

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 130731
[C] (45) PATENT MEDDELT
29. JAN. 1975

(51) Int. cl. C 09 k 3/10

(52) Kl. 22k-3/10

(21) Patentsøknad nr. 166.825

(22) Inngitt 13.2.1967

(23) Løpedag 13.2.1967

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 21.10.1974

(30) Prioritet begjært fra: 14.2.1966 Sverige,
nr. 1823/66

(71)(73) Aktiebolaget Bofors,
690 20 Bofors, Sverige.

(72) Allan Rickard Benjamin Furendal, Filipstadsvägen 19 A og
Rolf Sören Carlsson, Bergsmansgatan 56 B, begge:
691 00 Karlskoga, Sverige.

(74) Siv.ing. Erling Quande.

(54) Fugemasse av énkomponenttypen, inneholdende
en akrylatkopolymer som bindemiddel.

Oppfinnelsen angår en fugemasse av énkomponenttypen,
hvor bindemidlet utgjøres av en akrylatkopolymer og hvor massens
stivning skjer ved fordampning av oppløsningsmiddel.

Fra DT-PS 749828 er det kjent å anvende poly(alkylakry-
later) som bindemiddel for kitt og sparkelmasser. Det angis at man
kan anvende lavmolekylært, sirupaktig poly(butylakrylat) sammen med
en mindre mengde av en tilsvarende polymer med meget høy molekylvekt.
Man oppnår herved kitt med god værbestandighet, seighet og strekk-
barhet. Som fyllstoff nevnes bare talkum. Til forbedring av stryk-
barheten kan det tilsettes et flyktig oppløsningsmiddel.

"Ulmanss Encyklopädie der technischen Chemie", vol. 9
(1957), s. 570, nevner poly(butylmetakrylat) som elastisk, vær-
bestandig kitt med god festeevne.

E.H. Riddle: "Monomeric Acrylic Esters" (1954) gir en oversikt over poly(akrylakrylatenes) og poly(alkylmetakrylatenes) egenskaper, såsom klebrighet, sprøhetstemperatur og glassomvandlingstemperatur (T_g). Kopolymerer omtales imidlertid ikke, og heller ikke anvendelsesområder.

Det har nå vist seg at alkylakrylatkopolymerer, av en type som skal defineres nærmere i det følgende, har en rekke fordeler når de sammenlignes med homopolymerene. Når de anvendes som tetningsmiddel i fuger som er utsatt for bevegelse, er de mindre tilbøyelige til å løsne (vedheftningsbrudd). Kopolymerene har høyere plastisitet (føyelighet) i fuger i bevegelse og er samtidig mindre utsatt for tilsmussing.

Gjenstanden for den foreliggende oppfinnelse er således en fugemasse av énkomponenttypen, bestående av 25 - 70 vekt%, basert på det samlede tørrstoffinnhold, av en alkylakrylatpolymer som bindemiddel, idet resten av tørrstoffet i det alt vesentlige utgjøres av pulver- eller fiberformig fyllstoff, samt et flyktig oppløsningsmiddel for polymeren, og fugemassen er særpreget ved at bindemidlet er en oppløsningskopolymer av 30 - 85 vekt% av et alkylakrylat med 4 - 8 karbonatomer i alkylgruppen og 70 - 15 vekt% av en hardhetsbefordrende monomer bestående av metylmetakrylat, n-butylmetakrylat, etylmetakrylat, akrylnitril eller styren, idet kopolymeren har en T_g -verdi mellom -50°C og 10°C og en relativ viskositet av 1,1 - 1,3.

Med uttrykket "i alt vesentlig utgjøres av pulver- eller fiberformig fyllstoff" skal forstås at det i tillegg til kopolymeren og fyllstoffet kan være tilstede inntil 5 vekt%, beregnet på den samlede fugemasse, av et eller flere faste organiske tilsetningsstoffer som forbedrer massens reologiske egenskaper og/eller vedheftningsegenskaper.

