

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 932604 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 932604

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09J183/04

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **07.06.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **07.06.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **09.12.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

08.06.1992 US 895297

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • General Electric Company, One River Road, Schenectady, NY 12345, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Lin, Shaow Burn, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Cooper, William Edward, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Puristusherkkiä korkealämpötilaliimoja

Kompressionskänsliga högtemperaturlim

Puristusherkkiä korkealämpötilaliimoja

Tämä keksintö koskee puristusherkkiä liimakoostumuksia. Tarkemmin määriteltynä tämä keksintö koskee puristusherkkiä silikoniliimoja, joilla on erinomainen stabiilisuus korkeissa lämpötiloissa. Aivan erityisesti tämä keksintö koskee puristusherkkää silikoniliimakoostumusta, joka sisältää suhteellisen pieniä määriä öljyihin tai orgaanisiin liuotteisiin liukenevia metallisuoloja.

Ilmaisu "puristusherkkä liima" tarkoittaa kautta koko tämän selityksen käytettynä liimoja, jotka voidaan saada kiinnittymään pintaan ja kuitenkin irrottaa pinnasta, ilman että pintaan siirtyy enempää kuin aivan pieniä määriä liimaa, ja jotka voidaan saada kiinnittymään uudelleen samaan tai toiseen pintaan, koska liima säilyttää osaksi tai täydellisesti tarttuvuutensa ja tartuntalujuutensa.

Tekniikan tasoa edustavat puristusherkkät liimat ovat yleensä kahta yleistyyppiä. On alalla tunnettua, että ensimmäisellä tyyppillä, orgaanisilla puristusherkillä liimoilla, on vaadittavat fysikaaliset ominaisuudet ja että ne ovat halpoja, mikä tekee niistä sopivia moniin eri käyttötarkoituksiin. Orgaaniset puristusherkkät liimat on kuitenkin havaittu sopimattomiksi sellaisiin käyttötarkoituksiin, jotka edellyttävät tarttumista pienenergiapintoihin, parempaa säänkestävyyttä, suurta joustavuutta matalissa lämpötiloissa ja hyvää stabiilisuutta korkeissa lämpötiloissa. Orgaaniset puristusherkkät liimat on siis todettu sopimattomiksi ulkokäyttötarkoituksiin, joissa kohdataan äärimmäisiä lämpötila-arvoja, kuten esimerkiksi käytettäväksi ulkokuvissa, autojen raidoituksessa ja side-muoveissa.

Toinen tyyppi, puristusherkkät silikoniliimat, on myös alalla tunnettu ja niitä käytetään moniin eri käyttötarkoituksiin, kuten esimerkiksi puristusherkeissä teipeis-

sä. Puristusherkillä silikoniliimoilla on paremmat sää-
kesto-ominaisuudet kuin orgaanisilla liimoilla, kuten esi-
merkiksi erinomainen tarttuvuus hyvin pienienenergiaisiin
pintoihin ja joustavuus matalissa lämpötiloissa, ja ne
5 ovat kemiallisesti stabiileja korkeissa lämpötiloissa.

Erikoisesti mainittakoon US-patenttijulkaisu nro
5 096 981 (Traver), jossa on tuotu esille, että puristus-
herkkään liimaan, joka sisältää kahden puristusherkän vä-
lituoteliiman homogeenisen seoksen, voidaan lisätä alle
10 1 000 ppm tiettyjä metallisuoloja.

Puristusherkkien silikoniliimojen erinomaiset omi-
naisuudet ovat synnyttäneet kasvavan yhä parempien sel-
laisten liimojen kysynnän, jotka kestävät nykyaikaisten
laitteiden ja prosessien korkeampia käyttölämpötiloja.
15 Mikäli kyettäisiin kehittämään puristusherkkä silikonilii-
ma, jolla on vielä parempi stabiilisuus korkeissa lämpöti-
loissa kuin tekniikan tasoa edustavilla puristusherkillä
silikoniliimoilla, se tyydyttäisi siis alalla pitkään val-
linneen tarpeen.

20 Tässä tarkoituksessa tämä keksintö tarjoaa uuden
puristusherkän silikoniliiman, jolla on aikaisempaa parem-
pi stabiilisuus korkeissa lämpötiloissa; se läpäisee van-
henemistestit arvon 288 °C (550 °F) ylittävissä lämpöti-
loissa. Esimerkkejä sellaisista uusista puristusherkistä
25 silikoniliimoista ja niiden paremmista korkealämpötilaomi-
naisuuksista on annettu tätä keksintöä valaisevissa työs-
kentelyesimerkeissä.

Tämä keksintö koskee uutta puristusherkkää siliko-
niliimaa, jolla on aikaisempaa parempi stabiilisuus kor-
30 keissa lämpötiloissa ja joka sisältää

(a) aromaattisiin hiilivetyihin liukenevaa kopoly-
meeriartsia, joka sisältää $R_3SiO_{1/2}$ -yksikköjä ja $SiO_{4/2}$ -yk-
sikköjä, joissa kukin R on erikseen korkeintaan 6 hiili-
atomia sisältävä monovalenttinen hiilivetyryhmä ja tyydyt-
35 tymättömiä olefiinisidoksia sisältävien R-ryhmien koko-

naismäärä on 0 - 0,5 %, ja jossa kutakin $\text{SiO}_{4/2}$ -yksikköä kohden on noin 0,6 - 0,9 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ -yksikköä,

(b) hydroksyyli-, vinyyli- tai hydridipäätteistä diorganopolysiloksaania ja

5 (c) yli 100 ppm öljyihin tai orgaanisiin liuotteisiin liukeenevia metallisuoloja ilmaistuna metallin määränä silikonien a ja b yhteenlasketusta massasta.

