



F 100095717B

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

95717

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 11 03 1996

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 08F 220/12, C 09J 133/06
// (C 08F 220/12, 236:04)

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	881469
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	29.03.88
(24) Alkupäivä - Löpdag	29.03.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	01.10.88
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.11.95
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
30.03.87 DE 3710441 P	

(71) Hakija - Sökande

1. The Dow Chemical Company, 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, MI 48640, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Rance, Robert W., 10c Muhlenstrasse, 7580 Buhl, Germany, (DE)
2. Lazarus, Etienne R.D.A., 6 rue du Pivert, 67500 Haguenau, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Liinapolymeerikoostumuksia
Limpolymerkompositioner

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

JP A 59-179511 (C 08F 220/12),
Chemical Abstracts vol. 102 (1985) 47438p, Patent Abstracts of Japan, JP 59-179511

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee (met)akrylaattipohjaisia liinapolymeerejä, jotka sisältävät suurimmaksi osaksi (met)akrylaattimonomeeriä, mahdollisesti aromaattisia monovinylideenimonomeerejä ja tyydyttymättömiä happomonomeerejä ja enintään 5 paino-% silloittavaa konjugoituun dieeniin perustuvaa monomeeriä. Esimerkkinä voidaan mainita lateksipolymeeri, jossa on 96 paino-% n-butyliakrylaattia, 3 paino-% akryylihappoa ja 1 paino-% butadieeniä. Keksinnön mukaisen liinapolymerin, tahmenninhartsin kanssa tai ilman, on todettu omaavan hyvän tasapainon pitävyyden ja tahmeuden suhteen.

Uppfinningen avser på (met)akrylat baserade, adhesiva polymerer, vilka omfattar en övervägande del av en (met)akrylatmonomer, eventuellt aromatiska monovinyliden- och omättade syramonomerer, och upp till 5 vikt% av en konjugerad, förnätande dienmonomer. Exempelvis framställs en latexpolymer av 96 vikt% n-butyliakrylat, 3 vikt% akrylsyra och 1 vikt% butadien. Den adhesiva polymeren, med och utan tillsats av klubbgörande harts, har befunnits äga god jämvikt visavi skjuvhållfasthet och klistring.

Liimapolymeerikoostumuksia

Tämä keksintö koskee parannettuja liimapolymeerejä ja erityisesti polymeroituja vesiemulsiolatekseja, joissa
5 käytetään pientä määrää konjugoitunutta dieenimonomeeriä polymeerin ristosilloitukseen. Nämä lateksit ovat hyvin sopivia paineherkiksi liimoiksi ja käytettäväksi valmistettaessa esineitä, joissa on pintoja, jotka on päällystetty sellaisilla paineherkillä liimapolymeereillä.

10 Alalla käytettynä termi "paineherkkä liima" tarkoittaa polymeerimateriaalia, joka liuotinvapaassa muodossa on voimakkaasti ja pysyvästi tahmea huoneen lämmössä ja liimautuu pitävästi erilaisiin pintoihin koskettaessaan niitä, tarvitsematta enempää kuin sormen tai käden paineen.
15

Tärkeimmät ominaisuudet paineherkkiä liimoja valmistettaessa ovat liimautuminen, repäisylujuus, "tahmeus" ja leikkauslujuus. Tahmentimen lisääminen voi parantaa paineherkän liiman tahmeusominaisuuksia huoneen lämmössä.
20 Ikävä kyllä useimmat tahmenteet toimivat plastisoijina ja heikentävät leikkauslujuutta.

Valmistettaessa liimapolymeerejä ja erityisesti liimalateksipolymeerejä on tunnettua parantaa liiman leikkauslujuutta ristosilloittamalla polymeeri. Tähän kuuluu
25 tyypillisesti se, että polymeeriseokseen lisätään huolellisesti säädetty määrä hyvin reaktiivisia komonomeerejä, jotka ovat erityisen sopivia ristosilloitukseen. Teoksessa Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology, s. 314 ehdotetut ristosilloittavat funktionaaliset ryhmät akryylipohjaisille liimahartseille ovat karboksyyli-, hydrok-
30 syyli-, epoksi-, allyylikaksoissidos, amidi ja amiini. Esimerkkejä tunnetuista ristosilloitusaineista käytettäväksi paineherkissä liimoissa ovat mm. allyylimetakrylaatti, polyetyleeniglykolidimetakrylaatti ja diallyylifta-
35 laatti. Näiden ei ole todettu tarjoavan optimoituja omi-

naisuusyhdistelmiä, eikä varsinkaan kaikissa liimapolymeerityypeissä. Lisäksi niiden reaktiivisuuden tähden täytyy hyvin huolellisesti säätää näiden ristisilloitusaineiden hyvin pienet käyttömäärät sopivan ristisilloittumisen aikaansaamiseksi lopulliseen polymeeriin. Siksi on hyvin vaikeaa kaupallisessa tuotannossa käyttää sellaisia ennestään tunnettuja ristisilloitusaineita ja saada aikaan toistettavia ja pysyviä ristisilloitustasoja suurissa lateksimäärissä ja eri erissä.

