SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 26.05.95

(31) Číslo prioritnej prihlášky: P 44 19 449.8

(32) Dátum priority: 03.06.94

(33) Krajina priority: DE

(40) Dátum zverejnenia: 06.08.97

(86) Číslo PCT: PCT/EP95/02017, 26.05.95

(21) Číslo dokumentu:

1540-96

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6] :

C 08G 18/12

(71) Prihlasovateľ: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, Düsseldorf, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Krebs Michael, Dr., Hilden, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Vlhkom tvrdnúce tavné lepidlo, spôsob jeho výroby a jeho použitie**

(57) Anotácia:
Lepidlo na báze tekutého polyéterpolyolu a/alebo polyesterpolyolu a aromatického diolu s minimálne jedným diizokyanátom, má veľmi nízku hustotu a vysokú pevnosť. Používa sa najmä na lepenie substrátov so zlou tepelnou vodivosťou, napr. pien a netkaných materiálov, ako aj substrátov citlivých na teplo.

PV 1540-96 PCT

Vlhkom tvrdnúce tavné lepidlo, spôsob jeho výroby a jeho použitie

Oblasť techniky

Vynález sa týka za vlhka tvrdnúcich tavných lepidiel na základe polyuretánových prepolymérov s reaktívnymi izokyanátovými skupinami, spôsobu ich výroby a ich použitia.

Doterajší stav techniky

Za vlhka tvrdnúce, prípadne sieťované polyuretánové taviteľné lepidlá sú také, ktoré sú tuhé pri izbovej teplote, ktoré sú aplikované v rozpustnej forme, a ktorých polymérové súčasti obsahujú uretánové skupiny ako aj reakcie schopné izokyanátové skupiny. Ochladzovaním tejto taveniny nasleduje ďalej rýchle fyzikálne spojenie lepidla, nasledované chemickou reakciou existujúcej izokyanátovej skupiny s vlhkosťou, do sieťového netaviteľného lepidla. Až po tomto chemickom stvrdnutí za vlhka, a po zväčšení molekúl, prípadne zosieťovaní, obsahuje lepidlo svoje konečné vlastnosti. Polyuretánové taviteľné lepidlá v úzkom zmysle sú lepidlá nerozpustné.

Hlavnými výhodami taviteľných lepidiel oproti iným lepiacim systémom sú veľmi rýchla schopnosť spojenia a neprítomnosť vody a rozpúšťadiel.

Nasledujú za vlhka tvrdnúce polyuretánové lepidlá tohto druhu, na zlepenie najrôznejších substrátov:

V DE-A-3236313 je opísané tavné lepidlo, ktoré obsahuje prepolymérový izokyanát, termoplastický polymér a nízkomolekulárnu umelú živicu. Prepolymerický izokyanát je reaktívny polyuretánový prepolymér z aromatického diizokyanátu a/alebo jedného prepolyméru tohto diizokyanátu s krátkoreťazovým diolom, ako aj z jedného polyéteru, alebo jedného polyesteru so skupinou OH a jedným krátkoreťazovým diolom.

Toto taviteľné lepidlo je určené na zlepenie termoplastických a duroplastických umelých hmôt, ľahčených (penových)

hmôt, lakovaných povrchov, gumy, textílií, netkaných materiálov, kože, dreva, kovu a papiera. Pre formulácie, ktoré majú mať vysokú počiatočnú (východiskovú) pevnosť a majú byť použité na pórovitých materiáloch, musia byť nahradené 5 až 40 % termoplastického polyuretánu. Týmto sa zväčšuje jednak tavná viskozita tak, že tieto lepidlá môžu byť nanášané len pri veľmi vysokých teplotách rozprašovaním alebo striekaním.

V GB-A-2234516 je opísané za vlhka tvrdnúce lepidlo, ktoré pozostáva z polyuretánového prepolyméru A s tvrdým a mäkkým reťazovým segmentom a konečnými izokyanátovými skupinami a jedným uretánovým prepolymérom s mäkkým reťazovým segmentom a konečnou izokyanátovou skupinou. Prepolymér A bude postupne vyrobený z termoplasticky nasýteného polyesterpolyolu s molekulovou hmotnosťou medzi 1000 a 6000 a bodom tavenia od 50 °C a vyššie, jedným polyolom s molekulovou hmotnosťou nie viac ako 8000 a jedným diizokyanátom, prepolymér B bude vyrobený z jedného polyolu s molekulovou hmotnosťou nie väčšou ako 8000 a jedným diizokyanátom. Posledný polyol môže byť pri izbovej teplote tekutý, alebo môže mať bod tavenia pod 50 °C. Ako zvlášť výhodný diizokyanát bude opísaný 4,4 -difenylmetándiizokyanát alebo touléndiizokyanát. Tieto taviteľné lepidlá požadujú nákladný spôsob výroby: buď bude prepolymér A a prepolymér B vyrobený v 3-stupňovom procese, alebo musia byť prepolyméry vyrobené v samostatných 2- prípadne 1-stupňových spôsoboch a na záver zmiešané. Tavná viskozita týchto lepidiel pri 120 °C je veľmi vysoká (> 1.10^6 mPas), tým sú tieto lepidlá nielen nákladné na výrobu, ale nie sú určené ani na nanášanie rozprašovaním.

