NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **309776** (13) B1

(51) Int Cl[7] C 09 J 131/02, 5/00, 11/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19952287	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1995.06.09		
(24) Løpedag	1995.06.09	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	1995.12.12	(30) Prioritet	1994.06.11, DE, 4420484
(45) Meddelt dato	2001.03.26		

(71) Patenthaver Clariant GmbH, Am Unisys-Park 1, D-65843 Sulzbach, DE
(72) Oppfinner Martin Jakob, Kelkheim, DE
Volker Matz, Frankfurt am Main, DE
(74) Fullmektig Bryns Zacco AS, 0106 Oslo

(54) Benevnelse **Vandig dispersjonslim, fremgangsmåte for fremstilling og anvendelse av det samme**

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag

Vandig dispersjonlim med en pH-verdi mellom 2 og 6, inneholder homo- eller kopolymere polyvinylestere, polymere beskyttelseskolloider, vannoppløselige forbindelser som kan danne komplekser med de polymere beskyttelseskolloidene og minst delvis maskerte polyaldehyder med minst 3 karbonatomer, fra hvilke aldehydgrupper er kontrollert frigivbare i sure medier, egner seg for liming av porøse og halvporøse substrater.

Foreliggende oppfinnelse angår vandige dispersjonsklebestoffer på polyvinylester-basis med en praktisk rettet brukstid, hvis film har en forhøyet vannresistens, fremstillingen av dette dispersjonsklebestoffet såvel som dets anvendelse for liming av porøse og halvporøse substrater.

Vandige dispersjoner av polyvinylestere, spesielt av polyvinylacetat, blir anvendt som vannklebestoff for klebing av tre og andre porøse substrater. Kjemien til disse i stort omfang industrielt fremstilte klebestoffene har lenge vært gjenstand i patentlitteratur og beskrevet i fagpublikasjoner, eksempelvis i Wood Adhesives - Chemistry and Technology, bind 1, kapittel 7, Marcel Dekker, New York, 1983.

En undergruppe av polyvinylesterdispersjonene kan danne slike med forhøyet vannresistens i deres film. Den lave motstandsdyktigheten til klebeforbindelser på polyvinylesterbasis overfor vann, skyldes for stor del nærværet av hydrofile stabiliseringsmidler, spesielt av polyvinylalkohol, som vanligvis blir anvendt ved fremstillingen av klebestoffdispersjonen. En mulig vei for å oppnå en forbedring av vannresistensen består således eksempelvis i å redusere hydrofilisiteten til klebestoffet ved en tverrbinding av polyvinylalkoholen med reaktive forbindelser.

Således fåes ifølge DE-B 22.61.402 en polyvinylesterdispersjon som blir blandet med en harpiks som virker tverrbindende, eksempelvis en urinstoff-formaldehydharpiks i kombinasjon med en fri organisk eller uorganisk syre eller et surt metallsalt, til vannfaste tilklebinger.

En annen lenge kjent måte for å redusere hydrofilisiteten til klebestoffet, består i kopolymerisasjon av vinylestere i nærvær av monomerer som kan tverrbindes med polyvinylalkohol som N-metylol(met)akrylamid. En slik måte blir eksempelvis beskrevet i US-A 3.301.809. I kombinasjon med sure herdere,

eksempelvis organiske syrer eller sure ammoniumsalter, blir det oppnådd vannresistente klebestoffer.

US-A 3.563.851 foreslår som herdemiddel for tverrbindbare, polyvinylacetat-klebestoffdispersjoner stabilisert med polyvinylalkohol, spesielt de sure saltene til Al(III) såvel som til Cr(III).

Gjenstanden for patentskriftene DE-C 26.20.738 og DE-A 39.42628 er også surt katalyserte tverrbindende klebestoffsystemer på basis av kopolymerisater av vinylestere med tverrbindbare komonomerer, derunder N-metylolakrylamid. Også disse klebemidlene krever anvendelsen av vannoppløselige sterke syrer eller deres metallsalter, spesielt av saltene til Cr(III), Al(III), Fe(III) og Zr(IV). For oppnåelse av varmtvannbestandige klebeforbindelser ifølge prøvenorm DIN EN 204, som tilfredsstiller kravgruppe D4 (tidligere DIN 68602 B4), er ifølge DE-A 39.42628 ytterligere kopolymerisering av høyforgrenede karboksylsyrevinylestere nødvendig, når det blir anvendt sure aluminiumsalter som herdere.

Hva angår disse klebestoffsystemer, som blir utelukkende tverrbundet katalysert ved sure herdere, er det også kjent å tilsette dispersjonene senere forskjellige tilsetningsstoffer, som forhøyer vannfastheten til klebestoffforbindelsene fremstilt med disse dispersjonene. Virkningen av disse additivene beror på tverrbindingsreaksjoner, som innbefatter polyvinylalkoholen.

En gruppe av disse additivene danner hydrofobe, alifatiske eller aromatiske polyisocyanater. I US-A 3.931.088 blir det nevnt tilsetningen av polyfunksjonelle isocyanatforbindelser, eksempelvis toluidendiisocyanat, til vandige klebestoffdispersjoner som inneholder polyvinylalkohol. Tilsettingen av disse forbindelsene skjer i oppløsningsmidler.

Som videreutvikling beskriver EP-A 0.206.059 en i vann dispergerbar polyisocyanat-tilberedning, hvor isocyanat-gruppene delvis er maskert med emulgatorer. Tilsetningen av disse produktene til polyvinylacetat-dispersjoner, gir varmtvannsbestandige forklebinger som kategoriseres i belastningsgruppene i DIN EN 204/D4.

En videre gruppe av additiver som forbedrer vannresistensen til dispersjonsklebestoffene, er polyfunksjonelle aldehyder.

I US-A 3.932.335 blir det ved tilsetning av glykosal i kombinasjon med vannoppløselige polyoler, oppnådd polyvinyl-esterdispersjoner, som gir vannfaste limforbindelser.

EP-A 0.191.460 beskriver polyvinylacetatdispersjoner stabilisert med polyvinylalkohol, som blir tverrbundet med glutardialdehyd og som gir en film som er resistent mot kokende vann i et tidsrom på minst 30 minutter.

