



FI000098921B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

98921

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 10 09 1997

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

C 08L 33/04, C 09J 133/04, C 09D 133/04

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	895843
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	07.12.89
(24) Alkupäivä - Löpdag	07.12.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	01.07.90
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.05.97
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	

31.12.88 DE 3844445 P

(71) Hakija - Sökande

1. **BASF Aktiengesellschaft**, 6700 Ludwigshafen, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Rehmer, Gerd**, Koenigsberger Strasse 1, 6711 Beindersheim, Germany, (DE)
 2. **Boettcher, Andreas**, Konrad-Adenauer-Ring 38, 6907 Nussloch, Germany, (DE)
 3. **Auchter, Gerhard**, Paray-le-Monial-Strasse 10, 6702 Bad Duerkheim, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: **Kolster Oy Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**(Met)akrylihappoesteripolymeereihin perustuvia UV-säteilyllä silloitettavissa olevia massoja
På (met)akrylsyraesterpolymerer baserade med UV-strålning tvärbindbara massor**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

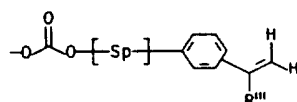
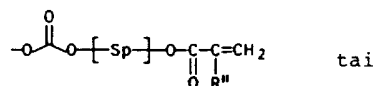
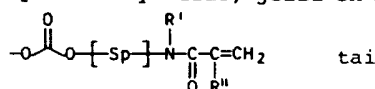
FI A 895024 (C 08L 33/06) (PL 2 § 2 mom. 4. virke), EP A 246848 (CO 8F 220/18)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee UV-valolla silloittuvia,
(met)akrylihappoesterikopolymeeripohjaisia
massoja, jotka sisältävät mukaan poly-
meroituja monomeerejä, joilla on kaava I

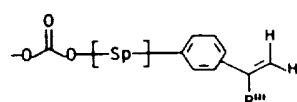
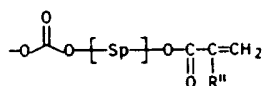
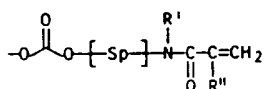
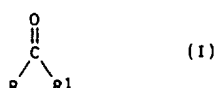


jossa R on alkyyli, aryyli tai ryhmä R¹ ja
R¹ on fenyyli, jossa voi olla substituent-
tina yksi tai useampi radikaaleista alkyy-
li, OH, joka ei ole orto-asemassa, OCH₃,
OC₂H₅, SH, SCH₃, Cl, F, CN, COOH, COO(C₁₋₃-
alkyyli), CF₃, N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂, N(CH₃)C₆H₅,
'N(CH₃)₃X' ja 'N(CH₃)₂X', jolloin X on hap-
poanioni, ja joka fenyyli on substituoitu
vähintään yhdellä ryhmällä, jolla on kaava



joissa Sp on patenttivaatimuksissa tarkem-
min määritelty väliryhmä ja R', R'' ja
R''' ovat vetyjä tai hiilivetyjä. Keksintö
koskee myös näiden massojen käyttöä mine-
raalisubstraattien päällystämässä ja
lakkoina.

Uppfinningen avser med UV-ljus förnätbara massor på basis av (met)-akrylester-sampolymeriserat med inpolymeriserade monomerer med formeln I, vari R är alkyl, aryl eller R¹ och R¹ är fenyl, vilken som substituent kan bära en eller flera av radikalerna alkyl, OH, som ej kan stå i ortoställning, OCH₃, OC₂H₅, SH, SCH₃, Cl, F, CN, COOH, COO(C₁₋₃alkyl), CF₃, N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂, N(CH₃)C₆H₅, "N(CH₃)₃X" och "N(CH₃)₂X", varvid X⁻ är en syraanjon, och varvid nämnda fenyl är substituerad med åtminstone en grupp med någon av formlerna; vari Sp är en i patentkraven närmare definierad spacergrupp och R', R'' och R''' står för väte eller för ett kolväte. Uppfinningen avser även användningen av dessa massor vid beläggandet av mineralsubstrat och som lack.



(Met)akryylihapoesteripolymeereihin perustuvia UV-säteilyllä silloitettavissa olevia massoja

5 Tämän keksinnön päämääränä ovat ilmassa UV-valon avulla silloitettavissa olevat massat, joita voidaan erityisesti käyttää sulakosketusliimoina, mineraalisubstraattien, esimerkiksi kattotiilien, päällystämiseen ja lakkoina. Massoilla tulee olla kohonnut reaktiivisuus UV-säteilyn suhteen. Käytettäessä tuotteita sulakosketus-
10 liimoina tulee niillä olla alhainen sulaviskositeetti, hyvä tarttumiskyky ja parannettu lämmönkestävyys.

NL-patenttijulkaisussa 6 601 711 on aiemmin kuvattu kosketusliimanauhoja, jotka valmistetaan päällystämällä tasomainen substraatti polyakrylaattiliimalla, jolloin
15 mukana käytetään vähintään yhtä monomeerista akryylihapoesteriä, esimerkiksi 2-etyyliheksyyliakrylaattia, ja tehdään polymerointi UV-säteilytyksen ja sitä seuraavan kuumennuksen avulla. Jotta sillä tavalla saavutettaisiin käyttökelpoisia tuloksia, täytyy säteilytys kuitenkin tehdä inerttikaasuatmosfäärissä. Lisäksi epäkohtana on mahdollisesti ihoa ja silmiä ärsyttävän helposti haihtuvan akryylihapoesterin käyttö.

US-patenttijulkaisussa 3 661 618 kuvataan lisäksi menetelmää liimojen valmistamiseksi, jossa levitetään akryyli- ja metakryylihapoestereiden, kuten 2-etyyliheksyyliakrylaatin, seoksia orgaanisten polymeerien, kuten selluloosajohdannaisien, polyolefiinien tai polyestereiden, jotka toimivat viskositeetinsäätelyaineina, kanssa ja mahdollisesti yhdessä tartunta-aineen, kuten polyvinyylimetyylietterin, kanssa ohueksi kerrokseksi tasomaiselle substraatille ja tehdään käsittely suurenergiaisella säteilyllä. Myös tässä yhteydessä on haittana monomeerisen (met)akryylihapoesterin käyttö, joka on ärsyttävä ja helposti haihtuva, ja lisäksi saadaan tuotteita, joiden koheesio ei ole riittävä moniin käyttötarkoituksiin tartuntaliima-alalla.
25
30
35

DE-hakemusjulkaisun 2 357 486 mukaisessa menetelmässä itseliimautuvien päällysteiden valmistamiseksi tehdään säteilytys ionisoivalla säteilyllä ja levitetään samoin tasomaiselle substraatille huoneen lämpötilassa juokseva seos, joka sisältää

(A) mono-olefiinisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka muodostaa huoneen lämpötilassa tarttuvia polymeereja,

(B) olefiinisesti vähintään kaksinkertaisesti tyydyttymätöntä yhdistettä,

(C) polymeeriä, jonka pehmenemispiste on alle 50 °C ja keskimääräinen moolimassa 500 - 10 000, ja

(D) tavanomaista fotoinitiaattoria, esimerkiksi bentsoinia, asetofenonia tai bentsofenonia.

Myös tämän menetelmän yhteydessä voidaan monomeereinä (A) käyttää 4 - 12 C-atomia sisältävien alkanolien akryyli- ja metakryylihappoestereitä. Tällä menetelmällä valmistetuilla liimakerroksilla on korkea leikkauslujuus huoneen lämpötilassa ja hyvä pintatarttuvuus, mutta niissä esiintyy suhteellisen voimakasta kylmäjuoksua ja niiden leikkauslujuus korotetuissa lämpötiloissa on riittämätön.

Suurenergiaista säteilyä käytetään myös AU-patenttijulkaisun 563 029 mukaisessa menetelmässä, jonka mukaan valmistetaan itseliimautuvia päällysteitä päällystämällä kantajamateriaaleja dihydroksipropyliakryylihappoestereiden johdannaisten seoksilla polymeerien, joiden lasiutumislämpötila on alle 0 °C ja K-arvo 20 - 80, ja/tai tarttuvuutta parantavan hartsin kanssa. Tällöin saadaan hyviä pintaliimautumisarvoja ja lämmönkestävyyksiä, mutta epäkohtina ovat ärsyttävästi vaikuttavat monomeerit ja vaadittava työskentely inerttikaasuatmosfäärissä.

Koska massoissa, jotka on määrää silloittaa UV-säteilyllä, käytetään mukana fotoinitiaattoreita, tulee näiden olla mahdollisimman hyvin massoihin liukenevia eivätkä ne saa erottua massoista, jotta massoja voidaan käsitellä myös korotetussa lämpötilassa. Nämä fotoinitiaattorit eivät myöskään saa muodostaa säteilytyksen yhteydessä omi-

naishajultaan voimakkaita hajoamistuotteita, joilla on taipumus erottua.

5 Siksi UV-valolla kovetettavissa olevissa massoissa on käytetty myös mukaan polymeroitavissa olevia fotoinitiaattoreita. Niinpä EP-hakemusjulkaisussa 0 017 364 kuvataan esimerkiksi kopolymeereja, jotka soveltuvat mm. liimoiksi ja tiivistysmassoihin ja jotka sisältävät 0,1 - 10 paino-% allyylibentsoyylibentsoaattia mukaan polymeroituna fotoinitiaattorina. Nämä massat voidaan kyllä silloittaa 10 UV-säteilyllä, mutta niistä saadaan silloitettuja tuotteita, joilla on sangen korkea viskositeetti. Lisäksi niiden reaktiivisuus UV-säteilyn suhteen on liian pieni, eivätkä niistä valmistetut kosketusliimakerrokset täytä hyvälle kosketusliimalle asetettavia vaatimuksia. Lisäksi tämän 15 menetelmän yhteydessä (esimerkki 10) käytetään ärsyttäviä monomeereja.