Ifølge en foretrukken utførelsesform inneholder kopolymeren inntil 5 vekt% av en kopolymerisert etylenisk umettet carboxylsyre. Dette tjener til å forbedre massens vedheftningsegenskaper.

Kopolymeren skal altså - foruten akrylatmonomeren - inneholde 15 - 70, som regel ikke over 50, vekt% av en hardhetsfremmende monomer som har til oppgave å gi ønsket T_g -verdi, ønskede oppløselighetsegenskaper og øvrige kombinasjoner av ønskede egenskaper.

Tg (i °C) for homopolymerene av disse monomerer er: n-butylmetakrylat (Tg = 17), etylmetakrylat (Tg = 47), akrylnitril (Tg = 95), styren (Tg = 100) og metylmetakrylat (Tg = 105).

Jo høyere Tg-verdi den hårdhetsfremmende monomers homopolymer har, jo mindre mengde monomer kan inngå i kopolymeren, dersom ønsket Tg-verdi skal oppnås. Således kan n-butylmetakrylat inngå i den maksimale mengde, 70 vekt%, metylmetakrylat og styren i inntil 50 vekt% og akrylnitril i inntil 40 vekt%. Valget av hårdhetsfremmende monomer påvirker ikke bare kopolymerens Tg, men også oppløselighetsegenskaper og mekaniske egenskaper som elastisitet. Monomerer inneholdende alkylgrupper med flere karbonatomer, som butylmetakrylat, eller sykliske grupper (styren) bidrar til å gjøre polymeren oppløselig i alifatiske hydrokarboner, men uoppløselig i hydrofile oppløsningsmidler. Akrylnitril bidrar til å gjøre polymeren elastisk, samtidig som den blir mindre oppløselig i alifatiske hydrokarboner. Derimot forbedres oppløseligheten i oppløsningsmiddel av hydrofil karakter. For ulike formål kreves fugemasser med ulike egenskaper.

Når ferdig fugemasse anvendes på porøse eller ujevne overflater, fåes som regel tilstrekkelig vedheftning. Ved anvendelse på slette, ikke sugende overflater, som glass og metall, kan det som sagt være fordelaktig om polymeren inneholder monomerer med vedheftningsfremmende syregrupper. Som eksempel på slike monomerer kan nevnes akrylsyre, metakrylsyre og itakonsyre. Med et øket innhold av disse monomerer fåes stigende viskositet i den ferdige polymeroppløsning. Derfor skal mengden av en slik monomer ikke overstige 5 vekt%.

Kopolymerens Tg-verdi er maksimalt +10° C. Fugemasser basert på polymerer med Tg-verdier under -40° C er først og fremst beregnet for anvendelse i forbindelse med kjøle- og fryseanlegg hvor temperaturen skal holdes meget lav. Ved værelsetemperatur og derover er disse fugemasser forholdsvis klebrige. Fugemassene ifølge oppfinnelsen er først og fremst beregnet for anvendelse i slike tilfeller hvor temperaturen kan stige til værelsetemperatur og derover.

Polymerenes molekylvekt må velges slik at den ferdige fugemasses viskositet tillater bruk av konvensjonelle påføringsmetoder. Av hensyn til sprøytbarheten bør polymeren ha en så lav molekylvekt som mulig. Med synkende molekylvekt blir imidlertid den ferdigtørkede masses egenskaper dårligere i visse henseender.

Den taper blandt annet en del av sin elastisitet, blir klebrig og er tilbøyelig til å flyte ved høye temperaturer. Under hensyntagen til alle disse faktorer har det vist seg at polymeren bør ha en molekylvekt av 50 000 - 100 000, dvs. at den relative viskositet skal ligge mellom 1,1 og 1,3 når 1,2-dikloretan anvendes som oppløsningsmiddel.

Polymeren ifølge foreliggende oppfinnelse fremstilles ved oppløsningspolymerisering, og helst direkte i det aktuelle oppløsningsmiddel.

