

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 782990 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 782990

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C09J 0/

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 02.10.1978

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 02.10.1978

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 04.05.1979

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

03.11.1977 US 84828677

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • GULF OIL CORP, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • LAKSHMANAN PALLAVOOR RAMAKRISHNAN, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

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

Limsammansättning och limningsförfarande

Gulf Oil Corporation, P.O. Box 1166,
Pittsburgh, Pennsylvania 15230, Yhdysvallat

Liimakoostumus ja liimausmenetelmä - Limsammansättning och
limningsförfarande .

Esiteltävä keksintö on käyttökelpoinen liitettäessä pienen energian omaavia muovipintoja toisiinsa, esimerkiksi rakenteissa, autosovellutuksissa, muovien käsittelyssä, pakkauksissa, rakennus-
vaahtoja liitettäessä jne. Tässä esitetty liimakoostumus on tehokas liitettäessä yhteen pienienergiaisia muovipintoja, jolloin saadaan parantunut tehokkuus matalissa lämpötiloissa, mainitun liimakoostumuksen sisältäessä seuraavat aineosat: (1) ensimmäinen etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeri, joka sisältää noin 4-35 paino-% vinyyliesteriä, (2) toinen etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeri, joka sisältää enemmän kuin 35 paino-% vinyyliesteriä, (3) tahmeuttaja valittuna ryhmästä, johon kuuluvat (a) hartsi, (b) hartsiesteri, (c) terpeenihartsi, (d) terpeeni-fenolihartsi ja (e) hartsilla modifioitu fenolihartsi ja (4) polyetyleenivaha, jonka molekyyli-paino on noin 600-3000. Keksintöön kuuluu myös menetelmä pieni-energiaisten muovipintojen liittämiseksi toisiinsa.

Tavallisesti pienienergiaisten muovipintojen liimaus toisiinsa vaatii jonkinlaisen pintakäsittelyn ennen liiman levittämistä suuren liitoslujuuden saamiseksi täten toisiinsa liitettyjen pintojen välille. Pienienergiset muovipinnat liitettyinä toisiinsa ilman edeltävää pintakäsittelyä, kuten käyttäen verrattain heikkoja, tahmeita liimoja, ovat sopimattomia useisiin tarkoituksiin kuten tapauksiin, joissa vaaditaan suurempia kuin useita kymmeniä tai satoja kilopondia neliösenttimetriä kohti olevia liitoslujuuksia.

Lujiin liitoksiin pienienergiaisia muovipintoja varten tarvitaan jonkinlainen pintakäsittely tai etsaus ennen liiman levittämistä. Pienienergiaisten muovipintojen pintojen esikäsittelyssä käytetään esimerkiksi joko happoetsausta rikki-, typpi- tai kromihapolla tai niiden seoksella tai liekkikäsittelyä, koronapurkaus-käsittelyä, käsittelyä plasmasuihkuilla tai pieni- tai suurien energiaista säteilyä.

Liimakoostumuksiin, joita voidaan käyttää pienienergiaisten muovipintojen liittämiseen toisiinsa, mutta jotka vaativat pintakäsittelyn, kuuluvat polysulfidikumilla modifioidut epoksit, epoksi-polyamidit, nitrili-fenolit ja polyesterit. Nämä koostumukset voivat lisäksi vaatia useita tunteja käsittävän jälkikovuksen ja/tai puristuksen huomattavasti huoneenlämpötilaa korkeammassa lämpötilassa. Usein vähintään kaksi näiden liimakoostumusten aineosista täytyy sekoittaa keskenään ennen käyttöä.

Täten esiintyy tarve liimakoostumuksen ja huomattavasti yksinkertaisemman menetelmän suhteen pienienergiaisten muovipintojen liittämiseksi toisiinsa hyvän tehon saamiseksi matalissa lämpötiloissa. Esiteltävän keksinnön mukaan saadaan uusi kuumasulaliimakoostumus, joka vaatii erittäin vähäisen toisiinsa liitettävien pintojen lämmittämisen ja jonka avulla saadaan maksimaalinen liitoslujuus minuuttien tai muutamien tuntien aikana tarvitsematta käyttää monimutkaisia jälkikovuusmenettelyjä. Esiteltävän keksinnön mukaista liimakoostumusta voidaan levittää sulassa muodossaan pienienergiaisille muovipinnoille siten, että komponentit voidaan asentaa nopeasti ja asennettuja osia voidaan käsitellä välittömästi. Esiteltävän keksinnön seuraava etu perustuu siihen, että liitoksiin saadaan parantunut sauman vetoleikkauslujuus matalissa lämpötiloissa.

Patentinhakija ei ole tietoinen tässä esitettyyn keksintöön ja patenttivaatimukseen liittyvästä alalla aikaisemmin julkaistusta aineistosta.

