



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 136101

(51) Int. Cl.² C 09 J 3/14, C 08 J 5/12

(21) Patentsøknad nr. 767/73
(22) Inngitt 26.02.73
(23) Løpedag 26.02.73

(41) Alment tilgjengelig fra 27.12.73
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 12.04.77

(30) Prioritet begjært 21.06.72, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 22 30 168

(54) Oppfinnelsens benevnelse Anvendelse av homo-, ko- eller terpolymerisater
av buten-1 til sammenklebing av formdeler.

(71)(73) Søker/Patenthaver CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 1180,
D-4370 Marl Kreis Recklinghausen,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner FRITZ BAXMANN, Marl,
ALBERT FRESE, Marl,
WERNER BOLLMANN, Marl,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Siv.ing. Rolf Dietrichson,
Onsagers Patentkontor, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 766/73 (Utl. nr.
BRD off. skrift nr. 2004379 135529)

Det er kjent å forbinde formdeler av polybuten-1 med hinannen ved sammensveising. Sveisingen krever at der arbeides meget nøyaktig, spesielt når det gjelder store deler som rør med stor diameter. Der kreves godt utdannet personale med godt spesialverktøy. Disse forutsetninger er ofte ikke oppfylt.

Da en sammenklebing er det enkleste, har man forsøkt å forbinde deler av polybuten-1 med hinannen ved klebing. Dette kan gjøres med flytende hydrokarboner som eventuelt inneholder polybuten-1 i oppløsning (DT-AS 1 258 530 og DT-AS 1 287 240). En klebing på denne måte krever imidlertid at der anvendes et trykk som fortrinnsvis skal ligge på mellom 5 og 20 ato. En sammenklebing under trykk kan imidlertid by på vanskeligheter f.eks. på byggeplasser.

Norsk patentsøknad nr. 766/73 angår anvendelse av en masse av 1-40 vektprosent av et høyisotaktisk polybuten-1 med RSV-verdier på 2,0 - 8,0, 60-99 vektprosent av et vidtgående ataktisk polybuten-1 og eventuelt 1-30 vektprosent av en polybutenolje som smelteklebemiddel til trykkløs sammenklebing av formdeler av polybuten-1. Disse smelteklebemidler av to resp. tre bestanddeler krever imidlertid en sammenblanding av bestanddelene ved forhøyede temperaturer på 100-220°C og dermed et ytterligere prosesstrinn.

Man stilles således overfor den oppgave å skaffe en gunstig fremgangsmåte som tillater at deler av polybuten-1 forbindes med hinannen på enkel måte selv uten anvendelse av trykk.

Denne oppgave blir ifølge oppfinnelsen løst ved anvendelse av slike krystallinske homopolymerisater av buten-1 eller ko- eller terpolymerisater av buten-1 med 1-25 vektprosent, regnet på samlet monomermengde, eten, propen, penten-1 eller heksen-1 som har en RSV-verdi på 0,5-4,0 dl/g og en eteroppløselig andel på 35-70%, som smelteklebemiddel til sammenklebing av formdeler av polybuten-1.

I forhold til blandinger av to til tre bestanddeler ifølge norsk patentsøknad nr. 766/73 har disse delkrystallinske homo-, ko- eller terpolymerer av buten-1 den fordel at de uten videre blanding med andre bestanddeler kan anvendes direkte som smelteklebemidler. En ytterligere fordel er deres høye temperaturbestandighet, som tillater at de kortvarig oppvarmes til temperaturer på opptil 330°C. Dette er fordelaktig spesielt når deler med store dimensjoner skal forbindes.

RSV-verdiene for smelteklebemidlene ligger fortrinnsvis på 0,7 - 2,0, spesielt på 1,0 - 2,0 dl/g, og de eteroppløselige andeler utgjør fortrinnsvis 40-60%, spesielt 45-55%.

Egnede delkrystallinske polybutener med RSV-verdier på 0,5-4,0 dl/g (svarende til molekylvekter på 132 000 - 1 830 000) og med eteroppløselige andeler på 35-70% fås ved polymerisasjon av buten-1 med katalysatorer av aluminiumalkylforbindelser, spesielt aluminiumtrialkyler og aluminiumdialkylklorider, ved temperaturer på 20-120°C ved Ziegler-prosessen ved trykk på 2,5-30 at og eventuelt under tilsetning av H₂ til regulering av molekylvekten, fortrinnsvis uten tilsetning av et oppløsningsmiddel. De foretrukne og utpekte RSV-verdier fås herunder når man tilsetter hydrogen inntil et partialtrykk på 0,1-5 at når det gjelder de lavere temperaturer på 20-60°C, og inntil et partialtrykk på 0-2 at når det gjelder temperaturer fra 60-120°C. De foretrukne og utpekte eteroppløselige andeler fås når man ved temperaturer på 20-90°C anvender aluminiumtrialkyler og ved temperaturer på 80-120°C anvender aluminiumdialkylklorid. Polymerer som er fremstilt på denne måte, har en strekkstyrke på 10-60 kp/cm², en bruddstyrke på 50-200 kp/cm² og en bruddforlengelse på 300-900%.