Fugemassen skal som sagt inneholde pulver- eller fiberformede materialer (fyllstoff) i en slik mengde at tørrstoffinnholdet får sammensetningen 25 - 70 vektprosent bindemiddel, dvs. kopolymer, idet praktisk talt alt det øvrige tørrstoff utgjøres av pulver- og fiberformede materialer. Som eksempel på pulverformede materialer kan nevnes rene fyllstoffer som kritt og talkum, pigment som titandioksyd og zinkoksyd, farvepigmenter, rusthindrende pigmenter, tilsetninger for å gjøre ferdigtørket fugemasse ubrennbar eller selvslukkende, som antimontrioksyd og polyvinylklorid i pulverform, tilsetninger for forbedring av fugemassens reologiske egenskaper, som kolloidal kiselsyre, samt hydrofoberingstilsetninger som zinkstearat, kalsiumstearat og aluminiumstearat. Som fiberformede tilsetningsmidler anvendes fortrinnsvis asbestfiber og glassfiber, men organiske fibermaterialer som nylon, polyester og cellulose kan også benyttes.

Som egnede oppløsningsmidler kan nevnes toluen og xylen, cyclohexan, hexan og heptan eller blandinger av hydrokarboner som petroleumether, ligroin eller white spirit, alkoholer (som regel i blanding med andre oppløsningsmidler) som etanol, propanol og butanol, etylacetat og butylacetat, aceton og metyletylketon, samt trikloretylen. Valget av oppløsningsmiddel er avhengig av polymerens sammensetning, kravet til fordampningshastighet, hygieniske synspunkter, brannfare m.m. I alminnelighet har hydrokarboner av forskjellige typer vist seg meget anvendbare, først og fremst på grunn av god oppløsningsevne, svak lukt, lav toksisitet og høy fordampningshastighet.

Det ble nevnt ovenfor at spesielle pulverformede materialer, som kolloidal kiselsyre, anvendes for forbedring av fugemassens reologiske egenskaper. For visse kopolymerer, spesielt slike som inneholder akrylnitril, kan det være berettiget å foreta ytterligere tilsetninger for å hindre fugemassen i å sige når den anven-

des i vertikale fuger. Som eksempel på slike tilsetninger kan nevnes aminer inneholdende et C_{12-14} -alkylradikal, som alkylimidazolin og dimetyldodecylamin, polyetylenimin, samt tensider av anion-, kation- eller ikke-ionaktiv type. Tilsetningenes størrelsesorden er maksimalt 3 vekt%, og som regel maksimalt 1,5 vekt%, beregnet på hele fugemassen.

I enkelte tilfeller kan det også være grunn til å foreta tilsetninger for å forbedre vedheftningen (festeevnen). Vedheftningen til fuktige overflater kan således forbedres ved hjelp av aminer inneholdende et C_{12-14} -alkylradikal, som alkylimidazolin og dimetyldodecylamin, visse kationaktive tensider, som alkylimidazolinacetat, samt polyetylenimin. Summen av disse signingsforhindrende og vedheftningsforbedrende organiske tilsetningsmidler skal maksimalt utgjøre 5 vekt%, beregnet på hele fugemassen.

Ved anvendelse til husbygging har det vist seg at en Tg-verdi mellom -35 og $-20^{\circ}C$ er tilfredsstillende. Tetningen kan da tåle en yttertemperatur av $+90^{\circ}C$. For innendørs bruk kan en Tg-verdi av $+10^{\circ}C$ være akseptabel, men fortrinnsvis bør verdien være ca. $0^{\circ}C$.

Eksempel 1

I en 3-liters glasskolbe, utstyrt med tilbakeløpskjøler, termometer, inntak for nitrogen og omrører av rustfritt stål, ble en oppløsningspolymerisasjon utført som nedenfor beskrevet.

I et separat kar ble først en monomerblanding med følgende sammensetning tilberedt:

	<u>Gram</u>	<u>Vektprosent</u>
n-butylakrylat	1155	77
metylmetakrylat	<u>345</u>	<u>23</u>
	1500	100

Polymerisasjonen ble utført i 7 trinn med følgende monomer- og katalysatormengder:

Reaksjonstrinn	1	2	3	4	5	6	7
Monomerblanding gram	240	190	214	214	214	214	214
Azodiisobutyronitril, gram	2,5	0,75	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85

130731

6

Kolben ble fylt med nitrogen, og deretter ble 375 g toluen tilsatt, omrøreren startet og apparatet oppvarmet til 75° C ved hjelp av et termostaterregulert vannbad.