For anvenderen gir de ovenfor nevnte herdesystemene noen ulemper. Anvendelsen av sure herdere fører spesielt ved anvendelse av større mengder, til en viskositetsreduksjon av dispersjonen. Dessuten bevirker større mengder av disse tilsetningsstoffene, spesielt i tilfelle av krom- og aluminiumsalter, en uønsket stigning i dispersjonshvittpunket såvel som en reduksjon i korttidsherdefastheten. Ved en separat tilblanding av en sur saltoppløsning, kan dette resultere i korrosjon på påføringsanordningene. Dessuten representerer de vandige oppløsningene av saltene ved påføring farlige stoffer, på grunn av deres irriterende virkning. Ved anvendelsen av de dessuten toksiske krom(III)-saltene forstyrrer den blågrønne limfugen det optiske inntrykket av de limte gjenstandende, spesielt ved lyse tresorter.

Anvendelsen av urinstoff-formaldehydharpikser ifølge DE-B 22.61.402, fører til en gradvis frigiving av formaldehyd fra

limet. Ved anvendelse av tverrbindende polyisocyanater ifølge EP-A 0.206.059, er en gradvis skumming av tilberedningene ved påføring på grunn av frigitt karbondioksyd forstyrrende (sammenligningseksempler V1, V2 og V3, tabell 1).

Dispersjonsklebestoffer fremstilt ifølge EP-A 0.191.460 under tilsetning av polyaldehyder, oppfyller de eksisterende krav allerede delvis, til tross for det kan det med systemene, hvis limforbindelser har en høy vannbestandighet, ikke samtidig bli oppnådd den nødvendige praksisrettede brukstiden på minst 8 timer. Dessuten har denne typen systemer på grunn av den høye andelen av fritt polyaldehyd en sterk luktbelastning (sammenligningseksempel V4, tabell 1).

Det er derfor en oppgave å fremskaffe en polyvinylesterdispersjon for lim, som ved praktisk rettet brukstid har forbedrede klebeegenskaper og muliggjør limforbindelser med en forhøyet vannbestanddighet i forhold til sammenlignbare systemer, uten at den har ulempene til de kjente limene.

Det er nå funnet at denne oppgaven kan bli løst ved en vandig polyvinylesterdispersjon, som ved siden av polymere beskyttelseskolloider, inneholder vannoppløselige forbindelser og derivater av polyaldehyder som kan danne komplekser med beskyttelseskolloider, fra hvilke sure aldehydgrupper kan frigis.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebrakt et vandig dispersjonslim med en pH-verdi mellom 2 og 6, kjennetegnet ved at det inneholder homo- eller kopolymere polyvinylestere, polymere beskyttelseskolloider, vannoppløselige forbindelser som kan danne komplekser med de polymere beskyttelseskolloidene og minst delvis maskerte polyaldehyder med minst 3 karbonatomer, fra hvilke det i sure medier kontrollert kan frigis aldehydgrupper.

Foretrukne trekk ved dispersjonstrinnet ifølge oppfinnelsen fremgår fra medfølgende krav 2 - 13 og som vist nedenfor i beskrivelsen.

Som dispersjonspolymerer som blir anvendt som polymerbasis i oppfinnelsens dispersjonslim, er homo- eller kopolymere polyvinylestere egnet.

Som monomerer for disse homo- eller kopolymere polyvinylesterne kommer vinylformiat, vinylacetat, vinylpropionat, vinylisobutyrat, vinylpivalat, vinyl-2-etyl-heksanoat, vinylester av mettede forgrenede monokarboksylsyrer med 9 til 10 karbonatomer i syreresten, vinylester av langkjedede, mettede eller umettede fettsyrer som eksempelvis vinyllaurat, vinylstearat såvel som vinylestere av benzosyre og substituerte derivater av benzosyre som vinyl-p-tert.-butylbenzoat, i betraktning. Blant disse er imidlertid vinylacetat spesielt foretrukket. De nevnte vinylesterne kan i polyvinylester også foreligge ved siden av hverandre. Andelen av disse vinylesterne utgjør i polymerisatet minst 50 vekt-%, fortrinnsvis minst 75 vekt-%.

Ytterligere etylenisk umettede monomerer som kan bli kopolymerisert med vinylesteren, er α,β-umettede syrer, eksempelvis akrylsyre, metakrylsyre, såvel som deres ester med primære og sekundære mettede enverdige alkoholer med 1 til 18 karbonatomer, eksempelvis metanol, etanol, propanol, butanol, 2-etylheksylalkohol, cykloalifatiske alkoholer såvel som lengerkjedede fettalkoholer. Videre kan α,β-umettede dikarboksylsyrer, eksempelvis maleinsyre, fumarsyre, itakonsyre eller sitrakonsyre, såvel som deres mono- eller diestere med mettede enverdige alifatiske alkoholer med 1 til 18 karbonatomer, bli anvendt sammen med disse. Andelen av disse komonomerene av den totale monomermengden utgjør opptil 25 vekt-%, fortrinnsvis 0,1 til 15 vekt-%.

Egnede komonomerer er dessuten etylenisk umettede hydrokarboner som etylen eller α-olefin med 3-18 karbonatomer, eksempelvis propylen, butylen, foruten styren, vinyltoluen, vinylxylen såvel som halogenerte, umettede alifatiske hydrokarboner, eksempelvis vinylklorid, vinylfluorid, vinylidenklorid, vinylidenfluorid. Andelen av disse komonomerene av den totale monomermengden utgjør opptil 50 vekt-%, fortrinnsvis 1 til 25 vekt-%.

Dessuten kan flere ganger etylenisk umettede monomerer eksempelvis diallylftalat, diallylmaleinat, triallylcyanurat, tetra-allyloksyetan, divinylbenzen, butandiol-1,4-dimetakrylat, trietylenglykoldimetakrylat, divinyladipat, allyl(met)-akrylat, vinylkrotonat, metylenbisakrylamid, heksandioldiakrylat, pentaerytroldiakryalt og trimetylolpropantriakrylat i polymer være inneholdt i polymerisatet. Andelen av disse komonomerene i den totale monomermengden utgjør opptil 10 vekt-%, fortrinnsvis 0,01 til 2 vekt-%.

