



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237616

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 13 05 83
(21) PV 3361-83

(51) Int. Cl.⁴
C 09 J 7/00
C 09 J 7/02

(40) Zveřejněno 14 12 84

(45) Vydáno 16 02 87

(75)
Autor vynálezu

ČADA OLDŘICH ing., PEREMSKÝ PAVEL ing., ZVONÍČEK JOSEF ing. CSc.,
VÁCLAVEK MIROSLAV ing., GOTTWALDOV, NOVÁK JAROMÍR ing., NAPAJEDLA

(54) Vrstvený plošný samolepicí materiál s vysokou adhezí ke kovu

Účelem vynálezu je snížení pevnosti v odlupování z kotoučku při odvíjení plošných samolepicích materiálů před aplikací za současného zachování nebo zvýšení adheze ke kovovému podkladu při aplikaci. U vrstveného, plošného, samolepicího materiálu podle vynálezu je na nosné polymerní folii o tloušťce 0,2 až 1,2 mm, nanесena samolepicí vrstva tloušťky 0,1 mm, až 0,4 mm o hmotnostním složení: 30 až 60 dílů butylkaučuku o obsahu nenasycených složek 1,6, 10 až 30 dílů polyterpenické či alkylaromatické pryskyřice o teplotě tání 100 až 120 °C nebo glycerinesteru kalafuny o teplotě tání 85 až 95 °C, případně jeho směs s polyterpenickou či alkylaromatickou pryskyřicí v hmotnostním poměru 3 : 1 až 1 : 2, dále 5 až 20 dílů parafinického nebo naftenického změkčovadla, 10 až 30 dílů aktivního anorganického plniva, zejména kaolínu, uhličitanu vápenatého, sazí, 0,5 až 1 díl antidegradantu, například butylvaného hydroxytoluenu nebo zinkodithiokarbamátu. Samolepicí materiál podle vynálezu nenechává stopy adheziva na lici, odvíjí se z kotoučku lehce a rovnoměrně a má vysokou adhezí k podkladu při aplikaci (není nutný primer na kov).

Vynález se týká vrstveného, plošného, samolepicího materiálu s vysokou adhezí ke kovu, vhodného zejména k protikorozi ochraně kovových potrubí. Vysokých hodnot adheze ke kovu a nízké plynopropustnosti je u materiálu podle vynálezu docíleno adhezivní směsí na bázi butylkaučuku.

V poslední době se značně rozšířila aplikační oblast samolepicích fólií - kromě použití v obalové technice i na samolepicí podlahoviny, samolepicí těsnicí profily a elektroizolační pásy. Samolepicí, na tlak citlivé směsi působí bezprostředně při aplikaci a lze je použít jak k dočasnému, tak k trvalému spoji.

Adhezivní směs je nanesena na nosné fólii, která je nejčastěji z termoplastu, ale může jít i o kaučukovou fólii. Důležitá je hodnota povrchového napětí materiálu nosné fólie - vzhledem k nutnosti zajištění adheze lepidivé směsi na tuto fólii - a současně fyzikální mechanické vlastnosti fólie, zejména pak mechanická pevnost, s ohledem na předpokládanou aplikaci.

Složení adhezivních směsí bývá různé s cílem dosáhnout optimálních adhezivních vlastností, což je problém poměrně složitý, jak bude vysvětleno dále. Jsou známy samolepicí směsi na bázi nízkomolekulárního polyetylenu, ataktického polypropylenu, polyvinyléteru, polyvinylacetátu, kopolymery styln-vinylacetát, termoplastických kaučuků, polyizobutylenu, butylkaučuku, příp. halogenovaného či jejich směsí.

Aplikace samolepicích materiálů je jednodušší než klasické spojování lepením, které vyžadovala natírání podkladu lepidlem, a je tedy jednoznačně výhodnější. U protikorozi ochrany kovových potrubí je výhodnost použití samolepicích materiálů ještě zřetelnější - tento postup je podstatně rychlejší, ekonomičtější a zdravotně méně závadný než dříve používaná protikorozi ochrana pomocí asfaltových nátěrů, které při vysoké smrštivosti asfaltu a křehkosti za nízkých teplot jsou snadněji poškoditelné.

