edullisesti 50 - 1250 mPa·s, ja NCO-pitoisuus 26 - 33 paino-%, edullisesti 28 - 32 %, ja keskimääräinen funktionaalisuus >2, edullisesti ≥ 2,3, ja jatkoaineseoksesta, 35 jonka perustana on 5 - 20 paino-% vesiliukoista

tärkkelystä ja 10 - 35 paino-% jauhoja, ja mahdollisesti pienistä määräistä tavallisia lisäaineita sekä vedestä. Käyttämällä tällaista hinnaltaan edullista ja yksinkertaista liimakylpydispersiota voidaan estää polyisosyanaattien tulo viilun läpi.

Keksinnön mukaisia liimakylpydispersioita voidaan valmistaa sekoittamalla polyisosyanaatti jauhojen (edullisesti papujauhon ja/tai viljajauhojen) ja tärkkelyksen (edullisesti kylmään veteen liukenevan tai hajotetun luonnon tärkkelyksen) vesipitoiseen seokseen (suspensioon). Polyisosyanaatin emulgointi (kylmään veteen) liukenevan tärkkelyksen ja viljajauhojen vesipitoiseen paksuun seokseen on yksinkertaista emulgoida polyisosyanaatti yksinkertaisesti esimerkiksi yksinkertaisen sekoittimen avulla; ei ole tarpeellista käyttää voimakkaasti emulgoivia aineita tai suurinopeuksisia sekoittimia kuten Ultra Turrax[®]. Näin saatu vesipitoinen liimakylpydispersio pysyy myös stabiilina. Yllättäen voidaan orgaanisten jatkoaineiden yhdistelmällä lisätä liimakylpydispersion käyttöikää oleellisesti. Tätä voidaan helposti seurata toteamalla keksinnön mukaisen liimakylvyn vapaan NCO:n pitoisuus tai mittaamalla viskositeetti.

Erään keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaisesti vesipitoisissa liimakylpydispersioissa 10-40 paino-% liimakylpydispersion painosta polyisosyanaatteja, erityisen edullisesti 15-30 paino-% polyisosyanaatteja, 10-15 paino-% (kylmään)veteen liukenevaa tärkkelystä, 14-25 paino-% jauhoja ja loppuosa vettä ja mahdollisesti tavallisia lisäaineita esimerkiksi katalyyttejä tai stabiloijia. Eri-tyisen edullinen on määrä 18-22 paino-% polyisosyanaatteja, erityisesti siten, että läsnä on 10-15 paino-%, edullisesti 11-14 paino-% kylmään veteen liukenevaa tärkkelystä ja 14-25 paino-% jauhoja, jotka ovat viljapohjaisia, edullisesti ruisjauhoja.

Käytettävien polyfenyyli-*polymetyleenipolyisosyanaattien* keskimääräinen funktionaalisuus on edullisesti $\geq$

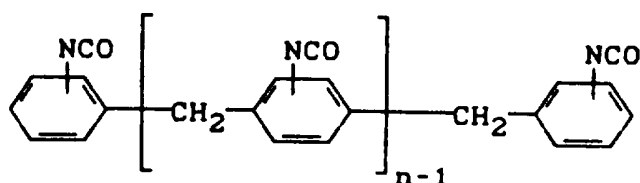
2,3, erityisen edullisesti $\geq 2,5$ ja korkeintaan 4, edullisesti korkeintaan 3. Edullisia ovat polyisosyanaatit, joissa on aromaattisesti sitoutuneita NCO-ryhmiä.

Polyfenyylipolymetyleenipolyisosyanaatit (PMDI) on voitu valmistaa biuretisoimalla, dimerisoimalla, trimerisoimalla, karbodi-imidoimalla tai di-/polyisosyanaattien reaktiolla polyfunktionaalisten (esim. 3-5 funktionaaliset) edullisesti pienimolekyylisten yhdisteiden (molekyyllipaino esimerkiksi korkeintaan 399) kanssa kuten polyolien, polyaminoalkoholien tai polyamiinien kanssa.

Vähemmän edullisia ovat NCO-polymeerit, joiden pohjana ovat di-isosyanaatit ja suurempi molekyyliset polyolit esimerkiksi sellaiset, joiden molekyyllipaino on 400-10 000.

Polyisosyanaatit voidaan valmistaa sellaisenaan tai seoksena. Joukko sopivia polyisosyanaatteja esitetään DE-hakemusjulkaisussa 3 108 538 alkaen sivulta 5.

Polyisosyanaateiksi sopivat erityisesti sellaiset moniyttimiset polyfenyylipolymetyylipolyisosyanaatit,



tai niiden seokset keskimääräisen funktionaalisuuden ollessa enintään 4, ja jolloin n on kokonaisluku 1 - 5, ja joiden viskositeetti on 50-5000, edullisesti 50-1250 ja erityisen edullisesti 100-600 mPas/25°C ja joiden NCO-pitoisuus on 26-33 paino-%, edullisesti 28-32,5 paino-% ja keskimääräinen funktionaalisuus $\geq 2,3$ ($n \geq 1,3$), edullisesti $\geq 2,5$ ($n \geq 1,5$). Pienimolekyylisten monoisosyanaattien (esim. fenyyli-isosyanaatti, koostuu aniliinin kon-

densoitumattomasta aineosasta) määrän tulee olla mahdollisimman pieni (≤ 20 ppm, edullisesti ≤ 10 ppm).

Näiden polyfenyyliipolymetyyliipolyisosyanaattien etuna on se, että ne ovat paljon tuotettuja ja hinnaltaan edullisia polyisosyanaatteja ja että niiden NCO-pitoisuutta, funktionaalisuutta ja moniytimellisyyttä voidaan muunnella helposti ja laajalla alueella.

Näitä polyisosyanaatteja valmistetaan esimerkiksi happokatalysoidulla aniliinin ja formaldehydin kondensatiolla ja lopuksi fosgenoimalla näin saatu polyaryyliamiinien seos, kuten esitetään esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 3 471 543 (DE-hakemusjulkaisu 1 593 638). Vastaava valmistusmenetelmä esitetään myös saksalaisissa hakemusjulkaisuissa 1 913 473, 1 937 685 ja 2 032 336. Kaikille esitetyille menetelmille on yhteistä se, että kondensatiovaiheessa saadaan polyaryyliamiiniseos, joka sisältää 45-65 paino-% difenyylimetaanidiamiineja yhdessä suhteellisen suuren määrän kanssa kolmi- ja useampi ytimisiä tuotteita. Näiden polyaryyliamidien seuraavassa reaktiossa fosgeenin kanssa syntyy edellä esitetyn kaavan mukaisia polyisosyanaatteja, joissa bi- ja korkeampifunktionaalisten yhdisteiden suhde on käytännöllisesti katsoen sama kuin amiinivaiheessa. Näin saatu niin sanottu raaka difenyylimetaanidi-isosyanaatti (joka on itse asiassa di- ja polyisosyanaattien seos) voidaan käyttää suoraan sellaiseenaan, mikäli se vastaa olosuhteita. Mahdollista on myös tislata raa'asta difenyylimetaanidi-isosyanaatista pois pieniä määriä puhdasta difenyylimetaanidi-isosyanaattia (4,4'- ja mahdollisesti 2,4'- ja/tai 2,2' -isomeeriä) (katso US-patenttijulkaisu 3 471 543) ja käyttää jäljelle jäävä osa, johon edellä esitetyn kaavan mukaiset suuri-funktionaaliset polyisosyanaatit ovat rikastuneet. Mikäli difenyylimetaanidi-isonaatti poistetaan käytännöllisesti katsoen kokonaan tällaisesta raa'asta difenyylimetaanidi-isosyanaatista, kuten esitetään esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 3 163 666 (DE-patenttijulkaisu 1 090 196) saa-

daan erittäin suuren viskositeetin (noin 10 000 mPas) omaava tislauSJäännös, joka on juoksevaa vain yli 100°C:n lämpötiloissa, ja joka siten on vaikeasti käsiteltävää eikä sitä voida käyttää tavanomaisella tavalla (katso myös
5 DE-hakemusjulkaisu 2 105 193).