Tämä keksintö koskee myös menetelmää silikoniliimojen stabiilisuuden korkeissa lämpötiloissa parantamiseksi, jossa menetelmässä (i) silikoniliimaan, joka sisältää (a) aromaattisiin hiilivetyihin liukeenevaa kopolymerihartsia, joka sisältää $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ -yksiköitä ja $\text{SiO}_{4/2}$ -yksiköitä, joissa kukin R on erikseen korkeintaan 6 hiiliatomia sisältävä monovalenttinen hiilivetyryhmä ja tyydyttymättömiä olefiinisidoksia sisältävien R-ryhmien kokonaismäärä on 0 - 10
15 0,5 %, ja jossa kutakin $\text{SiO}_{4/2}$ -yksikköä kohden on noin 0,6 - 0,9 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ -yksikköä; ja (b) hydroksyyli-, vinyyli- tai hydridipäätteistä diorganopolysiloksaania; lisätään (ii) yli 100 ppm (c) öljyihin tai orgaanisiin liuotteisiin liu-
20 kenevia metallisuoloja ilmaistuna metallin määränä silikonien a ja b yhteenlasketusta massasta.

Lisäksi tämä keksintö koskee vielä valmistettuja tuotteita, jotka sisältävät puristusherkkää silikoniliimaa, joka sisältää

25 (a) aromaattisiin hiilivetyihin liukeenevaa kopolymerihartsia, joka sisältää $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ -yksiköitä ja $\text{SiO}_{4/2}$ -yksiköitä, joissa kukin R on erikseen korkeintaan 6 hiiliatomia sisältävä monovalenttinen hiilivetyryhmä ja tyydyttymättömiä olefiinisidoksia sisältävien R-ryhmien kokonaismäärä on 0 - 0,5 %, ja jossa kutakin $\text{SiO}_{4/2}$ -yksikköä
30 kohden on noin 0,6 - 0,9 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ -yksikköä,

(b) hydroksyyli-, vinyyli- tai hydridipäätteistä diorganopolysiloksaania ja

(c) yli 100 ppm öljyihin tai orgaanisiin liuotteisiin liukeenevia metallisuoloja ilmaistuna metallin määränä
35 silikonien a ja b yhteenlasketusta massasta.

Puristusherkät silikoniliimat ovat yleisesti ottaen koostumuksia, jotka perustuvat hartsin a ja kumin b yhdistelmään.

Hartsikomponentti a on edullisesti hartsimainen kopolymeeri, joka on tyyppiä MQ, ts. sisältää yhdisteestä $R_3SiO_{1/2}$ -peräisin olevia yksikköjä (M-yksikköjä) ja yhdisteestä $SiO_{4/2}$ peräisin olevia yksikköjä (Q-yksikköjä). M-yksiköissä R-ryhmät voivat olla keskenään samanlaisia tai erilaisia ja ovat monovalenttisia hiilivetyryhmiä, jotka sisältävät korkeintaan 6 hiiliatomia, kuten alkyyliryhmiä, esimerkiksi metyyli-, etyyli- tai isopropyyliryhmiä; sykloalifaattisia ryhmiä, esimerkiksi syklopentyyli- tai sykloheksenyyliryhmiä; olefiinisia ryhmiä, esimerkiksi vinyyli- tai allyyliryhmiä; tai fenyyli- tai fenyyliryhmiä. On edullista, että vähintään 95 % ja edullisemmin 100 % kaikista hartsimaisessa kopolymeerissa esiintyvistä R-ryhmistä on metyyli- tai etyyli- tai isopropyyliryhmiä ja että suurin piirtein kaikki kyseiset ryhmät ovat vapaita tyydyttymättömistä olefiinisidoksista. Noin 0 - 0,5 % kaikista kopolymeerissa esiintyvistä R-ryhmistä voi olla olefiinisesti tyydyttymättömiä, kuten on asia esimerkiksi vinyyliryhmän tapauksessa. Edullisemmin tyydyttymättömien R-ryhmien määrä voi olla 0 - 0,2 % kopolymerin kaikista R-ryhmistä.

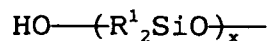
Suurin piirtein kaikki hartsimaisen kopolymerin Q-yksiköt ovat siloksaaniyksikköjä, jotka eivät sisällä piihin sitoutuneita hiiliatomeja, ja peräisin piihappohydrosolista, jota käytetään jäljempänä kuvatussa edullisessa valmistusmenetelmässä.

Kopolymerihartsit a, joita voidaan käyttää tämän keksinnön yhteydessä, liukenevat aromaattisiin hiilivetyliuotteisiin, kuten esimerkiksi bentseeniin, tolueeniin, ksyleeniin ja vastaaviin, ja M-yksikköjen suhde Q-yksikköihin on niissä 0,6:1,0 - 0,9:1,0.

Hartsimainen kopolymeeri a voidaan valmistaa millä tahansa menetelmällä, joka on sellaisten hartsien valmis-

tuksessa tunnettu. Esimerkiksi sopiva määrä kumpaakin silaaneista, jotka vastaavat kaavoja R_3SiH ja SiX_4 , joissa X on hydrolysoitavissa oleva ryhmä, kuten esimerkiksi alkoksyyli-ryhmä, voidaan hydrolysoida rinnakkaisesti M-yksikköjen ja Q-yksikköjen aikaansaamiseksi siinä suhteessa (M:Q), joka kopolymerihartsiin halutaan. Edullisesti kopolymerihartsi valmistetaan menetelmällä, jonka ovat esittäneet Daudt et al. (US-patenttijulkaisu 2 676 182). Lyhyesti kuvattuna Daudtin et al. menetelmässä piihappohydrosolin annetaan reagoida happamissa olosuhteissa orgaanisilla ryhmillä substituotujen siloksaanien, esimerkiksi heksametyylidisiloksaanin, tai hydrosyloitavissa olevien organosubstituotujen silaanien, esimerkiksi trimetyylikloorisilaanin, tai niiden seosten kanssa ja M- ja Q-yksikköjä sisältävä kopolymerihartsi, joka on aromaattisiin hiilivetyliuotteisiin liukeneva, eristetään.

