



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4519/84

(51) Int.Cl.5

C 09 J 4/02

(22) Indleveringsdag: 21 sep 1984

(41) Alm. tilgængelig: 23 mar 1985

(44) Fremlagt: 21 apr 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 22 sep 1983 US 534918

(71) Ansøger: *ILLINOIS TOOL WORKS INC.; 8501 West Higgins Road; Chicago; Illinois 60631, US

(72) Opfinder: Paul Clayton *Briggs Jr.; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Methacrylat- eller acrylatbaseret klæbestof samt fremgangsmåde til adhæsiv sammenbinding af to overflader hermed**

(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 25015

(57) Sammendrag:

4519-84

Methacrylatbaseret materiale, der fortrinsvis anvendes som et klæbestof. Materialet omfatter en acrylatbaseret eller en methacrylatbaseret estermonomer, en katalysator, en chloreret eller chloresulfoneret polyethylenpolymerharpiks og en podet copolymerharpiks. Den anvendte chlorerede polyethylenpolymerharpiks medindbefatter organisk sulfonylchlorid. Materialet besidder forbedrede fysiske trykforskydningsstyrke-, overlappingsforskydningsstyrke-, afrivningsstyrke- og slagstyrkeadhæsionsegenskaber.

Desuden fremgangsmåde til adhæsiv sammenbinding af mindst to overflader, ved hvilken man til én af nævnte overflader påfører en effektiv mængde af en katalysatoraktivator, til den anden af nævnte overflader påfører et klæbestof omfattende en methacrylatbaseret estermonomer, en katalysator, der udvikler frie radikaler og en chloreret eller en chloresulfoneret polyethylenpolymerharpiks og en podet copolymerharpiks og bringer nævnte overflader i en sådan nærhed af hinanden, at det nævnte klæbestof bringes i kontakt med aktivatoren for at forårsage, at estermonomeren polymeriserer, hvorpå klæbestoffet opnår mindst ca. 80% af den endelige bindingsstyrke i løbet af fra ca. 6 til ca. 8 timer.

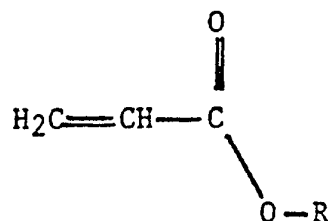
Denne opfindelse angår hidtil ukendte klæbestoffer som omfatter en acrylatbaseret eller methacrylatbaseret estermonomer, en katalysator og en podecopolymerharpiks og eventuelt et organisk sulfonylchlorid samt fremgangsmåde til adhæsiv sammenbinding af to overflader hermed.

I forskellige patentskrifter (f.eks. US patentskrifterne nr. 3.890.407, 4.112.013, 4.118.436, 4.126.504, 4.127.699, 4.182.644, 4.223.115, 4.226.954, 4.263.419 og 4.293.665) beskrives alment, at acrylatbaserede eller methacrylatbaserede klæbestoffer kan opnås ud fra blandinger, der omfatter effektive mængder chlorsulfoneret polyethylen. Af de ovennævnte patenter, der omtaler klæbestofmaterialer, er sådanne materialers fysiske adhæsionsegenskaber kort fortalt beskrevet enten med hensyn til overlappingsforskydningsstyrke eller T-afrivningsstyrke eller begge dele. I nogle af disse patentskrifter beskrives desuden specielt, at andre adhæsionsegenskaber eller præparative træk for de deri omtalte materialer kan forbedres på anden måde (f.eks. at der i det væsentlige ikke kræves forblanding af materialets bestanddele før brug deraf, at materialet afbinder relativt hurtigt, idet der dannes stærke, holdbare bindinger, eller tilvejebringelse af adhæsion til olierede metaloverflader) via inklusion af chlorsulfoneret polyethylen deri.

25

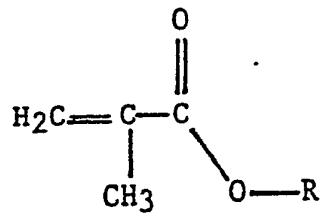
Som de følgende udtryk anvendes i hele denne ansøgning, er acrylatbaserede klæbestoffer baseret på den kemiske struktur:

30



35

og methacrylatbaserede klæbestoffer er baseret på den kemiske struktur:



5

Når R f.eks. er hydrogen er de acrylatbaserede og methacrylatbaserede klæbestoffer baserede på henholdsvis acrylsyre og methacrylsyre, eller, når R er en methylgruppe, er de acrylatbaserede og methacrylatbaserede klæbestoffer baseret på hen-

10

Podede copolymerer

15

Polymerer, der omfatter relativt lange sekvenser eller kæder af mindst to forskellige monomerer eller repetitionsenheder, kan have sådanne kæder bundet sammen i et "blok"- eller "podet" arrangement. Et blokarrangement er lineært og er dannet af mindst to skiftende repetitionsenheder. Blokarrangementet kan desuden yderligere dannes ud fra repetitionsenhedsekvenser der veksler (eller gentages) på enten en ordnet eller tilfældig måde. Se US patentskrift nr. 4.332.858. Blok- eller podede polymerer omtales ofte som copolymerer, terpolymerer eller multikomponentpolymerer.

25

I det podede arrangement podes en eller flere af sådanne sekvenser på et grundskelet af endnu en anden sekvens, idet en sådan podning sædvanligvis finder sted ved et af flere podningssteder på grundskelettet. Se f.eks. "Textbook of Polymer Science" 2. udgave af F. W. Billmeyer, jr., publiceret af Wiley-Interscience, en afdeling af John Wiley and Sons, Inc. (1977) på side 350-351.

30

35

Inden for området for podede copolymerer omtales grundskeletterne ofte, når grundskelettet er et gummi- eller gummiagtigt materiale, og de podede sekvenser er vinyl- eller acrylat- eller methacrylatbaserede monomerer, som den podede copolymerer

"kerne". Sekvenser, der er podet på kernen danner en "skal", der omringer kernen.

Sådanne podede copolymerer, der ofte omtales som harpikser, har ofte form af mange relativt små partikler, især når gummimaterialet eller det gummilignende materiale eller de podede dele eller begge disse er tværbundne. Ikke alle podede copolymerharpikser har imidlertid en sådan kerne-og-skal-konfiguration (eller morfologi). Nogle kan f.eks. have en mere kontinuert (dvs. homogen) mikrostruktur, der temmelig ofte har form af gennemtrængende (og dog udtalte) polymernetværker.

Podede copolymerharpikser der har kerne-og-skal-konfigurationen, anvendes for tiden primært som modificerende midler i visse polymersystemer. F.eks. er visse ABS-(acryl-nitril-butadien-styren) eller MBS-(methacrylat-butadien-styren) harpikser når de sættes til PVC (polyvinylchlorid) velkendte slagstyrke- eller bearbejdnings-modificerende midler.

