



FI000100805B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 100805 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 27.02.98

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 09J 161/04

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 911985

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 24.04.91

(24) Alkupäivä - Löpdag 24.04.91

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 26.10.91

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

25.04.90 FR 9005283 P

(73) Haltija - Innehavare

1. Les Derives Resiniques et Terpeniques, 30, rue Gambetta, 40105 Dax, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Bonneau, Gustave, 4, rue Chiquito de Cambo, 64200 Biarritz, France, (FR)

2. Dubearnes, Robert, route de la Plage, 40560 Vielle-St-Girons, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab, Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Metallioksidilla käsiteltyyn resoliin perustuvan hartsikoostumuksen vesiemulsio sekä sitä sisältävä vesipitoinen sideaine
Vattenemulsion av en hartskomposition som baserar sig på en med en metalloxid behandlad resol samt vattenhaltigt bindemedel innehållande denna

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FR A 2019609 (C 09d 9/00), FR A 2227310 (C 09j 3/16), FR A 2227293 (C 08g 53/18),
US A 4280942 (C 08L 93/04)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee vesiemulsiota, joka perustuu metallioksidilla käsiteltyä resolia sisältävään termoreaktiiviseen fenolihartsiin ja jossa on keksinnön mukaan myös termoplastista terpeenifenolihartsia. Tämä emulsio seoksena vesipitoisen elastomeerisuspension, kuten polykloropreenilateksin, kanssa toimii lämmönkestävänä vesipitoisena sideaineena.

Uppfinningen avser en vattenemulsion, som baserar sig på ett termoreaktivt fenolharts som grundar sig på en med metalloxid behandlad resol, och enligt uppfinningen även omfattar ett termoplastiskt, fenoliskt terpenharts. Denna emulsion i blandning med en vattenhaltig elastomersuspension, såsom en polykloroprenlatex, tjänstgör som ett värmebeständigt, vattenhaltigt bindemedel.

**Metallioksidilla käsiteltyyn resoliin perustuvan hartsi-
koostumuksen vesiemulsio sekä sitä sisältävä vesipitoinen
sideaine**

5 Tämä keksintö koskee hartsikoostumuksen vesiemulsiota ja sideainetta, joka sisältää tällaista vesiemulsiota ja elastomeeria.

 Keksintö koskee tarkemmin termoreaktiivisen fenoli-
hartsin emulsiota, joka hartsi koostuu resolist ja termo-
10 plastisesta fenolihartsista, joka on yhteensopiva elastomeerien, kuten polyklooripreenilateksin (PCP), kanssa vetä sisältävien sideaineiden muodostamiseksi, jolloin on mahdollista saada erinomainen kompromissi kiinnittyneen kokoonpanon adheesioarvosta ja lämmönkestävyysarvosta.

15 Tähän asti sellaisten sideainekoostumusten soveltaminen, jotka perustuvat PCP-lateksiin, on kehittynyt hyvin rajoitetusti näillä tuotteilla liimattujen liitosten huonon lämmönkestävyyden vuoksi verrattuna niihin, joissa liitokset on saatu aikaan homologisilla sideaineilla liuottimessa. Tässä suhteessa on paikallaan täsmentää, että
20 tässä kuvauksessa käytettyjen koeolosuhteiden mukaan liimalla, jolla on keskimääräinen lämmönkestävyys, liitos hajoaa lämpötilassa 60 - 70 °C, ja liima, jolla on parannettu lämmönkestävyys, sallii tämän lämpötilan nousta yli
25 100 °C:n.

 Lisäksi kontaktisideaine liuotinympäristössä sisältää 60 - 70 % kevyitä liuottimia, jotka ovat yleensä toluenin, ketonin ja etikkahapon esterien ternäärisiä seoksia, ovat helposti syttyviä ja tuottavat myrkyllisiä kaasuja, minkä ehkäiseminen tai vähentäminen on suotavaa.
30 .

 Siitä johtuen, sen peruspäämäärän lisäksi, että rajoitetaan liuottimen läsnäoloa vain aivan välttämättömään, keksintö koskee hartsisysteemiä vesiliuoksessa, jolloin on mahdollista käyttää lateksiin, kuten PCP:hen, perustuvia
35 kontaktiliimakoostumuksia, joilla on samat ominaisuudet ja

käyttäytyminen yksikomponenttisineaineena kuin liuotinta sisältävällä PCP-kontaktiliimalla tällä menetelmällä.

Keksinnön mukaan nyt on onnistuttu valmistamaan vettä sisältäviä sideaineita, jotka perustuvat elastomeeriin ja joissa liuottimen osuus lopullisessa liimassa on alle 3 % ja jolloin on mahdollista niin ollen, että tämä yhdiste on yhteensopiva tämänhetkisen lainsäädännön kanssa vettä sisältävistä liimoista.

Keksintö koskee siis metallioksidilla käsiteltyyn resoliin perustuvan hartsikoostumuksen (CR) vesiemulsiota, tunnusomaista se, että se sisältää termoplastista terpeenifenolihartsia (RTD), ja että resolin ja terpeenifenolihartsin painosuhte on 1:2 - 2:1.