Kumikomponentti b sisältää tyypillisesti hydroksyyli-, vinyyli- tai hydridipääätteistä polydiorganosiloksaania. Erityisen edullisia ovat hydroksyylipäätteiset polydiorganosiloksaanit, joiden viskositeetti on noin 100 000 - 500 000 000 cP, edullisesti noin 20 000 000 - 200 000 000 cP ja edullisimmin noin 40 000 000 - 100 000 000 cP. Hydroksyylipäätteiset polydiorganosiloksaanit, jotka ovat käyttökelpoisia sovellettaessa tätä keksintöä käytännössä, vastaavat yleensä yleiskaavaa



jossa kukin R^1 on erikseen alkyyli-ryhmä, kuten esimerkiksi metyyli-, etyyli-, propyyli-, heksyyli- tai oktyyli-ryhmä; alkenyyli-ryhmä, kuten esimerkiksi vinyyli-, allyyli-, propenyli-, butenyli- tai heksenyli-ryhmä; syklinen hiilivetyryhmä, kuten esimerkiksi sykloheksyyli- tai sykloheksenyli-ryhmä; tai aryyli-ryhmä, kuten esimerkiksi fenyyli-, 2-fenyylietyyli-, tolyyli- tai bentsyyli-ryhmä. Edullisia

R¹-ryhmiä ovat yleensä metyyli-, vinyyli- ja fenyyli-ryhmä, ja edullisesti vähintään 50 %, edullisemmin 95 % ja edullisimmin 100 % kaikista R¹-ryhmistä on metyyli-ryhmiä.

5 Yksi erityisen käyttökelpoinen juokseva polydiorganosiloksaani on silanolipäätteinen polydimetyylisiloksaanifluidi.

Tämän keksinnön mukaisia polydiorganosiloksaaneja voidaan yleensä valmistaa millä tahansa menetelmällä, joka on alalla tunnettu. Polydiorganosiloksaaneja voidaan esi-
10 merkiksi valmistaa menetelmällä, joka on esitetty US-patenttijulkaisussa 2 814 601 (Currie et al.) ja jossa asianmukaisen siloksaanin annetaan reagoida hapon vesiliuoksen kanssa suljetussa systeemissä, kunnes siloksaanin viskositeetti on saavuttanut suurin piirtein vakiona pysyvän arvon. Tuote pestään sitten puhtaaksi haposta.

Tämän keksinnön mukaiset komponentit a ja b voidaan yhdistää monissa eri suhteissa valmistettaessa tämän keksinnön mukaisia puristusherkkiä silikoniliimoja. Tyypillisesti komponenttia a käytetään noin 40 - 80 massaosaa ja
20 komponenttia b noin 20 - 60 massaosaa, kun komponenttien a ja b määrän yhteismäärä on 100 massaosaa. Edullisemmin komponenttia a käytetään noin 50 - 80 massaosaa ja komponenttia b noin 20 - 50 massaosaa, kun komponenttien a ja b määrän yhteismäärä on 100 massaosaa.

25 Tämän keksinnön soveltamista käytännössä ajatellen olennaisen tärkeää on, että puristusherkät silikoniliimat sisältävät lisäksi yli 100 ppm öljyihin tai orgaanisiin liuotteisiin liukenevia metallisuoloja ilmaistuna metallin määränä silikonien a ja b yhteenlasketusta massasta. Lisättävän metallisuolamäärän ollessa 100 ppm (metallina ilmaistuna) tai sitä pienempi ei saada tuotteeksi tämän keksinnön mukaisia, korkeissa lämpötiloissa stabiileja, puristusherkkiä silikoniliimoja. Edullisissa suoritustavoissa metallisuolan määrä voi vaihdella 110 ppm:stä me-
30 tallia 0,25 paino-%:iin metallia silikonien kokonaismas-

sasta laskettuna. Edullisimmin tämän keksinnön mukainen puristusherkkä silikoniliima sisältää noin 200 - 500 ppm komponenttia c ilmaistuna metallin määränä silikonien kokonaismassasta.

5 Tämän keksinnön mukaisia metalleja sisältäviä stabilointiaineita c voidaan lisätä keksinnön mukaisiin puristusherkkiin liimoihin monissa eri muodoissa, kunhan ne ovat öljyihin tai orgaanisiin liuotteisiin liukenevia ja stabiileja silikonikoostumuksessa ennen käyttöä ja kunhan
10 ne eivät estä silikonin kovettamista.

Esimerkkejä sopivista metalleista ovat harvinaiset maametallit, esimerkiksi lantaani, cerium, praseodyymi, neodyymi, prometium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, tulium, ytterbium ja
15 lutetium. Muita käyttökelpoisia metalleja ovat erilaiset siirtymämetallit, joihin kuuluvat zirkonium, titaani, nikkeli, rauta, vanadiini, kromi, mangaani, koboltti, kupari jne. mutta jotka eivät rajoitu tässä mainittuihin. Muita käyttökelpoisia metalleja ovat vielä magnesium, kalsium,
20 barium, alumiini ja tina. Voidaan myös käyttää minkä tahansa edellä mainittujen metallien yhdistelmiä, ts. seoksia, komplekseja ja lejeerinkejä. Öljyihin tai orgaanisiin liuotteisiin liukenevat metallisuolayhdisteet, jotka ovat käyttökelpoisia sovellettaessa tätä keksintöä käytännössä,
25 ovat tyypillisesti noin 2 - 18 hiiliatomia sisältävien karboksyylihappojen harvinaisten maametallien kanssa muodostamia suoloja. Niihin kuuluvat esimerkiksi karboksylaattit, oktoaatit, naftenaatit, stearaatit ja tallaatit. Edullisia ovat sellaiset yhdisteet kuin esimerkiksi harvinaisten maametallien karboksylaattit, joihin kuuluu cerium-
30 2-etyyliheksanoaatti mutta jotka eivät rajoitu siihen.

