

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

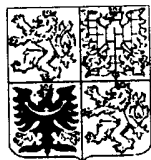
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3447-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **07. 06. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.06.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/484347**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 03. 98**
(Věstník č. 3/98)

(86) PCT číslo: **PCT/US96/09995**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/40812**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 G 18/08
C 09 D 175/06
C 09 J 175/06

(71) Přihlášovatel:

H. B. FULLER LICENSING & FINANCING,
INC., St. Paul, MN, US;

(72) Původce:

Maksymkiw Mike, White Bear Lake, MN, US;
Haider Gary, Maplewood, MN, US;
Dockniak Michael, St. Paul, MN, US;
Jannusch Leonard, White Bear Lake, MN,
US;
Wade Paul, Stillwater, MN, US;

(74) Zástupce:

Brodská Blanka Ing., Mendlovo nám. 1a,
Brno, 60300;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Složení lepidla na bázi vody se zlepšenými
charakteristikami**

(57) Anotace:

Lepidla jsou směsi vodných disperzí polymerů a hydrofobního plastifikátoru. Namíchané dispergované polymery obsahují alespoň jeden tvrdý sulfonovaný polyesteruretan, alespoň jeden měkký nesulfonovaný polyesteruretan a alespoň jeden polární nepolyuretanový polymer nebo kopolymer na bázi vody. Dalšími možnými složkami směsi jsou elastomerní nesulfonovaný polyuretanový polymer o velké molekulární hmotnosti a síťovací látka. Složení jsou vhodná jako jednosložková lepidla použitelná bez aktivace teplem, která vytvářejí vynikající spoje za syrova odolné proti vodě a teple.

CZ 3447-97 A3



Složení lepidla na bázi vody se zlepšenými charakteristikami.

Oblast techniky

Vynález se týká nového složení lepidla na bázi vody. Zvláště složení se zlepšenými charakteristikami, jako na příklad s vynikající adhezí bez aktivace teplem. Ještě přesněji se týká jednosložkového vodného sulfonovaného polyuretanového lepidla se zlepšenými vlastnostmi pro použití tam, kde použití tepla pro aktivaci je nežádoucí nebo nemožné.

Dosavadní stav techniky

V poslední době je věnována značná pozornost vodným polyuretanovým disperzím. Tyto disperze jsou srovnatelné s mnoha jinými polymery na bázi vody a z nich vyrobená lepidla obvykle vykazují zlepšené vlastnosti. Příklady těchto aktivit jsou uvedeny v JP 57030776 a JP 83046277. Tyto patenty popisují složení za horka vulkanizovatelných, vodostálých a stabilních lepidel obsahujících disperze částečně zmýdelněných polyvinylacetátů, vodné roztoky polyuretanů a dispergovatelné polyisokyanátové směsi. Adhezivní vlastnosti těchto směsí vznikají vulkanizací za horka.

JP 6256749 popisuje jiné složení lepidla připravené přidáním polyisokyanátových síťovacích látek do směsi vodných polyuretanových pryskyřic a polyvinylového latexu. Toto složení lepidla na bázi polyuretanu údajně vykazuje vysokou adhezí a vynikající odolnost proti teplu a vodě.



Německý užitný vzor patent č. 9304018 popisuje lepidlo obsahující alespoň dvousložkovou polyuretanovou disperzi s 12-ti hodinovou zpracovatelností. Tato směs na bázi vody je polymerová směs polyuretanových disperzí, EVA nebo meta-krylových derivátů, vyznačující se tím, že obsahuje jeden v podstatě nehydrofóbní plastifikátor.

Nedostatkem těchto známých složení je to, že potřebují aktivaci teplem, takže nejsou použitelná tam, kde není k dispozici teplo pro aktivaci, nebo kde by teplo poškodilo substráty nebo slepované části.

Současní vynálezci nyní objevili jednosložkové složení lepidla na bázi sulfonované vodné disperze polyuretanu s vynikajícími adhezními vlastnostmi, dobrou pevností za syrova, odolností proti rozpustidlům a schopné vytvořit spoj odolný proti vlhkosti a proti teplu bez aktivace teplem.

