



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К П А Т Е Н Т У

(11) 912047

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 26.12.73 (21) 1988581/23-05

(23) Приоритет - (32) 27.12.72

(31) 129989/72; (33) Япония
129990/72; 129991/72; 129992/72

Опубликовано 07.03.82. Бюллетень № 9

Дата опубликования описания 07.03.82

(51) М. Кл.³

С 09 J 3/14

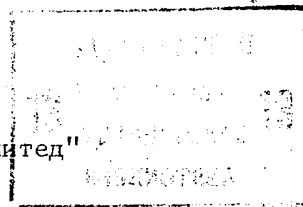
(53) УДК 668.395
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Ко Исии и Тадамаса Ёсида
(Япония)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Сумитомо БЕЙКЛАЙТ Компани Лимитед"
(Япония)



(54) СПОСОБ СКЛЕИВАНИЯ

1

Изобретение относится к способам склеивания полимеров полиолефина и поливинилхлорида друг с другом или с другими материалами при повышенной температуре и давлении с использованием клеев.

Известно большое количество клеев, каждый из которых обладает особыми свойствами и применяется для специфических целей. Поливинилхлорид и полимер олефина, например, полиэтилен, полипропилен и т.д., применяются в больших количествах ввиду их хороших свойств и небольшой стоимости.

Полимер олефина и поливинилхлорид можно склеивать одним или несколькими клеями, однако почти невозможно их склеить тепловым способом, так как олефиновые полимеры обладают слабой полярностью, в то время как поливинилхлорид - полярный материал с плохой кристалличностью. Обычно олефиновый полимер и поливинилхлорид склеивают клеящими веществами после активиро-

2

вания их поверхности органической перекисью, облучения ионизирующим излучением, обработки окислительным газом и т.д. Тепловая склейка олефиновых полимеров и поливинилхлорида достигается только после определенной обработки и при применении третьего материала.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является способ склеивания полиолефиновых полимеров и поливинилхлорида с другими термопластичными материалами при повышенной температуре и давлении. 10
18 Способ предусматривает использование промежуточного слоя пленки полимера, включающего звенья обоих соединяемых полимеров [1].

Недостатком известного способа является то, что для обеспечения достаточной адгезионной прочности между соединяемыми материалами необходимо в каждом конкретном случае 20
25 готовить сополимер для пленки промежуточного слоя.

Цель изобретения - повышение прочности склеивания разнородных термопластичных материалов.

Поставленная цель достигается тем, что при склеивании полимеров олефина и поливинилхлорида друг с другом или с другими материалами при повышенной температуре и давлении с использованием клея, в качестве клея использована композиция, включающая 2-50 вес.ч. хлорированного полиэтилена, имеющего удельный вес 1,00-1,35, с содержанием хлора 5-50% и средним молекулярным весом 20 000-200 000, и 100 вес.ч. поливинилхлорида, имеющего среднюю степень полимеризации 300-2500.

Причем клей может быть использован в виде пленки, листа или раствора в органическом растворителе.

При использовании такого клея можно склеивать поливинилхлорид и олефиновый полимер тепловой склейкой без предварительной обработки поверхности. Для теплового склеивания можно использовать способ одновременной экструзии, способ прессования и другие известные способы. При одновременной экструзии температура экструзии должна быть не выше 220°C и температура мундштука не выше 210°C.

При изготовлении слоистых изделий с экструзией желательно, чтобы олефиновый полимер экструдировался и наслаивался одновременно. При использовании метода прессования желательна температура не выше 210°C, при более высоких температурах поливинилхлорид термически разлагается и возможно снижение производительности.

При использовании клея в виде раствора могут быть использованы также растворители как ароматические углеводороды, например бензол, толуол, хлорированные органические соединения, например четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, тетрагидроэтан, хлорбензол, кроме того, тетрагидрофуран, метилэтилкетон, циклогексанон и смеси растворителей.

Обычно применяют 98-70 вес.% или предпочтительно 95-80 вес.% растворителя в жидком клее. Хлорированный полиэтилен не всегда полностью растворяется в органических растворителях, поэтому можно использовать клей в виде однородного геля или в набухшем состоянии.

