



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254565

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 120/18

(22) Přihlášeno 23 12 85

(21) PV 9840-85

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydáno 15 09 88

(75)

Autor vynálezu

MALÁČ JIŘÍ ing. CSc., ŠIMONÍK JOSEF ing. CSc., GOTTWALDOV

(54) Adhezivní systém pro lepení elastomerů

Řešení se týká adhezivního systému pro lepení elastomerů na bázi směsí přírodního nebo syntetického kaučuku navzájem a/nebo s jinými materiály. Podstata řešení spočívá v tom, že tento adhezivní systém obsahuje 10 až 99,5 hmot. % monomeru nebo směsi monomerů na bázi esterů kyseliny akrylové a/nebo metakrylové s alkoholy s počtem uhlíkových atomů 3 až 60, 0,5 až 50 hmot. % iniciátoru nebo směsi iniciátorů radikálových reakcí, s výhodou na bázi peroxidů nebo jejich směsí a případně až 50 hmot. % jedné nebo více modifikačních složek, především pak jedné nebo více složek ze skupiny zahrnující nadouvadla, plniva, změkčovadla, barviva, pigmenty a rozpouštědla. Hlavní výhodou výše uvedeného adhezivního systému je jeho použitelnost nejen pro spojování směsí na bázi elastomerů během vulkanizace, ale i pro spojování již z vulkanizovaných pryží. Při spojování pryží nevyžaduje použití navrhovaného adhezivního systému předběžnou úpravou pryží cyklizací.

Vynález se týká adhezivního systému pro lepení elastomerů na bázi směsí přírodního nebo syntetického kaučuku navzájem a/nebo s jinými materiály.

Dosud používané adhezivní systémy obsahují většinou jako materiálový základ filmotvorný polymer na bázi syntetických elastomerů, syntetických pryskyřic, přírodního kaučuku, přírodních pryskyřic, živočišných proteinů, škrobu, celulózy, nebo anorganických látek. Tento filmotvorný polymer ale do značné míry negativně ovlivňuje reaktivitu adhezivních systémů, protože reaktivní složky lepidla reagují významnou měrou i s ním. Použití filmotvorného polymeru v adhezivním systému rovněž usnadňuje difuzi přísad z materiálů spojených lepením do adhezivní vrstvy. Difuze změkčovadel a nastavovadel z lepených pryží může pak adhezivní vrstvu s obsahem filmotvorného polymeru narušit natolik, že dojde k podstatnému snížení adheze.

Materiály na bázi nezvulkanizovaných elastomerů a elastomerních směsí se nejsnáze slepují navzájem a/nebo s jinými materiály tak, že se spoj vytváří v průběhu vulkanizace. Tento způsob spojování nevyžaduje předběžnou úpravu povrchů cyklizací. Je známo, že povrchy kaučukové směsi mohou být před vulkanizací oživeny benzinem nebo jiným rozpouštědlem. Po přitlačení vzniká pak v průběhu vulkanizace spoj mezi oběma původně zbotnalými povrchy.

Ke zlepšení adheze vulkanizovaných spojů jsou používány i roztoky kaučukových směsí. Nevýhodou těchto adhezivních systémů je ale především značná těkavost, zdravotní závadnost a hořlavost rozpouštědel, které působí významné zatížení pracovního prostředí včetně nebezpečí výbuchu. Přebytek těkavých rozpouštědel se musí před vulkanizací odstranit, aby nedošlo ke vzniku bublin ve spoji. Sušení rozpouštědlových adhezivních systémů vyžaduje zařazení další operace, ke které je nutné speciální zařízení. Sušení a odstraňování rozpouštědel je obvykle nejen investičně, nýbrž i energeticky náročné.

Rozpouštědly a roztokovými lepidly lze navíc obvykle navzájem lepit jen materiály s podobnou popularitou, které mají společné rozpouštědlo. K lepení elastomerů v průběhu vulkanizace lze použít také disperzní lepidla připravená z kaučukových latexů, ze kterých se v průběhu sušení neuvolňují hořlavé a fyziologicky závadné produkty. Doba zachycování latexových lepidel je však podstatně delší a energetické nároky na odpaření vody větší, než u lepidel roztokových.

Pryže získané vulkanizací elastomerních směsí lze při nízké polaritě elastomerů dobře lepit jen po předchozí úpravě povrchu cyklizací. Cyklizace se provádí účinkem koncentrované kyseliny sírové po dobu 5 až 10 minut, po opláchnutí vodou pak následuje neutralizace 10% roztokem amoniaku ve vodě, další opláchnutí vodou a sušení.

Cyklizace představuje náročnou technologickou operaci, takže náklady na předběžnou úpravu povrchů cyklizací často přesahují náklady na následující vlastní spojování lepením. Cyklizace rovněž značně komplikuje kontinualizaci procesů, protože vyžaduje relativně dlouhé časy.