Podstata vynálezu

Vynález je zaměřen na nové složení lepidla obsahující směsi plastifikovaných vodných disperzí polyuretanu. Složení podle vynálezu skýtají vynikající adhezní vlastnosti při tlakovém spojování potřených substrátů. Tato adhezní vlastnost, bez aktivace teplem, a neočekávané vlastnosti odolnosti výsledných spojů proti teplu po stárnutí jsou považovány za unikátní vlastnosti složení lepidel z polyuretanových disperzí. Složení lepidla podle vynálezu mají lepší vlastnosti než kontaktní lepidla na bázi polychloroprenu (na příklad Neoprenu), mají dobrou pevnost za syrova a odolnost

proti vlhkosti a mohou být koagulována stříkáním s kyselina-
mi (na příklad procesem HYDROPHUSE™).

Výhodná provedení podle vynálezu při použití se síto-
vací látkou mají velmi dlouhou dobu zpracovatelnosti, v něk-
terých případech až měsíc nebo déle po přidání síťovací lát-
ky. Tato složení překvapivě vykazují charakteristiky vynika-
jící pevnosti za syrova i po měsíci bez aktivace teplem. To
výrobci umožňuje dodávat složení obsahující síťovací aditiva
jako jednosložkové směsi a pro konečného uživatele jsou pod-
statně výhodnější.

Nanesené filmy lepidla mají dobu použití neboli "ote-
vřený čas" (čas mezi vytvořením filmů a použitím filmů pro
vytvoření lepené struktury) pohybující se od asi jedné hodi-
ny do několika hodin, v závislosti na složení disperze a na
zvolených síťovacích látkách.

Vynález se rovněž týká použití složení podle vynálezu
jako lepidel a lepených spojených struktur obsahujících tato
složení jako lepidla.

Složení lepidla podle vynálezu obsahují:

a) alespoň jeden hydrofóbní plastifikátor, na příklad
člena skupiny sestávající z alkyl a arylsulfonamidů, benzoan
esterů, ftalan esterů, adipatů, citrátů a jejich směsí; a

b) směs vodné disperze polyuretanů obsahující:

1) alespoň jeden tvrdý sulfonovaný polyester
uretan

2) alespoň jeden měkký nesulfonovaný polyester
uretan; a

- 3) alespoň jeden polární nepolyuretanový polymer nebo kopolymer na bázi vody.

Ve výhodném provedení vynálezu je volitelně jako složka použit nesulfonovaný polyuretanový polymer velké molekulární hmotnosti a/nebo síťovací látka, jako na příklad dispergovatelný polyisokyanat.

Vynález se rovněž týká složení lepidla na základě polyuretanové disperze obsahující prostupující síť se zesíťovanými matricemi zlepšujícími odolnosti proti teple, vlhku a proti rozpustidlům a dále se týká postupu výroby a použití lepidla.

Příklady provedení vynálezu

Ve složení lepidel podle vynálezu je použita směs vodné disperze polyuretanů obsahující alespoň jeden "tvrdý" sulfonovaný polyester uretan, alespoň jeden "měkký" nesulfonovaný polyester uretan; a alespoň jeden polární nepolyuretanový polymer nebo kopolymer na bázi vody.

"Tvrdý" sulfonovaný polyester polyuretan je polymer aniontového sulfonovaného polyester uretanu s poměrně velkou molekulární hmotností, vyznačující se tím, že modul pružnosti ve smyku (G') má hodnotu od asi 10^9 do až asi 10^{10} dynů/cm² při 25°C a kmitočtu 10 radiánů/s. Polyuretan s poměrně velkou molekulární hmotností použitý jako tvrdý polyuretan ve směsích vodné disperze polyuretanů podle vynálezu mohou být lineárně alifatické, cyklicky alifatické nebo aro-

matické sulfonované polyester uretany, výhodně vytvořené z alespoň jednoho sulfonovaného polyaminu nebo polyolu a jednoho nebo více diisokyanatů. Vhodným příkladem takové disperze sulfonovaného polyester polyuretanu je Dispercoll™ KA-8464, prodáváný společností Mobay Corporation, Pittsburg, Pennsylvania. Tuhé látky disperze tvrdého polyuretanu mohou být asi 15 až asi 35 dílů, výhodně od asi 20 do asi 30 dílů, v poměru ke 100 dílům celkového množství tuhých látek.

