



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0964/87

(51) Int.Cl.5

C 09 J 103/02

(22) Indleveringsdag: 25 feb 1987

C 09 J 175/04

(41) Alm. tilgængelig: 27 aug 1987

(44) Fremlagt: 19 okt 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 26 feb 1986 DE 3606087

(71) Ansøger: *Bayer Aktiengesellschaft; D-W 5090 Leverkusen, DE

(72) Opfinder: Hans Immo *Sachs; DE, Donald Richard *Larimer; DE

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Vandige polyisocyanat-holdige limdispersioner, deres fremstilling og anvendelse til sammenlimning af finér med træ eller træmaterialer.

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

964-87

Vandige polyisocyanat-holdige limflottedispersioner med et indhold af fast stof på 22-65 vægtprocent og en viskositet på 500-10.000 mPa.s/25°C, som indeholder 7-50 vægtprocent polyisocyanater med en gennemsnitlig funktionalitet, der er $> 2,0$, og en strækkemiddelblanding på basis af 5-20 vægtprocent vandopløselig stivelse og 10-35 vægtprocent melsorter og eventuelt underordnede mængder gængse additiver, fremstilles ved, at man blander en vandig stivelsesopløsning med melsorterne og i denne blanding emulgerer polyisocyanatet ved temperaturer op til 45°C eller emulgerer polyisocyanatet i vandig stivelsesopløsning og derpå iblander melsorterne. Limflottedispersionerne har forlænget pot life og slår ikke igennem ved limning af finér og belægningsmaterialer på træ og træmaterialer.

Opfindelsen angår vandige, polyisocyanat-holdige limdispersioner, som er formaldehydfri, og som især egner sig til limning af finer og belægningsmaterialer til træ og træmaterialer. De vandige limdispersioner fremstilles ved
5 blanding af polyisocyanater med strækkemidler på basis af mel og vandopløselig eller naturlig stivelse, især ved, at man blander vandige opløsninger eller blandinger af stivelse og strækkemel (bønne- eller kornmel), polyisocyanater eller (vandige) emulsioner deraf under omrøring.

10 De således tilvejebragte limdispersioner er vandige limdispersioner med forøget levetid, som kan forarbejdes med limpåføringsmaskiner med godt resultat, og de viser ved egnede påføringsmængder ingen gennemslag ved finersammenklæbninger. Arbejdsredskaberne kan let renses for limen ved
15 skylning med vand.

Det er kendt, at lim på grundlag af urinstof-formaldehydkondensater allerede anvendes i stort omfang til finering og overtrækning af træ og træmaterialer. Disse lime fremstilles ved følgende, i praksis gængse fremgangsmåde:
20 En blanding af urinstof-formaldehyd-harpiks, hærder, vand og eventuelt organiske strækkemidler (eksempelvis mel eller stivelse) og/eller fyldstoffer (eksempelvis kridt, mel af kokosnøddeskaller) tilberedes. Limen påføres ved hjælp af en valselimpåføringsmaskine på bærepladen. Finéren eller belægningsmaterialet lægges på bærepladen og presses sammen under
25 varme. Især er det en ulempe ved sådanne lime på basis af aminoplaster, at formaldehyd spaltes fra under og efter sammenpresningen, fordi de maksimalt tilladelige koncentrationer af formaldehyd i luften i lukkede rum derved kan
30 overskrides.

Af denne grund anvender man allerede andre lime, som ikke fraspalter noget formaldehyd. Alment kendte er de såkaldte hvide lime på grundlag af polyvinylacetat (PVAc). Disse lime kan ligeledes anvendes både ved kulde- og var-
35 mefremgangsmåden. Deres anvendelse er ganske vist indskrænket på grund af nogle ulemper - betinget af polyvinylacetatets

termoplastiske egenskaber. Således skal man i sammenligning med kondensationsharpiks-produkterne konstatere en ringere vand- og varmebestandighed. Endvidere får man problemer ved slibning, og der sker misfarvninger (i forbindelse med specielle træsorter, eksempelvis egetræ) i forbindelse med jern-forureninger samt problemer på grund af dampblæredannelse.

Fra offentliggørelsen af W. Hackbarth og W.v. Bockelmann "Dispersions-Isocyanatsysteme: Neue Klebstoffgeneration für die Holzindustrie", Adhäsion, 1982, 11, s. 4-6, er det kendt, at man ved tilsætning af polyisocyanater får forbedrede PVAc-lime. Herved forenes de gode bearbejdningsegenskaber af vandige PVAc-dispersjoner med de reaktive isocyanatklæbestoffer. Man kan følgelig opnå mere bestandige sammenlimninger. De nævnte slibeproblemer og risikoen for misfarvning forbliver ganske vist uændret.

I DE-A nr. 2.403.656 er beskrevet en fremgangsmåde til fremstilling af vandige polyurethan-limsystemer på basis af lavere- eller højeremolekylære polyoler og di- hhv. polyisocyanater, idet man foruden overfladeaktive stoffer også irører ligningsulfonat og/eller dextrin og/eller methylcellulose. Polyurethanlime har ganske vist af økonomiske grunde kun vundet indpas inden for specielle anvendelsesområder.

Fra offentliggørelsen af O. Wittman og H. Lehnert, "Diisocyanate als Bindemittel (Zur Herstellung von Holzwerkstoffen mit Diisocyanat)", Holz-Zentralblatt, 1976, s. 913-9 er det kendt, at man med ikke-vandige polyisocyanatklæbestoffer kan fremstille vandfaste krydsfinersammenlimninger. Som en ulempe angives det stærke gennemslag både af lavviskose og højviskose, ikke-vandige polyisocyanatklæbestofsystemer. Ved tilsætning af organiske strækkemidler undgår man ganske vist gennemslaget, men systemerne har en ekstremt kort levetid og har en for hurtig reaktion mellem polyisocyanat og strækkemidler. Heller ikke ved den (samtidige) anvendelse af fyldstoffer kan man undgå gennemslaget fuldstændigt. Desuden hentydes der til, at sådanne ikke-vandige,

polyisocyanat-holdige lime på grund af tilsmudsningen af valserne ikke kan anvendes sammen med konventionelle limpåføringsmaskiner. De organiske opløsningsmidler er eventuelt ligeledes forstyrrende (mulighed for fjernelse af disse, miljøbeskyttelsesproblemer, pris og toksikologi).

Formålet med opfindelsen er at udvikle polyisocyanat-holdige limdispersioner, som både har en egnet viskositet og en tilstrækkelig levetid og især kan bearbejdes med gængse, maskinelle limpåføringsfremgangsmåder. Ifølge opfindelsen opnås dette ved, at polyisocyanaterne emulgeres i vandige systemer af stivelse og mel. Med disse billige og simple lime kan gennemslag af polyisocyanater gennem fineren hindres.

I overensstemmelse hermed tilvejebringer den foreliggende opfindelse vandige, polyisocyanat-holdige limdispersioner med et indhold af fast stof fra 22-65 vægtprocent og en viskositet fra 500-10.000 mPa.s ved 25°C, og de her omhandlede limdispersioner er ejendommelige ved, at de indeholder 7-50 vægtprocent polyphenyl-polymethylen-polyisocyanater med en viskositet fra 50-5000 mPa.s ved 25°C, fortrinsvis fra 50-1250 mPa.s, og et NCO-indhold fra 26 til 33 vægtprocent, fortrinsvis fra 28-32 vægtprocent, og en gennemsnitlig funktionalitet, der er >2, fortrinsvis ≥2,3, og en strækkemiddelblanding på basis af 5-20 vægtprocent vandopløselig stivelse og 10-35 vægtprocent mel og eventuelt underordnede mængder gængse additiver.