Fenoliresoli on se osa hartsiseosta, jonka avulla saadaan lämmönkesto-ominaisuus. Kysymyksessä on itse asiassa hartsi, joka on reaktiivinen vapaisiin metyyliryhmiin nähden, jotka yhdessä fenolien hydroksyyli-ryhmien kanssa reagoivat myöhemmin emulsion metallioksidin kanssa, jolloin saadaan vastaavasti sulamattomia metallisia ke-laatti- ja fenaattihartseja.

Käytettävät metallioksidit ovat pääasiassa MgO, ZnO ja CdO, 5 - 10 paino-% resolistä, erityisesti 6 - 8 % (3 - 4 % CR:n 50-%:isesta emulsiosta).

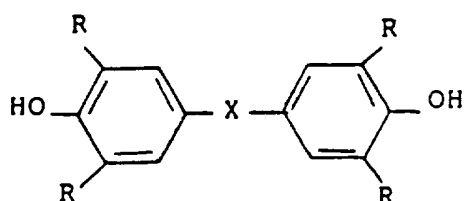
Keksinnön mukaan resoli on edullisesti ensisijaisesti alkyyylifenolien, varsinkin terbutyyylifenolin (TBD) ja formolin, reaktiotuote. Fenoliresoli perustuu edullisesti terbutyyylifenoli-formolin (TBDF) ja fenoli-formoliterpeenien (TDF) seokseen, varsinkin TBD-suhteessa TD = 90:10 - 50:50 paino-osuuksina, edullisesti 80:20 - 65:35 paino-osuuksina.

Terpeenifenolit tai terpenyyylifenolit ovat syklis-ten tai suoraketjuisten terpeenien reaktiotuotteita fenolin tai bisfenolin kanssa.

Termi terpenyyylifenoli käsittää mentenyyli-, mentanyyli-, isobornyylimuodot sekä kaikki suoraketjuisten

terpeenien johdannaisryhmät reaktion fenolin tai bis-fenolin kanssa jälkeen rakenteeltaan kompleksisessa seoksessa, jossa on orto- ja paraterpenyylibisfenolia ja -terpenyylibisfenolia.

Terpenyylibisfenoli on rakenteeltaan seuraavan yleisen kaavan mukainen:



jossa X voi olla syklinen tai suoraketjuinen terpeeniryhmä, alifaattinen tai aromaattinen diolefiininryhmä (esimerkiksi disyklopentadieeni tai divinyylibentseeni jne.); R voi olla vety, alkyyli- tai aryylibisfenoli, aromaattinen tai alifaattinen olefiini. Viimeisessä luokassa syklisiä tai suoraketjuisia terpeenejä käytettäisiin edullisesti erinomaisten terpenyylibisfenoleja liimaavien ominaisuuksiensa vuoksi.

Terpeenin ja fenolin moolisuhteet valitaan niin, että jätetään fenolirenkaaseen vapaita reaktiivisia orto- tai parapaikkoja, jotka tekevät mahdolliseksi formolin kanssa tapahtuvan reaktion jälkeen terpenyylibisfenolien liittymisen fenoliresoliin, jossa perusrakenneosa on alkyylibisfenoli ja erityisemmin terbutyylibisfenoli.

Terpenyylibisfenolien reaktiivisuus formolin kanssa riippuu niiden fenolihydroksyyliyhdistämisestä. Tässä keksinnössä OH-osuus on suotuisasti 3 - 7 paino-% ja edullisesti 4 - 6 paino-%.

Nämä kaupallisesti saatavilla olevat yhdisteet esiväkevöidään myöhemmin formolilla.

Fenoliresolilla täytyy ennen dispergointia ja ennen metallioksidikäsittelyä olla molekyylimassa 1 500 - 3 500, edullisesti 2 000 - 3 000, jotta adheesio-ominaisuudet oli-

sivat optimaalisia, ja tämä hyvin todennäköisesti yhteensopivuussyistä mainitun resolin ja elastomeerin välillä.

Fenoliterpeenihartsin (RTD) läsnäolo hartsiseoksessa on samoin välttämätöntä. On kysessä terpeenin (syklisen tai suoraketjuisen mono- tai polyterpeenin) reaktiotuote fenolin kanssa, esimerkiksi pineenin tai kareenin difenolimentaalin kanssa, fenolin vapaiden reaktiivisten paikkojen kyllästymiseen asti. Tällaisia tuotteita on kuvattu esimerkiksi FR-patenteissa A-2 303 817 ja A-2 307 836. Se on termoplastinen hartsi, joka on hyvin yhteensopiva ja jolla on erinomaiset adheesio-ominaisuudet elastomeerin kanssa. Se suosii kontaktia ja sen seurauksena liimaantuneen liitoksen adheesiovoimaa. Fenoliresoli/RTD-suhde on erittäin tärkeä, ja voidaan arvioida, että paras kompromissisuhde lämpötila/adheesio on suhdelukujen 1/2 ja 2/1 välillä, edullisesti lukujen 40/60 ja 60/40 välillä painosuuksina.

Hartsiseos, joka koostuu fenoliresolistista ja terpeenifenolihartsista, on sitten sekoitettu liuottimen kanssa suhteessa 85/15 - 95/5.