DE-hakemusjulkaisun 2 411 169 (= US-patenttihakemus nro 339 593) mukaan voidaan ultraviolettisäteilyllä silloitettavissa olevia kosketusliimoja valmistaa käyttämällä 20 (met)akryylihappestereiden kopolymeereja, jotka sisältävät mukaan polymeroituina fotoinitiaattoreina substituoitujen bentsofenonien mono-olefiinisesti tyydyttymättömiä eetteri- ja esterijohdannaisia. Mukaan polymeroidut bentsofenonijohdannaiset ovat kuitenkin heikosti reaktiivisia 25 UV-säteilyn suhteen, eivätkä näistä kopolymeereista valmistetut kosketusliimat täytä korkeita vaatimuksia. Lisäksi mainitun julkaisun mukaisesti valmistetuilla sulaliimoilla on liian korkea viskositeetti sulana, joka estää käytännössä niiden käyttöä.

30 US-patenttijulkaisussa 4 144 157 kuvataan menetelmää etupäässä akryylihappestereitä sisältävillä, silloitetuilla kopolymeereilla itseliimautuviksi tehtyjen tuotteiden valmistamiseksi, jolle on tunnusmerkillistä, että valmistettaessa itseliimautuvia polymeereja niiden 35 joukkoon polymeroidaan 0,01 - 5 paino-% akryylihap- tai metakryylihap-2-alkoksi-2-fenyyl-2-bentsoyylietyyli-

esteriä ja silloitetaan ne kantajamateriaalille levittämisen jälkeen tekemällä lyhyt säteilytys ultraviolettivalolla. Näiden fotoinitiaattoreiden haittapuolena on niiden vähäinen reaktiivisuus ja teho.

5 Myös US-patenttijulkaisussa 4 737 559 kuvataan UV-säteilyllä silloitettavissa olevia polyakrylaattipohjaisia kosketusliimoja, jotka sisältävät fotoinitiaattoreina mukaan polymeroituja mono-olofiinisesti tyydyttymättömiä bentsofenonijohdannaisia. Näitä kosketusliimoja on määrä
10 käyttää lääketieteen alueella, esimerkiksi laastareissa, ja niiden tarttuvuuden ihoon ei pitäisi lisääntyä ajan mittaan. Näiden kosketusliimojen haittapuolena on kuitenkin pidettävä sitä, että niillä on liian heikko reaktiivisuus UV-säteilyn suhteen ja verrattain korkea sulavisko-
15 siteetti.

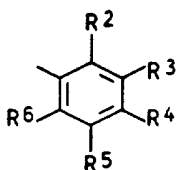
Nyt on havaittu, että UV-säteilyllä silloitettavissa olevat massat, jotka perustuvat (met)akryylihappesterikopolymeereihin, joiden K-arvo on 10 - 150, ovat erityisen edullisia, kun ne sisältävät 0,01 - 20 paino-%, las-
20 kettuna kopolymeerista, mukaan polymeroituja monomeereja, joilla on yleinen kaava I,



jossa

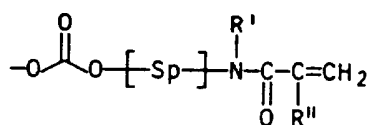
R on 1 - 3 hiiliatomia sisältävä suoraketjuinen alkyyliryhmä, 3 - 4 hiiliatomia sisältävä haaroittunut, mahdollisesti substituoitu alkyyliryhmä, aryyli-
30 ryhmä tai ryhmä R¹ ja

R¹ on ryhmä,



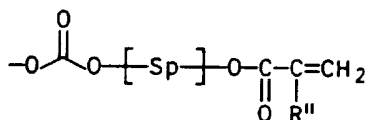
jossa ryhmät $R^2 - R^6$ ovat samanlaisia tai erilaisia ja kukin niistä on H-atomi, 1 - 4 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, OH-ryhmä, joka ei ole ortoasemassa, tai ryhmä OCH_3 , OC_2H_5 , SH, SCH_3 , Cl, F, CN, COOH, $COO(C_{1-3}$ -alkyyli), CF_3 , $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$, $N(CH_3)C_6H_5$, $^+N(CH_3)_3X^-$ tai $^+N(CH_3)_2X^-$, jolloin X^- on happoanioni, kuten esimerkiksi Cl^- , Br^- , asetaatti, HSO_4^- , $H_2PO_4^-$ tai NO_3^- , ja vähintään yksi ryhmistä $R^2 - R^6$ on ryhmä,

10



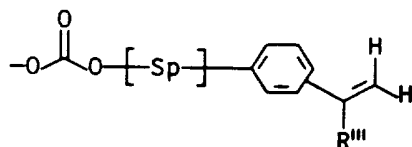
tai

15



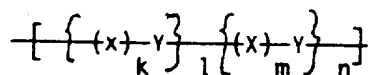
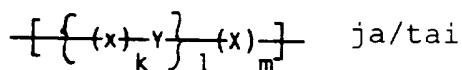
tai

20



joissa Sp on väliryhmä, joka on tyyppiä

25



ja

30

R^I on H-atomi tai C_{1-4} -alkyyli- tai fenyyliryhmä,

R^{II} on H-atomi tai C_{1-4} -alkyyli-ryhmä ja

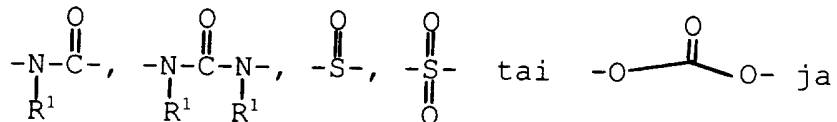
R^{III} on H-atomi tai CH_3 -ryhmä

35

ja X on kahdenarvoinen, mahdollisesti substituoitu ja mahdollisesti perfluorattu alkyleeniryhmä, kuten esimerkiksi ryhmä $-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$ tai $-CF_2$, mahdollisesti substituoitu sykloalkyleeniryhmä, jossa on 5 - 10 hiiliatomia,

tai mahdollisesti substituoitu o-, m- tai p-fenyleeniryhmä, jolloin X-ryhmät voivat olla keskenään saman- tai erilaisia ryhmiä, jotka ovat sitoutuneet toisiinsa suoraan ja/tai samanlaisten ja/tai keskenään erilaisten ryhmien Y

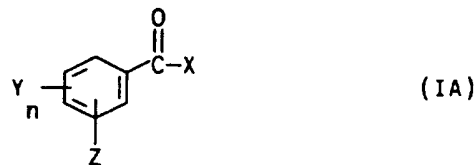
5 kautta, ja Y on kahdenarvoinen ryhmä $-O-$, $-S-$, $-O-\overset{\text{O}}{\parallel}C-$,



k ja m ovat lukuja 1 - 10 ja

1 ja n ovat lukuja 0 - 25.

Keksinnön mukaisesti edullisia ovat UV-säteilyllä silloitettavissa olevat massat, jotka perustuvat (met)akryylihapoesterikopolymeereihin, joiden K-arvo on 15 - 150 ja jotka sisältävät 0,01 - 20 paino-% kopolymeerista mukaan polymeroituja monomeereja, joilla on yleinen kaava IA



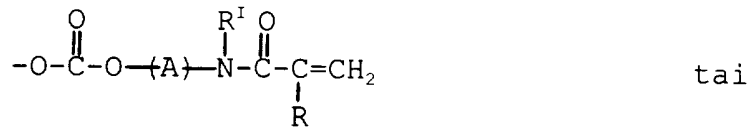
jossa

25 X on 1 - 3 C-atomia sisältävä alkyyliryhmä tai mahdollisesti ryhmillä Y, joiden lukumäärä on n, substituoitu fenyyliiryhmä,

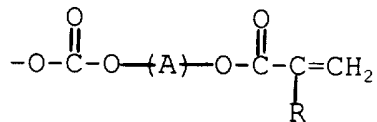
30 Y on H-atomi, ryhmä $-CF_3$, $-O$ -alkyyli ja/tai alkyyli $-COO-$, joissa kussakin on 1 - 4 C-atomia alkyyliryhmässä, halogeeniatomi, ryhmä $-CN$ tai $-COOH$ tai OH -ryhmä, joka ei ole ortoasemassa,

n on 0 - 4 ja

Z on ryhmä, jolla on yleinen kaava,



5



joissa

10 R^I ja R ovat H-atomeja tai C_{1-4} -alkyyli- tai fenyyli-ryhmiä ja

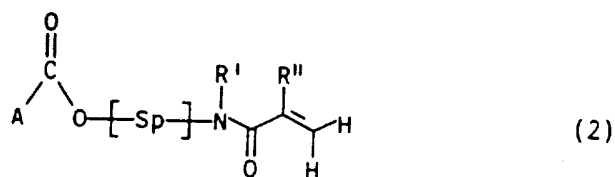
A on 2 - 12 C-atomia sisältävä, mahdollisesti substituoitu ja mahdollisesti esteriryhmän katkaisema alkyyleeni-, oksialkyyleeni-, aryleeni- tai polyoksyalkyleeni-ryhmä.

Kopolymeerit sisältävät mukaan polymeroituina päämonomeereina, jotka muodostavat yleensä pääosan, useimmiten 50 - 99,9 paino-%, edullisesti 70 - 97,5 paino-%, kopolymeerista, 1 - 14, erityisesti 1 - 12 C-atomia sisältävien alkanolien akryyli- ja/tai metakryylihappestereitä, kuten metyyli-, etyyli-, propyyli-, i-amyyli-, i-oktyyli-, n-, iso- ja t-butyli-, sykloheksyyli-, 2-etyyliheksyyli-, dekyyli-, lauryyli- ja stearyyliakrylaattia ja/tai metakrylaattia. Komonomeereina tulevat kyseeseen esimerkiksi 1 - 20, erityisesti 2 - 3 C-atomia sisältävien tyydyttyneiden karboksyylihappojen vinyylesterit, kuten vinyyliformiaatti, vinyyliaetaatti, vinyylipropionaatti, vinyylilauraatti ja vinyylistearaatti, 3 - 22 C-atomia sisältävät vinyyleetterit, kuten metyyli-, etyyli-, butyyli-, heksyyli- ja oktadekyylivinyyleetteri, vinyyliaromaattiset, 8 - 12 C-atomia sisältävät yhdisteet, erityisesti styreeni tai α -metyylistyreeni, vinyylitolueenit, t-butyylistyreeni ja halogeenistyreenit, 2 - 20 C-atomia sisältävät olefiinit, kuten erityisesti eteeni ja propeenit ja lisäksi n- ja isobuteeni, di-isobuteeni, tri-isobuteeni

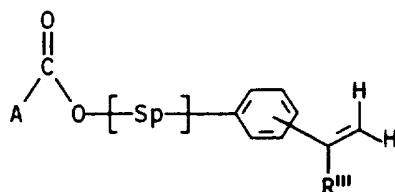
ja oligopropeenit, ja/tai vinyylihalogenidit, kuten erityisesti vinyylidikloridi ja vinylideenidikloridi, samoin kuin allyylietterit tai allyyliesterit. Erityisen kiintoisia ovat myös kopolymeerit, jotka sisältävät mukaan polymeroituina komonomeereina muiden akryyli- ja metakryylihappoesterien lisäksi 0,5 - 20 paino-%, edullisesti 2 - 10 paino-% kopolymeerista tetrahydrofurfuryyli-2-akrylaattia tai -metakrylaattia ja/tai 5-(2-tetrahydrofurfuryylimetoksykarbonyyli)pentyyli(met)akrylaattia, alkoksyyliryhmiä sisältäviä monomeereja, kuten 3-metoksibutyyli(met)akrylaattia, 2-metoksietyyli(met)akrylaattia, 2-butoksietyyli(met)akrylaattia, 2-etoksietyyli(met)akrylaattia, N-butoksimetyyli(met)akryyliamidia ja/tai N-isobutoksimetyyli(met)akryyliamidia, joista edullisia ovat tetrahydrofurfuryyli-2-akrylaatti ja -metakrylaatti ja 3-metoksibutyyliakrylaatti ja -metakrylaatti.