Ko- og terpolymerene av buten-1 med eten, propen, penten-1 eller heksen-1 fås ved polymerisasjon av buten-1 med ko- og termonomerene i andeler på 1-25 vektprosent, regnet på den samlede monomermengde. Polymerisasjonen kan finne sted som for homopolymerene, og også for oppnåelse av spesielle RSV-verdier og eteroppløselige andeler gjelder hva som er sagt i forbindelse med homopolymerene. Ved ko- resp. termonomerandeler på mer enn 2% eten, mer enn 10% propen og mer enn 5% penten-1 og/eller heksen-1 er det imidlertid for oppnåelse av sammenlignbare eteroppløselige andeler nødvendig med lavere polymerisasjonstemperaturer enn ved homopolymeriseringen resp. ved ko- eller terpolymerisering med lavere ko- eller terpolymer-

andeler. Ved 15% propen er det således nødvendig med en polymerisasjonstemperatur på ca. 40°C og ved 25% propen må der anvendes en temperatur på ca. 20°C . Videre er det ved høyere ko- resp. termomerinnhold gunstig å erstatte aluminiumtrialkyl med aluminiumdialkylklorider.

Ko- og termomerene eten, propen, penten-1 eller heksen-1 anvendes i ko- og terpolymerene fortrinnsvis i mengder på 2-20 vektprosent. Slike produkter har en strekkstyrke på $10-60 \text{ kp/cm}^2$, en bruddstyrke på $30-200 \text{ kp/cm}^2$ og en bruddforlengelse på mellom 300% og ca. 1 000%.

For sammenklebing blir smelteklebemiddelet oppvarmet til temperaturer på $150-350^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis $200-330^{\circ}\text{C}$, og mere spesielt $220-300^{\circ}\text{C}$. Deretter blir klebemiddelet påført en eller helst begge klebeflater, og de deler som skal klebes, blir føyd sammen. Bortsett fra en vanlig kort sammentrykking er det herunder ikke nødvendig å anvende ytterligere trykk. Ved deler med store dimensjoner er det gunstig med et tykkere påført skikt av klebemiddelet.

Overraskende nok finner der ved disse temperaturer ikke sted noen sammensveising, men bare en sammenklebing. Disse smelteklebemidler har en utmerket varmebestandighet. Selv ved temperaturer på $300-330^{\circ}\text{C}$ innenfor korte tidsrom kan der ikke fastslås noen spaltning eller nedbygning. Av denne grunn kan smelteklebemidlene anvendes uten ytterligere tilsetninger. Eventuelt kan klebemidlene imidlertid også få tilsatt kjente stabilisatorer for polyalkener, f.eks. fenolstabilisatorer som flerdobbelt alkylerte fenoler, kondensasjonsprodukter av fenoler med sekundære aminer og formaldehyd o.s.v. i mengder på 0,01-0,5, fortrinnsvis 0,02-0,2 vektprosent.

Ved forbindelse av f.eks. rørdeler blir den oppvarmede masse strøket på rørendene. Deretter blir en muffe skjøvet inn over rørendene. Lengden av klebeflaten er fortrinnsvis lik eller mindre enn ytterdiameteren av røret. Spalten mellom røret og muffen må mest mulig fullstendig være utfylt med klebemasse for oppnåelse av en fast forbindelse. Forat massen ikke igjen skal renne ut av denne spalte, må den ikke være for tyntflytende. På den annen side må den heller ikke stivne for raskt, slik at muffen kan skyves inn over rørendene

etterat massen er påført. Ved rør med store dimensjoner kreves der en tid på ca. 10 minutter for arbeidsoperasjonen. Etter denne tid må massen fremdeles være myk og deformerbare. Alle disse betingelser oppfylles med sikkerhet hvis man arbeider med de angitte smelteklebemidler innenfor de angitte temperaturområder.