Spesielt egnet er komonomerer med N-funksjonelle grupper, derunder spesielt(met)akrylamid, allylkarbamat, akrylnitril, N-metylol(met)akrylamid, N-metylolallylkarbamat såvel som N-metylolesterne, -alkyleterne eller mannikbasene til N-metylol(met)akrylamidet eller N-metylolallylkarbamat, akrylamidoglykolsyre, akrylamidometoksyeddiksyremetylester, N-(2,2-dimetoksy-1-hydroksyetyl)akrylamid, N-dimetylaminopropyl(met)akrylamid, N-metyl(met)akrylamid, N-butyl(met)akrylamid, N-cykloheksyl(met)akrylamid, N-dodecyl(met)akrylamid, N-benzyl(met)akrylamid, p-hydroksyfenyl(met)akrylamid, N-(3-hydroksy-2,2-dimetylpropyl)metakrylamid, etylimidazolidonmetakrylat, N-vinylformamid, N-vinylpyrrolidon. Andelen av disse komonomerene av den totale monomermengden utgjør opptil 15 vekt-%, fortrinnsvis 0,1 til 10 vekt-%.

Ytterligere spesielt egnede komonomerer som, på grunn av deres funksjonelle grupper i kombinasjon med derivatene av polyaldehyder kan forbedre de klebetekniske egenskapene og

vannfastheten til dispersjonen, er hydroksyfunksjonelle monomerer som hydroksyetyl(met)akrylat, hydroksypropyl(-met)akrylat såvel som deres addukter med etylenoksyd eller propylenoksyd. Andelen av disse komonomerene av den totale monomermengden, utgjør opptil 25 vekt-%, fortrinnsvis 0,1 til 15 vekt-%.

Spesielt egnet er dessuten komonomerer som er tverrbindbare eller selvfornettende over karbonylgrupper, fra gruppen diacetonakrylamid, allylacetoacetat, vinylacetoacetat såvel som acetoacetoksyetyl(met)akrylat. Andelen av disse komonomerene i den totale monomerblandingen utgjør opptil 10 vekt-%, fortrinnsvis 0,01 til 5 vekt-%.

Andelen av komonomerene som kan være inneholdt i polymerisatet ved siden av vinylesterenhetene, utgjør tilsammen opptil 50 vekt-%.

Ved siden av de homo- eller kopolymere polyvinylesterne inneholder oppfinnelsens limdispersjoner polymere beskyttelseskolloider. Egnet er eksempelvis polyvinylalkohol, spesielt polyvinylalkohol med hydrolysegrad 60-100 mol-%, fortrinnsvis 70 til 98 mol-%, og viskositeter til den 4 vekt-%-ige vandige oppløsningen ved 20°C, på 2 til 70 mPa·s. Anvendelsen av omsetningsprodukter av polyvinylalkohol med diketer eller kopolymerer, karboksylgruppebærende typer av polyvinylalkoholer, er også tillatelig. Dessuten kan det som beskyttelseskolloid bli benyttet foretrede cellulosederivater, eksempelvis hydroksyetylcellulose eller karboksymetylcellulose. Disse kan enten bli anvendt alene eller i kombinasjon med polyvinylalkohol. Også egnet er polyvinylpyrrolidon, polykarboksylsyrer som polyakrylsyre såvel som kopolymerer av maleinsyre eller maleinsyreanhydrid med etylenisk umettede forbindelser som metylvinyleter eller styren.

Av faststoffandelen utgjør andelen av polmere beskyttelseskolloider fortrinnsvis 1 til 20 vekt-%, spesielt 2 til 10 vekt-%.

I tillegg til de polymere beskyttelseskolloidene kan det tilsammen bli anvendt opptil 2 vekt-% på basis av polymerisatet av ikke-ioniske og/eller ioniske emulgatorer i polymerisasjonsblandingen.

Under minst delvis maskerte polyaldehyder, altså forbindelser med minst to aldehydgrupper, av hvilke det i vandige sure medier blir frigitt aldehydgrupper, blir det forstått forbindelser som fortrinnsvis ved en pH-verdi mellom 2 og 6, spesielt mellom 2,5 og 4, undergår en kontrollert hydrolyse og derved frigir en innstillbar mengde aldehydgrupper pr. tidsenhet. I disse derivatene av polyaldehyder blir minst en del av aldehydgruppene, fortrinnsvis totalmengden av aldehydgrupper, først blokkert.

Spesielt foretrukne derivater av polyaldehyder er deres bisulfittaddukter. Som mot-ioner er det i disse bisulfittadduktene fortrinnsvis inneholdt litium-, natrium-, kalium-, magnesium-, kalsium-, aluminium-, ammoniumioner eller substituerte ammoniumioner. Egnet er eksempelvis bisulfittadduktene av malondialdehyd, propanondial (mesoksaldialdehyd), suksindialdehyd, butanondial, glutardialdehyd, adipaldehyd, ß-metylglutardialdehyd, pimelindialdehyd, suberindialdehyd (kork-syredialdehyd), malein- og fumarsyredialdehyd, korksyredialdehyd, sebacinsyredialdehyd, eplesyredialdehyd, såvel som ftaldialdehyd, isoftaldialdehyd, tereftaldialdehyd såvel som kjernesubstituerte derivater av disse forbindelsene. Spesielt egnet er bisulfittaddukter av alifatiske dialdehyder med minst 3 karbonatomer. Blant disse er glutardialdehydbisalkalihydrogensulfitter spesielt foretrukkete.

Ytterligere egnede derivater ifølge oppfinnelsen av de minst bifunksjonelle aldehydene, er deres åpenkjedige acetaler med alifatiske (C_1-C_{20})-, fortrinnsvis (C_1-C_{12})-monoalkoholer, spesielt metanol og etanol, såvel som deres cykliske acetaler med minst bifunksjonelle alkoholer, fortrinnsvis etylenglykol, 1,2-propylenglykol, 1,3-propylenglykol.

