



C (45) Patentti myönnetty
Patent beviljadt 08 03 1983

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 09 J 3/14, B 32 B 17/10,
C 03 C 27/10 // C 08 L 75/04

SUOMI-FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21)	Patentihakemus – Patentansökning	834039
(22)	Hakemispäivä – Ansökningsdag	03.11.83
(23)	Alkupäivä – Giltighetsdag	03.11.83
(41)	Tullut julkiseksi – Blivit offentlig	06.05.84
(44)	Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. – Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.04.88
(86)	Kv. hakemus – Int. ansökan	
(32) (33) (31)	Pyydetty etuoikeus – Begärd prioritet	05.11.82
	Iso-Britannia-Storbritannien (GB)	8231736
	Toteennäytetty – Styrkt	

- (71) Deltaglass S.A., 4 Route de Beaumont, Fribourg, Sveitsi-Schweiz(CH)
- (72) Pierre Chevreux, Ferney-Voltaire, Christiane Albertine Rebender Chevreux,
Ferney-Voltaire, Ranska-Frankrike(FR)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Säteilyttämällä kovetettavat liimaseokset –
Strålningshärdbara limkompositioner

(57) Tiivistelmä

Säteilyttämällä kovetettava seos, joka sopii käytettäväksi liimana lasin ja vastaavien materiaalien liimaamiseen, ja erityisesti kirkkaiden lasilaminaattien valmistukseen, koostuen uretaaniakrylaattimateriaalista ja sen $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämättömästä ohentimesta, jossa uretaaniakrylaattimateriaali koostuu ensimmäisestä komponentista, joka on yleensä difunktionaalinen, ja toisesta komponentista, jonka funktionaalisuus on vähintään n. 3 ja molekyylipaino M_N yli 1200.

(57) Sammandrag

Strålningshärdbar bindemedelskomposition lämplig för limning av glas och motsvarande material och speciellt för framställning av klara glaslaminat, bestående av ett uretanakrylatmaterial och dess $\alpha\beta$ -etyleniskt omättade utspädningsmedel, vari uretanakrylatmaterialet består av en första komponent som i allmänhet är difunktionell och en andra komponent vars funktionalitet är minst ca 3 och molekyylvikt M_N över 1200.

Säteilyttämällä kovetettavat liimaseokset

Tämä keksintö liittyy säteilyttämällä kovetettaviin seoksiin, jotka sopivat käytettäväksi liimoina lasin liimaamiseen, ja erityisesti laminoitujen lasituotteiden valmistamiseen.

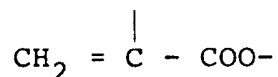
Kirjallisuudessa on ollut useita ehdotuksia tällaisiksi seoksiksi. Yleensä ne käsittävät viskoosin tai kiinteän, säteilyttämällä kovetettavan, etyleenisesti tyydyttämättömän makromolekyyllisen tai hartsimaisen, so. oligomeerisen tai polymeerisen, komponentin liuotettuna tai dispergoituna nestemäiseen ohenteeseen, joka koostuu yhdestä tai useammasta etyleenisesti tyydyttämättömästä monomeeristä, jotka kykenevät kopolymeroitumaan hartsikomponentin kanssa.

Ollakseen kaupallisesti hyväksyttävä liimana lasin liimaamiseen suurimittaisessa tuotantotoiminnassa, kuten laminoitujen lasituotteiden tuotannossa, seoksen ei pidä ainoastaan riittävästi liimata kovetetussa tilassa lasissa ja toisessa substraatissa, joka voi olla tai ei ole lasia, vaan sillä täytyy myös olla riittävä varastokestävyys ja silti kyetä kovettumaan nopeasti, kun se altistetaan valitulle säteilytykselle, ja sen täytyy olla saatavissa muodossa, jolla on riittävän alhainen viskositeetti kovettamattomassa tilassa sallimaan helpon applikoinnin alustalle ohuena ja tasaisena kerroksena ilman, että tarvitaan monimutkaisia laitteita.

Laminoitujen lasituotteiden, jotka on tarkoitettu käytettäväksi ikkunoina tai ovina ajoneuvoissa, tuotannossa seoksesta tehdyn kovetetun tuotteen täytyy myös olla kirkas, väritön ja läpinäkyvä, taitekerroin olla edullisesti lähellä lasin taitekerrointa, omata riittävä veden- tai kosteuden kestävyys ja olla vanhentumisen kestävä auringonvalossa. Edelleen, koska moniin tarkoitettuihin loppukäyttöihin on toivottavaa, että vähintään yksi laminaatin kerroksista on orgaanista lasia, kuten metakrylaattia tai polykarbonaattia, tai että

muovikalvo, kuten vinyylidikloridipolymeeri, laitetaan kahden lasilevyn (joista yksi tai molemmat voivat olla orgaanista lasia) väliin, on myös toivottavaa seoksen sitoutuvan hyvin tiettyihin muovimateriaaleihin, erityisesti niihin, joita on saatavilla läpinäkyvänä levynä tai kalvona.

Viimeisten 10-15 vuoden aikana on paljon ponnisteltu sopivien seosten kehittämisessä ja hyvin laaja valikoima hartsimaisia komponentteja ja ohenneseoksia on esitetty. Eräs hartsi-ryhmä, joka on herättänyt erityistä kiinnostusta, koostuu hartseista, jotka sisältävät uretaaniryhmiä. Erityisiä esimerkkejä näistä ovat yhdisteet, jotka saadaan reagoimalla polyoli polyisosyanaatin kanssa muodostamaan edullisesti oligomeerien uretaani-välituote, jolla on päätehydroksi- ja/tai isosyanaattiryhmiä ja reagoimalla välituote $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämättömän yhdisteen kanssa, jolla on ryhmä, joka on reaktiivinen hydroksi- tai isosyanaattiryhmän, kuten on tarkoituksenmukaista, suhteen. Kun tyydyttämätön yhdiste sisältää karboksyyli-ryhmän liittyneenä $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämättömän ryhmän hiiliatomiin, so. sisältää ryhmän



tuotetta kutsutaan viittaamisen helpottamiseksi uretaaniakrylaatiksi.

Eräs luokka seoksia, jotka ovat osoittautuneet erityisen lupaaviksi lasiliimana, sisältää edullisesti oligomeerisen uretaaniakrylaatin makromolekulaarisena komponenttina, tai hartsina, ja reaktiivisen ohentimen kuten akryylihapon, esimerkiksi kuten kuvataan eurooppalaisessa patenttijulkaisussa 10355. Kuitenkin turvalaminaattien tuotannossa käytettäväksi olisi toivottavaa parantaa laminaattien, jotka on tehty käyttäen seosta liimana, iskunkesto-ominaisuuksia ja erityisesti parantaa lasisirujen ja palojen, joita muodostuu, kun laminaatin lasikerros pirstoutuu, kiinnipysymistä laminaatissa. Tietenkin tällaiset parannukset täytyy saavuttaa ilman, että voidaan hyväksyä muiden ominaisuuksien, erityisesti

kovetetun tuotteen kirkkauden, värin, vedenkestävyyden ja kovettumattoman materiaalin viskositeetin ja stabiilisuuden, huonontumista.

Nyt on havaittu, että tällaiset parannukset voidaan aikaansaada käyttämällä uretaaniakrylaattimateriaalina seosta, joka sisältää, edullisesti pääkomponenttina, yleensä kaksiarvoista uretaaniakrylaattimateriaalia, joka edullisesti sisältää esteriryhmiä oligomeeri- tai polymeeriketjuissa, ja joka seos sisältää myös, edullisesti pienemmässä määrin, uretaaniakrylaattia, jonka funktionaalisuus on vähintään n. 3 ja molekyyllipaino M_N yli 1200.

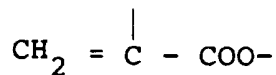
Funktionaalisuus tässä yhteydessä käytettynä liittyen uretaaniakrylaatteihin ilmoittaa α, β -etyleenisesti tyydyttämättömien ryhmien lukumäärän molekyyliä kohti.