Metallikarboksylaatteja orgaanisissa liuotteissa on saatavissa kaupallisesti esimerkiksi Mooney Chemicalsilta, tai ne voidaan valmistaa antamalla halutun metallin tai
35 haluttujen metallien reagoida karboksyylihapon kanssa ja

laimentaa liuotteeseen, kuten esimerkiksi lakkabensiiniin. Muita metallikarboksylaatteja voidaan myös valmistaa antamalla halutun metallin tai haluttujen metallien reagoida muiden karboksyylihapojen kanssa, kuten esimerkiksi etikkahapon, propionihapon, 2-etyyliheksaanihapon, neodekaanihapon tai nafteenihapon kanssa.

Tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa käytettävä metallikarboksylaattisuola on tyypillisesti liuoksen muodossa, jonka väkevyyden on 20 - 65 % ja josta 6 - 8 % on aktiivista metallia. Haihtuvina liuotteina käytetään pääasiassa hiilivetyliuotteita, kuten esimerkiksi lakkabensiiniä; eetteriliuotteita, kuten esimerkiksi dietyyli-glykolimonobutyylieetteriä; tai 2-etyyliheksaanihappoa. Esimerkkejä muista metallikarboksylaattisuoloille soveltuvista liuotteista ovat karboksyylihapot, jotka sisältävät noin 2 - 18 hiiliatomia; alifaattiset hiilivetyliuotteet, kuten esimerkiksi heksaani ja heptaani; aromaattiset hiilivetyliuotteet, kuten esimerkiksi tolueeni ja ksyleeni; glykolieetterit ja ketonit, mutta ne eivät rajoitu tässä mainittuihin.

Tämän keksinnön mukainen puristusherkkä liima valmistetaan yleensä sekoittamalla ensin komponentit a ja b yhteen toivotussa suhteessa. Sekoitus voidaan tehdä millä tahansa sopivalla keinolla, mutta yleensä on edullista käyttää komponenteille yhteistä liuotetta, kuten esimerkiksi aromaattista tai alifaattista hiilivetyliuotetta.

Harvinaisen maametallin suola lisätään komponenttien a ja b seokseen hitaasti ja samalla sekoittaen hyvän dispergoitumisen saavuttamiseksi. Metallisuolojen huono liukeneminen tai dispergoituminen silikonikoostumukseen voi vahingoittaa korkeissa lämpötiloissa niitä parantuneita stabiilisuusominaisuuksia, jotka koostumuksilla on korkeissa lämpötiloissa. Seosta sekoitetaan sitten, kunnes muodostuu yhtenäinen homogeeninen seos. Sekoitus voidaan tehdä millä tahansa tekniikalla, joka on ammattimiehille

tuttu, kuten esimerkiksi jauhamalla, sekoittamalla, hämmentämällä jne., joko panosprosessina tai jatkuvana prosessina.

Heti kun aineosat on sekoitettu, koostumus on ilman
 5 lisäkäsittelyä valmis käytettäväksi puristusherkkänä liimana. Se yksinkertaisesti levitetään jollakin sopivalla keinolla yhteen liitettävälle pinnoille ja pinnat painetaan sitten yhteen. Jos liima on liuotteessa, liuotteen on paras antaa haihtua ennen pintojen liittämistä yhteen.

10 Liiman levitys substraattipinnoille voidaan toteuttaa monilla eri menetelmillä, joihin kuuluvat sively, levitys telalla, levitys telan päällä olevaa kaavinta käyttäen, veto ohueksi kerrokseksi teräpäällystintä käyttäen tai liuoksen ruiskutus pinnalle, mutta jotka eivät rajoitu
 15 tässä mainittuihin.

Levitettyä kerrosta voidaan haluttaessa kovettaa lyhyesti ennen käyttöä, esimerkiksi noin 1 - 4 minuuttia lämpötilassa 160 - 177 °C. Haluttaessa voidaan myös käyttää katalyyttiä kovettumisen helpottamiseksi. Esimerkkejä
 20 sopivista katalyyteistä ovat kaikki tunnetut silikoninkovetuskatalyytit, kuten esimerkiksi bentsoyyliperoksidi, diklooribentsoyyliperoksidi ja di-t-butyyliperoksidi sekä atsoyhdisteet, esimerkiksi atsobis-isobutyronitriili; silanoliien kondensaation katalyytit, esimerkiksi raskasmetallisuolat, kuten dibutyylitinadiasteetaatti ja tina(II)-
 25 oktoaatti; hydrosilaation katalyytit, esimerkiksi platinaa sisältävät katalyytit, kuten klooriplatinahappo ja hiilikantoaineella oleva platina; sekä lyijy-, sinkki- ja tinanaftenaatit.

30 Pinnoille levitettävä liimamäärä voi vaihdella kulloistenkin olosuhteiden mukaan. Yleensä liimaa tulisi levittää riittävästi, jotta se tuntuu kosketettaessa selvästi tahmealta mahdollisen liuotteen poiston jälkeen. Sen jälkeen kun liima on levitetty pinnalle, se voidaan kovettaa
 35 ilmassa kuivaamalla tai kuumentamalla lämpötilassa,

joka on korkeintaan noin 288 °C (550 °F). Kuumennus nopeuttaa liuotteen poistoa ja pyrkii myös lisäämään liimakalvon koheesiolujuutta. Kovetuksen jälkeen liitettävät pinnat painetaan yhteen. Mitään lisäkovetusta ei tarvita
5 lujan sidoksen aikaansaamiseksi pintojen välille.

Tämän keksinnön mukaisiin koostumuksiin voidaan haluttaessa lisätä pieniä määriä lisäaineosia. Esimerkiksi hapettumista estäviä aineita, pigmenttejä, stabilointia-
10 neita, täyteaineita ja vastaavia voidaan lisätä mukaan, kunhan ne eivät heikennä olennaisesti koostumuksen ominaisuuksia puristusherkkänä liimana.

