

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 750174 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 750174

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.01.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.01.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **26.07.1975**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

25.01.1974 NL 7401014

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Stamicarbon, B.V., P.O. Box 10 Geleen, Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Schoen, Löwhardt Adolf Albert, Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)

2 •Busschers, F.A., Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Menetelmä termoplastiseen elastomeeriseen segmenttipolymeeriin perustuvan liiman valmistamiseksi

Förfarande för framställning av ett lim baserat på termoplastisk elastomerisk blockpolymer

STAMICARBON B.V., P.O. Box 10, Geleen, Alankomaat

Menetelmä termoplastiseen elastomeeriseen kappalekopolymeeriin perustuvan liiman valmistamiseksi - Förfarande för framställning av ett lim baserat på termoplastisk elastomerisk blockkopolymer

Keksintö koskee liimaa, jonka perusaineosana on termoplastista elastomeeristä kappalekopolymeeriä, liiman valmistamista ja sen käyttöä.

On tunnettua, että termoplastisia elastomeerisiä kappale-kopolymeerejä, jotka ovat tyyppiä $AB(A)_n$, jossa A esittää ei-elastomeeristä polymeerikappaletta, B elastomeeristä polymeerikappaletta, ja n on kokonainen luku 1-10, voidaan käyttää liimoissa. Hyvin tunnetut liimaseokset sisältävät sellaista termoplastista kappalekopolymeeriä, hartsi- maista ja nestemäistä tahmeuttavaa ainetta tai hapettumista estävää ainetta ja elastomeeristä polymeeriä pääasiallisina komponentteina (kts. etelä-afrikkalaisia patenttiselostuksia 7203895 ja 7107058).

Inertissä liuottimessa olevat termoplastisten elastomeeristen kappalekopolymeerien liuokset, joihin ei ole lisätty muita aineita, ovat tavallisesti vähemmän sopivia käytettäväksi liimoina, osittain sen vuoksi, että sellaisia liimoja käyttäen saadut tarttuvat pintakerrokset eivät kestä korkeampia lämpötiloja eivätkä vanhettumista.

Tämän keksinnön kohteena on saada aikaan parannettu termoplastinen elastomeerinen kappale-kopolymeeri-liima. Keksinnön erikoiskohteena on valmistaa tämän tyyppistä liimaa, joka soveltuu tyydytetystä tai vähän tyydyttämättömästä kumista tehtyjen substraattien, kuten esim. EPDM-kumien, liimaamiseen.

EPDM-kumeja on erikoisen vaikeaa liimata. Kaupasta saatavat liimat eivät aikaansaa riittävää adheesiota, eivätkä ne sen lisäksi kestä korkeampien lämpötilojen vaikutusta. Termi "EPDM-kumit" tarkoittaa eteeni-kopolymeerejä, joissa on vähintään yksi muu α -alkeenin ja, mikäli niin halutaan, yksi tai useampia polyeenejä. Niitä voidaan liimata sekä vulkanoituina että vulkanoimattomina. EPDM-kumit sisältävät tavallisesti 20-75 paino-% eteeniä, 25-80 paino-% jotakin muuta α -alkeenia, ja 0-10 paino-% yhtä tai useampaa polyeeniä. Esimerkkeinä mainittakoon kopolymeerit, jotka sisältävät eteeniä, propeenä ja yhtä tai useampaa ei-konjugoitua dieeniä, kuten 1,4-heksadieeniä, disyklopentadieeniä, 5-vinylinorborneeniä, 5-etylideeni-norborneeniä, tai 1,5-syklo-oktadieeniä. EPDM-kumit voivat sisältää tavanmukaisia täyteaineita ja lisäaineita kuten hiilimustaa, öljyä, pigmenttejä, stabiloivia aineita, voiteluaineita, antioksidantteja, silikatäyteaineita, liitua yms. Kopolymeerit voidaan vulkanoida tavalliseen tapaan, esimerkiksi peroksideilla ja/tai rikillä ja/tai rikkiä luovuttavilla aineilla, mikäli halutaan, yhdessä reaktiota kiihdyttävien, ultra-kiihdyttävien ja/tai vulkanointia hidastavien aineiden kanssa.

Keksinnön mukainen, termoplastinen, elastomeerinen kappalekopolymeeri-liima sisältää seoksen, jossa on nestemäinen inertti orgaaninen kantaja-aine, termoplastinen elastomeerinen kappale-kopolymeeri, joka on tyyppiä $AB(A)_n$, jossa A tarkoittaa ei-elastomeerisiä, päissä olevia polymeerikappaleita, B on elastomeerinen polymeerikappale, joka voi olla haarautunut, ja n tarkoittaa lukua 1-10, ja polymeeri, joka sisältää 2-5 reaktiokykyistä isosyanaattiryhmää molekyyliä kohti ja jonka polymeeriketjun molekyylipaino on välillä 500-10 000.

Nämä liimat kestävät varastointia, ovat hyvin helppoja käyttää ja kiinnittävät paremmin kuin esimerkiksi liuokset, jotka sisältävät ainoastaan termo-elastista kappale-kopolymeeriä liuotuksessa.

Keksinnön mukaiset liimat sisältävät tavallisesti 5-95 paino-% termoplastista elastomeeristä kappale-kopolymeeriä ja polymeeriä, joka

sisältää isosyanaattiryhmiä, laskettuna koko seoksesta. Seos sisältää mieluummin 5-60 paino-% kumpaakin aktiivista komponenttia liuotettuna inerttiin orgaaniseen liuottimeen, mutta parhaat tulokset on saatu 15-35 paino-%:n pitoisuuksilla. Myös korkeampia pitoisuuksia voidaan käyttää, mutta tällöin liima tulee hyvin viskoosiksi. 25 paino-%:sen liuoksen viskositeetti esimerkiksi on 7-11 poisea ja 30 paino-%:sen liuoksen viskositeetti 15-20 poisea. Isosyanaattiryhmiä sisältäviä polymeerejä voidaan tavallisesti käyttää 2-50 paino-%:n verran laskettuna suhteessa termoplastiseen elastomeeriseen kappale-kopolymeeriin; tämä pitoisuus on kuitenkin mieluummin 5-40 paino-%. Parhaat tulokset on saatu 5-15 paino-%:n määrillä.