Erityisen edullisesti sisältävät kopolymeerit mukaan polymeroituina lisäksi 0,1 - 10, edullisesti 0,5 - 4 paino-% 3 - 5 C-atomia sisältäviä α, β -mono-olefiinisesti tyydyttymättömiä mono- ja/tai dikarboksylihappoja ja/tai niiden amideja tai mahdollisesti dikarboksylihappojen monoalkyyliestereitä tai anhydridejä. Esimerkkejä niistä ovat ennen kaikkea akryyli- ja metakryylihappo ja itakoni-happo sekä lisäksi krotonihappo, fumaarihappo, maleiinihappo, maleiinihappoanhydridi, n-butyylimaleiinihappomonoesterit, fumaarihappomonoetyyliesteri, itakonihappomonometyyliesteri ja maleiinihappomonometyyliesteri. Tällaisten karboksyyli-happojen amideista ovat erityisen kiintoisia akryyliamidi ja metakryyliamidi. Soveltuvia ovat lisäksi N-metyyliakryyliamidi, ja -metakryyliamidi, N-metyloliakryyliamidi ja -metakryyliamidi, maleiinihappomono- ja -diamidi, itakonihappomono- ja -diamidi ja fumaarihappomono- ja -diamidi. Joissakin tapauksissa tulevat kyseeseen myös vinyylisulfonihappo tai lisäksi vinyylifosfonihapot, joita käytetään 0,1 - 5 paino-% kopolymeerista.

Kopolymeerit voivat edellä mainittujen päämonomeerien lisäksi sisältää muita komonomeereja. Tällaisina komonomeereina tulee kyseeseen myös korkeintaan 30, edullisesti 0,5 - 5 paino-% olefiinisesti tyydyttymättömiä tertiaarisia aminoyhdisteitä, kuten N,N-dimetyyli(met)akryyliamidia, N,N-dietyyli(met)akryyliamidia, N,N-di-isopropyyli(met)akryyliamidia ja N,N-dibutyyli(met)akryyliamidia ja N,N-dietyyliaminoetyyli(met)akrylaattia, 4-(N,N-dimetyyliamino)styreeniä, 4-(N,N-dietyyliamino)styreeniä, dimetyyli- ja dietryyliaminoetyylivinyylieetteriä, N-vinyyliimidatsolia, N-vinyyliimidatsoliinia, vinyylipyridiiniä, dialkyyli(met)akryyliamidia, N-vinyyliformamidia, N-vinyylipyrrolidonia, N-vinyylikaprolaktaamia, p-hydroksi(met)akryylihapoanilidia, N-t-butyyli(met)akryyliamidia, diasetoni(met)akryyliamidia, N-(1-metyyliundekyyli)-(met)akryyliamidia, Nisobornyyli(met)akryyliamidia, N-adamantyyli(met)akryyliamidia, B-bentsyyli(met)akryyliamidia, N-4-metyylifenyyli- tai metyyli(met)akryyliamidia, N-difenyyli(met)akryyliamidia, ftalimidometyyli(met)akryyliamidia, (met)akryyliamidohydroksietikkahappoa, (met)akryyliamidoetikkahappoa, (met)akryyliamidoetikkahappoesteriä, kuten (met)akryyliamidoetikkahappometyyliesteriä, 2-(met)akryyliamido-2-metyylivoihappoa, N-(2,2,2-trikloori-1-hydroksi)etyyli(met)akryyliamidia, N,N-bis(2-syanoetyyli)metakryyliamidia, N-(1,1,1-trishydroksimetyyli)metyyli(met)akryyliamidia ja N-(3-hydroksi-2,2-dimetyylipropyyli)-(met)akryyliamidia. Lisäksi mainittakoon 2-hydroksi-3-[N,N-di(2-hydroksietyyli)]-propyyli(met)akrylaatti, 2-metoksi-3-[N,N-di(2-hydroksietyyli)]-propyyli(met)akrylaatti, 2-hydroksi-3-(N-hydroksietyyli-N-alkyyli)-propyyli(met)akrylaatti ja/tai 2-hydroksi-3-(N,N-dialkyyli)-propyyli(met)akrylaatti, jonka alkyyli-ryhmä sisältää 1-10 C-atomia, kuten 2-hydroksi-3-(N-hydroksietyyli-N-metyyli)-propyyli(met)akrylaatti ja 2-hydroksi-3-(N-etyyli-N-metyyli)-propyyli(met)akrylaatti. Lopuksi mainittakoon, että ky-



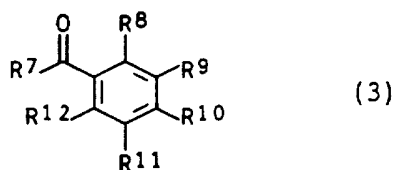
5



10 jossa Sp , R^{I} , R^{II} ja R^{III} ovat edellä määritellyjä ryhmiä ja A on tosyylaatti-, alkoksyyli-, halogeeni-, fosfonium- tai sulfoniumryhmä, tai ammonium- tai pyridiniumkationi tai halogeeniglyksylaattityyppinen yhdiste reagoimaan yhdis-

15

teen kanssa, jolla on yleinen kaava (3).



20

25 jossa R^7 on suoraketjuinen alkyyliryhmä, jossa on 1 - 3 hiiliatomia, haaroittunut, mahdollisesti substituoitu alkyyliryhmä, jossa on 3 - 4 hiiliatomia, tai aryyli-

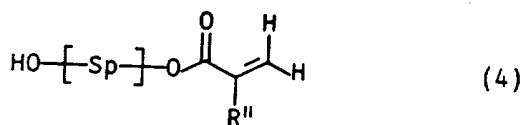
30 $\text{R}^8 - \text{R}^{12}$ ovat keskenään samanlaisia tai erilaisia ryhmiä, joita ovat H-atomi, 1 - 4 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, ja ryhmät OH, OCH_3 , OC_2H_5 , SH, Cl, F, CN, COOH, $\text{COO}(\text{C}_{1-3}\text{-alkyyli})$, CF_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ja $^+\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$, jossa X^- on happoanioni, kuten Cl^- , Br^- , asetaatti, HSO_4^- , H_2PO_4^- ja NO_3^- , sillä edellytyksellä, että vähintään yksi ryhmistä $\text{R}^8 - \text{R}^{12}$ on hydroksyyli-

35 ryhmä, moolisuhteessa 1:1 tai 2:1 - 3:1, mahdollisesti inertin liuotimen tai liuotinseoksen ja emäksisen katalysaattorin läsnäollessa lämpötilassa 0 - 100 °C vedettömissä olosuhteis-

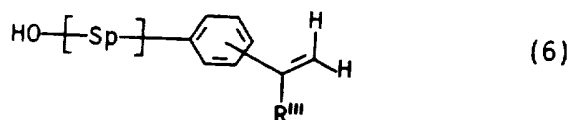
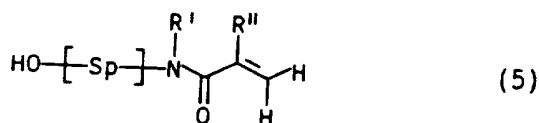
sa.

Monomeereja, joilla on yleinen kaava (I), voidaan lisäksi valmistaa esimerkiksi saattamalla yhdiste, jolla on jokin yleisistä kaavoista (4) - (6),

5



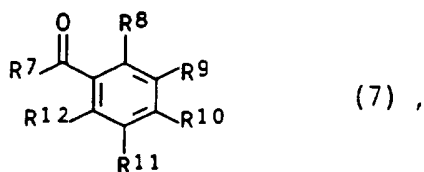
10



15

joissa Sp, R^I, R^{II} ja R^{III} ovat edellä määriteltyjä ryhmiä, reagoimaan yhdisteen kanssa, jolla on yleinen kaava (7),

20



25

30

35

jossa R⁷ on suoraketjuinen alkyyliryhmä, jossa on 1 - 3 hiiliatomia, haaroittunut, mahdollisesti substituoitu alkyyliryhmä, jossa on 3 - 4 hiiliatomia, tai aryyli-ryhmä ja ryhmät R⁸ - R¹² ovat keskenään saman- tai erilaisia ryhmiä, joita ovat H-atomi, 1 - 4 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä ja ryhmät OH, OCH₃, OC₂H₅, SH, SCH₃, Cl, F, CN, COOH, COO(C₁₋₃-alkyyli), CF₃, N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂, N(CH₃)C₆H₅ ja ⁺N(CH₃)X⁻, jossa X⁻ on happoanioni, kuten Cl⁻, Br⁻, asetaatti, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻ tai NO₃⁻, sillä edellytyksellä, että vähintään yksi ryhmistä R⁸ - R¹² on ryhmä, joka on tyyppiä A-CO-O, jossa A on edellä määritelty ryhmä, moolisuhteessa 1:1 tai 2:1 tai 3:1, mahdollisesti inertin liuottimen tai liuotinseoksen ja emäksisen katalysaattorin läsnäollessa lämpötilassa 0 - 100 °C vedettömissä olosuhteissa.