Eksempelvis kan nevnes klormalondialdehydbisdietylacetal, suksindialdehydmono- og -bisdimetylacetal, suksindialdehydbisdietylacetal, 2-bromsuksindialdehydbisdimetylacetal, oksiminosuksindialdehydbisdimetylacetal og bisdimetyl- og bisdietylacetalene av maleindialdehydet.

Under denne gruppen faller dessuten de intramolekylære cykliske acetalene av suksindialdehyd, maleindialdehyd og glutardialdehyd såvel som høyere ringsubstituerte derivater av dem som 2,5-dimetoksytetrahydrofuran, 2,5-dietoksytetrahydrofuran, 2,5-dihydro-2,5-dimetoksyfuran, 2,5-dihydro-2,5-dietoksyfuran fortrinnsvis 3-formyl-2,5-dimetoksytetrahydrofuran såvel som 2,6-dimetoksy-tetrahydro-2H-pyran og 2,6-dietoksytetrahydro-2H-pyran. Spesielt egnede forbindelser fra disse gruppene er de åpenkjedige bisdimetyl- og bisdietylacetalene av malondialdehyd og glutardialdehyd og de cykliske acetalene av suksindialdehyd.

Videre egnede derivater av polyaldehyder er enoletere, enolestere, acylat eller blandede acylatetere av polyfunksjonelle aldehyder. Blant disse eksisterer også forbindelser som inneholder aldehydgrupper, som av konstitusjonelle grunner overveiende foreligger i enolformen, eksempelvis oksybrenztraubensyrealdehyd (redukton). Disse, såvel som omsetningsprodukter av enolet, hvor resten av aldehydgruppene som ikke foreligger i enolformen kan være videre maskert, er også egnede derivater.

Derivater av polyaldehyder som også er egnede ifølge oppfinnelsen, er de spaltbare omsetningsproduktene av

polyaldehydene med nitrogenforbindelser. Til disse derivatene hører oksimer, oksimestere, oksimetere, iminer (Schiffske baser), enaminer, aminaler, hydrazoner, semikarbazoner, α,α-diuretaner og enaminuretaner av polyfunksjonelle aldehyder.

Eksempelvis kan nevnes glutardialdehyd-dioksim, ftaldialdehydmono- og -dioksim, ftaldialdehydoksimsemikarbazon, isoftalaldoksim, tereftalaldoksim, tereftalaldehyd-dihydrazon, anilene av malondialdehyd, suksindialdehyd og glutaraldehyd.

Blant de her nevnte maskeringsmulighetene er naturligvis også blandingsformer tillatelig innen oppfinnelsens ramme.

Den anvendte mengde av derivater av polyaldehydene utgjør 0,001 vekt-% til 10 vekt-% av faststoffet i limdispersjonen, og avhenger av typen tilsatt derivat såvel som sammensetningen av dispersjonen. Det foretrukne området ligger mellom 0,01 og 5 vekt-%, spesielt mellom 0,1 og 2 vekt-% av faststoffet i limdispersjonen.

Som forbindelser som kan danne komplekser med de polymere beskyttelseskolloidene, egner seg fortrinnsvis salter, spesielt de sure saltene med flerverdige kompleksbare kationer, som eksempelvis oppført i DE-B 22.61.402, DE-C 26.20.738 og DE-A 39.42.628. Anvendt blir fortrinnsvis de vannoppløselige metallsaltene av Al(III) eller Zr(IV), spesielt aluminiumklorid, aluminiumnitrat og zirkonoksyklorid. Forbindelser som eventuelt er egnet for kompleksdanning med de polymere beskyttelseskolloidene, er syrer og salter med oksoanioner, fortrinnsvis oksoanioner, som er istand til binding av polyanioner, eksempelvis borater og fosfater. Spesielt egnet er den frie borsyren og fosforsyren. Andelen av forbindelsene som kan danne komplekser med beskyttelseskolloidene, utgjør fortrinnsvis 0,1 til 20 vekt-%, spesielt 0,5 til 10 vekt-% på basis av limdispersjonen.

Limdispersjonen kan videre inneholde vanlige tilsetningsstoffer, eksempelvis filmdannelseshjelpemiddel for MFT-reduksjon, myknere, skummingsdempere, fyllstoffer og konserveringsmidler.

Faststoffinnholdet i oppfinnelsens klebestoffdispersjoner utgjør vanligvis 20 til 65 vekt-%, spesielt 30 til 60 vekt-%.

Limdispersjonen har en sur pH-verdi som ligger i et pH-område hvor oppfinnelsens derivater av polyaldehyd langsomt blir hydrolysert og aldehydgruppene blir kontrollert frigitt. Dette pH-området ligger mellom 2 og 6, fortrinnsvis mellom 2,5 og 4. En egnet pH-verdi kan bli oppnådd allerede etter emulsjonspolymeriseringen av de homo- eller kopolymere vinylesterne eller kan bli innstilt etterskuddsvis ved tilsetting av sure forbindelser.

For å innstille pH-verdien i det ønskede sure området, er organiske eller uorganiske Lewis- og Brønsted-syrer egnet. Foretrukne egnede Brønsted-syrer har en pK_S-verdi på < 2,5, eksempelvis saltsyre, svovelsyre, salpetersyre, perklorsyre, p-toluensulfonsyre, spesielt fosforsyre. Som Lewis-syre er spesielt egnet de sure saltene av metallioner som danner komplekser, spesielt aluminiumklorid, aluminiumnitrat og zirkonoksyklorid.

Gjenstand for foreliggende oppfinnelse er ytterligere en fremgangsmåte for fremstilling av oppfinnelsens dispersjonslim, kjennetegnet ved at det først blir fremstilt en homo- eller kopolymer polyvinylesterdispersjon i nærvær av polymere beskyttelseskolloider, som deretter blir blandet med kompleksbare metallsalter eller syrer og til sist blandet med i det minste delvis maskerte polyaldehyder. Foretrukne trekk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen fremgår av medfølgende krav 15 og 16.