Клей может дополнительно содержать материалы, обычно применяемые для улучшения свойств и способности к переработке поливинилхлорида, например пластификаторы, наполнители, антиокислители в небольших количествах.

Пример 1. Поливинилхлорид, имеющий степень полимеризации 400, и некристаллический хлорированный полиэтилен со средним молекулярным весом, равным примерно 40 000, и содержащий 30% хлора, растворяют в разных соотношениях в растворителях, указанных в табл. 1.

Каждый из этих клеев наносят с помощью аппликатора на алюминиевую фольгу толщиной 25 мкм и сушат. Затем эту фольгу со слоем клея приклеивают при нагревании к пленке полиэтилена низкой плотности толщиной 80 мкм. В данном случае металлическая неокрытая поверхность соприкасается с горячей плитой машины для тепловой склейки, и склейку производят в следующих условиях:

Температуры горячей плиты, °C	150
Давление, кг/см ²	2
Продолжительность склейки, с	1,0

Поверхность примененной полиэтиленовой пленки не обрабатывают.

При испытании полученных образцов на расслаивание методом ASTM-D-1876-61T установлено, что прочность на расслаивание у образцов 1-6 составляет соответственно 0; 0,08; 0,36; 0,60; 0,68 и 0,60 кг/см.

Пример 2. После нанесения клея, как описано в примере 1, на алюминиевую фольгу и последующей сушки, фольгу склеивают при нагревании с пленкой твердого поливинилхлорида толщиной 200 мкм. Тепловую склейку производят в следующих условиях:

Температура горячей плиты, °C	160
Давление, кг/см ²	4
Продолжительность склейки, с	2

При испытании полученных образцов, как описано в примере 1, установлено, что прочность на расслаивание у образцов 1-6 составляет 1,80; 1,88; 2,20; 2,32; 1,72 и 1,20 кг/см, соответственно.

Пример 3. Поливинилхлорид, содержащий 5% винилацетата и имеющей среднюю степень полимеризации 400, и некристаллический хлорированный полиэтилен, имеющий средний молекулярный вес около 40 000 и содержание хлора 35%, растворяют в растворителях, указанных в табл. 2.

После нанесения аппликатором приготавливаемого клея на пленку твердого поливинилхлорида толщиной 250 мкм и сушки к ней приклеивают методом тепловой склейки пленку полиэтилена низкой плотности толщиной 80 мкм, поверхность которой не подвергалась никакой предварительной обработки, в следующих условиях:

Температура горячей плиты, °C	150
Приложенное давление, кг/см ²	2
Продолжительность тепловой склейки, с	2

Образцы полученной пленки испытывают на расслоение методом ASTM-D-1876-61T, в результате чего установлено, что прочность на расслаивание у образцов 7-12 составляет 0; 0,12; 0,48; 0,72; 0,64 и 0,52 кг/см, соответственно.

Пример 4. После нанесения клея, как описано в примере 3, на пленку 6-найлона толщиной 80 мкм, поверхность которой не подвергалась никакой обработке, и после сушки к этой пленке приклеивают при нагревании пленку твердого поливинилхлорида толщиной 250 мкм и полиэтиленовую пленку толщиной 250 мкм в следующих условиях:

Температура горячей плиты, °C	220
Приложенное давление, кг/см ²	2
Продолжительность тепловой склейки, с	2

При испытании образцов на расслаивание, как описано в примере 3, получены результаты, приведенные в табл. 3.

Пример 5. На 0,45-метровом каландре приготавливают две пленки толщиной 50 мкм каждая, применяя два типа составов, указанных в табл. 4.

Каждую пленку помещают между пленкой 6-найлона толщиной 80 мкм, поверхность которой не обрабатывают, и пленкой поливинилхлорида толщиной 100 мкм

и всю сборку подвергают тепловой склейке в следующих условиях:

Температура горячей плиты, °C	220
Приложенное давление, кг/см ²	2
Продолжительность тепловой склейки, с	2

При испытании на расслаивание между пленкой 6-найлона и пленкой поливинилхлорида методом ASTM-D-1876-61T установлено, что прочность на расслаивание для образцов 13 и 14 составляет 0,68 и 0 кг/см, соответственно.