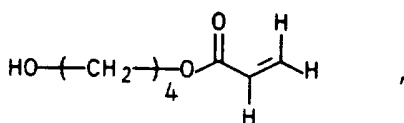
Ainepuolelta mainittakoon yksityiskohtaisesti seuraavat:

Kaavan (2) mukaisia yhdisteitä voivat olla esimerkiksi ω -klooriformyylialkyyli(met)akrylaatit ja/tai ω -klooriformyyli(met)akryyliamidit.

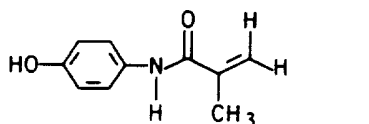
5 Kaavan (7) mukainen yhdiste on esimerkiksi 4-klooriformyylibentsofenoni.

Kaavojen (4) - (6) mukaisia yhdisteitä voivat olla esimerkiksi seuraavat:

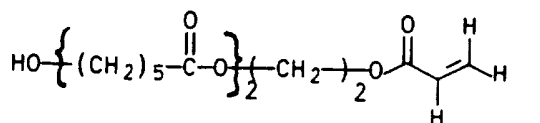
10



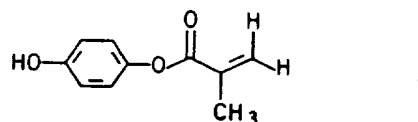
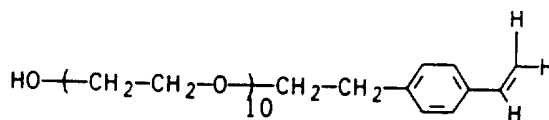
15



20

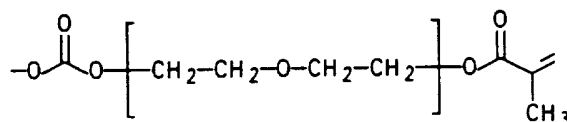


25

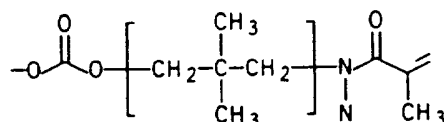


Hakasulkein merkittyjä väliryhmiä Sp voivat olla esimerkiksi seuraavat:

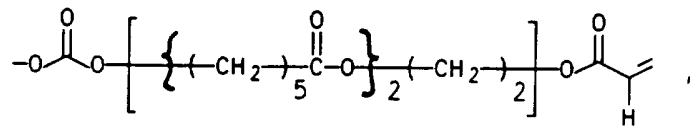
30



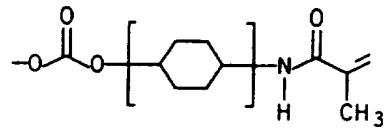
35



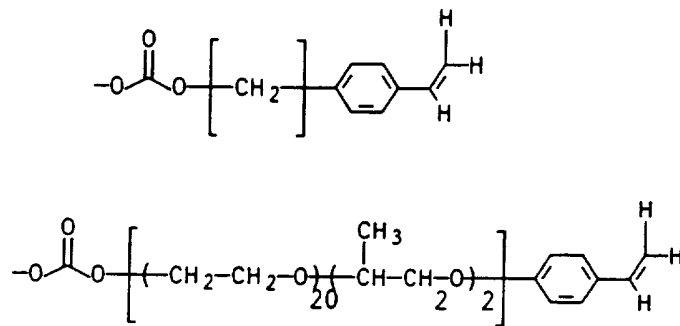
5



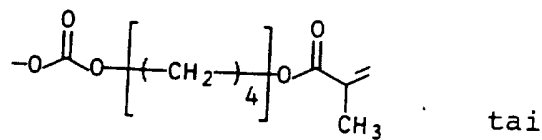
10



15

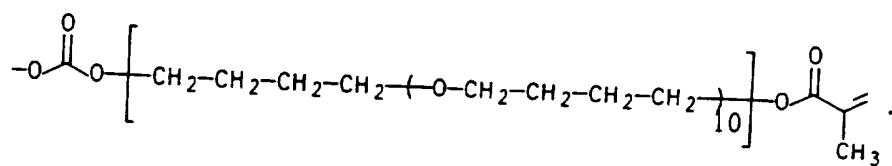


20



tai

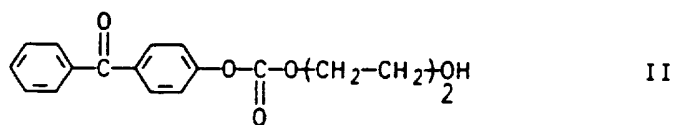
25



30

Yleisen kaavan (I) mukaisia monomeereina ovat erityisen kiintoisia keksinnön mukaiseen käyttötarkoitukseen yhdisteen II

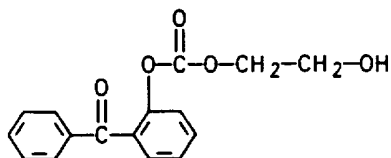
35



akryyli- ja/tai metakryylihapoesterit.

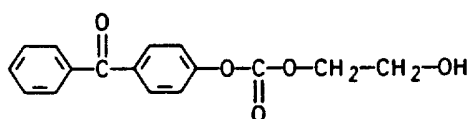
Sangen hyvin soveltuvia kaavan I mukaisiksi mono-
meereiksi - bentsofenonijohdannaisiksi - ovat myös yhdis-
teiden III ja IV

5



III

10

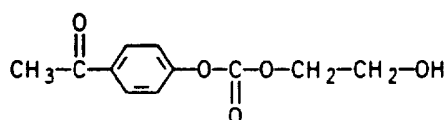


IV

akryyli- ja metakryylihappoesterit.

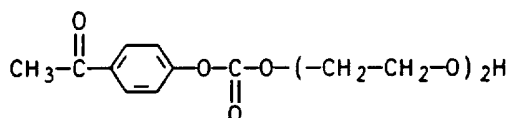
Kyseeeseen tulevia asetofenonijohdannaisia ovat esi-
merkiksi yhdisteiden V ja VI akryyli- ja metakryylihappo-
esterit.

15



V

20



VI

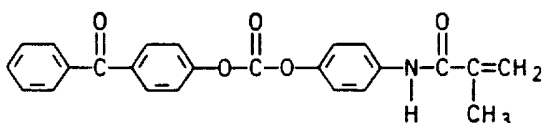
25

Näiden yhdisteiden yhteydessä on kyse asetofenoni-
ja bentsofenonijohdannaisten, jotka sisältävät asetofeno-
nin tai bentsofenonin fenyyliryhmän, orto- tai para-ase-
massa karbonaattiryhmän, akryyli- ja metakryylihappoeste-
reistä.

30

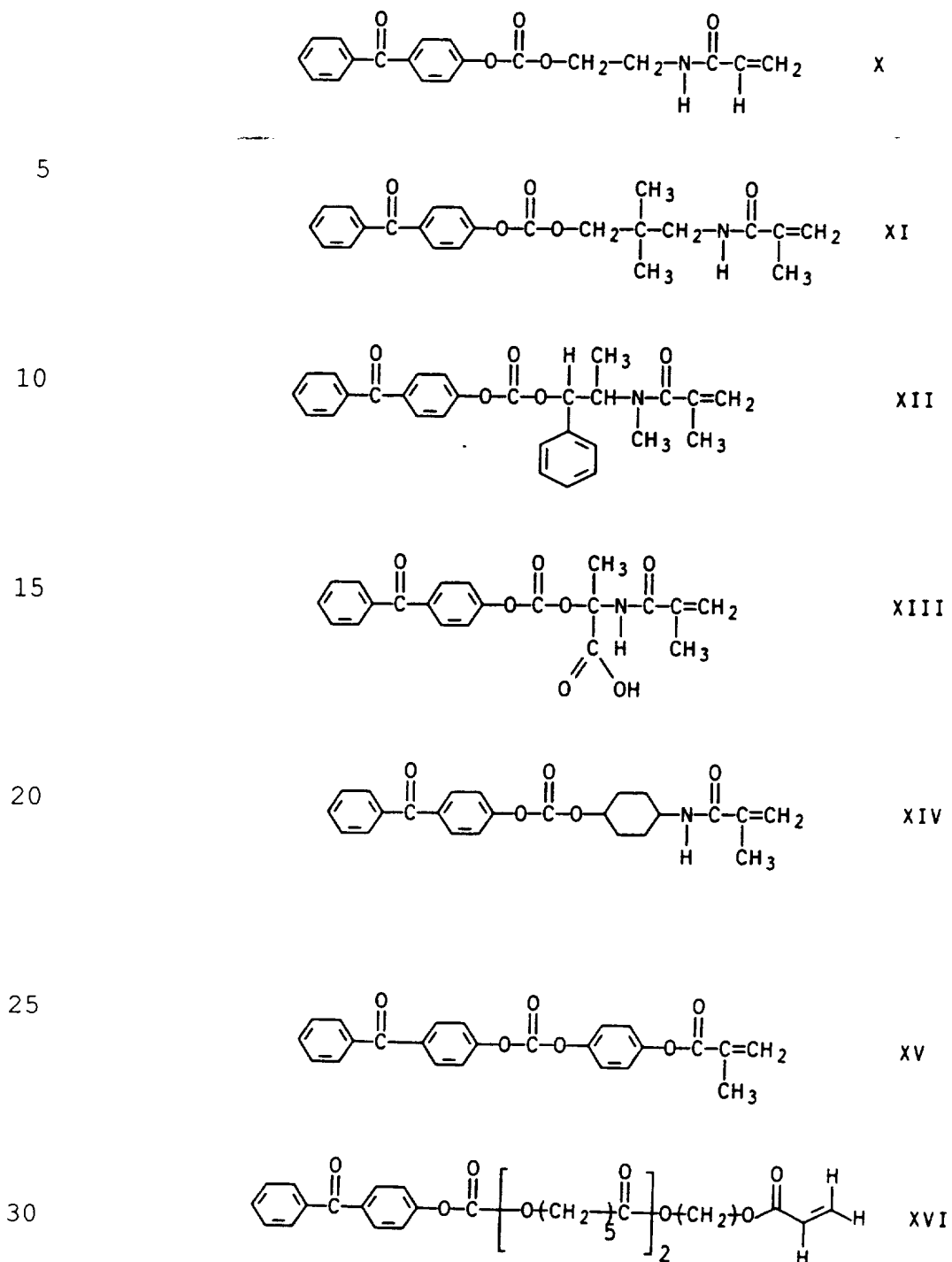
Hyvin soveltuvia mukaan polymeroitaviksi bentsofe-
nonijohdannaisiksi ovat myös esimerkiksi seuraavat akryy-
li- ja metakryylihappojohdannaiset IX - XVI.