Tämän keksinnön mukaiset koostumukset ovat erinomaaisia puristusherkkiä liimoja, joilla on myös erinomainen stabiiliisuus korkeissa lämpötiloissa. Ne tarttuvat
15 helposti kiinni moniin erilaisiin alustoihin, ovatpa alustat sitten taipuisia tai jäykkiä. Käyttökelpoisia alustoja ovat tyypillisesti metallit, kuten alumiini, hopea, kupari, rauta ja niiden lejeeringit; huokoiset materiaalit, kuten paperi, puu, nahka ja kankaat; Kapton^R, orgaaniset
20 polymeeriset materiaalit, kuten esimerkiksi polyeteeni ja polypropeeni, fluorihilivetypolymeerit, kuten esimerkiksi polytetrafluorieteeni ja polyvinyylifluoridi, silikoni-elastomeerit, silikoni-hartsit, polystyreeni, polyamidit, kuten esimerkiksi nailon, polyesterit ja akryylipolymeerit;
25 maalatut pinnat; kvartsipitoiset materiaalit, kuten esimerkiksi betoni, tiilet, tuhkatiiilet ja laasti, kuten lasikuitukangas jne., mutta ne eivät rajoitu tässä mainittuihin. Nämä ja muut alustat, jotka ovat ammattimiehille tuttuja, ovat sopivia käytettäväksi tämän keksinnön mukaisen puristusherkkien liimojen kanssa.
30

Tämä keksintö antaa lisäksi mahdollisuuden levittää substraattipinnalle pohjustetta karkaamis- ja vetäytymisongelmien estämiseksi. Yksi pohjuste, jota voidaan käyttää
35 tämän keksinnön yhteydessä, on pohjuste SS4191, jota on saatavissa General Electric Companyltä. SS4191-pohjuste on

kovetettavissa olevan dimetyylipolysiloksaanin tolueeniliuos, jonka viskositeetti on 10 000 - 18 000 cP lämpötilassa 25 °C. Pohjusteen kiintoainepitoisuus on noin 29 - 31 %. SS4191-pohjustetta käytetään tavallisesti niin, että
5 kylvyn kiintoainepitoisuus on 3 - 10 %. SS4191-pohjustetta voidaan käyttää katalyytin, so. katalyytin SS4192c, ja kiihdytteen, so. kiihdytteen SS4259c, kanssa yhdistettynä, jota katalyyttiä ja kiihdytettä on saatavissa General Electric Companyltä. SS4192c-katalyytti on dibutyylitina-
10 diasetaatin 50-%:inen liuos. SS4259c-kiihdyte on trimetyylisiloksyylipääteryhmiä sisältävän metyyli-2-metyyliamino-etoksipolysiloksaanin tolueeniliuos.

SS4191-pohjustesysteemi sisältää 10 paino-% pohjustetta SS4191, 0,5 paino-% katalyyttiä SS4192c, 0,5 paino-%
15 kiihdytettä SS4259c, 72 paino-% tolueenia ja 18 paino-% hekseenia. Systemi valmistetaan laimentamalla pohjuste SS4191 tolueenilla ja hekseenilla ennen katalyytin ja kiihdytteen lisäämistä. Sen jälkeen aineosat sekoitetaan perinpohjaisesti. Pohjustekoostumus levitetään alustalle
20 ja sitä kovetetaan 30 sekuntia lämpötilassa 115 °C.

On huomattava, että tämän keksinnön puitteissa voidaan käyttää muitakin pohjustekoostumuksia.

Pohjuste voidaan levittää alustalle tavanomaisin alalla tunnetuin menetelmin, esimerkiksi ruiskuttamalla,
25 telalla levittämällä, kastamalla, sivelemällä tai muilla menettelytavoilla, jotka ovat alalla tunnettuja.

Sopivia tuotteita, joita voidaan valmistaa tämän keksinnön mukaisten puristusherkkien liimojen avulla, ovat puristusherkät teipit, etiketit, embleemit sekä muut deko-
30 ratiiviset ja informatiiviset merkit jne.

Seuraavat esimerkit valaisevat tätä keksintöä. Niitä ei pidä käsittää oheisten patenttivaatimusten piiriä millään tavalla rajoittaviksi.

Esimerkit 1 - 3

Kumpaankin kahdesta puristusherkästä silikoniliimasta, PSA-1 ja PSA-2, lisättiin noin 300 ppm harvinaisia maametalleja.

5 PSA-1 on puristusherkkä silikoniliima, joka sisältää 55 % kiintoainetta ksyleenissä ja joka valmistetaan sekoittamalla seosta, joka sisältää 51,3 osaa MQ-hartsia, 24,2 osaa dimetyylisiloksaanikumia, 24,5 osaa ksyleeniä ja 0,014 osaa NaOH:n 10-%:ista vesiliuosta, kunnes saadaan
10 homogeeninen liuos. Seos kuumennetaan sitten palautusjäähdytysolosuhteissa kiehuvaan ja sitä refluksoidaan 2 tuntia. Kuumennusvaiheen jälkeen kaikki vesi oli kerääntynyt erottimeen ja seos jäähdytettiin. Kiintoainepitoisuus säädettiin sitten ksyleenillä 56 %:ksi, ja seos neutraloitiin
15 10-%:isella H_3PO_4 :lla happopitoisuuteen 0 - 15 ppm.

 PSA-2 on puristusherkkä silikoniliima, joka sisältää 60 % kiintoainetta tolueenissa ja joka valmistettiin sekoittamalla seosta, joka sisälsi 40,6 osaa MQ-hartsia, 21,5 osaa dimetyylisiloksaanikumia, 14,3 osaa tolueenia ja
20 0,02 osaa NaOH:n 10-%:ista vesiliuosta, kunnes saatiin homogeeninen liuos. Seos kuumennettiin sitten palautusjäähdytysolosuhteissa kiehuvaan ja sitä refluksoitettiin 2 tuntia. Kuumennusvaiheen jälkeen kaikki vesi oli kerääntynyt erottimeen ja seos jäähdytettiin. Kiintoainepitoisuus säädettiin sitten tolueenilla 56 %:ksi, ja seos neutraloitiin
25 10-%:isella H_3PO_4 :lla happopitoisuuteen 0 - 15 ppm.

