



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 878

(21) PV 4703 - 87.L

(22) Přihlášeno

24 06 87

(40) Zveřejněno

13 10 89

(45) Vydáno

18 02 91

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>

C 08 L 9/00,  
C 08 L 23/06

(75) Autor vynálezu

BÁBEK MILOSLAV ing., ZLÍN  
SMĚLÝ ZDENĚK ing. CSc., PRAHA,  
SKOPÁLEK ANTONÍN,  
CHURÝ LADISLAV ing., ZLÍN

(54)

Izolační tvářecí hmota pro vodotěsné svařovatelné fólie

(57) Izolační tvářecí hmota pro vodotěsné svařovatelné fólie řeší jednak problém utěsnění nerovných povrchů proti průniku kapalin, jednak úkol vytvořit tvářecí hmotu pro těsnicí fólie, která je nepropustná díky své tvárnosti, pružnosti a pevnosti. Podstatou řešení je složení tvářecí hmoty se zpožděným vulkanizačním účinkem, která je vytvořena na bázi směsi kaučukových elastomerů a polyolefinických kopolymerů nebo homopolymerů. Její polymerní složka sestává z butadienového, izoprenového nebo jiného dienového kaučuku a z polyethylenu nebo jiného polyolefinového homopolymeru nebo kopolymeru a k ní jsou přimíseny síra, urychlovače, kyselina stearová oxid zinečnatý. Další příměsi působí zčásti jako změkčovadla, zčásti jako nastavovadla (asfalt, vazelina, minerální oleje) a k nim jsou přidány příměsi působící jako plniva a nastavovací složky (pryžová drť, drť z usní, saze, kaolin, elektrárenský popílek, mletý vápenec a jiné anorganické hmoty nerozpustné ve vodě).

Vynález se týká izolační tvářecí hmoty se zpožděným vulkanizačním účinkem pro vodotěsné svařovatelné fólie na bázi směsí kaučukových elastomerů a polyolefinových homopolymerů nebo kopolymerů; řeší se jím dvojitý problém ; jednak zajistit těsnění proti průniku kapalin naprosto nerovnými povrchy, a to fóliemi, které jsou po krajích dokonale vzájemně spojitelné svařováním, jednak pro tyto izolační fólie vytvořit hmotu, která je nepropustná díky potřebné míře tvárnosti a zároveň pružnosti a pevnosti.

K utěsňování různých objektů proti průniku vody, silážních tekutin, ropných produktů, odpadních vod a jiných kapalin, disperzí nebo suspenzí se obvykle používá fólií, náterů nanášených substrátů apod. Jde zvláště o velkorysové předměty, jako jsou sila, střechy (zejména ploché), hráze, průlinčité dna vodních děl ( například písečná). Dosaďadní způsoby utěsňování spočívají v tom, že kolmo nebo pod různými úhly k cestě možného průniku se umístí relativně tenká vrstva izolační hmoty, která má - v závislosti na svých vlastnostech - zabránit zmíněnému průniku nebo průsaku.

Nanášení izolačních hmot jako asfalt, latex, samotuhnoucí směsi a jiné přímo na místě použití má sice určité technické přednosti, avšak spolehlivost izolace nedosahuje často potřebné úrovně. Proto se stále častěji dává přednost fóliím, u nichž lze předem zajistit vytvoření potřebných vlastností, například odolnost proti deformacím zeminy při použití v hydrotechnických objektech, nebo vysoká pevnost; také pokládání fólií je poměrně jednoduché, avšak problémem jsou mezery mezi fóliovými pruhy, které je třeba neprodyšně utěsnit a zpevnit lepením nebo svařováním. Nejčastěji se používají fólie s větším obsahem asfaltu, který má sice dostatečné hydrofobní vlastnosti, ale snižuje odolnost proti působení ropných produktů, ba i pevnost fólií, takže ani hydroizolační spolehlivost těchto fólií není nejlepší. U fólií obsahujících vysokomolekulární komponenty, zejména kaučuky a plasty (například polyolefiny nebo polyvinylchloridy) jsou dvě základní varianty : fólie vulkanizované a fólie nevulkanizované - termoplastické.