Toinen tapa valmistaa puhdasta difenyyylimetaanidi-isosyanaattia on sellainen, että US-patenttijulkaisun 3 274 245 (DE-patenttijulkaisu 1 205 975) mukaisesti puhdas metyleenidiamiini erotetaan jo amiinivaiheessa fraktiotislauksella suurtyhjössä teknisestä aniliini/formaldehydikondensaatista ja diamiini fosgenoidaan tämän jälkeen. Tässä tapauksessa voidaan laskeutunut tislauSJäännös fosgenoida suurempi ytimiseksi polyakryyliamineiksi.
10

On kehitetty menetelmiä (katso esimerkiksi DE-hakemusjulkaisu 2 356 828), joiden avulla voidaan valmistaa difenyyylimetaanidi-isosyanaattia, joka sisältää jo enemmän kuin 80 paino-%, edullisesti enemmän kuin 90 paino-% puhdasta 4,4'-di-isosyanaattidifenyyylimetaania. Tislattaessa raakaa difenyyylimetaanidi-isosyanaattia, joka on tätä
15 tyyppiä, ovat tislautumattomat pohjafraktiot, jotka sisältävät osan moniytimisistä polyisosyanaateista ja joilla ei ole korkea viskositeetti, yhtälailla käyttökelpoisia. Myös polyfenyylipolymetyylipolyisosyanaattiseos, jossa 4,4'-di-isosyanaattidifenyyylimetaani on rikastuneena 2,4'-di-isosyanaattidifenyyylimetaaniin nähden, voidaan saada ohjaamalla vastaavasti aniliini/formaldehydikondensaatiota. US-patenttijulkaisussa 3 277 173 esitetään esimerkiksi
20 tällainen menetelmä, jolla valmistetaan difenyyylimetaanisarjan polyamiiniseoksia, joissa on suuri 2,4'-diaminodifenyyylimetaanipitoisuus. Fosgenoimalla nämä 2,4'-diaminodifenyyylimetaanisarjan kondensaatit voidaan sitten suoraan saada vastaavia isomeereja rikastuneina sisältäviä polyisosyanaatteja. Myös saksalaisessa hakemusjulkaisussa 1 937 685 ja US-patenttijulkaisuissa 3 260 751 ja
25 3 362 979 esitetään menetelmiä, joilla saadaan 2,4'-di-isosyanaattifenyyylimetaanilla rikastetuneita polyisosya-

naattiseoksia. Näistä seoksista voidaan 2,4'-di-isosyanaattifenyylimetaani erottaa fraktiotislauksella vakuumissa halutussa puhtausasteessa. Fraktiotislauksessa jäljelle jäävä pohjafraktio sopii lignoosiselluloosapitoisten raaka-
5 aineen liimaamiseen, mikäli tislautumattomissa pohjafraktioissa on korkeampia koostumuksia. Sopivia polyisosyanaatteja ovat esimerkiksi polyfenyylipolymetyleenipolyisosyanaatit, joissa on polyfenyylipolymetyleenipolyisosyanaattia, joka sisältää 35-70 paino-% di-isosyanaattidifenyylimetaaneja, joista 1-8 paino-% 2,4'-di-isosyanaattidifenyylimetaania ja 0-2 paino-% 2,2'-di-isosyanaattidifenyylimetaania, ja jonka viskositeetti on 25°C:ssa 50-600 mPas ja NCO-pitoisuus välillä 28-32 paino-% ja joka saadaan fosgenoimalla tislautumaton pohjafraktio, joka syn-
10 tyy, kun 25-90 paino-% 2,2'-, 2,4'- ja/tai 4,4'-diaminodifenyylimetaanista poistetaan aniliini/formaldehydikondensaattista, tai joka on tislautumaton pohjafraktio, joka syntyy kun raaka-asta aniliini/formaldehydikondensaatin fosgenointituotteesta poistetaan 25-90 paino-%, 2,2'-, 2,4'-
15 ja/tai 4,4'-di-isosyanaattidifenyylimetaanista.

Pohjafraktiot saadaan esimerkiksi poistamalla 48-90 paino-%, edullisesti 55-85 paino-% di-isosyanaattidifenyylimetaaneista raaka-asta difenyylimetaanidi-isosyanaattista, jossa on enemmän kuin 85 paino-%, edullisesti enemmän
25 kuin 90 paino-% di-isosyanaattidifenyylimetaaneja. Tällainen raaka difenyylimetaanidi-isosyanaatti saadaan esimerkiksi menetelmällä, joka on esitetty DE-hakemusjulkaisussa 2 356 828.

Toinen menetelmä koostuu siitä, että raaka-asta fosgenointituotteesta, jossa on di-isosyanaattidifenyylimetaani-isomeerejä 60-90 paino-%, edullisesti 65-75 paino-%, joista 20-60 paino-%, edullisesti 30-40 paino-% 2,4'-
30 ja/tai 4,4'- tai 2,2'-isomeeriä, tislataan pois 25-80 paino-%, edullisesti 30-60 paino-%, 2,4'-di-isosyanaattidifenyylimetaania ja mahdollisesti 4,4'- tai 2,2'-di-isosyanaattidifenyylimetaania. Joka tapauksessa voidaan tällöin
35

5 tislauk suorittaa siten, että jäännöksellä on keksinnön mukaisesti tarvittava koostumus. Sopivien polyisosyanaattien valmistaminen on esitetty esimerkiksi DE-kuulutusjulkaisussa 2 711 958 polyisosyanaatteina A-D ja F ja G (situt 12/13).

10 Tietenkin on mahdollista kuitenkin myös (ja monissa tapauksissa käytännössä myös helpompaa) valmistaa halutut polyisosyanaattiseoksen isomeeri- ja oligomeerikoostumukset seostamalla erilaisia aineosia, esimerkiksi erilaisia pohjafraktioita.

15 Keksinnön mukaisesti voidaan polyisosyanaattiseoksia käyttää myös yhdessä polyhydroksiyhdisteiden kanssa, edullisesti suurimolekyylisten polyhydroksiyhdisteiden kanssa, jotka ovat sinänsä tunnettuja, polyuretaanikemias-
20 ta, NCO/OH-suhteen ollessa 1,5:1 - 10:1, edullisesti 2:1 - 5:1. Tällöin on mahdollista käyttää molemmat aineosat erikseen tai reaktiivisena seoksena. Mahdollista on käyttää myös kemiallista reaktiota polyisosyanaattien välillä liimaavan lignoselluloosapitoisen aineen kanssa, jatkoai-
25 neen kanssa ja mahdollisesti polyhydroksiyhdisteiden kanssa ja lisäaineiden kanssa kuten stabilaattoreiden, katalyyttien ja aktivaattoreiden kanssa, joita on tavallisina määrinä, esimerkiksi 0,05-5 paino-% liimakylpyjen kiinto-
30 aineesta.

25 Keksinnön mukaisesti sopivien polyhydroksiyhdisteiden molekyylipaino on alueella 400-10 000, edullisesti 1000-6000. Tällaisia ovat esimerkiksi vähintään kaksi, 2-8, edullisesti kuitenkin 2-4 hydroksyyli ryhmää sisältävät polyesterit, polyeetterit, polytioeetterit, polyasetaatit, polykarbonaatit ja polyesteriamidit ja niiden seokset, jotka ovat sinänsä tunnettuja käytettäväksi polyuretaanien valmistukseen. Näitä esitetään esimerkiksi DE-kuulutusjulkaisussa 2 711 958, palstat 6-9, samoin kuin myös sopivia lisäaineita.