 Kumpaankin silikonikoostumukseen lisätään liuosta, joka sisältää harvinaisten maametallien oktoaattia hiilivetyliuotteessa ja jota myy Interstab (AKZO Chemie).
30 Koostumus levitettiin sitten 0,025 mm (0,001 tuumaa) paksuudelle polyimidikalvolle, joka oli pohjustettu SS4191-pohjustesysteemillä (General Electric Company), noin 0,038 - 0,051 mm (0,0015 - 0,002 tuumaa) paksuksi kerrokseksi. Liuotteen paisuntahaihdutuksen (30 s) jälkeen liimaa kovetettiin
35 3 minuuttia lämpötilassa 175 °C. Mitattiin kuo-

riutumislujuus teräslevyä vasten ja näytteen tartuntalu-
juus. Stabiilisuus korotetussa lämpötilassa tutkittiin
sijoittamalla kovetettu liima 72 tunniksi kiertoilmau-
niin, jossa lämpötila oli 288 °C (550 °F). Korkealle läm-
5 pötilalle altistetuista teipeistä tutkittiin kerrosten
irtoaminen toisistaan taustapuolelta, säröily ja reunojen
käpristytminen.

Lisäesimerkeissä metallistabilaattori on vaihdettu.
Tulokset yhdessä koostumuksia koskevien tietojen kanssa on
10 esitetty alla taulukossa 1.

Taulukko 1

Esimerkki	1	1A*	2	2A*	3
Koostumus					
15 PSA-1 ^a	X	X	--	--	--
PSA-2 ^b	--	--	X	X	X
Harv. maametalli ^c , ppm	300	50	300	50	--
Cerium ^d	--	--	--	--	300
Ominaisuudet					
20 Kuoriutuminen, g/cm	301	312	312	312	335
(unssia/tuuma)	27	28	28	28	30
Tarttuvuus, g/cm ²	482	548	662	688	658
Vanhenemistesti 288 °C (550 °F)	läpäisi	ei läpäissyt	läpäisi	ei läpäissyt	läpäisi

* Vertailuesimerkki

25 ^a Puristusherkillä silikoniliima^b Puristusherkillä silikoniliima^c Harvinaisia maametalleja hiilivetyliuotteessa, jota tuotetta myy Interstab (AKZO Chemie)^d Ceriummetallisuola, jota myy Mooney Chemical Company

30 Kuten edellä olevasta taulukosta 1 voidaan havaita,
oheisten patenttivaatimusten mukaisia metallistabilaatto-
reita sisältävillä puristusherkillä silikoniliimoilla on
parempi stabiilisuus korkeassa lämpötilassa kuin tekniikan
tasoa edustavilla puristusherkillä silikoniliimoilla.

35 **Esimerkit 4 - 5**

Noudatetaan esimerkin 1 mukaista menettelytapaa
sillä poikkeuksella, että testataan muiden metallien te-
hokkuutta niiden ollessa metallikarboksylaattisuolojen
muodossa. Liimoihin sisällytetään lisäksi 0,55 g bentsoyy-

liperoksidikatalyyttiä. Tulokset yhdessä koostumuksia koskevien tietojen kanssa on esitetty alla taulukossa 2.

Taulukko 2					
5	Esimerkki	4	4A*	5	5A*
	Koostumus				
	PSA-1 ^a , g	50	50	50	50
	Magnesium, ppm	300 ^b	--	--	110 ^c
	Sinkki ^d , ppm	--	360	--	--
10	Zirkonium ^e , ppm	--	--	300	--
	Ominaisuudet				
	Kuoriutuminen, g/cm	335	324	335	335
	(unssia/tuuma)	30	29	30	30
	Tarttuvuus, g/cm ²	750	644	620	748
15	Vanhenemistesti 288 °C (550 °F)	läpäisi	ei läpäissyt	läpäisi	ei läpäissyt
	* Vertailuesimerkki				
	^a Puristusherkkä silikoniliima				
	^b 0,42 g 2 % magnesiumia sisältävää Ten-Cem-tuotetta (Mooney Chemical Company)				
	^c 0,155 g 2 % magnesiumia sisältävää Ten-Cem-tuotetta (Mooney Chemical Company)				
20	^d 0,124 g 8 % sinkkiä sisältävää Hex-Cem-tuotetta (Mooney Chemical Company)				
	^e 0,137 g 6 % zirkoniumia sisältävää Hex-Cem-tuotetta (Mooney Chemical Company)				

Esimerkit 6 - 10

Käytettiin esimerkkien 1 - 5 mukaisia menettelytapoja erilaisten metallia sisältävien stabilointisysteemien testaukseen. Liimoihin sisällytettiin lisäksi 0,55 g bentsoyyliperoksidikatalyyttiä. Liimakalvot valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, ja 90 sekunnin paisuntahaidutuksen jälkeen niitä kovetettiin 3 tuntia lämpötilassa 200 °C. Kovetettuja kalvoja testattiin sitten niiden termisen stabiilisuuden selvittämiseksi 72 tuntia lämpötilassa 288 °C (550 °F). Tulokset yhdessä koostumuksia koskevien tietojen kanssa on esitetty alla taulukossa 3.