Termoplastisen elastomeerisen kappale-kopolymeerin kaava on $AB(A)_n$, jossa A tarkoittaa ei-elastomeeristä kappaletta, B tarkoittaa elastomeeristä polymeerikappaletta, joka voi olla haarautunut, ja n on luku 1-10. n on mieluummin luku 1-3. A on mieluummin aromaattisen mono-alkenyyli-yhdisteen polymeerikappale, joka on ketjun päässä, ja B on haarautunut tai haarautumaton polymeerikappale, joka on muodostunut konjugoiduista dieeneistä.

Käytetty aromaattinen mono-alkenyyli-yhdiste voi olla styreeni, α -metyyli-styreeni, klooristyreeni ja/tai jokin muu styreenistä ja α -metyyli-styreenistä nukleofiilisen substituution kautta saatu johdannainen. Mieluummin kuitenkin käytetään styreeniä ja erityisesti α -metyyli-styreeniä.

Konjugoitu dieeni sisältää 4-12, mieluummin 4-6, hiiliatomia. Esimerkkeinä käytetyistä konjugoiduista dieeneistä mainittakoon 2-klooributadieeni, 2,3-dimetyyli-butadieeni ja varsinkin butadieeni ja isopreeni.

Keksinnön mukaisesti käytetyt kappale-kopolymeerit ovat alalla hyvin tunnettuja. Niitä valmistetaan tavallisesti käyttäen anionista reaktion alullepanijaa, mieluummin organolitium-yhdistettä, täysin tai pääasiallisesti ei-polaarisessa liuottimessa. Näitä kappale-kopolymeerejä voidaan valmistaa yksinomaan ns. peräkkäisellä polymerointimenetelmällä, jossa esimerkiksi lisätään aromaattista mono-alkenyyli-yhdistettä, konjugoitua dieeniä, ja lopuksi taas aromaattista mono-alkenyyliyhdistettä peräkkäin liuoksessa olevaan reaktiota alkuunpanevaan aineeseen.

Mutta mieluimmin kuitenkin käytetään kappale-kopolymeerejä, jotka on valmistettu käyttäen ns. linkki-menetelmää, jossa muodostetaan valmistuksen ensimmäisessä vaiheessa aktiivinen kaksi-kappale-kopolymeeri peräkkäin polymeroimalla ja sen jälkeen aktiiviset kaksi-kappale-kopolymeerit yhdistetään, jolloin muodostuu multi-kappale-kopolymeeri linkkiaineen avulla. Käytetty linkkiaine voi olla yhtä hyvin bifunktionaalinen kuin tri- tai polyfunktionaalinen. Riippuen valitun linkkiaineen funktion valenssista voi muodostua sekä lineaarinen kolmi-kappale- että haarautunut kappale-kopolymeeri, jossa 3, 4 tai useampia kaksois-kappaleita on liittynyt yhteen.

Myös silloin, kun muodostuu haarautuneita kappale-kopolymeerejä, on keskimäinen osa elastomeerinen kappale, vaikka tämän kappaleen rakenne on haarautunut, ja päätekappaleet ovat ei-elastomeerisiä polymeerikappaleita. Käytettävät linkkiaineet ovat alalla hyvin tunnettuja. Esimerkkeinä sopivista linkkiaineista mainittakoon karboksyylihappojen ja alkoholien mono-esterit ja diesterit, di-isosyanaatit, dihalogeeni-, trihalogeeni- tai polyhalogeeniyhdisteet, polyepoksidit, hiilimonoksidi, hiilidioksidi, hiili-disulfidi, polyaldehydit, polyanhydridit, karbonyylisulfidi ja kloorisilaanit. Erityisen sopivia ovat silaaniyhdisteet ja isosyanaattiyhdisteet kuten dialkyyli-dikloorisilaani, monoalkyyli-trikloorisilaani ja tolueeni-di-isosyanaatti.

Voi olla edullista käyttää kappale-kopolymeerejä, joiden keskiosa muodostuu polymeerikappaleesta, joka on konjugoituja dieeniryhmiä, jotka ovat täysin tai osittain hydratut.

Tämän avulla saadaan aikaan vielä suurempi resistenssi vanhettumista vastaan. Hydraus voidaan suorittaa tunnetulla tavalla käyttäen vetyä ja mukana on hydrauskatalysaattori.

Esimerkkejä erikoisen sopivista kappale-kopolymeereistä ja niiden valmistusmenetelmistä on selostettu yksityiskohtaisemmin alankomaalaisissa patenttihakemuksissa 6804491 ja 7312245.

Kappale-kopolymeerien molekyylipainot saattavat vaihdella erittäin paljon, mutta mieluimmin käytetään kappale-kopolymeerejä joissa on ei-elastomeerisiä kappaleita, joiden molekyylipainot ovat 5000-20 000. "Molekyylipaino" merkitsee tässä yhteydessä keskimääräistä molekyylipainoa. Molekyylipaino on mieluimmin 7500-17 000, koska parhaat tulokset on saavutettu näillä arvoilla.

Elastomeerisen polymeerikappaleen molekyylipaino ei ole kovin merkitsevä kappale-kopolymeerin ominaisuuksille. Parhaat tulokset saadaan tavallisesti molekyylipainoilla 20 000-100 000, erityisesti välillä 30 000-75 000. On pantava merkille, että annetut optimimolekyylipainot ovat riippuvaisia tuloksena olevan kappale-kopolymeerin rakenteesta. Täten on haarautuneissa polymeereissä elastomeerisen kappaleen optimimolekyylipaino usein suurempi kuin lineaarisissa kappale-kopolymeereissä, esimerkiksi välillä 30 000-200 000.