Podede copolymerer i sig selv tilsættes almindeligvis ikke til klæbestoffer for at forøge eller forbedre adhæsionsegenskaberne deraf. Skønt det f.eks. i US patentskrift nr. 3.870.675 (kolonne 2, linie 6-27) omtales, at et acrylatbaseret eller et methacrylatbaseret klæbestof kan omfatte en ABS-harpiks, er ABS-harpiksen deri primært medtaget på grund af dens gummilignende karakteristika. Visse typer ABS-harpikser er derudover velkendte gummilignende materialer og anvendes derfor ofte ombytteligt med andre gummilignende materialer. Sådanne typer ABS-harpiks vides derudover at være to-fase-systemer, der omfatter inklusioner af en gummi- eller gummilignende fase i en kontinuert, glaslignende fase, hvori den kontinuerte fase danner en matrix for to-fase-systemet. Det er yderligere velkendt, at opnåelse af foretrukne, gummilignende kvaliteter, hvad angår sådanne typer ABS-harpiks, kræver selektiv podning mellem de kontinuerte og gummi- eller gummiagtige faser deraf. Se f.eks. "Textbook of Polymer Science" på side 408. I US patentskrift nr. 3.870.675 nævnes derfor yderligere andre mate-

rialer, hvori ABS er blevet erstattet med andre gummi- eller gummilignende materialer. (I US patentskrift nr. 3.870.675, se kolonne 2, linie 15-19, sammen med kolonne 3, linie 42-45 og kolonne 6, tabel 3). Klæbestofferne ifølge US patentskrift nr. 3.870.675 har adhæsionsegenskaber, (som f.eks. trækstyrke efter kontakt, forskydningsstyrke og slagstyrke) der gør klæbestofferne ifølge dette patentskrift væsentligt forskellige (f.eks. med hensyn til påføring eller anvendelse) fra de chlorsulfonerede, polyethylenbaserede materialer, som er nævnt ovenfor.

I endnu et andet patentskrift, US-PS nr. 4.287.106, beskrives et acrylatbaseret eller methacrylatbaseret klæbestof, der omfatter ABS-polymerer (se kolonne 2, linie 33-48), men her tales specielt mod inklusion deri af chlorsulfoneret polyethylen (kolonne 1, linie 14-34 sammen med kolonne 1, linie 57-68, kolonne 2, linie 1-32, kolonne 8, linie 41-56 og kolonne 9, linie 50-64). I US-PS nr. 4.287.106 beskrives mere specifikt, at et chlorsulfoneret amid eller imid i stedet for chlorsulfoneret polyethylen danner et klæbestof, der har visse ønskelige adhæsionskvaliteter eller -egenskaber.

Indtil nu mente man desuden, at tilsætning af gummi- eller gummilignende polymerer, såsom ABS, til acrylatbaserede eller methacrylatbaserede klæbestoffer ville forøge en første klasse (eller gruppe) af materialernes adhæsionsegenskaber, men at yderligere tilsætning (eller inklusion) af en yderligere bestanddel (eller komponent), såsom f.eks. en chlorsulfoneret polyethylen (for at forøge en anden klasse eller gruppe af materialets adhæsionsegenskaber) sandsynligvis ville gøre den første gruppe adhæsionsegenskaber relativt mindre effektive eller på anden måde ville påvirke materialets samlede adhæsionsevne på uønsket måde. I US-PS nr. 4.287.106, diskuteret ovenfor, tales derfor specifikt mod en sådan kombineret inklusion af ABS-polymerer og chlorsulfoneret polyethylen i et acrylatbaseret eller methacrylatbaseret klæbestof.

EP-A-0025015 omhandler et klæbestof omfattende en acrylat- eller methacrylat-baseret estermonomer, en katalysator, et organisk sulfonylchlorid og en podecopolymerharpiks. Sådanne klæbestoffer er særligt rettet mod bindingen af zinkovertrukne ståldele.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at tilvejebringe et hidtil ukendt klæbestof med væsentligt forøgede samlede adhæsionskvaliteter eller -egenskaber samt en relativt høj trykforskydningsstyrke (dvs. tilvejebringer relativt stærke adhæsionsbindinger, som f.eks. mellem de fleste plastmaterialer), overlappingsforskydningsstyrke (dvs. tilvejebringer relativt stærke adhæsionsbindinger, som f.eks. mellem de fleste metalliske materialer), afrivningsstyrke og slagstyrke, idet et sådant materiale i alt væsentligt har forbedrede samlede adhæsionskvaliteter eller -egenskaber.

Det har overraskende vist sig, at dette formål kan opnås ved tilvejebringelse af et klæbestof, som er ejendommeligt ved at det omfatter chloreret polyethylen samt organisk sulfonylchlorid eller chloresulfoneret polyethylen og en podecopolymerharpiks i form af partikler med en gummilignende kerne og en relativt hård skal.

Opfindelsen angår derudover en fremgangsmåde til adhæsiv sammenbinding af to overflader under anvendelse af klæbestoffet ifølge den foreliggende opfindelse, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved det i krav 14's kendetegnende del angivne. Endvidere angår opfindelsen en fremgangsmåde, som er ejendommelig ved det i krav 16's kendetegnende del angivne.

Klæbestoffet ifølge den foreliggende opfindelse omfatter fortrinsvis en methacrylatbaseret estermonomer. En sådan methacrylatbaseret estermonomer er fortrinsvis valgt blandt methylmethacrylat, ethylmethacrylat, butylmethacrylat, cyklohexylmethacrylat, 2-ethylhexylmethacrylat og tetrahydrofurfurylmethacrylat. Endnu mere foretrukket er den methacrylatbaserede

estermonomer valgt blandt methylmethacrylat og ethylmethacrylat. Mest fordelagtigt er den methacrylatbaserede estermonomer methylmethacrylat.

5 I visse tilfælde er det ønskeligt, at den methacrylatbaserede estermonomer omfatter en effektiv mængde af en inhibitor til at inhibere eller på anden måde forhindre polymerisation af estermonomeren. I f.eks. de nedenfor viste eksempler på materialet ifølge den foreliggende opfindelse, hvori materialet
10 omfatter methylmethacrylatestermonomer, indeholder dette sædvanligvis fra 50 til 90 dele pr. million (ppm) hydroquinon i estermonomeren som en sådan inhibitor. I denne ansøgning er udtrykket ppm baseret på totalvægten af det nævnte materiale. I denne forstand betyder udtrykket inklusion af fra 50 til
15 90 kg hydroquinon pr. million kg estermonomer, idet monomervægten er baseret på methylmethacrylat og inkluderer hydroquinonen.

Materialet kan yderligere omfatte en acrylatbaseret syremonomer, såsom acrylsyre. Inklusion af en syremonomer er imidlertid fuldstændig valgfri. I visse tilfælde kan det være ønskeligt ikke at anvende syremonomeren. Se f.eks. den nedenfor angivne diskussion, der er rettet mod forklaring af eksempel VI. Materialet omfatter imidlertid fordelagtigt yderligere methacrylsyre. En sådan methacrylsyre indeholder desuden i de
20 nedenfor angivne eksempler (på materialerne ifølge den foreliggende opfindelse) sædvanligvis, og af grunde diskuteret umiddelbart ovenfor, ca. 250 ppm hydroquinon i syremonomeren som en inhibitor.

30 Materialet omfatter yderligere en katalysator. Til den foreliggende opfindelses formål betyder udtrykket "katalysator" et stof, der udvikler frie radikaler. Som diskuteret i US patentskrift nr. 4.112.013 i kolonne 2, linie 23-24 kan et sådant
35 stof, der udvikler frie radikaler, være et organisk peroxid, et organisk hydroperoxid, en perester eller en persyre. Som det er velkendt inden for området for acrylatbaserede og me-

Company, Wilmington, Delaware 19898, USA. "HYPALON 30"-mærket af chlorsulfoneret polyethylenpolymerharpiks vides mere specifikt at indeholde ca. 43 vægt% chlor og ca. 34 mmol sulfonfylchloridmolekyldele pr. 100 g polymerharpiks, vides at være fremstillet ud fra forgrenet polyethylen med et smelteindeks på ca. 100, og vides at have visse andre fysiske egenskaber, såsom de egenskaber, der er angivet i tabel I nedenfor.