Taulukko 3

	Esimerkki	6	7	8	9	10
	Koostumus					
	PSA-1 ^a , g	50	50	50	50	50
5	Cerium, ppm	160 ^b	160 ^b	160 ^b	240 ^c	286 ^d
	Magnesium, ppm	60 ^e	--	100 ^f	--	--
	Sinkki, ppm	--	100 ^g	--	160 ^h	114 ⁱ
	Ominaisuudet					
10	Vanhenemistesti 288 °C (550 °F)	läpäisi	läpäisi	läpäisi	läpäisi	läpäisi
	^a Puristusherkkä silikoniliima					
	^b 0,075 g 6 % ceriumia sisältävää Hex-Cem-tuotetta (Mooney Chemical Company)					
	^c 0,110 g 6 % ceriumia sisältävää Hex-Cem-tuotetta (Mooney Chemical Company)					
	^d 0,130 g 6 % ceriumia sisältävää Hex-Cem-tuotetta (Mooney Chemical Company)					
	^e 0,078 g 2 % magnesiumia sisältävää Ten-Cem-tuotetta (Mooney Chemical Company)					
15	^f 0,138 g 2 % magnesiumia sisältävää Ten-Cem-tuotetta (Mooney Chemical Company)					
	^g 0,0344 g 8 % sinkkiä sisältävää Hex-Cem-tuotetta (Mooney Chemical Company)					
	^h 0,055 g 8 % sinkkiä sisältävää Hex-Cem-tuotetta (Mooney Chemical Company)					
	ⁱ 0,0392 g 8 % sinkkiä sisältävää Hex-Cem-tuotetta (Mooney Chemical Company)					

20 Taulukko 3 osoittaa, että ceriumsuolojen ja muiden metallisuolojen yhdistelmät saavat aikaan liimoja, joilla on parantunut stabiilisuus korkeassa lämpötilassa.

Esimerkit 11 - 12

25 Metallisuolojen käyttöä korkealämpötilastabiilisuuden parantamiseen testattiin vielä puristusherkillä silikoniliimoilla, jotka perustuvat korkean kiintoainepitoisuuden omaavien, vinyyliiryhmiä ja metyyllivetyä sisältävien silikonien additiokovettamiseen platinakatalyyttejä käyttäen. Koostumukset sisältävät kahta komponenttia, komponenttia PSA-Vi ja komponenttia PSA-MeH.

30 Komponentti PSA-Vi on puristusherkkä silikoniliima, joka sisältää 94 % kiintoainetta ja 6 % tolueenia. Liimakoostumuksen kiintoaine sisältää 58 % MQ-hartsia ja 52 % vinyyliipäätteistä fluidia, joka sisältää 105 D-yksikköä. 35 Koostumus sisältää lisäksi 60 ppm platinakatalyyttiä.

Komponentti PSA-MeH on myös puristusherkkä silikoniliima, joka sisältää 94 % kiintoainetta ja 6 % tolueenia. Liimakoostumuksen kiintoaine sisältää 58 % MQ-hartsia ja 42 % seosta, josta 80 mol-% on hydridipäätteistä flui-

dia, joka sisältää 121 D-yksikköä, ja 20 mol-% hydridisilloitusainetta, jonka HEW (vetyekvivalenttimassa) on 625.

Komponentteihin sekoitetaan sitten lisäksi silloitusainetta, jonka yleinen kaava on $MD_{20}D^H_3M$ ja HEW 625.

- 5 Liimaan lisätään sitten asianmukaisia metalleja, ja liimakoostumus levitetään sitten 0,025 mm (0,001 tuumaa) paksulle polyimidikalvolle, joka oli pohjustettu SS4331-pohjustesysteemillä (silikonipohjustesysteemi, jota on saatavissa General Electric Companyltä ja joka sisältää
- 10 13,3 osaa SS4331-polydimetyylisiloksaaniliuosta, 0,25 osaa SS8010-platinakatalyyttiliuosta, 0,14 osaa metyyllivetyslikonisilloitusainetta SS4300C ja 76 osaa heksaaniliuotetta), ja sitä kovetetaan sitten 3 minuuttia lämpötilassa 150 °C korkealle lämpötilalle altistusta varten. Ilmoitettu adheesio-ominaisuudet koskevat tarttumista 0,025 mm
- 15 (0,001 tuumaa) paksuun polyesteritaustaan. Tulokset yhdessä koostumuksia koskevien tietojen kanssa on esitetty alla taulukossa 4.

Taulukko 4

Esimerkki		11	11A*	12
Koostumus				
5	PSA-Vi ^a	10	10	10
	PSA-MeH ^b	9,51	9,51	9,51
	Silloitusaine ^c	0,18	0,18	0,18
	Stabilointiaine, ppm	300 ^d	50 ^e	300 ^f
Ominaisuudet				
10	Kuoriutuminen, g/cm	279	335	290
	(unssia/tuumaa)	25	30	26
	Tarttuvuus, g/cm ²	642	642	658
Vanhenemistesti 288 °C (550° F)		läpäisi	ei läpäissyt	läpäisi
* Vertailuesimerkki				
15	^a Puristusherkkä silikoniliima			
	^b Puristusherkkä silikoniliima			
	^c Silloitusaine MD ₂₀ D ^H ₃ M			
	^d 0,0585 g 6 % harvinaista maametallia sisältävää oktoaat- tia, Interstab (AKZO Chemie)			
20	^e 0,0152 g 6 % harvinaista maametallia sisältävää oktoaat- tia, Interstab (AKZO Chemie)			
	^f 0,0585 g 6 % ceriumia sisältävää Hex-Cem-tuotetta (Mooney Chemical Company)			

25 Edellä oleva taulukko 4 osoittaa, että liimoista, jotka sisältävät suuren kiintoainepitoisuuden omaavia vi-
nyyli- ja vetypäätteisiä silikonifluideja, voidaan valmis-
taa liimoja, joilla on parantunut stabiilisuus korkeissa
lämpötiloissa.

30 Edellä mainitut patenttijulkaisut on sisällytetty
tähän viitteiksi.

Edellä esitetyn yksityiskohtaisen kuvauksen perus-
teella ammattimiesten mieleen tulee monia muunnelmia tästä
keksinnöstä. Kaikkien sellaisten ilmeisten muunnelmien on
35 tarkoitus kuulua oheisten patenttivaatimusten piiriin.