Samolepicí směsi na bázi butylkaučuku jsou předmětem četných patentů - britský patent 1 099 298, US patenty 2 879 547, 3 027 337, 3 299 010 a další. Směsi obsahují různé modifikační složky butylkaučuku v určitých vzájemných poměrech, jež podstatně ovlivňují jak technologii výroby, tak - a to především - adhezivní vlastnosti samolepicích bandážovacích pásek.

Z četných typů těchto pásek jsou v literatuře a prospektech nejčastěji uváděny Polyten, Plieflex (USA), Denso, Bukler, Kebrilen (NSR), Fujikura (Japonsko). Mezi špičkové typy patří Polyten a Densoten; u obou typů je materiálem podkladové fólie polyetylén.

U samolepicích materiálů se přes veškeré výhody objevují i některé problémy, plynoucí ze skutečnosti, že nanesená adhezivní směs je lepidivá po celou dobu - od nanesení až do okamžiku aplikace - tzv. dlouhá otevřená doba. Samolepicí fóliové materiály se vyrábějí ve tvaru pásů, které se po smotání do rolí rozřezávají do kotoučů o určené šíři - v jednotkách až desítkách cm, z nichž se pak odvíjejí těsně před aplikací. Zde se objevuje problém adheze lepidivé vrstvy k lícové straně nosné fólie (straně A). Tato skutečnost určuje výzkum v oblasti samolepicích fóliových materiálů dva hlavní úkoly.

Jednak je třeba zabezpečit, aby se adhezivní vrstva nestrhávala při odvíjení částečně na líc. Jde tedy o dosažení rozdílné adheze ke stranám A, B nosné fólie. Tento problém se řeší zvýšením adheze ke straně B - zvýšením povrchového napětí a to jednostrannou povrchovou úpravou -- buď elektrickou aktivací koronovým výbojem u polyetylenu, nebo nanesením vrstvy primeru u měkčeného polyvinylchloridu a kaučukových fólií.

Současně je třeba zabezpečit - a to je ještě důležitější -- aby při aplikaci nebyla fólie aditivním vlivem obtížného, popř. nerovnoměrného odlupování z kotoučku + nutného tahového namáhání při odvíjení zatížena natolik, že by došlo k jejímu porušení. Vysoká pevnost v odlupování z kotoučku, zejména při větších šířkách fólie, a tah odvíjejího zařízení

tu působí proti mechanické pevnosti fólie, dané materiálem a možnou tloušťkou. U dosud známých samolepicích fóliových materiálů, charakteristických poměrně vysokou pevností v odlupování, dochází často při aplikaci k jejich trhání, takže aplikace těchto materiálů ve větších šířkách při běžně používaných tloušťkách se ukazuje jako neproveditelná.

Zvyšování tloušťky nosných fólií není uspokojivým řešením, neboť současně se neúnosně zvyšuje plošná hmotnost fólie. Výběr materiálu fólií je zase omezen - kromě jiného - hledisky ekonomickými. Cílem snah výzkumu je tedy dosažení co nejnižší adheze lepicí směsi k lici fólie.

Řešení tohoto úkolu je však značně obtížné, protože s poklesem adheze lepicí směsi ke straně A nosné fólie klesá současně i adheze ke kovu, což je nežádoucí.

Existuje určité náhradní řešení, kdy se změnou složení směsi docílí žádaného poklesu pevnosti v odlupování z kotoučku a současný nežádoucí pokles adheze ke kovu se kompenzuje nánosem primeru na kov. Zřejmou nevýhodou tohoto postupu je složitější technologie, která prakticky anulují výhodnost samolepicích materiálů - vyžadují ještě operaci natírání před vlastním lepením.

Požadavky na dobrou samolepicí pásku je tedy možno formulovat takto:

- nenechává stopy adheziva na lici
- odvíjí se z kotoučku lehce a rovnoměrně
- má vysokou adhezi k podkladu při aplikaci.