Keksinnön mukaisen liiman toinen pääkomponentti on polymeeri, joka sisältää 1-5 reaktiokykyistä isosyanaattiryhmää molekyyliä kohti ja jonka molekyylipaino on välillä 500-10 000. Näitä polymeerejä voidaan valmistaa antamalla di-isosyanaatin reagoida reaktiokykyisiä ryhmiä sisältävän polymeerin kanssa. Nämä polymeerit sisältävät mieluummin 2-3 reaktiokykyistä isosyanaattiryhmää molekyyliä kohti. Erittäin sopivia polymeerejä ovat di-isosyanaatin ja sellaisen polymeerin reaktiotuotteet, joka sisältää 2-5 hydroksyyliä molekyyliä kohti, mieluummin 2-3 hydroksyyliä molekyyliä kohti ja jonka molekyylipaino on välillä 500-10 000 ja jossa kaikki hydroksyyliä molekyyliä kohti korvautuneet di-isosyanaattiradikaalilla ja joka sisältää vielä yhden vapaan isosyanaattiryhmän. Näiden hydroksyyli-pääätteisten polymeerien molekyylipaino on 500-10 000, mutta mieluummin käytetään polymeerejä, joiden molekyylipaino on välillä 1000-7000, ja parhaat tulokset on saatu käyttämällä polymeerejä, joiden molekyylipainot ovat välillä 1500-4000. Isosyanaattiryhmien lukumäärä molekyyliä kohti saattaa olla 2-5, mieluummin 2-3, kun taas parhaat tulokset on saatu silloin, kun isosyanaattiryhmien keskimääräinen lukumäärä on 2-2,7 molekyyliä kohti. Esimerkkeinä polymeereistä, jotka sisältävät hydroksyyliä, ja jotka voivat muodostaa isosyanaattiryhmiä sisältävien polymeerien perusosan, ovat hydroksyyli-päätteiset polyeetterit, hydroksyyli-päätteiset polyesterit, jotka ovat rakentuneet dioleista ja dikarboksyylilipoista, hydroksyyli-päätteiset polylaktonit, polyakrylaatit, jotka sisältävät hydroksyyliä, ja kumimaiset polymeerit ja kopolymeerit, jotka sisältävät pääteasemissa olevia hydroksyyliä ja jotka ovat muodostuneet butadieenistä ja/tai isopreenistä ja, mikäli halutaan, mono-olefiinimäisesti tyydyttämättömistä ko-monomeereistä kuten styreneistä tai akrylonitriilistä. Mieluummin käytetään viimeksimainittuja kumimaisia polymeerejä, koska ne antavat paremman kestävyuden öljyn suhteen lopullisille kiinniliimautuville kerroksille. Esimerkkinä hydroksyyliä sisältävistä polymeereistä ovat polyalkyleeniglykolit kuten polyetyleeniglykoli, polypropyleeniglykoli,

polytetrahydrofuraani, eteenioksidista ja propeenioksidista valmistetut kopolymeerit; polyesterit, jotka on valmistettu butadiolista ja adipiinihaposta; polykaprolaktoni, polyvalerolaktoni; β -hydroksietyyliakrylaattista ja butyyliakrylaattista, metyyliakrylaattista, akryyliamidista, akrylonitriilistä, styreenistä tai muista monomeereistä valmistetut kopolymeerit.

Käytetty di-isosyanaatti voi olla mikä tahansa aromaattinen tai alifaattinen di-isosyanaatti, kuten esimerkiksi 2,4- tai 2,6-tolueeni-di-isosyanaatti, 4,4'-difenyylimetaani-di-isosyanaatti, heksametyleen-di-isosyanaatti, 4,4'-bifenyleeni-di-isosyanaatti, 4,4'-di-isosyanatodisykloheksyyli-metaani. Parhaana pidetään di-isosyanaatteja, jotka sisältävät erilaisen reaktiokyvyn omaavia isosyanaattiryhmiä, kuten esimerkiksi tolueeni-di-isosyanaatti. Hydroksyylejä pääteryhminä sisältävät polymeerit saadaan reagoimaan di-isosyanaattien kanssa yksinkertaisesti lämmittämällä niitä molempia jossakin sopivassa kantaja-aineessa ja mikäli halutaan käyttäen tunnettua katalysaattoria.

Käytetty kantaja-aine voi olla mikä tahansa useista tunnetuista liimoissa käytetyistä nestemäisistä kantaja-aineista. Jos liimaa käytetään EPDM-polymeerien liimaamiseen, niin käytetään mieluummin sellaista kantaja-ainetta tai niiden seosta, joka kostuttaa täysin EPDM-kumin. Näillä kantaja-aineilla on tavallisesti vähäinen polaarisuus, esimerkiksi aromaattiset kantaja-aineet kuten bentseeni, tolueeni, ksyleenit, klooribentseeni tai klooratut hiilivedyt kuten hiilitetrakloridi, dikloorimetaani, trikloorietaani, trikloorieteeni tai muut kantaja-aineet kuten tetrahydrofuraani tai niiden seokset. On mahdollista käyttää seoksissa myös sellaisia kantaja-aineita, jotka eivät sovi niin hyvin EPDM-liimaan, esimerkiksi seosta, jossa on sykloheksaania tai muita alifaattisia tai syklo-alifaattisia kantaja-aineita. EPDM-liiman suhteen on saatu hyviä tuloksia, kun käytetty kantaja-aine on tolueeni, ksyleeni, tetrahydrofuraani, näiden seoksia ja seoksia, joissa on sykloheksaania. Liimoihin, joilla liimataan muita aineita, on mahdollista käyttää useampia erilaisia kantaja-aineita. Jälkimmäisessä tapauksessa voidaan käyttää myös alifaattisia tai sykloalifaattisia kantaja-aineita kuten sykloheksaania, pentametyyliheptaania tai muita tunnettuja kantaja-aineita. Muita tässä tapauksessa käytettäviä kantaja-aineita ovat esimerkiksi metyylietyyliketoni tai etyyliasetaatti, mikäli halutaan, muiden kantaja-aineiden kanssa yhdistettyinä. Termi "kantaja-aine" käsittää myös liuottimet. Mieluummin käytetään sellaisia kantaja-aineita, jotka toimivat myös liuotti-

mina, varsinkin silloin kun liimaa käytetään EPDM-substraattien liimaamiseen, ja aktiivisten komponenttien konsentraatio on alle 60 paino-%. Kaikkien parhaimpina pidetään kantaja-aineita, joiden kiehumapiste on alle 150°C.

Keksinnön mukaista liimaa voidaan valmistaa siten, että komponentit lisätään erikseen valittuun kantaja-aineeseen ja sen jälkeen sekoitetaan nämä erilliset seokset, tai siten, että annetaan di-isosyanaatin reagoida hydroksyyli-ryhmiä sisältävän polymeerin liuoksen kanssa, jossa on mukana myös termoplastinen elastomeerinen kappale-kopolymeeri. Muita komponentteja ei välttämättä tarvita hyvän adheesion saamiseksi, mutta niitä voidaan lisätä, jos niin halutaan. Esimerkkeinä lisättävistä aineista ovat viskositeettia lisäävät aineet, antioksidantit, pigmentit, yhdisteet, jotka muodostavat kuumennettaessa vapaita radikaaleja, ja monomeeriset polyisosyanaatit.