Nevulkanizované (nesíťované) fólie mají dobrou tvárnost a přizpůsobivost každému danému povrchu, avšak jejich nízká pevnost a vysoká průtažnost může být příčinou jejich snadné perforace a tím i hydroizolační nespolehlivosti. Naproti tomu vulkanizované, tudíž chemicky trojrozměrné síťované fólie mají zpravidla podstatně vyšší pevnost, avšak jejich přizpůsobivost podkladu bývá špatná, což může způsobit koncentraci napětí uvnitř fólie v místech deformací podkladového povrchu s tendencí k jejímu průrazu, repektive perforaci; další nevýhoda vulkanizovaných fólií spočívá v tom, že je nelze svařovat, ale pouze slepovat lepidlem. Svařování je u fólií velice výhodné a je to spolehlivější postup k dosažení jejich hydroizolačního spojení - a tím i k hermetickému utěsnění povrchu - než jejich lepení. Jiné typy termoplastických fólií mívají vysokou smršťivost (například fólie s obsahem polyvinylchloridu), což však opět zesiluje tendenci k perforaci izolační vrstvy.

Nevýhody jsou odstraněny izolační tvářecí hmotou se zpožděným vulkanizačním účinkem pro vodotěsné svařovatelné fólie podle vynálezu, která je vytvořena na bázi směsí kaučukových elastomerů a polyolefinových homopolymerů nebo kopolymerů. Její základní polymerní složka se skládá z 8 až 70 hmotnostních dílů butadienového, izoprénového nebo jiného diénového kaučuku, repektive elastomeru, a 92 až 30 dílů polyethylenu nebo jiného polyolefinového homopolymeru nebo kopolymeru a k ní jsou přimíseny v poměru ke hmotnosti kaučukové, respektive elastomerické části této polymerní složky tyto komponenty :

4 až 40 % síry - zčásti jako vulkanizační činidlo zčásti jako plnivo - a 6 až 24 % urychlovačů fenylethylthiokarbamátu a zinkové soli diethyldithiokarbamátu, 1 až 10 % urychlovače tetramethyltiuramdisulfidu, 1 až 10 % kyseliny stearové a 3 až 100 % oxidu zinečnatého, vždy v poměru ke hmotnosti kaučukové, respektive elastomerické části polymerní složky.

K polymerní složce jsou přimíseny další komponenty, vždy v poměru k její celkové hmotnosti; a to :

10 až 250 % asfaltu a/nebo 10 až 100 % vazeliny a/nebo 10 až 110 % minerálního oleje - zčásti jako změkčovadla zčásti jako nastavovadla a dále tato plniva a nastavovadla : 100 až 3500 % pryžové drti a/nebo 10 až 1 000 % drti z usní a/nebo 3 až 170 % sazí a kromě nich 10 až 210 % kaolinu a/nebo 10 až 450 % elektrárenského popílků a/nebo 10 až 500 % mletého vápence a/nebo 10 až 1 000 % dispergovaných částic jiných anorganických hmot nerozpustných ve vodě.

Tato fólie spojuje přednosti vulkanizovaných a nevulkanizovaných fólií, kromě toho má další přednost, že rozšiřuje rozsah ekonomicky výhodných levných plniv (jako je elektrárenský popílek) a nastavovadel; jde zejména o využití upravených druhotných surovin z pryžového a koženého odpadu. Nového a vyššího účinku se dosáhne tím, že běžným způsobem se vyrobí nevulkanizovaná fólie a pokud se jí použije k izolačním pracím v poměrně krátké době, dá se s ní pracovat jako se snadno tvářitelným, tedy i svařovatelným termoplastickým materiálem; tyto vlastnosti nevulkanizovaných fólií, především snadnou tvarovou přizpůsobivost podkladovému a nadložnímu povrchu, si fólie podle vynálezu zachová určitou dobu (od 1 měsíce do 6 až 9 měsíců). Po jejím uplynutí pak fólie začne samovolně vulkanizovat, přičemž rychlost s tím spojeného chemického trojrozměrného síťování závisí zejména na obsahu vulkanizačních činidel a urychlovačů vulkanizace. Síťování probíhá pomalu a fólie postupně ztrácí termoplasticitu a nabývá elastičnosti a rostoucí pevnosti. Tím se zabrání dalšímu volnému "roztékání" fólie do mezer a prohlubní k podkladovému povrchu, takže fólie postupem času stále více účinkuje jako tvarově stálý element. Protože se potom v období své větší tvárnosti stačila přizpůsobit výraznějším deformujícím faktorům, snížilo se nebezpečí perforace fólie na minimum.