Složka "měkkého" nesulfonovaného polyuretanu ve směsích podle vynálezu je polyuretanový polymer poměrně malé molekulární hmotnosti vyznačující se tím, že jeho hodnota modulu pružnosti ve smyku (G') je asi od 10^6 dynů/cm² do asi 10 dynů/cm² při 25°C a 10 radiánech/s. Může být vytvořen z lineárně alifatických, cyklicky alifatických nebo aromatických nesulfonovaných polyester uretanů, výhodně vytvořených z diisokyanatů jako na příklad isoforon diisokyanat (IPDI), hexametylen diisokyanat (HDI), tetrametylxylylen diisokyanat (TMXDI) a jejich směsí. Tyto polymery jsou lepkavé a dodávají lepidlu konečného složení vyšší lepivosti a zlepšené charakteristiky pevnosti za syrova. Tuhé látky v disperzi měkkého polyuretanu jsou asi od 15 dílů do asi 35 dílů, výhodně od asi 20 dílů do asi 30 dílů v poměru ke 100 dílům celkového množství tuhých látek.

Namíchaná disperze obsahuje rovněž polární, nepolyuretanovou polymerní nebo kopolymerní složku na bázi vody. Přidání alespoň jednoho takového polymeru nebo kopolymeru na bázi vody může zlepšit stříkatelnost disperze. Příklady ta-

kových polymerů nebo kopolymerů zahrnují vinyl acetát-ethylenové kopolymery, akrylové polymery, vinyl acetátové polymery a jiné vinyl polymery. Tuhé látky v polárním, nepolyuretanovém polymeru nebo kopolymeru na bázi vody jsou asi od 5 dílů do asi 40 dílů, výhodně od asi 5 dílů do asi 15 dílů v poměru ke 100 dílům celkového obsahu tuhých látek.

Složení podle vynálezu rovněž obsahuje hydrofobní plastifikátor. Hydrofobní plastifikátory zlepšují vodovzdorné vlastnosti lepidla. Mohou být vybrány ze skupiny sestávající z alkyl a aryl sulfonamidů, benzoan esterů, adipatů, citrátů a jejich směsí. Zvláště výhodné jsou alkyl sulfonamidy, aryl sulfonamidy, alkylen glykol benzoany, dialkylen glykol benzoany a jejich směsi. Množství plastifikátoru ve složení lepidla se může pohybovat od asi 1 dílu do asi 40 dílů a výhodně od asi 20 dílů do asi 40 dílů, v poměru ke 100 dílům celkového množství tuhých látek.

Sulfonované polyester uretany obsahují ionomery schopné silné vodíkové vazby a iontových dipólových interakcí. Tyto vysoké mezimolekulární síly zvyšují odolnost polymerů proti teplu a vodě a dávají jim dobré adhezní vlastnosti. Tytéž vysoké mezimolekulární síly rovněž brání plastifikaci. Toto je v oboru dobře známo. Dokumentaci je možno najít ve věstnících ze symposia o Procesech plastifikace a plastifikátorech, sponzorovaném Oddělením průmyslové a strojírenské chemie na 147. setkání Americké chemické společnosti, Filadelfie, Pa., duben 6-7, 1964. Složení lepidel podle vynálezu ma-

jí překvapivě dobré adhezní vlastnosti bez aktivace teplem s použitím hydrofobních plastifikátorů.

Výhodné ztělesnění může obsahovat:

a) alespoň jeden hydrofobní plastifikátor vybraný ze skupiny sestávající z alkyl a aryl sulfonamidů, benzoan esterů, ftalan esterů, adipatů, citrátů a jejich směsí; a

b) vodnou disperzi polyuretanů obsahující:

1) alespoň jeden sulfonovaný polyester uretan s velkou molekulární hmotností

2) alespoň jeden nesulfonovaný polyester uretan s velkou molekulární hmotností

3) alespoň jeden lepivý nesulfonovaný polyester uretan;

a 4) alespoň jeden polární nepolyuretanový polymer nebo kopolymer na bázi vody.

V tomto ztělesnění mohou být nesulfonované polyester uretany o velké molekulární hmotnosti krystalické nebo polo-krystalické lineárně alifatické, cyklicky alifatické nebo aromatické polyester uretany, výhodně rovněž vytvořené z diisokyanatů jako na příklad izoforon diisokyanatů (IPDI), hexametylendiisokyanatu (HDI) a jejich směsí. Tato složka má výhodně elastomerické vlastnosti. Může to být od asi 10 dílů do asi 30 dílů, výhodně od asi 15 dílů do asi 25 dílů v poměru ke 100 dílům celkového obsahu tuhých látek.