Keksinnön mukaista liimaa on hyvin yksinkertaista käyttää, sitä suuremmalla syyllä, koska se on ns. yhden komponentin tyyppiä. Yhteen liitettävälle pinnoille voidaan panna liimakerros esimerkiksi sivelemällä, upottamalla esine liimaan tai ruiskuttamalla, minkä jälkeen pintojen annetaan olla ilman vaikutuksen alaisena jonkin aikaa, vaihdellen muutamasta sekunnista pariinkymmeneen minuuttiin, esimerkiksi 5 sekunnista 25 minuuttiin, erikoisesti 1-10 minuuttiin, ja sen jälkeen pinnat painetaan yhteen. Adheesio on heti alusta erinomainen, niin ettei ole tarpeellista puristaa voideltuja pintoja yhteen kauan aikaa. Liimakerros on yleensä kovettunut täydelleen 2-3 päivän kuluttua huoneenlämmössä, tai noin 1 tunnin kuluttua lämpötilassa 80°C.

Keksinnön mukainen liima soveltuu suhteellisen polaarista materiaalista tehtyjen substraattien liittämiseen, esimerkiksi metallin, puun, nahan, polyvinylikloridin, polyuretaanien, akrylaattien, polyeste-
reiden, puuvillan, paperin yms. Keksinnön mukainen liima soveltuu erittäin hyvin EPDM-kumin liimaamiseen, jos termoplastinen elastomeerinen kappale-kopolymeeri sisältää ei-elastomeerisiä kappaleita, jotka on johdettu α -metyyli-styreenistä tai α -metyyli-styreenistä, jossa on lisäksi vähemmän kuin 10 % muita vinyyli-monomeerejä, kuten styreeniä. Käyttämällä termoplastisia elastomeerisiä kappale-kopolymeerejä, jotka muodostuvat ei-elastomeerisistä α -metyyli-styreeni-kappaleista ja elastomeerisistä butadieeni-kappaleista, on mahdollista saada liimoja, jotka ovat parempia kuin kaikki muut tunnetut liimat, joita

on suositeltu EPDM-kumin liimaamiseen, mitä tulee alkuvaiheen adheesioon, lopulliseen adheesioon ja kestävytyteen korkeiden lämpötilojen ja vanhettumisen vaikutusta vastaan. Näitä liimoja voidaan käyttää liimaamaan EPDM-kumista tehtyjä artikkeleita toisiinsa tai liimaamaan EPDM-kumia materiaaleihin, jotka ovat helpompia liimata, esimerkiksi metalliin, lakkapintoihin, polyvinyylikloridiin, pehmitettyyn polyvinyylikloridiin. Mutta kun liimataan pehmitettyä PVC-muovia, jossa pehmittimen pitoisuus on suuri, on suositeltavaa käyttää pehmittimen hikoilun estämiseksi suojaava kerros polymetyyli-metakrylaattia ja/tai kloorattua polyvinyylikloridia. Sekä vähän että runsaasti täyteaineita sisältäviä EPDM-kumeja voidaan liimata erinomaisen hyvin liimalla, joka sisältää termoplastisia elastomeerisiä kappale-kopolymeerejä, jotka on valmistettu α -metyyli-styreenistä ja butadieenistä.

EPDM-kumille erinomaista liimaa saadaan valmistamalla liuos, joka sisältää liuotinta tai liuotinseosta, joka kostuttaa täydelleen EPDM:n, termoplastista elastomeeristä kappale-kopolymeeriä, jonka kaava on $AB(A)_n$, jossa n on luku 1-3, A esittää ei-elastomeeristä polymeerikappaletta, joka muodostuu yksinomaan tai lähes yksinomaan α -metyyli-styreeni-yksiköistä, ja B on elastomeerinen polymeerikappale, joka muodostuu butadieeni- ja/tai isopreeni-yksiköistä, ja elastomeeristä polymeeriä, joka sisältää 2-3 isosyanaattiryhmää polymeerimolekyyliä kohti ja jonka molekyylipaino on välillä 1500-4000, ja kappale-kopolymeeri ja isosyanaattiryhmiä sisältävä polymeeri yhdessä muodostavat 20-35 paino-% liuoksesta ja isosyanaattiryhmiä sisältävän polymeerin määrä on 5-15 paino-% laskettuna kappale-kopolymeeristä.

Keksintöä valaistaan vielä muutamien esimerkkien avulla, mutta sitä ei rajoiteta niissä mainittuihin suoritustapoihin.

A. Suoritettiin testejä liimaseoksilla, jotka oli tehty seuraavista termoplastisista kappale-kopolymeereistä.

koodi	kokoomus	linkki- aine	sulamis- indeksi 190 ^o C; 10 kg	jäykkyys 300 % kg/cm ²	murto- lujuus kg/cm ²	murto- venymä %
T-1 ^x)	S-B-S	tunte- maton	0,25	21	212	1000
T-2 ^{xx})	S-I-S	tunte- maton	noin 24	8	136	1410
T-3	α-MS-B-α-MS	amyyli- asetaat- ti	2,5	26	289	910
T-4	sama	diamyy- li-dikloo- risilaani	1,4	42	331	670
T-5	sama	monoamyy- li-trikloo- risilaani	0,33	50	320	570
T-6	sama	tina- tetraklo- ridi	noin 5	28	246	710
T-7	sama	toluee- ni-di-iso- syanaatti	4	20	240	1200

S	= styreeni	x)	kaupallinen tuote	Cariflex	TR 1101
B	= butadieeni				(Shell)
I	= isopreeni	xx)	kaupallinen tuote	Cariflex	TR 1107
α-MS	= α-metyyli-styreeni				(Shell)

B. Suoritettiin testejä liimaseoksilla, joissa oli jokin isosyanaatteja sisältävä polymeeri, M-1 - M-6. Polymeerit M-1 - M-5, viimeksi mainittu mukaan luettuna, oli saatu antamalla tolueeni-di-isosyanaatin reagoida hydroksyyli-ryhmiä sisältävien polymeerien kanssa, jotka on mainittu taulukossa.

