



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 135753

(51) Int. Cl.² C 09 J 3/26, C 09 F 3/00

(21) Patentsøknad nr. 2161/72
(22) Inngitt 16.06.72
(23) Løpedag 16.06.72

(41) Alment tilgjengelig fra 19.12.72
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 14.02.77
(30) Prioritet begjært 18.06.71, USA, nr. 154590

(54) Oppfinnelsens benevnelse Sinkresinater på basis av disproporsjonert kolofonium for anvendelse i adhesivpreparater.

(71)(73) Søker/Patenthaver REICHOLD CHEMICALS, INC.,
RCI Building,
White Plains, NY 10603,
USA.

(72) Oppfinner HENRY POWER WEYMANN, Clowley, LA,
JOHN KOROSE, Gulf Breeze, FL,
USA.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 2572071, 2562020.

Foreliggende oppfinnelse angår lett basiske sinkresinater på basis av disproporsjonert kolofonium for anvendelse i adhesivpreparater.

Tidligere har sinkresinater funnet liten bruk ved fremstilling av adhesiver på grunn av den meget begrensede forenelighet med de polymerstoffer på hvilke adhesivpreparatene er basert. For eksempel har sinkresinater som er reaksjonsproduktene av kolofonium og et støkiometrisk overskudd av sinkoksyd og hydratisert kalk vært brukt i små mengder i trykkfølsomme adhesiver, hvor de hovedsakelig tjener som kilde for oppløseliggjort sinkmetall, der dette metall har vært nødvendig som katalysator for et herdende eller varmekerdende harpiks.

Ifølge oppfinnelsen er det funnet at lett basiske sinkresinater av disproporsjonert kolofonium har en høy grad av forenelighet med naturgummi, med syntetiske gummier som er blokk-kopolymerer av styren, med polyolefiner og med blandinger av etylenvinylacetat-kopolymerer med voks. På grunn av foreneligheten med polymerstoffer og på grunn av de andre egenskaper er disse lett basiske sinkresinater av disproporsjonert kolofonium brukbare som bestanddeler i et vidt spektrum av adhesiver, inkludert trykkfølsomme adhesiver og varmesmeltingsadhesiver.

Foreliggende oppfinnelse angår således sinkresinater på basis av kolofonium, for anvendelse i adhesivpreparater, og sinkresinatene karakteriseres ved at de er fremstilt ved oppvarming til 50-100°C av en reaksjonsblanding som består av 100 vektdeler disproporsjonert kolofonium med mykningspunkt (kule og ring) i området 40-75°C, 10-17 vektdeler sinkoksyd og 0-4 vektdeler hydratisert kalk, inntil det er oppnådd et produkt med et syretall i området 0 til -70, fortrinnsvis -10 til -60.

Sinkresinatene ifølge oppfinnelsen fremstilles således ved oppvarming av et disproporsjonert kolofonium med et myk-

ningspunkt (kule og ring) innen området 40-75°C til en temperatur innen området omkring 50-100°C med fra 10-17 vekt-%, helst 12-15 vekt-% sinkoksyd, og fra 0-4, helst 0-2 vekt-%

hydratisert kalk. Oppvarmingen fortsettes deretter inntil reaksjonsproduktet er lett basisk, dvs. inntil det har et beregnet syretall innen området 0 til -70 og helst -10 til -60.

Reaksjonen kan gjennomføres i fravær av et oppløsningsmiddel eller i nærvær av et oppløsningsmiddel, slik som whitespirit, toluen, xylen eller metyletylketon. Den gjennomføres helst i nærvær av omkring 20-80%, beregnet på vekten av det disproporsjonerte kolofonium, av et oppløsningsmiddel slik som whitespirit eller xylen. Etter fullføring av reaksjonen oppvarmes reaksjonsblandingen til en temperatur mellom omkring 150 og 250°C for å fjerne oppløsningsmidlet. Blandingen kan deretter gjennombobles med damp for å fjerne de siste spor av oppløsningsmiddel og flyktige reaksjonsbiprodukter fra resinatet.

De lett basiske sinkresinater som fremstilles på denne måte er klare, lyse harpikser som er oppløselige i et vidt spektrum aromatiske og alifatiske oppløsningsmidler, og som har en høy grad av forenlighet med polymerstoffer.