Esillä olevassa keksinnössä säteilytetään kovetettava neste-mäinen liimaseos lasia ja vastaavia materiaaleja varten, joka sisältää uretaaniakrylaattia α, β -etyleenisesti tyydyttämättömässä ohentimessa ja vaihtoehtoisesti fotoinitiattoa, ja jolle seokselle on tunnusomaista, että uretaaniakrylaatti sisältää (i) ensimmäisen uretaaniakrylaattikomponentin, joka on oligomeerinen ja yleensä difunktionaalinen ja joka on edullisesti johdettu polyolista, joka on vähintään pääosin polyesteripolyoli, ja (ii) vaikuttavan määrän toista uretaaniakrylaattikomponenttia, jonka funktionaalisuus on vähintään 3 ja molekyyllipaino (M_N) yli 1200, edullisesti vähintään 1300, edullisemmin vähintään n. 1500 ja edullisimmin n. 2000, jolloin komponenttia (i) on läsnä ainakin 80 paino-% komponenttien (i) ja (ii) yhteenlasketusta painosta. Ominaisuuksien kokonaisuoptimia varten komponentin (i) pitää olla pääkomponenttina ja komponenttia (ii) seoksessa pienemmässä määrin painomääräisesti.

Yleensä kaksiarvoisella tarkoitetaan, että komponentilla (i), joka voi olla yksinkertainen uretaaniakrylaatti tai uretaaniakrylaattinen seos, on funktionaalisuus n. 2, so. n. 1,7 - n. 2,3, edullisesti n. 1,8 - n. 2,2.

Uretaaniakrylaatteja saadaan lyhyesti kuvattuna polyolin ja polyisosyanaatin reaktion avulla muodostamalla välituote,

joka edullisesti on tyypiltään oligomeerinen ja jolla on hydroksi- tai isosyanaattipääteryhmä, jota seuraa tämän välituotteen reaktio $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämättömän yhdisteen kanssa, jolla on rakenne



ja joka on reaktiivinen isosyanaatti- tai hydroksiryhmän kanssa, kuten kulloinkin vaaditaan. Yleensä polyoli reagoidaan ylimäärän kanssa polyisosyanaattia antamaan välituote, joka sisältää vapaita isosyanaattiryhmiä, jotka sitten reagoidaan $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämättömän, yllä kuvatun tyyppisen yhdisteen kanssa, jolla on isosyanaattiryhmän kanssa reagoiva ryhmä, esimerkiksi hydroksyyli-ryhmä. Yleensä $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämätön yhdiste on akryylihapon hydroksiesteri tai sen α -substituoitu johdannainen kuten metakryylihapo, esimerkiksi hydroksialkyliakrylaatit ja -metakrylaatit, joista hydroksietyyli- ja hydroksipropyliakrylaatti tai -metakrylaatti ovat yleisimpiä esimerkkejä, etenkin hydroksietyyli- ja hydroksipropyliakrylaatit.

Menetelmät, joita useimmiten käytetään uretaaniakrylaattien tuottamiseen, yleensä antavat tuoksena oligomeerien seoksia, ja nämä seokset voivat myös sisältää pieniä määriä monomeerisiä reaktion sivutuotteita, kuten polyisosyanaatin tai polyolin reaktiotuotteet $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämättömän yhdisteen kanssa. Näitä seoksia tai niiden fraktioita voidaan käyttää sellaisenaan uretaaniakrylaattikomponenttina (i) ja/tai (ii) tämän keksinnön mukaisissa seoksissa.

Polyolimateriaali, joka voi olla yksi polyoli tai polyolien seos, josta komponentti (i) on johdettu, on edullisesti vähintään pääosin, ja edullisemmin kokonaan tai oleellisesti kokonaan, polyeetteripolyoli; so. oligomeeriset ketjut ovat muodostuneet toistuvista eetteriryhmistä. Esimerkkejä tällaisista polyoleista ovat oligomeeriset epoksidit, erityisesti etyleenioksidista, propyleenioksidista tai niiden seoksesta. Parhaat tulokset on saatu, kun polymeerimateriaalin oligo-

meeriset ketjut ovat ilman yhdistäviä ryhmiä, erityisesti esteriryhmiä, joiden läsnäololla näyttää olevan haitallinen vaikutus vedenkestävyyteen.

Polyolimateriaali on suurelta osin tai kokonaan dioli halutun komponentti (i):n funktionaalisuuden saavuttamiseksi.

Polyisosyanaattimateriaali, joka voi olla yksi polyisosyanaatti tai polyisosyanaattien seos, josta komponentti (i) on johdettu, voi sisältää aromaattisia polyisosyanaatteja, esimerkiksi kuten fenyleenidi-isosyanaateissa, tolueenidi-isosyanaateissa ja bis(isosyanyyliaryyli)alkaaneissa, mutta on edullisesti vähintään pääosin, ja edullisemmin kokonaan tai olellisesti kokonaan, polyisosyanaatti, jossa isosyanaattiryhmä on liittyneenä alifaattisiin hiiliatomeihin. Isosyanaattiryhmien, jotka ovat liittyneet aromaattisiin hiiliatomeihin, mukanaololla näyttää olevan haitallinen vaikutus seoksen vedenkestävyyteen ja/tai UV-kestävyyteen. Polyisosyanaattimateriaali on pääosin tai kokonaan di-isosyanaattikomponentin (i) halutun funktionaalisuuden saavuttamiseen. Esimerkkejä alifaattisista di-isosyanaateista ovat polymetyleenidi-isosyanaatti, erityisesti heksametyleenidi-isosyanaatti, di(isosyanyylimetyyli)sykloheksaani ja isoforonidi-isosyanaatti, ja bis(isosyanyylisykloheksyyli)alkaanit, esimerkiksi bis(isosyanyylisykloheksyyli)metaanit.

Uretaaniakrylaattikomponenteilla (i) on normaalisti molekyylipaino välillä n. 500 - 10 000. Kuitenkin, koska liiman sidoslujuus näyttää kärsivän alemmilla molekyylipainoilla, komponentin (i) on yleensä toivottavaa olla koostunut vähintään pääasiassa materiaalista, jolla molekyylipaino on yli 1500, edullisemmin yli 2000 - 3000, ja on edullista, että komponentti (i) on koostunut vähintään pääasiassa materiaalista, jolla on molekyylipaino n. 2000 - n. 8000 ja edullisimmin n. 3000 - n. 7000. Termi molekyylipaino tässä yhteydessä käytettynä viittaa lukukeskiarvoiseen molekyylipainoon (M_N) ilmaistuna polystyreeniekvivalenteissa mitattuna esimerkiksi kaasufaasikromatografialla (GPC).

Edullisesti komponentti (i) muodostaa ei vähemmän kuin 50 % ja edullisemmin n. 80 - n. 99 paino-% seoksen koko uretaaniakrylaattioligomeeristä.

Uretaaniakrylaattikomponentilla (ii) funktionaalisuus on vähintään n. 3 ja molekyylipaino M_N yli n. 1200. Jos funktionaalisuus on vähemmän kuin n. 3, esimerkiksi 2, tai jos molekyylipaino on 1200 tai alle, toivottua ominaisuuksien parannusta saadussa seoksessa ei näytä olevan saavutettavissa. Edullisesti molekyylipaino on vähintään n. 1300, edullisemmin vähintään n. 1500 ja edullisimmin vähintään n. 2000.

Päin vastoin kuin komponentti (i):n tapauksessa, polyolimateriaali, josta komponentti (ii) on johdettu ja joka voi olla yksi polyoli tai polyolien seos, voi olla vähintään pääosin polyesteripolyoli; so. polyoli, jossa oligomeeriketjut koostuvat toistuvista esteriryhmistä. Itse asiassa varsin hyviä tuloksia on saatu kun polyoli on johdettu laktonista, erityisesti kaprolaktonista, jolla tarkoitetaan laktonia, jossa on 7 atomia mukaanlukien happiatomi laktonirenkaassa, jossa renkaan hiiliatomien vapaat valenssit on yleensä tyydytetty vetyatomeilla, vaikka substituutio alemmilla alkyyliryhmillä, joissa on yhdestä neljään hiiliatomia, voi myös olla siedettävissä.

Kuten komponentissa (i), polyisosyanaatti, josta komponentti (ii) on johdettu ja joka voi olla yksi polyisosyanaatti tai polyisosyanaattien seos, on edullisesti vähintään pääosin polyisosyanaatti, jossa isosyanaattiryhmä on liitetty alifaattiin hiiliatomiin. Esimerkit ovat kuten yllä komponentilla (i).

Komponentin (ii) halutun funktionaalisuuden saamiseksi, vähintään yksi polyisosyanaateista ja polyoleista sisältää materiaalia, jossa on vähintään kolme aktiivista, so. -NCO- tai -OH-ryhmää, vastaavasti. Polyolit, joissa on kolme tai enemmän hydroksiryhmiä voidaan saada, esimerkiksi polymeroimalla laktoni sellaisen yhdisteen läsnäollessa, jolla on kolme tai enemmän aktiivista vetyatomia, esimerkiksi trioli, kuten glyseroli, triamiini tai yhdiste, joka on hydroksi- ja amino-

vetyatomien seos. Muut menetelmät sellaisten polyolien tekemiseksi ovat hyvin tunnettuja. Tri- ja korkeammat isosyanaattit voidaan valmistaa vastaavien amiinien fosgenoinnilla.