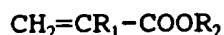
On myös yleisesti tunnettua, että voidaan valmistaa (met)akrylaattipohjaisia liimalateksipolymeerejä, jotka sisältävät konjugoituja dieenimonomeerejä, kuten 1,3-butadieeniä (EP 48 950 ja JP 59-47 212) ja monokloori-1,3-butadieeniä (JP 59-179 511). Sellaisia dieenejä käytetään kuitenkin määrinä, jotka ovat 10 paino-% tai yli (vaikka alempia määriä yleensä ilmoitetaan) lisänä tai osittaisena korvikkeena kumimaiselle (met)akrylaattimonomeerille.

Olisi siksi hyvin toivottavaa saada aikaan parannettu polymeeri, jolla on tasaisen hyvät adheesio-, koheesio- ja leikkauslujuusominaisuudet.

Tämä keksintö kohdistuu parannettuun liimapolymeeriin, joka sisältää

(a) yhtä tai useampaa (met)akryylihappoesterimomeeriä, jolla on kaava

25



jossa R_1 on H tai metyyliiryhmä ja R_2 on hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 20 hiiliatomia,

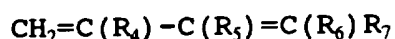
30

(b) 0 - 20 paino-% liimapolymeerin painosta laskettuna yhtä tai useampaa aromaattista monovinylideenimonomeeriä, jolla on kaava



jossa R_3 on H tai alkyyliryhmä, jossa on 1 - 4 hiiliatomia, ja Ar on fenyyli tai fenyyli, joka on substituoitu halogeenilla ja/tai yhdellä tai useammalla hiilivetyryhmällä, jossa on 1 - 4 hiiliatomia,

- 5 (c) konjugoitua dieeniä, joka ristisilloittaa polymeerin ja jolla on kaava

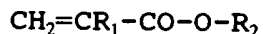


- 10 jossa R_4 , R_5 , R_6 ja R_7 ovat toisistaan riippumatta H, halogeeni tai hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 20 hiiliatomia, ja jolle on tunnusomaista se, että (met)akryylihapoesterimonomeerin (-monomeerien) (a) määrä on 80 - 99,5 paino-% ja konjugoidun dieenimonomeerin (-monomeerien) (c) määrä on
15 0,5 - 5 paino-% liimapolymeerin painosta laskettuna.

- Tämä polymeeri valmistetaan ja sitä käytetään edullisesti vesipitoisena dispersiona tai lateksina. Eräässä toteutustavassa voidaan lisätä myös pieni annos eli 0 - 10 paino-% etyleenisesti tyydyttämättömiä karboksyylihapponomeerejä, kuten itakoni-, maleiini-, fumaari- tai (met)-
20 akryylihapoa. Toisessa toteutustavassa valmistetaan paineherkkä liimakoostumus, joka lisäksi sisältää tahmeuttavaa hartsia määrän, joka on edullisemmin 10 - 40 ja edullisimmin 20 - 40 paino-% koko kiinteästä painosta.

- 25 Tämän liimapolymeerin erinomaiset liimaominaisuudet tekevät sen erityisen sopivaksi käytettäväksi paineherkkänä liimana (PHL). Erityisesti (met)akrylaattipolymeerit, jotka ristisilloittuvat käytettäessä enintään 5 paino-% konjugoitua dieeniä, aikaansaavat erinomaisen tasapainon
30 leikkaussidoksen, irtoavuuden ja tahmeuden välillä.