Polymerisasjonen ble utført i 7 trinn. Ved hvert reaksjonstrinn forekom en temperaturstigning fra 75° C til ca. 95° C. Etter hvert trinn avkjøltes apparatinnholdet til 75° C. For utførelse av trinnene 1 - 7 gikk det med 6 timer. 0,5 timer etter hvert trinn (3 timer etter trinn 7) ble hver gang 1,5 g azodiisobutyronitril tilsatt for utreagering av monomerrester. Hele blandingen ble så holdt ved 75° C inntil den samlede oppholdstid i apparatet var 24 timer.

Den ferdige oppløsningspolymer viste følgende data:

Tørrstoffinnhold:	79,5 %
Viskositet ved 20° C ifølge Brookfield:	200 000 cP
Viskositet ved 20° C ifølge Brookfield etter fortykning med toluen til 50 % tørrstoffinnhold:	500 cP
Relativ viskositet i 1,2-diklorethan ifølge Ostwald:	1,29
Glassomvandlingstemperatur (Tg)	
Beregnet ferdi:	-25° C
målt verdi:	-26° C

Tilberedning av ferdig fugemasse nr. 1a

	<u>Gram</u>
Oppløsningspolymer ifølge eksempel 1	125
Kritt	83
Asbest	5
Kolloidal kiselsyre	<u>12</u>
	225

Bestanddelene ble blandet i en knamaskin inntil massen hadde fått en homogen konsistens.

Den ferdige fugemasse ble fylt i en papptube med kanyle og så plassert i en såkalt kittsprøyte.

Før påføring ble sprøyten oppvarmet til 35° C for å lette sprøytingen av massen.

Fugemassen hadde de ønskede egenskaper.

Tilberedning av ferdig fugemasse nr. 1b

	<u>Gram</u>
Oppløsningspolymer ifølge eksempel 1	125
C ₁₂₋₁₄ -alkylimidazolin	1,25
Kritt	83
Asbest	5
Kolloidal kiselsyre	<u>12</u>
	226,25

Oppløsningspolymeren og alkylimidazolinet ble først blandet, og deretter ble de øvrige bestanddeler innblandet på samme måte som i eksempel 1a.

Ved tilsetningen av alkylimidazolinet fikk fugemassen 1b bedre vedheftning til fuktige overflater og mindre tendens til renning ved anvendelse på vertikale flater enn fugemassen 1a.

Eksempel 2

Fremstillingen ble utført i samme apparat og ifølge samme fremgangsmåte som i eksempel 1, men med følgende chargering:

	<u>Gram</u>	<u>Monomersammensetning i vektprosent</u>
n-butylakrylat	975	65
Metylmetakrylat	525	35
Monotioglycerol	0,75	
Toluen	<u>500</u>	<u> </u>
	2000,75	100

Polymeriseringen ble utført i 5 trinn med følgende chargering av monomerblanding og katalysator:

Reaksjonstrinn	1	2	3	4	5
Monomerblanding gram	320	280	300	300	300
Azodiisobutyronitril gram	2,8	1,1	1,2	1,2	1,2

Den ferdige oppløsningspolymer viste følgende data:

Tørrstoffinnhold:	75,0 %
Viskositet ved 20° C ifølge Brookfield ved 75 % tørrstoffinnhold:	250 000 cP

130731

8

Viskositet ved 20° C ifølge Brookfield
etter fortynning med toluen til 50 %:

800 cP

Relativ viskositet ifølge Ostwald:

1,19

Glassomvandlingstemperatur (T_g):

-8° C

Tilberedning av ferdig fugemasse:

	<u>Gram</u>
Oppløsningspolymer ifølge eksempel 2	133
Kritt	83
Asbest	5
Kolloidal kiselsyre	<u>12</u>
	233

Besatnddelene ble blandet som tidligere beskrevet.