Zcela novým prvkem směsi u hydroizolačních fólií podle vynálezu je schopnost této směsi si zachovávat určitou míru plastických vlastností souběžně s vlastnostmi elastickými po dobu téměř neomezenou, Rychlost samovulkanizace závisí exponenciálně na teplotě a v podstatě lineárně na koncentraci vulkanizačních činidel; obdobnou závislost rychlosti vulkanizace nalézáme i u koncentrace dvojných vazeb v celé hmotě hydroizolační fólie. Synergické působení přítomnosti nasycených i nenasycených polymerů spočívá v tom, že u samovulkanizující směsi i při pomalu rostoucí míře zesíťování dienového polymeru udržují chemicky nevázané molekuly olefinických polymerů nebo oligomerů v rovnováze jak viskózní, tak i elastické vlastnosti fólie.

Koncentrační poměr dienových a olefinických polymerů umožňuje volit rychlost samovulkanizace, tedy i rychlost změny fyzikálně chemických vlastností fólie od viskózních po elastické v závislosti na konkrétních podmínkách, ve kterých bude hydroizolační fólie využita. Například při umístění fólie v zemině v otevřené přírodě při průměrné roční teplotě cca 10<sup>0</sup> C je žádoucí volit vyšší obsah síry blízký k horní mezi podle vynálezu a při umístění hydroizolační fólie například pod teplými technologickými provozy s teplotou okolo 30<sup>0</sup> C lze obsah síry několikanásobně snížit.

Změny vlastností hydroizolační fólie v čase, které budou pokračovat i mnohé desítky let, lze s výhodou modelovat zkouškami průběhu vulkanizace při vyšších teplotách s tím, že pro polymerní síťující systémy platí přibližná závislost, že při růstu teploty vulkanizace o 10<sup>0</sup> C se zvyšuje rychlost síťování zhruba dvojnásobně. Tím lze fólie podle vynálezu aplikovat s přihlédnutím ke konkrétním podmínkám jejich aplikace.

Fólie vyrobené podle vynálezu jsou skladovatelné prakticky bez omezení za podmínky, že budou vzájemně odděleny vrstvičkami nelepivé hmoty, například silikonovou fólií, kovovými listy apod.

Shora zmíněný nad obvyklou míru rozšířený rozsah plniv a nastavovadel z druhotných surovin v polymerním podkladě podle vynálezu je založen na skutečnosti, že v zesíťované matici dienového kaučuku lze umístit nad obvyklou míru vyšší množství takových plniv jako asfalt, pryžová drť, popílek, mletý vápenec, hydrofobní brusný odpad plastů, kožený odpad a jiné organické i anorganické hmoty. To vytváří schopnost pozvolného síťování a tím i postupné změny ze snadno deformovatelné nepevné plastické polymerní směsi na tuhý elastický a pevný substrát. Plastická konsistence fólie v počátečním období umožňuje jednak její svařovatelnost, jednak snadno tvarovatelnost horkým vzduchem nebo jiným horkým plynným médiem. Neobvyklost složení směsi podle vynálezu je dána též poměrně vysokým množstvím vulkanizačních činidel, přičemž směs může obsahovat až 40 dílů síry v přepočtu na 100 dílů dienového kaučuku v polymerní části, takže stechiometrický přebytek síry vystupuje jako plnivo.

Příklady provedení vynálezu jsou patrné z těchto možných ukázek složení směsí :

| <u>1. směs</u>                                      | hmot. díly |
|-----------------------------------------------------|------------|
| Butadienový kaučuk                                  | 30         |
| Polyethylen                                         | 20         |
| Síra                                                | 5          |
| Urychlovač fenylethyldithiokarbamat (FEDK)          | 2          |
| Urychlovač zinková sůl diethyldithiokarbamátu (ZDK) | 1          |
| Urychlovač tetramethyltiuramdisulfit (TMTD)         | 2          |
| Kyselina stearová                                   | 2          |
| Oxid zinečnatý                                      | 12         |
| Asfalt                                              | 30         |
| Saze                                                | 50         |
| Pryžová drť                                         | 120        |

| <u>2. směs</u>     |     |
|--------------------|-----|
| Butadienový kaučuk | 30  |
| Polyethylen        | 30  |
| Síra               | 7   |
| Urychlovač FEDK    | 1   |
| Urychlovač ZDK     | 1   |
| Urychlovač TMTD    | 2   |
| Kyselina stearová  | 2   |
| Oxid zinečnatý     | 12  |
| Asfalt             | 40  |
| Saze               | 50  |
| Pryžová drť        | 150 |

| <u>3. směs</u>     |    |
|--------------------|----|
| Butadienový kaučuk | 25 |
| Polyethylen        | 15 |
| Síra               | 3  |
| Urychlovač FEDK    | 2  |
| Urychlovač ZDK     | 1  |
| Urychlovač TMTD    | 1  |