- Ratkaiseva monomeeri, jota käytetään suurimmaksi osaksi tämän keksinnön paineherkän liiman valmistamiseen, on etyleenisesti kyllästymätön (met)akryylihapoesteri. Tässä käytettynä tämä termi sisältää akryyli- ja metakryylihapojen esterit. Näitä monomeerejä kuvataan yleisesti
35 kaavalla:

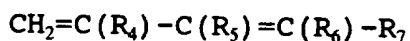


I

jossa R_1 on H tai metyyli-ryhmä ja R_2 on hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 20 hiiliatomia. R_1 on edullisesti H. R_2 on edullisesti joko metyyli, etyyli, butyyli tai 2-etyyliheksyyli-
 5 syyliakrylaatti. Yleisiä esimerkkejä ovat mm. n-butyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti, isooktyliakrylaatti, n-dodekyliakrylaatti, 2-metyyli-
 10 butyyliakrylaatti, metyylimetakrylaatti, etyyliakrylaatti ja vastaavat. Edullisimmin käytetään (met)akrylaattimonomeeriä määränä, joka on (liimapolymeerin painosta) 80 - 99,5.

Vaikka monia ristosilloitusaineita on ehdotettu käytettäväksi (met)akrylaattipolymeereissä, on huomattu, että konjugoidut dieeniyhdisteet käytettyinä määränä, joka
 15 on 0,5 - 5 paino-% liimapolymeerin painosta, tarjoavat optimaaliset ominaisuudet liimatarkoituksiin. Nämä ovat yleisesti muihin tarkoituksiin tunnettuja monomeerejä ja niitä kuvaa kaava:

20



II

jossa R_4 , R_5 , R_6 ja R_7 ovat toisistaan riippumatta H, halogeeni tai 1 - 20-hiiliatomin sisältävä hiilivetyryhmä. R_4 on edullisesti H, kloori tai metyyli ja R_5 , R_6 ja R_7 ovat H
 25 (eli konjugoitu dieeni on butadieeni, isopreeni tai kloropreeni). Edullisimmin konjugoituneena dieeninä käytetään butadieeniä.

On huomattu, että optimaalinen ristosilloitustaso saavutetaan käyttäessä 0,5 - 5 paino-% konjugoitua dieeniä. Tällä alueella koheesio-, adheesio-, tahmeus ja
 30 leikkauslujuusominaisuuksien yhdistelmä on optimaalinen. On edullista käyttää 1 - 5 paino-% ja edullisempaa käyttää 1,5 - 4 paino-%. Edullisesti liimapolymeeri siten ristosilloittunut niin paljon, että se on oleellisesti liukene-
 35 matonta tetrahydrofuraanissa 20 °C:ssa.

Paineherkkiä liimoja valmistettaessa käytetään yleisesti monovinylideeni-aromaattisia monomeerejä ja niistä on edullista käyttää tämän keksinnön mukaisissa polymeereissä. Näitä monomeerejä kuvataan yleisesti kaavalla:

5



III

jossa Ar on fenyyli tai fenyyli, joka on substituoitu halogeenilla ja/tai yhdellä tai useammalla hiilivetyryhmällä, joissa on 1 - 4 hiiliatomia ja R_3 on H tai 1 - 4-hiilinen alkyylili. Edullisia esimerkkejä sellaisista monomeereistä ovat mm. alfametyylistyreeni ja yksi tai useampi vinyylitolueeni-isomeereistä, joista styreeni on edullisin.

15 Näitä monovinylideeni-aromaattisia monomeerejä käytetään tyypillisesti tämän keksinnön mukaisissa polymeereissä määrä, joka on 0 - 20 paino-%, näiden painoprosenttien perustua liimapolymeerin painoon.

On myös edullista käyttää tämän keksinnön mukaisissa polymeereissä pieniä määriä tyydyttämättömiä karboksyylihappomonomeerejä. Nämä voivat olla mono- tai multifunktionaalisia happomonomeerejä ja ovat edullisesti akryyli-, metakryyli-, itakoni-, maleiini ja/tai fumaarihappo. Jos tätä komponenttia käytetään, käyttömäärä on tyypillisesti korkeintaan 10 paino-% liimapolymeerin painosta, edullisesti 1 - 5 paino-%.

On myös mahdollista käyttää pienempiä määriä (so. alle 10 paino-%) muita tunnettuja polymeroituvia monomeerejä, kuten akryylnitriiliä, vinyyliaasetta, vinyylipropionaattia, vinyylidikloridia, vinylideenidikloridia ja etyleenisesti tyydyttämättömiä sulfonihappoja, kuten 2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihappoa.