Složení lepidel podle vynálezu může obsahovat síťovací látku dispergovatelnou ve vodě. Pro vynález jsou vhodné ve vodě dispergovatelné, polyfunkční chemicky aktivovatelné sí-

ťovací látky. Tyto síťovací látky zahrnují dispergovatelná složení polyfunkčních aziridinů, isokyanatů, melaminových pryskyřic, epoxidů, oxazolinů, karbodiimidů a jiných polyfunkčních síťovacích látek. Obvykle jsou síťovací látky přidávány v množství od asi 1 do asi 20 dílů, výhodně od asi 5 dílů do asi 15 dílů v poměru ke 100 dílům celkového obsahu tuhých látek. Předpokládá se, že jsou-li do složení lepidla z polyuretanové disperze přidány síťovací látky, vytvoří se prostupující nebo vzájemně spojená síť s příčně provázanými matricemi, která spojí smíšené polymery kovalentními a/nebo nekovalentními vazbami. Příčně provázaná síť dále zvýší odolnost složení lepidla proti teplu, vlhku a rozpustidlům. Překvapivým rysem výhodných ztělesnění vynálezu je to, že síťovací látka může být do lepidla přidána nejméně měsíc před použitím bez destabilizace (gelování nebo silné sedimentace) systému. Tedy směsi se síťovacími látkami mohou být výrobcem připraveny před dodáním konečnému uživateli.

Zesítovaná nebo nezesítovaná lepidla podle vynálezu mohou být, v některých případech, nanášena na jeden nebo oba substráty a následně úspěšně spojena, při použití tlaku, ale bez tepla, i o několik hodin později a stále vykazují vlastnosti adhezní pevnosti podobné vlastnostem získaným při spojení substrátů ihned po nanášení a po usušení nebo koagulaci lepidla. Toto je další význačný pokrok v oblasti lepidel dispergovatelných ve vodě protože umožňuje oddělení kroků nanášení lepidla a slepení, tedy lepidlo může být nanášeno předem, na příklad při seriové výrobě a lepené sestavy mohou

být připraveny podle potřeb seriové výroby.

Zvláště výhodným ztělesněním vynálezu je složení lepidla obsahující:

a) alespoň jeden hydrofobní plastifikátor vybraný ze skupiny sestávající z alkyl a aryl sulfonamidů, benzoan esterů, ftalan esterů, adipatů, citrátů a jejich směsí; a

b) vodnou disperzi polyuretanu obsahující:

1) alespoň jeden sulfonovaný polyester uretan o velké molekulární hmotnosti;

2) alespoň jeden nesulfonovaný polyester uretan o velké molekulární hmotnosti;

3) alespoň jeden lepivý nesulfonovaný polyester uretan; a

4) alespoň jeden polární nepolyuretanový polymer nebo kopolymer na bázi vody; a

c) alespoň jednu polyfunkční síťovací látku vybranou ze skupiny obsahující chemicky aktivovatelné síťovací látky.

Při přípravě složení lepidla podle vynálezu jsou vodné disperze polymerů při mírném mísení smíchány a pak je přidán hydrofobní plastifikátor. Síťovací látky jsou přidány nakonec.

Nanesení lepidel podle vynálezu může být provedeno jednostranně nebo oboustranně. Při jednostranném nanášení je lepidlo naneseno na jeden ze spojovaných substrátů a usušeno, koagulováno kyselinou nebo koagulováno stříkáním (kyselina přidávána do stříkaných částic) na příklad procesem

HYDROPHUSE™. Druhý substrát je pak tlakem přiveden do styku se substrátem s naneseným lepidlem. Při oboustranném nanášení je lepidlo naneseno na oba spojované substráty a pak jsou substráty přivedeny k sobě pod tlakem. To, že při slepování není nutná aktivace teplem, dává složení charakteristiku kontaktního lepidla, unikátní charakteristiku lepidel z polyuretanových disperzí.

Je zvláště překvapivé, že i lepidla se síťovací látkou mají dobré adhezní vlastnosti bez aktivace teplem.

Tato lepidla mohou být použita buď ve formě vodné disperze, nebo ve formě litého filmu pro slepování jak poréz- ních, tak neporéz- ních substrátů, v automobilech, letectví a jinde, kde jsou používána teplem aktivovatelná a/nebo tep- lem vulkanizovatelná polyuretanová disperzní lepidla. Jsou zvláště vhodná pro použití tam, kde teplo pro aktivování buď není k dispozici, nebo by zničilo substráty. Taková použití mohou zahrnovat laminování filmu na film.

Substráty s naneseným složením podle vynálezu mohou být v případě nutnosti spojeny při aktivaci teplem, i když to pro docílení dobrého slepení není nutné.

Vynález je dále objasněn následujícími neomezujícími příklady. Pokud není uvedeno jinak, jsou všechny díly hmotnostní.