Til fremstillingen af limdispersionerne ifølge opfindelsen irøres eksempelvis polyisocyanat i en vandig blanding (suspension) af mel (bønne- og/eller kornmel) og stivelse (i koldt vand opløselig eller oplukket naturlig stivelse). I den vandige, tyktflydende blanding af (i koldt vand) opløselig stivelse og kornmel er emulgeringen af polyisocyanatet simpel, eksempelvis ved hjælp af simple omrørere; en anvendelse af stærkt emulgerende virkende blandingsudstyr, der går med høje omdrejninger, såsom "Ultra-Turrax", er ikke nødvendig. Den således tilvejebragte vandige limdispersion

sion forbliver ligeledes stabil. På overraskende måde forlænges levetiden af limdispersionen væsentligt ved kombinationen af de organiske strækkemidler. Dette kan let følges ved konstatering af indholdet af fri NCO i limdispersionen
5 ifølge opfindelsen eller konstatering af viskositeten.

En foretrukket udførelsesform for de her omhandlede limdispersioner er ejendommelig ved, at de indeholder 15-30 vægtprocent aromatiske polyisocyanater med en gennemsnitlig funktionalitet, der er $>2,0$, 10-15 vægtprocent vandopløselig
10 stivelse og 14-25 vægtprocent mel og eventuelt underordnede mængder gængse additiver, og at de har et indhold af fast stof på 29-65 vægtprocent og en viskositet, der ligger mellem 1000 og 4000 mPa.s ved 25°C.

En andel fra 18 til 22 vægt-% polyisocyanater, især
15 polyphenyl-polymethylen-polyisocyanater, i limdispersionen er især foretrukket, især ved tilstedeværelsen af fra 10 til 15 vægt-%, fortrinsvis fra 11 til 14 vægt-%, i koldt vand opløselig stivelse og fra 14 til 25 vægt-% mel på korn-basis, fortrinsvis rugmel. Som gængse additiver kan eksem-
20 pelvis nævnes katalysatorer og stabilisatorer.

Som polyisocyanater kan man anvende sådanne polyisocyanater, som har en gennemsnitlig funktionalitet på mere end 2,0, fortrinsvis større end eller lig med 2,3, især større end eller lig med 2,5, og en funktionalitet på højst
25 4, fortrinsvis på højst 3. Deres viskositet skal ikke være for høj og er fortrinsvis fra 50 til 5000 mPa.s ved 25°C, især fra 50 til 1250 mPa.s ved 25°C. Man foretrækker polyisocyanater med aromatisk bundne NCO-grupper.

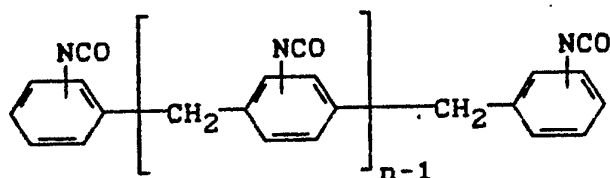
Polyisocyanaterne kan være polyphenyl-polymethylen-
30 -polyisocyanater (PMDI), triphenylmethantriisocyanater, (thio)phosphorester-triisocyanater eller andre, typiske klæbestofisocyanater med 3 NCO-grupper. De kan ligeledes være fremstillet ved biuretisering, dimerisering, trimerisering, carbodiimidisering eller ved omsætning af di-/poly-
35 isocyanater med polyfunktionelle (eksempelvis fra 3- til 5-funktionelle), fortrinsvis laveremolekylære forbindelser

(eksempelvis med molekyelvægte op til 399), såsom polyoler, polyaminoalkoholer eller polyaminer.

Mindre foretrukne er NCO-præpolymere på basis af diisocyanater og højeremolekylære polyoler, eksempelvis sådanne polyoler med molekyelvægte fra 400 til 10.000.

Polyisocyanaterne kan anvendes som sådanne eller som blandinger. En række af egnede polyisocyanater er ligeledes angivet i De-offentliggørelsesskrift nr. 3.108.538, fra side 5.

Egnede som polyisocyanater er især sådanne flerkernede polyphenyl-polymethylen-polyisocyanater med den almene formel



eller blandinger deraf med en gennemsnitlig funktionalitet på højst 4,

hvor

n er et helt tal mellem 1 og 5,

som fortrinsvis har en viskositet fra 50 til 5000, særligt foretrukket fra 50-1250, især fra 100 til 600, mPa.s ved 25°C, og som har et NCO-indhold fra 26 til 33 vægt-%, fortrinsvis fra 28 til 32,5 vægt-%, samt en gennemsnitlig funktionalitet, der er større end eller lig med 2,3 (n er gennemsnitlig større end eller lig med 1,3), fortrinsvis større end eller lig med 2,5 (n i gennemsnit større end eller lig med 1,5).

Indholdet af laveremolekylære monoisocyanater, eksempelvis phenylisocyanat (som består ud fra restmængder af ikke-kondenseret anilin), skal være så lavt som muligt (mindre end eller lig med 20 ppm, fortrinsvis mindre end eller lig med 10 ppm).

Fordelen ved disse polyphenyl-polymethylen-polyisocyanater ligger i, at de er i stor målestok og billigt tilgængelige polyisocyanater, og at man let og inden for vide rammer kan modificere deres NCO-indhold, deres funktionali-

tet/indhold af flere kerner.

Disse polyisocyanater fremstilles eksempelvis ved syrekatalyseret kondensation af anilin og formaldehyd og efterfølgende phosgenering af den således tilvejebragte
5 blanding af polyacrylaminer, således som det eksempelvis er beskrevet i US-patentskrift nr. 3.471.543 (DE-offentliggørelsesskrift nr. 1.593.638). En lignende teknisk model gives ligeledes i DE-offentliggørelsesskrifter nr. 1.913.473, 1.937.685 og 2.032.336. Det er fælles for alle beskrevne
10 fremgangsmåder, at man ved kondensationstrinnet får en polyarylamniblanding, som indeholder fra ca. 45 til ca. 65 vægt-% diphenylmethandiaminer foruden en relativt stor mængde tre- og flerkernede produkter. Ved den efterfølgende omsætning af denne polyarylamniblanding med phosgen dannes poly-
15 isocyanater med ovennævnte formel, hvori forholdet mellem bi- og højerefunktionelle forbindelser i praksis er identisk med forholdet på amintrinnet. Det således tilvejebragte, såkaldte rå diphenylmethandiisocyanat (som egentlig er en blanding af di- og polyisocyanater) kan direkte anvendes
20 som sådant, når det svarer til betingelserne. Det er ligeledes muligt fra det rå diphenylmethandiisocyanat at afdestillere små mængder rent diphenylmethandiisocyanat (4,4'- og eventuelt 2,4'- og/eller 2,2'-isomere) (jf. eksempelvis US-patentskrift nr. 3.471.543) og at anvende den tilbage-
25 blevne rest, hvori de højerefunktionelle polyisocyanater med ovennævnte formel er opkoncentrerede. Fjerner man i praksis alt diphenylmethandiisocyanat fra et sådant rå diphenylmethandiisocyanat, som det eksempelvis er beskrevet i US-patentskrift nr. 3.163.666 (DE-patentskrift nr.
30 1.090.196), får man således en særdeles højviskos (ca. 10.000 mPa.s) destillationsremanens, som kun kan flyde ved temperaturer over ca. 100°C, derfor kan være vanskelig at håndtere og almindeligvis ikke længere kan anvendes (jf. ligeledes DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.105.193).

35 En yderligere mulighed for at nå til rent diphenylmethandiisocyanat består i, ifølge modellen fra US-patent-

skrift nr. 3.274.245 (DE-patentskrift nr. 1.205.975) allerede på amin-trinnet ved fraktioneret destillation i højvakuum at skille rent methyldianilin fra det tekniske anilin/formaldehyd-kondensat og derpå at phosgenere diaminen. Også i
5 dette tilfælde kan den dannede destillationsremanens phosgeneres i nærværelse af højerekernede polyarylaminer.