koodi	OH-ryhmiä sisältävä polymeeri	OH:n funktio- naalinen va- lenssi	OH-pitoisuus mg-ekviv./g
M-1	lineaarinen polykaprolaktoni-dioli, molekyyllipaino 2000 kaupallinen tuote NIAX-PCP-0240 (Union Carbide)	2	1,0
M-2	butadieeni-akrylonitriili-kopoly- meeri 85/15, kaupallinen tuote CN-15	2,1-2,6	0,70
M-3	butadieeni-styreeni-kopolymeeri 75/25, kaupallinen tuote CS-15	2,1-2,6	0,75

M-4	polybutadieeni, kaupallinen tuote R-15 M	2,1-2,6	0,75
M-5	butyyliakrylaatti-styreeni-me- tyyli-metakrylaatti- β -hydroksi- etyyliakrylaatti-kopolymeeri	-	1,12
M-6	polyeetteri-isosyanaatti, jonka päissä isosyanaattiryhmät, iso- syanaatti-pitoisuus noin 4,1 %, kaupallinen tuote Adiprene-L-100 (Du Pont)		

Polymeerit M-1 - M-5, jälkimmäinen mukaanluettuna, on valmistettu liuottamalla hydroksyyli-päätteistä polymeeriä ja tolueeni-di-isosyanaattia kuivaan tolueeniin noin 50 %:n pitoisuuteen asti. Käytetään vähintään niin paljon tolueeni-di-isosyanaattia, että kaikki hydroksyyli-ryhmät muuttuvat di-isosyanaatti-radikaaleiksi, mutta polymeeri sisältää vielä yhden vapaan isosyanaattiryhmän, mieluummin 1-1,1 mooli-ekvivalenttia hydroksyyli-ryhmää kohti. Konversio on täydellinen, kun on kuumennettu 1 tunnin ajan lämpötilassa 115°C sekoittaen täysin vedettömissä olosuhteissa ja typpi-atmosfäärissä.

C. Saatiin liimaseoksia valmistamalla ensiksi 25-paino-%:nen termoplastinen kappale-kopolymeeriliuos kuivaan tolueeniin tai johonkin muuhun liuottimeen ja lisäämällä sen jälkeen sellainen määrä isosyanaattiryhmiä sisältävän polymeerin liuosta, että saatiin haluttu painosuhde kappale-kopolymeerin ja isosyanaattiryhmiä sisältävän polymeerin välille.

D. Käytetyt aineet olivat näytteitä, kooltaan 15 x 1 x 2,5 cm, jotka oli tehty mustasta (täyteaineena hiilimustaa) tai valkeasta (täyteaineena liitua) EPT:stä - kaupallinen tuote Keltan 512, DSM - ja profiloituja artikkeleita sienimäisestä EPT-kumista, poikkileikkauspinta 2,5 cm². Käytettiin lisäksi 25 x 0,2 x 5 cm kokoisia näytteitä pehmitetystä polyvinyylikloridista (100 osaa PVC:tä, kaupallinen tuote Varlan 6600, DSM, 60 osaa dioktyyli-ftalaattia ja 40 osaa liitua), jotka oli päällystetty polymetyyli-metakrylaatin ja jälkiklooratun PVC:n seoksella pehmentimen hikoilun estämiseksi. Käytettiin myös 25 x 5 cm kokoisia näytteitä, jotka olivat terästä ja päällystetty kaupallisella autolakkakerroksella, joka oli akrylaattia.

E. Suoritettiin testejä puhdistamalla liimattavat pinnat rasvasta trikloorietaanilla tai tolueenilla ja peittämällä ne ohuella liima-

kerroksella joko sivelemällä tai kastamalla. Esineiden annettiin olla ilman vaikutuksen alaisina jonkin aikaa (6 min, ellei ilmoiteta toisin) ja pantiin sen jälkeen päittäin toistensa päälle ja puristettiin 5 kg:n puristimen avulla jonkin aikaa, jonka jälkeen liitانتä koveni huoneenlämmössä 3 päivää.

Liimattujen substraattien sitovuus määrättiin Instron - vetolaitteella lämpötilassa 20°C (ellei ilmoiteta toisin). Päittäin liimattuja näytteitä venytettiin pituussuunnassa, EPT:n ja pehmitetyn PVC:n liitoksia 180°:een kulmassa ja liimattuja ETP:n ja lakatun teräksen liitoksia 90°:een kulmassa.

Esimerkki I

Musta huokoinen kumi liimattiin kiinni pehmitettyyn PVC:hen liimalla, joka oli tolueeniliuosta, joka sisälsi 30 % T-7 ja M-2; T-7/M-2 painosuhde oli 90/10.

Tulokset on kerätty taulukkoon.

koveni 20 ^o :ssa C ajassa	irtirepimisvoima kg/2,5 cm						poikkeava lämpötila mit- tauksen aikana
	avoinnaoloaika liimauksen yhteydessä minuuteissa						
	1	3	5	6	7	10	
1 min	0,10	0,58	1,20	1,03	1,15	0,80	-
1 tunti	-	-	-	4,63	-	-	-
5 tuntia	-	-	-	7,90 [*]	-	-	-
24 tuntia	-	-	-	8,00 [*]	-	-	-
72 tuntia	6,90 [*]	7,65 [*]	8,00 [*]	9,50 [*]	6,50 [*]	6,40 [*]	-
72 tuntia				5,15			50 ^o C
72 tuntia				2,15			70 ^o C
72 tuntia				1,10			90 ^o C

Kun näytteet olivat kovettuneet 72 tuntia, niitä pidettiin ilmassa tai vedessä joitakin päiviä 70°C:ssa. Kussakin tapauksessa avoinnaoloaika liimauksen yhteydessä oli 6 minuuttia ja lämpötila mittauksen aikana oli 20°C. Tulokset on koottu taulukkoon.

päivien irtirepimisvoima kg/2,5 cm
luku-
määrä

ilmassa	1	2	3	5	7	14						
vedessä							1	2	3	5	7	14
	6,40 ^x	5,90 ^x	5,75 ^x	4,65 ^x	4,65 ^x	5,25 ^x	4,95 ^x	5,15 ^x	4,25 ^x	4,80 ^x	4,85 ^x	5,55 ^x

Huomautus: Jos irtirepimisvoiman suuruusarvon kohdalla on tässä ja seuraavissa taulukoissa tähden merkki, se tarkoittaa, että murtuminen tapahtui vain EPT-aineessa. Liimakerroksen liimaava voima on siis suurempi kuin merkitty arvo.