Příklady provedení vynálezu

U následujících příkladů byly použity následující zkušební metody.

Zkouška 1. Zkouška na odloupení. (Neporézní substráty).

Vzorky pro zkoušky byly připraveny následujícím způsobem. Lepidla byla nanášena na dva listy polyvinylchloridu (PVC) 15,2 cm x 17,8 cm s použitím Meyerovy tyčinky #40. Substráty pak byly usušeny při pokojové teplotě a přitlačeny k sobě v tepelném spojovacím zařízení Sentinal při pokojové teplotě po dobu 30 s při tlaku 206,8 kPa (30 liber/palec²). Po 72 hodinách stárnutí v okolních podmínkách byly listy nařezány na pásy 2,5 cm x 17,8 cm a zkoušeny na odloupení v zařízení Twing Albert 500.

Zkouška 2. Teploty při selhání při zkoušce na odloupení (porézní substráty).

Vzorky pro zkoušku byly připraveny a zkoušeny stejným způsobem jako při zkoušce 1, vyjma toho, že použité substráty byly vzorky z plachtoviny 2,5 cm x 2,5 cm slepené ve vzájemném uspořádání do T a umístěné v Tenneyově sušičce. Teplota působící na T vzorky byla každou hodinu zvýšena o 25°C až do selhání slepu a teploty a časy byly zaznamenávány Tenneyovým snímacím zařízením.

Zkouška 3. Zkouška na odloupení (smíšené neporézní substráty).

Vzorky pro zkoušku byly připraveny a zkoušeny stejným způsobem jako při zkoušce 1, vyjma toho, že jeden substrát byl ABS (blokový kopolymer akrylonitril-butadien-styrenu) a druhý substrát byl PVC. Spoje byly slepeny při tlaku

206,8 kPa (30 liber/palec²) při pokojové teplotě a při 82°C (180°F). Slepěné sestavy byly připraveny jako při zkoušce 1 a zkoušeny na pevnost za syrova ihned po slepení a pak po 3 týdnech stárnutí spoje.

V dále popsaných složeních jsou množství složek uváděna ve hmotnostních dílech.

Příklady 1-4

Namíchaná složení byla připravena podle dále uvedené tabulky 1. Po vytvoření složení lepidel, byla složení podrobena zkoušce na odloupení za podmínek uvedených výše pro zkoušky 1 a 2. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 1.

Tabulka 1.

Složky	Příklad			
	1	2	3	4
Tvrký sulfonovaný polyester polyuretan (Dispercoll K-8464, Miles, a.s.)	36,57	34,74	36,57	34,74
Nesulfonovaný polyuretan o velké molekulární hmotnosti (Neorez R-9630, Zeneca pryskyřice)	12,29	11,67	12,29	11,67
Měkký lepidivý nesulfonovaný polyuretan (Neorez R-9320, Zeneca pryskyřice)	26,13	24,84	26,13	24,84
Hydroforbní sulfonamidový plastifikátor (Uniplex 108, Unitex Chemical)	15,49	14,71	-	-
Hydrofobní benzoanový plastifikátor (Benzoflex 50)	-	-	15,49	14,71
Emulze kopolymeru vinyl acetát etylenu (Airflex 320, Air products, a.s.)	9,25	9,04	9,52	9,04
Sítovací látka polyisokyanat (Desmondur DA, Miles, a.s.)	-	5,00	-	5,00
Výsledky zkoušek				
Zkouška 1 (kg/cm)	3,24	2,93	2,40	2,69
Zkouška 2 (°C)	46	79	60	101

Příklady 5-7

Složení byla připravena jak je znázorněno v níže uvedené tabulce 2 stejným způsobem jak je popsán u příkladů 1-4. Zkoušky byly tytéž jako u příkladů 1-4, vyjma toho, že složení podle příkladu 7 bylo rovněž podrobena výše popsané

zkoušce č.3. Výsledky zkoušek jsou rovněž uvedeny v tabulce 2. Příklad 5 je srovnávací složení, které neobsahuje hydrofobní plastifikační složku jako složení podle vynálezu.