K lepení povrchů upravených cyklizací se pak používají roztoková, disperzní nebo tavná lepidla. Základ lepidel zde nejčastěji tvoří přírodní, butadien-styrenový, chloroprenový, butadien-akrylonitrilový kaučuk, termoplastický elastomer, nebo regenerát. Nevýhody většiny nevulkanizovaných kaučukových lepidel je ale poměrně nízká tvarová stálost spoje za tepla.

Nedostatky dosavadních řešení odstraňuje adhezivní systém pro lepení elastomerů navzájem a/nebo s jinými materiály podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že tento adhezivní systém obsahuje 10 až 99,5 hmot. % monomeru nebo směsi monomerů na bázi esterů kyseliny akrylové a/nebo metakrylové s alkoholy s počtem uhlíkových atomů 3 až 60, 0,5 až 50 hmot. % iniciátoru nebo směsi iniciátorů radikálových reakcí, s výhodou na bázi peroxidů nebo jejich směsí a případně až 50 hmot. % jedné nebo více modifikačních složek, především pak jedné nebo více složek ze skupiny zahrnující nadouvadla, plniva, změkčovadla, barviva, pigmenty a rozpouštědla.

Rozkladem obsaženého iniciátoru vznikne vysoká koncentrace reaktivních radikálů, které zaručují vysokou polymerační rychlost monomeru v adhezivní vrstvě a důkladné navázání monomerních jednotek nejen navzájem, nýbrž i na molekuly elastomeru.

Hlavní výhodou adhezivního systému podle vynálezu je jeho použitelnost nejen pro spojování směsí na bázi elastomerů během vulkanizace, nýbrž i pro spojování již zvulkanizovaných pryží. Při spojování pryží nevyžaduje použití navrhovaného adhezivního systému předběžnou úpravu povrchu cyklizací.

Výhodou také je, že adhezivní systém podle vynálezu neobsahuje těkavé a hořlavé látky, které by bylo nutno před lepením odstranit sušením. Spoj připravený za použití navrhovaného adhezivního systému má vysokou tvarovou stálost za tepla a vysokou odolnost proti difuzi, takže není snadno napadán změkčovadly a nastavovadly z lepených materiálů.

Další velkou výhodou adhezivního systému podle předloženého vynálezu je možnost spojování materiálů s velmi rozdílnou polaritou povrchů. Pro dosažení některých specifických vlastností je možno navrhovaný adhezivní systém snadno upravit přidávkem přísad jako je např. nadouvadlo, plnivo, změkčovadlo, barvivo, pigment nebo rozpouštědla.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady.

P ř í k l a d 1

Povrchy dvou pryžových pásků ze směsi na bázi přírodního kaučuku byly bez cyklizace upraveny dvěma typy adhezivních systémů o složení:

Adhezivní systém A:

Polybutadienový kapalný kaučuk	60 hmot. %
Trimetylolpropantrimetakrylát	37 hmot. %
Dikumylperoxid	3 hmot. %

Adhezivní systém B:

Trimetylolpropantrimetakrylát	97 hmot. %
Dikumylperoxid	3 hmot. %

Povrchy pryžových pásků s nánosem adheziva byly vždy navzájem přitlačeny. Po 10 minutách při 150 °C byly při použití adhezivního systému podle vynálezu (označený B) dosaženy vysoké hodnoty adheze (nad 2 kN/m), zatímco adheze při použití systému A byla velmi nízká (pod 0,5 kN/m). Příklad ukazuje, že přítomnost filmotvorného polymeru vede k přednostní reakci s polymerem v adhezivním systému, takže se nevytváří pevný adhezivní spoj mezi lepenými povrchy.

P ř í k l a d 2

Byly připraveny adhezivní systémy

Adhezivní systém	C	D	E	F	G
pentaerytrittriakrylát	95	90	80	70	60 hmot. %
peroxid	5	10	20	30	40 hmot. %

Jako peroxid byla použita pasta s obsahem 63 hmot. % dibenzoylperoxidu, který je flegmatizován 37 hmot. % dubutylftalátu. V tomto příkladu byl tedy použit jiný monomer a jiný peroxid než v příkladu 1.

Ke zkouškám adheze byly použity jednak pásky pryže ze směsi na bázi butadien-styrenového kaučuku a jednak pásky z měkčeného polyvinylchloridu. Po nanesení adhezivního systému byly pásky z rozdílných materiálů přimáčknuty k sobě a zatíženy. Po 10 minutách při 100 °C byla adheze se systémem C dosti nízká (pod 1 kN/m), zatímco hodnoty adheze se systémy D až G byly značně vysoké (nad 3 kN/m). Příklad 2 ukazuje, že adhezivními systémy dle vynálezu lze lepit o značně rozdílné polaritě povrchu. Ukazuje se také, že teplota potřebná k lepení může být ovlivněna vhodnou volbou iniciačního systému.