35 Käytettäviä polyisosyanaatteja voidaan modifioida ennen emulgointia tai emulgoinnin aikana esimerkiksi li-

säämällä emulgoitumiseen vaikuttavia yhdisteitä, esimerkiksi polyvinyylialkoholeja (DE-patenttijulkaisu 853 438, US 3 178 310, DE-hakemusjulkaisu 2 724 364), polyoksietyleeniglykolin monoalkyyliettereitä (DE-patenttijulkaisu 853 438, DE-hakemusjulkaisu 2 447 135, US-patenttijulkaisu 3 178 310), polyoksietyleeniglykoleja (DE-patenttijulkaisu 2 703 271, EP-A 166 264), muita muunnelmia, jotka vastaavat julkaisuissa GB-patenttijulkaisu 2 093 780, DE-patenttijulkaisu 3 109 317, US-patenttijulkaisu 4 258 169, US-patenttijulkaisu 4 257 995, DE-patenttijulkaisu 2 932 175, DE-hakemusjulkaisu 3 11 562, DE-hakemusjulkaisu 3 108 538 (fosforiesteriyhdisteiden kanssa) tai sulfonihappojen kanssa EP-patenttijulkaisua 19 486 vastaavasti. Kysymyseen tulevat myös pinta-aktiiviset aineet kuten esitetään DE-patenttijulkaisussa 1 081 225 (monoalkoholien, monoamiinien, monomerkaptaanien tai alkyyli-monofenolien etoksilointituotteet) tai sykliset, hydrofiiliset emulgaattorit, kuten esitetään DE-hakemusjulkaisussa 3 062 328 ja DE-hakemusjulkaisussa 3 060 545.

Vaikka suhteellisen suuret emulgoivasti vaikuttavien lisäaineiden määrät vaikuttavat yleensä hieman liimauksen lujuutta pienentävästi, ovat muunnellut polyisosyanaatit, joissa on suhteellisen pienet määrät emulgoivaa ainetta, edullisesti käyttökelpoisia. Vaikka määrän määrittäminen on mahdollista vain suhteellisesti, ovat emulgoivat lisäainemäärät tavallisesti ≤ 3 paino-%, edullisesti $\leq 1,5$ paino-% polyisosyanaattimäärästä laskettuna.

Keksinnön mukaisia vesipitoisia liimakylpydispersioita voidaan myös yhdistellä puutarveaineteollisuudessa tähän asti yleisesti käytettyjen liimaliuosten kanssa, joissa on formaldehydin kondensaatiotuotteita virtsa-aineen ja/tai melamiinin ja/tai fenolin kanssa, ja niitä voidaan yhdistellä myös muiden tähän asti vähemmän käytettyjen side- ja impregnointiaineiden kanssa, kuten esimerkiksi tanniinin tai sulfiittijätelipeen kanssa, ja tällöin

keksinnön mukaisten aineiden ja lisättyjen sideaineiden sekoitussuhde on 1:20 - 20:1, edullisesti 1:10 - 10:1.

5 Keksinnön mukaisesti lisättävät tärkkelykset ovat joko kylmään veteen liukenevia tärkkelyksiä tai hajotettuja, luonnon tärkkelyksiä. Luonnon tärkkelykset voidaan
10 tehdä vesiliukoisiksi kuumentamalla niiden vesisuspensioita korotetuissa lämpötiloissa, esimerkiksi $\geq 70^{\circ}\text{C}$:ssa. Eri-
tyisen sopivia ovat viskositeetiltaan stabiilit, kylmään veteen liukenevat tärkkelykset (esim. Amijel VA 159, Fa.
10 Maizena Hamburg-BRD).

 Jatkoaineena voidaan käyttää sekä papujauhoja että viljajauhoja, erityisesti vehnä jauhoja ja erityisen edullisesti ruisjauhoja. Myös viljajauhojen seokset ovat sopivia. Tärkkelysliuoksen ja jauhон sekoittaminen tapahtuu
15 edullisesti noin huoneen lämpötilassa esimerkiksi 10-
35°C:ssa. Vesipitoiset seokset ovat homogeenisia, puuromaisia, valkeasta vaaleanruskeisiin (jauholaadun mukaisesti) vesipitoisia suspensioita, jotka ovat yleisesti erittäin konsentroituja.

20 Haluttaessa voidaan käyttää tavanomaisia määriä muita apuaineita esimerkiksi väriaineita, vaalentimia, pigmenttejä, stabilaattoreita, emulgaattoreita, säilöntäaineita, desinfektointiaineita, katalyyttejä tai inerttejä tai reaktiivisia täyteaineita.

25 Keksinnön mukaisessa menetelmässä liimakylpydispersioiden valmistamiseksi voidaan esimerkiksi

 a) sekoittaa veteen kylmään veteen liukeneva tärkkelys (lähes samanlaisena pysyvällä nopeudella), sekoittaa sitten nopeudella 500-1000 kierrosta/min noin 10 minuuttia
30 20-25°C:ssa tärkkelyksen täydellistä liuottamista varten ja sitten

 b) sekoittaa tähän seokseen jauhot lähes tasaisella lisäysnopeudella, kunnes saadaan homogeeninen suspensio ja

 c) lisätä lopuksi juokseva tai veteen emulgoitu
35 polyisosyanaatti sekoittaen matalissa lämpötiloissa ($\leq$

45°C, edullisesti huoneen lämpötilassa) ja sekoittaa homogeeniseksi.

Toisen suoritusmuodon mukaisesti liimakylpydispersio valmistetaan siten, että

5 a) vesiosaan sekoitetaan luonnon tärkkelys ja sekoittaen nopeudella 500-1000 kierrosta/min kuumennetaan 90°C:seen ja annetaan olla tässä lämpötilassa, kunnes tärkkelys on kokonaan liuennut, minkä jälkeen seos jäähdytetään huoneen lämpötilaan,

10 b) tähän seokseen lisätään jauhot tasaisella lisäysnopeudella samalla sekoittaen kunnes saadaan homogeeninen seos ja

c) lopuksi lisätään polyisosyanaatti tai vesipitoinen polyisosyanaattiemulsio ja sekoitetaan homogeeniseksi.

15 Polyisosyanaattien vesipitoiseen emulsioon voidaan myös lisätä ensin tärkkelysliuos ja vasta sitten jauhot.

Valmistusmenetelmä voidaan tehdä myös jatkuvaksi. Tällöin voidaan menetellä siten, että tärkkelysliuokseen
20 lisätään jauho jatkuvasti annosteltuna, homogenisoidaan staattisessa tai dynaamisessa sekoituslaitteistossa, ja tämä tärkkelys/jauholiuos sekoitetaan jatkuvana prosessina polyisosyanaattivirtaan tai (mahdollisesti jatkuvana prosessina valmistettuun) polyisosyanaattiemulsioon ja tuotetta otetaan prosessista jatkuvasti. Polyisosyanaattiaineosa voidaan paremman sekoitustuloksen saamiseksi lisätä
25 paineessa. Sekoittaminen voi tapahtua myös kuten esitetään DE-hakemusjulkaisussa 3 420 997.

Tärkkelys/jauho-seos valmistetaan edullisesti siten, että sen viskositeetti on 500-1000 mPas/25°C, edullisesti 1000-4000 mPas/25°C. Polyisosyanaatin sekoittamisen jälkeen ei viskositeetti tavallisesti muutu merkittävästi. Keksinnön mukaisten liimakylpydispersioiden viskositeetti on siten välillä 500-10 000 mPas/25°C, edullisesti 1000-
30 4000 mPas/25°C (mitattu rotaatio-viskosimetrillä, Haacke, Drehkörper TI).

Polyisosyanaatin ja jatkoaineen määrä ja mahdollisten tavanomaisten lisäaineiden määrä valitaan siten, että saadaan vesipitoisia liimakylpydispersioita, joissa on kokonaiskiintoainepitoisuus 22-65 paino-%, edullisesti 29-65 paino-%, erityisesti 45-62 paino-%.

Keksinnön kohteena on myös menetelmä edellä kuvattujen liimakylpydispersioiden valmistamiseksi. Tässä menetelmässä tärkkelyksen vesiliuos sekoitetaan jauhojen kanssa ja tähän seokseen emulgoidaan polyisosyanaatti lämpötilassa korkeintaan 45°C:n lämpötilassa tai polyisosyanaatti emulgoidaan tärkkelyksen vesiliuoksiin ja sen jälkeen sekoitetaan joukkoon jauhot.

E erityisen edullisia kesinnön mukaisia dispersioita ovat sellaiset, jotka sisältävät 15-30 paino-% aromattisia polyisosyanaatteja, joiden keskimääräinen funktionaalisuus on $> 2,0$

10-15 paino-% liukoista tärkkelystä ja

14-25 paino-% jauhoja

ja mahdollisesti pieniä määriä tavallisia lisäaineita ja jonka kiintoainepitoisuus on 29-65 paino-% ja viskositeetti alueella 1000-4000 mPas/25°C.