Tabel I viser også andre foretrukne arter chlorsulfoneret polyethylen (CSPE). Disse arter, der sælges under "HYPALON"-varemærket, er for tiden kommercielt tilgængelige fra E. I. Du Pont de Nemours & Co. Anvendelse af disse andre arter (eller typer) chlorsulfoneret polyethylen vil blive vist nedenfor i forbindelse med eksempel VII.

Af de foretrukne arter af chlorsulfoneret polyethylen, der vises heri, er "HYPALON 30" imidlertid den mest foretrukne art deraf.

Tabel I

| "HYPALON" CSPE type | 30 | 20 | LD-999 | 48S |
|-----------------------------|------|------|--------|------|
| Chlorindhold, vægt% | 43 | 29 | 35 | 43 |
| Svovlindhold, vægt% | 1,1 | 1,4 | 1,0 | 1,0 |
| Massefylde | 1,27 | 1,12 | 1,18 | 1,26 |
| Mooney-viskositet ved 100°C | 30 | 28 | 30 | 62 |
| Brookfield-viskositet mPa·s | | | | |
| 25 vægt% i toluen | 400 | 1300 | -- | -- |
| 5 vægt% i xylen | 4 | 9 | 18 | 12 |

Materialet omfatter også fortrinsvis en katalysatoraktivator (eller -initiator). I denne ansøgning anvendes udtrykkene "aktivator" eller "initiator" udskifteligt og betyder alment et aldehyd-aminkondensationsprodukt, organiske sulfonfylchlorider eller blandinger deraf. Et sådant kondensationsprodukt kan

f.eks. fremstilles ud fra butyraldehyd og en primær amin, idet en sådan amin f.eks. er anilin eller butylamin.

5 På den anden side er det kendt, at visse velkendte katalysatorer (f.eks. varmeaktiverbare peroxider eller azodiisobutyronitril), når de opvarmes til over stuetemperatur for at foranledige dekomponering deraf, katalyserer (uden at de foretrukne katalysatoraktivatorer er til stede), og derved forårsager polymerisation af monomererne. Inklusion (i materialet) af katalysatoraktivatorer (eller -initiatorer) er derfor ikke kritisk. 10 Visse velkendte aktivatorer (f.eks. cobolt-, kobber- og andre overgangsmetalforbindelser) tilsættes imidlertid ofte for at fremme varmeforårsaget peroxiddekomponering.

15 Desuden kan ultraviolet lys og andre former for strålingsenergi anvendes i stedet for varme til at forårsage polymerisation i fravær af de foretrukne aktivatorer. Se f.eks. "The Chemistry of Organic Film Formers" af D. H. Solomon, publiceret af Robert E. Krieger Publishing Co., (1977), på side 12-14, og 20 "Plastics Polymer and Science Technology" redigeret af M. D. Baijal, publiceret af John Wiley & Sons (1982), på side 604-605.

Sædvanligvis omfatter den foreliggende opfindelse imidlertid 25 aktivatorer. Kondensationsprodukter af alifatiske aldehyder med alifatiske eller aromatiske aminer foretrækkes derudover som sådanne aktivatorer.

I fravær af sådanne kondensationsprodukter foretrækkes et organisk stof, der har sulfonfylchloridmolekyldele. Initiatoren 30 (eller aktivatoren) omfatter imidlertid mest fordelagtigt et kondensationsprodukt af butyraldehyd og anilin. Et sådant butyraldehyd-anilinkondensationsprodukt, der markedsføres under varemærket "VANAX 808" er fortiden kommercielt tilgængeligt fra R. T. Vanderbilt Company, Inc., 230 Park Avenue, New York, 35 NY 10017, USA.

Som anvendelige katalysatorinitiatorer er, i kombination med eller i stedet for de ovenfor beskrevne initiatorer, også de tertiære aminer, der er nævnt i US patentskrift nr. 4.112.013 (i kolonne 2, linie 10-13), der inkorporeres heri ved henvisningen dertil.

Den chlorsulfonerede polyethylenpolymerharpiks, der anvendes, indeholder en sulfonylchloridmolekyldel, der virker som en katalysatoraktivator (eller -initiator). Til visse klæbestoffer, der omtales neden for, og som ikke omfatter chlorsulfoneret polyethylenpolymerharpiks, sættes visse organiske sulfonylchloridderivater, som f.eks. propansulfonylchlorid eller para-toluensulfonylchlorid til klæbestoffet for at opveje fraværet af sulfonylchloridmolekyldelen.

Klæbestoffet ifølge den foreliggende opfindelse omfatter også yderligere en podet copolymerharpiks. I det store og hele omfatter podede copolymerharpikser ifølge den foreliggende opfindelse partikler af gummi- eller gummilignende kerner eller gummi- eller gummilignende netværker, der er omgivet eller endda kan være indkapslet af relativt hårde skaller.

Sådanne podede copolymerharpikser har derudover, som kort nævnt ovenfor, sædvanligvis vist sig anvendelige til at modificere PVC's eller andre sædvanligvis stive plastarters og lignende fysiske egenskaber. Se f.eks. US patentskrift nr. 3.845.164. Sådanne stoffer, der modificerer de fysiske egenskaber, har derudover vist sig at forøge fleksibiliteten og slagstyrken for mange sædvanligvis stive plastarter. Til en sådan anvendelse er den podede copolymer sædvanligvis en relativt lille partikel, der f.eks. kan være dispergeret i hele den normalt stive plast før sprøjttestøbning deraf. Efter således at være blevet dispergeret i plasten er de podede copolymerharpikspartikler derudover sædvanligvis ikke kendte for at svulme op eller på anden måde reagere med plasten.

I de nedenfor beskrevne eksempler har de foretrukne podede copolymerpartikler imidlertid vist sig at "svulme" op og ser ud

til at reagere eller på anden måde vekselvirke med materialets polymeriserende monomere bestanddele. De fleste ABS-harpikser, der inkluderes i sprøjttestobbare plastmaterialer (af de ovenfor angivne årsager) svulmer på den anden side ikke op, men ser nærmest ud til at opløses deri. Hvad angår den foreliggende opfindelse har det imidlertid vist sig, at når de foretrukne podede copolymerharpiksmaterialer blev inkluderet i de ovenfor nævnte klæbestoffer, svulmede de foretrukne podede copolymerpartikler sædvanligvis op, blev temmeligt geléagtige og tilvejebragte forbedrede sprednings- og strømningsegenskaber for de uhærdede klæbestoffer (diskuteret nedenfor).

Sådanne forbedrede strømningsegenskaber er meget ønskelige til visse adhæsionsanvendelser. Hvis f.eks. et klæbestof påføres et emne ved hjælp af en applikator af sprøjte- eller pipette-typen, danner mange kommercielt tilgængelige klæbestoffer uønsket en "streng" af klæbestof, der sædvanligvis udgår fra et første punkt på emnet (hvor klæbestoffet bliver påført) til et andet punkt (en efterfølgende stilling for applikatoren), der er anbragt et stykke fra det første punkt. Da den foreliggende opfindelse blev testet i netop en sådan applikator, var strømningsegenskaberne for klæbestoffet ifølge opfindelsen sådan, at en relativt lille dråbe af et sådant klæbestof kunne påføres topisk til påføringsstedet på det emne, der skulle klæbes, uden at der udgik nogen klæbestofstreng derfra. En sådan strømningsegenskab for klæbestoffet ifølge opfindelsen er også blevet testet til anvendelse inden for adhæsion af relativt små dele (f.eks. elektroniske dele), og opfindelsen viser sig at være acceptabel til en sådan anvendelse. Under udførelse af forsøget med sprøjte- eller pipetteapplikatoren viste det sig, at visse effektive, men relativt mindre foretrukne harpikser af podede copolymerer (f.eks. ABS-harpiks af støbekvalitet) også blev opløst i den methacrylatbaserede estermonomer.