Tabulka 2

	Příklad		
	Srovnávací	Podle vynálezu	
	5	6	7
Tvrký sulfonovaný polyester polyuretan (Dispercoll k-8464)	43,27	36,57	34,82
Nesulfonovaný polyuretan o velké molekulární hmotnosti (Neorez R-9630)	30,91	26,13	24,88
Měkký lepidivý nesulfonovaný polyuretan (Neorez R-9320)	14,54	12,29	11,70
Hydrofobní plastifikátor (směs N-ethyl-toluen sulfonamid)	-	15,49	14,76
Hydrofilní plastifikátor (Triacetin)	-	-	-
Emulze kopolymeru vinyl acetát etylenu (Airflex 320)	11,28	9,52	9,07
Sítovací látka polyisokyanat (Desmondur DA)	-	-	4,77
Výsledky zkoušek			
Zkouška 1 (kg/cm)	0,11	3,24	2,39
Zkouška 2 (°C)	61	46	79
Zkouška 3 (kg/cm) - Ihned pokojová teplota (82°C)			2,50 0,95
Zkouška 3 (kg/cm) - Po 3 týdnech stárnutí pokojová teplota (82°C)			1,72 0,91

Příklad 8

Bylo připraveno složení jako v příkladu 1 s použitím následujících složek:

Dispercoll K -8464	35,4
Neorez R-9630	25,3
Neorez R-9320	11,9
Uniplex 108	15,0
Airflex 320	9,2
Desmondur DA	5,0

Lepidlo bylo štětečkem nanášeno na vzorky z chromové kůže, SBR gumového plátu a rukavičkářské kůže a bylo ponecháno uschnout. Kontaktní spoje vzorků z chromové kůže a SBR plátu a vzorků z SBR gumového plátu a rukavičkářské kůže potřených lepidlem byly provedeny stlačením rukou při pokojové teplotě. Při odtrhávání oba vzorky povolily vinou substrátu, to znamená, že lepené spoje byly pevnější než substrát a prokazují vhodnost lepidla jako kontaktního lepidla za studena při výrobě obuvi.

Totéž lepidlo bylo nanášeno štětečkem na 7,5 cm x 7,5 cm borové bloky, ponechány 10-15 minut schnout a pak slepeny tlakem rukou při pokojové teplotě. Mezi bloky vznikl ihned pevný spoj, který nemohl být ručně oddělen ani smykem ani krutem. Při odpáčení kladivem a sekáčem se spoj oddělil vinou dřeva, což prokazuje vhodnost lepidla pro kontaktní lepení dřeva za studena.

Příklad 9

Lepidlo ve složení popsaném v předcházejících příkladech bylo zkoušeno na odloupení za mokra a za sucha na spoji koberce se skleněnými vlákny (laminát skleněné vlákno/polyester). Vzorky byly připraveny nastříkáním na oba povrchy rychlostí 54 g/m^2 (5 g/stopu^2). Lepidlo bylo koagulováno stříkáním (HYDROPHUSE™) stříkací pistolí Mattson Crossfire™ s použitím zředěného roztoku kyseliny citronové jako kyseliny přidávané v procesu stříkání. Laminace koberce byly provedeny jak na gelové vrstvě, tak na hrubé straně ze sklených vláken. Substráty byly ihned spojeny ručním válečkem o hmotnosti 2,3 kg (5 liber). Po 7 dnech stárnutí slepené sestavy při okolních podmínkách byly provedeny 180° zkoušky na odloupení. Zkušebním přístrojem byla zkoušečka odlupování 3M90 která běžela 30 cc/min, 30 s/odloupení.

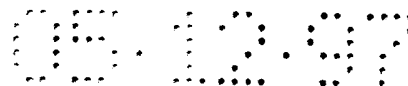
Slepené sestavy a sestavy ponechané stárnout, připravené stejným způsobem jak je popsán v předchozím odstavci byly na 24 hodin umístěny ve 22°C vodě a pak byla stejným způsobem změřena odolnost proti odloupení.

Mimo složení podle příkladu 8 s koagulací kyselinou citronovou, byla stejným způsobem zkoušena lepidla 3M Fastbond™ 2000 NF na bázi vody, koagulovaná síranem zinečnatým Fastbond™ a obchodně dostupné SBR ředitelné lepidlo nanesené stříkáním. Bylo zjištěno, že diisokyanat jako síťovací látka použitá ve složení podle příkladu 8 nemohl být uspokojivě přidán ke složení Fastbond 2000 NF, protože doba zpracovatelnosti byla příliš krátká ve vysokém pH systému tohoto

lepidla. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3, kde všechny hodnoty jsou v kg/cm.