Esimerkki II

Mustaa sienimäistä EPDM-kumia liimattiin kiinni pehmitettyyn PVC:hen käyttäen liimaa, joka oli 30-prosenttista tolueeniliuosta, joka sisälsi kappale-kopolymeeriä T-1 ja isosyanaattiryhmiä sisältävää polymeeriä M-2; suhde T-1/M-2 oli 90/10. Tulokset on koottu taulukkoon.

koveni	irtirepimisvoima kg/2,5 cm					
20 ^o :ssa C,						
ajassa	avoinnaoloaika liimauksen yhteydessä, minuuttia					
	1	3	5	6	7	10
1 tunti	-	-	-	1,20	-	-
5 tuntia	-	-	-	2,38	-	-
24 tuntia	-	-	-	3,75	-	-
72 tuntia	5,20	4,60	4,0	3,90	4,15	4,50

Täydelleen kovettuneissa näytteissä, jotka oli liimattu siten, että avoinnaoloaika oli 6 minuuttia, oli tarvittava irtirepimisvoima 1,58 kg/2,5 cm lämpötilassa 50°C, 0,38 kg/2,5 cm lämpötilassa 70°C ja 0,06 kg/2,5 cm lämpötilassa 90°C.

Liima soveltuu esim. PVC:n tai ABS:n liimaamiseen, mutta on vähemmän sopivaa liimaamaan EPDM-kumia.

Esimerkki III

Valkoista sienimäistä EPDM-kumia liimattiin kiinni pehmenettyyn PVC:hen käyttäen samaa liimaliuosta kuin esimerkissä 1, mutta tässä tapauksessa käytettiin liuottimena tolueenin ja sykloheksaanin seosta suhteessa 70/30. Tulokset on koottu taulukkoon.

koveni 20°C:ssa ajassa	irtirepimisvoima kg/2,5 cm					
	avoinnaoloaika liimauksen yhteydessä, minuuteissa					
	1	3	5	6	7	10
1 minuutti	0,60	0,70	0,63	1,28	1,05	0,90
72 tuntia	7,55 [*]	8,00 [*]	7,50 [*]	-	6,85 [*]	6,70 [*]

Esimerkki IV

Mustaa sienimäistä EPDM-kumia liimattiin kiinni lakattuun teräslevyyn käyttäen samaa liimaa kuin esimerkissä III. 3 päivän kovettumisen jälkeen tarvittava irtirepimisvoima oli 10,85^{*} kg/2,5 cm 20°C:ssa, 5,25 kg/2,5 cm 50°C:ssa, 3,10 kg/2,5 cm 70°C:ssa ja 1,00 kg/2,5 cm 90°C:ssa.

Kun näytteet olivat saaneet vanhettua 70°C:ssa 7 päivää ilmassa, oli tarvittava irtirepimisvoima vielä 6,10^{*} kg/cm² ja 7 päivän vanhettumisen jälkeen 70°C:ssa vedessä tarvittiin vetovoima 5,90^{*} kg/2,5 cm.

Esimerkki V

Mustia profiloituja, sienimäisestä EPDM-kumista tehtyjä artikkeleita liimattiin päittäin yhteen käyttäen samaa liimaa kuin esimerkissä I; kontaktipinta oli 2,2 cm². Tulokset on koottu taulukkoon.

koveni 20°C:ssa ajassa	venytysvoima ennen murtumaa, kg/2,2 cm ²					
	avoinnaoloaika liimauksen yhteydessä minuuteissa					
	1	3	5	6	7	10
1 minuutti	0,80	2,50	4,70	5,20	6,20	4,00
1 tunti	18,80	19,00	13,20	14,20	9,20	-
24 tuntia	23,40	29,50	29,00	25,40	15,00	-
72 tuntia	25,50 [*]	32,50	27,00	28,90	31,00	-

Keksinnön mukainen EPDM-liima on siis sopivaa profiloitujen artikkeleiden liimaamiseen päät vastakkain, mihin tähän asti on tarvittu syanakrylaattiliimoja, jotka ovat kalliita ja vaikeita käyttää.

Esimerkki VI

Toistettiin esimerkki V käyttäen liimaliuosta, jonka väkevyys oli 25 ja 30 paino-%.

Pinnat saivat olla auki 6 min ja kovettua 3 x 24 h lämpötilassa 20°C, jonka jälkeen venytysvoima mitattiin eri lämpötiloissa. Mittaustulokset on mainittu taulukossa.

Mittaus- lämpö- tila	venytysvoima repeämiseen saakka, kg/2,2 cm ²	
	25 prosenttinen liuos	30 prosenttinen liuos
20°C	39,3	34,8
50°C	33,2	19,4
70°C	24,8	16,9
90°C	18,7	15,0

Kun 30-prosenttisella liimalla tehty liimaliitos oli saanut vanhettua joko ilmassa tai vedessä 70°C:ssa, suoritettiin seuraavat mittaukset (20°C:ssa).

vanhettumisaika	venytysvoima repeämiseen asti, kg/2,2 cm ²	
	ilma	vesi
24 tuntia	42,5	41,0*
2 x 24 tuntia	43,2	44,4*
3 x 24 tuntia	48,9*	45,6*
5 x 24 tuntia	> 50* 1)	45,5*
7 x 24 tuntia	> 50* 1)	> 50* 1)
14 x 24 tuntia	39,8*	43,7*

1) vetolaitteen yläraja

Esimerkki VII

Sienimäistä mustaa EPDM-kumia liimattiin kiinni pehmennettyyn PVC:hen käyttäen tolueeniliuoksia, jotka sisälsivät kappale-kopolymeriä T-7 ja isosyanaattiryhmiä sisältävää polymeeriä M-3; suhde T-7/M-3 vaihteli.

Irtirepiminen suoritettiin lämpötilassa 20°C (3 päivän kovettuminen 20°C:ssa ja sen jälkeen vanhettuminen vedessä 70°C:ssa).