Massen kunne anvendes ved værelsetemperatur ved hjelp av en kittsprøyte. Den ferdigtørkede masse var helt fri for klebing ved værelsetemperatur.

Eksempel 3

Fremstillingen ble utført i samme apparat og ifølge samme fremgangsmåte som i eksempel 1, men med følgende charging:

	<u>Gram</u>	<u>Monomerblandingsens sammensetning i vektprosent</u>
n-butylakrylat:	1275	85
Akrylnitril:	<u>225</u>	<u>15</u>
	1500	100
		<u>Oppløsningsmiddel- blandingsens sammen- setning i vektprosent</u>
	<u>Gram</u>	
Toluen:	425	85
n-butanol:	<u>75</u>	<u>15</u>
	500	100

Data for ferdig oppløsningspolymer:

Tørrstoffinnhold: 74,7 %

Viskositet ved 20° C ifølge Brookfield
ved 74,7 % tørrstoffinnhold:

170 000 cP

Viskositet ved 20° C ifølge Brookfield etter
fortynning med toluen og butanol til 50 % tørr-
stoffinnhold:

900 cP

Relativ viskositet ifølge Ostwald:

1,16

Glassomvandlingstemperatur (T_g)
(beregnet verdi)

-29° C

Tilberedning av ferdig fugemasse:

	<u>Gram</u>
Oppløsningspolymer ifølge eksempel 3	133
Acetat av C ₁₂₋₁₄ -alkylimidazolin	1,3
Kritt	83
Asbest	5
Kolloidal kiselsyre	<u>12</u>
	234,3

Bestanddelene ble blandet som tidligere beskrevet. Acetatet av alkylimidazolinet har til oppgave å hindre fugemassen i å flyte. Tilsetningen forhindrer også blæredannelse under tørking av massen. Den ferdigtørkede fuge er meget elastisk.

Eksempel 4

Fremstillingen ble utført i samme apparat og ifølge samme fremgangsmåte som i eksempel 2, men med følgende chargering:

	<u>Gram</u>	<u>Monomerblandingens sammensetning i vektprosent</u>
n-butylakrylat:	600	40
n-butylmetakrylat:	<u>900</u>	<u>60</u>
	1500	100
Toluen:	500	

Data for ferdig oppløsningspolymer:

Tørrstoffinnhold:	74,5 %
Viskositet ved 20° C ifølge Brookfield ved 74,5 % tørrstoffinnhold:	86 000 cP
Viskositet ved 20° C ifølge Brookfield etter for- tykning med toluen til 50 % tørrstoffinnhold:	510 cP
Relativ viskositet ifølge Ostwald:	1,17
Glassomvandlingstemperatur (beregnet verdi):	-10° C

Tilberedning av fugemasse

	<u>Gram</u>
Oppløsningspolymer ifølge eksempel 4	133
Kritt	78
Asbest	10
Kolloidal kiselsyre	<u>12</u>
	233

130731

10

Bestanddelene ble blandet i en knamaskin som tidligere beskrevet. Fugemassen kunne sprøytes ved hjelp av en kittsprøyte ved temperaturer helt ned til 10° C.

Eksempel 5

I en 3-liters kolbe forsynt med tilbakeløpskjøler, termometer, inntak for nitrogen og omrører av rustfritt stål, ble en akrylkopolymer fremstilt ved oppløsningspolymerisering på følgende måte:

	<u>Gram</u>	<u>Monomerblandingsens sammensetning i vektprosent</u>
n-butylakrylat:	936	78
Metylmetakrylat:	240	20
Akrylsyre:	<u>24</u>	<u>2</u>
	1200	100
Toluen:	800	

Trinn	1	2	3
Monomerblanding gram	400	400	400
Azodiisobutyro- nitril, gram	2,8	1,6	1,6

Polymerisasjonen ble utført i 3 trinn på tidligere beskrevet måte ved 75 - 95° C.