I den foreliggende opfindelse polymeriserer de methacrylatbaserede ester- og methacrylatbaserede syremonomerer og knytter sig til de chlorsulfonerede polyethylenpolymerharpikspartik-

ler. Mekanismen for en sådan tilknytning og polymerisation er for tiden ikke fuldstændig kendt i detaljer. Det vides f.eks. ikke, i hvilken grad tilknytningen eller polymerisationen foregår, og det vides heller ikke i hvilken orden (for tilknytning og polymerisation). I det mindste nogle af disse monomerer menes imidlertid at blive tilknyttet under polymerisationsreaktionens eller polymerisationsreaktionernes initieringstrin.

10 Det menes desuden for tiden, at ester- og syremonomererne gennemtrænger de enkelte podede copolymerharpikspartiklers skal og polymeriserer deri, hvorved de forårsager, at skallen eller kernen eller begge dele svulmer op.

15 Uden hensyn til teorien har det imidlertid vist sig, at klæbestoffer, som omfatter acrylatbaserede (fortrinsvis methacrylatbaserede) ester- og syremonomerer og som har chloresulfonerede polyethylenpolymer- og podede copolymerharpikspartikler inkluderet deri, har en overraskende kombination af forbedrede samlede fysiske adhæsions- og strømningsegenskaber.

Foretrukne podede copolymerharpikser er valgt blandt acrylnitril-butadien-styren (ABS), methacrylat-butadien-styren (MBS), methacrylat-acrylnitril-butadien-styren (MABS), acrylatstyren-acrylnitril (ASA), renacryl, styren-acrylnitril, der er podet på elastomere grundskeletter af ethylen-propylen-dienmonomer (SA EPDM) og methacryl-acryl-gummistyren (MAS). Mere foretrukne podede copolymerharpikser er valgt blandt MABS, ASA, renacryl og MBS. De mest foretrukne podede copolymerharpikser er valgt blandt MABS og ASA.

Den podede ABS-copolymerharpiks har fortrinsvis en styren-butadien-gummikerne og en styren-acrylnitril-skal.

35 Den podede MBS-copolymerharpiks har fortrinsvis en styren-butadien-gummikerne og en skal af acrylpolymer eller -copolymer.

Den podede MABS-copolymerharpiks har fortrinsvis en styren-butadien-gummikerne og en skal af methacrylat-acrylnitril-copolymer. Den podede MABS-copolymerharpiks har mere fordelagtigt en kerne, der udgør ca. 75 vægt% af den totale vægt deraf, og som består af butadien og styren i et vægtforhold på ca. 50:25, og en skal af methylmethacrylat og acrylnitril i vægtforholdet på omkring 20:5.

Den foretrukne podede ASA-copolymerharpiks er i alt væsentligt som beskrevet i US patentskrift nr. 3.944.631, hvilket patentskrift inkorporeres heri ved henvisningen dertil. Det vil sige ulig de resterende, ovenfor beskrevne, podede copolymerharpikser, indeholdt den foretrukne podede ASA-copolymerharpiks relativt lidt podning (kolonne 1, linie 31-32 sammen med kolonne 8, linie 9-45 og kolonne 9, linie 1-20). En mest foretrukket podet ASA-copolymerharpiks, der markedsføres under varemærket "SCC 1015" (se tabel II nedenfor), er i alt væsentligt som beskrevet i US patentskrift nr. 3.944.631 og omfatter en tværbundet acrylatelastomer, en tværbundet styren-acrylnitril-copolymer og en lineær styren-acrylnitril-copolymer. Den mest foretrukne podede ASA-copolymerharpiks ser derudover morfologisk ud til at være fremstillet af polymernetværker, der vokser ind i hinanden.

Foretrukne podede copolymerharpikser af renacryl er som beskrevet i US patentskrift nr. 3.985.703. De mest foretrukne podede copolymerharpikser af renacryl, der markedsføres under varemærkerne "KM 323 B" og "KM 330" (se tabel II nedenfor), har en kerne af gummitypen, som udgør ca. 75% af den totale vægt deraf, og består af butylmethacrylat-type monomerer, og en skal af methylmethacrylat.

Eksempler på foretrukne, mere foretrukne og mest foretrukne podede copolymerharpikser omtalt umiddelbart ovenfor, og som for tiden er kommercielt tilgængelige, markedsføres under forskellige varemærker af velkendte fabrikanter, vises nedenfor i tabel II.

Tabel II.

| <u>Type podet</u> <u>copolymerharpiks</u> | <u>Varemærke</u> | <u>Fabrikant</u> |
|--|-------------------|--|
| ABS | "ABSON 120" | Mobay Chemical Co. Penn Lincoln Parkway West Pittsburg, PA 15205 |
| | "ABSON 161" | " |
| | "ABSON 171" | " |
| | "XP90030.01" | The Dow Chemical Co. Midland, MI 48640 |
| | "XP74027.00" | " |
| MBS | "KM 611" | Rohm & Haas Co. Indepence Mall West Philadelphia, PA 19105 |
| | "KM 608A" | " |
| | "KM 653" | " |
| | "KM 641" | " |
| | "KM BTA-IIIIS" | " |
| | "KM BTA-IIIF" | " |
| | "8003 B-X P" | The Dow Chemical Co. |
| MABS | "ACRYLOID KM 452" | Rohm & Haas Co. |
| | BLENDIX (R) 452 | Borg-Warner Chemicals, Inc. Technial Centre Washington, WV 26181 |
| ASA | "SCC 1015" | Stauffer Chemical Co. 299 Park Ave. New York, NY 10017 |
| Renacryl | "KM 323B" | Rohm & Haas Co. |
| | "KM 330" | " |
| SA EPDM | ROVEL (R) | Uniroyal Chemical Divi- sion of Uniroyal, Inc. Naugatuck, CT 06770 |
| MAS | "VITAX" | Hitachi, Ltd. Tokyo, Japan |

Eksperimentel fremgangsmåde

Med mindre andet anføres blev klæbestofferne fremstillet ved kombination af to separate (dvs. adskilte) blandinger af methylmethacrylatestermonomer. En af de to monomerblandinger indeholdt den chlorsulfonerede polyethylenharpiks. Den anden af monomerblandingerne indeholdt den podede copolymerharpiks. Blandingerne blev uafhængigt (dvs. separat) blandet, fortrinsvis under anvendelse af et "HOBART"-blendeapparat, og derefter blandet sammen, fortrinsvis under anvendelse af et "HOCKMEYER"-hurtigt-løbende dispergeringsapparat, til fremstilling af klæbestofferne, beskrevet ovenfor.

Adhæsionsstyrken (dvs. trykforskydningen) af bindinger, som mellem plastmaterialer, og som er dannet ud fra sådanne klæbestoffer, er målt under anvendelse af en modifikation af en test, angivet i ASTM D905-49. Til testning af f.eks. trykforskydningsstyrken bestod adhæsionsbindingstestemnerne af et første plastemne på 25 mm x 25 mm x 6,3 mm, bundet til et andet plastemne på 25 mm x 50 mm x 6,3 mm, i alt væsentligt i overensstemmelse med ASTM D905-49 testemetoden, nævnt ovenfor. Det areal af hvert emne, der skulle klæbes, blev belagt med en overfladeaktivator, som f.eks. det velkendte kondensationsprodukt af butyraldehyd og anilin, nævnt ovenfor. Overfladeaktivatoren, der for tiden sælges under varemærket "VANAX 808" omfattede derudover 0,1 vægt% kobbernaphthanat, der var blevet sat dertil. Derefter påførtes en effektiv mængde klæbestof til et af emnerne for i alt væsentligt at dække det areal, der skulle klæbes, og de to emner blev derefter presset sammen. En 0,25 mm metalmellemlægsplade blev anvendt til at måle (eller udmåle) bindingstykkelserne. Efter konditionering i to dage ved stuetemperatur (anvendt heri er "stuetemperatur" defineret til at være 25°C) blev emnerne derefter testet med hensyn til trykforskydning (i alt væsentligt som angivet i ASTM D905-49) og under anvendelse af en krydshovedhastighed på 1,27 mm pr. minut.