Olen keksinyt ainutlaatuisen liimakoostumuksen, joka on tehokas liitettäessä toisiinsa pienienergiaisia muovipintoja ja jonka avulla saadaan parantunut tehokkuus matalissa lämpötiloissa ja joka sisältää: (1) ensimmäistä etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeriä, jossa on noin 4-35 paino-% vinyyliesteriä, (2) toista etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeriä, joka sisältää enemmän kuin 35 paino-% vinyyliesteriä, (3) tahmeuttajaa valittuna ryhmästä, johon kuuluvat (a) hartsi, (b) hartsiesteri, (c) terpeenihartsi, (d) terpeeni-fenolihartsi ja (e) hartsilla modifioitu fenolihartsi ja (4) polyetyleenivahaa, jonka molekyylipaino on noin 600-3000.

Edelleen olen keksinyt menetelmän pienienergiaisten muovipintojen, joiden kriittinen pintajännitys on noin 24-37 dyne/cm, menetelmän käsittäessä (A) toisiinsa liitettävien pintojen kuumentamisen vähintään 50°C:n lämpötilaan, (B) liimakoostumuksen, joka on tehokas liitettäessä pienienergiaisia muovipintoja toisiinsa ja jonka avulla saadaan parantunut tehokkuus matalissa lämpötiloissa, mainitun liimakoostumuksen sisältäessä (1) ensimmäistä etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeriä, jossa on noin 4-35 paino-% vinyyliesteriä, (2) toista etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeriä, jossa on enemmän kuin 35 paino-% vinyyliesteriä, (3) tahmeuttajaa valittuna ryhmästä, johon kuuluvat (a) hartsi, (b) hartsiesteri, (c) terpeenihartsi, (d) terpeeni-fenolihartsi ja (d) hartsilla modifioitu fenolihartsi ja (4) polyetyleenivahaa, jonka molekyylipaino on noin 600-3000, levittämisen vähintään toiselle mainituista pinnoista mainitun liimakoostumuksen lämpötilan ollessa levittämisen aikana alueella noin 140 - 240°C ja sitten (C) mainittujen pintojen saattamisen kosketukseen toistensa kanssa.

Esiteltävän keksinnön mukainen liimakoostumus sisältää kahta määrättyä etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeriä, voiden vinyyliesteripitoisuudet vaihtelevat, tahmeuttajaa ja määrättyä polyetyleenivahaa.

Ensimmäinen etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeri. Etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeerit, joita voidaan käyttää tässä, sisältävät vinyyliestereitä, joissa on 2-4 hiiliatomia. Esimerkkejä sopivista

etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeereistä ovat etyleeni-vinyyliasettaatti, etyleeni-vinyyliformiaatti, etyleenivinyylipropionaatti, etyleeni-vinyylibutyraatti ja niiden seokset. Ensimmäinen kopolymeeri voi sisältää noin 4-35, edullisesti noin 6-28 paino-% vinyyliesteriä ja sen sulaindeksi mitattuna normin ASTM 1238-52T mukaan on noin 0,5-200, edullisesti noin 2,0-100. Näitä polymeerejä voidaan valmistaa jonkin alalla yleisesti tunnetun menetelmän avulla, esimerkiksi menetelmän avulla, joka on esitetty US-patenteissa n:o 2 200 429 (Perrin et al) ja 2 703 794 (Roedel). Esiteltävässä keksinnössä käytetään joskus etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeerien seoksia halutulla alueella olevan sulaindeksin saamiseksi. Esimerkiksi, jos käytetään etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeerien seoksia, voidaan käyttää yksittäisiä etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeerejä, vaikkakaan niiden sulaindeksi ei ole halutulla alueella edellyttäen, että saadun seoksen sulaindeksi on halutulla alueella.

Toinen etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeri. Etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeerit, joita voidaan käyttää keksinnön tässä osassa, sisältävät vinyyliestereitä, joissa 2-4 hiiliatomia. Esimerkkejä sopivista etyleeni-vinyyliesterikopolymeereistä ovat etyleeni-vinyyliasettaatti, etyleeni-vinyyliformiaatti, etyleeni-vinyylipropionaatti, etyleeni-vinyylibutyraatti ja näiden seokset. Toinen polymeeri voi sisältää enemmän kuin 35 paino-% vinyyliesteriä, edullisesti noin 36-48 ja kaikkein edullisimmin noin 38-45 paino-% vinyyliesteriä. Tässä esitetyissä esimerkeissä käytetty suositeltava kopolymeeri sisälsi 40 paino-% vinyyliesteriä. Tässä keksinnön osassa käytettyjen etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeerien sulaindeksi mitattuna normin ASTM 1238-52 T mukaan on noin 0,5 - 200, edullisesti noin 2,0 - 100. Näitä kopolymeerejä voidaan valmistaa jonkin alalla yleisesti käytetyn menetelmän avulla, esimerkiksi valmistettuina U.S.patenteissa n:o 2 200 429 (Perrin et al) ja 2 703 794 (Roedel) esitetyllä tavalla.