Fremstillingen av polyvinylester-dispersjonen blir foretatt under vanlige kontinuerlige eller diskontinuerlige fremgangsmåter for radikalisk emulsjonspolymerisering. Her anvendes vannoppløselige og/eller oljeoppløselige initiatorsystemer som peroksodisulfat, azoforbindelser, hydrogenperoksyd, organisk hydroperoksyd eller dibenzoylperoksyd. Disse kan enten bli anvendt for seg eller i kombinasjon med reduserte forbindelser som Fe(II)-salter, natriumpyrosulfitt, natriumhydrogensulfitt, natriumsulfitt, natriumditionitt, natriumformaldehydsulfoksylat, askorbinsyre som redokskatalysatorsystem.

De polymere beskyttelseskolloidene og emulgatorene kan bli tilsatt før, under eller etter polymerisasjonen. Til denne dispersjonen blir så forbindelsene som danner komplekser med de polymere beskyttelseskolloidene og derivatene av polyaldehydene tilsatt og, hvis nødvendig, blir pH-verdien bragt til det ønskede område ved tilsetning av Lewis- eller Brønstedsyrer.

Det er spesielt foretrukket at polyvinylester-dispersjonen utstyrt med de polymere beskyttelseskolloidene, først blir forformulert med forbindelsene som danner komplekser, fortrinnsvis sure metallsalter, henholdsvis salter eller syrer av oksoanioner, spesielt aluminiumklorid, aluminiumnitrat eller zirkonoksyklorid henholdsvis fosforsyre eller borsyre, og først deretter blir det tilsatt derivatene av polyaldehydene som tokomponentsystem.

Tilsetningen av disse komponentene til polyesterdispersjonen kan enten skje ved oppløsning av de rene forbindelsene i dispersjonen eller ved tilsetting av en oppløsning i et egnet oppløsningsmiddel, eksempelvis alifatiske alkoholer, eller en vandig oppløsning. Fortrinnsvis skjer tilsetningen i form av en konsentrert vandig oppløsning for å minimalisere viskositetsreduksjonen i limdispersjonen. Forbindelser som fortrinnsvis blir tilsatt som derivater av polyaldehydene,

glutardialdehydbisnatriumhydrogensulfitt og glutardialdehydbiskaliumhydrogensulfitt, kan eksempelvis bli tilsatt i form av en vandig oppløsning på ca. 20 vekt-%.

Et uønsket viskositetsreduksjon i dispersjonen etter tilsetning av en vandig oppløsning av derivater av polyaldehydet, kan fordelaktig bli forebygget ved at det i den vandige oppløsningen på forhånd blir tilsatt tilsetningsstoffer som øker oppløsningens viskositet. Disse kan spesielt være de polymere beskyttelseskolloidene, fortrinnsvis polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon eller foretrede cellulosederivater, eksempelvis hydroksyetylcellulose eller karboksymetylcellulose. Oppløsningen blir innarbeidet i dispersjon med vanlige anordninger, eksempelvis vinge- eller ankerrører.

Innen rammen av oppfinnelsens fremgangsmåte, er det også mulig med en forformulering av polyvinylesterdispersjonen med polyaldehyd-derivater. Her blir først en homo- eller kopolymer polyvinylester-dispersjon fremstilt i nærvær av polymere beskyttelseskolloider, som ved en pH-verdi over 4 først blir blandet med det minst delvis maskerte polyaldehyder, og deretter metallsalter som kan danne komplekser eller syrer. I dette tilfelle skal dispersjonen, hvis mulig, ha en nøytral pH-verdi, fortrinnsvis over 5, spesielt over 6, hvorved polyaldehyd-derivatene forblir stabile. I dette tilfellet kan dispersjonens pH-verdi også etterskuddsvis bli hevet til den ønskede verdi ved tilsetning av vanlige nøytraliseringsmidler. Systemet blir så fortrinnsvis aktivert ved tilsetning av egnede mengder av en sur forbindelse, som kan danne et kompleks, spesielt en vandig oppløsning av aluminiumklorid, aluminiumnitrat, zirkonoksyklorid eller fosforsyre.

En ytterligere utførelsesform av fremgangsmåten, ved hvilken en formulering av polyvinylesterdispersjonen med polyaldehydderivatene blir foretatt, består i at det ved anvendelse av

oppfinnelsens spesielt foretrukne bisulfittaddukter av polyfunksjonelle aldehyder, kan disse også bli oppnådd in situ i limdispersjonen. For dette blir først en homo- eller kopolymer polyvinylester-dispersjon fremstilt i nærvær av polymere beskyttelseskolloider, som ved pH-verdier over 5 blir tilsatt polyfunksjonelle aldehyder og forbindelser som i vandige systemer gir hydrogensulfittioner, og deretter blir blandet med komplekserbare metallsalter eller syrer.

Dispersjonen har et pH-verdi-område som er egnet for dannelse av bisulfitt-addukter, som enten før eller etter tilsetning av saltene som gir hydrogensulfittioner, blir innstilt med vanlige nøytraliseringsmidler, eksempelvis fortynnet natronlut. pH-verdien skal i dette tilfelle ligge over 5, spesielt over 6. Egnede forbindelser som i vandige systemer gir hydrogensulfittioner, er salter som alkalihydrogensulfitter, alkalisulfitter og alkalipyrosulfitter. Spesielt foretrukket er de tilsvarende natriumsaltene. Til denne dispersjonen blir så det polyfunksjonelle aldehyd tilsatt som substans eller i form av en fortrinnsvis vandig oppløsning og ved hjelp av vanlige røreaggregater homogent fordelt i dispersjonen. Maskeringsgraden av det polyfunksjonelle aldehydet kan bli innstilt ved valg av forholdet mellom stoffmengden av hydrogensulfitt og de tilstedeværende aldehydgruppene. Fortrinnsvis skal minst et stöchiometrisk forhold mellom hydrogensulfittionene på den ene siden og de tilstedeværende aldehydgruppene på den andre siden, bli innstilt. Fordelaktig blir mengden av tilsatt salt utmålt slik at det foreligger et lite overskudd på minst 0,1 ekvivalent hydrogensulfitt pr. aldehydgruppe.