Tulokset on koottu taulukkoon.

suhde T-7/M-3	adheesio arviointi
95/5	repeäminen tapahtuu vain EPDM-substraatissa
90/10	repeäminen tapahtuu vain EPDM-substraatissa
80/20	osittainen repeäminen EPDM-substraatissa, osittainen irtoaminen liimakerroksen ja substraatin pinnan välissä
60/40	repeäminen liimakerroksessa ja liimakerroksen ja substraatin pinnan eroaminen
40/60	repeäminen liimakerroksessa ja suhteellisen pienen repimiskestävyys
0/100	repeäminen liimakerroksessa heikkojen voimien vaikutuksesta

Esimerkki VIII

Mustaa sienimäistä EPDM-kumia liimattiin kiinni PVC:hen käyttäen eri kokoomuksia omaavia liimoja ja vertauksen vuoksi myös liuoksia, jotka sisälsivät ainoastaan termoplastista kappale-kopolyymeeriä. Liimat sisälsivät 25-30 paino-% aktiivisia komponentteja, liuotin oli tolueenia. Adheesio määrettiin kvalitatiivisesti vetokokeilla 3 päivän kovettumisen jälkeen 20°C:ssa (H), ja kolmen päivän kovettumisen + 3 päivän vanhettumisen jälkeen ilmassa (A) tai vedessä (W) lämpötilassa 70°C.

Tulokset on koottu taulukkoon.

A termoplastinen kappale-kopolyymeeri	B isosyanaattiryhmiä sisältävä polymeeri	suhde A/B	adheesio arviointi		
			H		W
T-1	M-3	90/10	m	s	s
T-1	M-2	90/10	m	s	s
T-1	-	-	s	s	s
T-2	M-3	90/10	m	s	s
T-2	M-2	90/10	m	s	s
T-2	-	-	s	s	s
T-3	M-3	90/10	g	g	g
T-3	M-2	90/10	g	g	g
T-3	-	-	g	m	s
T-4	M-3	90/10	g	g	g
T-4	M-2	90/10	g	g	g
T-4	-	-	g	m	s
T-5	M-3	90/10	g	g	g
T-5	M-2	90/10	g	g	g
T-5	-	-	g	m	s
T-6	M-3	90/10	g	g	g
T-6	M-2	90/10	g	g	g
T-6	-	-	g	m	s
T-7	M-3	90/10	g	g	g
T-7	M-2	90/10	g	g	g
T-7	-	-	g	m	s
T-7	M-1	90/10	g	g	g
T-7	M-4	90/10	g	g	g
T-7	M-5	90/10	g	g	g
T-7	M-6	90/10	g	g	g

Taulukon merkkien selitys:

- g = hyvä tarttumaluku; repeäminen vain EPDM-substraatissa
 m = keskimääräisen hyvä tarttumaluku; osittainen repeäminen substraatissa, osittain irtilähteminen liimakerroksen ja substraatin välillä
 p = huono tarttumaluku; irtaantuminen ainoastaan liimakerroksen ja substraatin välillä.

Esimerkki IX

Vertauksen vuoksi liimattiin mustaa sienimäistä EPDM-kumia pehmitettyyn PVC:hen käyttäen kaupallisesti saatavia kumiliimoja valmistajan ilmoittamissa parhaissa olosuhteissa. Irtirepimiskestävyys määrättiin 3 päivän kovettumisen jälkeen 20°C:ssa. Tulokset on koottu taulukkaan.

irtirepimisvoima kg/2,5 cm	liimatyyppe	kaupallinen nimi ja valmistaja
1,7	neopreeni-liima	Novaflex 58 Titan, valm. CIC
1,5	neopreeni-liima	Frencken 1000, valm. Frencken
1,8	polyuretaani-liima	Sabaplast T-70, valm. Saba
0,7	40% polyuretaania tolueenissa	Estane 5710, valm. Goodrich
3,0	100 osaa karboksyyli-päätteistä butadieeni-akrylonitriili-kumia Hycar MTBN, valm. Ciago + 80 osaa polyamidia (Versamid 140) ja 80 osaa polyepoksidia (Epikote 828)	

Jokaisessa tapauksessa tapahtuu irtoaminen kumin ja liimakerroksen välistä. Viimeksi mainittu resepti on Ciago yhtiön suositttelema.

Esimerkki X

Sienimäistä EPDM-kumia liimattiin erilaisiin substraatteihin käyttäen 20-paino-%:sta T-7 kappale-kopolymeerin ja isosyanaattiryhmiä sisältävän M-2 polymeerin liuosta (T-7/M-2 suhde oli 90/10) tolueenin ja heksaanin seoksessa (10/90). Avoinnaoloaika oli 6 min, kovettumisaika 72 h 20°C:ssa. Saatiin seuraavat tulokset:

substraatti	irtirepimisvoima kg/2,5 cm
nailon-6	12,2
polykarbonaatti	6,5
ABS	10,0
polybutyleeni-tereftalaatti	10,0
EPDM-kalvo, joka sisältää runsaasti täyteaineita (200 osaa hiili-mustaa ja 100 osaa öljyä)	5,0

Esimerkki XI

Sienimäistä EPDM-kumia liimattiin lakattuun teräslevyyn käyttäen esimerkissä IX kuvattua liimaa (avoinnaoloaika 6 min, kovettumisaika 72 tuntia 20°C:ssa). Irtirepimisvoima oli 10,8 kg/2,5 cm. Kun käytettiin 20-%:sta T-7:n liuosta tolueeni/sykloheksaanissa (10/90), saatiin irtirepimisvoiman suuruudeksi 5,0 kg/2,5 cm.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa liimaa, jonka perusaineosana on termoplastista elastomeeristä kappale-kopolymeeriä, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan seos, joka sisältää nestemäisen inertin orgaanisen kantaja-aineen, termoplastisen elastomeerisen kappale-kopolymeerin, joka on tyyppiä $AB(A)_n$, jossa A esittää päässä olevia ei-elastomeerisiä polymeerikappaleita, B esittää elastomeeristä polymeerikappaletta - joka voi olla haarautunut - ja n on jokin luku 1-10, ja polymeerin, joka sisältää 2-5 reaktiokykyistä isosyanaattiryhmää molekyyliä kohti ja jonka molekyyliketjun molekyylipaino on välillä 500 ja 10 000.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kappale-kopolymeeriä ja isosyanaattiryhmiä sisältävää polymeeriä on liuenneina mukana määrältään 5-60 paino-% laskettuna seoksen painosta.
3. Patenttivaatimusten 1-2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kappale-kopolymeeriä ja isosyanaattiryhmiä sisältävää polymeeriä on yhteensä määrältään 15-35 paino-% seoksen painosta.
4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että isosyanaattiryhmiä sisältävää polymeeriä on määrältään 5-40 paino-% laskettuna termoplastisen elastomeerisen kappale-kopolymeerin painosta.
5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että isosyanaattiryhmiä sisältävää polymeeriä on määrältään 5-15 paino-% laskettuna termoplastisesta elastomeerisestä kappale-kopolymeeristä.
6. Patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että isosyanaattiryhmiä sisältävän polymeerin polymeeriketjun molekyylipaino on välillä 1000 ja 7000.