Liuotin voi olla aromaattinen liuotin (esim. tolueni) tai terpeeniliuotin (terpeenihillivety, -alkoholi tai -eetteri), edullisesti alifaattisten hillivetyjen seos.

Tämä hartsiseoksesta väkevöity liuos dispergoidaan lopuksi veteen faasinvaihtomenetelmällä pinta-aktiivisen aineen läsnä ollessa, jolloin saadaan hartsikoostumus vesiemulsiona (CR-emulsio), esimerkiksi siinä on 50 % kuivaa uutetta.

Sitten jatketaan varsinaisen kontaktisideaineen formulointia vesiympäristössä. Tässä formuloinnissa on seuraavat vaiheet:

1) CR-emulsion käsittely metallioksidilla, varsinkin aktiivisella magnesiumoksidilla, kylmänä samalla sekoittaen kohtuullisesti, ja

2) CR-emulsio/metallioksidiseoksen sekoitus elastomeerin kanssa vesidispersioksi, etenkin suhteessa 10 - 100 osaa emulsiota (50-%:ista), edullisesti 25 - 75 painoosaa emulsiota (50-%:ista), 100 painoosaan elastomeeriä 50-%:isena vesidisersiona, sitten erilaisten apuaineiden lisäys reaktioseoksen reologian säätämiseksi.

Elastomeeri voi olla etenkin polyklooripreeni (PCP), etyleenivinyylisetaattikopolymeeri (EVA), akryylinitriilibutadieenikumi (NBR), polyakrylaatti tai sen kopolymeeri, polyuretaani (PU), luonnon kautsu, styreenibutadieenipolymeeri, karboksyylistyreenibutadieeni, styreeniisopreenistyreeni (SIS) tai styreenibutadieenistyreeni (SBS). Tämä elastomeerin valinta riippuu liimattavista aineista tai halutuista ominaisuuksista.

Näin valmistettu ja tästä eteenpäin nimellä "CR-liima" kutsuttu vesipitoinen kontaktiliima testataan lopuksi puuvilla/puuvilla-liitoksella toimintamallin mukaan, joka on tarkoitettu näiden liitosten kahden olennaisen ominaisuuden määrittämiseksi

adheesiovoima,
lämmönkestävyys.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä.

Esimerkki 1

a) Resolin valmistus

Käytetyt yhdisteet:

vesi	117,25
29,6-%:inen	
natriumhydroksidi	31,00
terbutyyllifenoli	58,16)
Dertophène A 115*	14,54) 100 reaktiiviseen
paraformaldehydi	27,30) osaan
33-%:inen HCl	25,00
vesi	7,80

* Koostumus, joka on difenolimentaanin, dimentenyylidifenolimentaanin, mentenyyllifenolin ja isobornyyllifenolin seos.

Reaktoriin laitetaan 17,25 paino-osaa vettä ja 31
5 paino-osaa 29,6-%:ista natriumhydroksidia, ja kuumennetaan
ne 50 °C:seen. Lisätään 58,15 paino-osaa terbutyyli-
fenolia, ja nostetaan lämpötila 70 - 75 °C:seen samalla
sekoittaen. 75 °C:ssa lisätään 14,54 paino-osaa ter-
peenifenolimuruja (DRT-yhtiön Dertophène A 115), ja pide-
10 tään seos tässä lämpötilassa tunnin ajan. Kun seoksen läm-
pötila on laskettu 50 °C:seen, lisätään 27,30 paino-osaa
paraformaldehydiä, nostetaan lämpötila 62 - 65 °C:seen ja
pidetään siinä 8 h. Sitten seos jäähdytetään 25 °C:seen ja
neutraloidaan 25 paino-osalla 33-%:ista HCl, joka on lai-
15 mennettu 7,8 p:lla vettä. Pestään kahdesti 100 p:lla vettä
10 minuutin kuluessa muodostuneen NaCl:n poistamiseksi.
Lopullinen pH on 3 - 4. Saanto: noin 90 %.

b) Resolin esiverkkouttaminen

85 paino-osaan edellä saatua resolia lisätään 15
20 osaa liuotinseosta, jossa on tolueenia ja terpeeniliuotin-
ta (DRT-yhtiön Dertol 20 DD) tilavuussuhteessa 1:2.

Saatu seos kuumennetaan 98 ± 2 °C:seen, jäljellä
olevien pesuvesien ja resolin polykondensaatioveden li-
säyslämpötilaan. Liuos pidetään tässä lämpötilassa 2 h,
25 sitten se nostetaan 30 minuutissa 105 ± 2 °C:seen. Tämä
lämpötila pidetään noin 2 h, jolloin saadaan resolin mole-
kyylimassaksi 2 000 - 3 000.

Sitten lisätään tähän liuokseen sama määrä liuosta,
jossa on 85 paino-osaa termoplastista terpeenifenoliheart-
30 sia (difenolimentaanin reaktiotuote terpeenien kanssa,
; kauppanimeltään DRT-yhtiöllä Dertophène T) ja 15 osaa
tolueeni/Dertol 20 DD -seosta (1/2 tilavuussuhteessa).