EP-A-340906 opisuje rýchlo spájateľné polyuretánové lepidlo, pozostávajúce zo zmesi minimálne dvoch beztvarých polyuretánových prepolymérov, pričom obidva prepolyméry majú rozličné teploty skelného prechodu. Výhodne má prvý polyuretánový prepolymér teplotu skelného prechodu vyššiu ako je izbová teplota a druhý polyuretánový prepolymér má teplotu skelného prechodu nižšiu ako je izbová teplota. Polyuretánový prepolymér s vysokou teplotou skelného prechodu pozostáva

predovšetkým z jedného polyesterdiolu a jedného polyizokyanátu, polyuretánový prepolymér s nízkou teplotou skelného prechodu pozostáva predovšetkým z lineárneho, alebo ľahko rozvetveného polyesteru alebo polyéteru. Ako výhodné diizokyanáty sú udané aromatické diizokyanáty, ako 4,4 -difenylmetándiizokyanát, alebo 2,4 -toulendiizokyanát. Viskozity týchto taviteľných lepidiel sú pri 130 °C od minimálne 30000 do 90000 mPas.

Podľa EP-B-3544527 môžu byť vyrobené taviteľné lepidlá premenou produktov z polyizokyanátu a hydroxypolyesteru, pričom hydroxypolyester obsahuje viac ako 50 % jedného hydroxypolyesteru A. Tento hydroxypolyester A je zložený z alifatického diolénu, prípadne éterdiolu a alifatických dikarboxylových kyselín s 8, 10 alebo 12 metylénovými skupinami. V danom prípade môže byť nahradený jeden diel alifatických kyselín dikarboxylovými kyselinami, pozostávajúcimi predovšetkým z minimálne 50 objemových % dikarboxylových kyselín z dodekánových kyselín. Veľká rýchlosť spojenia týchto taviteľných lepidiel vedie späť k rýchlej rekryštalizácii v lepenej špáre po nanesení lepiacej taveniny. Ako výhodné odvetvia použitia sú udané obuvnícky priemysel, priemysel spracovania dreva, papierenský priemysel a opracovanie kovov.

EP-A-369607 opisuje rýchlo spájateľné, tvrdnúce za vlhka polyuretánové tavné lepidlá na polyuretánovom základe, ktoré obsahujú minimálne jeden bázický polyéter prepolyméru s teplotou skelného prechodu vyššou ako je izbová teplota ako aj druhý polyuretánový prepolymér s teplotou skelného prechodu nižšou ako je izbová teplota. Druhý polyuretánový prepolymér s teplotou skelného prechodu môže byť na základe beztvarého polyesteru jedného lineárneho alebo ľahko vetveného polyéteru alebo polybutadiénu. Pre polyuretánový prepolymér s vysokou teplotou skelného prechodu budú navrhnuté polyoly s molekulovou hmotnosťou predovšetkým 250 až 800, najmä 400. Z tohto vyplýva vzťahovo vysoký obsah izokyanátu v hotovom lepidle, takže aplikované môže byť len v tenkých vrstvách, aby sa predišlo pene z odštiepeného kysličníka

uhličitého.

Podľa EP-A-248658 môžu byť vyrobené polyuretánové taviteľné lepidlá z reakčného produktu z diizokyanátu a kryštalických polyestérových diolov, pričom budú vyrobené polyesterové dioly zo symetrických aromatických dikarboxylových kyselín a majú zvyšok kyseliny minimálne 50 % obejmových. Vo výhodných formách uskutočnenia sú blokované voľné skupiny izokyanátov, napríklad acetylacetónom. Hoci tieto opatrenia zmenšujú citlivosť lepidla na vlhkosť, a tým sa zvyšuje stabilita pri skladovaní, bude predĺžená rýchlosť spájania, keďže izokyanátová skupina musí byť prevedená v deblokačnom kroku až pri vysokej teplote aplikácie v jej reaktívnej forme.

EP-A-472278 opisuje zloženie lepidla, pozostávajúce z polyalkylénéterdiolu, polyalkylénétertriolu, polyesterpolyolu a alifatického izokyanátového spojenia. Izokyanátové spojenie je pritom predovšetkým nearomatický, cyklický, alebo lineárny alifatický organický polyizokyanát s funkčnosťou od 2 do 4, najmä od 2 do 3. Polyalkylénéterdioly sú najmä polytetrametylénéterdioly, polyetylénglykol, polypropylénglykol alebo polybutyléndiol, pričom polytetrametylénglykoly sú výhodné. Pre polyalkylénétertrioly sú výhodné polypropylénetertrioly. Ako polyesterpolyol bol použitý bázický laktón polyesterpolyolu, ako napríklad polykaprolaktón, zvlášť polykaprolaktóntriol z reakcie kaprolaktónu s trimetylolpropánom. Účinnosť tohto lepidla vedie k relatívne vysokej kryštalizácii bázického polyesterpolyolu uretánových segmentov. Zloženie lepidla je určené na lepenie tkanív, netkaných materiálov, dreva, kovu, kože alebo umelej hmoty. O tavnej viskozite lepidiel neboli zaznamenané údaje.