Patenttivaatimukset:

1. Puristuserkkinä silikoniliima, jolla on aikaisempaa parempi stabiilisuus korkeissa lämpötiloissa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

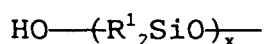
(a) aromaattisiin hiilivetyihin liukenevaa kopolymerihartsia, joka sisältää $R_3SiO_{1/2}$ -yksiköitä ja $SiO_{4/2}$ -yksiköitä, joissa kukin R on erikseen korkeintaan 6 hiiliatomia sisältävä monovalenttinen hiilivetyryhmä ja tyydyttymättömiä olefiinisidoksia sisältävien R-ryhmien kokonaismäärä on 0 - 0,25 %, ja jossa kutakin $SiO_{4/2}$ -yksikköä kohden on noin 0,6 - 0,9 $R_3SiO_{1/2}$ -yksikköä,

(b) hydroksyyli-, vinyyli- tai hydridipäätteistä diorganopolysiloksaania ja

(c) yli 100 ppm öljyihin tai orgaanisiin liuotteisiin liukenevia metallisuoloja ilmaistuna metallin määränä silikonien (a) ja (b) yhteenlasketusta massasta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen puristuserkkinä silikoniliima, t u n n e t t u siitä, että komponenttia (a) on läsnä noin 40 - 80 massaosaa ja komponenttia (b) noin 20 - 60 massaosaa, kun komponenttien (a) ja (b) määrän yhteismäärä on 100 massaosaa.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen puristuserkkinä silikoniliima, t u n n e t t u siitä, että mainittu komponentti (b) sisältää hydroksyylipäätteistä diorganopolysiloksaania, jonka yleinen kaava on



jossa kukin R^1 on erikseen alkyyliryhmä, alkenyyliryhmä, syklinen hiilivetyryhmä tai aryyli-ryhmä ja x on riittävän suuri luku, jotta mainitun siloksaanin viskositeetti on noin 100 000 - 500 000 000 lämpötilassa 25 °C.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen puristuserkkinä silikoniliima, t u n n e t t u siitä, että mainittu kom-

ponentti (b) sisältää vinyyli- ja hydridipäätteisen juoksevan organopolysiloksaanin seoksen.

5 5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen puristusherkkä silikoniliima, t u n n e t t u siitä, että mainitun komponentin (c) määrä siinä voi vaihdella 110 ppm:stä 0,25 paino-%:iin ilmaistuna metallin määränä silikonien kokonaismassasta.

10 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen puristusherkkä silikoniliima, t u n n e t t u siitä, että mainittu öljyihin tai orgaanisiin liuotteisiin liukeneva metallisuola on noin 2 - 18 hiiliatomia sisältävän karboksyylihapon metallisuola.

15 7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen puristusherkkä silikoniliima, t u n n e t t u siitä, että mainittuna metallina tulevat kysymykseet harvinaiset maametallit lan- taani, cerium, praseodyymi, neodyymi, prometium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, er- bium, tulium, ytterbium ja lutetium, siirtymämetallit zir- konium, titaani, nikkeli, rauta, vanadiini, kromi, mangaa- ni, koboltti ja kupari sekä metallit magnesium, kalsium, barium, alumiini ja tina.

25 8. Parannettu puristusherkkä silikoniliima, jolla on aikaisempaa parempi stabiilisuus korkeissa lämpötilois- sa ja joka sisältää

30 (a) aromaattisiin yhdisteisiin liukenevaa kopoly- meerihartsia, joka sisältää $R_3SiO_{1/2}$ -yksikköjä ja $SiO_{4/2}$ -yk- sikköjä, joissa kukin R on erikseen korkeintaan 6 hiili- atomia sisältävä monovalenttinen hiilivetyryhmä, ja jossa kutakin $SiO_{4/2}$ -yksikköä kohden on noin 0,6 - 0,9 $R_3SiO_{1/2}$ - yksikköä, ja

 (b) hydroksyyli-, vinyyli- tai hydridipäätteistä diorganopolysiloksaania, joka parannus käsittää sen, että mainittuun silikonilii- maan on lisätty

(c) yli 100 ppm öljyihin tai orgaanisiin liuotteisiin liukenevia metallisuoloja ilmaistuna metallin määränä silikonien (a) ja (b) yhteenlasketusta massasta.

5 9. Menetelmä puristusherkkien silikoniliimojen stabiilisuuden korkeissa lämpötiloissa parantamiseksi, t u n n e t t u siitä, että (i) puristusherkkään silikoniliimaan, joka sisältää (a) bentseeniliuosta kopolymeerihartsia, joka sisältää $R_3SiO_{1/2}$ -yksikköjä ja $SiO_{4/2}$ -yksikköjä, joissa kukin R on erikseen korkeintaan 6 hiiliatomia sisältävä monovalenttinen hiilivetyryhmä, ja jossa kutakin $SiO_{4/2}$ -yksikköä kohden on noin 0,6 - 0,9 $R_3SiO_{1/2}$ -yksikköä; ja (b) hydroksyyli-, vinyyli- tai hydridipäätteistä diorganopolysiloksaania; lisätään (ii) yli 100 ppm (c) öljyihin tai orgaanisiin liuotteisiin liukenevia metallisuoloja ilmaistuna metallin määränä silikonien (a) ja (b) yhteenlasketusta massasta.

10. Valmistettu tuote, t u n n e t t u siitä, että se sisältää puristusherkkää silikoniliimaa, joka sisältää

20 (a) bentseeniliukoista kopolymeerihartsia, joka sisältää $R_3SiO_{1/2}$ -yksikköjä ja $SiO_{4/2}$ -yksikköjä, joissa kukin R on erikseen korkeintaan 6 hiiliatomia sisältävä monovalenttinen hiilivetyryhmä, ja jossa kutakin $SiO_{4/2}$ -yksikköä kohden on noin 0,6 - 0,9 $R_3SiO_{1/2}$ -yksikköä,

25 (b) hydroksyyli-, vinyyli- tai hydridipäätteistä diorganopolysiloksaania, ja

(c) yli 100 ppm öljyihin tai orgaanisiin liuotteisiin liukenevia metallisuoloja ilmaistuna metallin määränä silikonien (a) ja (b) yhteenlasketusta massasta.