Tahmeuttajat. Esiteltävässä keksinnössä käytettäväksi sopivia tahmeuttajia voidaan valita ryhmästä, johon kuuluvat (a) hartsi, (b) hartsiesteri, (c) terpeenihartsi, (d) terpeni-fenolihartsi ja (e) hartsilla modifioitu fenolihartsi. Liimakoostumuksessa käytetyt tahmeuttajat parantavat etyleenivinyyliesteri-kopolymeerien liimausominaisuuksia. Esiteltävässä keksinnössä käytettävien tahmeuttajien pehmenemispiste on alueella noin 40-150°C, edullisesti

alueella noin 65-135°C. Pieniä määriä tahmeuttajia, joidenpehmenemispiste on pienempi kuin 40°C tai suurempi kuin 150°C, voidaan sekoittaa halutulla alueella olevien tahmeuttajien kanssa edullisten tulosten saamiseksi; kuitenkin tahmeuttajien seokset, jotka sisältävät tahmeuttajaa, jonka pehmenemispiste on pienempi kuin 40°C tai suurempi kuin 150°C, eivät ole suositeltavia tässä esiteltävässä keksinnössä. Esimerkkeihin hartseista ja hartsiestereistä kuumassa sulassa systeemissä kuuluvat sekä luonnosta saatavat että modifioidut hartsit, kuten esimerkiksi pihkahartsi, kolofoni, mäntyöljyhartsi, tislattu hartsi, hydrogenoitu hartsi, dime-roitu hartsi, dehydrattu hartsi ja polymeroitu hartsi; hartsin, mukaanluettuna stabiloidun, hydrogenoidun, polymeroidun, dehydratun, dimeroidun ja modifioimattoman hartsi glyseriini- ja pentaerytritoliesterit. Terpeenihartseja, joita joskus kutsutaan polyterpeenihartseiksi, saadaan terpeenihiilivetyjä, kuten esimerkiksi pineeniä tunnettua bisyklistä monoterpeeniä polymeroitaessa Friedel-Crafts-katalyytin läsnäollessa verrattain matalissa lämpötiloissa. Liimakoostumukseen sopivien terpeenihartsien pehmenemispiste on mitattuna normin ASTM-58T mukaan noin 40-135°C. Toinen esimerkki sopivasta terpeenihartsista on polymeroitu β -pineeni. Terpeeni-fenolihartseihin voi kuulua esimerkiksi tuote, joka saadaan bisyklistä terpeeniä happamassa väliaineessa ja/tai terpeenialkoholia kondensoitaessa fenolin kanssa. Hartsilla modifioituihin fenolihartseihin voivat kuulua esimerkiksi hartsin reaktiotuotteet fenoli-formaldehydikondensaatin kanssa. Hartsia ja hartsiestereitä voidaan valmistaa esimerkiksi menetelmien avulla, jotka on esitetty kirjassa "Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publishers, John Wiley & Sons'in osasto (New York, 1964) osa 12, sivut 139-164; terpeenihartseja voidaan valmistaa menetelmien mukaan, jotka on esitetty saman julkaisun osassa 13, sivut 575-596. Terpeeni-fenolihartseja ja hartsilla modifioituja fenolihartseja voidaan valmistaa esimerkiksi menetelmien avulla jotka on esitetty kirjassa "Organic Coating Technology, H.F. Payne, John Wiley & Sons (New York, 1954), osa 1, sivut 183-184 ja 168-170 vastaavasti.

Polyetyleenivaha. Polyetyleenivahaa käytetään alentamaan kuuman sulan liimakoostumuksen sulaviskositeettia vaikuttamatta haitallisesti liimausliitokseen. Esiteltävässä keksinnössä käytettäväksi sopivien polyetyleenivahojen keskimääräinen molekyylipaino on noin 600 - 3000, edullisesti noin 600 - 2500 ja edullisimmin noin 900 - 2000. Esiteltävässä keksinnössä käytettäväksi sopivat polyetyleenivahat ovat oleellisesti lineaarisia, so. vähintään 70-% molekyyleistä on lineaarisia tai n-parafiinisia, edullisesti vähintään 90-% ja lineaarisia. Hiilivetyvahojen n-parafiini- tai n-alkaani-pitoisuus voidaan määrätä molekyyläriseulan adsorption tai urea-adduktin avulla. Vahan painuma tai kovuus 25°C:ssa on noin 0,25 - 1,5, edullisesti noin 0,75 - 1,00, mitattuna normin ASTM-D 1321 mukaan. Esiteltävässä keksinnössä käytetyn polyetyleenivahan tiheys 25°C:ssa on noin 0,93 - 0,97, edullisesti noin 0,94-0,96. Kaikki edellämainitut parametrit ovat toisistaan riippuvia, kuten alan asiantuntija helposti havaitsee. Polyetyleenivahoja voidaan saada esimerkiksi etyleenin matalapainepolymeroinnin avulla Ziegler-katalyyttejä käyttäen.

