

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 150208 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 4575/75

(51) Int.Cl.⁴: C 08 K 5/09
C 09 J 3/00

(22) Indleveringsdag: 10 okt 1975

(41) Alm. tilgængelig: 12 apr 1976

(44) Fremlagt: 05 jan 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 11 okt 1974 GB 44222/74 24 jan 1975 GB 03111/75

(71) Ansøger: *LINGNER & FISCHER GMBH: Buehl (Baden), DE.

(72) Opfinder: Heinz Herman *Dickmann: DE, Dieter *Hechenberger: DE, Richard *Krattnr: DE.

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft Patentbureau

(54) Fremgangsmåde til fortykkelse af opløsninger af
filmdannende polymaterialer

DK 150208 B

Den foreliggende opfindelse angår fortykkede opløsninger af filmdannende polymere, især fortykkede klæbemidler.

Opløsninger af filmdannende polymere anvendes i stor udstrækning som klæbemidler og lakker. De kan påføres ved anvendelse af en
5 spredaanordning til fordeling af en del af opløsningen i en tynd film på en overflade, eller de kan påføres ved udpresning fra en tube eller fra en flaske med en påføringsmunding af gummi eller lignende. De sædvanlige væskeformige klæbemiddel- og lakpræparater har imidlertid nogle ulemper, især en tendens til at løbe, når de påføres
10 skrånende eller vertikale overflader, og en tendens til "strengdannelse". "Strengdannelse" er betegnelsen for de væskeformede klæbemiddel- eller lakpræparaters tendens til at danne tråde eller "strenger" mellem arbejdsoverfladen og påføringsanordningen, hvad enten det er en spredaanordning, som betjenes manuelt, en tube eller en flaske,
15 når anordningen fjernes fra arbejdsoverfladen efter påføring af klæbemidlet. "Strengdannelse" er uønsket, idet den gør ordentlig påføring (essentielt til modelarbejde og mange anvendelser til småarbejder i hjemmet) meget vanskelig.

Den foreliggende opfindelse bygger på den erkendelse, at sædvanlige
20 væskeformige klæbemiddel- og lakpræparater kan forbedres og tendensen til at løbe og danne "streng" formindskes ved at inkorporere et fortykkelsesmiddel eller geldannende middel i sammensætningen.

Selv om fortykkelsesmidler og geldannende midler sædvanligvis anvendes inden for mange områder af industrien, er klæbemiddel- og lakindustrien særegen ved, at udvalget af opløsningsmidler sædvanligvis er
25 middelpolære opløsningsmidler såsom methylacetat, ethylacetat, butylacetat, acetone, methylethylketon og methylisobutylketon. De sædvanlige fortykkelsesmidler og geldannende midler til højpolære opløsningsmidler såsom vand og til ikke-polære carbonhydridopløsningsmidler er sædvanligvis uegnede til anvendelse med middelpolære opløsningsmidler.
30

Således beskriver dansk fremlæggelsesskrift nr. 125.481 fortykkelse af vandige (et stærkt polært opløsningsmiddel) klæbemiddelsystemer.

Selv om fremlæggelsesskriftet nævner muligheden af anvendelse af middelpolære opløsningsmidler såsom methylethylketon i forbindelse med fedtsyresalte nævner fremlæggelsesskriftet, hvad angår praktiske foranstaltninger, intet om, hvorledes sådanne middelpolære opløsningsmiddelsystemer i givet fald skulle geleres eller fortykkes. Således er det for et opløsningsmiddelbaseret klæbemiddel kritisk, at fortykkelses/geleringsmidlet ikke svækker den klæbende binding, og det har vist sig, at alkalimetalsæber ikke er egnede, hvis de inkorporeres i middelpolære opløsningsmiddelblandinger ved simpel omrøring.