Adhæsionsforskydningsstyrken for de adhæsionsbindinger, der dannes mellem koldvalsede stålemner, blev testet i overensstemmelse med testmetoden ifølge ASTM D-1002-64 under anvendelse af ens par af 25 mm x 76 mm x 1,6 mm's emner. Sådanne emner blev først vasket med methylethylketon (MEK), sandblæst og derefter igen vasket med MEK, før de blev testet. Emneoverfladerne blev fortrinsvis belagt med butyraldehyd-anilin-kondensationsproduktoverfladeaktivatoren (beskrevet ovenfor) og fik derefter klæbestoffet påført også sædvanligvis som beskrevet ovenfor, bortset fra at der anvendtes en form til at fremføre emnerne trinvist for at tilvejebringe ensartede bindinger, med et areal på ca. 1,25 mm x 25 mm og en tykkelse på ca. 0,2 mm. Sådanne bindinger blev konditioneret i to dage ved stuetemperatur og derefter testet ved en separationshastighed på 1,27 mm pr. minut.

Klæbestoffernes afrivningsstyrke blev testet efter testmetoden ifølge ASTM D-1876-61T under anvendelse af et par lige store 25 mm x 254 mm x 0,5 mm koldvalsede stålemner. Emnerne blev først vasket med MEK, slebet med sandpapir og derefter igen rensset med MEK. Omkring 22,9 cm af et sådant emnes længde blev bundet til omkring 22,9 cm af det andet emnes længde under anvendelse af den oven for beskrevne aktiverings- og påførings-teknik, bortset fra at der anvendtes 0,18 mm trådafstandsmålere til at måle (eller udmåle) bindingstykkelserne, når emnerne blev presset sammen med vægte i overensstemmelse med testmetoden ifølge ASTM D-1876-61T. Efter konditionering i to dage ved stuetemperatur blev prøverne testet i 180°'s afrivning ved en hastighed på 254 mm pr. minut.

Slagstyrken for de nedenfor beskrevne klæbestoffer blev testet alment ifølge ASTM D950-54, bortset fra at der anvendtes 12,7 mm (i diameter) stålstænger (eller -stave) med længder på henholdsvis 76,2 mm og 9,5 mm i stedet for testemnerne med de dimensioner, der er angivet i testmetoden ifølge ASTM D950-54. De overflader, der skulle bindes sammen, blev først opløsningsmiddelrenset, derefter sandblæst, derpå aktiveret, så

bundet sammen og derefter konditioneret i to dage ved stuetemperatur før testning.

5 For de nedenfor beskrevne klæbestoffer resulterede en hærdetid på fra 6 til 8 timer i opnåelse af omkring 80% eller mere af den endelige bindingsstyrke.

10 I de følgende tabeller III til X er der givet forskellige eksempler på klæbestoffer. Alle mængder er angivet i vægtdele. De følgende forkortelser blev anvendt:

CSPE1 = chlorsulfoneret polyethylenharpiks (Hypalon® 30)
 CSPE2 = chlorsulfoneret polyethylenharpiks (Hypalon® 20)
 CSPE3 = chlorsulfoneret polyethylenharpiks (Hypalon®
 15 LD-999)
 CSPE4 = chlorsulfoneret polyethylenharpiks (Hypalon® 485)
 MMA = methylnmethacrylatmonomer
 CHP = cumenhydroperoxid
 Msyre = methacrylsyre
 20 MABS1 = podet MABS-copolymerharpiks (Blendex® 452)
 MABS2 = podet MABS-copolymerharpiks (Acryloid KM 452)
 pTSC = p-toluensulfonylchlorid
 PSC = propansulfonylchlorid
 ASA = podet ASA-copolymerharpiks (SCC 1015)
 25 AllA1 = podet renacrylcopolymerharpiks (KM 323 B)
 AllA2 = podet renacrylcopolymerharpiks (KM 330)
 MBS1 = podet MBS-copolymerharpiks (KM 608A)
 MBS2 = podet MBS-copolymerharpiks (KM 611)
 MBS3 = podet MBS-copolymerharpiks (KM 641)
 30 MBS4 = podet MBS-copolymerharpiks (KM 653)
 MBS5 = podet MBS-copolymerharpiks (8003 B-X P).

Eksempel 1 til 5 indeholder forskellige forhold mellem chlorsulfoneret polyethylenpolymer og podet MABS-copolymer (tallet 35 103 i eksempel 5 er baseret på 34,5 % MABS1 i MMA). Det samme gælder for eksemplerne 6 til 12, men ved et i alt væsentligt konstant faststofniveau af chlorsulfoneret polyethylenpolymer

plus podet copolymer for at udskille de virkninger, som på anden måde kunne forårsages af en variation af faststofniveauet. I eksempel 5 og 7 til 12 er pTSC/PSC tilsat for at aktivere hærkning i fravær af sulfonylchloridenhed, en funktion, der sædvanligvis frembringes af CSPE-harpiksen.

Eksempel 13 til 18 er ikke opstillet i tabel. Disse eksempler er gentagelser af eksempel 3 bortset fra, at den procentvise mængde af MABS i monomeren var henholdsvis 24, 25, 27, 24, 19 og 25, og at monomeren var henholdsvis methyl-, ethyl-, butyl-, cyklohexyl- 2-ethylhexyl- og tetrahydrofurylmethacrylat.

Eksempel 19 til 23 indeholder forskellige forhold mellem chlorsulfoneret polyethylenpolymer og podet ASA-copolymer. I eksempel 23 er pTSC tilsat af samme grund som i eksempel 5.

Eksempel 24 til 29 indeholder varierende forhold mellem chlorsulfoneret polyethylenpolymer og podet renacrylcopolymer.

Eksempel 30 til 44 indeholder forskellige forhold mellem chlorsulfoneret polyethylenpolymer og podet MBS-copolymer. MBS3 har en mindre partikelstørrelse end MBS2, som igen har en mindre partikelstørrelse end MBS4.

Eksempel 45 til 49 (sammenligningseksempler) indeholder enten en chlorsulfoneret polyethylenpolymer eller en podet copolymer, men ikke begge.

Eksempel 50 til 53 indeholder varierende mængder af methacrylsyre, mens mængderne af de øvrige bestanddele blev holdt i alt væsentligt konstante. Eksempel 54 til 56 indeholder 3 forskellige kvaliteter af chlorsulfoneret polyethylen i kombination med podet MABS-copolymer.