Det disproporsjonerte kolofonium, hvorfra sinkresinatene dannes, kan fremstilles på i og for seg kjente måter fra trekolofonium, gummikolofonium eller talloljekolofonium. For eksempel kan kolofonium disproporsjoneres ved oppvarming til en temperatur mellom 50 og 300°C i nærvær av en katalysator, slik som palladium, platina, nikkel, jod, svovel eller svoveldioksyd. En foretrukket fremgangsmåte til disproporsjonering av kolofonium, som gir et mykt klebrig produkt, er beskrevet av Kajanen og Honkanen i "Studies om Tall Oil Rosin", del I og II, Papieri ja Puu 39, nr. 4a, 171-177, og nr. 8, 377-382 (1957). Ved denne fremgangsmåte oppvarmes kolofonium til 250°C i nærvær av 0,1-0,5% jod i fra 0-10 timer. Myk disproporsjonert kolofonium som er fremstilt på denne måte har et mykningspunkt (kule og ring) på mellom 35 og 60°C og et syretall i området 145-180.

Mykningspunktet for sinkresinatet er direkte avhengig av det disproporsjonerte kolofonium, hvorfra det fremstilles. Disproporsjonert kolofonium med lavere smeltepunkt gir produkter som smelter ved temperaturer under omkring 115°C, mens disproporsjonert kolofonium med høyere smeltepunkt gir produkter

som smelter ved 135°C eller høyere.

Når det disproporsjonerte kolofonium som benyttes ved fremstillingen av sinkresinatet har et mykningspunkt under omkring 55°C, kan det omsettes med sinkoksyd slik at det fremkommer resinater som lett kan gjenvinnes fra reaksjonsoppløsningen. Bruken av disproporsjonert kolofonium med et mykningspunkt over 60°C gjør det nødvendig å tilsette omkring 1,0-2,0% hydratisert kalk eller et annet metalloksyd som medreaktant sammen med sinkoksydet for å forhindre "forsåpning", dvs. dannelselse av uoppløselige og usmeltelige metallsalter i reaksjonsblandingen. Hvis det disproporsjonerte kolofonium har et mykningspunkt mellom omkring 55 og 60°C, er det hyppig, med ikke bestanding mulig å oppnå brukbare resinater når sinkoksydet er det eneste metalloksyd som er tilstede i reaksjonsblandingen.

Sinkresinatene ifølge oppfinnelsen kan brukes til fremstilling av mange forskjellige adhesivpreparater som er basert på polymerer som er elastomerer eller termoplastiske harpikser. Slike preparater kan inneholde omkring 25-400%, beregnet på vekten av polymerer av sinkresinatet. Disse preparater omfatter trykkfølsomme adhesiver og varmsmeltingsadhesiver. De trykkfølsomme adhesiver består vanligvis av et naturlig eller syntetisk elastomer og 25-100%, beregnet på vekten av elastomeren, av et lett basisk sinkresinat av disproporsjonert kolofonium. Varmsmeltingsadhesivpreparatene inneholder vanligvis 10-50 vekt-%, helst 20-30 vekt-%, av et polyolefinharpiks, slik som polyetylen og etylenvinylacetat-kopolymer; 20-50 vekt-%, helst 30-40 vekt-% parafin, et mikrokrySTALLISK voks med et smeltepunkt i området 75-90°C, eller en blanding av disse vokser, og 30-60 vekt-%, helst 40-50 vekt-% av et lett basisk sinkresinat av disproporsjonert kolofonium.

Adhesivpreparatene kan fremstilles på i og for seg kjent måte. Varmsmeltingsadhesivpreparatene kan fremstilles ved å blande bestanddelene sammen ved en temperatur tilstrekkelig til å smelte disse. De trykkfølsomme adhesivpreparater kan fremstilles ved å blande bestanddelene sammen, f.eks. ved å blande bestanddelene sammen, f.eks. ved maling i en gummimølle eller ved oppløsning av bestanddelene i et oppløsningsmiddel, slik som toluen eller whitespirit.

I tillegg til polymerstoffene og sinkresinatet kan adhesivpreparatene inneholde fargestoffer,

fyllstoffer, pigmenter, antioksydanter, antistatiske midler, voks, andre polymerstoffer, oppløsningsmidler o.l. i de mengder som vanligvis benyttes til disse formål.

Oppfinnelsen illustreres ytterligere ved hjelp av følgende eksempler. I disse eksempler er alle deler angitt i vektdeler og alle prosentangivelser er vekt-%.

Eksempel 1

En blanding av 100 deler disproporsjonert harpiks som hadde et mykningspunkt (kule og ring) (ASTM Test Procedure E-28) på 56°C og et syretall på 165, 14,5 deler sinkoksyd og 70 deler whitespirit ble oppvarmet til 50°C inntil det beregnede syretall var -35. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til 250°C for å fjerne whitespirit, og blandingen ble deretter gjennomboblet med damp ved denne temperatur for å fjerne spor av whitespirit og flyktige reaksjonsbiprodukter.