US-A-4352858 opisuje modifikované zloženie polyuretánového lepidla, pozostávajúce z jedného izokyanátovo-terminovaného prepolyméru s molekulovou hmotnoťou minimálne 1000 a 2,5 až 100 %, vzťahujúce sa na horný prepolymér z jedného reakčného produktu dikarbamátesteru z dvoch molov organického diizokyanátu a jedného molu nízkomolekulárneho dihydroxyspojenia, ako napr. etylénglykol, dietylénglykol, propylen-

glykol, 1,4-butándiol atď. Dikarbamátester musí byť nahraditeľný, nemôže byť pripojený počas polymerizácie prepolyméru. Toto znamená prídavný pracovný krok, ktorý dotvára výrobu produktu. Typickým použitím je laminovanie fólií, balenie ako aj laminovanie izolačných materiálov a výroba čalúnenia pre automobilový priemysel.

V EP-A-511566 je opísané polyuretánové tavné lepidlo pri izbovej teplote pozostávajúce z tekutého alebo vysoko viskózneho viacfunkčného polyéter- a/alebo polyesterpolyolu, a pri izbovej teplote kryštalických, viacfunkčných polykomponentov s molekulovou hmotnosťou od 500 do 10000 a zmesou polyizokyanátov. Pritom táto zmes polyizokyanátových komponentov obsahuje jeden izokyanát s dvoma rozličnými reaktívnymi izokyanátovými skupinami, oproti hydroxylovej skupine, ktorá je väčšia ako menej reaktívna izokyanátová skupina polyizokyanátových komponentov s dvoma rozličnými reaktívnymi izokyanátovými skupinami. Predovšetkým je polyizokyanátový komponent s rozdielnymi reaktívnymi izokyanátovými skupinami 2,4-touléndiizokyanát, alebo nesymetrický substitučný derivát difenylmetándiizokyanátu alebo izoforóndiizokyanátu. Pre druhé spojenie diizokyanátu budú výhodné 4,4 -difenylmetándiizokyanát alebo hexametyléndiizokyanát. Pri izbovej teplote kryštalické polyolové komponenty sa budú volať OH-funkčné polyesterpolyoly, výhodne kondenzačné výrobky z adipových kyselín s 1,4-butándiolom alebo 1,6-hexándiolom. Ako polykomponenty, ktoré sú pri izbovej teplote tekuté alebo vysoko viskózne, budú miešané s OH-funkčným polyéterovým polyolom, napríklad polypropylénglykol a/alebo polyetylénglykol. Vysoko viskózne tavné lepidlá sú určené zvlášť na lepenie okien prípadne reflektorov, čiže na spojenia sklo-umelá hmota pre automobilový priemysel. Ďalšie údaje o výhodných použitiach neboli udané.

Známe, za vlhka tvrdnúce polyuretánové tavné lepidlá majú ešte ďalšie nedostatky, ktoré stáli doteraz proti hospodárskemu použitiu lepenia.

Zlepšené vlastnosti sú okrem iného:

- Lepidlo má byť aplikovateľné podľa možnosti pri nízkych

teplotách tavenia, čím je umožnené zlepšenie termicky citlivých substrátov (polyolové peny).

- Pri aplikačných teplotách by malo mať lepidlo podľa možnosti nízku viskozitu, aby bola umožnená aj aplikácia rozprašovaním.
- Otvorený čas by mal byť nastaviteľný podľa možnosti jednoduchými prostriedkami na želanie zákazníka.
- Podľa možnosti by mali byť nahraditeľné hodnotnými štandartnými polyéterpolyolmi, prípadne polyesterpolyolmi.
- Spôsob výroby by mal byť podľa možnosti jednoduchý, tj. počet nutných komponentov by mal byť podľa možnosti čo najnižší.
- Výrobok by mal tkvieť na viacerých rôznych substrátoch.
- Lepiace spojenie by malo byť pri použití dostačujúce a napriek tomu flexibilné, pričom musí byť zaručená dostatočná pevnosť.
- Viskozita taviteľných lepidiel by mala byť počas výroby, plnenia a aplikácie dostatočne stabilná.

Úloha vynálezu pozostáva teda v tom, pripraviť za vlhka tvrdnúce, rýchlo spájateľné polyuretánové tavné lepidlo, nanesiteľné strojmi, ktoré môže byť predovšetkým kôli svojej nepatrnej viskozite pri nízkych teplotách, nanášané rozprašovacím spôsobom, a ktorého viskozita pri tavení je dostatočne konštantná a je určené na zlepšenie technicky citlivých substrátov.

Podstata vynálezu

Uvedené nedostatky sú podstatne odstránené za vlhka tvrdnúcimi polyuretánovými taviteľnými lepidlami s reaktívnymi izokyanátovými konečnými skupinami, vyrobenými z

a) minimálne jedného, pri izbovej teplote tekutého polyéterpolyolu s mólovou hmotnosťou 500 až 10000 a/alebo z jedného, pri izbovej teplote tekutého polyesterpolyolu s mólovou hmotnosťou v rozmedzí od 500 do 5000,
b) minimálne 1 aromatického polyolu s mólovou hmotnosťou nižšou než 1000

c) minimálne 1 diizokyanátu

d) prípadne katalyzátorov, stabilizátorov lepiacej živice, farebných pást a ďalších zvyšných pomocných látok,

pričom stechiometrický vzťah medzi izokyanátovou skupinou a počtom hydroxylových skupín leží medzi 1,03 a 3,5.