35



IX

..



Bentsofenonijohdannaisia voidaan käyttää yksinään tai myös seksina.

Lopuksi mainittakoon, että kopolymeerit voivat lisäksi sisältää korkeintaan 20 paino-% mukaan polymeroituja

5 muita, funktionaalisia ryhmiä sisältäviä monomeereja, esimerkiksi hydroksialkyyli(met)akrylaatteja, kuten 2-hydroksipropyli(met)akrylaattia, 2-hydroksietyyli(met)akrylaattia, 4-hydroksibutyli(met)akrylaattia samoin kuin
10 glysidyyliakrylaattia ja -metakrylaattia. Myös polyeetterialkoholien tai propoksyloitujen rasva-alkoholien, esimerkiksi sellaisten, joiden moolimassa on 200 - 10 000, tai polyetoksyloitujen alkanolien ja/tai fenolien monoakryylihapo- ja monometakryylihapoesterit voivat olla
15 joissakin tapauksissa edullisina komonomeereina, jolloin niiden osuus on 0,5 - 10 paino-%.

Lisäksi voidaan käyttää myös korkeintaan 25 paino-% makromolekyyllisiä (met)akryylihapoestereitä, esimerkiksi sellaisia, jotka sisältävät polystyreeniryhmän, esimerkiksi MACROMER[®] 13-K PSMA:ta (valmistaja Sartomer International Inc.).

20 Jos kopolymeereja on määrä käyttää kosketusliimoina, käytetään päämonomeereina edullisesti sellaisia akryylihapoja/tai metakryylihapoestereitä, joiden homopolymeerien lasiutumislämpötila on alle 0 °C, erityisesti alle -10 °C, erityisesti n- ja isobutyliakrylaattia ja -metakrylaattia, i-amyyli- ja i-oktyyliakrylaattia ja -metakrylaattia ja 2-etyyliheksyyliakrylaattia ja -metakrylaattia sekä lisäksi dekyyliakrylaattia ja lauryyliakrylaattia
25 ja -metakrylaattia. Näiden päämonomeerien osuus on tällöin edullisesti yli 60 % koko monomeerimäärästä.

Kopolymeerit sisältävät yleensä 0,1 - 15 paino-% mukaan polymeroituja monomeereja, joilla on yleinen kaava 1; usein määrät, jotka ovat 0,01 - 5 paino-% kopolymeerista, ovat kuitenkin riittäviä.

30 Uusia UV-säteilyllä silloitettavissa olevia (met)-akryylihapoesterikopolymeereja voidaan valmistaa kopolymeroimalla monomeerikomponentit käyttäen tavanomaisia polymerointi-initiaattoreita samoin kuin mahdollisesti säätelyaineita, jolloin polymerointi tehdään tavanomaisissa
35 lämpötiloissa massamenetelmällä, emulsiossa, esimerkiksi

vedessä tai juoksevilla hiilivedyissä, tai liuoksessa. Uudet kopolymeerit valmistetaan edullisesti polymeroimalla monomeerit liuottimissa, erityisesti liuottimissa, joiden kiehumislämpötila-alue on 50 - 150 °C, edullisesti 60 - 120 °C, käyttäen tavanomaista määrää polymerointi-initiaattoreita, yleensä 0,01 - 10, erityisesti 0,1 - 4 paino-% monomeerien kokonaismäärästä.

Liuottimina tulevat erityisesti kyseeseen alkoholit, kuten metanoli, etanoli, n- ja isopropanoli ja n- ja isobutanoli, edullisesti isopropanoli ja/tai isobutanoli, samoin kuin hiilivedyt, kuten tolueeni ja erityisesti benssiinit, joiden kiehumislämpötila-alue on 60 - 120 °C. Lisäksi voidaan käyttää ketoneja, kuten asetonia ja metyylietyyliketonia, ja estereitä, kuten etyyliasetaattia, samoin kuin mainitunlaisten liuottimien seoksia, jolloin edullisia ovat seokset, jotka sisältävät 5 - 95, erityisesti 10 - 80, edullisesti 25 - 60 paino-% käytetyn liuotinseoksen määrästä isopropanolia ja/tai isobutanolia.

Polymerointi-initiaattoreina tulevat liuospolyme-roinnin yhteydessä kyseeseen esimerkiksi 2,2'-atsobis-isobutyronitriili, asyyliperoksidit, kuten bentsoyyliperoksidi, dilauroyyliperoksidi, didekanoyyliperoksidi ja isononanoyyliperoksidi, alkyyliperesterit, kuten t-butyyliperpivalaatti, t-butyyliper-2-etyyliheksanoaatti, t-butyylipermaleinaatti, t-butyyliperisononanoaatti ja t-butyyliperbentsoaatti, dialkyyliperoksidit, kuten dikumyyliperoksidi, t-butyyliperoksidi, di-t-butyyliperoksidi, ja peroksidikarbonaatit, kuten dimyristyyliperoksidikarbonaatti, bisetyyliperoksidikarbonaatti ja di-2-etyyliheksyyliperoksidikarbonaatit, hydroperoksidit, kuten kumeenihydroperoksidi ja t-butyylhydroperoksidi, ja sellaiset polymerointi-initiaattorit kuin 3,4-dimetyyli-3,4-difenyyliheksaani ja 2,3-dimetyyli-2,3-difenyylibutaani. Polymerointi-initiaattoreina erityisen edullisia ovat ketoniperoksidit, kuten metyylietyyliketoniperoksidi, asetyyliasetoniperoksidi, sykloheksanoniperoksidi ja metyyli-isobutyylketoni-

peroksidi. Emulsiopolymeroinnin yhteydessä voidaan käyttää tavanomaisia initiaattoreita, kuten esimerkiksi Na-, K- ja ammoniumperoksidisulfaattia.

5 Polymerointi voidaan toteuttaa sinänsä tavanomaisella tavalla polymerointilaitteessa, joka on tavallisesti varustettu sekoittimella, useilla syöttöastioilla, palautusjäähdyttimellä ja kuumennus-/jäähdytyslaitteilla ja tehty sopivaksi inerttikaasuatmosfäärissä ja korotetussa tai alennetussa paineessa tapahtuvaan työskentelyyn.

10 Liuoksessa tehdyn polymeroinnin jälkeen voidaan liuottimet erottaa mahdollisesti alennetussa paineessa, jolloin käytetään korotettuja lämpötiloja, esimerkiksi 100 - 150 °C. Uusia kopolymeereja voidaan sitten käyttää liuottimettomassa tilassa, ts. sulatteina, erityisesti 15 sulakosketusliimoina, mutta myös mineraalisten materiaalien, kuten erityisesti kattotiilien, päällystykseen ja lakkoina. Joissakin tapauksissa on myös edullista valmistaa uudet UV-säteilyllä silloitettavissa olevat kopolymeerit massapolymeroinnilla, ts. käyttämättä liuotinta, jolloin valmistus voi tapahtua panoksittain, mutta myös jat- 20 kuvasti, esimerkiksi US-patenttijulkaisun 4 042 768 mukaisesti.

Joissakin tapauksissa, esimerkiksi valmistettaessa uudet kopolymeerit vesiemulsiossa emulsiopolymeroinnilla, 25 voidaan käyttää myös tavanomaisia säätelyaineita tavallisina määrinä, esimerkiksi 0,1 - 15, edullisesti 2 - 10 paino-% monomeerien määrästä. Tällaisia säätelyaineita ovat esimerkiksi merkaptoyhdisteet, kuten 2-merkaptoetanolli, 3-merkaptopropionihappometyyliesteri, 3-merkaptopropyylimetoksisilaani, 3-merkaptopropyylimetyylidimetyloksisilaani, 3-merkaptopropionihappo, 1,6-dimerkaptoheksaani ja 1,9-dimerkaptononaani, hiilivedyt, kuten kumeeni, alkoholit, kuten isopropanoli ja isobutanoli, ja halogeenoidut hiilivedyt, kuten tetrakloorimetaani, tetrabromimetaani, kloroformi tai bromoformi. Säätelyaineina edullisia ovat sellaiset yhdisteet kuin 3-merkaptopropionihap- 35

po, 3-merkaptto-1,2-propaanidioli, 2-merkapttoetanoli, glyseriini ja di- ja triglyseridit. Sääteleyaineina voidaan lisäksi käyttää myös eettereit, kuten dioksaania ja tetrahydrofuraania.

5 Käytettäessä uusia massoja voidaan niitä muuntaa ja/tai formuloida sinänsä tavanomaisella tavalla. Voidaan esimerkiksi lisätä tavanomaisia tarttumista edistäviä hartseja, esimerkiksi hiilivetyhartseja, mahdollisesti muunnettuja kolofonihartseja, terpeenifenolihartseja, 10 ketonihartseja, aldehydihartseja tai homopolymeraatteja, kuten poly-2-etyyliheksyyliakrylaattia ja poly- α -metyyli-styreeniä, sekä lisäksi pehmittimiä, esimerkiksi mono-, di- tai polyesteriyhdistepohjaisia pehmittimiä, polykloorattuja hiilivetyjä tai parafiiniöljyjä, väriaineita ja 15 pigmenttejä, tai stabilointiaineita tai kumi elastisia aineita, kuten luonnon tai synteettistä kumia, polyvinyli-eetteriä sekä lisäksi polybutadieeniöljyjä. Muuntamisaineina tulevat kyseeseen myös mono- tai polyolefiinisesti tyydyttymättömät suurehkomolekyyliset yhdisteet, kuten akryylihapon kanssa esteröidyt polyesterialkoholit ja poly-eeterialkoholit, kuten tripropyleeniglykoliakrylaatti, tetraetyleeniglykoliakrylaatti ja polyetyleeniglykolidiakrylaatti. Soveltuvia ovat lisäksi polytetrahydrofuraanin 20 diakrylaatit ja dimetakrylaatit, joiden moolimassa on useimmiten 250 - 2000, (lukukeskimääräinen moolimassa). Tällaisia vähintään diolefiinisesti tyydyttymättömiä yhdisteitä voidaan edullisesti lisätä 0,1 - 10 paino-% uudesta kopolymeerista, jolloin erityisen kiintoisia ovat tällaiset diolefiinisesti tyydyttymättömät yhdisteet, joiden 30 (lukukeskimääräinen) moolimassa on vähintään 500.