## hmot. díly

|                   |     |
|-------------------|-----|
| Kyselina stearová | 1   |
| Oxid zinečnatý    | 10  |
| Asfalt            | 50  |
| Saze              | 30  |
| Kaolín            | 50  |
| Pryžová drť jemná | 150 |

4. směs

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| Butadienový kaučuk          | 25  |
| Polyethylen                 | 25  |
| Síra                        | 10  |
| Urychlovač FEDK             | 2   |
| Urychlovač ZDK              | 1   |
| Urychlovač TMTD             | 1   |
| Kyselina stearová           | 1   |
| Oxid zinečnatý              | 10  |
| Asfalt                      | 80  |
| Vazelina                    | 15  |
| Saze                        | 30  |
| Vápenec mletý               | 100 |
| Jemný popílek elektrárenský | 100 |

5. směs

|                     |     |
|---------------------|-----|
| Butadienový kaučuk  | 30  |
| Polyethylen         | 20  |
| Síra                | 8   |
| Urychlovač FEDK     | 3   |
| Urychlovač ZDK      | 2   |
| Urychlovač TMTD     | 2   |
| Kyselina stearová   | 2   |
| Oxid zinečnatý      | 12  |
| Asfalt              | 80  |
| Vazelina            | 30  |
| Saze                | 20  |
| Brusný odpad z kůže | 100 |
| Pryžová drť jemná   | 200 |

6. směs

|                    |     |
|--------------------|-----|
| Butadienový kaučuk | 30  |
| Polyethylen        | 20  |
| Síra               | 8   |
| Urychlovač FEDK    | 2   |
| Urychlovač ZDK     | 1   |
| Urychlovač TMTD    | 2   |
| Kyselina stearová  | 2   |
| Oxid zinečnatý     | 12  |
| Asfalt             | 150 |
| Saze               | 10  |
| Vazelina           | 30  |

|                   | hmot. díly |
|-------------------|------------|
| Vápenec mletý     | 100        |
| Přyzová drť jemná | 250        |

7. směs

|                   |     |
|-------------------|-----|
| Isoprenový kaučuk | 30  |
| Polyethylen       | 250 |
| Síra              | 10  |
| Urychlovač FEDK   | 3   |
| Urychlovač ZDK    | 3   |
| Urychlovač TMTD   | 2   |
| Kyselina stearová | 2   |
| Oxid zinečnatý    | 12  |
| Asfalt            | 250 |
| Saze              | 10  |
| Minerální olej    | 300 |
| Kaolin            | 140 |

8. směs

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| Butadienstyrenový kaučuk     | 50  |
| Ethylenvinylacetátový kaučuk | 100 |
| Polyethylen                  | 100 |
| Síra                         | 10  |
| Urychlovač FEDK              | 5   |
| Urychlovač TMTD              | 5   |
| Kyselina stearová            | 5   |
| Oxid zinečnatý               | 50  |
| Asfalt                       | 150 |
| Minerální olej               | 150 |
| Saze                         | 5   |
| Kaolin                       | 100 |
| Mletý vápenec                | 200 |

1. a 2. směs představují příklad směsi sírou vulkanizovatelné vysokomolekulární látky s rovněž makromolekulární látkou (polyethylen), přičemž oligomerní složku představuje asfalt. Hlavním plnivem ztužujícím jsou saze a povrchově málo aktivní, avšak "nastavující" polymerní složku, je pryžová drť. Vulkanizační systém je volen v intencích podle vynálezu, tj. s nadbytkem aktivní složky, který kompenzuje nízkou koncentraci dvojných vazeb, jež se od sebe liší v každém z uvedených příkladů, a normální teplotu vulkanizace.