Det oppnådde sinkresinat hadde et mykningspunkt (kule og ring) på 93°C, en Gardner farge (50% faststoffer i whitespirit) på 7, og en Gardner-Holdt viskositet (50% faststoffer i whitespirit) på A-1. Det var oppløselig i whitespirit, toluen, xylen, metyletylketon og andre organiske oppløsningsmidler og forenelig med naturgummi, etylenvinylacetat-kopolymerer som inneholdt 18-40% vinylacetat, polykloropren, polyetylen, butadienakrylnitril-polymerer, og andre polymerstoffer.

Eksempel 2

En blanding av 100 deler disproporsjonert kolofonium som hadde et mykningspunkt (kule og ring) på 56°C og et syretall på 165, 13,2 deler sinkoksyd, 1,3 deler hydratisert kalk og 70 deler whitespirit, ble oppvarmet til 50°C, inntil det beregnede syretall var -37. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til 250°C for å fjerne whitespirit, og den ble deretter gjennomboblet med damp ved denne temperatur for å fjerne spor av whitespirit og flyktige reaksjonsbiprodukter.

Det oppnådde sinkresinat hadde et mykningspunkt (kule og ring) på 99°C, en Gardner farge (50% faststoffer i whitespirit) på 10-11 og en Gardner-Holdt viskositet (50% faststoffer i whitespirit) på A3-A4. Det var oppløselig i whitespirit, toluen, xylen, metyletylketon og andre organiske oppløsningsmidler og var forenelig med flere polymerstoffer, inkludert naturgummi, etylenvinylacetatkopolymerer inneholdende 18-40% vinylacetat, polyklor-

opren, polyetylen og butadienakrylnitril-polymerer.

Eksempel 3

Trykkfølsomme adhesiver ble fremstilt fra malt naturgummi og produktene fra eksemplene 1 og 2. Gummi fra den samme oppmaling ble benyttet i alle disse forsøk for å sikre at forskjeller i adhesjonsegenskapene kunne føres tilbake til resinatkomponentene. Adhesivene ble bedømt ved å oppløse gummien og resinatet i toluen, belegning av den resulterende viskøse oppløsning på en "100 gauge Mylar" polyesterfilm, tørking av adhesivbelegget og deretter måling av adhesjonsverdiene i henhold til "Pressure Sensitive Tape Council Test PSTC-1" og vedheftingsverdiene ved en modifikasjon av "PSTC Test-18". De trykkfølsomme adhesiver som ble bedømt samt de oppnådde data er angitt i tabell I.

I disse forsøk ble sammenlignende eksempler medtatt for å vise egenskapene i adhesiver som istedenfor resinatet ifølge oppfinnelsen enten inneholdt et kommersielt oppnåelig polyterpenklebemiddel ("Nitez 1115") (sammenlignende eksempel A) eller et kommersielt oppnåelig sinkresinat av ikke-modifisert kolofonium ("Zirex") som hadde et kombinert sinkinnhold på 8,86% og som benyttes ved fremstilling av trykkfølsomme adhesiver som kilde for oppløseliggjort sink (sammenlignende eksempel B).

Tabell I

Eksempel nr.	3A	3B	Sml.eks.A	Sml.eks.B
Benyttet harpiks	Produkt fra eks. 1	Produkt fra eks. 2	"Nirez 1115"	"Zirex"
Avtrekkingsadhesjon (g/mm bredde)				
Menge harpiks i adhesivet (deler pr. 100 deler gummi)				
25	2,23	5,58	1,11	10,04
50	8,92	14,51	10,04	20,08
70	14,51	25,67	18,97	33,48
80	20,08	26,78	21,20	40,18
90	25,55	35,71	33,48	33,48
Klebing (vilkaarlige enheter)				
25	20,08	15,62	22,32	27,9
50	36,83	8,93	25,67	10,04
70	29,02	4,46	20,08	0
80	21,20	4,46	10,04	0
90	16,74	0	2,23	0

Fra de i tabell I angitte data vil det fremgå at produktet ifølge eks. 1 viser en høy grad av trykkfølsom vedhefting til naturgummi såvel som en akseptabel grad av adhesjon. Produktet ifølge eks. 2 viser en utmerket grad av trykkfølsom adhesjon og mindre klebing på naturgummi. Adhesiver som inneholder produktene ifølge oppfinnelsen har en bedre kombinasjon av trykkfølsomme egenskaper enn de som inneholder de sammenlignende harpikser.