Der er udviklet fremgangsmåder (jf. eksempelvis DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.356.828), hvorved man kan fremstille rått diphenylmethandiisocyanat, som allerede in-
10 deholder mere end 80 vægt-%, fortrinsvis mere end 90 vægt-%, rent 4,4'-diisocyanatodiphenylmethan. De ved den destillative oparbejdning af rått diphenylmethandiisocyanat af denne type dannede, ikke-destillerede bundfraktioner, som indeholder en del flerkernede polyisocyanater og ikke har for høje
15 viskositeter, kan ligeledes anvendes. En polyphenyl-polymethylen-polyisocyanat-blanding, hvori 4,4'-diisocyanatodiphenylmethan er opkoncentreret i forhold til 2,4'-diisocyanatodiphenylmethan, kan ligeledes fås direkte ved tilsvarende styring af anilin/formaldehyd-kondensationen. I US-patent-
20 skrift nr. 3.277.173 er eksempelvis beskrevet en sådan fremgangsmåde til fremstilling af polyaminblandinger af diphenylmethanrækken med højt indhold af 2,4'-diaminodiphenylmethan. Ved phosgenering af disse 2,4'-diaminodiphenylmethan-rige kondensater kan man derpå direkte få de på den tilsva-
25 rende isomer berigede polyisocyanater. Også i DE-offentliggørelsesskrift nr. 1.937.685 samt i US-patentskrifterne 3.260.751 og 3.362.979 anvises veje til dannelse af på 2,4'-diisocyanatodiphenylmethan berigede polyisocyanatblandinger. Fra disse blandinger kan 2,4'-diisocyanatodiphenylmethanet
30 fjernes ved fraktioneret destillation i vakuum i den ønskede renhed. Den ved den fraktionerede destillation dannede bundfraktion er egnet til sammenklæbning af lignocelluloseholdige materialer, dersom de ikke-destillerede bundfraktioner indeholder de højere sammensætninger. Egnede polyisocyanater
35 er eksempelvis polyphenyl-polymethylen-polyisocyanater af et polyphenyl-polymethylen-polyisocyanat, som indeholder

fra 35 til 70 vægt-% diisocyanato-diphenylmethaner, deraf fra 1 til 8 vægt-% 2,4'-diisocyanatodiphenylmethan og fra 0 til 2 vægt-% 2,2'-diisocyanato-diphenylmethan, har en viskositet ved 25°C fra 50 til 600 mPa.s og et NCO-indhold, 5 der ligger mellem 28 og 32 vægt-%, og som fås ved phosgenering af den ikke-destillerede bundfraktion, som den dannes ved fjernelse af fra 25 til 90 vægt-% 2,2'-, 2,4'- og/eller 4,4'-diaminodiphenylmethan fra et anilin/formaldehyd-kondensat, eller er den ikke-destillerbare bundfraktion, som fås 10 ved fjernelse af fra 25 til 90 vægt-% 2,2'-, 2,4'- og/eller 4,4'-diisocyanatodiphenylmethan fra det rå phosgeneringsprodukt af et anilin/formaldehyd-kondensat.

Bundfraktioner fås eksempelvis ved fjernelse af fra 45 til 90 vægt-%, fortrinsvis fra 55 til 85 vægt-%, diisocyanat-diphenylmethaner fra et råt diphenylmethandiisocyanat, 15 som indeholder mere end 85 vægt-%, fortrinsvis mere end 90 vægt-%, diisocyanatodiphenylmethanol. Et sådant råt diphenylmethandiisocyanat er eksempelvis tilgængeligt ved fremgangsmåden ifølge DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.356.828.

20 En anden mulighed er fra et råt phosgeneringsprodukt med et indhold af diisocyanatodiphenylmethanisomere fra 60-90 vægt-%, fortrinsvis fra 65 til 75 vægtprocent, som indeholder fra 20 til 60, fortrinsvis fra 30 til 40 vægt-%, 2,4'- og/eller 4,4'- eller 2,2'-isomere, at afdestillere 25 fra 25 til 80 vægt-%, fortrinsvis fra 30 til 60 vægt-%, 2,4'-diisocyanatodiphenylmethan og eventuelt 4,4'- eller 2,2'-diisocyanatodiphenylmethan. I hvert tilfælde kan man i den forbindelse udføre destillationen således, at remanensen har den ifølge opfindelsen krævede sammensætning. Fremstillingen af egnede polyisocyanater er eksempelvis beskrevet i 30 DE-fremlægelsesskrift nr. 2.711.958 som polyisocyanaterne A til D, og F og G (side 12/13).

Naturligvis er det imidlertid ligeledes muligt (og i mange tilfælde i praksis ligeledes simplere) at få den 35 skede isomer- og oligomersammensætning af polyisocyanatblandingen ved spaltning af forskellige komponenter, eksempelvis

forskellige bundfraktioner.

Ifølge opfindelsen kan polyisocyanatblandingerne ligeledes anvendes i kombination med polyhydroxylforbindelser, fortrinsvis højeremolekylære polyhydroxylforbindelser, såsom de i og for sig er kendte fra polyurethankemien, i et forhold mellem NCO/OH fra 1,5:1 til 10:1, fortrinsvis fra 2:1 til 5:1. Det er derved muligt at anvende de to komponenter adskilte eller som reaktiv blanding. Det er ligeledes muligt at anvende den kemiske reaktion mellem polyisocyanater, lignocelluloseholdigt materiale, der skal sammenklæbes, strækkemidler og eventuelt polyhydroxylforbindelser ved hjælp af additiver, såsom stabilisatorer, katalysatorer og aktivatorer, i gængse mængder, eksempelvis i en mængde fra 0,05 til 5 vægt-%, beregnet på limdispersionens faststoffer.

Ifølge opfindelsen egnede polyhydroxylforbindelser har en molekylvægt, som i reglen ligger fra 400 til 10.000, fortrinsvis 1000 til 6000. Dette er eksempelvis polyestere, polyethere, polythioethere, polyacetaler, polycarbonater og polyesteramider eller blandinger deraf med mindst to, i reglen fra 2 til 8, fortrinsvis imidlertid fra 2 til 4, hydroxylgrupper, og som i og for sig er kendte til fremstilling af polyurethaner. De er eksempelvis omtalt i DE-fremleggelsesskrift nr. 2.711.958, spalte 6 til 9, sammen med egnede additiver, og de kan tages fra denne offentliggørelse som eksempler.

De polyisocyanater, der skal anvendes, kan modificeres forud for deres emulgering eller under deres emulgering, eksempelvis ved tilsætning af emulgerende virkende forbindelser, eksempelvis polyvinylalkoholer (DE-patentskrift nr. 853.438, US patentskrift nr. 3.178.310, DE-A nr. 2.724.364), monoalkylethere af polyoxyethylenglycoler (DE-patentskrift nr. 853.438, DE-A nr. 2.447.135, US-patentskrift nr. 3.178.310), polyoxyethylenglycoler (DE-B nr. 2.703.271, EP-A nr. 166.264), endvidere modificeringer, svarende til GB-A nr. 2.093.780, DE-B nr. 3.109.317, US-patentskrift nr. 4.258.169, US-patentskrift nr. 4.257.995, DE-B nr. 2.932.175,

DE-A nr. 3.111.562, DE-A nr. 3,108.538 (dvs. med phosphor-
esterforbindelser), eller med sulfonsyre, svarende til EP-B
nr. 19.486. På tale kommer ligeledes overfladeaktive stoffer
ifølge DE-patentskrift nr. 1.081.225 (ethoxyleringsprodukter
5 af monoalkoholer, monoaminer, monomercaptaner eller alkyl-
monophenoler) eller cycliske, hydrofile emulgatorer, svarende
til DE-offentliggørelsesskrift nr. 3.062.328/DE-offentlig-
gørelsesskrift nr. 3.060.545.

Medens relativt højere mængder emulgerende virkende
10 tilsætningsstoffer almindeligvis giver sig udslag i nogen
nedsættelse af klæbestyrken, er modificerede polyisocyanater
med relativt ringe mængder emulgerende virkende midler an-
vendelige med fordel. Skønt en mængdemæssig fastlæggelse
kun er mulig relativt set, er de foretrukne, emulgerende
15 virkende tilsætningsmængder almindeligvis ≤ 3 vægt-%, for-
trinsvis $\leq 1,5$ vægt-%, beregnet på polyisocyanatmængden.