Näitä liimakylpydispersioita voidaan käyttää tavallisissa liimanlevityslaitteistoissa ilman vaikeuksia; niitä voidaan käyttää jatkuvana ylivirtauksena, jossa on palautus, ilman agglutinaatio- tai kuorettumisvaaraa. Eri-tyistä teknistä merkitystä on kuitenkin sillä, että laitteiden puhdistaminen voi tapahtua helposti vettä käyttäen.

Mikäli liimakylpydispersiot jätetään seisomaan ilman sekoittamista, ovat ne noin 3 tuntia lähes muuttumattomasti käyttökelpoisia, ennen kuin ne muuttuvat paksumiksi. Vesipitoisten liimakylpydispersioiden NCO-väheneminen on yllättävän vähäistä. Emulgoituneiden polyisosyanaattipisaroiden pintaan muodostuu ilmeisesti stabiloiva rakenne, joka voimakkaasti vähentää veden kanssa tapahtuvan reaktion jatkumista edelleen. Tästä huolimatta saadaan liimaustapahtumassa hyvä liimausvaikutus.

Jatkoaineita (tärkkelys ja jauhot) ei tarvita ainoastaan liimakylpydispersion sopivan viskositeetin saamiseksi ja sen stabiilisuuden takia, vaan ne muodostavat samalla aktiivisen osan liimauksesta (polyisosyanaattien ohella). Keksinnön mukaisilla vesipitoisilla polyisosyanaatteja ja jatkoaineita sisältävillä liimakylpydispersioilla on myös hyvä homogeenisuus ja riittävän pitkä käyttöaika ja ne ovat helposti työstettäviä ja helposti käsiteltäviä; lisäksi niillä on tiettyjä saumantäyttöominaisuuksia, joten niiden avulla voidaan tasoittaa tiettyjä epätasaisuuksia esimerkiksi viilu- ja lastulevyjen välillä. Avoin aika liimakylpyjen levittämisen jälkeen on riittävän pitkä, jotta liimattavia viiluja voidaan välillä korjata. Käyttämällä kylmään veteen liukoista tärkkelystä saadaan dispersioista kermamaisia ja liimakylvystä helposti kylmänä tarttuva, ja nämä molemmat seikat ovat edullisia liimakylpydispersion levittämisen kannalta.

Keksinnön mukaisesti käytettäväksi sopivista jatkoaineista erottuvat "täyteaineet" kuten esimerkiksi kookospähkinäkuorijauho, puujauho, saksanpähkinäkuorijauho, kaoliini, kivijauheet tai liitu, joita käytetään vain liimakylpysysteemin laimentamiseksi tai vastaavasti sen hinnan halventamiseksi ja joilla ei yleisesti ole positiivista vaikutusta liimaukseen.

Vesipitoisia, jatkoaineita sisältämättömiä polyisosyanaattien emulsioita ei sitä vastoin yleensä voida käyttää levityskoneissa, koska ne kovettuvat koneeseen, ovat vaikeasti vedellä poistettavia ja levityksessä ne läpäisevät useimmiten viilun eikä niillä myöskään ole mitään pintaa tasoittavaa vaikutusta.

Vertailun vuoksi valmistetut liimakylpydispersiot, jotka eivät ole keksinnön mukaisia ja joissa on ainoastaan polyisosyanaatteja, vettä ja vain tärkkelystä tai polyisosyanaatteja, vettä ja vain jauhoja, eivät ole käytännössä sopivia, koska niillä on liian nopeasti suureneva viskositeetti (lyhyt liimakylpydispersion käyttöaika). Lisäksi

valmisteen rakeisuus vaikeuttaa tasaista levitystä, kun valmiste sisältää vain levitysjauhoja. Myös vertailuko-
keissa, joissa käytettiin karboksimeytyyliselluloosaa
(tärkkelyksen tilalla) ja jauholisäystä, saatiin vain hei-
5 kosti sopivia tuotteita ja liimadispersiolla oli alusta
lähtien vaahtomainen rakenne ja levityksessä geelimäinen
käyttäytyminen.

Keksinnön mukaisia vesipitoisia polyisosyanaattipi-
toisia liimakylpydispersioita voidaan yhdistellä myös puu-
10 teollisuudessa tähän asti yleisimmin käytettyjen vesipi-
toisten liuosten kanssa, joissa on formaldehydistä urean
ja/tai melamiinin ja/tai fenolin kanssa saatuja kondensaa-
tiotuotteita (fenoli- tai urea- tai melamiini/formalde-
hydiliimat). Myös yhdistelmä liimaraaka-aineiden kanssa
15 kuten tanniinien, kuoriuutteiden, sulfiittijäteliemen ja
ligniinisulfonaattien ja valkuaispohjaisten luonnon liima-
aineiden, kuten esimerkiksi glutiinin, kaseinin tai veri-
albumiinin kanssa tai synteettisten liima-aineiden, kuten
polyvinyyliasetaatin ja muovilateksien kanssa on mahdolli-
20 nen. Keksinnön mukaisissa dispersioissa olevan polyisosya-
naatin sekoitussuhde näiden liima-aineiden tai liimaraaka-
aineiden kanssa voi olla erityisesti 1:5 - 5:1.

Liimakylpydispersion levittäminen voi tapahtua esi-
merkiksi hammaslastalla tai tavallisilla liimanlevitysko-
25 neilla. Levitettävä määrä riippuu hieman liimattavasta
substraatista, mutta se on kuitenkin tavallisesti 30-300
g/m², edullisesti 50-200 g/m² ja erityisesti 70-150 g/m².

Puristuslämpötilat ovat tavallisesti 70-200°C, edul-
lisesti 100-150°C, erityisesti 110-140°C. Spesifiset puris-
30 tuspaineet liimauksessa ovat 0,2-10 N/mm², edullisesti 0,5-
3,5 N/mm². Tällöin ovat puristusajat välillä 30-600 sekun-
tia, edullisesti 60-300 s, erityisesti 90-180 s.

Keksinnön kohteena on siten myös liimausmenetelmä,
erityisesti viilun ja muun päällystemateriaalin liimaami-
35 seksi puun tai puumateriaalin pinnalle, jolloin keksinnön
mukaista liimakylpydispersiota levitetään määränä 30-300

g/m² ja puristetaan käyttäen spesifisellä puristuspaineella 0,2-10 N/mm² lämpötilassa 70-200°C ja puristusajan ollessa 30-600 s, ja erityisen edullisesti käytetään tavallisia liimanlevityskoneita.

- 5 Seuraavissa esimerkeissä käytettiin seuraavia lähtöaineita
1. Orgaanisia jatkoaineita
- 10 a) Jaktoainejauhot
- papujauhoseos (Bonit[®], Fa. Werzel, Herford),
- vehnä jauhoja (1600 ja 1050, Fa. Kampffmeyer, Köln/BRD)
- ruisjauhoja (1370, Fa. Kampffmeyer, Köln/BRD)
- AHAMA[®] 405 ruis-/vehnä jauhoseos (Fa. Huber Mühle, Mannheim BRD)
- 15 b) Tärkkelykset
- kylmään veteen liukeneva (Amijel VA 159[®] ja Snowflake 12610, Fa. Maizena, Kleve/BRD,
- luonnon tärkkelys (Spezial Stärke W, Fa. Maizena, Kleve/BRD)
- 20 c) Karboksimeetyyliselluloosa (vertailu)
- Methylan[®] (Fa. Henkel, Düsseldorf/BRD)
2. Epäorgaanisia jatkoaineita (vertailu)
- reologiset lisäaineet (Bentone LT[®], Fa. Kronos-Titan, Leverkusen/BRD)
- 25 3. Emulgoinnin apuaineet (vertailu)
- eläinperäiset liima-aineet (Optal 1528[®], Fa- Sichel, Hannover/BRD)
4. Ureaformaldehydihartsi
- (Kaurit[®] 385 nestemäinen, Fa, BASF, 30 Ludwirgshafen/BRD)