Data for ferdig oppløsningspolymer:

Tørrstoffinnhold:	59,7 %
Viskositet ved 20° C ifølge Brookfield ved 59,7 % tørrstoffinnhold:	7550 cP
Viskositet ved 20° C etter fortynning med toluen til 50 % tørrstoffinnhold:	620 cP
Relativ viskositet ifølge Ostwald:	1,22
Glassomvandlingstemperatur (beregnet verdi)	-24° C

Tilberedning av fugemasse:

	<u>Gram</u>
Oppløsningspolymer ifølge eksempel 5:	167
Kritt	78
Asbest	10
Kolloidal kiselsyre	<u>12</u>
	267

Bestanddelene ble blandet i en knamaskin som tidligere beskrevet. På grunn av tilstedeværende karboksylgrupper (fra akrylsyre) i polymeren hadde fugemassen god vedheftning til de fleste underlag.

Eksempel 6

Fremstillingen ble utført i det samme apparat og ved samme fremgangsmåte som i eksempel 1, men med den følgende monomersammensetning:

	<u>Gram</u>	<u>Vektprosent</u>
2-etylhexylakrylat	1125	75
Styren	375	25
Toluen	<u>500</u>	<u> </u>
	2000	100

Polymeriseringen ble utført i 5 trinn med følgende chargering av monomerblanding av katalysator:

Reaksjonstrinn	1	2	3	4	5
Monomerblanding gram	320	280	300	300	300
Azodiisobutyronitril gram	2,8	1,1	1,2	1,2	1,2

Data for ferdig oppløsningspolymer:

Tørrstoffinnhold	74,8 %
Viskositet ved 20° C, 75 % tørrstoffinnhold:	120 000 cP
Viskositet ved 20° C, 50 % tørrstoffinnhold:	390 cP
Relativ viskositet ifølge Ostwald:	1,12
Glassomvandlingstemperatur (Tg)	-29° C

Eksempel 7

Fremgangsmåten ifølge eksempel 6 ble gjentatt, med den følgende monomersammensetning

	<u>Gram</u>	<u>Vektprosent</u>
Hexylakrylat	525	35
Etylmetakrylat	975	65
Toluen	<u>500</u>	<u> </u>
	2000	100

Polymeriseringen ble utført i 5 trinn nøyaktig som i eksempel 6.

Data for ferdig oppløsningspolymer:

Tørrstoffinnhold	74,3 %
Viskositet ved 20° C, 75 % tørrstoffinnhold:	140 000 cP
Viskositet ved 20° C, 50 % tørrstoffinnhold:	550 cP
Relativ viskositet ifølge Ostwald:	1,15
Glassomvandlingstemperatur (Tg)	0° C

P a t e n t k r a v :

1. Fugemasse av énkomponenttypen, bestående av 25 - 70 vekt%, basert på det samlede tørrstoffinnhold, av en alkylakrylatpolymer som bindemiddel, idet resten av tørrstoffet i alt vesentlig utgjøres av pulver- eller fiberformig fyllstoff, samt et flyktig oppløsningsmiddel for polymeren, k a r a k t e r i s e r t ved at bindemidlet er en oppløsningskopolymer av 30 - 85 vekt% av et alkylakrylat med 4 - 8 karbonatomer i alkylgruppen og 70 - 15 vekt% av en hardhetsbefordrende monomer bestående av metylmetakrylat, n-butylmetakrylat, etylmetakrylat, akrylnitril eller styren, idet kopolymeren har en Tg-verdi mellom -50° C og 10° C og en relativ viskositet av 1,1 - 1,3.

2. Fugemasse ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at kopolymeren inneholder inntil 5 vekt% av en etylenisk umettet karboksylsyre.

(56) Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 95221 (39b-22/06)

BRD patent nr. 711831 (22h-5) og 749828 (22i-1)

E.H. Riddle: "Monomeric Acrylic Esters", N.Y. 1954, s. 58-64

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", vol. 9 (1957)
s. 570

"Norsk Rettstidende" (1964) s. 1093