Näin saatu hartsiliuoksen seos M dispergoidaan sit-
ten seuraavalla tavalla:

c) Dispergointi

100 paino-osaa seosta M laitetaan lämpötilassa 75 - 90 °C turbosekoittimeen tai dispersiosekoittimeen. Siihen lisätään 20 paino-osaa pinta-aktiivista ainetta (CFPI-yhtiön Lanadin 121 (35-%:inen)), sitten siihen lisätään 15 minuutin kuluessa 80 osaa 70 °C:seen esikuumennettua vettä samalla sekoittaen nopeudella 2 000 rpm.

Saadaan CR-emulsio, jolla on seuraavat ominaisuudet:

10

kuivaa uutetta	49,1 %
pH	5,4
viskositeetti	
20 °C:ssa	120 mPa.s
partikkelikoko	0,5 μm

15

d) Käsittely metallioksidilla

20 Huoneen lämpötilassa samalla kevyesti sekoittaen saatetaan 400 paino-osan edellä saatua CR-emulsiota reagoimaan 8 paino-osan aktiivista magnesiumoksidia kanssa (jodiluku 150 -170) ja 8 paino-% suhteessa reaktiiviseen hartsiin nähden, joka on hartsikoostumuksessa 10 paino-osan vettä läsnä ollessa: MgO:n reaktiota seurataan IR:llä tutkimalla sidoksia, jotka vastaavat hartsin CH₂OH- ja OH-ryhmiä. Nämä ryhmät ovat poistuneet 5 tunnin kuluttua reaktiosta.

25

Sitten hajotetaan emulsio seuraavalla tavalla: 50 g CR-emulsiota "rikotaan" kyllästämällä emulsion vesi ylimäärällä natriumkloridia. Hartsifaasi liuotetaan sitten 125 ml:aan tolueenia neste/neste-uuttolaitteen avulla huoneen lämpötilassa. Lopuksi annostellaan metallioksidia liuosjäänteisiin.

30

35 Havaitaan, että 8 %:sta alkuperäistä oksidia 6 % on reagoinut kemiallisesti reaktiivisen hartsin kanssa. Vapaa magnesiumoksidi jätetään liuokseen elastomeerin stabiloijaksi sideaineen muokkaamisen aikana.

Tämän esimerkin magnesiumoksidilla käsiteltyyn CR-emulsioon viitataan emulsiona CRM01 sovelluesimerkeissä 3 - 5 tästä eteenpäin.

Esimerkki 2

5 **a) Resolin valmistus: kuten esimerkissä 1 a)**

b) Resolin esiverkkouttaminen

10 Toimitaan kuten esimerkissä 1 b), paitsi että 100 paino-osaan resoliliuosta lisätään liuos, jossa on 340 paino-osan termoplastista terpeenifenolihartsia (difenolimentaanin reaktiotuote terpeenien kanssa, kauppanimeltään DRT-yhtiöllä Dertophène T) ja 60 paino-osaa tolueeni/Dertol 20 DD -seosta (1/2 tilavuussuhteessa).

15 Näin saatu hartsiliuosten seos M dispergoidaan siten kuten esimerkissä 1 c). Saadaan CR-emulsio, jolla on samat ominaisuudet kuin edellä.

d) Käsittely metallioksidilla:

20 Huoneen lämpötilassa samalla kevyesti sekoittaen saatetaan 400 paino-osan edellä saatua CR-emulsiota reagoimaan 3,2 paino-osan aktiivista magnesiumoksidia kanssa (jodiluku 150 -170) ja 8 paino-% suhteessa reaktiiviseen hartsiin, joka on hartsikoostumuksessa 4,2 paino-osan vetä läsnä ollessa: MgO:n reaktiota seurataan IR:llä tutkimalla sidoksia, jotka vastaavat hartsin CH₂OH- ja OH-ryhmiä. Nämä ryhmät ovat poistuneet 5 tunnin kuluttua reaktiosta.

25 Sitten hajotetaan emulsio seuraavalla tavalla: 50 g CR-emulsiota "rikotaan" kyllästämällä emulsion vesi ylimäärällä natriumkloridia. Hartsifaasi liuotetaan sitten 125 ml:aan tolueenia neste/neste-uuttolaitteen avulla huoneen lämpötilassa. Lopuksi annostellaan metallioksidia liuosjäänteisiin.

30 Havaitaan, että 3,2 %:sta alkuperäistä oksidia 2,4 % on reagoanut kemiallisesti reaktiivisen hartsin kanssa. Vapaa magnesiumoksidi jätetään liuokseen elastomeerin stabiloijaksi sideaineen muokkaamisen aikana.

35

Tässä esimerkissä magnesiumoksidilla käsiteltyyn CR-emulsioon viitataan emulsiona CRM02 sovellusesimerkeissä 3 - 5 tästä eteenpäin.