Likeledes er det også mulig med en variant av den ovenfor beskrevne fremgangsmåten, ved hvilken først det polyfunksjonelle aldehyd blir overført til dispersjonen som eventuelt på forhånd har blitt økt til en pH-verdi på 5, og som deretter ved tilsetting av de ovenfor beskrevne saltene som etter

dissosiasjon gir hydrogensulfittioner, omsettes i den vandige fasen i dispersjonen til oppfinnelsens maskerte produkter.

I begge tilfeller skjer en aktivering av systemet med de allerede beskrevne sure komplekserbare forbindelsene.

Oppfinnelsens limdispersjoner har en brukstid på minst 8 timer, fortrinnsvis minst 16 timer og spesielt minst 24 timer. Limforbindelsene i oppfinnelsens limdispersjoner har en vannbestandighet som er forbedret i forhold til sammenlignbare systemer. De tilsvarer således minst belastningsgruppe D2, fortrinnsvis D4, spesielt D4, ifølge prøvenorm DIN EN 204.

Gjenstand for oppfinnelsen er dessuten anvendelsen av oppfinnelsens dispersjonslim for liming av porøse og halvporøse substrater, henholdsvis som vannresistent lim for celluloseholdige substrater.

Spesielt egnethet for oppfinnelsens limtilberedninger ligger i anvendelsen av lim resistent for kokende vann, spesielt for cellulosesubstrater som tre. Limet egner seg for manuell eller maskinell påføring foruten spesielt også for anvendelser hvor limfugene blir herdet med høyfrekvent vekselstrøm.

Ytterligere generelle anvendelseseksempler er vannfast liming av papir, papp, bølgepapp, skumstoff, sement, skinn, tekstil eller press-sjiktstoffer.

Andre anvendelser ligger i lim for byggeområdet som gulv-, vegg- eller taklim eller som møbelfolie- eller teppebakside-lim.

Ytterligere egnede områder ligger i vannfaste bindemidler for trefiberplater eller fiberskinn såvel som bindemiddel for isolasjonsmaterialer av papir- eller kunststoff-fibre,

foruten i vannresistente byggstoffdispersjoner som bindemiddel for puss eller sement. Dessuten kan ved byggestoffdispersjoner sperrevirkningen ovenfor oppløsningsmidler i betong og byggmørtel bli forbedret ved oppfinnelsens tverrbindingsmiddel.

Et innsatsområde er også tekstilområdet, hvor oppfinnelsens limdispersjoner egner seg som bindemiddel for tekstil og "non-woven", og kan bli anvendt for tekstiltrykk og som tekstilappretur.

Det blir fremhevet at det ved oppfinnelsens dispersjonslim fortrinnsvis dreier det seg om systemer som er isocyanatfrie og hovedsakelig formaldehydfrie. Spesielt i dispersjoner som inneholder formaldehydavgivende bestanddeler, gir de spesielt foretrukne hydrogensulfittadduktene av polyaldehydene dessuten den ytterligere fordel at det ved den sure spaltingen og etterfølgende tverrbindingen fungerer frigitte hydrogensulfitt også som formaldehydfanger, og således blir konsentrasjonen av fritt formaldehyd i limet eller bindemidlet betydelig redusert.

De etterfølgende eksemplene tjener for forklaring av oppfinnelsen. Delene og prosentene angitt i eksemplene er på basis av vekten, såvidt annet ikke er anmerket.

Basisdispersjon A1

I en glassomrøringsreaktor med ankeromrører, som er ustyrt med tilførselsmuligheter, tilbakeløpskjøler, manteloppvarming og -avkjøling, ble det fremstilt en oppløsning av 6 deler ®Mowiol 18-88 (Hoechst AG, delforsåpet polyvinylalkohol med hydrolysegrad 88 mol-%) i 92 vektdeler avionisert vann. Etter tilsetting av 0,1 deler skummingsdemper ®Agitan 280 (Münzing-Chemie) og 0,006 vekt-deler ®Rongalit C (Natrium-Formaldehyd-Sulooxylat, BASF), ble det emulgert inn 5 av totalt 100 deler vinylacetat. Den indre temperatur ble hevet til 50°C og polymerisasjonen startet etter tilsetning av en

oppløsning av 0,03 deler ®Trigonox AW 70 (tert.-butylhydroperoksyd 70%, Akzo- Chemie) i 0,5 deler vann.

Etter start av reaksjonen ble det i løpet av 3 timer parallelt dosert til to tilløp, det ene bestående av 95 deler vinylacetat med 0,09 deler tert.-butylhydroperoksyd (70%) og det andre 0,03 deler Rongalit C i 10 vektdeler vann. Manteltemperaturen ble styrt slik at polymerisasjonen forløp tilbakeløpsfritt ved en langsomt stigende innetemperatur fra 68°C ved starten til ca. 80°C. Deretter ble det ved etterfølgende tilsetninger av vandige oppløsninger på 0,014 deler tert.-butylhydroperoksyd (70%) og 0,004 deler Rongalit C polymerisert etter. Etter avkjøling ble 4 deler butyldiglykolacetat langsomt rørt inn i dispersjonen.

Faststoffinnhold; 50,8%
Viskositet Brookfield RVT, Spindel 6, 20 omdr.pr.min.:
23.600 mPa·s

Basisdispersjon A2 til A4

Fremstillingen skjedde på den ovenfor beskrevne måte, med den forskjell at kun 80 deler vann ble anvendt i polymerisasjonsblandingen og at det som det tredje tilløp ble tilsatt en oppløsning av 0,5 (ved A2), 1 (ved A3) og 2 deler N-metylolakrylamid (ved A4) i 12 deler vann. Oppløsningen ble fremstilt ved fortynning av kommersielt tilgjengelig 48% oppløsning av N-metylolakrylamid. Mengden av det doserte vinylacetat ble respektivt redusert med den tildoserte mengden av N-metylolakrylamid til 94,5 hhv. 94 og 93 deler.