Jo hyvin pienillä komponentin (ii) määrillä uretaaniakrylaattissa, esimerkiksi tasolla 1 paino-% tai vielä vähemmän, on havaittavissa lasilaminaatin, joka on saatu käyttämällä seosta liimana, iskunlujuusominaisuuksien paraneminen. Kun tämän komponentin määrää uretaaniakrylaattissa nostetaan, saatu paraneminen näyttää jatkuvan maksimiin, mutta havaitaan sen jälkeen laskevan. Suurten määrien läsnäololla näyttää myös olevan haitallinen vaikutus muihin ominaisuuksiin, kuten veden kestävyys. On siksi edullista, että komponentti (ii) ei muodosta enempää kuin pienen määrän uretaaniakrylaattimateriaalista. Parhaat kokonaistulokset saadaan yleensä, kun komponentti (ii) muodostaa n. 0,5 % - n. 30 %, edullisesti n. 0,8 % - n. 20 %, edullisemmin n. 1 % - 15 % ja edullisimmin n. 3 % - n. 15 % uretaaniakrylaatin painosta.

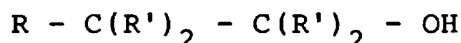
Ohennin sisältää yhden tai useampia yhdisteitä, joilla on vähintään yksi $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämätön ryhmä molekyyliä kohti.

Edullinen ohenninkomponentti tuotettavan seoksen hyvän sidoslajuuden saamiseksi on akryylihapo.

Vaikka on mahdollista tehdä ohennin kokonaan akryylihaposta, muita $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämättömiä yhdisteitä voi myös olla mukana, jos niin halutaan. Esimerkkejä ovat vinyylieetterit, tyydyttämättömien happojen nitriilit, tyydyttämättömien happojen ja tyydyttämättömien alkoholien esterit sekä tyydytettyjen happojen ja tyydyttämättömien alkoholien esterit. Tällaiset yhdisteet voivat myös sisältää muita polaarisia ryhmiä kuten hydroksi-, amino- ja uretaaniryhmiä, kuten esimerkiksi $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämättömien happojen hydroksialkyyli-, N,N-dialkyyliaminoalkyyli- ja N-karbamoyylialkyyliestereissä.

Kun halutaan hyvää vedenkestävyyttä ja/tai UV-kestävyyttä, edullinen monomeeriluokka akryylihapon yhteydessä ohentimessa käytettäväksi käsittää akryylihapon monoesterit. Kuitenkin, koska alkoholin, josta monoesteri on johdettu, molekyyli-painon nousulla on taipumus vähentää seoksen liukoisuutta ja vaikuttaa haitallisesti kirkkauteen, on edullista, että monoesteri johdetaan alkanolista, jolla on 1-6 hiiliatomia, tai sen substituoidusta johdannaisesta, joka edullisesti sisältää vain hiili-, vety- ja happiatomeja.

Erityisen edullisia ovat monoesterit sellaisista alkoholeista, joilla on rakenne



jossa R on -H, -OH tai yksiarvoinen orgaaninen ryhmä, joka sisältää atomeja valittuina ainoastaan hiilestä, hapesta ja vedystä, ja jolla ei ole enempää kuin 4 atomia ketjussa, joka on liittynään vapaaseen valenssiin, ja jokainen R' on erikseen valittu -H:sta ja -CH₃:sta tai R ja R' yhdessä muodostavat kaksiarvoisen ryhmän, joka sisältää atomeja valittuina hiilestä, hapesta ja vedystä. Ohentimet, jotka sisältävät tällaisia monoestereitä yhdessä akryylihapon kanssa, antavat liimaseoksia, jotka ovat erityisen tehokkaita sellaisiin turvalaminaatteihin, joissa lasilevy on liimattu muovimateriaaliin, esimerkkinä erityisesti vinyylidikloridipolymeeri kuten polyvinyylidikloridi.

Monoesteri voi esimerkiksi olla etyleeniglykolin tai sen alkyylisubstituoidun johdannaisen, jossa on yhteensä enintään 5 hiiliatomia, epoksialkoholien, jossa on 2-5 hiiliatomia, alkanolien, jossa on 3-6 hiiliatomia, tai alkoksialkanolien monoakrylaatti.

Liimaseoksella, jossa ohennin koostuu akryylihaposta ja n-butyyliaakrylaatista, on erityisen hyvä sidoslujisuuden, sidoksen iskunlujuusominaisuuksien, veden- ja UV-kestävyyden, kovettumisnopeuden ja juoksevuuden yhdistelmä kovettamattomana.

Eräiden akryylihapon monoesterien yhdistelmä eräiden uretaaniakrylaattien kanssa voi aiheuttaa kirkkauden puuttumisen kovetetussa materiaalissa. Eräissä tapauksissa, joissa sameutta on havaittu kovettumattomassa seoksessa, tämä on hävinnyt kovetetussa materiaalissa, mutta se onko tietty yhdistelmä uretaaniakrylaatin ja ohentimen seosta sopiva, voidaan helposti määrittää yksinkertaisella kokeella.

Kun monoesterin osuus ohentimessa kasvaa suhteessa akryylihappoon, vedenkestävyys aluksi kasvaa maksimiin, mutta sitten laskee ja yleensä on siksi edullista, että monoesterin paino ei ylitä 400 paino-% akryylihaposta. On myös havaittu, että jos monoesteriä on huomattavia määriä, sidoslujuuksella on taipumus olla huomattavasti alentunut. Sen mukaisesti monoesteriä käytetään edullisesti määrissä, jotka ovat n. 10 % - 65 tai 70 %, edullisemmin n. 12½ % - 60 % laskettuna monoesterin ja akryylihapon yhteisestä painosta. Edullinen määrä voi vaihdella monoesterin laadun ja uretaaniakrylaatin koostumuksen mukaan, mutta yleensä on toivottavaa, että liiman sidoslujuus on vähintään 300 g/cm, edullisesti vähintään 500 g/cm ja edullisimmin vähintään 1000 g/cm, ja että liitoksen "hauraus", joka määritetään kuten alla esitetään esimerkkien 4-11 kuvauksissa, on vähintään "B" ja edullisesti "C", ja edullisin alue monoesterin määrässä on n. 14 % tai 18 % - n. 30 % tai 35 % laskettuna monoesterin ja akryylihapon yhteisestä painosta ohentimessa.

Ohennin voi, jos halutaan, sisältää myös yhden tai useamman $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämättömän yhdisteen akryylihapon ja spesifioidun akrylaatin lisäksi, esimerkiksi viskositeetin tai seoksen reaktiivisuuden säätämiseksi. Erityisiä esimerkkejä tällaisista lisäkomponenteista ovat muut $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämättömät hapot, esimerkiksi metakryylihappo tai α -syanoakryylihappo; muut akrylaatit kuin spesifioidut akrylaatit, esimerkiksi aminoakrylaatit, monomeeriset uretaaniakrylaatit ja akryylihapon esterit alkanolien kanssa, joilla on 8 tai enemmän hiiliatomeja; metakrylaatit; moniarvoiset

akrylaatit ja muut $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämättömät yhdisteet. Kuitenkin on yleensä havaittu, että paremmat seoksen ominaisuuksien kokonaisyhdistelmät, erityisesti sidoslujouden, veden- ja UV-kestävyyden ja kovettumisnopeuden suhteen, saavutetaan kun akryylihapon ja spesifioidun akrylaatin yhdistetty kokonaismäärä ohentimessa nostetaan. Pidetään siksi parempana, että vähintään n. 50 paino-% ohentimen $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämättömän hapon määrästä on akryylihappoa ja että akryylihappo ja spesifioitu akrylaatti yhdessä muodostavat vähintään n. 50 paino-% ohentimesta ja edullisesti oleellisesti enemmän.

Moniarvoisten akrylaattien (so. di- tai korkeampien akryylihapon ja moniarvoisten alkoholien esterien kuten neopentyyli-glykolin diakrylaatin, trimetylolipropaanin triakrylaatin ja pentaerytritolin tri- ja tetra-akrylaatin) mukanaolo voidaan myös sallia. Kuitenkin seoksen sidoslujuus näyttää kasvavan moniarvoisen akrylaatin määrän laskiessa ja, kun sen määrä 40 paino-%:iin asti ohentimesta voidaan hyväksyä, pienempiä määriä pidetään parempana, esimerkiksi ei yli 30 % ja edullisemmin ei yli 20 % ohentimen painosta.