Tyto požadavky do značné míry splňuje a uvedené nevýhody dosavadních řešení odstraňuje vrstvený, plošný, samolepicí materiál s vysokou adhezí ke kovu podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že materiál sestává z nosné polymerní fólie, zejména aktivované fólie z polyetylenu, měkčeného polyvinylchloridu, etylenpropylenového nebo chloroprenového kaučuku, a ze samolepicí vrstvy na bázi butylkaučuku, polyterpenické nebo alkylaromatické pryskyřice a/nebo glycerinesteru kalafuny, obsahující dále změkčovadlo, antidegradant a plnivo, má na nosné polymerní fólii a tloušťce 0,2 až 1,2 mm nanesenu samolepicí vrstvu o tloušťce 0,1 až 0,4 mm, složenou z 30 až 60 hmot. dílů butylkaučuku o obsahu nenasycených složek 1,6, 10 až 30 hmot. dílů polyterpenické či alkylaromatické pryskyřice o teplotě tání 100 až 120 °C, glycerinesteru kalafuny o teplotě tání 85 až 95 °C, případně jeho směsi s pryskyřicí v hmotnostním poměru 3 : 1 až 1 : 2,5 až 20 hmot. dílů parafinického nebo naftenického změkčovadla, zejména parafinického ložiskového oleje o relativní molekulové hmotnosti 445 nebo naftenického oleje o relativní molekulové hmotnosti 590, 10 až 30 hmot. dílů aktivního anorganického plniva, 0,5 až 1 hmotnostní díl antidegradantu, např. butylovaného hydroxytoluenu. Vhodným plnivem je vedle sazí také kaolín a/nebo uhličitán vápenatý.

Složení adhezivní směsi podle vynálezu především umožňuje dosažení nízké pevnosti v odlupování z kotoučku při vysoké adhezí ke kovovému povrchu po aplikaci. Samolepicí materiál podle vynálezu nenechává při odvíjení stopy adheziva na lici a do značné míry je splněn i požadavek na rovnoměrné odvíjení z kotoučku.

Adheze ke kovu je u samolepicích materiálů podle vynálezu tak vysoká, že při použití k protikoroziní ochraně kovových potrubí není třeba ji zvyšovat nátěrem primeru na kov, jako tomu bylo u dosud známých samolepicích materiálů ve větších šířkách, používaných ke stejnému účelům.

Za zmínku stojí i výhody z hlediska technologického. Adhezivní směs podle vynálezu lze nanášet na nosnou polymerní fólii pomocí válců, ale rovněž lze použít k výrobě samolepicích plošných materiálů podle vynálezu technologie koextruze, pokud je tepelná odolnost polymeru tvořícího nosnou fólii dostatečná. Dosud známé srovnatelné samolepicí materiály bylo většinou možno vyrobít pouze jedním z uvedených způsobů.

Účinky vynálezu ve srovnání s dosavadními špičkovými výrobky Polyten a Denso ukazuje následující tabulka:

materiál vlastnost	Polyten	Denso	páska podle vynálezu
adheze ke sklu (N/10 mm)	9,7	5,3	15,1 až 21,2
adheze ke kovu (N/10 mm)	5,3	5,1	16,2 až 22,8
adheze ke kovu s primerem (N/10 mm)	26,8	28,4	22,7 až 27,9
odlupování z kotoučku (N/10 mm)	12,9	9,0	3,3 až 6,1

K názornému objasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady.

V příkladech je obměňován materiál nosné fólie i složení samolepicích směsí v rozsahu vynálezu, přičemž je sledován vývoj adhezivních vlastností. Složení směsí je uváděno v hmotnostních dílech.

Příprava samolepicích směsí byla prováděna jednak ve vyhřívaném hnětiči, kdy se teplota míchání pohybovala v rozmezí 130 až 140 °C, jednak v nevyhřívaném hnětiči, kdy teplota v hnětací komoře postupně narůstala až na 160 °C. Pořadí míchání složek bylo v obou případech stejné – butylkaučuk, antidegradant, pryskyřice, plnivo, dispergační činidlo, změkčovaadlo.