5

TABEL III

Eksempel

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------|-----|---------|---------|----------|------|
| 40% CSPE1 i MMA | 100 | 75 | 50 | 25 | 0 |
| 25% MABS1 i MMA | 0 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| Msyre | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| CHP | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| pTSC | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,26 |
| CSPE1+MABS1 | 40 | 36,25 | 32,5 | 28,75 | 35,5 |
| CSPE1:MABS1 | — | 30:6,25 | 20:12,5 | 10:18,75 | — |

10

15

TABEL IV

Eksempel

| | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------------|------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|------|
| CSPE1 | 34,8 | 27,8 | 20,9 | 17,4 | 13,9 | 7,0 | 0 |
| MABS1 | 0 | 7,0 | 13,9 | 17,4 | 20,9 | 27,8 | 34,8 |
| MMA | 65,2 | 65,2 | 65,2 | 65,2 | 65,2 | 65,2 | 65,2 |
| Msyre | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| CHP | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| PSC | 0 | 0,34 | 0,67 | 0,84 | 1,01 | 1,35 | 1,69 |
| CSPE1+MABS1 | 34,8 | 34,8 | 34,8 | 34,8 | 34,8 | 34,8 | 34,8 |
| CSPE1:MABS1 | — | 27,8:7,0 | 20,9:13,9 | 17,4:17,4 | 13,9:20,9 | 7,0:27,8 | — |

20

25

30

35

5

TABEL V

| | | 19 | 20 | Eksempel | | 23 |
|----|-----------------|------|---------|----------|----------|--------|
| | | | | 21 | 22 | |
| 10 | 40% CSPE1 i MMA | 100 | 75 | 50 | 25 | 0 |
| | 22,5% ASA i MMA | 0 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| | Msvre | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | CHP | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| 15 | pTSC | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,26 |
| | CSPE1+ASA | 40 | 35,63 | 31,25 | 26,88 | 22,5 |
| | CSPE1:ASA | 40:0 | 30:5,63 | 20:11,25 | 10:16,88 | 0:22,5 |

20

TABEL VI

| | | 24 | 25 | Eksempel | | 28 | 29 |
|----|-------------------|---------|---------|----------|---------|---------|----------|
| | | | | 26 | 27 | | |
| 25 | 40% CSPE1 i MMA | 75 | 50 | 25 | 75 | 50 | 25 |
| | 17,5% AIIA1 i MMA | 25 | 50 | 75 | — | — | — |
| | 18,1% AIIA2 i MMA | — | — | — | 25 | 50 | 75 |
| | Msvre | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 30 | CHP | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| | CSPE1+AIIA | 34,38 | 28,75 | 23,13 | 34,53 | 29,05 | 23,56 |
| | CSPE1:AIIA | 30:4,38 | 20:8,75 | 10:13,13 | 30:4,53 | 20:9,05 | 10:13,58 |

35

TABEL VII

| | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 |
|-------------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
| 40% CSPE1 i MMA | 75 | 50 | 25 | 75 | 50 | 25 | 75 | 50 | 25 | 75 | 50 | 25 | 75 | 50 | 25 |
| 32,25% MBS1 i MMA | 25 | 50 | 75 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 31,8% MBS2 i MMA | — | — | — | 25 | 50 | 75 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 35% MBS3 i MMA | — | — | — | — | — | — | 25 | 50 | 75 | — | — | — | — | — | — |
| 24,1% MBS4 i MMA | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 25 | 50 | 75 | — | — | — |
| 19,6% MBS5 i MM | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 25 | 50 | 75 |
| Misyre | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| CHP | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| CSPE1+MBS | 38,13 | 36,25 | 34,38 | 37,95 | 35,90 | 33,85 | 38,75 | 37,50 | 36,25 | 36,03 | 32,05 | 28,08 | 34,90 | 29,80 | 24,70 |
| CSPE1:MBS | 30: 8,13 | 20: 16,25 | 10: 24,38 | 30: 7,95 | 20: 15,90 | 10: 23,85 | 30: 8,75 | 20: 17,50 | 10: 26,25 | 30: 6,03 | 20: 12,05 | 10: 18,08 | 30: 4,90 | 20: 9,80 | 10: 14,70 |

35
30
25
20
15
10
5

TABEL VIII

| | | Eksempel | | | | |
|----|-------|----------|------|------|------|------|
| | | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 |
| 5 | CSPE1 | 40 | — | — | — | — |
| | MBS4 | — | 33,5 | — | — | — |
| | MBS2 | — | — | 33,5 | — | — |
| | MBS5 | — | — | — | 33,5 | — |
| | AIIA1 | — | — | — | — | 21,5 |
| 10 | MMA | 60 | 66,5 | 66,5 | 66,5 | 78,5 |
| | Msyre | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | CHP | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| | pTSC | — | 5 | 5 | 5 | 5 |

15

TABEL IX

| | | Eksempel | | | |
|----|-------|----------|------|------|------|
| | | 50 | 51 | 52 | 53 |
| 20 | CSPE1 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | MABS1 | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| | MMA | 67,5 | 67,5 | 67,5 | 67,5 |
| | Msyre | 15 | 10 | 5 | 0 |
| | CHP | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| 25 | lonol | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |

TABEL X Eksempel

| | | 54 | 55 | 56 |
|----|-----------------|-----|-----|-----|
| 30 | 40% CSPE2 i MMA | 50 | — | — |
| | 40% CSPE3 i MMA | — | 50 | — |
| | 40% CSPE4 i MMA | — | — | 50 |
| | 25% MABS1 i MMA | 50 | 50 | 50 |
| 35 | Msyre | 5 | 5 | 5 |
| | CHP | 0,5 | 0,5 | 0,5 |

For klæbestofferne ifølge den foreliggende opfindelse bevirker polymerisation af den acrylatbaserede (fortrinsvis methacrylatbaserede) ester og syremonomerer deraf, at klæbestofferne afbinder, størkner og hærder. Katalysatoren "igangsætter" polymerisationstrinnene. Aktivatoren (eller initiatoren) igangsætter på sin side, når den er inkluderet, katalysationstrinnet.

I en første foretrukken fremgangsmåde til udøvelse af den foreliggende opfindelse påføres klæbestoffet, uden aktivatoren (eller initiatoren) til mindst en første af mindst to overflader, som skal bindes sammen. Aktivatoren påføres på den anden overflade. De to overflader bringes derefter så tæt sammen, at aktivatoren bringes i kontakt med klæbestoffet, hvorved aktivatoren igangsætter katalysatorens katalytiske virkning. En sådan virkning af katalysatoren igangsætter så polymerisationen af monomererne, hvorved materialet bringes til at afbinde, størkne og hærde. En sådan påføring eller fremgangsmåde omtales sædvanligvis som klæbning med enkomponentklæbestof, fordi der kun behøves en relativ lille mængde aktivator (i forhold til mængden af det samlede klæbestof) til igangsætning af katalysatorens virkning.

En anden foretrukken fremgangsmåde til udøvelse af den foreliggende opfindelse foregår ved kombination eller blanding af begge dele af et såkaldt tokomponentklæbestof. Tokomponentklæbestoffet omfatter en første og en anden del af klæbestoffet. Den første del indbefatter nogle af klæbestofbestanddelene og katalysatoren. Den anden del omfatter de øvrige af klæbemidlets bestanddele og aktivatoren.

De to dele blandes sædvanligvis i et forhold på fra 5:95 til 95:5 volumen/volumen, idet 1:1 volumen/volumen ofte foretrækkes. Uanset blandingforholdet bør de relative andele af katalysator og aktivator (initiator) vælges således, at der opnås en effektiv polymerisation. Eksempel 57 (ikke angivet i tabel) består af to dele. Del A omfatter 35,5 dele CSP1, 53,2 dele

MMA, 9,8 dele methacrylsyre, 1,0 del CHP og 0,5 del Ionol (en stabilisator, som tjener til at undgå for tidlig geldannelse af den podede copolymer); del B omfatter 25,0 dele MABS2, 75,0 dele MMA, 4,995 dele af en første initiator ("Vanax 808") og 5 0,005 dele af en anden initiator, som er en kobbernaphthanatopløsning, der sælges kommercielt af Tenneco Chemicals, Inc., Heyden Division, 280 Park Avenue, New York, N.Y. 10017, USA under "Nuodex"-varebetegnelsen. Når ca. 5 g af hver af delene A og B blev sammenblandet, havde klæbestoffet en bearbejdningstid, dvs. det tidsrum, hvorunder klæbestoffet generelt 10 anses for at være i alt væsentligt bearbejdeligt eller væskeagtigt) på ca. 2 minutter. Klæbestoffet begyndte at fortykke eller danne gel ca. 2,5 minutter efter blanding, udviste en klar eksoterm opførsel under blanding og størkning, og størkne 15 nede i løbet af ca. 5 minutter efter blanding. Større mængder kan forventes at størkne på mindre tid og udvise en mere udtalt eksoterm opførsel.