7. Patenttivaatimusten 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että isosyanaattiryhmiä sisältävän polymeerin polymeeriketjun molekyylipaino on välillä 1500 ja 4000.
8. Patenttivaatimusten 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että isosyanaattiryhmiä sisältävässä polymeerissä on 2-3 vapaata isosyanaattiryhmää molekyylillä kohti.
9. Patenttivaatimusten 1-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että isosyanaattiryhmiä sisältävä polymeeri on saatu di-isosyanaatin ja polymeerin, joka sisältää molekyylillä kohti 2-3 hydroksyyli-ryhmää, reagoidessa keskenään ja viimeksi mainittu on valittu ryhmästä, johon kuuluvat hydroksyyli-päätteiset polyeetterit, hydroksyyli-päätteiset polyesterit, jotka muodostuvat diolista ja dikarboksyylihaposta, hydroksyyli-päätteiset polylaktonit, hydroksyyli-ryhmiä sisältävät polyakrylaatit, telekeeliset kumimaiset homo-polymeerit, jotka sisältävät hydroksyyli-ryhmiä ja ovat muodostuneet konjugoiduista alifaattisista dieeneistä, ja kumimaiset kopolymeerit, jotka sisältävät pääteasemissa olevia hydroksyyli-ryhmiä ja ovat muodostuneet yhdestä tai useammasta konjugoidusta alifaattisesta dieenistä yhdessä yhden tai useamman kopolymeroituvan olefiinimäisesti tyydyttämättömän ko-monomeerin kanssa, jossa reaktiotuotteessa kaikki hydroksyyli-ryhmät ovat korvautuneet di-isosyanaattiradikaaleilla, jotka vielä sisältävät yhden reaktiokykyisen isosyanaattiryhmän.
10. Patenttivaatimusten 1-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että isosyanaattiryhmiä sisältävä polymeeri on saatu di-isosyanaatin ja kumimaisen homopolymeerin tai kopolymeerin reaktion tuloksena ja viimeksi mainittu sisältää 2-3 pääteasemassa olevaa hydroksyyli-ryhmää molekyylillä kohti ja on muodostunut vähintään yhdestä konjugoidusta alifaattisesta dieenistä ja, mikäli niin halutaan, yhdestä tai useammasta kopolymeroituvasta olefiinimäisesti tyydyttämättömästä ko-monomeeristä.
11. Patenttivaatimusten 1-10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että termoplastinen elastomeerinen kappale-kopolymeeri on tyyppiä $AB(A)_n$, jossa n esittää lukua 1-3, A on ei-elastomeerinen päätepolymeerikappale, joka muodostuu täydelleen tai suurimmaksi osaksi α -metyyli-styreeni-yksiköistä, ja B on haarautunut tai haarautumaton elastomeerinen polymeerikappale, joka muodostuu yksiköistä, jotka on

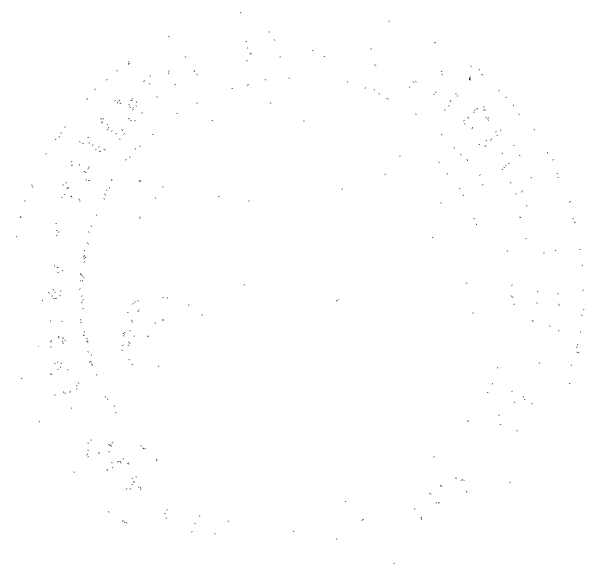
johdettu yhdestä tai useammasta konjugoidusta dieenistä.

12. Patenttivaatimusten 1-11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että termoplastinen elastomeerinen kappale-kopolymeeri on tyyppiä $AB(A)_n$, jossa n esittää lukua 1-3, A on ei-elastomeerinen polymeerikappale, joka muodostuu α -metyyli-styreeni-yksiköistä, ja jonka molekyylipaino on välillä 7500 ja 17 000, ja B on haarautunut tai haarautumaton elastomeerinen polymeerikappale, joka muodostuu butadieeni-yksiköistä ja jonka molekyylipaino on välillä 30 000 ja 75 000.

13. Patenttivaatimusten 1-12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään kantaja-ainetta tai kantaja-aineita, jotka kuuluvat ryhmään aromaattiset hiilivedyt, klooratut alemmat hiilivedyt, joissa on 1-4 hiiliatomia, ja tetrahydrofuraani.

14. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1-13 mukaisen menetelmän avulla valmistettu liima, joka soveltuu erityisesti EPDM-kumeista tehtyjen substraattien kiinniliimaamiseen samasta tai eri materiaaleista tehtyihin substraatteihin.

15. Menetelmä, jonka avulla voidaan liimata EPDM-kumista tehtyjä substraatteja, t u n n e t t u siitä, että liimaus suoritetaan, muuten tunnetulla tavalla, käyttäen liimaa, joka sisältää aineosina seoksen, jossa on inertti orgaaninen kantaja-aine, termoplastinen elastomeerinen kappale-kopolymeeri, joka on tyyppiä $AB(A)_n$, jossa n esittää lukua 1-3, A on ei-elastomeerinen päätepolymeerikappale, joka muodostuu α -metyyli-styreeniyksiköistä, B on elastomeerinen haarautunut tai haarautumaton polymeerikappale, joka muodostuu butadieeni-yksiköistä, ja polymeeri, joka sisältää 2-3 vapaata isosyanaattiryhmää molekyyliä kohti ja jonka molekyylipaino on välillä 500-10 000.



Missing part