Kuten yllä on mainittu, konjugoitu dieeniyhdiste on tässä keksinnössä ristosilloittava monomeeri. Tässä suhteessa käytettyjen polymerointiolosuhteiden on oltava so-

pivat lämpötilan ja muiden olosuhteiden osalta, jotta saataisiin aikaan konjugoidun dieenin ristosilloitusaktiivisuus. Yleensä lateksipolymeroinnissa voidaan käyttää polymerointilämpötiloja 40 - 110 °C. On kuitenkin edullisempaa
5 käyttää lämpötiloja alueella 70 - 100 °C konjugoidun dieenin aiheuttaman ristosilloittumisen tarvittavan nopeuden ja kokonaismäärän saavuttamiseksi. Lämpötila on edullisesti alueella 75 - 95 °C, edullisemmin alueella 80 - 95 °C. Välttämättömän ristosilloittumisen saavuttamiseksi koko
10 polymeerissä on myös hyvin toivottavaa lisätä ristosilloittavaa dieeniä jatkuvasti monomeerien kanssa, koko polymerointireaktion ajan.

Koskien ketjunsiiirtoaineiden käyttöä tämän keksinnön mukaisten hartsien valmistuksessa on todettu erityisen
15 toivottavaksi käyttää merkaptaaniketjunsiiirtoaineita ja edullisimmin tertiaaridodekyylimerkaptaania. Tarkemmin sanoen 0,25 - 2,0 paino-osaa merkaptaania 100 osaa polymeroituvaa monomeeriä kohden on toivottavaa ja 0,5 - 1,25 paino-osaa on edullinen.

20 Muilta osin kuin dieeniristosilloittajan käytön suhteen polymeerit voidaan valmistaa käyttäen tavanomaisia emulsion polymerointimenetelmiä. On esimerkiksi mahdollista käyttää tavanomaisia initiaattoreita, emulgaattoreita jne. Reaktio suoritetaan tyypillisesti hapettomassa, sekoitetussa, lämpötilaltaan säädellyssä reaktioympäristössä
25 riittävän kauan monomeerien muuttamiseksi polymeereiksi.

Vaikka yllä kuvattu polymeerikoostumus sopii sellaisenaan liimana käytettäväksi, halutaan yleensä lisätä tahmentavaa hartsia. Niinpä tämän keksinnön mukainen paineherkkä liimakoostumus voi sisältää yllä kuvattua lateksikoostumusta ja tahmennushartsiemulsiota tai tahmenninta.
30 Paineherkän liiman valmistukseen sopivia tahmentavia hartseja on kaupallisesti saatavana ja niitä kuvataan yleisesti US-patentissa 4 189 419, joka on tässä esitetty viitauksena. Tyypillisiä tahmeuttavia hartseja ovat mm. emul-
35

goitu hartsi, osittain dekarboksyloitu hartsi, polymeroidun hartsin glyseroliesteri, osittain dimeroitu hartsi, luonnonhartsi, hydrattu puuhartsi, plastisoitu hydrattu hartsi, petrolista johdetut alifaattiset hiilivetyhartsit, petrolista johdetut aromaattiset hartsit, terpeenihartsit, hiilitervapolyindeenihartsit, etyleeniset vinyyliasetattikopolymeerihartsit, terpeenifenolit, kumaroniindeenit, hartsierit, pentaerytritaaliesterit ja polydisyklobutadieenihartsit. Liima-ainekoostumuksen ominaisuuksia voidaan muuttella käyttötarkoituksen mukaan valitsemalla sopiva tahmennushartsi.

Käytetyt erityiset tahmentimet voivat myös sisältää tavanomaisia lisäaineita, kuten pehmentimiä, plastisoijia, antioksidantteja, inerttejä täyteaineita ja vastaavia, jotka voidaan emulgoida yhdessä tahmentavan hartsin kanssa tai emulgoida erikseen ja sekoittaa tahmennehartsiemulsioon.

Tahmenteita lisätään edullisesti sellainen määrä, että lateksin tahmeus lisääntyy (nopea liimaus ja repäisyliimaus) vähentämättä liikaa leikkausliimausta. Sopivat valmisteet sisältävät tyypillisesti noin 1 - 90 %, edullisesti 1 - 50 %, edullisemmin 10 - 40 % ja edullisimmin 20 - 40 % tahmenninta valmisteen kiinteiden aineiden kokonaispainosta (eli liimapolymeerin ja tahmentimen).

Tyypillisesti paineherkkä liimakoostumus voidaan valmistaa sekoittamalla haluttu määrä lateksia ja tahmenninta millä tahansa tavanomaisella tavalla. On selvää, että sen, miten lateksi- ja tahmenninkomponentit sekoitetaan, ei tarkoita mitään vaatimuksia tai rajoituksia keksinnön alan suhteen.