5. Polyisosyanaatit

Tuotenimi	Kemiallinen kuvaus	Isosyanaatti- pitoisuus %	Viskositeetti mPas (25°C)
Desmodur [®]	Liuottimista vapaa difenyyylimetaani- 4,4'-di-isosyanaatti, jossa on korkeam- man funktionaalisuuden omaavia iso- syanaatteja (keskimääräinen funktio- naalisuus >2)	30,5±1,5	300±50
VP PU 1520 A31			
Desmodur [®]	Liuottimista vapaa difenyyylimetaani- 4,4'-di-isosyanaatti, jossa on korkeam- min funktionaalisia isosyanaatteja (keskimääräinen funktionaalisuus >2,3)	30±1	2100±400
VP PU 1194			
Desmodur [®]	Liuottimista vapaa difenyyylimetaani- 4,4'-di-isosyanaatti, jossa on korkeam- man funktionaalisuuden omaavia iso- syanaatteja (keskimääräinen funktio- naalisuus >2)	30-32	200±40
44 V 20			
Desmodur [®]	Liuottimista vapaa modifioitu difenyyli- metaani-4,4'-di-isosyanaatti, jossa on korkeamman funktionaalisuuden omaavia isosyanaatteja (keskimääräinen funktio- naalisuus >2)	31	120±25
44 VL			

Liimakylpydispersioiden valmistaminen

Liima-kylpydispersiot (koostumukset seuraavissa taulukoissa) valmistettiin seuraavasti:

Levitys jauhojen kanssa (vertailu)

- 5 Veteen lisättiin hitaasti jauhoja samalla sekoittaen, lisättiin PMDI (Polydenyylipolymetyleenipolyisosaatti) ja sekoitettiin nopeudella noin 1500 kierrosta/min 30 s. ("Pendraulik[®] -sekoittaja")

- 10 Kylmään veteen liukenevan tärkkelyksen, karboksimetyylliselluloosan tai Bentone LF:n kanssa (vertailu)

Veteen lisättiin hitaasti jatkoaineita samalla sekoittaen, sekoitettiin edelleen 10 minuuttia, lisättiin PMDI ja sekoitettiin nopeudella noin 1500 kierrosta/min 30 s.

- 15 Kylmään veteen liukenevan tärkkelyksen tai hajotetun luonnon tärkkelyksen ja jatkoainejauhon kanssa (keksinnön mukainen).

- 20 Veteen lisätään ensin (kylmään veteen liukenevaa) tärkkelystä, sekoitetaan 10 minuuttia, lisätään jatkoainejauho samalla sekoittaen kunnes seos on homogeeninen, lisätään PMDI ja sekoitetaan nopeudella 1500 kierrosta/min 30 s.

Eläinperäiset liima-aineet (vertailu)

- 25 Valmistetaan 4 %:inen Optal 1528 -liuos (valmistajan antamien ohjeiden mukaan), lisätään PMDI ja sekoitetaan Ultra-Turrax[®]-laitteella 30 s.

Ureaformaldehydiliimakylpy

Valmistetaan liimakylpy firman BASF, Ludwigshafen/BRD tuoteselosteen ohjeiden mukaan.

- 30 Liimakylpydispersioiden käyttöajan arvioiminen (valuaika) (aika, jona liimakylpydispersio on työstettävissä)
Optinen arvostelu dekantterilasissa homogeenisuuden ja viskositeetin suhteen suoritettiin ajan funktiona.

- 35 Eräistä liimakylpydispersioista mitattiin jäännös-NCO-pitoisuus ajan funktiona.

Pinnanliimauskokeet:

Koeolosuhteet:

Kantajalevy: Lastulevyt (V20, Fa. Deutsche Novopan)

Levyjen mitat: 400 x 400 x 16 (tai 19) mm

Viilutyyppi: Valkotammi, punatammi, jalava, senna, saarni,

5 Sipo-mahonki, päärynäpuu, kirsikka

Viilun paksuus: 0,5-0,65 mm

Liimanlevitysmäärä: 75, 90, 100, 150 g/m²

Levitysväline: hammaslasta

Avoin aika: noin 3 min.

10 Lisälevyt: alumiini päällä ja alla

Puristuslämpötila: 120, 140°C

Puristusaine (spesif.): 1,0, 1,5, 3,0 N/mm²

Puristusaika: 60, 90, 120, 150, 180 s

Liimauslaadun testaaminen

15 Sidoskestävyys

Sidoslujuuden testaus koeliimauksille suoritettiin menetelmän DIN 53 255 mukaisesti (Puhkaisukoe). Sidoslujuuden lisätestaus suoritettiin jäljelle jääneiden viilutähteiden poistamisella. Koetulokset merkittiin seuraavilla arvostelunumeroilla:

1. edullinen liimaus
2. hyvä liimaus
3. tyydyttävä liimaus
4. epätyydyttävä liimaus

25 Liiman läpäisevyys

Liiman läpäisevyyden arviointi tapahtui seuraavilla merkinnöillä:

(Liiman tunkeutuminen viilupinnan läpi)

1. ei läpäisyä
- 30 2. yksittäisiä pieniä täpliä
3. kohtalainen läpäisy, läikykäs
4. voimakas läpäisy koko pinnalla

Esimerkki 1

Sylinterimäiseen säiliöön, jossa on 100 g vettä, lisätään 26 g kylmäänveteen liukenevaa tärkkelystä (esim. Amijel VA 159[®], Fa. Maizena) tasaisella lisäysnopeudella

ja käyttäen sekoittajaa nopeudella noin 300 kierrosta/min. Tätä seosta sekoitetaan sekoittimella nopeudella noin 1000 kierrosta 10 minuuttia, kunnes tärkkelys on kokonaan liuennut ja seos on homogeeninen.

- 5 Tähän seokseen lisätään 51 g vehnäjauhoja tyyppiä 1050 tasaisella lisäysnopeudella ja käyttäen sekoitusnopeutta noin 500 kierrosta/min. Seosta sekoitetaan edelleen kunnes saadaan homogeeninen seos. Lopuksi lisätään seokseen 44 g polyfenyylipolymetyleenipolyisosyanaatti-
- 10 seosta (Desmodur[®] VP PU 1520 A31-Bayer AG, Leverkusen/BRD) ja sekoitetaan kunnes syntyy täysin homogeeninen hieman kermamainen dispersio (11,8 paino-% tärkkelystä, 23 paino-% jauhoja, 19,9 paino-% polyisosyanaattia, 45,3 paino-% vettä; viskositeetti = 1980 mPas/25°C). Liuos pysyy 2-3
- 15 tuntia hyvin työstettävänä (käyttöaika). Liimakylpydispersio voidaan helposti huuhtoa työvälineistä vedellä.

- Käyttäen levitysmäärää 75 g/m² levitetään liima-ainedispersiota hammaslastalla lastulevylle. Jalopuuviilu pannaan tälle lastulevylle ja puristetaan 140°C:ssa 150 s
- 20 (1,5 N/mm² puristusaine).

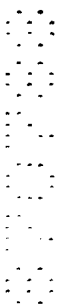
Näin saadaan hyvä sidoslujuus viilun ja lastulevyn välille ilman liiman läpäisevyyttä.

Esimerkki 2

- Käytetään samanlaista menetelmää kuin esimerkissä
- 25 1. Käytetään kuitenkin 100 g:n tilalla vettä 117 g vettä. Siihen liuotetaan 29 g kylmään veteen liukenevaa tärkkelystä. Joukkoon sekoitetaan 31 g ruisjauhoja 1370 ja lopuksi 44 g polyisosyanaattia (esimerkistä 1) ja sekoitetaan. Näin saadaan homogeeninen liimakylpydispersio (13,1
- 30 % tärkkelystä, 14,0 % kuivajauhoja, 19,9 % polyisosyanaattia, 53 % vettä), jonka viskositeetti on 2080 mPas/25°C. Esimerkissä 1 esitetyillä levitysmäärillä ja puristusolosuhteilla saatiin viilutetuille lastulevyille hyvä sidoslujuus ilman liiman läpäisyyttä.

Esimerkki 3

Valmistettiin erilaisia keksinnön mukaisia liimakylpydispersioita ja vertailuliimakylpydispersioita, joissa käytettiin taulukossa 1 esitettyjä määriä.



