



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 141632

DANMARK

(51) Int. Cl.³ C 11 D 15/00



(21) Ansøgning nr. 3022/72 (22) Indleveret den 16. jun. 1972

(23) Løbedag 16. jun. 1972

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 12. maj 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(30) Prioritet begæret fra den
18. jun. 1971, 154590, US

(71) REICHOLD CHEMICALS INC., 525, North Broadway, White Plains, New York
10602, US.

(72) Opfinder: Henry Power Weymann, 1226 North Avenue F, Crowley, Louisiana
70526, US: John Korose, 326 North Sunset Boulevard, Gulf Breeze, Flo-
rida, US.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af zinkresinater.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af svagt basiske zinkresinater af disproportioneret kolofonium. Disse zinkresinater anvendes i klæbemidler.

5 Hidtil har zinkresinater fundet ringe anvendelse ved fremstilling af klæbemidler på grund af deres meget begrænsede forenelighed med de polymermaterialer, hvorpå klæbemidlerne er baseret. F.eks. har zinkresinater, der er reaktionsprodukter af kolofonium og et støkio-
10 metrisk overskud af zinkoxid og læsket kalk, været anvendt i små mængder i trykfølsomme adhæsiver, hvor de primært virker som kilde til opløseliggjort zinkmetal, når dette metal er nødvendigt som katalysator for en hærtnende eller varmefremmende ("heat-advancing") har-
15 piks.

 Endvidere er der i US-PS nr. 2.572.071 beskrevet et zinkresinat fremstillet ud fra disproportioneret kolofonium. Det således kendte resinat kræver imidlertid anvendelse af et aldehyd eller en aldehydafgivende
20 substans under dets fremstilling.

 Ifølge opfindelsen har det vist sig, at svagt basiske zinkresinater af disproportioneret kolofonium har en høj grad af forenelighed med naturlig kautsjuk, med syntetiske kautsjukker, der er blok-copolymere af
25 styren, med polyolefiner og med blandinger af ethylen/-vinylacetat-copolymere med voks. På grund af deres forenelighed med polymermaterialer og deres andre egenskaber er disse svagt basiske zinkresinater af disproportioneret kolofonium nyttige som ingredienser i en
30 lang række adhæsiver, der omfatter trykfølsomme adhæsiver og varmtsmeltende adhæsiver.

 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af disse zinkresinater er ejendommelig ved, at der dannes en reaktionsblanding, som indeholder 100 vægt-
35 dele disproportioneret kolofonium med et blødgøringspunkt ifølge kugle-og-ring-prøven på fra 40 til 75°C,

10-17 vægtprocent og fortrinsvis 12-15 vægtprocent zink-oxid, og 0-4 vægtprocent og fortrinsvis 0-2 vægtprocent læsket kalk, og at denne blanding opvarmes, indtil der er opnået et produkt med et beregnet syretal på fra
5 0 til -70 og fortrinsvis fra -10 til -60, dvs. reaktionsproduktet er svagt basisk. Reaktionen kan udføres i fravær af et opløsningsmiddel eller i nærværelse af et opløsningsmiddel, såsom mineralsk terpentin, toluen, xylen eller methylethylketon. Den udføres fortrinsvis
10 i nærværelse af fra ca. 20 til ca. 80%, henført til vægten af det disproportionerede kolofonium, af et opløsningsmiddel, såsom mineralsk terpentin eller xylen. Efter reaktionens afslutning opvarmes reaktionsblandingen til en temperatur på mellem ca. 150 og ca. 250°C til
15 fjernelse af opløsningsmidlet. Den kan derpå behandles ("sparges") med vanddamp til fjernelse af de sidste spor af opløsningsmiddel og flygtige reaktionsbiprodukter fra resinatet.

De svagt basiske zinkresinater, der er fremstillet på denne måde, er klare lyse harpikser, der er opløselige i en lang række aromatiske og aliphatiske opløsningsmidler og har en høj grad af forenelighed med polymaterialer.