De vandige limdispersioner ifølge opfindelsen kan
ligeledes kombineres med i træindustrien tidligere gængs
anvendte, vandige opløsninger af lime. Denne udførelsesform
20 for de her omhandlede limdispersioner er ejendommelig ved,
at limdispersionerne er blandet med gængse klæbestoffer på
basis af vandige opløsninger af phenol-, urinstof- eller
melamin/formaldehyd-klæbestoffer og/eller tanniner, okse-
ekstrakter, sulfitaffaldslud, ligninsulfonater, naturlige
25 klæbestoffer på proteinbasis eller syntetiske klæbestoffer
i et mængdeforhold fra 1:10 til 10:1, fortrinsvis fra 1:4
til 4:1.

Den stivelse, der kommer til anvendelse i limdisper-
sionerne ifølge opfindelsen, er enten i koldt vand opløselig
30 stivelse eller oplukkede, naturlige stivelser. Naturlige
stivelser kan gøres vandopløselige ved opvarmning af vandige
suspensioner deraf til forhøjede temperaturer, eksempelvis
 $\geq 70^{\circ}\text{C}$. Især egnede er viskositetsstabile, i koldt vand
opløselige stivelser (eksempelvis "Amijel[®] VA 159", Fa.
35 Maizena Hamburg, DE).

Som strækkemel kan man både anvende bønnemel og korn-

mel, fortrinsvis hvede- og især rugmel. Ligeledes er kornmelsblandinger egnede. Blandingen af stivelsesopløsningen og melet sker fortrinsvis omtrent ved stuetemperatur, eksempelvis fra 10 til 35°C. Den vandige blanding er en homogen, grødagtig, hvidt til lysebrunt (alt efter meltype) udseende, vandig suspension, som almindeligvis er særdeles koncentreret. Eventuelt kan man inden for gängse mængdegrænser anvende yderligere hjælpestoffer, eksempelvis farvestoffer, optiske klaringsmidler, pigmenter, stabilisatorer, emulgatorer, konserveringsmidler, desinfektionsmidler, katalysatorer eller indifferente eller reaktive fyldstoffer.

Den foreliggende opfindelse angår desuden en fremgangsmåde til fremstilling af de her omhandlede limdispersioner, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man blander den vandige stivelsesopløsning med melet og emulgerer polyisocyanatet i denne blanding ved temperaturer op til 45°C eller emulgerer polyisocyanatet i den vandige stivelsesopløsning og derpå iblander melet.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af limdispersionerne kan eksempelvis gennemføres ved, at man

a) i vanddelen irører den i koldt vand opløselige stivelsesdel (med praktisk taget konstant tilsætningshastighed), derefter omrører man ved fra ca. 500 til ca. 1000 opm i ca. 10 minutter ved fra 20 til 25°C for fuldstændigt at opløse stivelsen, derpå

b) iblander man i denne blanding melet ved praktisk taget konstant tilsætningshastighed, indtil der foreligger en homogen suspension, og

c) endelig tilsætter man det flydende eller i en delmængde vand emulgerede polyisocyanat under omrøring ved lave temperaturer ($\leq 45^\circ\text{C}$, fortrinsvis ved stuetemperatur), og man blander indtil homogenitet.

Ved en anden udførelsesform fremstilles limdispersionen på den måde, at man

a) i vanddelen irører andelen af naturlig stivelse,

under omrøring, eksempelvis fra 500 til 1000 opm, blandingen opvarmes til ca. 90°C og henstår ved denne temperatur, indtil stivelsen er oplukket og opløselig, og derefter afkøles blandingen til stuetemperatur.

5 b) i denne blanding iblandes melet ved uforandret tilsætningshastighed under omrøring, indtil der foreligger en homogen blanding, og

 c) derpå tilsættes polyisocyanatet eller en vandig polyisocyanat-emulsion, og der blandes indtil homogenitet.

10 Man kan ligeledes til en vandig suspension af polyisocyanatet sætte stivelsesopløsningen og først derefter irøre melet.

 Fremgangsmåden kan ligeledes udformes kontinuerligt. Således kan man kontinuerligt doseret blande mel i en stivelsesopløsning, homogenisere via statiske eller dynamiske blandeapparater og kontinuerligt blande denne stivelse/-melopløsning med en strøm af polyisocyanatet eller dets (eventuelt kontinuerligt fremstillede) polyisocyanatemulsion og kontinuerligt udtage blandingen. Polyisocyanatkomponenterne kan til bedre blanding ligeledes eksempelvis sprøjtes ind under tryk via en dyse. En blanding kan også ske svarende til DE-offentliggørelsesskrift nr. 3.420.997.

 Konsistensen af stivelse/melblanding indstilles fortrinsvis således, at dens viskositet er fra 500 til 1000 mPa.s ved 25°C, fortrinsvis 1000 til 4000 mPa.s ved 25°C. Efter iblanding af polyisocyanaterne ændrer viskositeten sig almindeligvis ikke særligt væsentligt. Limdispersionerne ifølge opfindelsen har følgelig almindeligvis viskositeter mellem 500 og 10.000 mPa.s ved 25°C, fortrinsvis fra 1000 til 4000 mPa.s ved 25°C (målt med et rotationsviskosimeter fra Haacke, rotationslegeme TI).

 Mængden af polyisocyanat og strækkemidler, samt eventuelt gængse additiver, vælges fortrinsvis således, at de vandige limdispersioner fås med et samlet indhold af faststof fra 22 til 65 vægt-%, fortrinsvis 29 til 65 vægt-%, især fra 45 til 62 vægt-%. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til

fremstilling af de her omhandlede, vandige, polyisocyanat-holdige, stabile limdispersioner med et indhold af faststof fra 22 til 65 vægt-% gennemføres derfor fortrinsvis ved, at man rører

- 5 7-50 vægt-% polyisocyanater med en gennemsnitlig funktionalitet, der er større end 2,0, og som strække-middelkombination

5-20 vægt-% vandopløselig stivelse og

10-35 vægt-% mel,

- 10 eventuelt under tilsætning af gængse additiver, sammen i vand.

Især blandes vandige stivelsesopløsninger med melet, og i disse suspensioner emulgeres polyisocyanatet ved temperaturer op til 45°C, eller polyisocyanatet emulgeres i vandig stivelsesopløsning, og derpå iblandes melet.

- 15 Limdispersionerne ifølge opfindelsen er uden vanskeligheder anvendelige i de gængse limpåføringsanordninger; de kan anvendes ved uafbrudt overløb med tilbageføring uden tilklæbnings- eller skorpedannelsesrisiko. Af særlig teknisk betydning er det imidlertid, at også rensningen af maskinerne kan ske på en enkel måde ved hjælp af vand.

- Lader man limdispersionerne henstå uomrørte, er de omtrent uforandret anvendelige i op til ca. 3 timer, før de overgår i en mere pastaagtig tilstand. NCO-nedbrydningen i de vandige limdispersioner er overraskende ringe. Åbenbart danner der sig ved overfladerne af de emulgerede, små polyisocyanatdråber stabiliserende strukturer, som stærkt sinker den videre omsætning med vand. Alligevel kommer der i forbindelse med klæbeprocessen en god klæbevirkning.