Следовательно, пленка, состоящая из смеси дополнительно хлорированного полиэтилена и поливинилхлорида, является эффективным пленкообразующим клеем для тепловой сварки пленки 6-найлона и пленки поливинилхлорида.

Пример 6. Применяя пленкообразующий клей примера 5, производят тепловую склейку в условиях, указанных в примере 5. Пленки, склеиваемые при применении пленкообразующего клея, указаны в табл. 5, где приведены также результаты испытания на расслаивание образцов.

Пример 7. Четыре разных сополимера винилхлорида и некристаллического хлорированного полиэтилена с молекулярным весом около 30 000 и содержанием хлора 35% растворяют в растворителе, состав которого приведен в табл. 6, и получают четыре клея. При этом применяют следующие сополимеры винилхлорида:

Клей 15. Соплимер винилхлорида, имеющий кажущуюся среднюю степень полимеризации около 400 и содержащий 1% этилена.

Клей 16. Соплимер винилхлорида, имеющий кажущуюся среднюю степень полимеризации около 450 и содержащий 10% акриловой кислоты.

Клей 17. Привитой сополимер этилена, винилацетата и винилхлорида, имеющий среднюю степень полимеризации около 800 (торговое наименование Сумиграфт СВ фирмы Сумитомо Кемикалс компани).

Клей 18. Хлорированный поливинилхлорид, имеющий кажущуюся среднюю степень полимеризации около 700 и содержащий 65% хлора.

После нанесения аппликатором каждого клея на пленку 6-6-найлона тол-

щиной 50 мкм, поверхность которой не обрабатывали, и сущки к этой пленке приклеивают пленку жесткого поливинилхлорида толщиной 250 мкм, применяя клей 15, пленку полипропилена толщиной 100 мкм, применяя клей 16, пленку сополимера этилена и акриловой кислоты толщиной 50 мкм, применяя клей 17, и пленку иономера этилена и метакрилата натрия толщиной 50 мкм, применяя клей 18.

Тепловую склейку производят в следующих условиях:

Температура горячей плиты, °C	220
Приложенное давление, кг/см ²	2
Продолжительность тепловой склейки, с	2

Затем определяют прочность на расслаивание, которая составляет 0,32; 0,20; 0,56 и 0,28 кг/см для образцов 15-18, соответственно.

Пример 8. Восемь разных пленок, толщиной 40 мкм каждая, приготавливают на каландре. Между специфическими пленками помещают слой клея и после тепловой склейки определяют прочность на расслаивание всех образцов.

Клей 19. Сополимер винилхлорида, имеющий кажущуюся среднюю степень полимеризации около 750 и содержащий 1% этилена.

Клей 20. Сополимер винилхлорида, имеющий кажущуюся среднюю степень полимеризации около 800 и содержащий 10% акриловой кислоты.

Клей 21. Привитой сополимер этилена, винилацетата и винилхлорида, имеющий кажущуюся среднюю степень полимеризации около 1000 торговое наименование Сумиграфт фирмы Сумитомо Кемикал компани.

Клей 22. Хлорированный поливинилхлорид, имеющий кажущуюся среднюю степень полимеризации около 700 и содержащий 65% хлора.

Специфические пленки представляют собой пленку смеси 15% полиэтилена и 85% полипропилена толщиной 150 мкм (А); пленку смеси 10% сополимера, 90% этилена и 10% винилацетата и 90% полиэтилена толщиной 100 мкм (Б); пленку полибутилена толщиной 100 мкм (В); пленку 6-10-найлона толщиной 50 мкм (Г); пленку поливинилхлорида толщиной 250 мкм (Д); пленку

хлорированного поливинилхлорида толщиной 250 мкм (Е) и пленку смеси 97% поливинилхлорида и 3% полипропилена толщиной 250 мкм (Ж).