Haluttaessa voidaan muitakin yleisesti käytettyjä aineosia lisätä liimakoostumukseen määrättyä tarkoitusta varten noin 0,1-5, edullisesti noin 0,2 - 2 paino-% olevina määrinä lopullisen koostumuksen painosta laskettuna. Esimerkiksi tällaisesta lisäaineesta on antioksidantti, kuten esimerkiksi butyloitu hydroksitolueeni.

Esiteltävän keksinnön tarkoituksia varten pienenergiainen pinta määritetään sellaiseksi, jonka kriittinen pintajännitys (γ_c) on noin 24-37 dyneä/cm.

Yleisesti tässä esitetyn ja patenttivaatimusten kohteena olevan liimakoostumuksen aineosat ja niiden määrät on esitetty seuraavassa taulukossa 1.

Taulukko 1: Liimakoostumus

Aineosa	Laajin alue paino-%	suositeltava alue paino-%
Ensimmäinen etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeri	10-40	20-40
Toinen etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeri	5-15	5-15
Tahmeuttaja	25-45	25-40
Polyetyleenivaha	5-55	5-50

Liimakoostumus voidaan valmistaa jonkin tavanomaisen menettelyn avulla. Täten esimerkiksi suositeltava menettely käsittää ns. sulasekoitusmenettelyn, jolloin vaha (laimennin) yhdessä antioksidantin kanssa (mikäli sitä käytetään) pidetään sekoitettuna sulassa tilassa noin 130 - 230^oC:n edullisesti noin 140-170^oC:n lämpötilassa, minä aikana lisätään tahmeuttaja ja sitten etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeerit. Sekoittamista jatketaan, kunnes saadaan homogeeninen seos, likimain noin 14 minuutista noin 4 tuntiin olevana aikana.

Esiteltävän keksinnön mukaista liimakoostumusta käytetään liittämään toisiinsa pienienergiaisia pintoja, joiden kriittinen pintajännitys on noin 14-37 dyne/cm. Menetelmä käsittää toisiinsa liitettävien pintojen kuumentamisen vähintään noin 50^oC olevaan lämpötilaan, edullisesti noin 60-130^oC:n lämpötilaan, minkä jälkeen esiteltävän keksinnön mukaista liimakoostumusta levitetään vähintään toiselle mainituista pinnoista liiman lämpötilan ollessa noin 140-240^oC, edullisesti noin 160-220^oC. Mainitut pinnat puristetaan sitten toisiaan vastaan. Asennuksen jälkeen liitos saavuttaa maksimaalisen vetolujuutensa minuuttien tai muutamien tuntien aikana. Mitään jälkikivetusta ei tarvita ja siten asennettujen osien nopea käyttö ja käsittely on mahdollista.

Matalalla lämpötilalla tässä käytettynä tarkoitetaan noin 10^oC:n tai alemmaa lämpötilaa, so. alueella noin 10 - -30^oC, edullisesti noin 0 - -25^oC ja edullisimmin noin 0 - -20^oC olevaa lämpötilaa.

Keksintöä esitetään edelleen koearvojen avulla.

Esiteltävän keksinnön mukainen liimakoostumus valmistettiin seuraavasti. Polyetyleenivahaa, jonka määrä riittää valmistamaan 201 gramman liima-annoksen sekoitettiin antioksidantin, butyloidun hydroksitolueenin kanssa. Vaha-antioksidantti-seos sijoitettiin vaipoitettuun 400 millilitran vetoiseen Brabender-Plasticorder-laitteeseen ja sitä pidettiin lämpimän noin 145-155^oC:n lämpötilaan kuumennetun öljyhautteen avulla. Hitalla, noin 50 kierrosta minuutissa olevalla kierrosnopeudella sulatettiin vaha-antioksidantti-seos ja tahmeuttaja lisättiin sitten sekoitusta jatkaen. Sekoitusta jatkettaessa saatiin nestemäinen vaha-antioksidantti-tahmeuttaja-seos. Etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeerit lisättiin sitten nestemäiseen vaha-antioksidantti-tahmeuttaja-seokseen ensin suuren sulaindeksin omaava kopolymeeri ja sitten pienen sulaindeksin omaava polymeeri. Sekoittamista jatkettiin huippunopeudel-

la, jolloin siivekkeiden kierrosnopeus oli noin 100 rpm ja seosta sekoitettiin noin 5 minuuttia. Sekoittamisen päätyttyä allennettiin vääntömomentti vähitellen ja liimakoostumus oli valmis kaadettavaksi pois. Kokonaissekoitusaika oli noin 15-20 minuuttia.