Esimerkki 3

Sideaineformulaatio

Aloitetaan vesipitoisen kontaktiliiman formulaatiosta jommankumman kahdesta emulsiosta CR kanssa, joka on käsitelty magnesiumoksidilla esimerkeissä 1 ja 2 (emulsio CRM01 ja CRM02) yhdistelmänä kahden polyklooripreenilatesin:

1) Bayer-yhtiön Dispercoll C74

2) Dupont-yhtiön lateksi Neoprène 115

ja selluloosa-apuaineen kanssa seoksen reologian säätämiseksi (Aqualon-yhtiön Natrasol 250 HHBR).

Näin valmistetut vesipitoiset yksikomponenttikontaktiliimat, joita kutsutaan tästä eteenpäin liimoina CR11, CR21 ja CR22, testataan puuvilla/puuvilla-liitoksessa liitoksen kahden olennaisen ominaisuuden määrittämiseksi:

adheesiovoima

lämmönkestävyys

Kaavat ja saadut koetulokset jäljempänä oleville liimoille, jotka on formuloitu perinteisellä tavalla, on vertaillen koottu taulukkoon 1.

C1: Yksikomponenttistandardiliuotinliima, joka kestää kuumuutta ja perustuu PCP:hen ja on yhtiön Gentia-Philplug valmistama.

C21: Vesipitoinen yksikomponenttiliima, joka perustuu yhdisteeseen Dermulsène DT (Dertophène T:n 50-%:inen emulsio, cf jäljessä) ja lateksiin Dispercoll C74.

C22: Vesipitoinen yksikomponenttiliima, joka perustuu Dermulsène CT:hen (cf jäljessä) ja lateksiin Neoprène 115.

Formuloitujen liimojen ominaisuuksia emulsioiden CRM01 ja CRM02 kanssa on verrattu: ensiksi liimojen C21 ja

C22 tulosten kanssa, jotka voidaan luokitella vesipitoi-
siksi standardeiksi ja joilla on hyvä adheesiovoima huone-
neen lämpötilassa mutta myös huono lämmönkesto ($< 80\text{ }^{\circ}\text{C}$);
toiseksi liuotinta sisältävän standardin C1 kanssa, jolla
5 on sekä erinomainen lämmönkesto että hyvä adheesio.

Lämmönkestokoe suoritetaan 10 cm pitkän puuvilla-
/puuvilla-liitoksen avulla, joka asetetaan huoneen lämpö-
tilaan, pidetään 1 kg:n vakioirrotusvoiman alaisena, ja
lämpötilaa nostetaan lineaarisesti $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuutti}$.

10 Tulokset ilmaistaan kahdella ominaisuudella:
lämpötila, jossa irtoaminen alkaa
lämpötila, jossa liitos hajoaa.

Tässä kokeessa havaitaan liiman CR11, jossa on pal-
jon reaktiivista fenolihartsia, käyttäytyvän erinomaisesti
15 ja sen suorituskyvyn muistuttavan liuotinta sisältävän
standardin C1 suorituskäkyä.

Samoin havaitaan, että liimat CR21 ja CR22, joissa
on vähän reaktiivista hartsia, ovat huomattavasti huonom-
pia kuin liima CR11, mutta voittavat kuitenkin tuntuvasti
20 lämmönkestossa noin $20\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa vesipitoiset standardit C21
ja C22, joissa ei ole aktiivista hartsia.

Adheesiokoe suoritetaan kahdella tavalla:
taipuisan liitoksen (puuvilla/puuvilla) dynaaminen
irrotuksella $50\text{ mm}/\text{minuutti}$ 20 , 50 ja $70\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa, tulokset
25 yksikössä $\text{N}/2\text{ cm}$

jäykän liitoksen (pieni levy/Formica) leikkausjän-
nityksellä: $5\text{ mm}/\text{minuutti}$ ja 70 , 90 ja $110\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa, tulok-
set yksikössä N/tuuma^2 ($6,45\text{ cm}^2$).

Todetaan, että:
30 huoneen lämpötilassa reaktiivisen hartsin pitoisuu-
den kasvu huonontaa hiukan adheesiota
korkeammissa lämpötiloissa päätelmät ovat päinvas-
taisia.

Adheesion irrotus 50 ja $70\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa CR11 on samanlai-
35 nen tai parempi kuin liuotinta sisältävä standardi, CR21

ja CR22 ovat CR11:n ja vesipitoisen standardin C21 ja C22 välissä.

Leikkausvoiman alaisena 70, 90 ja 110 °C:ssa CR11 $\geq$ CR21, CR22 $\geq$ C11.

5

Lopputuloksena vesipitoisilla yksikomponentti-PCP-liimoilla saadut tulokset osoittavat selvästi CRMO-emulsi-
on paremmuuden termoplastiseen hartsiin (Dermulsène DT)
nähdessä mitä tulee liitosten lämmönkestoon. Jotta saatai-
siin samaa suuruusluokkaa olevia tuloksia, tarvitaan joko
10 vesipitoisia kaksikomponentti-PCP-formulaatioita tai liuo-
tinta sisältäviä yksikomponentti-PCP-formulaatioita, mutta
näissä kahdessa tapauksessa formulaation tekijän pitää
huolehtia vastaavasti kahdesta suuremmasta haitasta:

15

vain muutaman tunnin ajasta rajoitetusta säily-
tysajasta

suuruusluokkaa 75 % olevasta liuottimen osuudesta.