Составы клеев и полученные результаты приведены в табл. 7.

Пример 9. Композиции поливинилхлорида, показанные в табл. 8, используют для изготовления пленок с помощью каландрового обратного вала L-типа.

Каждую приготовленную пленку приклеивают способом тепловой склейки к слоистой пленке, состоящей из полиэтилентерефталатной пленки толщиной 25 мкм и пленки полиэтилена высокого давления толщиной 60 мкм, в следующих условиях:

Температура горячей плиты, °C	220
Приложенное давление, кг/см ²	2
Продолжительность тепловой склейки, с	2

Затем образцы всех пленок испытывают на расслаивание методом ASTM-D-1876-61T, в результате чего установлено, что прочность на расслоение у образцов опытов 1-5 составляет 0; 0,12; 0,72; 0,88 и 1,0 кг/см, соответственно.

Следовательно, поливинилхлорид, смешанный с хлорированным полиэтиленом, можно склеивать при нагревании с полиэтиленовой пленкой.

Свойства смоляных композиций показаны в табл. 9.

Следовательно, поливинилхлоридные композиции, содержащие 2-50 вес.ч. хлорированного полиэтилена, обладают свойствами поливинилхлорида и их можно склеивать при применении тепла с полиэтиленом.

Пример 10. Аппарат, применяемый для формования двухслойной экструдированной пленки, состоит из экструдера I с внутренним диаметром 90 мм и экструдера II с внутренним диаметром 50 мм. Расплавы, удаляемые из экструдеров, соединяются и сплавляются в одной головке. Полиэтилен низкого давления, имеющий индекс плавления 1,0, экструдировать через экструдер II и получают пленку толщиной около 100 мкм, а поливинилхлоридную композицию, указанную в табл. 7 и 8, экструдировать из расплава через экструдер I и получают пленку толщиной

около 500 мкм; таким образом изготавливают двухслойную пленку.

Составы приведены в табл. 10,

После охлаждения измеряют адгезию слоистой пленки. Сложная пленка опыта 6 легко разделяется на два слоя, в то время как слои пленки опыта 7 трудно отделяются друг от друга.

На полиэтиленовой стороне двухслойной пленки делают 11 разрезов глубиной большей, чем толщина полиэтиленовой пленки, на расстоянии 2 мм один от другого. На поверхность надрезанного слоя ложат липкую ленту, прижимая ее руками, а затем удаляют ее вручную. Надрезанные слои не удаляются с липкой лентой, это доказывает, что два слоя после тепловой склейки двухслойной пленки опыта 7 обладают достаточной адгезией.

Следовательно, методом совместной экструзии можно получать при тепловой склейке такую сложную пленку из поливинилхлорида и полимера олефина, какую нельзя приготовить обычными способами.

Пример 11. Из каждой композиции поливинилхлорида (средняя степень полимеризации 700), показанной в табл. 8, изготавливают пленки толщиной 250 мкм с помощью каландрового вала.

Состав приведен в табл. 11.

Затем при экструдировании изготавливают пленки толщиной 50 мкм из следующих полимеров олефина: полиэтилена; смеси 90% полиэтилена и 10% сополимера этилена и винилацетата; иономера этилена и акрилата натрия.

Каждую из приготовленных пленок и пленку опыта 8, или 9 пропускают через нажимной валок для формирования двухслойных пленок.

Слои двухслойной пленки опыта 9 легко разделяются после охлаждения, в то время как слои пленки опыта 8 не разделяются даже при применении липкой ленты, как описано в примере 10.

Пример 12. Из каждой композиции, состав которой показан в табл. 12, изготавливают пленку толщиной 500 мкм с помощью каландрового вала.

Из пленок изготавливают многослойный материал толщиной 10 мм, на который накладывают полиэтиленовую пленку толщиной 1 мм, и пресуют в следующих условиях:

Температура горячей плиты, °C	180
Приложенное давление, кг/см ²	100
Продолжительность прессования, мин	10

Слоистое изделие имеет размеры 1 x 1 м. После охлаждения этого многослойного материала полиэтиленовый слой легко отделяется от слоя поливинилхлорида при опытах 10 и 12, в то время как полиэтиленовый слой нельзя отделить вручную от слоя поливинилхлорида при опытах 11 и 13.