3., 5. a 6. směs obsahují rovněž elastomerní plnivo (pryžová drť), avšak kromě sazí jako aktivního plniva obsahují i málo aktivní, avšak levná anorganická plniva. Obsah asfaltu je vyšší, aby doplnil tvárnou složku gumárenské směsi, kterou je kaučuk polyethylen a asfalt, popřípadě další změkčovadla (vazelína). Směsi s relativně nižším obsahem vysokomolekulárních látek (kaučuků a polyolefinů) jsou vhodné pro fixovaná, statická použití.

4. směs se odlišuje od předešlých tím, že neobsahuje elastomerní plniva, ale relativně vysoký podíl anorganických, málo aktivních plnidel. Tvářecí hmota na základě této směsi má vyšší vláčnost.

7. směs představuje příklad tvářecí hmoty s relativně vysokým podílem polyolefinů, což vede ke snížení koncentrace dvojných vazeb v tvářecí hmotě. To je kompenzováno posílením vulkanizačního systému. Výsledná směs je hydrofobnější než ostatní, vláčná a dlouhodoběji tvarovatelná.

8. směs byla zamíchána tak, že nejdříve byly v gumárenském hnětiči smíchány polymerní složky, tj. kaučuky a polyethylen, dále byla přidána kyselina stearová, kysličník zinečnatý a pak spolu s olejem a asfaltem minerální plniva a saze. Po homogenizaci směsi byla směs z hnětiče vypuštěna spodním otvorem na dvojválec, kde byla po mírném ochlazení směsi domíchána síra a oba urychlovače v uvedených dávkách. Směs byla vytažena na plát o síle cca 2 cm, který byl pak po menších vzorcích využit k přípravě fólií o tloušťce od 0,5 do 5 mm ke zkouškám. Ze směsi byly odebrány vzorky k běžným gumárenským zkouškám, jako viskozita podle Mooney, stanovení vulkanizační křivky při teplotě 140° C apod. Tato směs je příkladem stavby tvářecí hmoty podle vynálezu na bázi dvou různých kaučuků. Obsah polymerní vysokomolekulární složky i složky oligomerní je vyšší než v ostatních případech. To umožňuje dosáhnout vysoce plastoelastických vlastností výsledné fólie.

Výhodou směsných polymerních hmot podle vynálezu je také, že jejich míchání lze provádět obvyklým způsobem, například postupným mícháním na hnětacích strojích, a že vulkanizační činidla, popřípadě vulkanizační urychlovače lze domíchávat na dvouválcích a tažení fólií lze provádět na tříválcových kalandrech. Fólii je možno vyrobit i jinak, například vytlačováním přes speciální hlavu; obvyklým způsobem se fólie též balí, například do polyethylenové fólie.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Izolační tvářecí hmota se zpožděným vulkanizačním účinkem pro vodotěsné svařovatelné fólie na bázi směsí kaučukových elastomerů a polyolefinových homopolymerů nebo kopolymerů pro vodotěsné izolační svařovatelné fólie, vyznačující se tím, že její polymerní složka se skládá z 8 až 70 hmotnostních dílů butadienového a/nebo isoprenového a/nebo jiného dienového kaučuku či elastomeru a 92 až 30 dílů polyethylenu a/nebo jiného olefinového homopolymeru nebo kopolymeru a k ní jsou přimíseny jednak 4 až 40 % síry, 6 až 24 % urychlovačů fenylethylthiokarbamátu a zinkové soli diethyldithiokarbamátu, 1 až 10 % urychlovače tetramethyltiuramdisulfidu, 1 až 10 % kyseliny stearové a 3 až 100 % oxidu zinečnatého, vždy v poměru ke hmotnosti kaučukové či elastomerické části polymerní složky, jednak 10 až 250 % asfaltu a/nebo 10 až 100 % vazeliny a/nebo 10 až 110 % minerálního oleje a dále plniva a nastavovací složky, a to : 100 až 3 500 % pryžové drti a/nebo 10 až 1 000 % drti z usní a/nebo 3 až 170 % sazí a kromě nich 10 až 210 % kaolinu a/nebo 10 až 450 % elektrárenského popílku a/nebo 10 až 500 % mletého vápence a/nebo 10 až 1 000 % dispergovaných částic jiných anorganických hmot nerozpustných ve vodě, vždy v poměru ke hmotnosti celé polymerní složky.