Tämän keksinnön mukaisia koostumuksia voidaan käyttää liimaavana komponenttina paineherkissä teipeissä, etiketeissä, kalvoissa ja vaahdoissa. Ne tarttuvat hyvin polymeeripintoihin, kuten plastisoituun poly(vinylikloridiin), Mylar-polyesterikalvoon, selluloosa-asetattiin,

nailoniin, polyetyleeniin ja polypropyleeniin sekä pape-
riin, metalliin ja maalattuihin pintoihin. Ne ovat erityi-
sen käyttökelpoisia etikettien, teippien, koristevinyyli-
levyjen, koristetarrojen, vinyyliivaahdon ja laattojen lii-
maosana.

5 Tämän keksinnön paineherkkää hartsikoostumusta si-
sältävät tuotteet, kuten etiketit, teipit, koristetarrat,
koristevinyylilevyt ja siirtokalvot valmistetaan levittä-
mällä liimahartsia suoraan sopivalle alustalle tavanomaisin
10 päällystysmenetelmin. Sellaiset tuotteet voivat sisältää
tavanomaisen väliaikaisesti suojaavan irrokepaperin liima-
kalvon päällä, kunnes lopullinen liimaus suoritetaan.
Vaihtoehtoisesti liimalla voidaan päällystää irrokepaperi
ja siirtää se sitten toiseen pintaan, joka halutaan pääl-
15 lystää viemällä molemmat yhdessä telojen välistä. Liima-
kalvon paksuus on yleensä 5 - 125 mikronia.

Kalvon levitys alustalle suoritetaan yleensä tela-
päällystimillä, kuten käänteistela- ja gravyyritelapääl-
lystimillä. Hartsiemulsion viskositeetti säädetään välille
20 0,025 - 5 Ns/m² (25 - 5 000 cP), niin että viskositeetti on
korkeampi käänteistelapäällystyksessä ja alempi gravyyri-
päällystyksessä.

Vaikka tämä keksintö on kuvattu viitaten erityises-
ti sen tiettyihin erityisiin toteutustapoihin, on selvää,
25 että siihen voidaan tehdä tiettyjä muutoksia ja muunnoksia
poikkeamatta sen alasta. Tämä keksintö käsittää myös täy-
te- ja jatkeaineiden, stabilisaattoreiden, antioksidant-
tien, plastisointiaineiden virtauksen säätöaineiden, ad-
heesionlisääjien, värien yms. käytön tämän keksinnön pai-
30 neherkissä hartsiemulsioissa ja paineherkissä hartseissa.

Tätä keksintöä kuvataan edelleen seuraavissa ko-
keissa. Jos ei toisin mainita, kaikki määrät ovat paino-
osina ja lämpötilat C-asteina.

Valmistettaessa seuraavissa taulukoissa kuvattuja
35 ja arvioituja näytekoostumuksia, syötettiin taulukossa

mainitut monomeerimäärät jatkuvasti kuumennettuun, sekoitettuun lateksipolymerointireaktoriin, joka oli huuhdeltu typellä. Reaktoriin pantiin alun perin 65,39 paino-osaa vettä, 0,02 paino-osaa Versenol 120 EDTA kelatointiainetta ja 0,50 paino-osaa (kiinteistä aineista) styreenipolymerisiemenlateksia, jonka keskimääräinen hiukkaskoko oli 30 nanometriä (nm). Tämä alkulataus lämmitettiin 90 °C:seen ja kutakin koetta varten syötettiin seuraavan taulukon mukainen monomeeri 240 minuutin aikana. Toinen syöttö, joka sisälsi 29,3 paino-osaa vettä, 0,7 paino-osaa natriumpersulfaatti-initiaattoria, 0,60 paino-osaa Dowfax 2A1 alkyloitua difenyylioksididisulfonaatti-pinta-aktiivista ainetta ja 0,20 paino-osaa natriumhydroksidia, aloitettiin samaan aikaan kuin ensimmäinenkin ja jatkettiin jatkuvasti 240 minuuttia. Polymeroitumisreaktion aikana lämpötila pidettiin 90 °C:ssa. Versenol ja Dowfax ovat Dow Chemical Companyn tavaramerkkejä.