Egenskaberne af klæbestofferne ifølge eksemplerne 1 til 57 er 20 givet i den følgende tabel XI. I denne tabel refererer betegnelserne "Comp. (ABS)", "Comp. (PVC)" og "Comp. (PMA)" til trykforskydninger for henholdsvis ABS-, polyvinylchlorid- og polymethylmethacrylatemner. "Overlapping" refererer til overlappingsforskydning for stålemner. "Afrivning" refererer til 25 afrivningsstyrke, og "slag" refererer til slagstyrke.

Viskositetsværdierne er Brookfield-viskositeter målt under anvendelse af spindel nr. 3 og 10 o/m for eksempel 1 og 2, nr. 4/ 10 o/m for eksempel 3, "TB"/ 10 o/m for eksempel 4, "TF"/ 30 10 o/m for eksempel 5, nr. 2/ 20 o/m for eksempel 6, "TA"/ 20 o/m for eksempel 7 og 8 og "TC"/ 10 o/m for eksempel 9 til 12.

"nt" = ikke undersøgt.

35 "cpf" = emne mislykket.

For eksempel 6 til 11 mislykkedes ABS- og PVC-emnerne ved de givne værdier. For eksempel 15 og 17 blev der optegnet et sav-

taksmønster, dvs. bindingen slipper og griber.

5

10

15

20

25

30

35

TABEL, XI

| Eksempel enhed | Comp. ABS kPa (psi) | Comp. PVC kPa (psi) | Comp. PMA kPa (psi) | "Overlapping" kPa (psi) | "Afrivning" J/mm (pli) | "Slag" (ft-lb/in ²) | Viskositet mPa . s (cp) |
|-------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| 1 | 8930 (1295) | 11240 (1630) | 8240 (1195) | 21920 (3180) | 3,9 (22.5) | 33,0 (15,7) | 8800 |
| 2 | 9690 (1405) | 14500 (2175) | 10170 (1475) | nt | 4,7 (27) | nt | 14800 |
| 3 | 10310 (1495) | 16550 (2400) | 18790 (2725) | 29650 (4300) | 5,0 (29) | 43,0 (20,3) | 25600 |
| 4 | 7380 (1070) | 12310 (1785) | 14100 (2045) | nt | 4,6 (26.5) | nt | 36800 |
| 5 | 7760 (1125) | 12170 (1765) | 13790 (2000) | 11070 (1605) | 6,1 (35) | 47,5 (22,6) | 124000 |
| 6 | 7930 (1550) | 15170 (2200) | 18270 (2650) | 21550 (3125) | 4,8 (27.5) | 36,5 (17,4) | 2240 |
| 7 | 10520 (1525) | 13790 (2000) | 18960 (2750) | 29480 (4275) | 6,1 (35) | 47,2 (22,5) | 7200 |
| 8 | 9310 (1350) | 13790 (2000) | 18270 (2650) | 29130 (4225) | 6,8 (39) | 48,7 (23,2) | 43200 |
| 9 | 8620 (1250) | 13100 (1900) | 15520 (2250) | 28200 (4090) | 6,6 (38) | 52,0 (24,8) | 92000 |
| 10 | 9310 (1350) | 12760 (1850) | 16380 (2375) | 26680 (3870) | 6,7 (38.5) | 43,8 (20,9) | 120000 |
| 11 | 8450 (1225) | 13100 (1900) | 10520 (1525) | 25790 (3740) | 6,0 (34.5) | 44,3 (21,1) | 208000 |
| 12 | 8280 (1200) | 10520 (1525) | nt | 21930 (3180) | 5,3 (30) | 38,4 (18,3) | 264000 |

5

10

15

20

25

30

35

35
30
25
20
15
10
5

TABELL XI (fortsat)

| Eksempel enhed | Comp. ABS kPa (psi) | Comp. PVC kPa (psi) | Comp. PMA kPa (psi) | "Overlapping" kPa (psi) | "Afrivning" J/mm (pli) | "Slag" (ft-lb/in ²) |
|-------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| 13 | 8550 (1240) | cpf | 21650 (3140) | 25790 (3740) | 6,0 (34) | 42,0 (20) |
| 14 | 8790 (1275) | cpf | 10450 (1515) | 23270 (3375) | 5,8 (33) | 33,6 (16) |
| 15 | 3720 (540) | 12030 (1745) | 9270 (1345) | 17650 (2560) | 1,3 (7,25) | 25,2 (12) |
| 16 | 690 (100) | 3520 (510) | 1380 (200) | 9650 (1400) | 0,2 (1) | 10,5 (5) |
| 17 | 3620 (525) | 4070 (590) | 5030 (730) | 7760 (1125) | 0,9 (5,15) | 6,3 (3) |
| 18 | 3760 (545) | 5170 (750) | 4550 (660) | 21170 (3070) | 0,5 (3) | 10,5 (5) |
| 19 | 10690 (1550) | cpf | 20860 (3025) | 25380 (3420) | 2,6 (15) | 34,6 (16,5) |
| 20 | 7340 (1055) | cpf | 13100 (1900) | 30340 (4400) | 4,2 (24) | nt |
| 21 | 7580 (1100) | 14130 (2050) | 12930 (1875) | 29580 (4290) | 4,7 (27) | 31,5 (15) |
| 22 | 3280 (475) | 11310 (1640) | 12760 (1850) | 29580 (4290) | 4,4 (25) | nt |
| 23 | 9720 (1415) | cpf | 11720 (1700) | 27790 (4030) | 1,7 (10) | 29,4 (14) |
| 24 | 8960 (1300) | 13790 (2000) | 15000 (2175) | 28340 (4110) | 5,2 (30) | 26,7 (12,7) |
| 25 | 9140 (1325) | 11890 (1725) | 23790 (3450) | 28560 (4200) | 3,1 (18) | 22,3 (10,6) |
| 26 | 6030 (875) | 8270 (1200) | 17410 (2525) | 24890 (3610) | 2,3 (13) | 19,3 (9,2) |
| 27 | 5690 (825) | cpf | 13030 (1890) | 28790 (4175) | 5,4 (31) | nt |
| 28 | 7240 (1050) | cpf | 14580 (2115) | 28200 (4090) | 5,6 (32) | nt |