Tabulka 3

Výrobek	Za sucha		Za mokra	
	Strana s gelovou vrstvou	Hrubá strana	Strana s gelovou vrstvou	Hrubá strana
Příklad 8	2,1	1,4	2,1	1,0
SBR ředitelné lepidlo	0,8	1,0	0,7	0,1
3M Fastbond 2000 NF	0,9	0,5	0,9	0,2



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Složení lepidla obsahující vodnou disperzi:
 - a) alespoň jednoho hydrofobního plastifikátoru, a
 - b) namíchanou směs dispergovaných polymerů obsahující:
 - 1) alespoň jeden tvrdý sulfonovaný polyester uretan
 - 2) alespoň jeden měkký nesulfonovaný polyester uretan; a
 - 3) alespoň jeden polární nepolyuretanový polymer nebo kopolymer na bázi vody.
2. Lepidlo podle nároku 1, kde tvrdý sulfonovaný polyester polyuretan je polymer aniontového sulfonovaného polyester uretanu vyznačující se tím, že hodnota jeho modulu pružnosti ve smyku (G') je od asi 10^9 až asi 10^{10} dynů/cm² při 25°C a frekvenci 10 radiánů/s.
3. Lepidlo podle nároku 1, kde tvrdý sulfonovaný polyester polyuretan je lineárně alifatický, cyklicky alifatický nebo aromatický sulfonovaný polyester uretan.
4. Lepidlo podle nároku 3, kde tvrdý sulfonovaný polyester polyuretan je z alespoň jednoho sulfonovaného polyester polyolu, alespoň jednoho alifatického diolu a alespoň jednoho diisokyanatu.
5. Lepidlo podle nároku 4, kde diisokyanat je isoforon diisokyanat (IPDI), hexametylendiisokyanat (HDI) nebo jejich

směsi.

6. Lepidlo podle nároku 1, kde tvrdný sulfonovaný polyester polyuretan je krystalizující sulfonovaný polyuretan velké molekulární hmotnosti.

7. Lepidlo podle nároku 1, kde obsah tuhých látek ve tvrdém sulfonovaném polyuretanu je od asi 15 dílů do asi 35 dílů, v poměru ke 100 dílům celkového množství tuhých látek.

8. Lepidlo podle nároku 1, kde měkký polyuretan je vyznačen tím, že jeho hodnota modulu pružnosti ve smyku (G') je od asi 10^6 dynů/cm² do asi 10^8 dynů/cm² při 25°C a 10 radiánech/s.

9. Lepidlo podle nároku 8, kde měkký polyuretan je lepidlý polymer s malou molekulární hmotností, vytvořený z alespoň jednoho lineárně alifatického, cyklicky alifatického nebo aromatického nesulfonovaného polyesteru a alespoň jednoho diisokyanatu.

10. Lepidlo podle nároku 9, kde diisokyanat je isoforon diisokyanat (IPDI), hexametylendiisokyanat (IIDI) a jejich směsi.

11. Lepidlo podle nároku 1, kde měkký polyuretan je přítomen v množství od asi 15 dílů do asi 35 dílů, v poměru ke 100

- dílům celkového množství tuhých látek.
12. Lepidlo podle nároku 1, kde polární, nepolyuretanový polymer nebo kopolymer na bázi vody je členem skupiny sestávající z vinyl acetátových polymerů a kopolymerů, akrylových polymerů a epoxy polymerů.
13. Lepidlo podle nároku 1, kde polární, nepolyuretanový polymer nebo kopolymer na bázi vody je přítomen v množství od asi 5 dílů do asi 40 dílů, v poměru ke 100 dílům celkového množství tuhých látek.
14. Lepidlo podle nároku 1, kde hydrofobní plastifikátor je vybrán ze skupiny sestávající z alkyl nebo aryl sulfonamidů, benzoan esterů, ftalan esterů, adipatů, citrátů a jejich směsí.
15. Lepidlo podle nároku 1, kde hydrofobní plastifikátor je přítomen ve složení lepidla v množství od asi 20 do 40 hmotnostních dílů v poměru ke 100 dílům celkového množství tuhých látek.
16. Lepidlo podle nároku 1, dále obsahující alespoň jeden nesulfonovaný polyester uretan velké molekulární hmotnosti.
17. Lepidlo podle nároku 16, kde jeden nesulfonovaný polyester uretan velké molekulární hmotnosti je vytvořen z ales-

poň jednoho lineárně alifatického, cyklicky alifatického nebo aromatického nesulfonovaného polyesteru a alespoň jednoho diisokyanatu.

18. Lepidlo podle nároku 17, kde diisokyanat je isoforon diisokyanat (IPDI), hexametylendiisokyanat (HDI) a jejich směsi.