Ved rørstykker som er forbundet ved disse klebemasser, forekommer der først ved deformasjoner på mer enn 15% en løsning av sammenklebningen. I praksis er bare deformasjoner på inntil 5% tillatt ved rørforbindelser. Man behøver derfor ikke å frykte løsning av sammenklebningen under de forhold som hersker i praksis. Ved at rørendene og de med klebemasse forsynte rørender utsettes for en flamme kan sammenklebningen ytterligere forbedres. I dette tilfelle vil der først ved en deformasjon på mer enn 20% finne sted en løsning av sammenklebningen. Rør som er forbundet ved den angitte fremgangsmåte, har et sprengtrykk på ca. 6 ato. Forbindelsesmetoden egner seg fortrinnsvis for nedgravde ledninger med fritt vaskespeil.

Eksempel 1

Ved polymerisasjon av buten-1 med en blandingskatalysator av 0,5 mmol/l TiCl_3 , 0,5 AlCl_3 , fremstilt ved reduksjon av TiCl_4 med 0,7 mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ ved -5°C i 8 timer og etterfølgende isolering ved dekantering av den oppløsning som står øverst, og 1,5 mmol/l $\text{Al}(\text{IC}_4\text{H}_9)_3$ ved 75°C og et partialtrykk på 2 at H_2 ved et totaltrykk på 12 ato, blir der i løpet av 3 timer fremstilt et utbytte på 70,9% av et delkrystallinsk polybuten-1 med en RSV-verdi på 1,6 dl/g og en eteroppløselig andel på 56,7%. Denne polymer har en strekkspenning på 16 kp/cm^2 , en bruddfasthet på 81 kp/cm^2 og en bruddforlengelse på 862%.

Denne polymer oppvarmes til 220°C . Rørendene av et på forhånd med etenklorid rensset polybuten-1-rør med en ytterdiameter på 75 mm bestrykes med den oppvarmede masse. Etter 10 minutter blir en muffe som har en innerdiameter på 79 mm, og som på innersiden har fått påført klebemiddelet ved hjelp av sparkel, kost eller lignende, skjøvet inn over klebestedet, som har en lengde på 40 mm. Etter avkjøling kan klebestedet deformeres mer enn 15% før der opptrer noen løsning av sammenklebningen. I praksis tillates bare deformasjoner på inntil 5%. Hvis rørendene før sammenklebningen kort utsettes for en flamme, kan klebestedet deformeres over 20% før der inntrer noen løsning av sammenklebningen.

Klebmassen kan uten merkbar spalting oppvarmes i kort tid til temperaturer på inntil 330°C. Dette er spesielt en fordel ved forbindelse mellom deler med store dimensjoner.

Eksempel 2

I løpet av 3 timer blir der med et utbytte på 69,2% fremstilt et delkrystallinsk polybuten med en RSV-verdi på 2,4 dl/g og en eteroppløselig andel på 48,6% ved polymerisasjon av buten-1 med en blandingskatalysator av $\text{TiCl}_3 \cdot 0,3 \text{ AlCl}_3$ og $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (handelsvare) ved 85°C (molforhold Al:Ti = 3). Dette produkt har en strekkspenning på 34 kp/cm², en bruddstyrke på 152 kp/cm² og en bruddforlengelse på 648%.

Denne polymer oppvarmes til 250°C og benyttes til forbindelse av to rørstykker som angitt i eksempel 1. På samme måte som i dette eksempel fås der en fast rørforbindelse.

Eksempel 3

I løpet av et tidsrom på 3,5 timer fremstilles der med et utbytte på 72,8% et delkrystallinsk polybuten-1 med en RSV-verdi på 1,8 dl/g og en eteroppløselig andel på 53,7% ved polymerisasjon av buten-1 med en blandingskatalysator av 0,5 mmol/l $\text{TiCl}_3 \cdot 0,5 \text{ AlCl}_3$, fremstilt som angitt i eksempel 1, og 1,0 mmol/l $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ ved 90°C og et partialtrykk på 1,0 at H_2 ved et totalt trykk på 12,5 ato. Denne polymer har en strekkspenning på 22 kp/cm², en bruddstyrke på 92 kp/cm² og en bruddforlengelse på 874%.

Denne polymer blir oppvarmet til 220°C og benyttet til forbindelse av to rørstykker som angitt i eksempel 1. Etter avkjøling kan klebestedet deformeres over 15% før der inntreer noen løsning av sammenklebningen.