Eksempel 4

En serie varmsmeltingsadhesiver ble fremstilt ved å danne en blanding av et etylenvinylacetat-kopolymer, parafin og enten et harpiks som er et produkt ifølge oppfinnelsen eller et harpiks som benyttes kommersielt ved fremstilling av varmsmeltingsadhesiver, og ved oppvarming av blandingen inntil det ble oppnådd en homogen smelte. Bestanddelene som ble benyttet ved fremstilling av adhesivene samt egenskapene for disse adhesiver er angitt i tabell II.

Tabell II

Bestanddeler (vektedeler)	Eks.4	Sml.eks.C	Sml.eks.D	Sml.eks.E
Eylenvinylacetat-kopolymer (Elvax 265)	20	20	20	20
Parafin (AMP-155 ⁰)	35	35	35	35
Produkt ifølge eks. 1	45	-	-	-
Polyterpenharpiks (smp. 115 ⁰ C)	-	45	-	-
Polyterpenharpiks (smp. 125 ⁰ C)	-	-	45	-
Polyterpenharpiks (smp. 135 ⁰ C)	-	-	-	45
Dilauryltiodipropionat	0,2	0,2	0,2	0,2
<u>Egenskaper for friskt adhesiv</u>				
Viskositet cps, 193,3 ⁰ C	1600	900	960	980
Viskositet cps, 160 ⁰ C	3000	1160	1850	1900
Smeltepunkt (Fisher-John) ⁰ C	71,1	64,4	64,5	68,3
Nålgjennomtrengning ved 22,2 ⁰ C	5	5	9	8
Strekfasthet kg/cm ²	53,9	63,35	46,9	58,10
Forlengelse (%)	215	115	75	150
Seighetsindeks ⁺⁺	1,7	1,0	0,4	1,2
Farge, (Gardner) for smeltet adhesiv	12	6	6	5
<u>Egenskaper for adhesiv etter aldring i en åpen metallbeholder i en luftsirkulasjonsovn ved 176,7⁰C i 100 timer</u>				
Viskositet ⁺ cps, 193,3 ⁰ C	2600	1450	1850	1500
Viskositet cps, 160 ⁰ C	11000	4000	4300	4000
Smeltepunkt (Fisher-John) ⁰ C	82,2	73,3	70	67,2
Nålgjennomtrengning ved 22,2 ⁰ C	4	8	7	7
Strekfasthet kg/cm ²	42,00	56,00	40,25	51,10
Forlengelse %	565	300	90	265
Seighetsindeks ⁺⁺	4,0	2,4	0,5	1,9
Farge (gardner) for smeltet adhesiv	17	14	15	14
Forkulling	ingen	ingen	ingen	ingen
Avsetning av uoppløselige stoffer	ingen	ingen	ingen	ingen
Utseende	klar	klar	klar	klar
Overflatehinne	ingen	ingen	ingen	ingen

⁺Viskositeten ble bestemt ved å plote viskositet mot temperatur på halvlogaritmisk papir med 2,75⁰C intervaller for minst 13,75⁰C etter hvert som den varme smelte langsomt avkjøles, og deretter ekstra polering av verdiene til

125753

8

de to standardtemperaturer 160°C og 193,3°C. Til målingene ble det benyttet et "Brookfield Viscometer, Model LV".

⁺⁺Seighetsindeksen er produktet av strekkfastheten i kg/cm² og forlengelsen i prosent, dividert med 10⁵ for enkelthets skyld. Den er funnet verdifull som en enkel parameter for å sammenligne sammensetninger.

Fra disse data går det frem at varmsmeltingsadhesivet som inneholdt produkter fra eks. 1 var overlegen på mange måter i forhold til de sammenlignende adhesiver som inneholdt polyterpenharpikser.

P a t e n t k r a v

1. Sinkresinat på basis av kolofonium, for anvendelse i adhesivpreparater, k a r a k t e r i s e r t v e d at det er fremstilt ved oppvarming til 50-100°C av en reaksjonsblanding som består av 100 vektdeler disproporsjonert kolofonium med et mykningspunkt (kule og ring) i området 40-75°C, 10-17 vektdeler sinoksyd og 0-4 vektdeler hydratisert kalk, inntil det er oppnådd et produkt med et syretall i området 0 til -70, fortrinnsvis -10 til -60.

2. Sinkresinat ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det er fremstilt av en reaksjonsblanding som inneholder 12-15 deler sinkoksyd og 0-2 deler hydratisert kalk.