Taulukko 1: Liimakylpydispersion ominaisuudet (PMDI = [®] Desmodur VP PU 1520, A 31, Bayer AG, Leverkusen/BRD)

Jatkoaine	Liimakylpy *) dispersioidit	Homogeenisuus ja viskositeetti (mPas/25°C)	Käyttö- aika h	Liimakylpydis- persion jään- nös-NCO-pitoi- suus, % 0h 4h 6h	Työstettä- vyys
Keksinnön mukaiset					
(Kylmään veteen liukeneva tärke- lys ja villajauho)	20 % PMDI/45 % H ₂ O	erittäin hyvä	2-3	29	sopiiva
	12 % Amijel [®] VA 159	~2000		25	
	23 % Vehnä 1050			24	
	20 % PMDI/53 % H ₂ O	hyvä	1-2	30	sopiiva
	13 % Amijel [®] VA 159	~2000		28	
	14 % Ruis 1370			26	
Vertailukokeet					
(Vain jauho- seksia)	20 % PMDI/53 % H ₂ O	hyvä	<0,5	29	sopimaton
	27 % AHAMA 405	~2000 mPas		26	**)
	20 % PMDI/55 % H ₂ O	hyvä	<0,5	28	sopimaton
	25 % Papu	~2000 mPas		23	**)
	20 % PMDI/54 % H ₂ O	hyvä	0,5-1	27	sopimaton
	26 % Vehnä 1050	~2000 mPas		20	**)
(Vain vilja- jauhoja)	20 % PMDI/54 % H ₂ O	hyvä	0,5-1	28	sopimaton
	26 % Vehnä 1600	~2000 mPas		22	**)
	20 % PMDI/65 % H ₂ O	Pientä erottumista	<0,5	29	sopimaton
	15 % Ruis 1370	30 min kuluttua		29	**)

*) Kaikkien liimakylpydispersioiden viskositeetti on säädetty noin 2000 mPas:ksi

**) Liuos tullut pastamaiseksi

Taulukko 1 (jatkuu)

Jatkoaine	Liimakylpy *) dispersioidit	Homogeenisuus ja viskositeetti (mPas/25°C)	Käyttö- aika h	Liimakylpydis- persion jään- nös-NCO-pitoi- suus, % 0h 4h 6h	Työstet- tävyys
<u>Vertailukokeet</u>					
Kylmään veteen liukeneva tärkkelys yksin	20 % PMDI/74 % H ₂ O 13 % Amijel VA 159® 6 % Snowflake 12610®	erittäin hyvä 2000 mPas erittäin hyvä	<0,5 <0,5	25 % 26 %	kumimainen massa sopimaton
Kylmään veteen liukoinen tärke- lys + luonnon- tärkkelys	20 % PMDI/56 % H ₂ O 16 % Amijel VA 159® 8 % Spezial Stärke W	erittäin hyvä	<0,5	24 %	sopimaton
Karboksimeytyyli- selluloosa (paksuntimena)	16 % PMDI/83 % H ₂ O 1 % Methylat®	rasvainen, kevyt, epähomogeeninen	1-2	- - -	varauksin sopiva
Epäorgaaninen paksunnin	20 % PMDI/78 % H ₂ O 2 % Bentone LT®	erittäin rasvainen epähomogeeninen	1-2	- - -	sopimaton

*) Kaikkien liimakylpydispersioidien viskositeetti on säädetty noin 2000 mPas:ksi

Kuten taulukosta voidaan havaita, ovat keksinnön mukaiset liimakylpydispersioidot hyvin homogeenisia, niillä on riittävä käyttöaika ja suhteellisen pieni NCO-pitoisuuden pieneneminen jopa käyttöajan yli jatkuneen varastoinninkin aikana. Niiden työstettävyys on tavallisten aikojen kuluttua hyvä. Vertailukokeissa oli käyttöaika liian lyhyt ja niillä oli sopimaton työstettävyys tai huono työstötu-
los.

Taulukko 2: Liimanlevitysmäärän vaikutus viilu/lastulevy-
liimauksen laatuun

	Liimalaatu	Levitys- määrä g/m ²	Sidoslujuus (arvostelu)	Liiman läpäi- sevyys (ar- vostelu)
15	20 % PU 1520 A31 [®]	75	2	1
	45 % H ₂ O	90	2	1
	12 % tärkkelystä (Amijel VA 159) [®] (vesiliukoinen)	100	2-3	2
20	23 % vehnäjauhoja, tyyppi 1050	150	2-3	3

Viilu-puulaatu: senna; paksuus: 0,5 mm;

puristuslämpötila: 120°C;

25 puristuspaine: 1,5 N/mm²; puristusaika: 150 s

Taulukko 3: Puristuslämpötilan vaikutus sidoslujuteen erilaisilla puristusajoilla (viilu/lastulevy)

	Liimalaatu	Puristus- lämpötila	Puristus- aika s	Sidos- lujuus	Höyrykuplan muodostuminen
5	20 % PU 1520®	120°C	120	2-3	ei lainkaan
	A 31		150	2-(3)	ei lainkaan
	45 % H ₂ O				
	12 % tärkkelys				
10	Amijel VA 159® (vesiliukoinen)				
	23 % Vehnäjauho- tyyppi 1050	140°C	90	2	ei lainkaan
15			120	1-2	ei lainkaan

Viilu-puulaatu: Senna; paksuus: 0,5 mm;

puristusaine: 1,5 N/mm²; liimanlevitysmäärä: 100 g/m²

Esimerkki 4

Taulukko 4: Kahden liimauksen laadun vertailu, kun liimaukset suoritettiin liimakylvyillä, joissa oli vehnäjauhoja tyyppiä 1050 tai ruisjauhoja tyyppiä 1370 kulloinkin seoksena tärkkelyksen kanssa (keksinnön mukaisesti)

	Jatkoaine	Liimakylpy (liimanlevitysmäärä 75 g/m ²)	Puristus- aika	Sidos- lujuus	Liiman- läpäisy
5	Vehnäjauho 1050	20 % PU 1520 A31 45 % H ₂ O 12 % tärkkelys (vesiliukoinen)	120	2-3	1
		23 % jauho	180	2	1
10		20 % PU 1520 A31	120	2	1
	Ruisjauho 1370	53 % H ₂ O 12 % tärkkelys (vesiliukoinen)	150	1-2	1
15		14 % jauho	180	1-2	1

Viilu-puulaatu: valkotammi; paksuus: 0,65, puristuslämpötila: 140°C; puristuspaine: 1,5 % N/mm²;

20 Liimakylpydispersion viskositeetti on säädetty noin 2000 mPa·s/25°C.

Esimerkki 5

25 Kahden liimauksen laadun vertailu, kun liimaukset suoritettiin liimakylvyillä, joissa oli vehnäjauhoja tyyppiä 1050 tai kylmään veteen liukenevaa tärkkelystä ainoana jatkoaineena (vertailukokeet)

	Jatkoaine	Liimakylpy (liimanlevitysmäärä 75 g/m ²)	Puristus- aika (s)	Sidos- lujuus (arvostelu)	Liiman- läpäisy
			60	4	1
5		20 % PU 1520 [®]	90	3-4	2
	vain	A31			
	vehnäjauho,	49 % H ₂ O			
	tyyppi 1050	31 % vehnä	120	3	2
		(epähomogeeni-	180	3	2
10		nen, vain lyhyen			
		ajan stabiili)			
		20 % PU 1520 [®]	60	4	1
	vain	A31			
	kylmään	61 % H ₂ O	90	3-4	3
15	veteen	19 % tärkkelys	120	3-4	3
	liukoinen		180	3-4	3
	tärkkelys				
	(Amijel VA [®]				
	159)				
20					
	Viilu-puulaatu: punatammi; paksuus: 0,65 mm; puristuslämpötila: 140°C; puristuspaine: 1,5 N/mm ² ;				

Liimakylvyn viskositeetti noin 2000 mPas/25°C.