Edelleen on havaittu, että sellaisten $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämättömien yhdisteiden mukaanotto, jotka pystyvät muodostamaan suoloja akryylihapon kanssa, esimerkiksi N,N-dialkyyliaminoalkyyliesterit, voi johtaa kovetetussa tuotteessa sameuteen, joka tulee huomattavaksi, jos tällaista yhdistettä käytetään määrissä, jotka ovat n. 5 paino-% tai yli kokonaiseksestä. Siksi pidetään parempana, että tällaisia yhdisteitä käytetään edullisesti alle 5 %:n määrissä, edullisesti alle n. 2,5 paino-% seoksesta. Edullisimmin seoksessa ei ole tai se on olennaisesti vapaa tällaisista yhdisteistä.

Seos voi myös, mikäli halutaan, sisältää hartsimaista tai polymeeristä materiaalia uretaaniakrylaatin lisäksi. Edullisesti mainittu materiaali on vähintään pääosin tyydytetty, esimerkiksi kuten epoksihartsit, erityisesti ne, jotka on johdettu epikloorihydriinistä ja bisfenoleista, kuten

bisfenoli A. Kuitenkin tyydyttämättömien hartsi-
en, kuten $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämättömät polyesterit, käyttö ei
ole poissuljettua. Tällaiset täydentävät hartsimaiset ma-
teriaalit eivät yleensä kuitenkaan muodosta yli 50 paino-%
kokonaisuudesta.

Balsamihartsin mukaanotto on erityisen edullista, koska
ne lisäävät kovettettujen seosten kestävyttä ajan mukaan
tapahtuvaa kellastumista vastaan jopa hyvin pienissä pitoi-
suuksissa, kuten 2,5 paino-% kokonaisuudesta. Esimerkkejä
tällaisista hartseista ovat korkeamolekyyllipainoiset alkoho-
lit, jotka saadaan hartsihappoja pelkistämällä ja jotka ovat
geneerisesti kuvatut hydroabietyylialkoholeina, kuten ne,
joita markkinoidaan tavaramerkillä "ABITOL", ja estereinä,
kuten kolofonin trietyleeniglykolin esterit ja pelkistetyt
metyyliesterit, kuten ne, jotka markkinoidaan tavaramer-
keillä "HERCOLYN" ja "STAYBELITE". Yleensä riittävä suojaus
saavutetaan 5 %:n hartsin käytöllä ja vain vähän lisätua
saavutetaan ylittämällä 10 %, vaikka suurempia määriä voi-
daan käyttää, jos halutaan.

Keksinnön mukaan lasilaminaatteja voidaan valmistaa liimaamal-
la ensimmäinen lasilevy toiseen levyyn, joka on valittu lasi-
levyistä ja kirkkaista muovilevyistä, käyttäen liimana yllä
kuvattua seosta ja säteilyttämällä levyjen ja niiden välis-
sä olevan liimaseoksen muodostamaa latomusta, siten
kovettamalla liima ja liittämällä levyt yhteen.

Vaihtoehtoisessa menetelmässä kirkas lasilaminaatti, jossa
kirkkaan muovikalvon tai välikerrokskalvon toinen puoli on
liitetty lasilevyyn ja toinen puoli on liitetty toiseen le-
vyyn, joka on valittu lasilevyistä ja kirkkaista muovile-
vyistä, voidaan tehdä menetelmällä, jossa vähintään mainitun
lasilevyn liimaaminen mainittuun välikerrokseen on aikaan-
saatu liimaseoksen avulla ja lasilevyn ja välikerroksen
muodostama latomus, jossa on kerros liimaseosta välissä,
säteilytetään liiman kovettamiseksi ja levyn ja välikerroksen
liittämiseksi toisiinsa.

Samalla kun keksintö on suunnattu seoksiin, jotka voidaan kovettaa säteilyttämällä yleensä, esimerkiksi ionisoivalla säteilyllä, hiukkas- tai hiukkasettomalla ja ionisoimattomalla säteilyllä, se koskee erityisesti fotopolymeroituvia seoksia, jotka voidaan kovettaa UV-säteilyttämällä. Tällaiset seokset normaalisti sisältävät myös fotoinitiatattorin. Mitä tahansa sopivaa fotoinitiatattoria voidaan käyttää, mutta kun seosta tullaan käyttämään kirkkaiden lasilaminaattituotteiden tuotannossa, fotoinitiatattori ei saa aiheuttaa seoksen värjäytymistä. Hyvä reaktiivisuus, väri, vedenkestävyys ja adheesio saavutetaan käyttämällä bentsofenonia, mutta useita mahdollisia vaihtoehtoja on ehdotettu alan tietoudessa. Fotoinitiatattoria käytetään edullisesti n. 0,5 - n. 10 paino-%:n määrässä perusseoksesta, edullisimmin n. 1 - n. 5 %.

UV-säteilytysjakso, joka vaaditaan liiman polymeroitumisen aikaansaamiseen, on suoraan suhteessa siihen aikaan, jonka jälkeen minimi säteilyannos sopivaa aallonpituutta on absorboitunut liimakerrokseen. Se riippuu siksi lähteen aallonpituusjakautumasta, sen voimakkuudesta, sen etäisyydestä säteilytettävään kohteeseen ja kohteen sen kerroksen optisesta läpäisevyydestä, jonka läpi valon täytyy tunkeutua ennenkuin se saavuttaa itse liiman. Koska lasilla ja synteettisillä hartseilla kaikilla on jokin merkittävä ekstinktiokerto UV-alueella, sen vuoksi säteilytyksen kesto täytyy sovittaa kunkin käytetyn materiaalin optisiin ominaisuuksiin.

UV-säteilylähteinä ovat sopivia mitkä tahansa, joiden emissiospektri koostuu etupäässä yli 0,3 μ säteilystä, esimerkiksi elohopeahöyrylamput. Yhtä tai useampaa 20 W - n. 10 kW lamppua voidaan käyttää, esimerkiksi Philipsin tekemää tyyppi HTQ7 2 kW lamppua tai Hanovian tekemää korkeapaine-elohopeahöyrylamppua, joka antaa 80 W/cm. Argon- tai kryptonlamppuja voidaan myös käyttää.

Edullisesti polymerointi suoritetaan vain säteilyttämällä ilman muuta lämpöä, kuin mikä syntyy valolähteistä. Yleensä ei ole tarpeellista, että tällainen lämpö poistetaan esimer-

kiksi jäädyttämällä. Yleensä kovettaminen voidaan tehdä valmiiksi muutamassa sekunnissa.

Liimakerroksen paksuus, ilmaistuna grammoina per pinta-ala-yksikkö, voi olla välillä n. 5 - n. 100 g/m² tai jopa ylittää tämän rajan. Parhaat liimaustulokset, erityisesti kun laminaatti altistetaan pitkäaikaisesti kosteuden vaikutukselle, saadaan kun käytetään liimaa n. 15 - n. 60 g/m².

Ollakseen sopivia käytettäväksi tavallisiin jako- tai levityslaitteisiin, on toivottavaa, että seoksien viskositeetti on alle n. 2000, ja edullisesti välillä n. 300 - n. 1200 cP, edullisemmin n. 500 - n. 1000 cP, mitattuna 20°C Brookfield LV-viskosimetrillä käyttäen n:o 1 karaa 6 kierr/minuutissa.

Erityisen tärkeä keksinnön piirre on, että se tekee mahdolliseksi tavallisesti välikerroksena käytetyn polyvinyylibutyraalin korvaamisen turvalasilaminaateissa vaihtoehtoisilla muovimateriaaleilla, joiden ominaisuudet ovat parempia kohoetuissa lämpötiloissa, erityisesti lämpötiloissa 45 - 50°C tai yli, joissa polyvinyylibutyraalilla on taipumus menettää paljon lujuudestaan. Erityinen esimerkki on vinyylikloridipolymeeri, esimerkiksi polyvinyylikloridi.