Taulukko 1	Liuotinta sisältävä standardidiliima	Vesipitoinen liima, joka perustuu Dermul-seeni DT:hen	Vesipitoinen liima, joka perustuu CRM01-emulsioon	Vesipitoinen liima, joka perustuu CRM02-emulsioon		
Formulaatio (kuiva)	C1	C21	C22	CR11	CR21	CR22
Lateksi Dispercoll C 74	-	100	-	100	100	-
Lateksi 115	-	-	100	-	-	100
Dermulsene DT	-	50	50	-	-	-
Emulsio CRM01	-	-	-	50	-	-
Emulsio CRM02	-	-	-	-	50	50
Natrosol 250 HHBR	-	0,6	-	0,3	0,3	0,3
Fysikaaliset ominaisuudet						
Kuiva uute (%)	21,7	52,3	48,9	53	52,8	47
pH	-	10	7,3	12,1	12	8,7
Viskositeetti 20° (Po)	25	100	100	87	100	64
Brookfield 5RPM-Mob.4						
Adheesio-ominaisuudet						
Lämmönkesto (°C)	95-170	64-78	70-76	95-158	79-96	89-107
Adheesio yksikössä N/2 cm						
20°C:ssa	115	110	95	73	98	113
50°C:ssa	77	68	36	81	84	79
70°C:ssa	71	36	18	74	50	50
Leikkäusvoima yksikössä N/tuuma ²						
70°C:ssa	290	100	-	397	215	-
90°C:ssa	180	57,5	-	175	92,5	-
110°C:ssa	120	55	-	115	55	-

*NB: 1 Sideaineen kokonaismassa mittanäytteen liitosta kohti on noin 200 g/m²

2 Liitokset asetetaan 23°C:seen - 55 % Hr - 6 K/cm² liimausajan jälkeen, joka on puolet formulaation avoimesta ajasta

Esimerkki 4**Vesipitoisen liiman soveltaminen taipuisaan lattia- tai seinäpäällysteeseen**

5 Esimerkkien 1 ja 2 magnesiumoksidilla käsitellyt CR-emulsiot, joita tästä eteenpäin kutsutaan nimillä emul- sio CRM01 ja CRM02, formuloidaan:

akryylilateksilla, jonka lasiutumislämpötila (TG) on -20 °C:ssa (BASF-yhtiön Acronal V303),

10 seoksella, jossa on piidioksidia (Sifracco-yhtiön Millisil) ja kalsiumkarbonaattia (Omya-yhtiön Durcal 15), apuainetta seoksen reologian säätämiseksi (Borchers-yhtiön Borchigel 75).

15 Näitä kahta liimaa, joita tästä eteenpäin kutsutaan vastaavasti nimillä CR1A ja CR2A, testataan kahdella lii- tostyypillä

taipuisa PVC/Eternit

Aiguille/Eternit

näiden liitosten kolmen pääominaisuuden määrittämiseksi:

lämmönkesto

20 adheesio

pitokyky

Formulaatiot ja kokeiden tulokset, jotka saatiin vastaavasti Ceca-yhtiön liimalla Saderfix, on kerätty tau- lukkoon 2.

25 **Tulokset:**

30 Lämmökestossa liimojen CR1A ja CR2A paremmuus kau- palliseen standardiin nähden on kiistaton ja jälleen kuten huomattiin esimerkissä 3 lämmönkesto on sitä parempi mitä suurempi on reaktiivisen hartsin osuus magnesiumoksidilla käsitellyssä CR-emulsiossa.

Adheesiossa arvot ovat samaa suuruusluokkaa kaikil- le testatuille liimoille emulsion CRM02, jossa on vähiten reaktiivista hartsia, ollessa kuitenkin hiukan parempi liitoksen PVC/Eternit tapauksessa.

Sitävastoin liimojen CR1A ja CR2A pitokyky paljastui hiukan huonommaksi ensimmäisillä minuuteilla, mutta tätä ongelmaa voidaan hallita suuremmalla CR-emulsioiden kuivan uutteen määrällä.

Taulukko 2	Liima Saderfix	Liima CR1A	Liima CR2A
<u>Formulaatio (kuiva)</u> Acronal V303 28-%:inen NaOH Emulsio CRMO1 Emulsio CRMO2 Durcal 15 Millisil C400 50-%:inen Borchigel 75 Fysikaaliset ominai- suudet kuiva uute (%) Viskositeetti 20°(Po) (Brookfield 2,5 RPM-N° 6) <u>Adheesio-ominaisuudet</u> Lämmönkesto (mm) PVC Alguillete Adheesio yksikös- sä N/4 cm PVC Alguillete Pitokyky 5' 10' 15' 20'	- - - - - - - 72,3 1800 5 12 64 66 25 58 71 73	100 0,476 34 - 76 59 3 72,1 3050 ei liimausta 60 62 15 48 66 70	100 0,476 34 76 59 3 71,2 2900 41 1 cm liimausta 100 66 15 55 65 75

Esimerkki 5**Polyuretaanilateksiin perustuvan lämpöliimaantuvan formulaation soveltaminen**