Samolepicí směsi byly nanášeny v tloušťce 0,1 až 0,4 mm – válcovým nanášením, kdy tavné samolepicí lepidlo bylo při teplotě 130 až 140 °C nanášeno na polyetylenovou nosnou fólii pomocí dvouválce o teplotě 20 až 25 °C za použití separačního posilikonovaného papíru – tento postup byl použit v příkladu 1 – 5;
– technologií koextruze, kdy dva vytlačovací stroje, z nichž jeden zpracovává polyetylén, druhý butylkaučukovou směs, mají společnou vytlačovací hlavu, ze které jsou oba materiály společně vertikálně vytlačovány tak, že butylkaučuková směs tvoří vnější vrstvu o tloušťce cca 0,3 mm. Ke spojení obou vrstev dochází ve společné vytlačovací hlavě. Při zkouškách byla zpracovatelská teplota obou materiálů 180 až 200 °C. Postup byl použit ve zbývajících příkladech 6 a 7.

U získaných vzorků byly prováděny pro porovnání adhezivních vlastností jednotlivých typů používaných samolepicích směsí zkoušky v odlupování:

- adheze lepicí vrstvy ke kovu (DIN 30672)
- adheze lepicí vrstvy ke kovu za použití primeru na kov (DIN 30672)
- adheze lepicí vrstvy ke sklu
- odlupování z kotoučku (DIN 30672)

Zjištěné hodnoty jsou v příkladech uváděny v N.10 mm⁻¹.

P ř í k l a d 1

Charakteristika nosné fólie:

materiál - rozvětvený polyetylén černě pigmentovaný

tloušťka - 0,3 mm

povrchová úprava - koronovým výbojem

Složení adhezivní směsi:

butylkaučuk

o obsahu nenasycených složek 1,6 48,0

polyterpenická pryskyřice

o teplotě 115 °C 14,0

saze retortové F 24,0

butylovaný hydroxytoluen 0,1

stearin 0,5

naftenický ložiskový olej

o relativní molekulové hmotnosti 590 20,0

Vlastnosti získaného samolepicího materiálu:

adheze ke kovu 22,8

adheze ke kovu s primerem 27,9

adheze ke sklu 19,6

odlupování z kotoučku 3,3

P ř í k l a d 2

Charakteristika nosné fólie:

materiál - směs materiálu podle př. 1 s lineárním polyetylémem 70 : 30

tloušťka, povrchová úprava -- jako v příkladu 1

Složení adhezivní směsi:

butylkaučuk

o obsahu nenasycených složek 1,6 30,0

polyterpenická pryskyřice

o teplotě tání 115 °C 7,0

glycerinester kalafuny

o teplotě tání 90 °C 7,0

saze retortové F 24,0

butylovaný hydroxytoluen 1,0

stearin 1,0

parafinický olej

o relativní molekulové hmotnosti 445 14,0

Vlastnosti získaného samolepicího materiálu:

adheze ke kovu 20,6

adheze ke kovu s primerem 26,6

adheze ke sklu 21,2

odlupování z kotoučku 4,0

P ř í k l a d 3

Charakteristika nosné fólie:

materiál - měkčený polyvinylchlorid

tloušťka - 0,2 mm

povrchová úprava - nátěr 20%ním roztokem primeru na bázi polyuretanu

Složení adhezivní směsi:

butylkaučuk	
o obsahu nenasycených složek 1,6	60,0
polyterpenická pryskyřice	
o teplotě tání 115 °C	15,0
glycerinester kalafuny	
o teplotě tání 90 °C	5,0
saze retortové F	20,0
uhličitán vápenatý, sražený	5,0
butylovaný hydroxytoluen	0,3
stearín	0,5
naftenický ložiskový olej	
o relativní molekulové hmotnosti 380	5,0

Vlastnosti získaného samolepicího materiálu:

adheze ke kovu	17,9
adheze ke kovu s primerem	23,2
adheze ke sklu	16,3
odlupování z kotoučku	6,0

P ř í k l a d 4

Charakteristika nosné fólie:

materiál - etylénpropylénový kaučuk
tloušťka - 1,2 mm
povrchová úprava - koronovým výbojem

Složení adhezivní směsi:

butylkaučuk	
o obsahu nenasycených složek 1,6	30,0
glycerinester kalafuny	
o teplotě tání 90 °C	20,0
saze retortové F	20,0
kaolín	10,0
butylovaný hydroxytoluen	0,2
stearín	0,5
parafinický olej	
o relativní molekulové hmotnosti 445	10,0