- 30 Strækkemidlerne (stivelser og mel) er ikke kun nødvendige til indstilling af egnede viskositeter i limdispersionerne og af deres stabilitet, de yder på samme tid et aktivt bidrag til klæbningen (ved siden af polyisocyanaterne). De vandige polyisocyanater og strækkemiddel-holdige limdispersioner ifølge opfindelsen har ligeledes en god homogenitet, tilstrækkelig lang levetid og kan let forarbej-

des og påføres; de har desuden visse fugeudfyldende virksomme egenskaber, hvormed de kan udglatte visse ujævnheder, eksempelvis mellem finer- og spånplader. Åbentiden efter påføring af limflotterne er tilstrækkelig stor til, at man endnu kan
5 foretage rettelser på de finerlag, der skal klæbes. Ved samtidig anvendelse af i koldt vand opløselig stivelse bliver diapersionerne flødeagtige, og limen let koldklæbrig, og begge dele gør sig positivt bemærkede ved påføring af limdispersionerne.

10 Forskellige fra de strækkemidler, der kommer til anvendelse ifølge opfindelsen, er "fyldstoffer", eksempelvis mel af kokosnøddeskaller, savsmuld, mel af valnøddeskaller, kaolin, stenmel eller kridt, som udelukkende anvendes til fortynding eller billiggørelse af klæbestofsystemerne, og
15 som i almindelighed ikke yder nogle positive bidrag til klæbningen.

Vandige, strækkemiddelfri emulsioner af polyisocyanater kan man derimod almindeligvis ikke anvende med påføringsmaskiner, de hælder på maskinen, er vanskelige at rense af
20 med vand og slår for det meste også ved påføring igennem finer og har ligeledes ingen fugefyldende egenskaber.

Til sammenligningsformål fremstillede limdispersioner, som er forskellige fra limdispersionerne ifølge opfindelsen, og som udelukkende består af polyisocyanater, vand og kun
25 stivelse eller udelukkende af polyisocyanater, vand og kun mel, er på grund af den for hurtige stigning i viskositeten (kort beholderlevetid af limdispersionen) i praksis uegnede. Desuden vanskeliggør den kornede beskaffenhed af tilsætningerne den ensartede påføring med udelukkende strækkemel.
30 Også sammenligningsforsøg med carboxymethylcelluloser (i stedet for stivelse) og meltilsætning giver kun lidet egnede produkter og fra begyndelsen skumagtig struktur af limdispersionerne og gelagtig adfærd ved påføring.

De vandige, polyisocyanat-holdige limdispersioner
35 ifølge opfindelsen kan ligeledes kombineres med de i træindustrien tidligere overvejende anvendte, vandige opløsninger

af kondensationsprodukter af formaldehyd med urinstof og/-
eller melamin og/eller phenol (phenyl- eller urinstof eller
melamin/formaldehyd-klæbestoffer). Mulig er ligeledes en
kombination med klæbestofråstoffer, såsom tanniner, okseeks-
5 trakter, sulfitaffaldslud og ligninsulfonater, samt med
naturlige klæbestoffer på basis af protein, såsom glutin,
casein eller blodalbumin, og med syntetiske klæbestoffer,
såsom polyvinylacetat og formstoflatexer. Blandingsforholdet
mellem det polyisocyanat, der er indeholdt i dispersionerne
10 ifølge opfindelsen, og disse klæbestoffer eller klæbestof-
råstoffer ligger fortrinsvis fra 1:4 til 4:1.

Opfindelsen angår endelig en fremgangsmåde til sam-
menlimning af finer og andre belægningsmaterialer med træ-
eller træmaterialer, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig
15 ved, at man påfører limdispersionerne ifølge opfindelsen i
mængder på fortrinsvis fra 30 til 300 g pr. m^2 og sammen-
presser under anvendelse af specifikke pressetryk på 0,2-10
N/ mm^2 ved temperaturer fra 70-200°C og pressetider på 30-
600 sekunder.

20 Påføringen af limdispersionerne på de flader, der
skal klæbes, kan eksempelvis ske med en tandspartel, men den
sker ifølge opfindelsen fortrinsvis ved hjælp af gængse
limpåføringsmaskiner. Påføringsmængderne afhænger noget af
de stoffer, der skal klæbes; men den ligger fortrinsvis fra
25 50 til 200 g pr. m^2 og især fra 70 til 150 g pr. m^2 .

Pressetemperaturerne ligger fortrinsvis på 100-150°C,
især 110-140°C. Det specifikke prestryk ved klæbningen udgør
fortrinsvis fra 0,5 til 3,5 N/ mm^2 . Pressetiderne ligger
derved fortrinsvis fra 60 til 300, især fra 90 til 180, se-
30 kunder.

I de følgende eksempler anvendes følgende udgangs-
stoffer:

1. Organiske strækkemidler

a) Strækkemel

35 - Bønnemelblanding ("Bonit", Fa. Werzel, Herford),

- Hvedemelstyper (1600 og 1050, Fa. Kampffmeyer, Köln, DE),
 - Rugmelstyper (1370, Fa. Kampffmeyer, Köln, DE),
 - "AHAMA" 405 Rug-/hvedemelsblanding (Fa. Huber Mühle, Mannheim, DE).
- 5
- b) Stivelser
- Opløselig i koldt vand ("Amijel[®] VA 159" og "Snowflake[®] 12610", Fa. Maizena, Kleve, DE),
 - naturlig ("Spezial Stärke W", Fa. Maizena, Kleve, DE).
- 10 c) Carboxymethylcelulose (sammenligning)
- "Methylan[®]" (Fa. Henkel, Düsseldorf, DE),
2. Uorganiske strækkemidler (sammenligning)
- rheologiske additiver ("Bentone[®] LT", Fa. Kronos-Titan, Leverkusen, DE).
- 15 3. Emulgeringshjælpestoffer (sammenligning)
- Animalske limgeler ("Optal[®] 1528", Fa. Sichel, Hannover, DE).
4. Urinstof-formaldehyd-harpiks
- (flydende "Kaurit[®] 385", Fa. BASF, Ludwigshafen, DE).

5. Polyisocyanater

Produkt-navn	Kemisk betegnelse	Indhold af isocyanat %	Viskositet mPa.s (25°C)
"Desmodur" [®] VP PU 1520 A31"	Opløsningsmiddel frit diphenylmethan-4,4'-diisocyanat med et indhold af højere funktionelle isocyanater (gennemsnitlig funktionalitet >2)	30,5±1,5	300±50
"Desmodur" [®] VP PU 1194"	Opløsningsmiddel frit diphenylmethan-4,4'-diisocyanat med et indhold af højere funktionelle isocyanater (gennemsnitlig funktionalitet >2,3)	30±1	2100±400
"Desmodur" [®] 44 V20"	Opløsningsmiddel frit diphenylmethan-4,4'-diisocyanat med et indhold af højere funktionelle isocyanater (gennemsnitlig funktionalitet >2)	30-32	200±40
"Desmodur" [®] 44 VL"	Opløsningsmiddel frit modifiseret diphenylmethan-4,4'-diisocyanat med et indhold af højere funktionelle isocyanater (gennemsnitlig funktionalitet >2)	31	120±25

Fremstilling af limdispersionerne.

Limdispersionerne (sammensætninger jfr. følgende tabeller) fremstilles som følger:

5 Med strækkemel (sammenligning)

Der går ud fra vand. Under omrøring tilsættes der langsomt mel, man tilføjer PMDI (polyphenylpolymethylenpolyisocyanater) og omrører ved ca. 1500 opm i 30 sekunder ("Pendraulik-Rührer").

10

Med i koldt vand opløselig stivelse, carboxymethylcellulose eller "Bentone® LF" (sammenligning).

Man går ud fra vand. Der tilsættes langsomt strækemidler under omrøring, man rører videre i 10 minutter, 15 der tilføjes PMDI, og man omrører ved ca. 1500 opm i 30 sekunder.

Med i koldt vand opløselig stivelse eller oplukket anturlig stivelse plus strækkemel (ifølge opfindelsen).

20 Man går ud fra vand. Der tilsættes først (i koldt vand opløselig) stivelse, man omrører i 10 minutter, der irøres strækkemel indtil homogenitet, men tilføjer PMDI og omrører ved ca. 1500 opm i 30 sekunder.