Det har imidlertid overraskende vist sig, at der ved tilsætning af natriumstearat, fortrinsvis i form af en opløsning i methanol eller ethanol, til normale væskeformige lak- og klæbemiddelpræparater, som er opløsninger af filmdannende polymere i middelpolære opløsningsmidler ved opvarmning og efterfølgende langsom afkøling opnås et fortykket præparat, der har en formindsket tendens til at løbe og danne "streng".

Den foreliggende opfindelse angår således en fremgangsmåde til fortykkelse af en opløsning af et filmdannende polymermateriale valgt blandt polyvinylacetat, polyvinylchlorid, polyurethan, polyacrylat og estere deraf, polymethacrylat og estere deraf, polyvinylpyrrolidon og copolymerer deraf i et middelpolært opløsningsmiddel med en dielektricitetskonstant i området 5,0-50,0 valgt blandt methylacetat, ethylacetat, butylacetat, dibutylphthalat, cyclohexanon, acetone, methylethylketon og methylisobutylketon, som eventuelt indeholder methanol eller ethanol, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at den pågældende opløsning ved en temperatur over stuetemperatur blandes med 0,05-5,0 vægtprocent natriumstearat samt eventuelt 0,05-20 vægtprocent puffer, hvorefter blandingen lades afkøle uden væsentlig omrøring.

Den opnåede grad af fortykkelse afhænger naturligvis af koncentrationen af det tilsatte natriumstearat.

Natriumstearatet blandes fortrinsvis med opløsningen af de filmdannende polymere som en opløsning i methanol eller ethanol. Den tempe-

- 5 ratur, ved hvilken den alkoholiske natriumstearatopløsning blandes med opløsningen af filmdanner, kan være i området 30-80°C afhængigt af flygtigheden af de anvendte opløsningsmidler. Det er i nogle tilfælde muligt at danne natriumstearatet *in situ* ved neutralisering af tilsat stearinsyre.

Opløsningsmidlet med en dielektricitetskonstant i området 5,0-50,0 er sædvanligvis en blanding af individuelle opløsningsmidler, der udvælges til opnåelse af den ønskede fordampningshastighed. Sædvanligvis er dielektricitetskonstanten i området 5,0-30,0, fx 10,0-25,0.

- 10 Der kan om ønsket være ringe mængder vand til stede i præparaterne ifølge den foreliggende opfindelse, enten som en del af et normalt vandindhold i de organiske opløsningsmidler eller som tilsat vand. Vandet giver det fortykkede eller gelerede præparat et attraktivt gennemskinneligt udseende.
- 15 Selv om de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede præparater sædvanligvis er tilfredsstillende, idet de har en formindsket tendens til at løbe og danne "streng", har det vist sig, at med nogle filmdannende midler, fx polyvinylacetat, især i præparater indeholdende vand, er stabiliteten af det samlede fortykkede eller gelerede
- 20 præparat snarere mindre end stabiliteten af det samme præparat uden natriumstearat eller vand, og at evnen til at klæbe til metaloverflader lejlighedsvis kan blive forringet. Det har imidlertid vist sig, at i tilfælde, hvor stabiliteten er utilfredsstillende, genvindes stabiliteten med ringe eller ingen ugunstig effekt på præparatets klæbemiddel-
- 25 eller lakegenskaber ved tilsætning af puffere til at holde præparatets pH-værdi i området ca. 7,0- ca. 9,0 (fortrinsvis uorganiske salte (fx) natriumsalte) af svage organiske eller uorganiske syrer såsom natriumtetraborat (borax), natriumacetat, natrium-p-hydroxybenzoesyremethyl-ester, natriumiodat, natriumformiat og natriumsuccinat) i den
- 30 ovenfor anførte mængde på 0,05-20 vægtprocent af det samlede præparat (afhængigt af den ønskede pH-værdi). Pufferstoffet kan inkorporeres i opløsningen som en mættet opløsning i vand, alkohol eller andre opløsningsmidler. Det har samtidig overraskende vist sig, at disse pufferadditiver, fx borax, natriumacetat og natrium-p-hydroxy-

benzoesyremethylester, også har tendens til at forbedre præparatets metaloverfladeadhæsion. Det har også vist sig, at pufferstofferne forøger geleringstemperaturen af præparaterne ifølge den foreliggende opfindelse (sandsynligvis på grund af en "udsaltningseffekt", som
5 formindsker opløseligheden af geleringsmidlet i dets kolloide form). Denne forøgelse af geleringstemperaturen kan også delvis forklare puffernes stabiliserende effekt.