Vlastnosti získaného materiálu:

adheze ke kovu	19,7
adheze ke kovu s primerem	24,6
adheze ke sklu	15,1
odlupování z kotoučku	5,2

P ř í k l a d 5

Charakteristika nosné fólie:

materiál - polychloroprenový kaučuk
tloušťka - 0,8 mm
povrchová úprava - nátěr 15%ním roztokem primeru na bázi butadienakrylonitrilového kaučuku

Složení adhezivní směsi:

butylkaučuk	
o obsahu nenasycených složek 1,6	60,0
termoplastická alkylaromatická pryskyřice	
o teplotě tání 115 °C	20,0
saze retortové F	10,0
butylovaný hydroxytoluen	0,5
stearin	1,0
naftenický ložiskový olej	
o relativní molekulové hmotnosti 590	20,0

Vlastnosti získaného samolepicího materiálu:

adheze ke kovu	16,2
adheze ke kovu s primerem	23,8
adheze ke sklu	17,3
odlupování z kotoučku	5,8

P ř í k l a d 6

Charakteristika nosné fólie:

materiál - polyetylén podle příkladu 1
 tloušťka - cca 0,3 mm
 povrchová úprava - nahrazena tepelnou aktivací při koextruzi

Složení směsi:

butylkaučuk	
o obsahu nenasycených složek 1,6	50,0
polyterpenická pryskyřice	
o teplotě tání 115 °C	20,0
saze retortové F	25,0
butylovaný hydroxytoluen	0,2
stearin	1,0
naftenický ložiskový olej	
o relativní molekulové hmotnosti 590	15,0

Vlastnosti získaného samolepicího materiálu:

adheze ke kovu	20,6
adheze ke kovu s primerem	27,3
adheze ke sklu	18,7
odlupování z kotoučku	6,1

P ř í k l a d 7

Charakteristika nosné fólie:

materiál - polyetylén podle příkladu 2
 tloušťka - cca 0,3 mm
 povrchová úprava - nahrazena tepelnou aktivací při koextruzi

Složení směsi:

butylkaučuk	
o obsahu nenasycených složek 1,6	60,0
polyterpenická pryskyřice	
o teplotě tání 115 °C	14,0
saze retortové F	20,0
kaolín	3,0
butylovaný hydroxytoluen	0,5
stearín	0,5
parafinický olej	
o relativní molekulové hmotnosti 445	20,0

Vlastnosti získaného samolepicího materiálu:

adheze ke kovu	18,3
adheze ke kovu s primerem	22,7
adheze ke sklu	17,9
odlupování z kotoučku	5,8

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Vrstvený, plošný, samolepicí materiál s vysokou adhezí ke kovu, vhodný zejména k protikoroziční ochraně kovových potrubí, sestávající z nosné polymerní fólie, zejména aktivované fólie z polyetylenu, měkčeného polyvinylchloridu, etylénpropylenového nebo chloroprenového kaučuku, a ze samolepicí vrstvy na bázi butylkaučuku, polyterpenické nebo alkylaromatické pryskyřice a/nebo glycerinesteru kalafuny, přičemž samolepicí vrstva obsahuje změkčovač, antidegradant a plnivo, vyznačený tím, že má na nosné polymerní fólii o tloušťce 0,2 až 1,2 mm nanесenu samolepicí vrstvu o tloušťce 0,1 až 0,4 mm, obsahující hmotnostně 30 až 60 dílů butylkaučuku o obsahu nenasycených složek 1,6, 10 až 30 dílů polyterpenické či alkylaromatické pryskyřice o teplotě tání 100 až 120 °C nebo glycerinesteru kalafuny o teplotě tání 85 až 95 °C, případně jeho směsí s polyterpenickou či alkylaromatickou pryskyřicí v hmotnostním poměru 3 : 1 až 1 : 2, dále 5 až 20 dílů parafinického nebo naftenického změkčovače, zejména parafinického ložiskového oleje o relativní molekulové hmotnosti 445 nebo naftenického ložiskového oleje o relativní molekulové hmotnosti 590, 10 až 30 dílů aktivního anorganického plniva, zejména kaolínu, uhličitanu vápenatého, sazí, 0,5 až 1 díl antidegradantu, například butylovaného hydroxytoluenu nebo zinkdithiokarbamátu.