Det disproportionerede kolofonium, hvorfra zinkresinaterne dannes, kan ved kendte metoder fremstilles ud fra trækolofonium, gummikolofonium eller talloliekolofonium. Kolofonium kan f.eks. disproportioneres ved opvarmning til en temperatur på mellem 50 og 300°C i nærværelse af en katalysator, såsom palladium, platin,
30 nikkel, iod, svovl eller svovldioxid. En foretrukket metode til disproportionering af kolofonium, hvilken metode giver et blødt, klæbrigt produkt, er beskrevet af Kajanne og Honkanen i deres artikel "Studies on Tall Oil Rosin", del I og II, *Papieri ja Puu* 39, nr. 4a,
35 171-177, og nr. 8, 377-382 (1957). Ved denne proces opvarmes kolofonium til 250°C i nærværelse af 0,1-0,5% iod i 0-10 timer. Blødt disproportioneret kolofonium,

som er fremstillet på denne måde, har et blødgøringspunkt ifølge kugle-og-ring-prøven på mellem ca. 35 og ca. 60°C og et syretal på 145-180.

Zinkresinatets blødgøringspunkt har direkte relation til blødgøringspunktet af det disproportionerede kolofonium, ud fra hvilket det er fremstillet. De laveresmeltende disproportionerede kolofonier giver produkter, der smelter ved temperaturer under ca. 115°C, mens de højeresmeltende disproportionerede kolofonier giver produkter, der smelter ved 135°C eller højere.

Når det disproportionerede kolofonium, der anvendes ved fremstillingen af zinkresinatet, har et blødgøringspunkt under ca. 55°C, kan det bringes til at reagere med zinkoxid til dannelse af resinater, der let kan udvindes fra reaktionsopløsningen. Anvendelse af disproportioneret kolofonium med et blødgøringspunkt på over 60°C gør det nødvendigt at tilsætte ca. 1,0-2,0% læsket kalk som medreaktant med zinkoxidet til hindring af "sæbedannelse", som er dannelse af uopløselige og usmeltelige metalsalte i reaktionsblandingen. Når det disproportionerede kolofonium har et blødgøringspunkt på mellem ca. 55 og ca. 60°C, er det ofte, men ikke altid, muligt at opnå anvendelige resinater, når zinkoxidet er det eneste metaloxid, som er til stede i reaktionsblandingen.

Zinkresinaterne ifølge opfindelsen kan anvendes ved fremstilling af en række klæbemidler på basis af polymere, der er elastomere eller termoplastiske harpikser. Sådanne midler kan indeholde fra ca. 25 til ca. 400% zinkresinat, henført til den polymeres vægt. Disse midler omfatter trykfølsomme adhæsiver og varmtsmeltende adhæsiver. De trykfølsomme adhæsiver omfatter almindeligvis en naturlig eller syntetisk elastomer og 25-100%, henført til den elastomeres vægt, af et svagt basisk zinkresinat af disproportioneret kolofonium. Varmtsmeltende adhæsivpræparater omfatter almindeligvis

10-50 vægtprocent og fortrinsvis 20-30 vægtprocent af en polyolefinharpiks, såsom polyethylen og ethylen/-vinylacetat-copolymere; 20-50 vægtprocent og fortrinsvis 30-40 vægtprocent paraffin, en mikrokrySTALLINSK voks med et smeltepunkt på 75-90°C eller en blanding af disse voksarter og 30-60 vægtprocent og fortrinsvis 40-50 vægtprocent af et svagt basisk zinkresinat af disproportioneret kolofonium.

Klæbemidlerne kan fremstilles ved konventionel teknik. Varmtsmelte-klæbemidlerne kan fremstilles ved sammenblanding af ingredienserne ved en temperatur, som er tilstrækkelig til at smelte dem. De trykfølsomme klæbemidler kan fremstilles ved at sammenblende ingredienserne, f.eks. ved formaling på et kautsjukvalseværk eller ved opløsning af ingredienserne i et opløsningsmiddel, såsom toluen eller mineralsk terpentin.

Foruden polymermaterialet og zinkresinatet kan klæbemidlerne indeholde farvestoffer, fyldstoffer, pigmenter, antioxidant, antistatiske midler, voksarter, andre polymermaterialer, opløsningsmidler og lignende i mængder, der almindeligt anvendes til disse formål.