P ř í k l a d 3

Byly připraveny adhezivní systémy

Adhezivní systém	H	I	J	K	L
pentaerytrittriakrylát	97	77	57	37	17 hmot. %
dibutylftalát	-	20	40	60	80 hmot. %
dikumylperoxid	3	3	3	3	3 hmot. %

Po 10 minutách při 150 °C byla dosažena vysoká adheze pryží na bázi akrylonitril-butadienového kaučuku navzájem i s měkčeným PVC pro adhezivní systémy H až J. Příklad 3 ukazuje, jak lze ovlivnit vlastnosti adhezivních systémů podle vynálezu přísadami. S rostoucím obsahem dibutylftalátu klesá viskozita adhezivního systému, roste ohebnost, ale klesá pevnost spoje (již při koncentraci DBP 40 hmot. % klesá pevnost spoje pod 2 kN/m).

P ř í k l a d 4

Byly připraveny adhezivní systémy

Adhezivní systém	M	N	O	P	Q	R
pentaerytrittriakrylát	70	69	68	67	66	65 hmot. %
dibutylftalát	30	30	30	30	30	30 hmot. %
dikumylperoxid	-	1	2	3	4	5 hmot. %

Po 10 minutách při 150 °C vůbec nedrží vzorky spojené systémem M. Akrylátový adhezivní systém tedy musí obsahovat i iniciátor. Adhezivní systém N dává dostatečnou adhezi jen pro spojování pryže s měkčeným PVC. Systémy O až R dávají dobrou adhezi pryž - pryž pro pryže připravené ze směsi na bázi butadien-styrenového kaučuku. Příklad 4 tedy dokumentuje vliv obsahu peroxidu na adhezi dosaženou systémy dle vynálezu. Zároveň také ukazuje, že typ a koncentrace iniciátoru je nutno volit podle požadavků aplikace, přičemž vedle již uvedených peroxidických iniciátorů - dibenzoylperoxidu a dikumylperoxidu lze v uváděném koncentračním rozmezí s úspěchem použít i další iniciátory. Jedná se především o další iniciátory peroxidického typu, konkrétně o di-terc-butylperoxid, acetylperoxid, bis(p-brombenzoyl) peroxid a bis(p-metoxybenzoyl) peroxid.

P ř í k l a d 5

Byl připraven adhezivní systém:

pentaerytrittriakrylát	30 hmot. %
benzoylperoxid (flegmatizovaná směs 63 % benzoylperoxidu a 37 % dibutylftalátu)	70 hmot. %

(Pozn.: po přepočtu činí tedy koncentrace benzoylperoxidu ve směsi 44,1 hmot. %).

Tento adhezivní systém poskytuje po fixaci při 100 °C po dobu 10 minut velmi dobré fyzikálně-mechanické vlastnosti spoje i v náročných aplikacích.

Význam vysoké koncentrace peroxidického iniciátoru spočívá v tom, že část iniciátoru zde slouží k vlastní iniciaci polymerace akrylátu a část potom k narušení slepovaných povrchů.

P ř í k l a d 6

Obdobně jako v předchozích příkladech byl ke spojení dvou pryžových pásek použit adhezivní systém obsahující

- ester kyseliny metakrylové s alkoholem, který má 56 uhlíkových atomů a 16 OH skupin a chemickým názvoslovím jej lze specifikovat jako alfa-trimetakrylpentaetytrit-omega-metakryl-di (dimetakrylpentaerytrittriadipát) 95 hmot. %
- dikumylperoxid 5 hmot. %.

Vysoké hodnoty adheze (nad 2 kN/m) bylo v tomto případě dosaženo již po 5 minutách při 150 °C. (Větší počet funkčních skupin v esteru umožňuje při stejné výsledné hustotě sítě zkrátit reakční dobu).

Výhodou použití esterů na bázi alkoholů s vyšším počtem uhlíkových atomů je jejich menší těkavost a s ní související výhody technické, popř. ekologické. Nevýhodou je naproti tomu vyšší viskozita těchto esterů za teploty místnosti a s ní spojené obtížnější nanášení adheziva na spojované součásti.

Kompromisním řešením v tomto směru může být použití kombinace (směsi) esterů na bázi nižších alkoholů a esterů na bázi vyšších alkoholů.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Adhezivní systém pro lepení elastomerů navzájem a/nebo s jinými materiály, vyznačený tím, že obsahuje 10 až 99,5 hmot. % monomeru nebo směsi monomerů na bázi esterů kyseliny akrylové a/nebo metakrylové s alkoholy s počtem uhlíkových atomů 3 až 60, dále 0,5 až 50 hmot. % iniciátoru nebo směsi iniciátorů radikálových reakcí, s výhodou na bázi peroxidů nebo jejich směsí a případně až 50 hmot. % jedné nebo více modifikačních složek, především pak jedné nebo více složek ze skupiny zahrnující nadouvadla, plniva, změkčovadla, barviva, pigmenty a rozpouštědla.