Pufferstoffet tilsættes fortrinsvis i en sådan mængde, at pH-værdien reguleres til ca. 8,0. Den kan tilsættes før, efter eller sammen med
10 den alkoholiske opløsning af natriumacetat. Den temperatur, ved hvilken pufferen tilsættes, er fortrinsvis ved eller over stuetemperatur, og det kan tilsættes som en vandig opløsning eller kan i nogle tilfælde dannes *in situ* ved tilsætning af en svag uorganisk eller organisk syre efterfulgt af neutralisation, fx med natriumhydroxid.

15 Med henblik på at sammenligne produkterne fra fremgangsmåden ifølge opfindelsen med fortykkede klæbemiddelprodukter fremstillet ved hjælp af konventionelle fortykkelsesmidler og fremstillet på konventionel måde fremstilledes en polymeropløsning bestående af 14 vægtdele polyvinylacetat (Mowilith®60 fra Hoechst, Vesttyskland), 16 vægtdele
20 polyvinylacetat (Mowilith®50 fra Hoechst), 38,7 vægtdele methylacetat, 3,8 vægtdele methanol og 27 vægtdele ethanol. I denne blanding var polyvinylacetatkomponenterne det filmdannende polymermateriale, og methylacetat/methanol/ethanol-opløsningsmiddelsystemet havde en dielektricitetskonstant på 16.

25 I et første forsøg blev opløsningsmiddelblandingen, ved opvarmning og afkøling som beskrevet i eksemplerne, fortykket med 0,25 vægtdele natriumstearat og 0,25 vægtdele natriumacetat. Resultatet var en jævnt fortykket gelklæbekomposition, som ikke havde tendens til "strengdannelse" eller drypning.

30 I en række sammenligningsforsøg blev det forsøgt at fortykke den ovennævnte polymerblanding med forskellige fortykkelsesmidler, der normalt anvendes til fortykning af dels ikke-polære opløsningsmidler og dels polære opløsningsmidler (med en dielektricitetskonstant større

- end 50). Der blev anvendt følgende fortykkelsesmidler for ikke-polære opløsningsmidler: aluminiumstearat, hydrogeneret ricinusolie, modificeret montmorillonit (Bentone®38), lithiumpalmitat og amorft siliciumdioxid (Aerosil®380). Der blev anvendt følgende fortykkelsesmidler for
- 5 polære opløsningsmidler: neutraliseret polymeriseret acrylsyre, polymeriseret acrylsyre (Carbopol®940), methylcellulose, carboxymethylcellulose, polyvinylpyrrolidon og syntetisk ler (Laponite® RP fra Laporte). Fortykkelsesmidlerne for ikke-polære opløsningsmidler var i det væsentlige uopløselige og dannede et mudret bundfald i klæbemid-
- 10 delopløsningen. Fortykkelsesmidlerne for polære opløsningsmidler gav enten kun mudrede og klumpede masser eller var uopløselige og gav mudrede bundfald. Det kan af dette sammenligningsforsøg ses, at arten af fortykkelsesmidlet er kritisk i forbindelse med middelpolære opløsningsmidler.
- 15 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen belyses nærmere ved følgende eksempler:

EKSEMPEL 1

Plexigum®MB 319 (fra Röhm, Darmstadt; et copolymerisat af polymethylmethacrylat	
20 og polyethylacrylat)	30 vægtprocent
Methylacetat	45 vægtprocent
Ethylalkohol	24,7 vægtprocent
Natriumstearat	0,3 vægtprocent
25	100,0 vægtprocent