19. Lepidlo podle nároku 16, kde nesulfonovaný polyester uretan velké molekulární hmotnosti je elastomer.

20. Lepidlo podle nároku 16, kde nesulfonovaný polyester uretan velké molekulární hmotnosti je přítomen v množství od asi 10 dílů do asi 30 dílů, v poměru ke 100 dílům celkového množství tuhých látek.

21. Lepidlo podle nároku 1, dále obsahující alespoň jednu ve vodě dispergovatelnou polyfunkční síťovací látku.

22. Lepidlo podle nároku 21, kde síťovací látka je vybrána ze skupiny sestávající z polyfunkčních aziridinů, isokyanátů, melaminových pryskyřic, epoxidů, oxazolinů a karbodiimidů.

23. Lepidlo podle nároku 21, kde v lepidle je přítomna síťovací látka v množství od asi 1 do asi 20 dílů, v poměru ke 100 dílům celkového množství tuhých látek.

24. Způsob slepování dvojice substrátů spočívající v nanesení disperze lepidla podle nároku 1 na alespoň jeden ze substrátů, usušení nebo koagulaci disperze a pak spojení obou substrátů tlakem.
25. Způsob podle nároku 24, kde substráty jsou spojeny bez aktivace teplem.
26. Způsob podle nároku 24, kde substráty jsou spojeny při aktivaci teplem.
27. Způsob podle nároku 24, kde disperze lepidla dále obsahuje síťovací látku přidanou do disperze před nanášením a spojení je provedeno za více než 24 hodin po přidání síťovací látky do disperze lepidla.
28. Způsob podle nároku 24, kde lepidlo je před spojením usušeno.
29. Způsob podle nároku 24, kde lepidlo je před spojením koagulováno.
30. Způsob podle nároku 24, kde koagulace je provedena koagulací stříkáním se současně stříkanou kyselinou.
31. Spleená sestava sestávající z dvojice lepidlem spojených substrátů, kde lepidlo je usušená nebo koagulovaná disperze

lepidla podle nároku 1.

32. Spleená sestava podle nároku 31, kde alespoň jeden ze substrátů je členem skupiny sestávající z kůže, gumy, syntetických polymerů a dřeva.

33. Spleená sestava podle nároku 31, kde spleená sestava je bota.

34. Složení lepidla obsahující vodnou disperzi:

a) alespoň jednoho hydrofobního plastifikátoru vybraného ze skupiny sestávající z alkyl a aryl sulfonamidů, benzoan esterů, ftalan esterů, adipatů, citrátů a jejich směsí; a

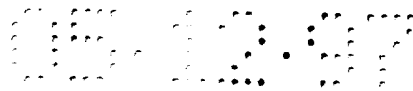
b) vodnou disperzi polyuretanů obsahující:

1) alespoň jeden polymer aniontového sulfonovaného polyester uretanu, vyznačující se tím, že hodnota jeho modulu pružnosti ve smyku (G') je od asi 10^9 do asi 10^{10} dynů/cm² při 25°C a frekvenci 10 radiánů/s;

2) alespoň jeden elastomerní nesulfonovaný polyester uretan velké molekulární hmotnosti;

3) alespoň jeden lepivý nesulfonovaný polyester uretan, vyznačující se tím, že hodnota jeho modulu pružnosti ve smyku (G') je od asi 10^6 dynů/cm² do asi 10^8 dynů/cm² při 25°C a 10 radiánech/s; a

c) alespoň jeden polární nepolyuretanový polymer vybraný ze skupiny sestávající z vinyl acetát polymerů a ko-



polymerů, akrylových polymerů a epoxy polymerů.

35. Lepidlo podle nároku 34 dále obsahující alespoň jednu polyfunkční síťovací látku vybranou ze skupiny sestávající z polyfunkčních aziridinů, isokyanatů, melaminových pryskyřic, epoxidů, oxazolinů a karbodiimidů.

36. Lepidlo podle nároku 35, kde složkové tuhé látky jsou přítomny v následujících příslušných poměrných hmotnostních množstvích:

hydrofobní plastifikátor	20-40 dílů
polymer aniontového sulfonovaného polyester uretanu	15-35 dílů
elastomerní nesulfonovaný polyester uretan velké molekulární hmotnosti	10-30 dílů
lepivý nesulfonovaný polyester uretan	5-15 dílů
polární nepolyuretanový polymer na bázi vody	5-40 dílů
síťovací látka	1-20 dílů

37. Lepidlo podle nároku 35, kde síťovací látka je dispergovatelný polyisokyanat.