Pienienergiaiset muovikoekappaleet valmistettiin seuraavan menettelyn mukaisesti. Koeliuskoja, joiden mitat olivat 2,54 x 7,5 x 0,31 cm tai 2,54 x 7,5 x 0,47 cm, käytettiin valmistettaessa sauman vetoleikkauslujuuden mittausta varten koekappaleita. Liuskat puhdistettiin asetonilla ja pyyhittiin kuiviksi. Koeliuskat (kaksi jokaista koekappaletta varten) sijoitettiin infrapunalampun alle liitettävien pintojen kuumentamiseksi noin 90-95°C:n lämpötilaan. Sulaa liimaa, jonka lämpötila oli noin 176-190°C, levitettiin 0,31 cm:n levyiseksi palteeksi 6,45 cm²:n suuruiselle alueella toiselle koeliuskoista. Sauman leikkauslujuuden mittauskappale valmistettiin välittömästi liimakoostumuksen levittämisen jälkeen sijoittamalla nopeasti toinen liuska liiman päälle liuskan kuumennetun puolen joutuessa liimaa vastaan 6,45 cm²:n suuruisen sauman muodostamiseksi. Liima levitettiin käsipuristusta käyttäen liitosalueen ylitse. Liitosalueelle sijoitettiin 500 gramman paino noin 5 minuutiksi pintojen kosketuksen säilyttämiseksi alkujäähdytyksen aikana, minkä jälkeen se poistettiin. Kappale jäähdytettiin 23°C:n lämpötilaan ja ylimääräinen liima poistettiin. Kappale varastoitiin yön ajan ennen koestusta. Jokaista koetta varten valmistettiin vähintään kaksi kappaletta ja ilmoitettavat arvot ovat kunkin kokeen kahden mittauksen keskiarvoja.

Liiman sidosulujuuden tutkimiseen käytetty menetelmä oli sauman vetoleikkausmenetelmä modifioituna kuten US-patentissa n:o 3 393 175 kappaleissa 2 ja 3 on esitetty. Sauman leikkausarvot mitattiin määräämällä Instron-laitteella se voima, joka tarvitaan liitoksen murtamiseen. Tässä käytetty modifikaatio perustui siihen, että venytysnopeus oli 5 cm minuutissa. Voima jaettuna liitoksen pinta-alalla antaa sauman leikkauslujuuden kilopondeina neliösentimetriä kohti.

Suoritettiin useitakokeita käyttäen liimakoostumuksia, jotka on esitetty taulukon 2 yläosassa osoittamaan sauman parantunutta leikkauslujuutta matalissa lämpötiloissa. Voidaan nähdä, että

lisättäessä toista etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeriä enemmän kuin 35 paino-% kokeessa 2 saatiin parantunut sauman vetoleikkauslujuus matalissa lämpötiloissa. Itse asiassa voidaan havaita, että sauman vetoleikkauslujuus kasvoi voimakkaasti -10°C olevaan lämpötilaan asti. Vaikkakin sauman vetoleikkauslujuus aleni -30°C :n lämpötilassa, oli se silti suurempi kuin samalla liimalla saavutettu, mutta ilman toista etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeriä.

Taulukko 2: liimakoostumuksen tehokkuus matalissa lämpötiloissa

Koe n:o	1	2	3	4
Koostumus, paino-osaa ¹				
Etyleeni-vinyyliaasettaatti-kopolymeeri (18 paino-% vinyyliaasettaattia, sulaindeksi 500) ²	10	9	9	9
Etyleeni-vinyyliaasettaatti-kopolymeeri (18 paino-% vinyyliaasettaattia, sulaindeksi 2,5) ³	30	27	27	27
Etyleeni-vinyyliaasettaatti-kopolymeeri (40 paino-% vinyyliaasettaattia, sulaindeksi 57) ⁴	-	10	-	-
Etyleeni-vinyyliaasettaatti-kopolymeeri (51 paino-% vinyyliaasettaattia, sulaindeksi 21)	-	-	10	-
Etyleeni-vinyyliaasettaatti-kopolymeeri (60 paino-% vinyyliaasettaattia, sulaindeksi 7,5)	-	-	-	10
Voimakkaasti hydrogenoidun hartsin glyseriini-esteri, pehmenemispiste 83°C	40	36	36	36
Polyetyleenivaha ⁵	20	18	18	18

10

Tutkimus:

Viskosteetti, cps 176,6°C:ssa	19,000	66,500	30,600	30,000
Sauman leikkauslujuus, kp/cm ² huoneenlämpötilassa, 25°C	75,9	71,29	53,09	53,27
0°C:ssa	62,85	98,71	25,66	23,0
- 10°C:ssa	44,29	126,62	22,85	21,0
- 30°C:ssa	44,78	50,48	-	-

¹Valinnainen antioksidantti, esimerkiksi 0,5 paino-osaa butyloitua hydroksitolueenia käytettiin kaikissa kokeissa

²Elvax 410, toimittaa E.I. DuPont.

³Elvaw 460, toimittaa E.I. DuPont.