Uudet UV-säteilyllä silloitettavissa olevat massat soveltuvat erityisesti sulatteina ja lisäksi myös liuoksina tai vesidispersioiden muodossa päällysteiden ja kylästysaineiden, erityisesti kosketusliimojen, tarrakalvojen ja tarraketietien samoin kuin kohokuvioitujen kiinnityskalvojen valmistukseen. Tällöin voidaan massoja le-

vittää sinänsä tavanomaisella tavalla sivelemällä, suihkuttamalla, valssaamalla, raakeloimalla tai kaatamalla, mahdollisesti korotetussa lämpötilassa - etupäässä lämpötila-alueella 20 - 150 °C - tavanomaisille substraateille, esimerkiksi paperille, pahville, puulle, metalleille ja muovikalvoille, esimerkiksi pehmitetystä PVC:stä, polyeteenistä, polyamideista, polyetyleeniglykolitereftalaatista tai alumiinista samoin kuin polypropeenista valmistetuille kalvoille tai folioille.

Jos tällöin käytetään mukana luiottimia, voidaan nämä poistaa helposti päällysteistä haihduttamalla, mahdollisesti huoneen lämpötilassa tai lievästi korotetussa lämpötilassa, edullisesti lämpötilassa 50 - 80 °C, jolloin käytetään sinänsä tavanomaisella tavalla lämpösäteilijöitä tai kuumailmavalssilaitteita. Mahdollisesti kuivatut tai esikuivatut päällysteet voidaan sitten silloittaa säteilyttämällä UV-valolla, jolloin saadaan hyvin liimautuvia päällysteitä, joilla on korkea koheesio ja hyvä kuoriutumislujuus samoin kuin edullinen vanhenemisenkestävyys. Säteilystä ei tällöin tarvitse tehdä inerttikaasuatmosfäärissä, vaan se voidaan tehdä ilmassa. UV-säteilylähteinä voidaan käyttää tavanomaisia säteilylähteitä, esimerkiksi matala-, keski- ja korkeapaineisia elohopeahöyrylamppeja, joiden teho voi olla esimerkiksi 80 - 160 W/cm. Tällöin mahdollistavat suurempitehoiset lamput yleensä nopeamman silloittumisen. Joissakin tapauksissa voidaan silloitussäteilytyksen yhteydessä samalla poistaa jäljellä oleva liuotin tai vesi lamppujen IR-säteilyosalla.

Tasomaisten substraattien, joilla on kosketusliimakerros, liimautumisominaisuudet voidaan määrittää mittaamalla leikkauslujuus, joka toimii koheesio mittana, ja kuoriutumislujuus, joka toimii yhteismittana koheesiolle ja pintatarttuvuudelle.

Testaamista varten päällystetään polyetyleeniglykolitereftalaattikalvoja keksinnön mukaisilla aineilla sillä tavalla, että kerroksen paksuus kuivana on 25 µm.

Liuottimia sisältämättömien sulakosketusliimojen testaamiseksi päällystetään kuumennettavissa olevalla si-
velypöydällä polyetyleeniglykolitereftalaattikalvoja ai-
neilla lämpötilassa 85 - 120 °C siten, että kerroksen pak-
5 suudeksi saadaan noin 25 µm.

Jos kokeisiin käytetään liuotettuja kopolymeereja, haihdutetaan liuotinta 1 min lämpötilassa 70 °C paineen 100 kPa vallitessa. Päällystetyt ja kuivatut kalvot säteilytetään keskipaineisten elohopealamppujen valolla.

10 Säteililytys tehdään kahdella peräkkäin sijoitetulla elohopeakeskipainelampulla, joiden kummankin teho on 80 W/cm. Päällystetyt ja kuivatut kalvot asetetaan päättymättömälle liukuhihnalle, niin että päällystetyt kalvot kulkevat nopeudella 20 m/min lamppujen alitse; etäisyys lam-
15 puista on 10 cm.

Säteililytys tehdään ilmassa.

Siten valmistetut kalvot leikataan 2 cm:n levyisiksi liuskoiksi ja asetetaan nämä liuskat kromatulle messinkilevylle. Levyjä niille asetettuine liuskoineen pidetään
20 24 tuntia lämpötilassa 23 °C ilmassa, jonka suhteellinen kosteus on 65 %.

Kuoriutumislujuuden mittaamiseksi vedetään tutkittavia liuskoja taaksepäin irti liimakerroksen suuntaisesti nopeudella 300 mm/min. Mitataan tämän vaatima voima.

25 Mitattaessa leikkauslujuutta leikataan suorakulmainen liimapinta, jonka mitat ovat 20 x 25 mm, kiinnitetään levy pystysuoraan asentoon ja kuormitetaan liimaliuskan irti oleva pää 1 kg:n painolla. Mitataan aika, joka kuluu liimauksen irtoamiseen. Mittaus tehdään lämpötilois-
30 sa 23 ja 50 °C. Kaikki mittaukset toistetaan kolmesti.

Silmukka-arvon mittaamiseksi muodostetaan 2 cm:n levyisestä tarraliuskasta, jonka pituus on 150 mm, silmukka ja kiinnitetään liuskan molemmat päät vetokoestuslaitteen kiinnitysleukoihin. Liimaliuskasilmukka saatetaan
35 kosketukseen kohtisuorassa asennossa olevan ruostumattoman teräslevyn kanssa ja vedetään liimanauha irti nopeudella

300 mm/min. Mitataan voima, joka tarvitaan liuskan irrottamiseen teräslevystä. Tehdään 6 mittausta ja lasketaan niiden tulosten keskiarvo.

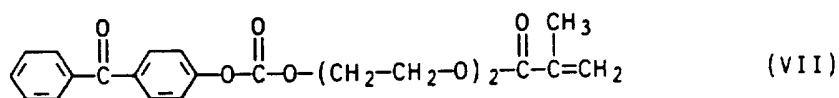
Seuraavissa esimerkeissä esitettävät osuudet ja prosenttisuudet on laskettu painon mukaan. K-arvon määrittäminen tapahtuu standardin DIN 53 726 mukaisesti 1-%:isessä liuoksessa tetrahydrofuraanissa lämpötilassa 25 °C. Sulaviskositeetit mitataan kartio-levyreometrillä (esimerkiksi Rotovisko RV 20, joka on varustettu mittauslaitteella PK 100, valmistaja Haake, Karlsruhe) (D on leikkausnopeus, yksikkönä s⁻¹).

Staudinger-luku (viskositeettiluku) määritetään tetrahydrofuraanissa lämpötilassa 25 °C tunnetuin menetelmän (esimerkiksi G. V. Schulz ja H.-J. Cantow teoksessa Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, osa 3/1, G. Thieme Verlag 1955, s. 431 - 445 ja B. Vollmert, Grundriss der makromolekularen Chemie, osa III, s. 55 -).

Esimerkki 1

Kopolymeeriliuos P 1

Seokseen, joka sisältää 160 g etyyliasettaattia, 50 g tetrahydrofuraania ja 9 g t-butyyliper-2-etyyliheksanoaattia, lisätään 150 g monomeeriseosta, jonka koostumus on 500 g isoamyyliakrylaattia, 300 g 2-etyyliheksyyliakrylaattia, 170 g metyyliakrylaattia, 30 g akryylihapoa ja 7,5 g bentsofenonijohdannaisista, jolla on kaava VIII.



30

Seosta polymeroidaan 15 min lämpötilassa 85 °C. Reaktioseokseen lisätään 2 tunnin aikana loppuosa monomeeriseoksesta ja samalla 3 tunnin kuluessa liuos, joka sisältää 5 g t-butyyliper-2-etyyliheksanoaattia ja 40 g

35

etyyliasettaattia. Kun monomeerien lisäys on saatettu loppuun, jatketaan polymeroimista vielä 5 tuntia.

Saadaan kopolymeeri, jonka K-arvo on 38,5 ja Staudinger-luku (viskositeettiluku) 0,39 (100 ml/g).

5 Kopolymerin, josta on poistettu liuottimet ja haihtuvat aineosat, sulaviskositeetti lämpötilassa 120 °C on 15 Pa.s ($D = 100 \text{ s}^{-1}$).

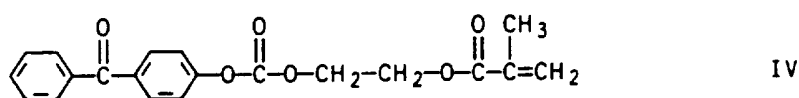
Seos M 1

10 Sulaan kopolymeeriin p 1 (500 g) sekoitetaan 62,5 g poly- α -metyyli-styreenihartsia (Nevbrite 85, valmistaja Neville Cindu Chemie B.V.).

Esimerkki 2

Kopolymeriliuos P 2

15 Seokseen, joka sisältää 160 g etyyliasettaattia, 50 g tetrahydrofuraania ja 10 g t-butyyliper-2-etyyliheksanoaattia, lisätään 150 g monomeeriseosta, jonka koostumus on 500 g n-butyyliakrylaattia, 330 g 2-etyyliheksyyliakrylaattia, 150 g metyyli-metakrylaattia, 20 g akryyli-happoa ja 7,5 g bentsofenonijohdannaisista, jolla on yleinen
20 kaava IV.