Opfindelsen belyses nærmere ved nedenstående eksempler.

25 Eksempel 1

En blanding af 100 vægtdele disproportioneret kolofonium med et blødgøringspunkt ifølge kugle-og-ring-prøven (ASTM-undersøgelsesprocedure E-28) på 56°C og et syretal på 165, 14,5 vægtdele zinkoxid og 70 vægtdele mineralsk terpentin opvarmes til 50°C, indtil dens beregnede syretal er -35. Reaktionsblandingen opvarmes til 250°C til fjernelse af den mineralske terpentin; den behandles ("sparges") derpå med vanddamp ved denne temperatur til fjernelse af spor af mineralsk terpentin og flygtige reaktionsbiprodukter.

Det opnåede zinkresinat har et blødgøringspunkt ifølge kugle-og-ring-prøven på 93°C, en Gardner-farve (50% tørstof i mineralsk terpentin) på 7 og en Gardner/-Holdt-viskositet (50% tørstof i mineralsk terpentin) på 5 A-1. Det er opløseligt i mineralsk terpentin, toluen, xylene, methylethylketon og andre organiske opløsningsmidler og er foreneligt med naturlig kautsjuk, ethylen/-vinylacetat-copolymere med 18-40% vinylacetat, polychloropren, polyethylen, butadien/acrylonitril-poly-10 mere og andre polymermaterialer.

Eksempel 2

En blanding af 100 vægtdele disproportioneret kolofonium med et blødgøringspunkt ifølge kugle-og-ring-15 -prøven på 56°C og et syretal på 165, 13,2 vægtdele zinkoxid, 1,3 vægtdele læsket kalk og 70 vægtdele mineralsk terpentin opvarmes ved 50°C, indtil dens beregnede syretal er -37. Reaktionsblandingen opvarmes til 250°C til fjernelse af den mineralske terpentin; den 20 behandles ("sparges") derpå med vanddamp ved denne temperatur til fjernelse af spor af mineralsk terpentin og flygtige reaktionsbiprodukter.

Det opnåede zinkresinat har et blødgøringspunkt ifølge kugle-og-ring-prøven på 99°C, en Gardner-farve 25 (50% tørstof i mineralsk terpentin) på 10-11 og en Gardner/Holdt-viskositet (50% tørstof i mineralsk terpentin) på A3-A4. Det er opløseligt i mineralsk terpentin, toluen, xylene, methylketon og andre organiske opløsningsmidler og er foreneligt med en række polymer-30 materialer, som omfatter naturligt kautsjuk, ethylen/-vinylacetat-copolymere med 18-40% vinylacetat, polychloropren, polyethylen og butadien/acrylonitril-polymerer.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til fremstilling af zinkresinater,
k e n d e t e g n e t ved, at der dannes en reaktions-
blanding, som indeholder 100 vægtdele disproportioneret
5 kolofonium med et blødgøringspunkt ifølge kugle-og-ring-
prøven på 40-75°C, 10-17 vægtdele zinkoxid og 0-4 vægt-
dele læsket kalk, og at denne blanding opvarmes til en
temperatur på fra 50 til 100°C, indtil der er opnået et
produkt med et beregnet syretal på fra 0 til -70.
- 10 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g-
n e t ved, at reaktionsblandingen indeholder 100 vægt-
dele disproportioneret kolofonium, 12-15 vægtdele zink-
oxid og 0-2 vægtdele læsket kalk.
- 15 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g-
n e t ved, at reaktionsblandingen indeholder 100 vægt-
dele disproportioneret kolofonium, som har et blødgør-
ringspunkt ifølge kugle-og-ring-prøven på under ca. 55°C,
og 12-15 vægtdele zinkoxid.
- 20 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g-
n e t ved, at reaktionsblandingen omfatter 100 vægtdele
disproportioneret kolofonium, som har et blødgøringspunkt
ifølge kugle-og-ring-prøven på over ca. 60°C, 12-15 vægt-
dele zinkoxid og 1-2 vægtdele læsket kalk.

Fremdragne publikationer:

USA patenter nr. 2562020, 2572071.