Täydellisen polymeroitumisen jälkeen kiinteitä aineita oli noin 50 paino-%. Silloin jäljellä olevan pienen määrän polymeroitumatonta monomeeriä estettiin haihtumasta syntyvän liimapolymerin kanssa, jonka koostumus oli sama kuin monomeerisyötteen. Keskihiukkaskoko oli 0,16 mikrometriä mitattuna tunnetuilla valonsirontamenetelmillä ja jätettä tai jäätymää ei ollut, kun se pantiin 0,14 ja 0,04 mm (100 ja 325 mesh) seulan läpi. Liimahartsinäytteillä päällystettiin irrokepaperia suunnilleen pinnoitevahvuudella 20 g/m² käyttäen valssilankaa. Liimakerros siirrettiin sitten päällystettävälle paperiarkille viemällä kahden nippitelan läpi. Leikkausadheesio mitattiin kiinnittämällä 6,45 cm²:n ala teräslevylle ja mittaamalla aika minuutteina, jona näyte irtosi 2° kulmassa 1 000 g:n painon ollessa kiinnitettynä siihen.

Näytteiden tahmeus mitattiin pyörivän pallon menetelmällä. Pala liimalla päällystettyä arkkia pantiin tasisaiselle alustalle liimapuoli ylöspäin. 1,1 cm:n halkai-

sijainen teräspallo vieritettiin liimakerrokselle 8 cm pitkäästä V-muotoisesta kanavasta, joka oli kallistettu 30° kulmaan. Matka, jonka pallo kulki ennen pysähtymistään, on annettu cm:nä ja se oli tahmeuden mitta, mitä lyhyempi
5 etäisyys, sitä suurempi tahmeus.

Taulukko I

Butadieenin vaikutus

	Koe nro	1*	2	3	4	5*
10	<u>Monomeerisyöte</u>					
	n-butyylimakrylaatti	97	96	94,5	93	88
	Akryylihapo	3	3	3	3	3
	Butadieeni	0	1	2,5	4	9
	Tertiaaridodekyylimerkaptaani					
15		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Hiilitetrakloridi	3	3	3	3	3
	<u>Tuotteen ominaisuudet</u>					
	Leikkauslujuus (min)	19	69	111	107	12
	Tahmeus (cm)	3,5	4	8	10	19
20	* Ei tämän keksinnön esimerkki					

Kuten voidaan nähdä yllä olevasta taulukosta I, butadieenin käyttömäärä 1, 2,5 ja 4 paino-% polymeerin painosta tuottaa päällysteitä, joilla on yllättävästi parantunut liiman leikkauslujuus, säilyttäen hyvät tahmeus-
25 ominaisuudet. Taulukossa II alla näytteet valmistettiin samaan tapaan kuin yllä on kuvattu, paitsi että tertiaaridodekyylimerkaptaanin määrää vaihdellaan ja se pannaan reaktoriin alkulatauksessa.

Taulukko II

Ketjungsiirtoaineen vaikutus

Koe nro	6	7	8	9	10	11
<u>Monomeerisyöte</u>						
5	n-butyylimakrylaatti	96	96	96	96	96
	Akryylihappo	3	3	3	3	3
	Butadieeni	1	1	1	1	1
	Hiilitetrakloridi	3	3	3	3	3
10	<u>Tertiaaridodekyylimerkaptaani</u>	0	0,25	0,5	0,75	1,25
	<u>Tuotteen ominaisuudet</u>					
	Leikkauslujuus (min)	19	14	22	59	34
	Tahmeus (cm)	12	10,5	8,5	7	5,5
	* Ei tämän keksinnön esimerkki					

15

Kuten voidaan nähdä taulukosta II yllä, liimaominaisuudet olivat optimaaliset 0,25 - 2,0 painoosan tertiaaridodekyylimerkaptaanilisäyksellä (suhteessa 100 osaan monomeerejä), jolloin määrät 0,5 - 1,25 antoivat parhaat tulokset tämän keksinnön mukaisille liimapolymeereille.

20

Taulukosta III alla nähdään, että styreenin lisäys näihin latekseihin parantaa liimakoostumusten leikkauslujuutta. Koostumukset valmistetaan yllä olevan kokeen 1 mukaisesti.