Pod pojmom "polyuretánový prepolymér" rozumieme oligouretán s reaktívnou izokyanátovou skupinou, ktorý pozostáva z hydroxy-zlúčeniny s jedným stechiometrickým prebytkom polyizokyanátu.

Pod polyizokyanátom rozumieme predovšetkým nízkomolekulovú zlúčeninu s 2 izokyanátovými skupinami, tie môžu obsahovať do približne 10 % trifunkčného izokyanátu. So stúpajúcim obsahom trifunkčného izokyanátu je treba pravdaže počítať s nežiadúcim sieťovaním tak pri výrobe, ako aj pri použití lepidla. Popri alifatických a cykloalifatických polyizokyanátoch prichádzajú do úvahy zvláštne aromatické polyizokyanáty.

Príkladmi aromatických polyizokyanátov sú: všetky izoméry toluyléndiizokyanátu (TDI) buď v izomérnej forme, alebo ako zmes viacerých izomérov, naftylén-1,5-diizokyanát, difenylmetán-4,4 -diizokyanát (MDI), difenylmetán-2,4 -diizokyanát, ako aj zvláštne zmesi 4,4 -difenylmetándiizokyanátu s 2,4 -izomérmi, pričom podiel 2,4 -izomérov by mal byť minimálne 10 %, predovšetkým v izomérnej zmesi by mali mať podiel minimálne 40 %. Príkladmi pre určité cykloalifatické polyizokyanáty sú hydratačné produkty vyššie uvedených aromatických diizokyanátov, 1-izokyanatometyl-3-izokyanato-1,5,5-trimetylcyklohexán (izoforóndiizokyanát, IPDI), cyklohexán-1,4-diizokyanát, hydrogenovaný xylyléndiizokyanát (H_6XDI), tetrametylxyléndiizokyanát (TMXDI) a dimérové mastné kyseliny diizokyanátu. Príklady pre alifatické polyizokyanáty sú hexán-1,6-diizokyanát (HDI), 1,6-diizokyanato-2,2,4-trimetylhexán, 1,6-diizokyanato-2,4,4-trimetylhexán, bután-1,4-diizokyanát, ako aj 1,12-dodekándiizokyanát (C_{12}DI).

Pod pojmom "aromatický polyol" rozumieme alkoxylový produkt aromatickej polyhydroxy-zlúčeniny. Zvlášť výhodný je

etylénoxid, prípadne propylénoxid s aromatickými dihydroxyzlúčeninami ako napríklad hydrochinón, rezorcín, brenzokatechín, bis(hydroxydifenyl), bisfenol A, bisfenol F, izoméry dihydroxynaftalénu (čisté izoméry alebo zmes viacerých izomérov) alebo izoméry dihydroxyantrachinónu. Výhodne je naviazaných na aromatickú hydroxylovú zlúčeninu 1 až 7 alkoxylových jednotiek.

Pod pojmom "polyeterpolyol" rozumieme lineárny polyéter s 2 OH-skupinami. Výhodné polyeterpolyoly majú všeobecný vzorec $HO(-R-O)_m-H$, pričom R je zvyšok uhľovodíka s 2 až 4 uhlíkovými atómami. Konkrétnymi príkladmi pre polyeterpolyoly sú: polyetylénglykol, polytetrametylénglykol (PolyTHF) a predovšetkým polypropylénglykol ($R=-CH_2CH(CH_3)-$). Pritom môžu byť polyeterpolyoly nahradené tak homopolymérmi, ako aj kopolymérmi, ako aj blokovými kopolymérmi a statickými kopolymérmi. Použitý bude len 1 druh polyéterpolyolu, použité môžu byť aj zmesi z 2 do 3 polyeterpolyolov, ktoré sa rozlišujú svojou strednou molekulovou hmotnosťou a/alebo druhom ich zloženia. Prípadne, môžu byť k dispozícii aj neusporiadané množstvá jedného trifunkčného polyeterpolyolu v zmesi. Stredná molekulová hmotnosť (stredná mólová hmotnosť) polyeterpolyolov leží v oblasti od 500 do 10000, predovšetkým v oblasti od 1000 do 5000. Polyesterpolyoly z tohto vynálezu sú pri izbovej teplote tekuté, to znamená, že ich viskozita je pri 25 °C pod 60000 mPas, pri meraní Brookfieldovým viskozimetrom, pričom teplota skelného prechodu polyesterpolyolu je pod 20 °C. Teplota sklelného prechodu bude meraná predovšetkým podľa diferenčného scaningového kalorimetra (DSC), alebo podľa dynamickej mechanickej termoanalýzy (DMTA). Príkladmi pre polyesterpolyoly takéhoto druhu sú nahraditeľné produkty dikarboxylových kyselín, ako glutárovej kyseliny, adipovej kyseliny, sebakovej kyseliny, kyseliny korkovej, 3,3-dimetylglutárovej kyseliny, dimérovej mastnej kyseliny s nízkomolekulovými funkčnými alkoholmi, ako napríklad etylénglykol, propylénglykol, 1,4-butándiol, dietylénglykol, trietylénglykol, alebo dimérový mastný alkohol. V danom prípade môžu byť použité polyesterpolyoly aj

ľahko vetvené, tj. na ich výrobu boli použité neusporiadané množstvá trikarbónových kyselín prípadne tzv. trifunkčného alkoholu.