25 Seosta polymeroidaan 15 min lämpötilassa 80 °C. Reaktioseokseen lisätään 2 tunnin aikana loppuosa monomeeriseoksesta ja samanaikaisesti 3 tunnin kuluessa liuos, joka sisältää 5 g t-butyyliper-2-etyyliheksanoaattia ja 40 g etyyliasettaattia. Polymerointia jatketaan monomeerien
30 lisäyksen loppuun saattamisen jälkeen vielä 5 tuntia.

Saadaan kopolymeeri, jonka K-arvo on 42 ja Staudinger-luku (viskositeettiluku) 0,40 (100 ml/g).

35 Kopolymerin P 2, josta on poistettu liuottimet ja haihtuvat aineosat, sulaviskositeetti lämpötilassa 120 °C on 20 Pa.s ($D = 200 \text{ s}^{-1}$).

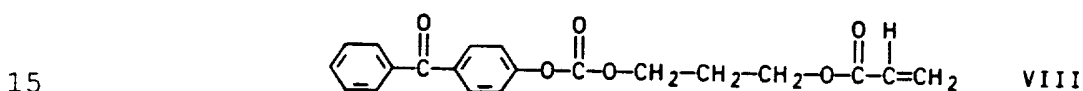
Seos M 2

Sulaan kopolymeeriin P 2 (500 g) sekoitetaan 50 g kolofonihartsia (Foral 85, Hercules).

Esimerkki 3

5 Kopolymeeriliuos P 3

Seokseen, joka sisältää 280 g vähän n-heksaania sisältävää bensiiniä, jonka kiehumislämpötila-alue on 60 - 95 °C, ja 70 mg 2,2'-atsobisisobutyronitriiliä (Porofor N), lisätään 270 g monomeeriseosta, jonka koostumus on 870 g 10 2-etyyliheksyyliakrylaattia, 100 g metyyliakrylaattia, 30 g akryylihappoa ja 2,0 g bentsofenonijohdannaista, jolla on yleinen kaava VIII.



Reaktioseosta polymeroidaan 15 min refluksoitumis-
lämpötilassa. Sen jälkeen lisätään 2 tunnin kuluessa lop-
puosa monomeeriseoksesta ja refluksoidaan varovasti vielä
20 2 tuntia lisäyksen loputtua. Sen jälkeen lisätään reaktio-
seokseen 5 min:n aikana 10 paino-% liuoksesta, joka sisäl-
tää 10 g t-butyyliperpivalaattia 50 g:ssa vähän n-heksaa-
nia sisältävää bensiiniä, jonka kiehumislämpötila-alue on
60 - 95 °C. Tunnin kuluttua lisätään loppuosa tästä liuok-
25 sesta ja samalla 670 g vähän n-heksaania sisältävää ben-
siiniä, jonka kiehumislämpötila-alue on 60 - 95 °C.

Saadaan kopolymeeriliuos P 3, jonka K-arvo on 68.

Esimerkki 4

Kopolymeeri P 4

30 Menetellään kuten kopolymerin P 2 yhteydessä, mut-
ta polymeroidaan seos, joka sisältää 800 g i-amyliakry-
laattia, 180,0 g vinyliasettaattia, 20 g metakryylihappoa
ja 7,0 g bentsofenonijohdannaista IX. Saadaan kopolymeeri,
jonka K-arvo on 36,1.

Esimerkki 5

Kopolymeeri P 5

Menetellään kuten kopolymerin P 2 yhteydessä, mutta polymeroidaan seos, joka sisältää 900 g l-amylyiakrylaattia, 100 g Macromer^R 13 K-RC -monomeeria (metakryylihapoesteriryhmiä sisältävä styreenioligomeeri, valmistaja Sartomer Inc.) ja 6,5 g bentsofenonijohdannaista II. Sadaan kopolymeeri, jonka K-arvo on 34,5.

TAULUKKO 1

Käyttötekniisten kosketusliimatestien tulokset

Näyte	Leikkaus- lujuus (tuntia)		Kuoriutumis- lujuus [N/2 cm] heti 24 tunnin kuluttua		Silmukka- arvo [N/2cm]	Tarttuvuus sormeen *)
	23°C	50°C				
P 1	>100	> 24	9,1	12,6	-	sangen hyvä
M 1	> 24	> 10	9,7	14,5	-	hyvä
P 2	>100	> 24	6,5	9,2	-	hyvä
M 2	> 24	> 10	7,0	11,2	-	hyvä
P 3	>100	> 24	6,0	7,5	-	hyvä
P 4	> 24	> 24	11,7	19,0	11,3	hyvä
P 5	>100	> 10	5,5	8,5	-	hyvä

*) Tarttuvuuden sormeen arvosteli ryhmä

Esimerkki 6

Kopolymeeri P 6

Polymeroimalla monomeeriseos, joka sisältää 350 g styreeniä, 300 g n-butylyiakrylaattia, 330 g metyyylimetakrylaattia, 20 g akryylihappoa ja 50 g bentsofenonijohdannaista II, valmistetaan kopolymeeri, jonka K-arvo on 40. Kopolymeeri kuivataan ja jauhetaan jauheeksi käytettäväksi UV-säteilyllä silloitettavissa olevana sulalakkana.

Päällystetään teräspeltejä jauheella ja muodostetaan jauhepäällysteistä kalvo pitämällä niitä 30 min läm-

pötilassa 130 °C ja säteilytetään sitten heti, ilman erityisempää jäähtytysvaihetta, 2 min UV-tasovalaisimella (Uvaspot 400 K, valmistaja Dr. Hönle). Saadaan kirkas, kiiltävä kalvo.

5

Peltinäyte	Koe 1	Koe 2
Kerroksen paksuus	55 µm	53 µm
UV-säteilytys	ei	kyllä
10 Syventymä (DIN 53 156)	2,8	8,5
Heilurivaimennus (DIN 53 157)	105"	160"

Etanolinkestävyys*) kokeessa 1 on e ja kokeessa 2 e

15

*) Etanolinkestävyys määritettiin pyyhkimällä etanolilla kostutetulla vanutupolla: -: kalvo turpoaa ja irtoaa

+: kalvo ei irtoa

Esimerkki 7

20

Kopolymeeri P 7

Polymeroimalla monomeeriseos, joka sisältää 345 g styreeniä, 305 g i-amyliakrylaattia, 330 g metyyylimetakrylaattia, 20 g akryylihappoa ja 45 g bentsofenonijohdannaisista II, valmistetaan kopolymeeri, jonka K-arvo on 45. Kopolymeeri kuivataan käytettäväksi UV-säteilyllä silloitettavissa olevana sulalakkana.

25

Kopolymeeria levitettiin sulana lämpötilassa 150 °C raakelin avulla teräspelleille noin 50 µm:n paksuiseksi kerrokseksi ja säteilytettiin sitten UV-valolla 1 min lämpötilassa 100 °C.

30

Rinnakkaisnäytteeksi päällystettiin pelti, mutta ei säteilytetty sitä.

Peltinäyte	Koe 3	Koe 4
Kerroksen paksuus	49 μm	48 μm
UV-säteilytys	ei	kyllä
5 Syventymä (DIN 53 156)	3,1	9,5
Heilurivaimennus (DIN 53 157)	100"	172"

10 Etanolinkestävyys*) kokeessa 3 on \emptyset ja kokeessa 4 \oplus

Esimerkki 8

Kopolymeeri P 8

15 Polymeroimalla seos, joka sisältää 500 g n-butyylimet-
akrylaattia, 325 g i-butyylimet-akrylaattia, 150 g metyylimet-
akrylaattia ja 10 g bentsofenonijohdannaisista X, ja käyttä-
mällä 25 g 3-merkaptopropyylitrietoksisilaania polymeroi-
tumista säätelevänä aineena valmistetaan kopolymeeri, jon-
ka K-arvo on 32. Kopolymeeri, josta on poistettu liuottimet ja haihtuvat aineosat, on juoksevaa huoneen lämpötilassa ja soveltuu UV-säteilyllä silloitettavissa olevaksi tiivistysmassaksi.

20

Patenttivaatimukset

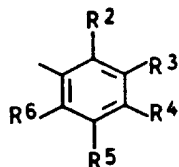
1. UV-valolla kovetettavissa olevia massoja, jotka perustuvat (met)akryyliesterikopolymeereihin, joiden K-
 arvo on 10 - 150, t u n n e t t u j a siitä, että ne si-
 sältävät 0,01 - 20 paino-%, laskettuna kopolymeerista,
 mukaan polymeroituja monomeereja, joilla on yleinen kaava
 I,



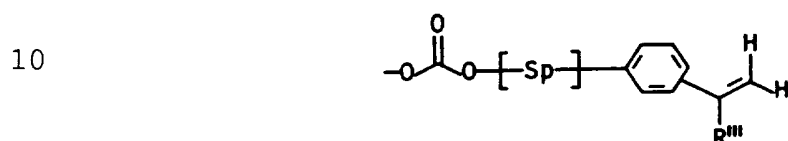
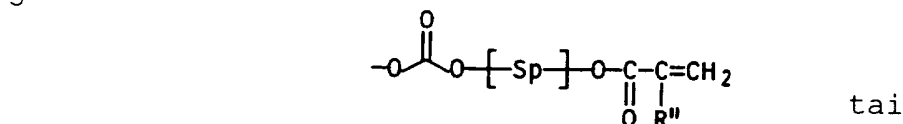
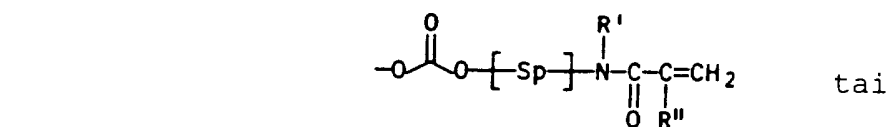
jossa

R on 1 - 3 hiiliatomia sisältävä suoraketjuinen al-
 kyyli-ryhmä, 3 - 4 hiiliatomia sisältävä haaroittunut, mah-
 dollisesti substituoitu alkyyliryhmä, aryyli-ryhmä tai ryh-
 mä R¹ ja