Eksempel 4

Ved polymerisasjon av en blanding av 98,5% buten-1 med 1,5% eten ved hjelp av en katalysator av $\text{TiCl}_3 \cdot 0,3 \text{ AlCl}_3$ og $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (molforhold Al:Ti = 2) ved 85°C blir der i løpet av et tidsrom på 3 timer og med et utbytte på 81,6% fremstilt en delkrystallinsk kopolymer av buten-1 med en RSV-verdi på 2,4 dl/g og en eteroppløselig andel på 43,8%. Dette produkt har en strekkspenning på 36 kp/cm², en bruddstyrke på 158 kp/cm² og en bruddforlengelse på 852%.

Denne kopolymer oppvarmes til 250°C og strykes på rørendene av to på forhånd med etenklorid rensede rørstykker med en ytterdiameter

136101

på 75 mm. Etter 10 minutter blir en muffe som har en innerdiameter på 79 mm, og hvis innerside er forsynt med klebemiddelet ved hjelp av sparkel, kost eller lignende, skjøvet inn over klebestedet, som har en lengde på 40 mm. Etter avkjøling kan klebestedet deformeres mer enn 15% før der inntreer noen løsning av sammenklebningen. I praksis tillates bare en deformasjon på inntil 5%. Hvis rørendene før sammenklebningen kortvarig utsettes for en flamme, kan klebestedet deformeres mer enn 20% før en løsning av sammenklebningen inntreffer.

Eksempel 5

I løpet av et tidsrom på 3,5 timer og med et utbytte på 74,6% blir der fremstilt et delkrystallinsk buten-1/propen-kopolymerisat med en RSV-verdi på 1,8 dl/g og en eteroppløselig andel på 45,6% ved polymerisasjon av en blanding av 90% buten-1 med 10% propen med en blandingskatalysator av 0,5 mmol/l $\text{TiCl}_3 \cdot 0,5 \text{AlCl}_3$, fremstilt ved reduksjon av TiCl_4 med 0,7 mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ ved -5°C i 8 timer og etterfølgende isolering ved dekantering av den øverste oppløsning, og 1,5 mmol/l $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ ved 85°C og et hydrogenpartialtrykk på 0,5 at ved et samlet trykk på 12 ato.

Denne kopolymer oppvarmes til 220°C og benyttes til forbindelse av to rørstykker som angitt i eksempel 1. På samme måte som i eksempel 4 fås der en fast rørforbindelse.

Eksempel 6

I løpet av et tidsrom på 4 timer og med et utbytte på 78,6% fremstilles der en delkrystallinsk buten-1/heksen-1-kopolymer med en RSV-verdi på 1,5 dl/g og en eteroppløselig andel på 41,2% ved polymerisasjon av en blanding av 95% buten-1 og 5% heksen-1 med en blandingskatalysator av 0,5 mmol/l $\text{TiCl}_3 \cdot 0,5\text{AlCl}_3$, fremstilt som angitt i eksempel 4, og en blanding av 1,0 mmol/l $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ og 0,5 mmol/l $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ved 70°C og et hydrogenpartialtrykk på 1 at. Dette produkt har en strekkspenning på 42 kp/cm^2 , en bruddstyrke på 146 kp/cm^2 og en bruddforlengelse på 1020%.

Denne kopolymer oppvarmes til 200°C og benyttes til å forbinde to rørstykker som angitt i eksempel 4. Etter avkjøling kan klebestedet deformeres mere enn 15% før der finner sted noen løsning av sammenklebningen.

Like gode resultater oppnås når der som klebemiddel istedenfor kopolymeren av ca. 95% buten-1 og 5% heksen-1 anvendes en terpolymer av ca. 95% buten-1, ca. 4% heksen-1 og ca. 1% eten.

P a t e n t k r a v :

1. Anvendelse av slike delkrystallinske homopolymerisater av buten-1 eller ko- eller terpolymerisater av buten-1 med 1-25 vektprosent, regnet på samlet monomermengde, eten, propen, penten-1 eller heksen-1 som har en RSV-verdi på 0,5 -4,0 dl/g og en eteroppløselig andel på 35-70%, som smelteklebemiddel til sammenklebing av formdeler av polybuten-1.
2. Anvendelse av en kopolymer som angitt i krav 1 med en kopolymerandel av eten, propen, penten-1 eller heksen-1 på 5-20 vektprosent.
3. Anvendelse av en terpolymer som angitt i krav 1 med en terpolymerandel av eten, propen, penten-1 eller heksen-1 på 5-20 vektprosent.
4. Anvendelse som angitt i et av de foregående krav, hvor formdelene og de med klebemasse forsynte formdeler før sammenklebingen er blitt underkastet en flammebehandling.