Материалы, изготовленные в соответствии с предлагаемым способом, можно применять для разных целей, например для упаковки пищевых продуктов, медикаментов, химических продуктов и т.д.

Т а б л и ц а 1

Растворитель	Содержание в составах, вес.ч.					
	1	2	3	4	5	6
Поливинилхлорид	100	100	100	50	10	0
Хлорированный полиэтилен	0	3	30	50	100	100
Мыло типа Ca-Zn	2	2	2	1	0,2	0
Метиэтилкетон	500	500	500	500	500	500
Тетрагидрофуран	500	500	500	500	500	500

Т а б л и ц а 2

Растворитель	Содержание в составах, вес.ч.					
	7	8	9	10	11	12
Поливинилхлорид, содержащий 5% винилацетата	100	100	100	90	10	0
Хлорированный полиэтилен	0	3	30	50	100	100
Мыло типа Са-Zn	2	2	2	1	0,2	0
Толуол	500	500	500	500	500	500
Этилацетат	500	500	500	500	500	500

Т а б л и ц а 3

Пленка	Прочность на расслаивание, кг/см					
	7	8	9	10	11	12
6-найлон (поливинилхлорид)	0	0,04	0,32	1,08	1,16	1,20
6-найлон (полиэтилен)	0	0,04	0,12	0,44	0,60	0,72

Т а б л и ц а 4

Состав	Содержание, вес.ч.	
	13	14
Поливинилхлорид (средняя степень полимеризации 800)	100	100
Хлорированный этилен (средний молекулярный вес около 45 000, содержание хлора 30%)	20	0
Мыло типа Са-Zn	2	2
Стеариновая кислота (смазка)	2	2
Эпоксидированное соевое масло	2	2

Т а б л и ц а 5

Пленки	Прочность на расслаивание, кг/см	
	13	14
Жесткий поливинилхлорид (толщина 100 мкм)		
Полиэтилен низкой плотности (толщина 80 мкм)	2,5	0
Жесткий поливинилхлорид (тол- щина 100 мкм) алюминиевая фольга (толщина 25 мкм)	4,3	0
Полиэтилен низкой плотности (толщина 80 мкм)	0,8	0
Алюминиевая фольга (толщи- на 25 мкм)		
6-наилон (толщина 80 мкм) полиэтилен низкой плотности (толщина 80 мкм)	0,4	0

Т а б л и ц а 6

Растворитель	Содержание в клее, вес.ч.			
	15	16	17	18
Сополимер хлористого винила	100	100	100	100
Хлорированный полиэти- лен (средний молекуляр- ный вес около 30000, содержание хлора 35%)	20	20	20	20
Мыло типа Ca-Zn	2	2	2	2
Метилэтилкетон	500	500	500	500
Тетрагидрофуран	500	500	500	500

Т а б л и ц а 7

Компоненты	Состав клеев, вес.ч.							
	19		20		21		22	
	а	б	а	б	а	б	а	б
Сополимер винил- хлорида	100	100	100	100	100	100	100	100
Хлорированный по- лиэтилен (средний молекулярный вес около 30000, содер- жание хлора 34%)	20	0	20	0	20	0	20	0

Компоненты	Состав клеев, вес.ч.							
	19		20		21		22	
	а	б	а	б	а	б	а	б
Мыло типа Са-Zn	2	2	2	2	2	2	2	2
Стеариновая кислота (смазка)	2	2	2	2	2	2	2	2
Эпоксидированное соевое масло	2	2	2	2	2	2	2	2
Специфические пленки	А Е	А Е	Б Е	Б Е	С Г	С Г	Д Ж	Д Ж
Прочность на рас- слаивание, кг/см	0,80	0	0,96	0	0,36	0	0,20	0