Esimerkeissä 1 ja 2 magnesiumoksidilla käsiteltyjä
5 CR-emulsioita, joita tästä eteenpäin kutsutaan nimillä
emulsio CRM01 ja emulsio CRM02, formuloidaan kahden poly-
uretaanilateksin kanssa:

Baxbenden-yhtiön lateksi Witcobond 740, jota tästä
eteenpäin kutsutaan nimellä standardi PU1

10 Danquisa-yhtiön lateksi Quilastic 156, jota tästä
eteenpäin kutsutaan nimellä standardi PU2

ja kahden apuaineen kanssa seoksen reologian säätämiseksi:

Wacker Chimie-yhtiön piidioksidi N20

Borchers-yhtiön Borchigel 75

15 Näin valmistettuja neljää liimaa, joita kutsutaan
tästä eteenpäin vastaavasti nimillä CR1PU1, CR1PU2, CR2PU1
ja CR2PU2, testataan puuvilla/puuvilla-liitoksessa kuten
esimerkeissä 3 ja 4 emulsioiden CRM01 ja CRM02 vaikutuksen
tutkimiseksi liimaliitosten lämmönkestoon ja adheesioon.

20 Päinvastoin kuin polyklooripreenipohjaisilla latek-
seilla, joilla liitos syntyy huoneen lämpötilassa, poly-
uretaanikoostumukset vaativat liimakerrosten esiaktivoin-
nin ennen liitoksen sulkemista. Hillityn esiaktivoinnin
lämpötilat jäljessä olevissa kokeissa ovat: 45 °C ja
25 60 °C. Täytyy huomata, että matala esiaktivointilämpötila
on aina mielenkiintoinen, kun liitoksen syntyminen on
herkkä lämmölle ja tässä suhteessa hartsin läsnäolo voi
osoittautua suotuisaksi formulaatiossa.

30 Formulaatiot ja jäljessä oleville liimoille tehty-
jen kokeiden tulokset on kerätty taulukkoon 3:

liima standardi PU1

liima standardi PU2

liima DT PU1

liima DT PU2

35 Kahdessa ensimmäisessä ei ole hartsia.

Kahdessa viimeisessä ei ole magnesiumoksidilla käsiteltyä CR-emulsiota vaan pelkästään emulsiota Dermulsène DT.

5 Magnesiumoksidilla käsiteltyjen kahden CR-emulsion vaikutus liimaliitoksen lämmönkeston on jälleen erityisen merkittävä ja sitä suurempi mitä enemmän emulsiota on reaktiivisessa hartsissa.

10 Kääntäen havaitaan, että perinteisen "tarttuvan" (liimaavan) hartsiemulsion kanssa formuloidut liimat DT/PU1 ja DT/PU2 vaikuttavat hyvin herkästi kahden standardin PU1 ja PU2 lämmönkeston.

15 Mitä tulee adheesioon emulsioiden CR ja DT läsnäolo osoittautuu yleensä suotuisaksi ja parannus on erityisen herkkä standardille PU2 esiaktivointilämpötilassa 45 °C. Toisin sanoen tässä tapauksessa voi odottaa hyviä adheesioarvoja kerroksen esiaktivointilämpötiloissa alle 45 °C.

Taulukko 3	Liima standardi		Liima DT		Liima CR1		Liima CR2	
	PU1	PU2	PU1	PU2	PU1	PU2	PU1	PU2
<u>Formulaatio (kuiva)</u>								
Lateksi Witcobond 740	100	-	100	-	100	-	100	-
Lateksi (Quilastic 156)	-	100	-	100	-	100	-	100
Dermulsenet	-	-	17,6	17,6	-	-	-	-
Emulsio CRM01	-	-	-	-	17,6	17,6	-	-
Emulsio CRM02	-	-	-	-	-	-	17,6	17,6
Piidioksidi N 20	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
10-8:inen Borchigel L75	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	-	0,8	-
Fysikaaliset ominaisuudet								
Kuiva uute (%)	58,2	40,6	57,5	-	57	42	57,1	42,1
Adheesio-ominaisuudet								
Adheesio yksikössä N/2 cm	86	68	92	82	86	92	73	103
θ-esiaktiivointi 45°C								
θ-esiaktiivointi 60°C	75	93	78	112	81	96	87	99
Liite 6								
Lämmönkesto (°C)								
θ-esiaktiivointi 45°C	105-126	80-150	99-112	72-101	143-166	125-165	126-170	108-156
θ-esiaktiivointi 60°C	100-121	90-161	100-117	78-104	134-165	140-160	127-174	103-158
Liite 7								

Patenttivaatimukset

5 1. Metallioksidilla käsiteltyyn resoliin perustuvan hartsikoostumuksen vesiemulsio, t u n n e t t u siitä, että se sisältää termoplastista terpeenifenolihartsia ja että resolin ja terpeenifenolihartsin painosuhte on 1:2 - 2:1.

10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että mainittu painosuhte on 40:60 - 60:40.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että resoli on ensisijaisesti terbutyyylifenolin ja formolin reaktiotuote.

15 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että resoli on terbutyyylifenolin ja formolin (TBDF) sekä terpeenifenolin ja formolin (TDF) reaktiotuotteiden seos painosuhteessa (TBD:TD) 90:10 - 50:50.