Keksinnön avulla on mahdollista saavuttaa UV-säteilyllä kovettuva liimaseos, joka koostuu uretaaniakrylaatista ja sen $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämättömästä ohentimesta, ja jolla on toivottu yhdistelmä viskositeetista kovettumattomana, reaktiivisuudesta mitattuna kovettumisajalla, kun sitä säteilytetään UV-säteilylähteellä, ja sidoslujudesta, vedenkestävyydestä, UV-kestävyydestä, väristä ja kirkkaudesta kovettuna. Erityisesti voidaan saada seoksia, joilla viskositeetti on 1200 cP tai alle mitattuna käyttäen Brookfield LV-viskosimetriä n:o 1 karalla 6 kierr/min 20°C:ssa, ja kovettumisaika, kuten tässä yhteydessä on määritetty, 30 sekuntia tai alle, ja joka kovettuu kirkkaaksi ja värittömäksi liimakerrokseksi, jonka sidoslujuus on vähintään 500 g/cm, vedenkestävyys vähintään 4 ja UV-kestävyys 0, missä sidoslujuus, vedenkestä-

vyys ja UV-kestävyys ovat kaikki kuten tässä yhteydessä on määriteltä.

Keksintöä kuvataan nyt seuraavilla esimerkeillä, joissa kaikki osuudet on ilmaistu painossa ellei toisin ole ilmoitettu.

Näissä esimerkeissä vedenkestävyys, UV-kestävyys, sidoslus ja kovettumisaika on mitattu seuraavasti:

Vedenkestävyys: Ylimäärä seosta levitetään 50 x 25 x 4 mm lasilevyn toiselle pinnalle. Toinen samankokoinen lasilevy painetaan sitten päällystetylle pinnalle ja latomuksen reunoista tuleva ylimäärä liimaa pyyhitään pois. Kovettamisen jälkeen latomus upotetaan kiehuvaan veteen 3 tunniksi. Näyte otetaan sitten pois, kuivataan ja tutkitaan, ja se aste, jolla liimakerrokseen on vaikutettu, mitataan asteikolla 0-7 määriteltynä seuraavasti:

- 7 ei vaikutusta;
- 6 vain näytteen kulmissa hieman vaikutusta;
- 5 hyvin kapea vyöhyke näytteen reunoilla muuttunut;
- 4 muutosvyöhyke, joka ei ylitä 2,5 mm:n leveyttä sivujen suuntaisilla reunoilla;
- 3 muuttuneiden alueiden leveys ulottuu 5 mm syvyyteen näytteen reunoilta;
- 2 muuttuneiden alueiden leveys ulottuu 8 mm syvyyteen näytteen reunoilta;
- 1 huomattavasti muuttunut; vain pieni alue näytteen keskellä jäänyt muuttumatta;
- 0 koko liiman alue muuttunut.

Muuttunut alue karakterisoidaan yhdellä tai useammalla seuraavista: kuplia ja/tai rakkoja, juovia ja interferenssi-värejä esiintyy.

UV-kestävyys: 50 x 25 x 4 mm lasilevyn toisen puolen kummallekin kahdelle pitkälle sivulle kiinnitetään 1-2 mm leveä, 1 mm paksu välilista. Ylimäärä seosta laitetaan välilistojen väliin ja toinen 50 x 25 x 4 mm lasilevy painetaan päälle. Seoksen kovettamisen jälkeen koko latomus säteilytetään

50-65°C:ssa 160 W Hanau UV-lampulla, joka on asetettu 25 cm:n etäisyyteen näytteestä. UV-kestävyys arvioidaan siitä asteesta, jolla liimakerros on värjäytynyt 63 tunnin valotuksen jälkeen ja merkitään asteikolla 0-5, missä 0 tarkoittaa, että ei ole mitään havaittavaa värinmuutosta, 5 tarkoittaa, että syvä keltainen väri on kehittynyt ja luvut 1-4 liittyvät vähitellen vaaleneviin keltaisiin väreihin.

Sidoslujuus: Mitattiin ASTM D 1876-69 mukaan kuorimistestillä (Peel Test). 4 x 40 x 100 mm:n lasilevy liimataan 40 x 165 mm:n PVC-kalvonäytteeseen, esimerkiksi Storeyn VIBAK VB 24, käyttäen näytettä seoksesta. PVC-kalvo leikataan sitten 25 mm leveän nauhan aikaansaamiseksi keskelle ja sivulla olevat nauhat poistetaan kaikkien reunavaikutusten välttämiseksi. Keskellä oleva PVC-nauha kuoritaan sitten lasiliuskalta 180°:n kulmassa ja 30 cm/min vetonopeudella käyttäen Instronia tai samanlaista laitetta. Vetovastus mitattuna g/cm on sidoslujuuden mitta.

Kovettumisaika. Seoksen kovettumisen vaativa aika, kun seos on kerroksena "sidoslujuus"-testissä käytetyn PVC-kalvon ja 3 mm paksun tasolasin (float glass) välissä ja säteilytetään lasilevyn läpi käyttäen 1 kW UV-säteilylähdettä, jonka aallonpituus on noin 10 cm ja joka on asetettu 40 cm:n etäisyydelle lasilevyn pinnasta.

Uretaaniakrylaatit, joita on käytetty seuraavissa esimerkeissä, ovat seuraavat:

Ebecryl 230, uretaaniakrylaatilla, jota markkinoi U.C.B., Belgia, on kuvattu olevan molekyylipaino M_N n. 5000 ja keskimääräinen funktionaalisuus 2 ja sen on havaittu analyysissä sisältävän poly(oksipropyleeni)glykoli-, heksametyleenidiisosyanaatti- ja akryylihapporyhmiä.

Actomer X-117, jota markkinoi Union Carbide Corporation, USA, on kuvattu seoksena, joka koostuu n. 65 paino-%:sta uretaaniakrylaattioligomeeriä n. 35 paino-%:ssa pienimolekyylipai-

noista materiaalia ohentimena, koko seoksen teoreettisen molekyylipainon ollessa 202 ja teoreettisen funktionaalisuuden 2,2, ja todettu analyysissä sisältävän (a) oligomeerisen osan, jolla molekyylipaino M_N on n. 3500, sisältää kaprolaktonista johdettuja polyoli-, isoforonidi-isosyanaatti-, etyleeniglykoli- ja akryylihapporyhmiä, ja sisältää etupäässä oligomeerejä, joissa on kolme tai enemmän akrylaattiryhmiä per molekyyli, ja (b) pienimolekyylipainoista materiaalia, joka koostuu pääosin N-metyylikarbamoyylietyyliakrylaatista (MCEA) ja pienestä määrästä isoforonidi-isosyanaatin ja hydroksietyyliakrylaatin muodostamaa diuretaania.

Actomer X-118, jota markkinoi Union Carbide Corporation, USA, on kuvattu liuoksena, jossa uretaaniakrylaattioligomeeri on akrylaattimonomeerien seoksessa, josta suuremmalla osalla on pienimolekyylipainoinen uretaanirakenne, koko seoksen teoreettisen molekyylipainon ollessa 2122 ja teoreettisen funktionaalisuuden 2,2 ja todettu analyysillä sisältävän (a) oligomeerisen osan, jonka molekyylipaino M_N on n. 5350, sisältää samoja ryhmiä kuin X-117, mutta eri suhteissa, ja koostuu pääosin oligomeereistä, joilla on kolme tai enemmän akrylaattiryhmää per molekyyli, ja (b) pienimolekyylipainoista materiaalia koostuen pääasiassa MCEA:sta.

Genomer T-1600, jota markkinoi Rahn S.A., Sveitsi, ja on kuvattu oligomeerisena uretaaniakrylaattina, jossa ei ole ohenninta ja jonka molekyylipaino M_N on n. 1600 ja jossa on keskimäärin noin kolme akrylaattiryhmää per molekyyli, ja jonka analyysillä on osoitettu olevan johdettu kaprolaktonista johdetusta polyolista, isosyanaattimateriaalista mukaan lukien heksametyleenidi-isosyanaatti, ja akryylihaposta.

Kaikki esimerkeissä kuvatut seokset ovat muutamassa sekunnissa lujiksi, läpinäkyviksi, värittömiksi ja yleensä kirkkaiksi kalvoiksi kovetettavia, joiden taitekerroin on sama tai hyvin lähellä lasin taitekerrointa.

75858

Esimerkki 1

Liimaseos valmistettiin 57 osasta Ebecryl 230, 2 osasta Actomer X-117, 29 osasta akryylihappoa, 9,5 osasta n-butyylimakrylaattia ja 2,5 osasta bentsofenonia. Seos oli kirkas, väritön ja läpinäkyvä ja saadut tulokset olivat seuraavat:

Kovettumattoman seoksen viskositeetti (mitattuna Brookfield LV-viskosimetrillä 20°C:ssa käyttäen karaa n:o 1 6 kierr/min).

valmistuksen jälkeen: 700 cP

4 kk pimeässä varastoinnin jälkeen: ei muutosta

Kovettumisaika: 25-30 s

Sidoslujuus: n. 2100 g/cm

Veden kestävyys: 3-4

UV-kestävyys: 0

Kokeena seoksen sopivuudesta turvalaminaattien tuotantoon, 2,06 kg kuula pudotettiin toistuvasti 3 m korkeudesta 50,6 cm x 50,6 cm laminaatin pinnalle, joka laminaatti oli tehty liimaa käyttäen ja koostuen 0,75 mm "Vibak" VB 24-kalvosta (PVC-kalvo, jota markkinoi Storey Brothers, U.K.) kahden 4 mm lasilevyn välissä.