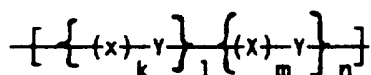
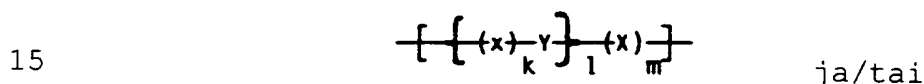
R¹ on ryhmä,



jossa ryhmät R² - R⁶ ovat samanlaisia tai erilaisia ja ku-
 kin niistä on H-atomi, 1 - 4 hiiliatomia sisältävä alkyyl-
 liryhmä, OH-ryhmä, joka ei ole ortoasemassa, tai ryhmä
 OCH₃, OC₂H₅, SH, SCH₃, Cl, F, CN, COOH, COO(C₁₋₃-alkyyli),
 CF₃, N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂, N(CH₃)C₆H₅, ⁺N(CH₃)₃X⁻ tai ⁺N(CH₃)₂X⁻,
 jolloin X⁻ on happoanioni, kuten esimerkiksi Cl⁻, Br⁻, ase-
 taatti, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻ tai NO₃⁻, ja vähintään yksi ryhmistä
 R² - R⁶ on ryhmä,



joissa Sp on väliryhmä, joka on tyyppiä



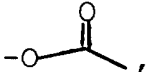
ja

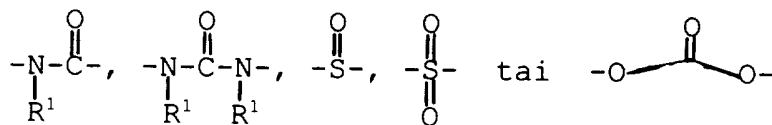
R^I on H-atomi tai C₁₋₄-alkyyli- tai fenyyliryhmä,

R^{II} on H-atomi tai C₁₋₄-alkyyli- tai fenyyliryhmä ja

R^{III} on H-atomi tai CH₃-ryhmä

ja X on kahdenarvoinen, mahdollisesti substituoitu ja mahdollisesti perfluorattu alkyleeniryhmä, kuten esimerkiksi ryhmä -CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)- tai -CF₂, mahdollisesti substituoitu sykloalkyleeniryhmä, jossa on 5 - 10 hiiliatomiä, tai mahdollisesti substituoitu o-, m- tai p-fenyleeniryhmä, jolloin X-ryhmät voivat olla keskenään saman- tai erilaisia ryhmiä, jotka ovat sitoutuneet toisiinsa suoraan ja/tai samanlaisten ja/tai keskenään erilaisten ryhmien Y

30 kautta, ja Y on kahdenarvoinen ryhmä -O-, -S-, ,

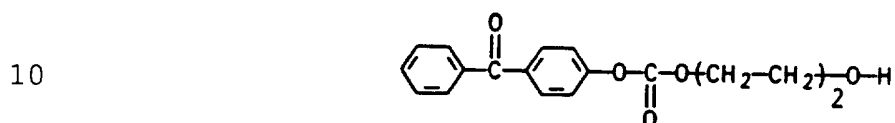


ja

k ja m ovat lukuja 1 - 10 ja

l ja n ovat lukuja 0 - 25.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia UV-valolla sil-
 5 loitettavissa olevia massoja, t u n n e t t u j a siitä,
 että ne sisältävät mukaan polymeroituina yleiskaavan I mu-
 kaisina monomeereina yhdisteen, jolla on kaava,



akryylihapo- ja/tai metakryylihapoesteriä.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukaisten massojen,
 15 joiden K-arvo on 25 - 70, käyttö, t u n n e t t u siitä,
 että niitä käytetään sulakosketusliimoina.

4. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukaisten massojen,
 joiden K-arvo on 60 - 100, käyttö, t u n n e t t u siitä,
 että niitä käytetään tasomaisten mineraalisubstraattien
 20 päällystämiseen.

5. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukaisten massojen,
 joiden K-arvo on 15 - 85, käyttö, t u n n e t t u siitä,
 että niitä käytetään lakkoina.

6. Patenttivaatimusten 1 tai 2 mukaisia UV-valolla
 25 silloitettavissa olevia massoja, t u n n e t t u j a sii-
 tä, että ne sisältävät lisäksi 0,1 - 50 paino-% tarttu-
 vuutta parantavaa hartsia.

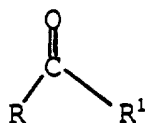
7. Patenttivaatimuksen 6 mukaisia UV-valolla sil-
 loitettavissa olevia massoja, t u n n e t t u j a siitä,
 30 että ne sisältävät tarttuvuutta parantavina hartseina ko-
 lofonihartsia, kumaroni-indeeniartsia ja/tai poly- α -me-
 tyylistyreeniä.

8. Patenttivaatimusten 6 ja 7 mukaisten massojen
 käyttö, t u n n e t t u siitä, että niitä käytetään sula-
 35 kosketusliimoina.

Patentkrav

1. Med UV-ljus härdande massor, som baserar sig på
 (met)akrylestersampolymerer med ett K-värde 10 - 150,
 5 k ä n n e t e c k n a d e av, att de innehåller 0,01 - 20
 vikt-% på basis av sampolymeren medpolymeriserade monome-
 rer med den allmänna formeln I,

10



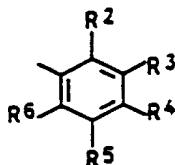
(I)

vari

15

R är en rakkedjig alkylgrupp med 1 - 3 kolatomer, en gre-
 nad, eventuellt substituerad alkylgrupp med 3-- 4 kolato-
 mer, arylgrupp eller en grupp R¹ och
 R¹ är en grupp

20

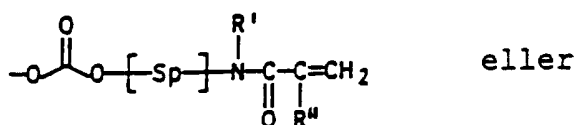


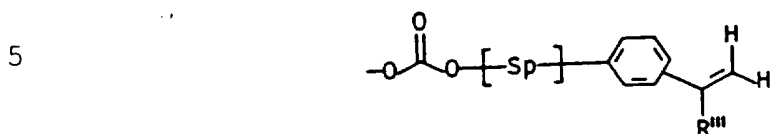
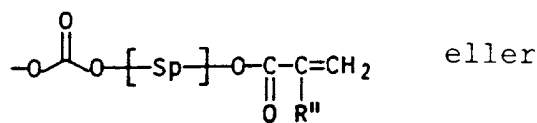
vari

25

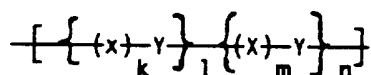
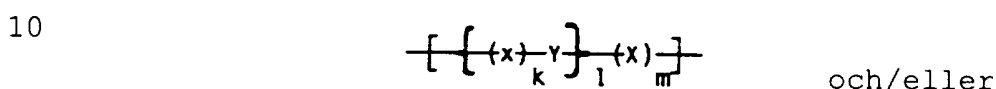
grupperna R² - R⁶ är samma eller olika och var och en av
 dem är en H-atom, en alkylgrupp med 1 - 4 kolatomer, OH-
 grupp, som inte är i orto-ställning, eller en grupp OCH₃,
 OC₂H₅, SH, SCH₃, Cl, F, CN, COOH, COO(C₁₋₃-alkyl), CF₃,
 N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂, N(CH₃)C₆H₅, ⁺N(CH₃)₃X⁻ eller ⁺N(CH₃)₂X⁻, vari
 X⁻ är en syraanion, som till exempel Cl⁻, Br⁻, ett acetat,
 30 HSO₄⁻, H₂PO₄⁻ eller NO₃⁻, och minst en av grupperna R² - R⁶ är
 en grupp

35





vari Sp är en mellangrupp av typen



15 och

R^I är en H-atom eller en C_{1-4} -alkyl- eller fenylgrupp,

R^{II} är en H-atom eller en C_{1-4} -alkylgrupp och

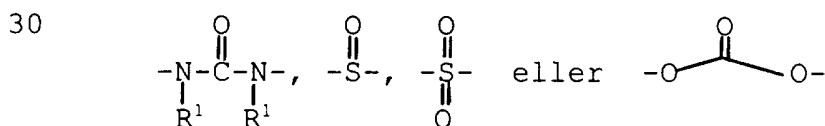
R^{III} är en H-atom eller en CH_3 -grupp,

och X är en tvåvärd, eventuellt substituerad och eventuellt perfluorad alkylengrupp, som till exempel en grupp $-CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)-$ eller CF_2 , en eventuellt substituerad cykloalkylengrupp med 5 - 10 kolatomer, eller en eventuellt substituerad o-, m- eller p-fenylengrupp, varvid X-grupperna kan vara samma eller olika grupper med varandra,

20 vilka grupper är bundna till varandra direkt och/eller genom grupper Y, som är lika och/eller olika med varandra,

25

och Y är en tvåvärd grupp $-O-$, $-S-$, $-O-C(=O)-$, $-N(R^I)-C(=O)-$,



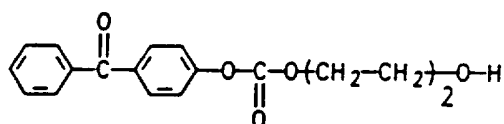
och

35 k och m är ett tal mellan 1 och 10 och

l och n är ett tal mellan 0 och 25.

2. Med UV-ljus härdande massor enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d e av, att de innehåller som medpolymeriserade monomerer enligt den allmänna formeln I

5



10

3. Användning av massor enligt patentkrav 1 och 2, vilka massor har ett K-värde 25 - 70, k ä n n e t e c k n a d av, att de används som smältkontaktlim.

15

4. Användning av massor enligt patentkrav 1 och 2, vilka massor har ett K-värde 60 - 100, k ä n n e t e c k n a d av, att de används för beläggning av plana mineralsubstrater.

5. Användning av massor enligt patentkrav 1 och 2, vilka massor har ett K-värde 15 - 85, k ä n n e t e c k n a d av, att de används som lackor.

20

6. Med UV-ljus härdande massor enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d e av, att de innehåller ytterligare 0,1 - 50 vikt-% ett klubbighet förbättrande harts.

: 25

7. Med UV-ljus härdande massor enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a d e av, att de innehåller som klubbighet förbättrande harts kolofonharts, kumaronindenharts och/eller poly- α -metylstyren.

30

8. Användning av massor enligt patentkrav 6 och 7, k ä n n e t e c k n a d av, att de används som smältkontaktlim.