Esimerkki 6

(keksinnön mukainen/vertaa esimerkki 7/vertailu)

Taulukko 6: PMDI-osuuden vaikutus liimauslaatuun

Liimakylpydispersio				Liimauslaatu	
PMDI Desmodur VP PU® 1520 A 31	H ₂ O	Aineosuudet,		Sidoslujuus	Liiman läpäisy
		Kylmään veteen liukoinen tärkkelys (Anijel VA 159 R, Fa. Maizena)	paino-% Vehnä- jauho 1050		
7	52	11	30	3 - 4	1
15	48	11	26	2	1
20	46	11	23	2	1
50	30	11	9	2 - 3	3

Puulaatu: Senna; paksuus: 0,6 mm; puristuslämpötila: 140°C
 puristusaine: 1,5 N/mm²; puristusaika: 150 s; liimanlevitysmäärä: 75 g/m².

Esimerkki 7 (Vertailu)

PMDI-osan vaikutus liimauslaatuun (vain tärkkelys jatkoaineena).

Taulukko 7

5

	Liimakylpydispersio	PMDI- osuus %	Sidos- lujuus	Liiman läpäisy
	27-%:inen kylmään veteen liukoisen tärkkelyksen			
10	liuos	7	3-4	2
	+	15	3	2
	PMDI-osuus	20	3	2-3
	(PU 1520 A3 [®] 1)	50	2-3	4

15 Puulaatu: jalava; paksuus: 0,5 mm; puristuslämpötila: 140°C; puristuspaino: 1,5 N/mm², puristusaika: 150 s; lii-
manlevitysmäärä: 100 g/m².

20 Tämä vertailuesimerkki osoittaa, että sekä sidosl-
juus että liiman läpäisevyys ovat epätyytyttäviä käytet-
täessä jatkoaineena vain tärkkelystä.

Esimerkki 8

25 Käytetään esimerkin 1 mukaista menetelmää. Käyte-
tään 100 g:n vesimäärän tilalla 96 g vettä. Siihen liuo-
tetaan 24 g kylmään veteen liukenevaa tärkkelystä (esim.
30 Amijel VA 146 tai Amijel VA 159[®], Fa. Maizena). Joukkoon
sekoitetaan 60 g vehnäjauhoja tyyppiä 160 ja lopuksi 60 g
Desmodur[®], 44 VL (Bayer AG, D 5090 Leverkusen) ja sekoite-
taan homogeeniseksi. Tämän jälkeen liimakylpydispersiota
levitetään hammaslastalla V20-lastulevylle käyttäen levi-
tysmäärää 75 g/m². 0,6 mm paksu valkotammiviilu asetetaan
tämän lastulevyn päälle ja puristetaan noin 140°C:ssa ja
käyttäen puristuspainetta 1,5 n/mm² 150 s. Näin saadaan
hyvä sidosljuus viilun ja lastulevyn välille ilman lii-
manläpäisyä.

Esimerkki 9

Käytetään esimerkin 1 mukaista menetelmää. 100 g:aan vettä liuotetaan 20 g vesiliukoista tärkkelystä (Amijel VA 159[®], Fa. Maizena). Joukkoon sekoitetaan 22 g papujauhoseosta (Bonit[®], Fa. Werzel) ja lopuksi 36 g Desmodur[®] VP PU 1520 A 31:ta ja sekoitetaan homogeeniseksi. Tällä liimakylpydispersiolla voidaan esimerkeissä 1 ja 9 esitetyllä tavalla valmistaa viilutettuja lastulevyjä samoissa liimanlevitys- ja puristusolosuhteissa. Myös tällöin saadaan hyvä liimauslaatu.

Esimerkki 10

Liuotetaan 22 g vesiliukoista tärkkelystä (Amijel VA 159[®]; Fa. Maizena) esimerkin 1 mukaisesti 54 g:aan vettä. Tähän seokseen lisätään 44 g vehnäjauhoja tyyppiä 1050 ja sekoitetaan homogeeniseksi. Toiseen astiaan, jossa on 40 g 4- $\frac{1}{2}$:ista vesipitoista liimaliuosta (Emulgaattori: Optal R T 1528, Fa. Sichel, D 2000 Hannover), lisätään 40 g Desmodur[®] PU VP 1520 A 31 ja sekoitetaan Ultra-Turrax[®] -sekoittimella 30 s. Näin syntyy vesipitoinen polyisosyanaattiemulsio. Tämä sekoitetaan tärkkelys/jauho -seoksen kanssa käyttäen sekoitinta kierrosnopeudella noin 500 kierrosta/min. 15 sekunnin kuluttua syntyy homogeeninen seos.

Tällainen liima-ainedispersion valmistaminen lisäemulgaattorin kanssa on hankalampaa, mutta siitä huolimatta siten ei saavuteta mitään merkittäviä etuja verrattuna esimerkissä 1 esitettyyn menetelmään. Sekä liimojen käyttöaika että niiden työstettävyydet ovat samanlaisia. Myöskään liimauslaadun vertailussa ei havaita eroja.

Esimerkki 11

Käytetään esimerkissä 1 esitettyä menetelmää. 98 g:aan vettä liuotetaan 26 g (Amijel VA 159[®]) kylmään veteen liukenevaa tärkkelystä. Tähän lisätään 36 g vehnäjauhoja tyyppiä 1050 ja sekoitetaan homogeeniseksi. Lopuksi lisätään 40 g Desmodur[®] P PU 1194 (polyisosyanaatin visko-

siteetti noin 2000 mPas) tähän seokseen ja sekoitetaan homogeeniseksi. Käyttäen levitysmäärää 75 g/m^2 , puristuslämpötilaa 140°C , spesifistä puristuspainetta $1,5 \text{ N/mm}^2$ ja puristusaikaa 150 s viilutetaan lastulevy 0,6 mm paksulla Sipo-mahonki viilulla. Näin saadaan hyvä sidoslujuus ilman liiman läpäisyä. Liimakylpydispersiolla on hieman pitempi käyttöaika (verrattuna esimerkin 1 liimakylpyyn) (noin 3,5 tuntia).

Esimerkki 12

- 10 Lisäämällä tunnettuja polyuretaaniaktivaattoreita (esim. tertiäärisiä amiineja) voidaan lyhentää puristusaikoja. Käytetään esimerkissä 1 käytettyä menetelmää. 100 g:aan vettä liuotetaan 26 g kylmään veteen liukenevaa tärkkelystä (Amijel VA 159[®]). Tähän tärkkelysliuokseen li-
- 15 sätään 40 g vehnäjauhoja tyyppiä 1050 ja sekoitetaan homogeeniseksi. Tämän seoksen joukkoon sekoitetaan 0,4 g Desmorapid[®] VP PU 1343* (1 % PMDI:sta). Lopuksi lisätään 40 g Desmodur[®] VP PU 1520 A 31 ja sekoitetaan homogeeniseksi. Tällä liimakylpydispersiolla viilutetaan lastulevy 0,6 mm
- 20 paksulla Sipo-mahonkiviilulla käyttäen levitysmäärää 75 g/m^2 , puristuslämpötilaa 140°C , spesifistä puristuspainetta $1,5 \text{ N/mm}^2$ ja puristusaikaa 100 s. Liimauslaatu on tällä puristusajalla samanlainen kuin käytettäessä puristusaikaa 150 s, kuten esim. esimerkissä 1. Liimakylpydispersion
- 25 käyttöaika on kuitenkin lyhyempi, noin 1 1/2 tuntia.

* Desmorapid[®] VP PU 1343 on tert-amiinikatalyytti, Bayer AG, D-5090 Leverkusen.

Esimerkki 13

- 30 Keksinnön mukaisia liimakylpydispersioita voidaan käyttää myös seoksina kondensaatihartsien kanssa esimerkiksi ureaformaldehydihartsien kanssa.

- 35 Käytetään esimerkissä 1 esitettyä menetelmää. 100 g:aan vettä liuotetaan 26 g kylmään veteen liukoista tärkkelystä (esim. Amijel VA 159[®], Fa. Maizena). Tähän tärkkelysliuokseen lisätään 40 g vehnäjauhoja tyyppiä 1600 ja

sekoitetaan. Tähän seokseen lisätään 80 g ureaformaldehydrihartsia (66,5 % kiintoainetta, Kauritliima 385, neste-mäinen, Fa. Basf) ja 8 g kovetinta, Härter -40-jauhetta (Fa. Basf) ja sekoitetaan homogeeniseksi. Lopuksi lisätään
5 40 g (PMDI) Desmodur[®] 1520 A 31 ja emulgoidaan homogeeni-seksi. Samoilla liimanlevitys- ja puristusolosuhteilla kuin esimerkissä 11 liimataan jalopuuviiluja (esim. 0,6 mm paksuja Sipo-mahonki-, valkotammi- tai saarniviiluja) las-tulevyille. Näiden valmiiden tuotteiden liimauslaatu on
10 vertailukelpoinen ilman kondensaatiorhartsia saatujen laa-tujen kanssa. Kondensaatiorhartsia sisältävän seosliiman haittapuolena on kuitenkin se, että liima sisältää formal-dehydiä.