V jednej zvlášť výhodnej forme uskutočnenia vynálezu bude určená reaktivita aromatických polyolov na reaktivite polyeterolu, prípadne polyesterolu, oproti polyizokyanátu, takže reaktivita hydroxylovej skupiny polyéterpolyolu prípadne polyesterpolyolu leží oproti reaktívnej izokyanátovej skupine v rovnakej veľkosti usporiadania ako hydroxylové skupiny aromatických polyolov. Týmto sa dosiahne, že zoskupovanie aromatických polyolov je rozdelené vo vecnom statickom reťazení polyuretánového prepolyméru. Tieto opatrenia majú za následok, že v lepidle nedôjde k makroskopickému tvoreniu domén, prípadne k neprípustným chybám, lepidlo je tým plne transparentné a určené napríklad na spájanie tenkých fólií alebo montážne lepenie s "neviditeľnými" medzerami.

Lepidlo podľa vynálezu môže obsahovať prípadne náhradné katalyzátory, ktoré urýchľujú tvorbu polyuretánových prepolymérov pri svojej výrobe a/alebo reťazenie za vlhka po aplikácii lepidla. Ako katalyzátory slúžia normálne polyuretánové katalyzátory ako napríklad zlúčeniny 2- prípadne 4-mocného cínu, najmä dikarboxyláty 2-mocného cínu prípadne dialkylcínové dikarboxyláty, napríklad dialkoxyláty. Príkladom môžu byť: dibutylcíndilaurát, dibutylcíndiacetát, dioktylcíndiacetát, dibutylcínmaleát, cín(II)-oktoát, cín(II)-fenolát alebo aj acetylacetonáty 2- prípadne 4-mocného cínu. Ďalej môžu byť použité ako katalyzátory vysokoúčinné terciárne amíny alebo amidíny, prípadne v kombinácii s horeuvedenými cínovými zlúčeninami. Ako amíny prichádzajú do úvahy tak acyklické, ako aj najmä cyklické spojenia. Príkladom sú tetrametylbutándiamín, bis(dimetylaminoetyl)éter, 1,4-diazabicyklooktán (DABCO), 1,8-diaza-bicyklo[5.4.0]undekén, 2,2 -dimorfolinodietyléter alebo dimetylpiperazín alebo aj zmesi uvedených amínov.

Pod "stabilizátormi" v zmysle tohto vynálezu treba rozumieť stabilizátory, ktorých viskózna stabilita polyuretá-

nových prepolymérov má účinok počas výroby, prípadne aplikácie. Pre toto sú určené napríklad monofunkčné chloridy karboxylovej kyseliny, monofunkčné vysokoreaktívne izokyanáty, ale aj nekorodujúce anorganické kyseliny, napríklad benzoylchlorid, toluénsulfonylizokyanát, kyselina fosforečná, alebo fosforitá. Ďalej sú to antioxidanty, UV-stabilizátory alebo hydrolytické-stabilizátory. Výber týchto stabilizátorov sa na jednej strane riadi hlavnými komponentami tavného lepidla a na druhej strane podmienkami aplikácie, ako aj očakávanými zaťaženiami lepenia. Keď je polyuretánový prepolymér zostavený prevažne zo základu polyéteru, sú potrebné hlavne antioxidanty, prípadne v kombinácii s UV-ochrannými prostriedkami. Príkladmi pre toto sú bežné, stericky ovplyvnené fenoly a/alebo thioétery a/alebo substitučné benzotriazoly. Ak pozostávajú z polyesteru, sú nahradené výhodne hydrolytickými stabilizátormi napríklad karbodiimidového typu.

V danom prípade môžu obsahovať tavné lepidlá z tohto vynálezu ešte lepkavú živicu ako napríklad kyselinu abietovú, ester kyseliny abietovej, terpénovú živicu, terpénfenolovú živicu, alebo uhľovodíková živica, ako aj plnivá (napríklad kremičitany, mastenec, uhličitan vápenatý, hliny, alebo čadič), zmäkčovadlo ako napríklad ftalát, alebo thixotropický prostriedok (napríklad betón, pyrogénne kyseliny, kremičité deriváty močoviny, fibrilované alebo drvené krátke vlákna), alebo farebné pasty, prípadne pigmenty.