Т а б л и ц а 8

Компоненты	Содержание, вес.ч.				
	1	2	3	4	5
Поливинилхлорид (сред- няя степень полиме- ризации 700)	100	100	100	0	100
Сополимер 5% винилаце- тата и винилхлорида (средняя степень поли- меризации 650)	0	0	0	100	0
Хлорированный полиэти- лен (средний моле- кулярный вес около 38000, содержание хло- ра 40%)	0	2	20	20	50
Мыло типа Са-Zn (ста- билизатор)	2	2	2	2	2
Эпоксидированное соев- ое масло	3	3	3	3	3
Стеариновая кислота (смазка)	2	2	2	2	2

	Метод измерения	Направление	Состав, вес.ч.				
			1	2	3	4	5
Прочность на разрыв, кг/см ²	ASTM Д-638	Параллельное	6,2	6,0	5,6	5,7	4,0
		Вертикальное	6,0	5,8	5,4	5,4	3,8
Удлинение, %	ASTM Д-638	Параллельное	46	55	74	94	152
		Вертикальное	53	57	92	107	136
Прочность по Изоду, кг·м/см	ASTM Д-256		0,0432		0,2268		0,3402
				0,054		0,2052	
Точка размягчения (Викат), °C	ASTM Д-1525	-	91,0	3,87	5,86	86,0	91,3
Пропускание света, %	ASTM Д-1003	-	90,9	90,7	86,5	87,2	70,3
Влагопроницаемость за 24 ч, г/м ²	ASTM Е-96	-	2,8	2,9	2,7	3,0	2,6

Т а б л и ц а 10

Компоненты	Состав, вес.ч.	
	6	7
Поливинилхлорид (средняя степень полимеризации 700)	100	100
Хлорированный полиэтилен (средний молекулярный вес около 30000; содержание хлора 30%)	0	20
Стабилизатор типа октилолова	3,5	3,5
Эпоксидированное соевое масло	4,0	4,0
Антиокислитель типа алкилфенола	0,4	0,4
Стеариновая кислота (смазка)	2,0	2,0
Бутиловый эфир стеариновой кислоты	0,8	0,1

Т а б л и ц а 11

Компоненты	Состав, вес.ч.	
	8	9
Поливинилхлорид	100	100
Хлорированный полиэтилен (средний молекулярный вес около 30000, содержание хлора 30%)	20	0
Стабилизатор типа Ca-Zn	2	2
Эпоксидированное соевое масло	3	3
Стеариновая кислота	2	2

20

Т а б л и ц а 12

Компоненты	Состав, вес.ч.			
	10	11	12	13
Поливинилхлорид (средняя степень полимеризации около 1000)	100	100	0	0
Сополимер винилхлорида, содержащий 5% винилацетата (средняя степень полимеризации около 800)	0	0	100	100
Хлорированный полиэтилен (средний молекулярный вес около 30000, содержание хлора примерно 35%)	0	30	0	30
Пластификатор типа фталевой кислоты	10	10	10	10
Стабилизатор типа Рв	3	3	3	3
Стеариновая кислота (смазка)	2	2	2	2

Формула изобретения

1. Способ склеивания полимеров олефина и поливинилхлорида друг с другом или с другими материалами при повышенной температуре и давлении с использованием клея, отличающийся тем, что, с целью повышения прочности склеивания, в каче-

стве клея использована композиция, включающая 2-50 вес.ч. хлорированного полиэтилена, имеющего уд.вес. 1,00-1,35, с содержанием хлора 5-50% и средним молекулярным весом 20 000-200 000, и 100 вес.ч. поливинилхлорида, имеющего среднюю степень полимеризации 300-2500.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что, клей используют в виде пленки, листа или раствора в органическом растворителе.

Источники информации,
принятые во внимание при экспертизе
1. Авторское свидетельство СССР
№ 468794, кл. С 09 J 5/10, 1972.

Редактор Г.Кацалап	Составитель М.Николаева Техред Т.Маточка	Корректор Г. Решетник
Заказ 1165/53	Тираж 658	Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР по делам изобретений и открытий 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5		
Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4		