25 Animalske limgeler (sammenligning).

Der fremstilles en 4%'s "Optal® 1528"-opløsning (ifølge fremstillingsanvisninger), der tilsættes PMDI, og man omrører med en "Ultra-Turrax" i 30 sekunder.

30 Limflotte med urinstoffformaldehydharpiks.

Tilberedning af limflotten ifølge produktinformationsblad Fa. BASF, Ludwigshafen, DE.

Bedømmelse af levetid (beholderlevetid) af limdispersionerne.

35 (Tidsrum, inden for hvilket limdispersionen kan bearbejdes).

- En optisk bedømmelse i et bægerglas med henblik på homogenitet og viskositetsforløb gennemføres i afhængighed af tiden.
- 5 - Ved nogle limdispersioner måles rest-NCO-indholdet i afhængighed af tiden.

Pladesammenlimningsforsøg.

Forsøgsbetingelser:

- 10 Bærerplade: Spånplader (V20, Fa. Deutsche Novopan)
 Pladedimensioner: 400 x 400 x 16 (eller 19) mm
 Finerart: Hvid eg, rød eg, elm, sen, asketræ, sipo-mahogni, pæretræ, kirsebærtræ
 Finertykkelse: 0,5-0,65 mm
- 15 Limpåføringsmængde: 75, 90, 100, 150 g/m²
 Påføringsværktøj: tandspartel
 Åbentid: ca. 3 minutter
 Tynde pålægningsplader: Aluminium forøven og forneden
 Pressetemperatur: 120, 140°C
- 20 Pressetryk (specifikt): 1,0, 1,5, 3,0 N/mm²
 Pressetid: 60, 90, 120, 150, 180 sek.

Afprøvning af sammenlimningskvaliteten

Bindestyrke

- 25 Afprøvningen af bindestyrken i forsøgssammenlimningerne gennemføres i analogi med DIN 53.255 (opstikningsforsøg). En yderligere afprøvning af bindestyrken sker ved aftrækning af de finerrester, der rager frem. Afprøvningsresultaterne karakteriseres ved følgende rangfølgenumre
- 30 (karakter):
1. fortrinlig limning
 2. god limning
 3. tilstrækkelig limning
 4. utilstrækkelig limning

Limgennemslag

En vurdering af limgennemslaget sker ifølge følgende karakter:

(gennemtrængningen af limen til fineroverfladen)

- 5 1. ingen gennemslag
2. enkelte små pletter
3. moderat gennemslag, i flader
4. stærkt gennemslag på hele fladen

10 Eksempel 1.

I en cylinderformet beholder, som indeholder 100 g vand, irører man 26 g af en i koldt vand opløselig stivelse (eksempelvis "Amijel® VA 159", Fa. Maizena) ved konstant tilsætningshastighed og under anvendelse af en omrører med
15 en omrøringshastighed på 350 opm. Denne blanding omrøres ved en omrøringshastighed på ca. 1000 opm i 10 minutter, indtil stivelsen er fuldstændigt opløst, og blandingen er homogen.

Til denne blanding sættes der 51 g af hvedemelstypen
20 1050 ved konstant tilsætningshastighed og under opretholdelse af en omdrejningshastighed på ca. 500 opm. Blandingen omrøres videre, indtil der foreligger en homogen blanding. Endelig sætter man 44 g polyphenyl-polymethyl-polyisocyanatblanding ("Desmodur® VP PU 1520 A31"-Bayer AG, Leverkusen, DE) til
25 blandingen og omrører, indtil der dannes en udmærket homogen, let flødeagtig dispersion (11,8 vægt-% stivelse, 23 vægt-% mel, 19,9 vægt-% polyisocyanat, 45,3 vægt-% vand; viskositet = 1980 mPa.s ved 25°C). Blandingen kan bearbejdes med godt resultat i 2-3 timer (beholderlevetid). Limdispersionen kan
30 nemt skylles af de benyttede værktøjer med vand.

Med en påføringsmængde på 75 g/m² påføres limdispersionen med en tandspartel på en spånplade. Man lægger en ædelfiner på den forlimede spånplade, og der presses sammen ved 140°C i 150 sekunder (1,5 N/mm² i pressetryk).

35 Man opnår en god bindestyrke mellem finer og spånplade uden limgennemslag.

Eksempel 2.

Man går frem som i eksempel 1. I stedet for 100 g vand anvender man 117 g vand. Deri opløser man 29 g af en i
5 koldt vand opløselig stivelse. Der iblandes 31 g af rugmelstypen 1370, og derpå tilsætter og sammenrører man 44 g polyisocyanat (fra eksempel 1). Man får en homogen limdispersion (13,1% stivelse, 14,0% tørmel, 19,9% polyisocyanat, 53% vand) med en viskositet på 2080 mPa.s ved 25°C. Med
10 samme påføringsmængder og pressebetingelser som beskrevet i eksempel 1 fremstilles finerede spånplader med god bindestyrke og uden limgennemslag.

Eksempel 3.

15 Man fremstiller forskellige limdispersioner ifølge opfindelsen eller til sammenligning med de i tabel I angivne mængder.

TABEL 1

Limdispersion (PMDI = "Desmodur"® VP PU 1520, A 31", Bayer AG, Leverkusen, DE): egenskaber

Strækkemiddel	Lim- *) dispersioner	Homogenitet og viskositet (mPa.s/25°C)	Behol- derle- vetid t	% Rest-NCO i limdispersioner efter 0t 4t 6t	Bearbejd- ningsdyg- tighed
<u>Ifølge opf.</u>					
(I koldt vand opløselig stivelse plus kornmel)	20% PMDI/45% H ₂ O	særdeles god	2-3	29	24
	12% "Amijel"® VA 159"	2000			egnet
	23% Hvede 1050				
	20% PMDI/53% H ₂ O	god	1-2	30	26
	13% "Amijel"® VA 159"	2000			egnet
	14% Rug 1370				
<u>Sammenlign.</u>					
(Melblandingeralene)	20% PMDI/53% H ₂ O	god	<0,5	29	26
	27% "AHAMA 405"	2000 mPa.s			uegnet
	20% PMDI/55% H ₂ O	god	<0,5	28	23
	25% "Bonit"	2000 mPa.s			uegnet
(Kornmelalene)	20% PMDI/54% H ₂ O	god	0,5-1	27	20
	26% Hvede 1050	2000 mPa.s			uegnet
	20% PMDI/54% H ₂ O	god	0,5-1	28	22
	26% Hvede 1600	2000 mPa.s			uegnet
	20% PMDI/65% H ₂ O	let separering efter ca. 30 min. forløb	<0,5	29	29
	15% Rug 1370				uegnet

*) Viskositet for alle limdispersioner indstillet til ca. 2000 mPa.s

**) Opløsning blevet pastaagtig

TABEL I

Limdispersion (PMDI = "Desmodur"® VP PU 1520, A 31", Bayer AG, Leverkusen, DE): egenskaber

Strækkemiddel	Lim- *) dispersioner	Homogenitet og viskositet (mPa.s/25°C)	Behol- derle- vetid t	% Rest-NCO i limdispers- sioner efter 0t 4t 6t	Bearbejd- ningsdyg- tighed
<u>Sammenlign.</u>					
(I koldt vand opløselig stivelse alene)	20% PMDI/74% H ₂ O 13% "Amijel"® VA 159"	særdeles god 2000 mPa.s	<0,5	25%	uegnet
	20% PMDI/74% H ₂ O 6% "Snowflake"® 12610"	særdeles god	<0,5	26%	uegnet
(I koldt vand opløselig stivelse + naturlig stivelse)	20% PMDI/56% H ₂ O 16% "Amijel"® VA 159" 8% "Spezial Stärke W"	særdeles god	<0,5	24%	ikke egnet
Carboxymethylcellulose som fortykkel-sesmiddel	16% PMDI/83% H ₂ O 1% "Methylan"®	skummende let inhomogenitet	1-2	-	betinget egnet
Uorganiske fortykkel-sesmidler	20% PMDI/78% H ₂ O 2% "Bentone"® LT"	særdeles skummende inhomogen	1-2	-	uegnet

Som det fremgår af tabllen, er limdispersionerne ifølge opfindelsen godt homogene, har en tilstrækkelig beholderlevetid og en relativt ringe NCO-nedbrydning, selv ved en opbevaringstid ud over beholderlevetiden. Deres be-
5 arbejdelighed er god efter gængs tidsrum. Sammenligningsfor- søgene har i praksis en for kort beholderlevetid og en uegnet bearbejdelighed eller dårlige bearbejdningsresultater.