⁴Elvaw 40, toimittaa E.I. DuPont

⁵Painuma 1 mitattuna ASTM-D 1321 mukaan 25°C:ssa, tiheys 0,96 g/cm³ 25°C:ssa, molekyylipaino 1600

Ilmeisesti useita modifikaatioita ja muunnoksia voidaan keksintöön tehdä, joka on esitetty edellä, poikkeamatta sen hengestä ja alueesta. Täten vain sellaiset rajoitukset ovat mahdollisia, jotka ilmenevät mukaanliitetyistä patenttivaatimuksista.

Patenttivaatimukset:

1. Liimakoostumus, joka on tehokas liitettäessä pienienergiaisia muovipintoja toisiinsa ja jonka avulla saadaan hyvä teho matalissa lämpötiloissa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää (1) ensimmäistä etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeriä, joka sisältää noin 4-35 paino-% vinyyliesteriä, (2) toista etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeriä, joka sisältää enemmän kuin 35 paino-% vinyyliesteriä, (3) tahmeuttajaa valittuna ryhmästä, johon kuuluvat (a) hartsi, (b) hartsiesteri, (c) terpeenihartsi, (d) terpeenifenolihartsi ja (e) hartsilla modifioitu fenolihartsi ja (4) polyetyleenivahaa, jonka molekyylipaino on noin 600 - 3000.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t t u siitä, että mainitut ensimmäinen ja toinen etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeerit on valittu ryhmästä, johon kuuluvat etyleeni-vinyyliasettaatti, etyleeni-vinyyliformiaatti, etyleeni-vinyylipropionaatti, etyleeni-vinyylibutyraatti ja näiden seokset.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu ensimmäinen kopolymeeri sisältää noin 6-28 paino-% vinyyliesteriä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t t u siitä, että mainitun ensimmäisen ja toisen kopolymerin sulaindeksi on noin 0,5 - 200 mitattuna normin ASTM 1238-52T mukaan.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t t u siitä, että mainitun ensimmäisen ja toisen kopolymerin sulaindeksi on noin 2,0 - 100.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu toinen etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeri sisältää noin 36 - 48 paino-% vinyyliesteriä.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu toinen etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeri sisältää noin 38 - 45 paino-% vinyyliesteriä.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu toinen etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeri sisältää noin 40 paino-% vinyyliesteriä.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t -
t u siitä, että mainitun tahmeuden pehmenemispiste on noin
40-150°C.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t -
t u siitä, että mainitun tahmeuttajan pehmenemispiste on noin
65 - 135°C.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t -
t u siitä, että mainittu hartsi on valittu ryhmästä, johon kuulu-
vat pihkahartsi, kolofoni, mäntyöljyhartsi, tislattu hartsi, hydro-
genoitu hartsi, dimeroitu hartsi ja polymeroitu hartsi.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t -
t u siitä, että mainittu hartsiesteri on valittu ryhmästä, johon
kuuluvat stabiloidun, hydrogenoidun, dehydratun, dimeroidun ja mo-
difikioimattoman hartsin glyseriini- ja pentaerytritoliesterit.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t -
t u siitä, että mainittu terpeenihartsi on valittu ryhmästä, johon
kuuluvat polyterpeeni ja polymeroidut B-pineenihartsit.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t -
t u siitä, että mainittu terpeeni-fenolihartsi on fenolin konden-
saatiotuote terpeenialkoholin tai α -terpineenin kanssa.

15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t -
t u siitä, että mainittu tahmeuttaja on hartsilla modifioitu feno-
lihartsi.

16. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t -
t u siitä, että polyetyleenivahan molekyylipaino on noin 600-2500.

17. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t -
t u siitä, että polyetyleenivahan molekyylipaino on noin 900-2000.

18. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t -
t u siitä, että mainittu polyetyleenivaha muodostuu vähintään
70 %:sta lineaarisia molekyylijä.

19. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t -
t u siitä, että mainittu polyetyleenivaha muodostuu vähintään
90 %:sta lineaarisia molekyylijä.

20. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t -
t u siitä, että mainitun polyetyleenivahan painuma on noin
0,25 - 1,5 25°C:ssa mitattuna normin ASTM-D 1321 mukaan.

21. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t -
t u siitä, että mainitun polyetyleenivahan painuma on noin 0,75 -
1,00 25°C:ssa.

22. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t -
t u siitä, että mainitun polyetyleenivahan tiheys 25°C:ssa on
noin 0,93 - 0,97.

23. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n -
n e t t u siitä, että mainitun polyetyleenivahan tiheys 25°C:ssa
on noin 0,94 - 0,96.

24. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t -
t u siitä, että se sisältää mainittua ensimmäistä etyleeni-vi-
nyyliesteri-kopolymeeriä noin 10-40 paino-%, mainittua toista ety-
leeni-vinyyliesteri-kopolymeeriä noin 5-15 paino-%, mainittua
tahmeuttajaa noin 25 - 45 paino-% ja mainittua polyetyleenivahaa
noin 5-55 paino-% kokonaiskoostumuksesta.

25. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimakoostumus, t u n n e t -
t u siitä, että se sisältää mainittua ensimmäistä etyleeni-vi-
nyyliesteri-kopolymeeriä noin 20-40 paino-%, mainittua toista
etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeriä noin 5-15 paino-%, mainittua
tahmeuttajaa noin 25-40 paino-% ja mainittua polyetyleenivahaa
noin 5-50 paino-%.

26. Menetelmä pienienergiasten muovipintojen, joiden kriitti-
nen pintajännitys on noin 24-37 dyne/cm, liittämiseksi toisiinsa,
t u n n e t t u siitä, että se käsittää: (A) toisiinsa liitettävi-
en pintojenkuumentamisen vähintään noin 50°C:n lämpötilaan, (B)
liimakoostumuksen, joka tehokkaasti liittää pienienergiaiset muo-
pinnat toisiinsa ja joka antaa parantuneen tehokkuuden matalissa
lämpötiloissa, mainitun liimakoostumuksen sisältäessä (1) ensimmäis-
tä etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeriä, joka sisältää noin 4-35 pai-
no-% vinyylisteriä, (2) toista etyleeni-vinyyliesteri-kopolymeeriä,
joka sisältää enemmän kuin 35 paino-% vinyyliesteriä, (3) tah-
meuttajaa valittuna ryhmästä, johon kuuluvat (a) hartsi, (b) hart-
siesteri, (c) terpeenihartsi, (d) terpeeni-fenolihartsi ja (e) hart-
sillä modifioitu fenolihartsi ja (4) polyetyleenivahaa, jonka mole-
kyyllipaino on noin 600-3000, levittämisen vähintään toiselle maini-
tuista pinnoista ja jolloin mainitun liimakoostumuksen lämpötila
levittämisen aikana on alueella noin 140-240°C ja (C) mainittujen
pintojen saattamisen kosketukseen toistensa kanssa.

27. Patenttivaatimuksen 26 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toisiinsa liitettävät pinnat kuumennetaan noin $60-130^{\circ}\text{C}$:n lämpötilaan.

28. Patenttivaatimuksen 26 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu pienienergiainen muovipinta on polyetyleenä.

29. Patenttivaatimuksen 26 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu pienienerginen muovipinta on polypropyleeniä.

30. Patenttivaatimuksen 26 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liimakoostumuksen lämpötila levittämisen aikana on noin $160-220^{\circ}\text{C}$.

Patentkrav:

1. Limkomposition lämplig att binda lågenergi-plastytor vid varandra och tillhandahållande lågtemperaturhållfasthet, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar (1) en första etylen-vinylestersampolymer innehållande ca. 4-35 vikt-% av en vinyl-ester; (2) en andra etylen-vinylestersampolymer innehållande över 35 vikt-% av en vinylester; (3) ett klippgöringsmedel valt bland (a) kolofonium, (b) en kolofoniumester, (c) ett terpenharts, (d) ett terpen-fenolharts och (e) ett kolofoniummodifierat fenolharts, och (4) ett polyetylenvax med en molekylvikt av ca. 600 till ca. 3000.

2. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda första och andra etylen-vinylestersampolymer valts bland etylen-vinylacetat, etylen-vinylformat, etylen-vinylpropionat, etylen-vinylbutyrat och blandningar därav.

3. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda första sampolymer innehåller ca. 6-28 vikt-% av en vinylester.

4. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda första och andra sampolymer har ett smältindex av ca. 0,5 till ca. 290 enligt mätning med ASTM 1238-52T.

5. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda första och andra sampolymer har ett smältindex av ca. 2,0-100.

6. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda andra etylen-vinylestersampolymer innehåller ca. 36-48 vikt-% av en vinylester.

7. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda andra etylen-vinylestersampolymer innehåller ca. 38-45 vikt-% av en vinylester.

8. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda andra sampolymer innehåller ca. 40 vikt-% av en vinylester.

9. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda klippgöringsmedel har en mjukningspunkt vid ca. 40-150°C.

10. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att nämnda klibbgöringsmedel har en mjukningspunkt
vid ca. 65-135°C.

11. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att nämnda harts valts bland gummiharts, träharts,
talloljeharts, destillerat harts, hydrerat harts, dimeriserat harts
och polymeriserat harts.

12. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att nämnda kolofoniumester valts från gruppen beståen-
de av glycerin- och pentaerytritolestrar av stabiliserat, hydrerat,
polymeriserat, disproportionerat, dimeriserat och omodifierat kolo-
fonium.

13. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att nämnda terpenharts valts från gruppen bestående
av polyterpen och polymeriserat beta pinenharts.

14. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att nämnda terpen-fenolharts är kondensationsproduk-
ten av fenol med terpenalkohol eller alfa-terpinen.

15. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att nämnda klibbgöringsmedel är ett kolofoniummodi-
fierat fenolharts.

16. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att nämnda polyetylenvax har en molekylvikt av ca.
600-2500.

17. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att nämnda polyetylenvax har en molekylvikt av ca.
900-2000.

18. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att nämnda polyetylenvax är sammansatt av åtminstone
70 % lineära molekyler.

19. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att nämnda polyetylenvax består av åtminstone 90 %
lineära molekyler.

20. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att nämnda polyetylenvax har en inträngning enligt
mätning med ASTM-D 1321 av ca. 0,25-1,5 vid 25°C.

21. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att nämnda polyetylenvax har en inträngning av ca.
0,75-1,00 vid 25°C.

22. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda polyetylenvax har en täthet vid 25°C av ca. 0,93-0,97.

23. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda polyetylenvax har en täthet av ca. 0,94-0,96.

24. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda första etylen-vinylester sampolymer utgör ca. 10-40 vikt-%; nämnda andra sampolymer ca. 5-15 vikt-%; nämnda klibbgöringsmedel ca. 25-45 vikt-%; och nämnda polyetylenvax ca. 5-55 vikt-% av totala kompositionen.

25. Limkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda första etylen-vinyl-estersampolymer utgör ca. 20-40 vikt-%; nämnda andra sampolymer ca. 5-15 vikt-%; nämnda klibbgöringsmedel ca. 25-40 vikt-%; och nämnda polyetylenvax ca. 5-50 vikt-% av totala kompositionen.

26. Förfarande för bindande av lågenergi-plastytor med en kritisk ytspänning av ca. 24-37 dyn per centimeter, vid varandra, k ä n n e t e c k n a t därav, att man (A) uppvärmer nämnda ytor som skall sammanfogas till en temperatur av åtminstone ca. 50°C., (B) anbringar en limkomposition som lämpar sig att binda lågenergi-plastytor vid varandra och tillhandahåller förbättrad lågtemperaturhållfasthet, varvid nämnda limkomposition omfattar (1) en första etylen-vinylestersampolymer innehållande ca. 4-35 vikt-% av en vinylester; (2) en andra etylen-vinylestersampolymer innehållande över 35 vikt-% av en vinylester; (3) ett klibbgöringsmedel valt bland (a) kolofonium, (b) en kolofoniumester, (c) ett terpenharts, (d) ett terpen-fenolharts och (e) ett kolofoniummodifierat fenolharts, och (4) ett polyetylenvax med en molekylvikt av ca. 600 till ca. 3000, på åtminstone en av nämnda ytor, varvid nämnda limkomposition befinner sig i ett temperaturområde av ca. 140-240°C vid anbringandet, och (C) och sedan bringar nämnda ytor i kontakt med varandra.

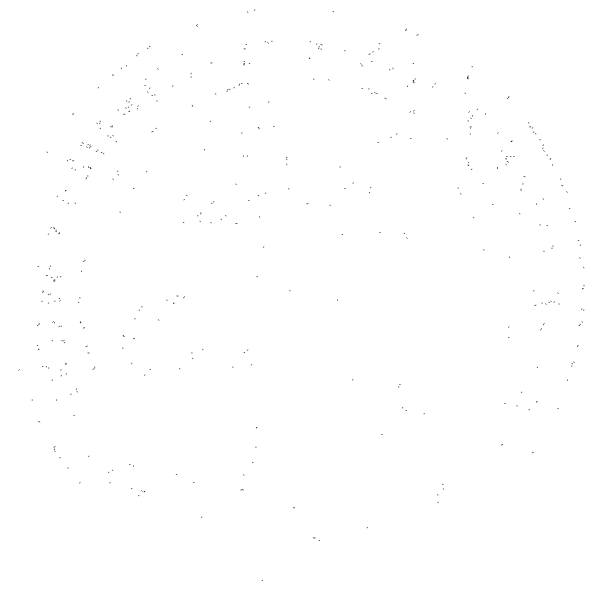
27. Förfarande enligt patentkravet 22, k ä n n e t e c k n a t därav, att uppvärmningen av ytorna som skall bindas vid varandra sker till en temperatur av ca. 60-130°C.

28. Förfarande enligt patentkravet 22, k ä n n e t e c k n a t

n a t därav, att nämnda lågenergi-plastyta är polyetylen.

29. Förfarande enligt patentkravet 22, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att nämnda lågenergi-plastyta är polypropylen.

30. Förfarande enligt patentkravet 22, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att nämnda limkomposition befinner sig i ett tempe-
raturområde av ca. 160-220°C vid anbringandet.



Missing
part

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA 3734798 (CO9j 5/02)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

*Chemical Abstracts - referaatti, vol 84 (1976), 91125 A**JP 7528969*

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Riika Mäkelä

Allekirjoitus