TABEL XI (fortsat)

| Eksempele enhed | Comp. ABS kPa (psi) | Comp. PVC kPa (psi) | Comp. PMA kPa (psi) | "Overlapning" kPa (psi) | "Afrivning" J/mm (pli) | "Slag" (ft-lb/ft ²) |
|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| 29 | 4650 (675) | 9310 (1350) | 9680 (1390) | 25720 (3730) | 5,8 (33) | nt |
| 30 | nt | nt | nt | 28030 (4065) | nt | nt |
| 31 | 2070 (300) | 8620 (1250) | 8270 (1200) | 27440 (3980) | 4,5 (26) | 31,5 (15) |
| 32 | nt | nt | nt | 8210 (1190) | nt | nt |
| 33 | nt | nt | nt | 29720 (4310) | nt | nt |
| 34 | 5340 (775) | 7070 (1025) | 15170 (2200) | 28440 (4125) | 5,2 (30) | 40,7 (19,4) |
| 35 | nt | nt | nt | 24480 (3550) | nt | nt |
| 36 | nt | nt | nt | 29100 (4220) | nt | nt |
| 37 | 2420 (350) | 7410 (1075) | 9490 (1375) | 28240 (3660) | 2,6 (15) | 25,8 (12,3) |
| 38 | nt | nt | nt | 18340 (2660) | nt | nt |
| 39 | 6720 (975) | cpf | 8720 (1265) | 28990 (4205) | 6,6 (38) | nt |
| 40 | 2520 (365) | 8960 (1300) | 7070 (1025) | 24270 (3520) | 2,6 (15) | nt |
| 41 | 2860 (415) | 7070 (1025) | 17070 (2475) | nil | nil | nt |
| 42 | 4480 (650) | cpf | 8380 (1215) | 29060 (4215) | 6,6 (38) | nt |
| 43 | 2240 (325) | 9140 (1325) | 6480 (910) | 24930 (3615) | 7,1 (41) | nt |
| 44 | 1480 (215) | 7240 (1050) | 8450 (1225) | 23620 (3425) | 6,4 (36,5) | nt |

35 30 25 20 15 10 5

TABEL XI (fortsat)

| Eksempel enhed | Comp. ABS kPa (psi) | Comp. PVC kPa (psi) | Comp. PMA kPa (psi) | "Overlapping" kPa (psi) | "Afrivning" J/mm (psi) | "Slag" (ft-lb/in ²) |
|-------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| 45 | 10000 (1430) | cpf | 13100 (1900) | 23170 (3360) | 3,3 (19) | 28,3 (15,5) |
| 46 | 4790 (695) | 8830 (1280) | 4100 (595) | 620 (90) | 0,2 (1) | 2,1 (1,0) |
| 47 | 4280 (620) | 3620 (525) | 4380 (635) | 241 (35) | 0,3 (2) | 2,7 (1,3) |
| 48 | 2590 (375) | 5590 (810) | 5010 (725) | 4000 (580) | 1,2 (7) | 1,8 (0,9) |
| 49 | 4760 (690) | 6860 (995) | 2590 (375) | 1100 (160) | 0,2 (1) | 6,3 (3,0) |
| 50 | — | — | — | 32060 (4650) | — | — |
| 51 | — | — | — | 31370 (4550) | — | — |
| 52 | — | — | — | 30680 (4450) | — | — |
| 53 | — | — | — | 15860 (2300) | — | — |
| 54 | 8790 (1275) | 9650 (1400) | 22240 (3225) | 25550 (3705) | 5,8 (33) | 43,0 (20,5) |
| 55 | 7930 (1150) | 10000 (1450) | 20340 (2950) | 25550 (3705) | 5,2 (30) | 44,7 (21,3) |
| 56 | nt | nt | nt | 28240 (4095) | 5,8 (33) | 48,1 (22,9) |
| 57 | 10410 (1510) | 18000 (2610) | 26960 (4200) | 27300 (3960) | — | 47,5 (22,6) |

Udover at være anvendelig inden for klæbestofområdet er det f.eks. muligt, at den foreliggende opfindelse er alment anvendelig inden for områderne reparationsprodukter, støbematerialer og belægnings. Ved anvendelse inden for reparationsområdet kan f.eks. et stykke fiberglasklæde befugtes på begge sider med materialet ifølge den foreliggende opfindelse til fremstilling af en fiberglaslap. Det er yderligere muligt, at den foreliggende opfindelse kan omfatte en effektiv mængde metalpartikler til fremstilling af reparationsprodukter, der har forskellige kommercielt ønskelige karaktertræk.

Inden for støbematerialeområdet kan den foreliggende opfindelse yderligere anvendes som en bærer for forudvalgte komponenter, på samme måde som epoxymaterialer for tiden anvendes.

Inden for belægningsområdet kan den foreliggende opfindelse f.eks. anvendes til permanent at coate metalsubstrat til forskellige formål.

P a t e n t k r a v .

1. Klæbestof, som omfatter en acrylatbaseret eller methacrylatbaseret estermonomer, en katalysator og en podecopolymerharpiks og eventuelt et organisk sulfonylchlorid, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter chloreret polyethylen samt det organiske sulfonylchlorid eller chlorsulfoneret polyethylen og en podecopolymerharpiks i form af partikler med en gummilignende kerne og en relativ hård skal.

2. Klæbestof ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at estermonomeren er valgt blandt methylmethacrylat, ethylmethacrylat, butylmethacrylat, cyklohexylmethacrylat, 2-ethylhexylmethacrylat og tetrahydrofurfurylmethacrylat.

3. Klæbestof ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren er et stof, der udvikler frie radikaler,

og er valgt blandt organiske peroxider, organiske hydroperoxider, perestere og persyrer.

4. Klæbestof ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at
5 katalysatoren er cumenhydroperoxid.

5. Klæbestof ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e -
t e g n e t ved, at podocopolymerharpiksen er valgt blandt
ABS, MBS, MABS, ASA, renacryl, SA, EPDM og MAS.

10

6. Klæbestof ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e -
t e g n e t ved, at det yderligere omfatter en acrylatbase-
ret eller en methacrylatbaseret syremonomer.

7. Klæbestof ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at
15 syremonomeren er methacrylsyre.

8. Klæbestof ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e -
t e g n e t ved, at det omfatter det chloresulfonerede poly-
20 ethylen.

9. Klæbestof ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at det
chloresulfonerede polyethylen indeholder ca. 43 vægt% chlor,
ca. 1,1 vægt% svovl og ca. 34 mmol sulfonylchloriddele pr. 100
25 g deraf.

10. Klæbestof ifølge enhver af kravene 1 til 7, k e n d e -
t e g n e t ved, at det omfatter det chlorerede polyethylen
samt det organiske sulfonylchlorid.

30

11. Klæbestof ifølge krav 10, k e n d e t e g n e t ved, at
det organiske sulfonylchlorid er propansulfonylchlorid eller
para-toluensulfonylchlorid.

12. Klæbestof ifølge ethvert af kravene 8 - 11, k e n d e -
t e g n e t ved, at det omfatter en tilsat katalysatoraktiva-
tor.
35

13. Klæbestof ifølge krav 12, k e n d e t e g n e t ved, at den tilsatte katalysatoraktivator er et aldehydaminkondensationsprodukt.

5 14. Fremgangsmåde til adhæsiv sammenbinding af to overflader, k e n d e t e g n e t ved, at man til den første overflade påfører et klæbestof ifølge et hvilket som helst af kravene 1 - 11 uden katalysatoraktivator, påfører den anden overflade en katalysatoraktivator og bringer de således behandlede overfla-
10 der i kontakt med hinanden.

15 15. Fremgangsmåde ifølge krav 14, k e n d e t e g n e t ved, at klæbestoffet omfatter en estermonomer som defineret i krav 2 og en katalysator, som danner frie radikaler som defineret i krav 3, og hvori katalysatoraktivatoren er et aldehydaminkondensationsprodukt eller et organisk sulfonylchlorid.

20 16. Fremgangsmåde til adhæsiv sammenbinding af to overflader, som omfatter, at man til den første overflade påfører et klæbestof ifølge ethvert af kravene 1 - 11 men uden katalysatoraktivator, påfører den anden overflade et klæbestof ifølge ethvert af kravene 1 - 13 men fri for katalysator og bringer de således behandlede overflader i kontakt.

25

30

35