Taulukko 10 PMDI-tyypin vaikutus käyttöaikaan.

Liimakylpydispersiot **), joissa on keksinnön mukainen tärkkelys/jauho -yhdistelmä

PMDI-tyyppi	Liimakylpydispersio	Käyttö- aika h	Jäännös-NCO %		
			0 h	4 h	25
Desmodur [®] 1520 A 3	VP PU 20 % PMDI/45 % H ₂ O 12 % tärkkelys *) 23 % vehnä 1050	2-3	28		
Desmodur [®] 1194	VP PU 20 % PMDI/49 % H ₂ O 13 % tärkkelys / 218 g vehnä 1050	3	29		28
Desmodur [®] 44 V 20	20 % PMDI/45 % H ₂ O 12 % tärkkelys / 223 % vehnä 1050	1-2	28		27
Desmodur [®] 44 VL	20 % PMDI/45 % H ₂ O 12 % tärkkelys / 223 % vehnä 1050	1-2	29		27

*) kylmään veteen liukoinen tärkkelys, (Amijel VA 159[®] Fa. Maizena)

**) noin 2000 mPa·s/25°C

Patenttivaatimukset

1. Vesipitoiset, polyisosyanaatteja sisältävät liimakylydispersiot, joiden kiintoainepitoisuus on 22 - 65 paino-% ja viskositeetti 500 - 10000 mPa·s/25 °C, t u n n e t u t siitä, että ne koostuvat 7 - 50 paino-%:sta polyfenyylipolymetyleenipolyisosyanaatteja, joiden viskositeetti on 50 - 5000 mPa·s/25 °C, edullisesti 50 - 1250 mPa·s, ja NCO-pitoisuus 26 - 33 paino-%, edullisesti 28 - 32 %, ja keskimääräinen funktionaalisuus >2, edullisesti $\geq 2,3$, ja jatkoaineseoksesta, jonka perustana on 5 - 20 paino-% vesiliukoista tärkkelystä ja 10 - 35 paino-% jauhoja, ja mahdollisesti pienistä määristä tavallisia lisäaineita sekä vedestä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset liimakylydispersiot, t u n n e t u t siitä, että ne koostuvat 15 - 30 paino-%:sta aromaattisia polyisosyanaatteja, joiden keskimääräinen funktionaalisuus on >2, 10 - 15 paino-%:sta vesiliukoista tärkkelystä ja 14 - 25 paino-%:sta jauhoja ja mahdollisesti pienistä määristä tavallisia lisäaineita sekä vedestä, ja että niiden kiintoainepitoisuus on 29 - 65 paino-% ja viskositeetti alueella 1000 - 4000 mPa·s.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset liimakylydispersiot, t u n n e t u t siitä, että tärkkelyksenä käytetään kylmään veteen liukenevaa tai hajotettua luonnon tärkkelystä ja jauhoina käytetään vehnä-, ruis- tai papujauhoja ja/tai niiden seoksia.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukaiset liimakylydispersiot sekoitettuina tavallisten liima-ainesysteemien kanssa, jotka perustuvat fenoli-, virtsa-aine- tai melamiini/formaldehydiliima-aineiden vesiliuoksiin ja/tai tanniineihin, kuoriuutteisiin, sulfiittijäteliemeen, lig-

niinisulfonaatteihin, valkuaispohjaisiin luonnonliima-aineisiin tai synteettisiin liima-aineisiin, sekoitussuhteen ollessa 1:10 - 10:1, edullisesti 1:4 - 4:1.

5 5. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4
mukaisen liimakylpydispersion valmistamiseksi, t u n -
n e t t u siitä, että tärkkelyksen vesiliuos sekoitetaan
jauhojen kanssa ja saatuun seokseen emulgoidaan polyiso-
syanaatti korkeintaan 45 °C:n lämpötilassa tai polyisosya-
naatti emulgoidaan tärkkelyksen vesiliuokseen ja sen jäl-
10 keen sekoitetaan joukkoon jauhot.

6. Liimausmenetelmä, erityisesti viilun tai muun
päällystemateriaalin liimaamiseksi puun tai puumateriaalin
pinnalle, t u n n e t t u siitä, että levitetään jonkin
patenttivaatimuksista 1 - 4 mukaista liimakylpydispersiota
15 määränä 30 - 300 g/m², puristetaan spesifisellä puristus-
paineella 0,2 - 10 N/mm² puristuslämpötiloissa 70 - 200 °C
30 - 600 sekunnin ajan.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että liimakylpydispersio levitetään ta-
20 vallisilla liimanlevityskoneilla.

Patentkrav

1. Vattenhaltiga, polyisocyanathaltiga limbaddis-
persioner med en fastämnesshalt av 22 - 65 vikt-% och en
viskositet av 500 - 10000 mPa·s/25 °C, k ä n n e t e c k -
n a d e därav, att de består av

7 - 50 vikt-% polyfenylpolymetylenpolyisocyanater med en
viskositet av 50 - 5000 mPa·s/25 °C, företrädesvis 50 -
1250 mPa·s, och en NCO-halt av 26 - 33 vikt-%, företrädes-
vis 28 - 32 %, och en genomsnittlig funktionalitet >2,
företrädesvis $\geq 2,3$, och av en utdrygningsmedelblandning
på basis av

5 - 20 vikt-% vattenlöslig stärkelse och
10 - 35 vikt-% mjöl och

eventuellt små mängder av vanliga tillsatsämnen samt vat-
ten.

2. Limbaddispersioner enligt patentkravet 1,
k ä n n e t e c k n a d e därav, att de består av

15 - 30 vikt-% aromatiska polyisocyanater med en genom-
snittlig funktionalitet >2,

10 - 15 vikt-% vattenlöslig stärkelse och

14 - 25 vikt-% mjöl och

eventuellt små mängder av vanliga tillsatsämnen samt vat-
ten, och att deras fastämnesshalt är 29 - 65 vikt-% och
viskositet inom området 1000 - 4000 mPa·s.

3. Limbaddispersioner enligt patentkravet 1 eller
2, k ä n n e t e c k n a d e därav, att som stärkelsen
används en i kallt vatten löslig eller digererad natur-
stärkelse och som mjöl används vete-, råg- eller bönmjöl
och/eller blandningar därav.

4. Limbaddispersioner enligt något av patentkraven
1 - 3 blandade med vanliga limsystem, som baserar sig på
vattenlösningar av fenol-, urea- eller melamin/formalde-
hydlämnen och/eller tanniner, barkextrakt, sulfitavlut,
ligninsulfonater, naturliga limämnen på basis av proteiner

eller syntetiska limämnen, i en blandningsförhållande av 1:10 - 10:1, företrädesvis 1:4 - 4:1.

5 5. Förfarande för framställning av en limbaddispersion enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e - t e c k n a t därav, att en vattenlösning av stärkelse blandas med mjöl och polyisocyanatet emulgeras i den erhållna blandningen vid en temperatur av högst 45 °C eller polyisocyanatet emulgeras i en vattenlösning av stärkelse och därefter blandas mjöl in.

10 6. Limningsförfarande, särskilt för limning av faner eller ett annat beläggningssmaterial på ytan av trä eller trämaterial, k ä n n e t e c k n a t därav, att man utbreder limbaddispersion enligt något av patentkraven 1 - 4 i en mängd av 30 - 300 g/m² och pressar med ett specifikt
15 presstryck av 0,2 - 10 N/mm² vid presstemperaturer av 70 - 200 °C under 30 - 600 sekunder.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e - t e c k n a t därav, att limbaddispersion utbredds medelst vanliga limutbredningsmaskiner.