Taulukko III

Styreenililisäyksen vaikutus

	Koe nro	2	12	13*
	<u>Monomeerisyöte</u>			
5	n-butyylimakrylaatti	96	88	79
	Akryylihappo	3	3	3
	Butadieeni	1	1	1
	Styreeni	0	8	17
10	Tertiaaridodekyylimerkaptaani	0,5	0,5	0,5
	Hiilitetrakloridi	3	3	3
	<u>Tuotteen ominaisuudet</u>			
	Leikkauslujuus (min)	69	232	1800
	Tahmeus (cm)	4	12	20
15	* Ei tämän keksinnön esimerkki			

Taulukosta IV alla nähdään, että tämän keksinnön mukaiset koostumukset voivat myös sisältää lisäksi tahmenninta tahmeusominaisuuksien parantamiseksi. Alla käytetyssä tahmeustestissä tahmeus määritetään pyörivän pallon menetelmällä. Yllä olevan kokeen 2 näytelateksikoostumukseen sekoitettiin esitetyt määrät Snowtack 42 CF -merkkistä plastisoituun dehydrattuun hartsiin perustuvaa tahmenninta. Snowtack 42 CF on Tennecon tavaramerkki.

Taulukko IV

Tahmentimen vaikutus

	Koe nro	Paino-% tahmenninta	Tahmeus (cm)
5	2	0	11
	14	10	9,5
	15	20	8,5
	16	30	6,5
	17	40	11,5
10	18	50	16,5
	19	60	>20
	20	70	>20
	21	80	>20
	22	90	>20
15	23	100	>20

Vaikka niiden vaikutus vaihtelee jonkin verran, on todettu hyväksi käyttää näissä liimakoostumuksissa tahmenteenä dehydrattua hartsiemulsiota (esim. Snowtack 301 CF), alkyliaryylihiilivetyhartsiemulsiota (esim. Piccovar AP 25) tai alfametyyli-styreeni/vinyylitolueenihartsidisperiota (esim. Piccotex 75). Snowtack 301 CF on Tennecon tavaramerkki ja Piccovar AP 25 ja Piccotex 75 ovat Hercules Inc:n tavaramerkkejä.

Seuraavassa taulukossa V kuvataan sitä, että 2-etyyliheksyyliakrylaattia (EHA) voidaan käyttää akryylihappoesterinä ja itakoni-happoa (IA) tai hydroksietyyliakrylaattia (HEA) voidaan käyttää keksinnön mukaisissa koostumuksissa. Nämä näytteet on valmistettu kokeen 1 menetelmän mukaisesti, niin että kokessa 2 tertiaarista dekyylimerkaptaania lisätään monomeerisyötössä ja kokeissa 25 ja 26 alkuperäisessä reaktorin latauksessa. Taulukossa V "Bu A" tarkoittaa n-butyliakrylaattia, "AA" akryylihap-poa ja "B" butadieeniä.

Taulukko V

Koe nro	2	24	25	26	
<u>Monomeerisyöte</u>					
5	Määrä/laji	96/Bu A	96/EHA	97/Bu A	94/Bu A
		3/AA	3/AA	2/IA	5/HEA
		1/B	1/B	1/B	1/B
<u>Ketjungsiirtoaineet</u>					
10	Tertiaaridodekyyli- merkaptani	0,5	--	0,5	0,5
	Hiilitetrakloridi	3	3	3	3
<u>Tuotteen ominaisuudet</u>					
	Leikkauslujuus (min)	69	21	115	98
	Tahmeus (cm)	4	3,5	6	4

15

Koe 27

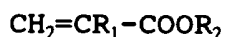
- Yllä kuvatussa menetelmässä valmistettiin lateksi-
 polymeeri 2,5 osasta butadieeniä, 94,5 osasta n-butyylim-
 akrylaattia ja kolmesta osasta akryylihappoa. Oktyylitio-
 glykolaattia käytettiin ketjungsiirtoaineena. Syntyvä po-
 lymeeri arvosteltiin ja sillä todettiin olevan hyvät lii-
 maominaisuudet: pyörivän pallon tahmeus 8 cm ja leikkaus-
 lujuusmittaus 22 minuuttia.

20

Patenttivaatimukset

1. Liimapolymeeri, joka sisältää

(a) yhtä tai useampaa (met)akryylihapoesterimomeeriä, jolla on kaava



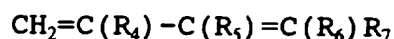
jossa R_1 on H tai metyyliiryhmä ja R_2 on hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 20 hiiliatomia,

(b) 0 - 20 paino-% liimapolymeerin painosta laskettuna yhtä tai useampaa aromaattista monovinylideenimonomeeriä, jolla on kaava



jossa R_3 on H tai alkyyliryhmä, jossa on 1 - 4 hiiliatomia, ja Ar on fenyyli tai fenyyli, joka on substituoitu halogeenilla ja/tai yhdellä tai useammalla hiilivetyryhmällä, jossa on 1 - 4 hiiliatomia,