Dispersjon A2
Faststoffinnhold: 50,1%
Viskositet Brookfield RVT 6/20: 17.800 mPa·s

Dispersjon A3
Faststoffinnhold; 50,0%
Viskositet Brookfield RVT 6/20: 20.200 mPa·s

Dispersjon A4
Faststoffinnhold; 49,9%
Viskositet Brookfield RVT 6/20: 29.400 mPa·s

Eksempler 1 til 15 og sammenligningseksempel V1 til V4
Basisdispersjonene A1 til A4 ble (opptil eksempel 8) først blandet med 10% vandig oppløsning av aluminiumklorid. Den tilsvarende mengdene av faststoff $AlCl_3$, på basis av faststoffet til dispersjonen, er oppført i tabell 1 sammen med de resulterende pH-verdiene til blandingen. Etter en modningstid på minst en dag, fulgte tilblanding av herderen. Mengden herder finnes også i tabell 1.

Måling av strekkfasthetene av bøketreprøvestykker etter behandling med kokende vann ifølge prøvenorm DIN EN 204/D4

Fremstillingen av prøvelegement skjedde ifølge fremgangsmåten i DIN EN 205 (tidligere DIN 53254). Limingen og prøvingen ble gjennomført med hensyn til de følgende data:

Modningstid etter herdetilsetning:	2 timer
Limpåføring:	150 ± 20 g/m^2 påføring på begge sider
Åpen ventetid:	3 minutter
Lukket ventetid:	3 minutter
Presstid:	2 timer
Presstrykk:	0,7 ± 0,1 N/mm^2
Antall prøvelegemer pr. prøverekke:	20
Prøving etter lagring ifølge DIN EN 204 D4/5:	7 dager normalklima*) 6 timer i kokende vann 2 timer i kaldt vann
Prøvetemperatur:	23°C ± 2°C
Matningshastighet:	50 mm/min.

Tilpasningen til belastningsgruppe D4/5 skjedde ved en strekkfasthet på ≥ 4 N/mm^2.

*) 23 ≥ 2°C og 50 ± 5% relativ luftfuktighet

Brukstid:

Herunder blir det tidsrom forstått hvor limdispersjonen etter herdetilsetning enda er flytende med en viskositet ≤ 40.000 mPa·s ifølge Brookfield RVT 6/20.

TABELL 1

Eksempel	Basisdis-persjon	Komo-nomer	%$AlCl_3$ på basis av FS i disp.	pH-verdi	Herdetil-sats % i disp.	Strekkfasthet iflg. DIN EN 204 D4/5 N/mm^2	HB%	Brukstid timer
1	A1	-	1,7	2,8	2,50 % GABNA 20%	5,9	82	> 48
V1	A 1	-	1,7	2,8	5,00 % Desmodur DA	3,2	0	24 "
2	A 2	0,5% NMA	1,7	2,9	1,25 % GABNA 20 %	6,6	77	> 24
3	A 2	0,5% NMA	1,7	2,9	2,50 % GABNA 20 %	6,7	22	> 24
V 2	A 2	0,5% NMA	1,7	2,9	5,00 % Desmodur DA	3,6	0	24 "
4	A 3	1,0% NMA	1,7	2,9	0,25 % GABNA 20 %	6	2	> 8
5	A 3	1,0% NMA	1,7	2,9	1,25 % GABNA 20 %	7,4	60	> 8
6	A 3	1,0% NMA	1,7	2,9	2,50 % GABNA 20 %	7,1	67	> 8
V3	A 3	1,0% NMA	1,7	2,9	5,00 % Desmodur DA	5	53	24 "
7*	A 4	2,0% NMA	-	4	2,50 % GABNA 20%	0,8	-	> 24
8*	A 4	2,0% NMA	0,6	3	-	1,5	-	> 24
9*	A 4	2,0% NMA	1,7	2,8	-	3,2	-	> 24
10	A 4	2,0% NMA	0,6	3	1,25 % GABNA 20 %	3	-	> 8
11	A 4	2,0% NMA	0,6	3	2,50 % GABNA 20 %	2,9	-	> 8
12	A 4	2,0% NMA	1,7	2,8	0,25 % GABNA 20 %	4,7	-	> 8
13	A 4	2,0% NMA	1,7	2,8	1,25 % GABNA 20 %	6,2	-	> 8
14	A 4	2,0% NMA	1,7	2,8	2,50 % GABNA 20 %	6,7	27	> 8
V 4	A 4	2,0% NMA	1,7	2,8 *	0,41% Glutardialde-hyd 40%	6,6	28	< 8 "
15	A 4	2,0% NMA	1,7	2,8	1% MABDEA	5,2	7	> 8
16	A 4	2,0% NMA	1,7	2,8	3% MABDEA	6,0	23	< 8

Forklaring til tabell 1:

GABNA 20% = 20% oppløsning av glutardialdehydbis-natriumhydrogensulfitt i vann
NMA = N-metylolakarylamid
MABDEA = malondialdehyd-bisdietylacetal
HB% = prosentuell treavrivning fra den limte flaten

1) Skumutvikling > 50 vol.-% etter 24 timer
2) Sterk luktbelastning
*) Ikke ifølge oppfinnelsen

Sammenligningseksemplene V1, V2 og V3 som ikke tilsvarer oppfinnelsen, angår et lim med den kommersielle polyisocyanat-tverrbinderen ®Desmodur DA (Bayer Ag) ifølge teknikkens stand. I forhold til dette viser eksemplene som tilhører oppfinnelsen med GABNA ved anvendelse vesentlig lavere mengder betydelig forbedret strekkfastighet. Eksempel 1 viser dessuten en brukstid på 2 dager.

Sammenligningseksempelet V4 viser at ved anvendelsen av den ekvimolare mengden glutardialdehyd sammenlignet med mengden GABNA anvendt i eksempel 14, ble det egentlig oppnådd tilsvarende fasthet mot kokende vann, med brukstiden til blandingen ble imidlertid lavere enn 8 timer og anvendbarheten av systemet var redusert på grunn av sterk luktbelastning.

Eksemplene 7, 8 og 9 som ikke er ifølge oppfinnelsen, gjør det tydelig at GABNA uten anvendelse av surt aluminiumklorid ikke har noen effekt, og på den andre siden fåes ingen bestandighet mot kokende vann alene ved anvendelse alene av kun aluminiumklorid også ved nærvær av 2% NMA i kopolymeren.