Vo zvlášť výhodnej forme uskutočnenia je vyrobený hydrofunkčný prepolymér s uretánovými skupinami z aromatického polyolu a polyéterpolyolu, prípadne polyesterpolyolu s reakčným izokyanátom, ako napríklad TMXDI, IPDI, alebo H_6XDI, takým spôsobom, že v dvojstupňovej reakcii vzniká tento na prvom stupni, takže celkový počet hydroxylových skupín je k dispozícii v závislosti na najskôr nasadených izokyanátových skupinách v stechiometrickom prebytku. Táto reakcia bude pokračovať, kým všetky izokyanátové skupiny nezreagujú. Zostávajúce hydroxylové skupiny budú potom nahradené aromatickým diizokyanátom, pričom sú tu diizokyanátové skupiny v stechiometrickom prebytku, takže vzniká držiaci izokyanát

konečnej skupiny polyuretánového prepolyméru. Predovšetkým tu bude použitý diizokyanát, ktorý obsahuje minimálne jednu izokyanátovú skupinu so sterickou zábranou, alebo dve izokyanátové skupiny s rozdielnou reaktivitou. Príkladom pre toto sú TDI alebo zvlášť výhodný je 2,4 -difenylmetándiizokyanát. Tento môže byť nahradený buď ako čisté spojenie izoméru, alebo v zmesi so 4,4 -izomérom. Pritom by mal byť podiel 2,4 -izomérov v izomérovej zmesi minimálne 10 %, predovšetkým minimálne 40 % hmotnostných. Výhody tohto uskutočnenia sú:

- Jednoduchá výroba v štandardných podmienkach miešania v normálnych reaktoroch, bez toho aby došlo k vytvoreniu gélu alebo zväzku vlákien, zvlášť v druhom stupni,
- výrobok má vysokú lepkavosť a vysokú súdržnosť,
- výrobok je veľmi nízko viskózny (od približne 3000 mPas do približne 8000 mPas pri 150 °C),
- na základe svojej nízkej viskozity tavenia môže byť lepidlo aplikované aj pri veľmi nízkych teplotách, čím je umožnené zlepenie termicky citlivých substrátov (ako napríklad polyolových pien), ktoré povoľujú nízku viskozitu polyuretánového prepolyméru, koncentrácia nasadených aromatických polyizokyanátov v 2. stupni je znížená, čím je značne redukovaný monomerový obsah izokyanátu v konečnom produkte.

Posledne menovaná vlastnosť je rozhodujúcou výhodou pre zvýšenú bezpečnosť pri práci, pri spracovaní taviteľných lepidiel.

Napriek neprítomnosti väčších kryštalických domén v lepidle podľa vynálezu má toto prekvapivo veľmi vysokú rýchlosť spojenia. Kôli nedostatku kryštalických domén môže lepidlo byť variabilné v širokom spektre vlastností:

- kratší až najdlhší otvorený čas
- jemne až tuho viskózne
- transparentné až perleťovo biele

Ako je známe, vysoká rýchlosť spájania sa zakladá buď na rýchlej kryštalizácii kryštalických domén, alebo v prípade amorfných tavných lepidiel, na sklovitom tuhnutí tavidla.

Táto kryštalizácia má dva rozdielne nedostatky: Po prvé sú také lepidlá často nepoddajné, zvlášť pri nízkych teplotách, takže nie sú vhodné na lepenie flexibilných substrátov. Po druhé ovplyvňuje omeškaná kryštalizácia a pri nej sa uvoľňujúce kryštalizačné teplo, zlepovanie termicky zle spravovaných substrátov (napríklad pien), a tým sa zreteľne omeškáva aj postup spájania. Preto nie sú silne kryštalizované lepidlá vhodné na lepenie týchto substrátov.

Aj doteraz alternatívne tavné lepidlá na základe amorfných polyesterov, neboli určené pre zlepenie týchto substrátov, keďže tieto na základe vysokej viskozity tavenia môžu byť aplikované len pri vysokých teplotách. Ďalej vynález bližšie objasňujú niektoré príklady uskutočnenia. Údaje množstiev v príkladoch sú hmotnosťami, pokiaľ nie je uvedené inak.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Do vykurovaného miešacieho kotla s vákuovým uzáverom sa uloží 38,0 dielov polypropylénglykolu (Diol), OH-počet 56 a v ňom sa rozpustí 30,0 dielov propoxyliertového bisfenolu A, OH-počet 322. Potom sú vo vákuu 30 minút pri 130 °C odvodnené, kým obsah vody neklesne pod 250 ppm. Potom sa kotol zaplyní dusíkom a pridá sa 0,001 dielov dibutylcíndilaurátu, ako aj 0,05 dielov toluénsulfonylizokyanátu a bez vákua sa 15 minút miešajú. Pridá sa 20,607 dielov m-TMXDI a vytvorí sa vákuum. Teplota pomaly stúpa na 150 °C a reakcia pokračuje, kým izokyanátová titrácia nedosiahne 0%. Reaktor sa zaplyní dusíkom a pridá sa 12,556 dielov MDI (4,4 -/2,4 - zmes izomérov v pomere 1:1) a vo vákuu 30 minút za stáleho miešania sa nechá reagovať. Potom sa pridajú 0,2 diely Irganox 1010 (Antioxidans firmy Ciba-Geigy) a sú rozpustené miešaním. Ďalej sa reakčný produkt pri minimálne 140 °C až do 150 °C stočí do vodotesnej nádoby a táto nádoba sa okamžite uzatvorí. Výrobok má viskozitu 2800 mPas pri 150 °C (Brook-