(c) konjugoitua dieeniä, joka ristisilloittaa polymeerin ja jolla on kaava



jossa R_4 , R_5 , R_6 ja R_7 ovat toisistaan riippumatta H, halogeeni tai hiilivetyryhmä, jossa on 1 - 20 hiiliatomia,

tunnetaan siitä, että (met)akryylihapoesterimonomeerin (-monomeerien) (a) määrä on 80 - 99,5 paino-% ja konjugoidun dieenimonomeerin (-monomeerien) (c) määrä on 0,5 - 5 paino-% liimapolymeerin painosta laskettuna.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, tunnetaan siitä, että monomeeri (a) on akryylihapon alkyyliesteri, monomeeri (b) on styreeni, monomeeri (c) on butadieeni tai isopreeni, ja polymeeri sisältää polymeroi-

tuneena (d) 0 - 10 paino-% tyydyttymätöntä karboksyylihap-
pomonomeeriä (-monomeereja) ja polymeeri on olennaisesti
tetrahydrofuraaniin liukenematon 20 °C:ssa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen polymeeri,
5 t u n n e t t u siitä, että se lisäksi sisältää 10 - 40
paino-% tahmenninta kokonaiskiintoaineesta laskettuna.

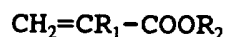
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri,
t u n n e t t u siitä, että se on lateksin muodossa.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri,
10 t u n n e t t u siitä, että monomeeri(t) (a) on akryyli-
hapon alkyyliesteri ja sitä on läsnä 80 - 98,5 paino-%,
konjugoitu dieenimonomeeri (c) on butadieeni tai isopreeni
ja tätä on läsnä 1,5 - 4 paino-%, ja polymeeri sisältää
polymeroituneena (d) 0 - 10 paino-% tyydyttymätöntä kar-
15 boksyylihappomonomeeriä (-monomeereja) ja polymeeri on
olennaisesti tetrahydrofuraaniin liukenematon 20 °C:ssa.

Patentkrav

1. Adhesiv polymer, som innehåller

(a) en eller flera (met)akrylsyraestermonomerer med
5 formeln



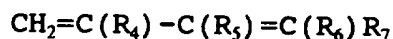
vari R_1 är H eller en metylgrupp och R_2 är en kolvätegrupp
10 med 1 - 20 kolatomer,

(b) 0 - 20 vikt-%, räknat på basen av vikten av den
adhesiva polymeren, en eller flera aromatiska monovinyli-
denmonomerer med formeln

15 $\text{Ar}-\text{CR}_3=\text{CH}_2$

vari R_3 är H eller en alkylgrupp med 1 - 4 kolatomer, och
Ar är fenyl eller med halogen och/eller med en eller flera
kolvätegrupper med 1 - 4 kolatomer substituerad fenyl,

20 (c) konjugerad dien, som tvärbinder polymeren och
som har formeln



25 vari R_4 , R_5 , R_6 och R_7 är oberoende av varandra H, halogen
eller en kolvätegrupp med 1 - 20 kolatomer,

k ä n n e t e c k n a d av, att mängden av (met)-
akrylsyraestermonomeren (-monomerer) (a) är 80 - 99,5
vikt-% och av konjugerad dienmonomer (-monomerer) (c) är
30 0,5 - 5 vikt-% räknat på basen av vikten av den adhesiva
polymeren.

2. Polymeren enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a d av, att monomeren (a) är en alkylester av
akrylsyra, monomeren (b) är styren, monomeren (c) är buta-
35 dien eller isopren, och polymeren innehåller i polymerise-

rad form (d) 0 - 10 vikt-% omättad karboxylsyramonomer (monomerer) och polymeren är väsentligen olöslig i tetrahydrofuran i 20 °C.

5 3. Polymeren enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e -
n e t e c k n a d av, att den ytterligare innehåller 10 -
40 vikt-% klibbgörande medel räknat på basen av totalt
fast ämne.

4. Polymeren enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a d av, att den är i latexform.

10 5. Polymeren enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a d av, att monomeren (monomerer) (a) är alky-
lester av akrylsyra och det finns 80 - 98,5 vikt-% därav,
den konjugerade dienmonomeren (c) är butadien eller iso-
pren och det finns 1,5 - 4 vikt-% därav, och polymeren
15 innehåller i polymeriserad form (d) 0 - 10 vikt-% omättad
karboxylsyramonomer (-monomerer) och polymeren är väsent-
ligen olöslig i tetrahydrofuran i 20 °C.