Keskimääräinen pudotusten lukumäärä ennen kuin kuula läpäisi täysin laminaatin oli 7-8 ja eräillä näytteillä pudotusten lukumäärä ylitti 10 heijastaen hyvin suurta iskunkestävyyttä.

Huomattiin myös, että kun lasi pirstoutui, kappaleet ja sirut pääosin pysyivät lujasti välikerrokseen liimautuneina.

Kun koe uusittiin 40°C:een kuumennetulla laminaatilla, keskimääräinen vaadittujen pudotusten lukumäärä oli n. 5-6.

Vertailun vuoksi sama koe sovellettiin kaupallisesti saatavilla lasilaminaateilla ja tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa.

Keskimääräinen isku-
jen luku, joka vaadi-
taan ennen kuin kuula
läpäisee laminaatin

Lasilaminaatin tyyppi

- | | |
|---|---|
| A. 4 mm lasi/0,76 mm välikerros/
4 mm lasi, myydään kaupallisesti
nimellä "KINON" | 5 |
| B. 4 mm lasi/0,76 mm välikerros/
4 mm lasi, myydään kaupallisesti
nimellä "SIV" | 4 |

Molemmissa yllä olevissa tapauksissa, kun koe toistettiin 45-50°C:ssa, kuula läpäisi laminaatin ensimmäisellä pudotuksella polyvinyylibutyraalivälikerroksen lujuuden menetyksen vuoksi tässä lämpötilassa.

Vertailun vuoksi valmistettiin vielä seos kuten yllä, mutta jättämällä pois X-117; tästä tehdylle laminaatille suoritettiin kuulanpudotuskoe. Kun lasi pirstoutui iskusta, suurempi osa näin muodostuneista lasisiruista ja paloista pyrki irtautumaan laminaatista. Lisäksi liiman sidoslujuus oli huomattavasti alentunut.

Esimerkki 2

Samanlaiset tulokset kuin ne, jotka on esitetty esimerkissä 1 saatiin, kun Actomer X-117 käytettiin 5 paino-osan ja 10 paino-osan määrässä, vastaavasti.

Esimerkki 3

Koesarjassa Actomer X-117, jota käytettiin esimerkkien 1 ja 2 seoksissa, korvattiin (a) Actomer X-118:lla, (b) Genomer T-1600:lla ja (c) materiaalilla, jota oli tehty Actomer X-118:sta korvaamalla MCEA N-propyylikarbamoyylietyyliakrylaattilla. Samanlaiset tulokset kuin ne, jotka saatiin esimerkin 1 seoksella, saatiin jokaisessa tapauksessa.

Vertailun vuoksi parannusta ei havaittu, kun X-117 korvattiin trifunktionaalisella uretaaniakrylaattioligomeerillä sisältäen kaprolaktonista johdettuja polyoliryhmiä, joilla molekyylipaino M_N on n. 1200 tai difunktionaalista uretaani-

akrylaattioligomeeriä, sisältäen kaprolaktonista johdettuja polyoliryhmiä ja jolla molekyylipaino M_N on n. 2000.

Esimerkit 4 - 11

Lisäseokset, jotka ovat samanlaisia kuin esimerkissä 1, valmistettiin käyttämällä vaihtelevia määriä akryylihappoa ja n-butyyliaakrylaattia. Tulokset olivat seuraavat:

Esimerkki	4	5	6	7	8	9	10	11
Akryylihapo	38,5	33	27,5	24	18,5	14	9,5	0
n-Butyyliakrylaatti	0	5,5	11,0	14,5	20	24,5	29	38,5
Kovettumisaika (s)	15-20	*	*	*	40-50	*	40-50	30
Sidoslujuus (g/cm)	1300	1600	2400	2400	2000	600	400	nolla
Vedenkestävyys	2	3,5	4,5-5	*	4,5-5	4	2,5	*
UV-kestävyys	hyvä	hyvä	hyvä	hyvä	hyvä	hyvä	hyvä	hyvä

* ei mitattu

Kun n-butyliakrylaatin pitoisuutta lisätään, sidoslujuus lisääntyy maksimiin, kun akrylaatti muodostaa n. 35-40 paino-% akrylaatin ja akryylihapon seoksesta, mutta yli n. 45-50 %:n sidoslujuus putoaa nopeasti kunnes n. 75 %:ssa akrylaatissa se on tuskin riittävä 400 g/cm:ssä. Kuitenkin sidoksen käyttäytymisen tarkastelu kuorintatestissä osoittaa, että kun n-butyliakrylaatin pitoisuus lisääntyy, erityisesti tasolle yli 35 %, sidoksen "hauraus" vähenee huomattavasti. Sidoksen "haurauden" taso määritetään huomioimalla sidoksen käyttäytymistä yllä viitatussa kuorintatestissä ja se luokitellaan A, B tai C. Korkein "haurauden" taso, joka on merkitty "A":na haurausasteikolla, on kun kuorintatestin aikana laminaatin osat eroavat hyvin äkkinäisesti ja täydellisesti, kun tietty erotusvoiman taso saavutetaan. Seuraava taso, taso A-B, on kun komponenttien erottamiseen vaadittava voima nopeudella 30 cm/min kuorimistestissä vaihtelee testin aikana ja/tai testistä testiin. "Haurauden" alempi taso, taso B, on kun kuorimistestissä voima ei merkittävästi vaihtelee kuorimistestin aikana ja se on oleellisesti tasainen testisarjan aikana, mutta on selvästi alempi kun laminaatin komponentit erotetaan terävästi käsin. Silloin kun ei ole merkittävää sidoslujuden alentumista jälkimmäisessä testissä, pidetään että haurautta ei ole, ja sidoksen sanotaan olevan "pehmeä" tai "taipui-sa". Tämä on taso C.

Sidoksen "haurauden" vähenemistä (tai "pehmeiden" tai "taipui-suuden" lisääntymistä) seuraa normaalisti lasi/muovinen välikerros/lasilaminaattien, jotka on tehty seoksesta, ominaisuuksien parantuminen "kuulanpudotus"-kokeessa, joka on kuvattu esimerkissä 1, erityisesti vähentynyt taipumus (a) laminaatilla delaminoitua iskun vaikutuksesta ja (b) lasipalasiin pudota pois, kun yksi tai toinen lasikerroksista pirstoutuu iskun vaikutuksesta.

Esimerkit 12 - 19

Sarja formulaatioita valmistettiin 55,3 osasta Ebecryl 230, 28,0 osasta akryylihappoa, 9,3 osasta toista monomeeriä, 2,5 osasta bentsofenonia ja 4,9 osasta Actomer X-117. Monomeerin laatu ja saadut tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa.

<u>Esimerkki</u>	<u>Monomeeri</u>	<u>Kovettumisaika (s)</u>	<u>Sidoslujuus (g/cm)</u>	<u>Vedenkestävyys</u>
12	Etyyliakrylaatti	23	2000	2
13	2-Etyyliheksyyliakrylaatti	15	1600	2,5-3
14	2-Hydroksietyyliakrylaatti	11	1100	2
15	Dodekyyliakrylaatti	17	1600	2,5
16	Metyyliakrylaatti	16	1600	2
17	Dodekyylimetakrylaatti	32	1600	3-3,5
18	n-Butyyliakrylaatti	13	2000	5,5-6
19	n-Butyylimetakrylaatti	55	1900	2-2,5

Esimerkeissä 13, 15, 17 ja 19 on todettavissa hieman yhteensopimattomuutta, mutta se on riittämätön vaikuttamaan merkittävästi kirkkauteen. Kuitenkin näiden komponenttien suuremmissa pitoisuuksissa ohentimessa merkittävää yhteensopimattomuutta voi esiintyä.