fieldový viskozimeter). Sklovitá tavenina stuhla po krátkom čase a zostala aj po stuhnutí čistá. Otvorený čas, to znamená čas potrebný na zlepenie dielov medzi nanesením filmu lepidla a spojení, môže byť maximálne, podľa hrúbky náteru približne od 5 až do 10 sekúnd, pri 50 µm silnom filme a 150 °C teplote nanášania je otvorený čas približne 10 sekúnd. Kôli tomuto krátkemu času spojenia je výrobok určený na lisovanie kašírovaním napríklad automobilových dielcov. Lepidlo sa dá dobre opracovať v nanášaní striekaním, ako aj v nanášaní v pásoch. V tabuľke 1 sú uvedené väzbové vlastnosti na diverzných substrátoch, ktoré sú používané napríklad v automobilovom priemysle.

Tabuľka 1

Substrát	Väzba (kvalitatívne)
Drevená vláknina so spojovacím prostriedkom fenolovou živicou	dobrá
Drevená vláknina so spojovacím prostriedkom epoxidovou živicou	dobrá
Prírodná vláknina so spojovacím prostriedkom s UP-živicou	dobrá
ABS	dobrá
PVC-fólie	veľmi dobrá
Bavlnené rúno so spojovacím prostriedkom s fenolovou živicou	veľmi dobrá
Molto (spojovací materiál z textilu a peny)	veľmi dobrá

Vytvorenie pevnosti v strihu a ťahu nad čas bolo merané na drevených skúšobných telieskach (25x10x0,2 mm) pri skladovaní v normálnej klíme, teplota aplikácie 150 °C (pozri tabuľku č. 2):

Tabuľka 2

Čas (min)	Pevnosť v strihu a ťahu (MPa)
1	1,6
1,5	2,8
1,8	3,5
2,0	4,1
3,4	4,6
6,1	4,85
8,0	4,23
9,5	3,8
11,5	4,0
18,5	4,64
31,5	5,32

Konečná pevnosť (po 24 h): 6,5 MPa, zlomenie substrátu.

Príklad 2

Analogicky k príkladu 1 bolo lepidlo vyrobené z nasledovných komponentov:

Propoxylierový bisfenol A (OH-počet 322)	32,875 dielov
Polypropylénglykol (OH-počet 56)	32,875 dielov
Irganox 1010	0,193 dielov
Toluénsulfonylizokyanát	0,049 dielov
Dibutylcíndilaurát	0,001 dielov
MDI (zmes z 4,4 -a 2,4 -izomérov, pomer 1:1)	12,522 dielov
m-TMXDI	21,485 dielov

Viskozita pri 150 °C: 8200 mPas, otvorený čas pri 130 °C: 5 sekúnd, pri 170 °C: približne 5 sekúnd. S týmto lepidlom budú uskutočnené pokusy zlepenia polyuretánovej peny a odieracieho rúna, ako sú použité pri výrobe špongií pre domácnosť.
Nanášacie množstvo: približne 40 g/m^2 nanášanie striekaním.
Teplota taviteľného lepidla: 150 °C.
Teplotná aktivizácia cez IR-žiarič.
Lisovanie jemnej peny s rúnom pod tlakom približne 3 kPa.
Výsledky sú zhrnuté v tabuľke 3.

Tabuľka 3

Čas aktivácie	Teplota tesne po zlepení	Čas tlaku	Teplota pred odtrhnutím	Výsledok
10 s	87 °C	25 s	81 °C	ťahá vlákna
7 s	73 °C	25 s	68 °C	začínajúce sa trhanie
5 s	65 °C	25 s	60 °C	trhanie peny
5 s	65 °C	15 s	60 °C	trhanie peny

Z týchto praktických pokusov je zrejmé, že lepidlo je vhodné aj na lepenie termicky citlivých a zle teplovodných penových materiálov, aj pri krátkom čase aktivácie a veľmi krátkom čase lisovania.

Príklad na porovnanie (nie podľa vynálezu)

Analogicky k EP-A.369607 bude zhotovený jeden prepolymér B a jeden prepolymér A3.

Prepolymér B

406,3 g MDI bolo roztavených pri 40 °C v uzatvorenom

reaktore. Boli pridané 4,3 g toluénfsulfonylizokyanátu a 500 g polypropylénoxidu (molekulová hmotnosť 400). Po 30 minútach pri 130 °C bola reakcia ukončená.

Prepolymér A3

800 g jedného amorfného polyesteru z 1,6-hexándiolu a zo zmesi kyseliny adipovej a izoftálovej kyseliny s molekulovou hmotnosťou 3500, 4,6 g p-toluénsulfonylizokyanátu bulo daných do reaktora predhriateho na 80 °C a potom bolo pridaných za stáleho miešania 127 g MDI a teplota bola udržiavaná na 80 °C a potom 45 minút na 127 °C.