0

Tabel II

Indflydelse af limpåføringsmængden på sammenlimningskvaliteten af finer/spånplader.

5

Limmateriale	Påførings- mængde g/m ²	Binde- styrke (Karakter)	Gennem- slag (Karakter)
10 20 % "PU 1520 A31"	75	2	1
45% H ₂ O	90	2	1
12% Stivelse (Amijel ® VA 159") (vandopløselig)	100	2-3	2
15 23% hvedemel, type 1050	150	2-3	3

Finer-træsart: Sen; tykkelse: 0,5 mm;

Pressetemperatur: 120°C;

20 Pressetryk: 1,5 N/mm²; pressetid: 150 sek.

25

30

35

0

Tabel III

Indflydelse af pressetemperaturen på bindestyrken
ved forskellige pressetider (finer/spånplade).

5

Limmateriale	Pressetem- peratur	Presse- tid sek.	Binde- styrke	Dampblæ- redan- nelse
20% "PU 1520	120°C	120	2-3	ikke noget
10 A31"		150	2-(3)	ikke noget
45% H ₂ O				
12% stivelse				
"Amijel [®] VA 159"				
(vandopløselig)				
15 23% hvedemels-				
type 1050,	140°C	90	2	ikke noget
		120	1-2	ikke noget

20

Finér-træsart: sen; tykkelse: 0,5 pressetid: 1,5 N/mm²;
limpåføring: 100 g/m²

25

30

35

0

EKSEMPEL 4Tabel IV

5

Sammenligning af sammenlimningskvaliteterne af to lime med hvedemelstypen 1050 og rugmelstypen 1370, hver gang som blanding med stivelse (ifølge opfindelsen).

10	Strækkemiddel	Lim (limpåfø- ringsmængde 75 g/m ²)	Presse tid sek.	Binde- styrke	Gennem- slag
15	Hvedemel 1050	20% "PU 1520 A31"			
		45% H ₂ O			
		12% stivelse (vandopløselig)	120	2-3	1
		23% mel	180	2	1
20	Rugmel 1370	20% "PU 1520 A31"	120	2	1
		53% H ₂ O			
		13% stivelse (vandopløselig)	150	1-2	1
		14% mel	180	1-2	1

25

Finer-træsart: hvid eg; tykkelse: 0,65;
pressetemperatur: 140°C; pressetid: 1,5% N/mm²;

30

Viskositet af limdispersionen indstillet til ca. 2000
mPa.s/25°C.

35

0

EKSEMPEL 5

Sammenligning af sammenlimningskvaliteterne af to lime af hvedemel 1050 og i koldt vand opløselig stivelse som eneste strækkemiddel (sammenligningsforsøg).

5

Strækkemiddel	Lim (limpåfø- ringsmængde 75 g/m ²)	Presse- tid sek.	Binde- styrke	Gennem- slag
	(Karakterer)			
Udelukkende hvedemel, type 1050		60	4	1
	20% "PU 1520	90	3-4	2
	A31 "			
	49% H ₂ O			
	31% hvede	120	3	2
Udelukkende i koldt vand opløselig stivelse ("Amijel ® VA 159")	(inhomogen,	180	3	2
	kun stabil i kort tid)			
	20% "PU 1520	60	4	1
	A31 "			
	61% H ₂ O	90	3-4	3
25	19% stivelse	120	3-4	3
		180	3-4	3

30

Finér-træsart: rød eg; tykkelse: 0,65 mm; pressetemperatur: 140°C, pressetryk: 1,5 N/mm²;

Viskositet af limene ca. 2000 mPa.s/25°C.

35

Eksempel 6 (ifølge opfindelsen/jfr. eksempel 7/sammenligning)

Tabel VI: Indflydelse af PMDI-andelen på sammenligningskvaliteten

Limdispersion		Sammenligningskvalitet		
Komponentdele i vægt-%				
PMDI "Desmodur 1520 A 31"	VP PU H ₂ O	I koldt vand opløselig stivelse ("Amijel" [®] VA 159", Fa. Maizena)	Hvedemel 1050	Limgennem- slag
7	52	11	30	1
15	48	11	26	1
20	46	11	23	1
50	30	11	9	3

Træart; Sen; tykkelse: 0,6 mm; pressetemperatur: 140°C;
 pressetryk: 1,5 N/mm²; pressetid: 150 sek; limpåføring: 75 g/m².

Eksempel 7.

(Sammenligning) indflydelse af PMDI-andelen på limningskvaliteten (kun stivelse som strækkemiddel).

5	<u>Tabel VII</u>			
	Limflotte- dispersion	PMDI- andel %	Binde- styrke	Limgennem- slag
10	27% i koldt vand. opløselig stivelse			
	Opløsning	7	3-4	2
	+	15	3	2
	PMDI-andel	20	3	2-3
15	("PU 1520 A3 1")	50	2-3	4

træart: elm; tykkelse: 0,5 mm; pressetemperatur: 140°C;
 pressetryk: 1,5 N/mm²; pressetid: 150 sek; limpåføring:
 100 g/m²

20

Med dette sammenligningseksempel er det vist, at både bindestyrken og limgennemslaget ved anvendelse af udelukkende stivelse som strækkemiddel er utilfredsstillende.

25 Eksempel 8.

Man går frem som i eksempel 1. I stedet for 100 g vand anvender man 96 g vand. Deri opløser man 24 g af en i koldt vand opløselig stivelse (eksempelvis "Amijel® VA 146" eller "Amijel® VA 159", Fa. Maizena). Der iblandes 60 g af
 30 hvedemelstypen 160, og derpå tilsætter man 60 g "Desmodur®, 44 VL" (Bayer AG, D 5090 Leverkusen), og der omrøres indtil homogenitet. Limdispersionen påføres med en tandspatel med en påføringsmængde på 75 g på en V20 spånplade. Der lægges
 35 hele emnet presses sammen ved ca. 140°C og med et pressetryk 1,5 N/mm² i 150 sek. Man opnår en god bindestyrke mellem finer og spånplade uden limgennemslag.

Eksempel 9.

Man går frem som i eksempel 1. I 100 g H₂O opløser man 20 g af en i vand opløselig stivelse ("Amijel® VA 159",
5 Fa. Maizena). Der iblandes 22 g af en bønnemelsblanding ("Bonit", Fa. Werzel), og derpå tilsætter man 36 g "Desmodur® VP PU 1520 A 31", og der omrøres indtil homogenitet. Med denne limflottedispersion kan man fremstille finerede spånplader, som beskrevet i eksemplerne 1 og 9,
10 under de samme limpåførings- og pressebetingelser. Også her opnår man gode sammenlimningskvaliteter.

Eksempel 10.

22 g af en i vand opløselig stivelse ("Amijel® VA 159"; Fa. Maizena) opløses ifølge fremgangsmåden fra eksempel 1 i 54 g vand. Til denne blanding sættes der 44 g af hvedemelstypen 1050, og man omrører indtil homogenitet. Til en anden beholder, som indeholder 40 g af en vandig 4% 's limopløsning (emulgator: "Optal® T 1528", Fa. Sichel, D 2000
20 Hannover), sætter man 40 g "Desmodur® PU VP 1520 A 31", og man omrører i 30 sekunder med en "Ultra-Turrax"-blander. Der dannes en vandig polyisocyanat-emulsion. Denne omrøres i stivelses-/mel-blandingen under anvendelse af et røreapparat ved ca. 500 opm. Efter ca. 15 sekunders forløb dannes
25 der en homogen blanding.