Esimerkki 20

Kun esimerkki 1 toistettiin, mutta samalla määrällä Actomer X-117:ää kuin Ebecryl 230:a painosuhteessa, saadun liiman sidoslujuus oli hieman alhaisempi ollen 1960 g/cm, kovettumisaika noin sama, mutta vedenkestävyys oli oleellisesti alentunut ollen 1,5. Viidennessä kokeessa, jossa kaikki Ebecryl 230 oli korvattu Actomer X-117:llä, vedenkestävyys oli vielä edelleen vähentynyt ollen 1,0, kovettumisaika ylitti 2 minuuttia ja sidos osoitti haurautta.

Esimerkki 21

Liimaseos valmistettiin 55,3 osasta Ebecryl 230, 37,3 osasta metakryylihappoa, 2,5 osasta bentsofenonia ja 4,9 osasta Actomer X-117. Vedenkestävyys oli korkea ollen 7 ja sidoslujuus oli 1700 g/cm, mutta kovettumisaika oli lähes yksi minuutti.

Esimerkit 22 - 30

Vaihtelevat määrät akryylihapon ja n-butyylimakrylaatin yhdistelmästä esimerkin 18 seoksessa korvattiin vastaavilla määrillä moniarvoista makrylaattia alla esitetyillä tuloksilla. Jokaisessa tapauksessa jokainen neljä osaa moniarvoista makrylaattia korvasi 3 osaa akryylihappoa ja 1 osan n-butyylimakrylaattia, niin että suhde akryylihappo:butyylimakrylaatti säilyi oleellisesti vakiona.

Esimerkki n:o	22	23	24	25	26
Moniarvoisen akrylaatin laatu	NPGDA	NPGDA	NPGDA	PETA	PETA
Moniarvoisen akrylaatin osuus ohentimessa	10 %	20 %	40 %	10 %	20 %
Sidoslujuus (g/cm)	2150	1650	850	1650	1300

NPGDA on neopentyyliglykolin diakrylaatti

PETA on pentaerytritolin triakrylaatti

Esimerkki n:o	27	28	29	30
Moniarvoisen akrylaatin laatu	PETA	PETEA	PETEA	PETEA
Moniarvoisen akrylaatin osuus ohentimessa	40 %	10 %	20 %	30 %
Sidoslujuus (g/cm)	450	2000	1200	700

PETEA on pentaerytritolin tetra-akrylaatti

Esimerkki 31

Esimerkin 18 seos modifioitiin sisällyttämällä 5 osaa balsamihartsia, jota myy ABITOLina Hercules NV, Hollanti. Formulaationäytettä käytettiin sitten täyttämään kahden 3 mm paksun lasilevyn, joiden väli on 0,75 mm, välinen tila ja seos kovetettiin ja saatu laminaatti säteilytettiin 1 kW korkeapaine elohopealampun valolla. 186 tunnin jatkuvan valotuksen jälkeen kovetettu seos oli vielä vesikirkas. Kun koe toistettiin käyttäen esimerkin 18 formulaatiota, kovetettu seos muuttui hyvin vaalean oljenväriseksi 186 tunnin valotuksen jälkeen.

Esimerkit 32 ja 33

Esimerkki 31 toistettiin, mutta käyttäen 2,5 osaa balsamihartsia (esimerkki 32) ja 10 osaa balsamihartsia (esimerkki 33). Vanhenemisominaisuuksien paraneminen havaittiin esimerkissä 32, mutta tulokset eivät olleet täysin yhtä hyvät kuin

esimerkissä 31. Esimerkissä 33 parannus esimerkkiin 31 nähdessä oli tuskin havaittavissa.

Esimerkit 34 ja 35

Esimerkki 31 toistettiin, mutta korvaamalla ABITOL vastaavilla määrillä muita balsamihartseja, nimittäin Staybelite Ester 3 (esimerkki 34) ja Hercolyn (esimerkki 35) samoin tuloksin.

Patenttivaatimukset

1. Säteilyttämällä kovetettava nestemäinen liimaseos lasia ja vastaavia materiaaleja varten sisältäen uretaaniakrylaattia $\alpha\beta$ -etyleenisesti tyydyttämättömässä ohentimessa ja vaihtoehtoisesti sisältäen fotoinitiaattorin, t u n n e t t u siitä, että uretaaniakrylaatti koostuu (i) ensimmäisestä uretaaniakrylaattikomponentista, joka on oligomeerinen ja yleisesti difunktionaalinen, ja (ii) tehokkaasta määrästä toista uretaaniakrylaattikomponenttia, jolla funktionaalisuus on vähintään n. 3 ja molekyylipaino (M_N) yli 1200, edullisesti vähintään n. 1300, edullisemmin vähintään n. 1500 ja edullisimmin vähintään n. 2000, jolloin komponenttia (i) on läsnä ainakin 80 paino-% komponentin (i) ja komponentin (ii) yhteenlasketusta painosta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että komponentti (i) johdetaan polyolista, joka on vähintään pääosin polyeetteripolyoli ja se on edullisesti ilman tai oleellisesti vapaa esteriryhmistä.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että polyoli on epoksidioligomeeri kuten oligomeeri etyleenioksidista, propyleenioksidista tai näiden seoksesta.
4. Minkä tahansa patenttivaatimuksien 1-3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että komponentin (i) molekyylipaino M_N on alueella n. 2000 - n. 8000, edullisesti, n. 3000 - n. 7000.
5. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-4 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että komponentti (i) muodostaa korkeintaan n. 99 paino-% koko uretaaniakrylaatista seoksessa.
6. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-5 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että polyolimateriaali, josta komponentti (ii) on johdettu, on vähintään pääosin polyesteripolyoli.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että polyolimateriaali, josta komponentti (ii) on

johdettu, on johdettu laktonista, edullisesti kaprolaktonista.

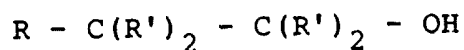
8. Minkä tahansa patenttivaatimuksien 1-7 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että polyisosyanaattimateriaali, josta vähintään yksi ja edullisesti molemmat komponentit (i) ja (ii) on johdettu, on vähintään pääosin polyisosyanaatti, jossa isosyanaattiryhmät ovat liittyneinä alifaattisiin hiiliatomeihin.

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksien 1-8 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että komponentti (ii) muodostaa ainakin n. 0,5 %, edullisesti 0,8 % ja vielä edullisemmin 1 % - n. 20 % koko uretaaniakrylaatin painosta.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksien 1-9 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että ohennin sisältää akryylihapoa.

11. Minkä tahansa patenttivaatimuksien 1-10 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että ohennin koostuu akryylihaposta ja vähintään yhdestä akryylihapon monoesteristä, edullisesti monoesteristä, joka on johdettu alkanolista, jossa on 1-6 hiiliatomia tai sen substituoidusta johdannaisesta.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että mainittu alkanoli tai sen substituoitu johdannainen sisältää vain hiili-, happi- ja vetyatomeja ja sillä on edullisesti rakenne



jossa R on -H, -OH tai yksiarvoinen orgaaninen ryhmä, joka sisältää vain atomeja, jotka on valittu hiilestä, hapesta ja vedystä, ja siinä ei ole enempää kuin 4 atomia ketjussa, joka on liittyneenä vapaaseen valenssiin, ja jokainen R' on erikseen valittu -H:sta, -CH₃:sta tai R ja R' yhdessä muodostavat kaksiarvoisen ryhmän, joka sisältää atomeja, jotka on valittu hiilestä, hapesta ja vedystä.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että mainittu monoesteri on n-butyyliaakrylaatti.
14. Minkä tahansa patenttivaatimuksien 11-13 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että vähintään yksi mainittu monoesteri muodostaa 80 %:iin asti, edullisesti n. 10 % - n. 70 % ja edullisemmin n. 14 % - n. 35 % monoesterin ja akryylihapon seoksen painosta.
15. Minkä tahansa patenttivaatimuksien 1-14 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään yhden hartsimaisen lisämateriaalin uretaaniakrylaattimateriaalin lisäksi, mainitun hartsimaisen lisämateriaalin ollessa edullisesti valittu epoksihartseista ja balsamihartseista ja edullisesti muodostaessa vähemmän kuin 50 paino-% seoksesta.
16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että mainittu hartsimainen lisämateriaali on balsamihartsi ja sen määrä on 10 paino-%:iin asti seoksesta.
17. Minkä tahansa patenttivaatimuksien 1-16 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että sen viskositeetti on n. 300 - n. 1200 cP mitattuna 20°C:ssa Brookfield-viskosimetrillä karalla n:o 1 6 kierr/minuutissa.
18. Minkä tahansa patenttivaatimuksien 1-17 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että sen sidoslukuus, kuten tässä yhteydessä on määritelty, on vähintään 500 g/cm.
19. Menetelmä kirkkaan lasilaminaatin tuottamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää ensimmäisen lasilevyn liimaamisen toiseen levyyn, joka on lasilevy tai kirkas muovilevy, liiman avulla, joka on minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen seos, ja levyjen muodostama latomus, jonka välissä on liimakerros, säteililytetään liiman kovettamiseksi ja levyjen liittämiseksi toisiinsa.