Na výrobu hotového lepidla bolo pridaných 855 g prepolyméru B do reaktora pri 130 °C a za miešania bolo pridaných 92,7 g prepolyméru A3, 1,5 hodiny sa miešalo pri 130 °C. Na stáčanie by musela byť teplota zvýšená na 170 °C, keďže reakčný produkt bol príliš viskózny, aby mohol byť stočený už pri 130 °C. Pri odchýlke k EP-A.369607 bol zvolený pre prepolymér B vyšší podiel izokyanátu (NCO:OH-pomer 1,3:1 namiesto 1,181:1), aby sa dosiahla viskozita tohto prepolyméru v ovládanej oblasti.

Viskozita tohto lepidla bola príliš vysoká na to, aby sa toto lepidlo nahradilo lepidlom nanášaný striekaním. Pevnosť v strihu a ťahu pri lepení dreva tohto porovnateľného lepidla je podľa EP-A-369607 1,5 mPas, merané 10 minút po aplikácii.

Príklady jasne dokazujú, že lepidlá podľa vynálezu sa vyznačujú svojou nízkou viskozitou tavenia pri porovnateľne nižších teplotách nanášania a kôli nedostatku rekryštalizácie sú vhodné najmä na lepenie termicky zle vodivých substrátov, ako napríklad pien, veľký počet substrátov ukazuje dobré a veľmi dobré väzby, ako aj rýchlu počiatočnú pevnosť v strihu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Vlhkom tvrdnúce tavné lepidlo na základe polyuretánových prepolymérov s reaktívnymi izokyanátovými skupinami, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že je vyrobené z:
a) minimálne jedného, pri izbovej teplote tekutého polyéterpolyolu s mólovou hmotnosťou v rozmedzí od 500 do 10000 a/alebo pri izbovej teplote tekutého polyesterpolyolu s mólovou hmotnosťou v rozmedzí od 500 do 5000, to znamená, že viskozita pri 25 °C leží pod 60000 mPas, merané s Brookfieldovým viskozimetrom, pričom teplota skelného prechodu polyesterpolyolu je pod 20 °C,
b) minimálne jedného aromatického polyolu, to znamená, alkoxylového produktu aromatických dihydroxylových zlúčenín s mólovou hmotnosťou nižšou ako 1000,
c) minimálne jedného diizokyanátu,
d) prípadne s katalyzátorom, lepiacou živicou, stabilizátorom, farebnými pastami a ďalšími pomocnými látkami,
pričom stechiometrický pomer izokyanátovej skupiny k počtu hydroxylových skupín je v rozmedzí od 1,03 do 3,5.

2. Lepidlo podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že polyéterpolyolom je polypropylénglykol, prípadne nahradený polypropyléntriolom.

3. Lepidlo podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že polyéterpolyolom je kopolymér z propylénoxidu a etylénoxidu, predovšetkým s konečnými etylénoxidovými jednotkami.

4. Lepidlo podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a tým, že pri izbovej teplote tekuté polyesterpolyol(y) sú difunkčné a teplotu skelného prechodu majú nižšiu ako 20 °C.

5. Lepidlo podľa aspoň jedného z nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že ako aromatická dihydroxylová zlúčenina bude zvolená minimálne 1 zlúčenina zo skupi-

ny hydrochinón, rezorcín, brenzokatechín alebo bis(hydroxydifenyl) alebo bisfenol A, bisfenol F, alebo izomérny dihydroxynaftalén alebo izomérny dihydroxyantracén, alebo izomérny dihydroxyantrachinón.

6. Lepidlo podľa nároku 5, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že sa jedná o propoxylové produkty aromatickej dihydroxylovej zlúčeniny s 1 až 7 propylénoxidovými jednotkami.

7. Lepidlo podľa aspoň jedného z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že ako diizokyanát je použitá zlúčenina s minimálne jednou stericky ovplyvnenou izokyanátovou skupinou.

8. Lepidlo podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c e s a tým, že obsahuje najmenej 1 diizokyanát je zo skupiny tetrametylxyléndiizokyanát (TMXDI), 1-izokyanatometyl-3-izokyanato-1,5,5-trimetylcyklohexán (IPDI), jeden alebo viac izomérov toluylendiizokyanátu(ov) (TDI), 2,4 -difenylmetándiizokyanát prípadne v zmesi so 4,4'-difenylmetándiizokyanátom.

9. Lepidlo podľa nároku 8, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že je použitá zmes diizokyanátov, ktorá obsahuje minimálne 10 % hmotnostných, vzťahujúcich sa na diizokyanátovú zmes jedného diizokyanátu so strericky ovplyvnenou izokyanátovou skupinou.

10. Lepidlo podľa aspoň jedného z predchádzajúcich nárokov 1 až 9, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že ako stabilizátor je použitý toluénsulfonylizokyanát, benzoylchlorid, kyselina fosforitá alebo kyselina fosforečná v jedno alebo dvojstupňovom spôsobe.

11. Spôsob výroby tavného lepidla podľa aspoň jedného z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že je použitý jedno alebo viacstupňový spôsob, zvlášť jedno alebo dvojstupňový spôsob.

12. Použitie jedného tavného lepidla podľa aspoň jedného z predchádzajúcich nárokov na zlepenie substrátov citlivých na teplotu a/alebo zle teplovodivých substrátov.