20 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että mainittu painosuhte on 80:20 - 65:35.

6. Jonkun patenttivaatimuksista 3 - 5 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että resolin molekyyli-paino on 1 500 - 3 500.

25 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että resolin molekyyli-paino on ensisijaisesti 2 000 - 3 000.

30 8. Jonkun patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että se sisältää resolia ja termoplastista terpeenifenolihartsia sisältävään hart-siseokseen nähden 5 - 15 % liuotinta.

35 9. Jonkun patenttivaatimuksista 1 - 8 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että metallioksidi on MgO, ZnO tai CdO käytettynä suhteessa 5 - 10 % resolin painosta.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että oksidi on MgO käytettynä suhteessa 6 - 8 % resolin painosta.

5 11. Vesipitoinen sideaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää elastomeeria, joka on polyklooripreeni (PCP), etyleenivinyylisetaattikopolymeeri (EVA), akryylnitriilibutadieenikumi (NBR), polyakrylaatti tai sen kopolymeeri, polyuretaani (PU), luonnon kautsu, styreenibutadieenipolymeeri, karboksyylistyreenibutadieeni, 10 styreeni-isopreenistyreeni (SIS) tai styreenibutadieenistyreeni (SBS), vesidispersiona ja jonkun patenttivaatimuksista 1 - 10 mukaista emulsiota.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen sideaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 10 - 100 paino- 15 osaa 50-%:ista emulsiota 100 paino-osaa 50-%:ista elastomeeridispersiota kohti.

13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen sideaine, t u n n e t t u siitä, että elastomeeri on polyklooripreeni, etyleeni/vinyylisetaattikopolymeeri, akryylnitriilibutadieeni, polyakrylaatti tai sen kopolymeeri. 20

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen sideaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 25 - 75 paino- osaa 50-%:ista emulsiota 100 paino-osaa 50-%:ista elastomeeridispersiota kohti.

Patentkrav

1. Vattenemulsion av en hartskomposition som baserar sig på en med en metalloxid behandlad resol, k ä n -
n e t e c k n a d av att den innehåller termoplastiskt
5 terpenfenolharts och att ett viktförhållande mellan resolen och terpenfenolhartset är 1:2 - 2:1.

2. Vattenemulsion enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a d av att nämnda viktförhållandet är 40:60 -
10 60:40.

3. Emulsion enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n -
n e t e c k n a d av att resolen är i första hand en
reaktionsprodukt av terbutylfenol och formol.

4. Emulsion enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k -
15 n a d av att resolen är en blandning av reaktionsprodukter av terbutylfenol och formol (TBDF) samt av terpenfenol och formol (TDF) i ett viktförhållande (TBD:TD) av 90:10 - 50:50.

5. Emulsion enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k -
20 n a d av att nämnda viktförhållandet är 80:20 - 65:35.

6. Emulsion enligt något av patentkraven 3 - 5,
k ä n n e t e c k n a d av att resolens molekylvikt är 1
500 - 3 500.

7. Emulsion enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k -
25 n a d av att resolens molekylvikt är i första hand 2 000 - 3 000.

8. Emulsion enligt något av patentkraven 1 - 7,
k ä n n e t e c k n a d av att den innehåller 5 - 15 % av
ett lösningsmedel, beräknat av en hartsblandning, som in-
nehåller resol och termoplastiskt terpenfenolarts.
30

9. Emulsion enligt något av patentkraven 1 - 8,
k ä n n e t e c k n a d av att metalloxiden är MgO, ZnO
eller CdO använd i förhållandet 5 - 10 % av resolens vikt.

10. Emulsion enligt patentkrav 9, k ä n n e -
35 t e c k n a d av att metalloxiden är MgO använd i förhållandet 6 - 8 % av resolens vikt.

11. Vattenhaltigt bindemedel, k ä n n e t e c k -
n a t av att det innehåller en elastomer, vald av poly-
klorpren (PCP), etylenvinylacetatsampolymer (EVA), akryl-
nitrilbutadiengummi (NBR), polyakrylat eller dess sampoly-
5 mer, polyuretan (PU), naturgummi, styrenbutadienpolymer,
karboxylstyrenbutadien, styren-isoprenstyren (SIS) eller
styrenbutadienstyren (SBS), som en vattendispersion och en
emulsion enligt något av patentkraven 1 - 10.

12. Bindemedel enligt patentkrav 11, k ä n n e -
10 t e c k n a t av att det innehåller 10 - 100 viktdelar av
en 50-procentig emulsion per 100 viktdelar av en 50-pro-
centig elastomerdispersion.

13. Bindemedel enligt patentkrav 12, k ä n n e -
t e c k n a t av att elastomeren är polyklorpren, ety-
15 len/vinylacetatsampolymer, akrylnitrilbutadien, polyakry-
lat eller dess sampolymer.

14. Bindemedel enligt patentkrav 13, k ä n n e -
t e c k n a t av att det innehåller 25 - 75 viktdelar av
en 50-procentig emulsion per 100 viktdelar av en 50-pro-
20 centig elastomerdispersion.