20. Menetelmä kirkkaan lasilaminaatin tuottamiseksi, t u n -
n e t t u siitä, että kirkkaan muovikalvon tai välikerros-
kalvon toinen pinta on liitetty lasilevyyn ja toinen pinta
on liitetty toiseen levyyn, joka on lasi-
levy tai kirkas muovilevy, jossa vähintään mainitun lasile-
vyn liittäminen mainittuun välikerrokseen on aikaansaatu
minkä tahansa patenttivaatimuksien 1-18 mukaisen liimaseoksen
avulla ja lasilevyn ja välikerroksen muodostama latomus
liimakerros niiden välissä säteilytetään liiman kovettamiseksi
ja levyn ja välikerroksen liittämiseksi toisiinsa.

21. Laminaatti, t u n n e t t u siitä, että se käsittää
ensimmäisen lasilevyn liitettynä toiseen levyyn, joka on
lasilevy tai kirkas muovilevy, kerroksen
avulla minkä tahansa patenttivaatimuksien 1-18 mukaista
seosta, joka on kovetettu säteilyttämällä.

22. Laminaatti, t u n n e t t u siitä, että se koostuu
kirkkaasta muovikalvosta tai välikerroskalvosta, jonka toinen
puoli on liitetty lasilevyyn ja toinen puoli on liitetty
toiseen levyyn, joka on lasilevy tai kirkas
muovilevy, ja jossa vähintään välikerroksen ja lasilevyn
välinen liitos on tehty minkä tahansa patenttivaatimuksien
1-18 mukaisesta seoksesta, joka on kovetettu säteilyttämällä.

Patentkrav

1. Medelst bestrålning hårdbar, flytande limkomposition, avsedd för glas och motsvarande material och innehållande uretanakrylat i ett α, β -etyleniskt omättat utspädningsmedel och eventuellt innehållande en fotoinitiator, kännetecknad av att uretanakrylatet består av (i) en första uretanakrylatkomponent, som är oligomer och allmänt bifunktionell, och (ii) en effektiv mängd av en andra uretanakrylatkomponent, vars funktionalitet är åtminstone ca 3 och molekylvikt (M_N) överstiger 1200, företrädesvis ca 1300, hellre ca 1500 och helst ca 2000, varvid komponenten (i) är närvarande i en mängd av åtminstone 80 vikt-% av komponenternas (i) och (ii) sammanlagda vikt.
2. Komposition enligt patentkravet 1, kännetecknad av att komponenten (i) är härledd ur en polyol, som åtminstone till huvuddelen är en polyeterpolyol och företrädesvis saknar eller väsentligen saknar estergrupper.
3. Komposition enligt patentkravet 2, kännetecknad av att polyolen är en epoxidioligomer såsom en oligomer av etylenoxid, propylenoxid eller en blandning av dessa.
4. Komposition enligt något av patentkraven 1-3, kännetecknad av att komponentens (i) molekylvikt M_N är inom området ca 2000 - ca 8000, företrädesvis ca 3000 - ca 7000.
5. Komposition enligt något av patentkraven 1-4, kännetecknad av att komponenten (i) utgör högst ca 99 vikt-% av blandningens hela uretanakrylatmängd.
6. Komposition enligt något av patentkraven 1-5, kännetecknad av att polyolmaterialet, ur vilket komponenten (ii) är härledd, åtminstone till sin huvuddel utgörs av en polyesterpolyol.

7. Komposition enligt patentkravet 6, kännetecknad av att polyolmaterialet, ur vilket komponenten (ii) är härledd, är lakton, företrädesvis kaprolakton.

8. Komposition enligt något av patentkraven 1-7, kännetecknad av att polyisocyanatmaterialet, ur vilket åtminstone den ena och företrädesvis båda komponenterna (i) och (ii) är härledda, åtminstone till sin huvuddel är ett polyisocyanat, i vilket isocyanatgrupperna är anslutna till alifatiska kolatomer.

9. Komposition enligt något av patentkraven 1-8, kännetecknad av att komponenten (ii) utgör åtminstone ca 0,5 %, företrädesvis 0,8 % och i synnerhet 1 - ca 20 % av hela uretanakrylatets vikt.

10. Komposition enligt något av patentkraven 1-9, kännetecknad av att utspädningsmedlet innehåller akrylsyra.

11. Komposition enligt något av patentkraven 1-10, kännetecknad av att utspädningsmedlet innefattar akrylsyra och åtminstone en akrylsyramonoester, företrädesvis en monoester, som är härledd ur en alkanol med 1-6 kolatomer eller dess substituerade derivat.

12. Komposition enligt patentkravet 11, kännetecknad av att nämnda alkanol eller dessa substituerade derivat innehåller endast kol-, syre- eller väteatomer och att den företrädesvis har strukturen



där R är -H, -OH eller en envärd organisk grupp endast innehållande atomer valda bland kol, syre och väte och den till den fria valensen anslutna keden inte innehåller mera än 4 atomer, och vardera R' är oberoende valda bland -H, -CH₃,

eller så formar R och R' tillsammans en tvåvärd grupp innehållande atomer valda bland kol, syre och väte.

13. Komposition enligt patentkravet 12, kännetecknad av att nämnda monoester är n-butylakrylat.

14. Komposition enligt något av patentkraven 11-13, kännetecknad av att åtminstone en av de nämnda monoestrarna utgör upp till 80 %, företrädesvis ca 10 - ca 70 % och allra helst ca 14 % - ca 35 % av monoesterns och akrylsyrablandningens vikt.

15. Komposition enligt något av patentkraven 1-14, kännetecknad av att den innehåller åtminstone ett hartsaktigt tillsatsmaterial förutom uretanakrylatmaterialet, varvid det hartsaktiga tillsatsmaterialet företrädesvis valts bland epoxihartser och balsamhartser och företrädesvis utgör mindre än 50 vikt-% av kompositionen.

16. Komposition enligt patentkravet 15, kännetecknad av att nämnda hartsaktiga tillsatsmaterialet är balsamharts och dess mängd uppgår till 10 vikt-% av blandningen.

17. Komposition enligt något av patentkraven 1-16, kännetecknad av att dess viskositet är ca 300 - ca 1200 cP, uppmätt vid 20 °C med en Brookfield-viskosimeter försedd med en spindel av typ nr 1, som roterar med 6 rpm.

18. Komposition enligt något av patentkraven 1-17, kännetecknad av att dess i detta sammanhang definierade bindningsstyrka är åtminstone 500 g/cm.

19. Förfarande för framställning av ett klart glaslaminat, kännetecknat av att det innefattar limning av en första glasskiva till en andra skiva, som är en glasskiva eller en klar plastskiva, medelst ett lim, som utgörs av en blandning

enligt något av de föregående patentkraven, och aggregatet bestående av de två skivorna med ett limskikt däremellan bestrålas för härdning av limmet och bindning av skivorna till varandra.

20. Förfarande för produktion av ett klart glaslaminat, kännetecknat av att den ena ytan av en klar plastfilm eller mellanskiktsfilm bindes till en glasskiva och den andra ytan bindes till en annan skiva, som är en glasskiva eller en klar plastskiva, där åtminstone bindningen av nämnda glasskiva till nämnda mellanskikt åstadkommit medelst en limkomposition enligt något av patentkraven 1-18 och aggregatet bestående av glasskivan och mellanskiktet samt limskiktet där emellan bestrålas för härdning av limmet och bindning av skivan och mellanskiktet till varandra.

21. Laminat, kännetecknat av att det innefattar en första glasskiva, som är bunden till en andra skiva, som är en glasskiva eller en klar plastskiva, medelst ett skikt bestående av en komposition enligt något av patentkraven 1-18, som härdats medelst bestrålning.

22. Laminat, kännetecknat av att det innefattar en klar plastfilm eller mellanskiktsfilm, vars ena sida bundits till en glasskiva och andra sida bundits till en andra skiva, som är en glasskiva eller en klar plastskiva, och där åtminstone bindningen mellan mellanskiktet och glasskivan åstadkommit medelst en komposition enligt något av patentkraven 1-18, vilken härdats medelst bestrålning.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 400 573 (C 09 J 3/14), 409 038 (C 09 J 3/14).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: EP 10 355 (C 08 L 75/04).