Fremgangsmåde:

- Methylacetatet og ethylalkoholen blandes i en beholder, som er forsynet med tilbagesvalingskondensator, og der tilsættes under omrøring ved stuetemperatur Plexigum®. Efter ca. 1 times forløb bliver op-
- 30 løsningen homogen. Derefter tilsættes natriumstearatet, og omrøringen fortsættes i ca. 15 minutter ved stuetemperatur. Der opvarmes til

60°C og omrøres (ca. 5 minutter), indtil præparatet ser ud til at være homogent. Blandingen pumpes i beholdere, og den resulterende blanding lades afkøle.

EKSEMPEL 2

5	Polyvinylacetat med en molekylvægt på 130.000	38	vægtprocent
	Methylalkohol	10	vægtprocent
	Methylacetat	30	vægtprocent
	Ethylalkohol	19,75	vægtprocent
10	Natriumstearat	0,25	vægtprocent
	5%'s opløsning af borax i vand	2	vægtprocent
		100,00	vægtprocent

Fremgangsmåde:

- 15 Methylacetatet og ethylalkoholen blandes i en beholder, som er forsynet med en tilbagesvalingskondensator. Polyvinylacetatet tilsættes under omrøring. Efter ca. 2,5 timers forløb - når opløsningen ser ud til at være homogen - tilsættes natriumstearatet i form af en opvarmet opløsning i methylalkoholen, og omrøringen fortsættes i ca. 15 minutter, indtil det er dispergeret. Derefter opvarmes hele blandingen til
- 20 ca. 60°C, og der tilsættes den 5%'s boraxopløsning i vand. Den resulterende blanding lades afkøle.

EKSEMPEL 3

	Lineært bundet polyurethan	20	vægtprocent
25	Alkylphenolharpiks (Alresen®PA104)	10	vægtprocent
	Methylethylketon	40	vægtprocent
	Ethanol	29,7	vægtprocent
	Natriumstearat	0,3	vægtprocent
30		100,0	vægtprocent

Fremgangsmåde:

- Methylethylketonen fyldes i en beholder, som er forsynet med en tilbagesvalingskondensator; den lineært bundne polyurethan tilsættes under omrøring. Efter ca. 2,5 timers forløb - når opløsningen ser ud
- 5 til at være homogen - tilsættes alkylphenolharpiks, og omrøringen fortsættes i 0,5 time. Derefter tilsættes den varme opløsning (50°C) af natriumstearat i ethanol langsomt under omrøring, og hele blandingen opvarmes til ca. 60°C. Efter opnåelse af en fuldstændig homogen opløsning lades den resulterende blanding afkøle.

10 PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fortykkelse af en opløsning af et filmdannende polymermateriale valgt blandt polyvinylacetat, polyvinylchlorid, polyurethan, polyacrylat og estere deraf, polymethacrylat og estere deraf, polyvinylpyrrolidon og copolymerer deraf i et middelpolært opløsningsmiddel med en dielektricitetskonstant i området 5,0-50,0 valgt
- 15 blandt methylacetat, ethylacetat, butylacetat, dibutylphthalat, cyclohexanon, acetone, methylethylketon og methyisobutylketon, som eventuelt indeholder methanol eller ethanol,
- k e n d e t e g n e t ved, at den pågældende opløsning ved en
- 20 temperatur over stuetemperatur blandes med 0,05-5,0 vægtprocent natriumstearat samt eventuelt 0,05-20 vægtprocent puffer, hvorefter blandingen lades afkøle uden væsentlig omrøring.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1,
- k e n d e t e g n e t ved, at natriumstearatet blandes med opløsningen af filmdannende polymer som en opløsning i methanol eller
- 25 ethanol.

Fremdragne publikationer:

DK fremlæggeskrift nr. 125481
DE offentliggørelseskrift nr. 1811466.