Første kombinasjonen av begge komponentene gir en signifikant effekt hva angår vannfastheten som eksemplene 10 til 14 viser.

Bestemmelse av korttidsbindefasthet

Målingen av herdehastigheten skjer på en gang overlappede bøketreprøvelegemer som var fremstilt og undersøkt ved liming av to henholdsvis 3 mm tykke, 85 mm lange og 20 mm brede bøketrebiter under hensyntagen til de følgende tekniske data:

Modningstid etter herdertilsats:	2 timer
Presstid:	2,5 hhv. 5 minutter
Presstrykk:	0,7 ± 0,1 N/mm^2
Antall prøvelegemer pr. prøverekke:	10
Klebet flate:	300 mm^2
Prøvetemperatur:	23°C ± 2°C
Matningshastighet:	50 mm/min.

Resultatene for bindefastheten etter 2,5 og 5 minutters presstid er sammenfattet i tabell 2:

TABELL 2

Eksempel	Basisdis-persjon	Herde-tilsetning	Strekkfasthet N/mm^2 etter	
		% av disp.	2,5 min.	5 min.
4	A 3	0,25% GABNA 20%	1,1	2,5
5	A 3	1,25% GABNA 20%	0,9	2,3
6	A 3	2,50% GABNA 20%	1,3	2,8
V 3	A 3	5,00% Desmodur DA	0,7	1,9

Oppfinnelsens eksempler 4 - 6 viser såvel etter 2,5 minutter som også etter 5 minutters presstid en høyere korttidsbinde-fasthet enn sammenligningseksempel V3.

Bestemmelse av fritt formaldehyd

Bestemmelsen av fritt formaldehyd i dispersjonen skjer UV-/VIS-spektrometrisk i ultrasentrifugeserum av den fortynnede dispersjonen etter en modifisert acetylacetonmetode.

Acetylacetonmetoden er beskrevet i litteraturen. (H. Petersen og N. Petri, Melliand Textilberichte 66, 363 (1985)).

Målingen skjer etter 8 timers modningstid etter tilblanding av herderen. Resultatene av målingene er oppgitt i tabell 3.

TABELL 3

Eksempel	Basisdispersjon	Herdetilsetning	Fri HCHO
		% av disp.	ppm
9	A 4	uten	347
12	A 4	0,25% GABNA 20%	227
13	A 4	1,25% GABNA 20%	144
14	A 4	2,50% GABNA 20%	91

P a t e n t k r a v

1.
Vandig dispersjonslim med en pH-verdi mellom 2 og 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder homo- eller kopolymere polyvinylestere, polymere beskyttelseskolloider, vannoppløselige forbindelser som kan danne komplekser med de polymere beskyttelseskolloidene, og i det minste delvis maskerte polyaldehyder med minst 3 hydrokarboner, fra hvilke aldehydgrupper er kontrollert frigibare i surt medium.

2.
Dispersjonslim ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyvinylesteren minst inneholder 50 vekt-% vinylacetat-monomerenheter.

3.
Dispersjonslim ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyvinylesteren inneholder monomerenheter som er utvalgt fra gruppen av flere ganger etylenisk umettede monomerer, av etterskuddsvis via hydroksyl-, karboksyl-, N-funksjonelle grupper eller karbonylgrupper tverrbindbare eller selvtverrbindende monomerer.

4.
Dispersjonslim ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som polymert beskyttelseskolloid er polyvinylalkohol.

5.
Dispersjonlim ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder vannoppløselige metallsalter med flerverdige kationer som forbindelser som kan danne komplekser med de polymere beskyttelseskolloidene.

6.
Dispersjonslim ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at de flerverdige kationene er i de komplekserbare metallsaltene Al(III) eller Zr(IV).

7.
Dispersjonslim ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder syrer eller salter med oksoanioner som forbindelser som kan danne komplekser med de polymere beskyttelseskolloidene.

8.
Dispersjonslim ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at oksoanionene er fosfat eller borat.

9.
Dispersjonslim ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at de minst delvis maskerte polyaldehydene er inneholdt i en mengde fra 0,01 til 5 vekt-% på basis av faststoffet i dispersjonslimet.

10.
Dispersjonslim ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som maskerte polyaldehyder er inneholdt delvis eller fullstendig maskerte bisaldehyder.

11.
Dispersjonslim ifølge krav 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som maskerte bisaldehyder er inneholdt derivater av glutardialdehyd.

12.
Dispersjonslim ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som maskerte polyaldehyder er inneholdt deres bisulfittaddukter.

13.
Dispersjonslim ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at at pH-verdien av den vandige limdispersjonen ligger mellom 2,5 og 4.

14.
Fremgangsmåte for fremstilling av et dispersjonslim ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det først blir fremstilt en homo- eller kopolymer polyvinylesterdispersjon i nærvær av polymere beskyttelseskolloider, som deretter blir blandet med komplekserbare metallsalter eller syrer og til sist blandet med i det minste delvis maskerte polyaldehyder.

15.
Fremgangsmåte for fremstilling av et dispersjonslim ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at at en homo- eller kopolymer polyvinylesterdispersjon blir fremstilt i nærvær av polymere beskyttelseskolloider som ved en pH-verdi over 4, først blir blandet med i det minste delvis maskerte polyaldehyder og deretter blir blandet med komplekserbare metallsalter eller syrer.

16.
Fremgangsmåte for fremstilling av en dispersjonslim ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det først blir fremstilt en homo- eller kopolymer polyvinylesterdispersjon i nærvær av polymere beskyttelseskolloider, som ved en pH-verdi over 5 blir blandet med polyfunksjonelle aldehyder og forbindelser som i vandige systemer gir hydrogensulfittioner, og til sist blir blandet med komplekserbare metallsalter eller syrer.

17.
Anvendelse av dispersjonslim ifølge krav 1, for liming av porøse eller halvporøse substrater.

18.

Anvendelse av dispersjonslimet ifølge krav 1, som vannresistent lim for celluloseholdige substrater.