Denne måde til fremstilling af limdispersionerne med en yderligere emulgator er kostbarere, men har til trods for denne ikke nogen tydelige fordele i forhold til den fremstillingsmåde, som er beskrevet i eksempel 1. Både levetiden og bearbejdeligheden af limblandingerne er ens.
30 Heller ikke en sammenligning af sammenlimningskvaliteten viser nogle forskelle.

Eksempel 11.

35 Man går frem som i eksempel 1. I 98 g H₂O opløser man 26 g ("Amijel® VA 159") i koldt vand opløselig stivelse.

Til stivelsesopløsningen sættes der 36 g af hvedemelstypen 1050, og der blandes til homogenitet. Derpå sættes der 40 g "Desmodur® P PU 1194" (viskositet af polyisocyanatet ca. 2000 mPa.s) til blandingen, og der røres indtil homogenitet.

5 Med en påføringsmængde på 75 g/m², en pressetemperatur på 140°C, et specifikt pressetryk på 1,5 N/mm² og en pressetid på 150 sekunder fineres en spånplade med en 0,6 mm tyk Sipo-mahognifiner. Man opnår en god bindestyrke uden gennemslag.

10 Limdispersionen udmærker sig ved en noget længere levetid (i sammenligning med materialet i eksempel 1) (ca. 3,5 timer).

Eksempel 12.

Ved tilsætning af kendte polyurethan-aktivatorer

15 (eksempelvis tertiære aminer) kan man forkorte pressetiderne. Man går frem som i eksempel 1, I 100 g vand opløser man 26 g ("Amijel® VA 159") i koldt vand opløselig stivelse. Til stivelsesopløsningen sættes der 40 g af hvedemelstypen 1050, og der blandes indtil homogenitet. I denne blanding irøres

20 0,4 g "Desmorapid® VP PU 1343"* (1%, beregnet på PMDI). Derpå tilsætter man 40 g "Desmodur® VP PU 1520 A 31", og der blandes indtil homogenitet. Med denne limdispersion fineres en spånplade med en 0,6 mm tyk Sipo-mahognifiner ved en påføringsmængde på 75 g/m², en pressetemperatur på 140°C, et

25 specifikt pressetryk på 1,5 N/mm² og en pressetid på 100 sekunder. Sammenlimningskvaliteten er ved denne pressetid ækvivalent med kvaliteten fra de 150 sekunder i eksempelvis eksempel 1. Levetiden af limdispersionen er ganske vist kortere, ca. 1 1/2 time.

30

*) "Desmorapid® VP PU 1343" er en tert.amin-katalysator fra Bayer AG, D-5090 Leverkusen.

Eksempel 13.

Limdispersionerne ifølge opfindelsen kan ligeledes anvendes i blanding med kondensationsharpikser, eksempelvis urinstof-formaldehyd-harpikser.

- 5 Man går frem som i eksempel 1. I 100 g vand opløses 26 g i koldt vand opløselig stivelse (eksempel "Amijel® VA 159", Fa. Maizena). Der sættes 40 g af hvedemelstypen 1600 til stivelsesopløsningen, og man blander sammen. Til denne blanding sættes der 80 g af en urinstof-formaldehyd-harpiks
- 10 (ca. 66,5% fast stof, flydende "Kaurit®"-lim 385, Fa. BASF) sammen med 8 g hærder-40 pulver (Fa. BASF), og man omrører indtil homogenitet. Derpå tilsætter man 40 g (PMDI) "Desmodur® PU 1520 A 31", og man emulgerer indtil homogenitet. Under de samme limpåførings- og pressebetingelser som i
- 15 eksempel 11 fineres ædelfinerer (eksempelvis 0,6 mm tykke Sipo-mahogni-, hvideg- eller asketræsfinerer) på spånplader. Sammenlimningskvaliteten af disse færdige produkter er sammenlignelig med kvaliteten af finererne uden kondensationsharpiks. En blandingssammenlimning med kondensationsharpikser
- 20 har ganske vist den ulempe, at sammenlimningen ikke længere er formaldehydfri.

EKSEMPEL 14Tabel X Indflydelse af PMDI-typen på levetiden.

Lim-**) dispersioner med kombinationen stivelse/mel ifølge opfindelsen

PMDI-type	Limdispersion	Levetid t	Rest-NCO			
			0 t	t	4 t	t
"Desmodur [®] VP PU 1520 A 3"	20% PMDI/45% H ₂ O 12% stivelse*) 23% hvede 1050	2-3	28	25		
"Desmodur [®] VP PU 1194"	20% PMDI/49% H ₂ O 13% stivelse/18 g hvede 1050	3	29	28		
"Desmodur [®] 44 V 20"	20% PMDI/45% H ₂ O 12% stivelse/23% hvede 1050	1-2	28	27		
"Desmodur [®] 44 VL"	20% PMDI/45% H ₂ O 12% stivelse/23% hvede 1050	1-2	29	27		

*) i koldt vand opløselig stivelse, ("Amijel[®] VA 159", Fa. Maizena)

**) ca. 2000 mPa.s/25°C

P A T E N T K R A V.

1. Vandige, polyisocyanat-holdige limdispersioner med et indhold af fast stof fra 22-65 vægt-% og en viskositet fra 500-10.000 mPa.s ved 25°C, k e n d e t e g n e t ved, at de indeholder 7-50 vægt-% polyphenyl-polymethylen-polyisocyanater med en viskositet fra 50-5000 mPa.s ved 25°C, fortrinsvis fra 50-1250 mPa.s, og et NCO-indhold fra 26 til 33 vægt-%, fortrinsvis fra 28-32 vægt-%, og en gennemsnitlig funktionalitet, der er >2 , fortrinsvis $\geq 2,3$, og en stræk-
kemiddelblanding på basis af 5-20 vægt-% vandopløselig stivelse og 10-35 vægt-% mel og eventuelt underordnede mængder gængse additiver.

2. Limdispersioner ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de indeholder 15-30 vægt-% aromatiske polyisocyanater med en gennemsnitlig funktionalitet, der er $>2,0$, 10-15 vægt-% vandopløselig stivelse og 14-25 vægt-% mel og eventuelt underordnede mængder gængse additiver, og at de har et indhold af fast stof på 29-65 vægt-% og en viskositet, der ligger mellem 1000 og 4000 mPa.s ved 25°C.

3. Limdispersioner ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at der som stivelse anvendes i koldt vand opløselig eller oplukket, naturlig stivelse, og at der som mel anvendes hvede-, rug- eller bønnemel og/eller blandinger deraf.

4. Limdispersioner ifølge kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at de er blandet med gængse klæbestoffer på basis af vandige opløsninger af phenol-, urinstof- eller melamin/formaldehyd-klæbestoffer og/eller tanniner, okse-ekstrakter, sulfitaffaldslud, ligninsulfonater, naturlige klæbestoffer på proteinbasis eller syntetiske klæbestoffer i et mængdeforhold fra 1:10 til 10:1, fortrinsvis fra 1:4 til 4:1.

5. Fremgangsmåde til fremstilling af limdispersioner ifølge kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at man blander den vandige stivelsesopløsning med melet og emulgerer polyisocyanatet i denne blanding ved temperaturer op til

45°C eller emulgerer polyisocyanatet i den vandige stivelsesopløsning og derpå iblander melet.

6. Fremgangsmåde til sammenlimning af finérer og andre belægningsmaterialer med træ eller træmaterialer, k e n d e t e g n e t ved, at man påfører limdispersionerne ifølge kravene 1-4 i mængder fra 30-300 g/m² og sammenpresser under anvendelse af specifikke pressetryk fra 0,2-10 N/mm² ved pressetemperaturer fra 70-200°C og pressetider fra 30-600 sekunder.

10 7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at påføringen af limdispersionerne sker ved hjælp af gængse limpåføringsmaskiner.