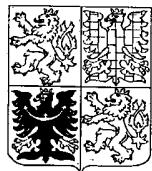


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14.12.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **23.12.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19757622**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.11.2000**
(Věstník č. 11/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/08193**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/33897**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 2379

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 G 59/62

C 09 J 163/00

C 08 J 5/12

(71) Přihlašovatel:

**HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN, Düsseldorf, DE;**

(72) Původce:

**Hübener Achim, Seevetal, DE;
Henke Günter, Neuss, DE;
Drobnik Michael, Düsseldorf, DE;**

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Použití lepidla

(57) Anotace:

Použití lepidla obsahujícího alespoň tři složky A, B a C k výrobě fóliových kombinovaných materiálů, při němž složka A obsahuje sloučeninu s alespoň jednou epoxy skupinou, složka B obsahuje sloučeninu s alespoň třemi OH- skupinami a molekulární hmotností menší než 400 a složka C obsahuje fotoiniciátor, který po ozáření světlem vlnové délky od 100 do 600 nm iniciuje polymerizaci složek A a B. Použití vede ke kombinovaným fóliovým materiálům s vyšší tepelnou odolností a malým obsahem migrátů, při současně vyšší ohebnosti.

CZ 2000 - 2379 A3

Použití lepidla

5 Oblast techniky

Vynález se vztahuje na použití lepidla, které obsahuje tři složky, A, B a C, k výrobě fóliových kombinovaných materiálů. Složka A v lepidle obsažená obsahuje alespoň jednu sloučeninu s alespoň jednou epoxy skupinou, složka B obsahuje alespoň jednu sloučeninu s alespoň třemi OH-skupinami, a s molekulovou hmotností menší než 400, a složka C obsahuje alespoň jeden fotoiniciátor, který po ozáření světlem vlnové délky od 100 do 600 nm iniciuje polymerizaci složky A.

15

Dosavadní stav techniky

V odvětví lepidel, zvláště při potahování materiálů ve tvaru pásu, nastává vzrůstající poptávka po krátkých vytvrzovacích dobách a rychlé schopnosti upotřebení lepidel použitých k potažení. Obvyklé systémy na trhu rozšířené mají jako základ zpravidla polyuretanové, akrylátové, nebo epoxidové spojovací prostředky, které se poměrně pomalým zesíťováním vytvrzují reakcí s přidaným tvrdidlem, nebo vlhkostí. Obvyklá vytvrzovací doba takových systémů na trhu dosažitelných je asi 4 až asi 21 dnů. Takový časový prostor do konečného vytvrzení a tím do dosažení největší možné zatížitelnosti spojovacích látek pro fólie však zpravidla je nežádoucí.

30 Fóliové kombinované materiály jsou při výrobě, zpracování a

upotřebení vystaveny řadě zátěží, které se typicky nevyskytují u jiných lepených materiálů, nebo se nevyskytují při dřívějším způsobu používání fóliových kombinovaných materiálů. Při výrobě fóliových kombinovaných materiálů se také budou spolu spojovat materiály rozdílné ohebnosti a povrchové struktury. Zpravidla se přitom jedná o materiály ve formě pásu, například z papíru, umělých hmot, umělohmotových fólií s napařeným kovem nebo oxidem kovu, zvláště přechodového kovu, nebo z kovových fólií, například hliníkových fólií.

Fóliové kombinované materiály jsou vystaveny při výrobě, zpracování a upotřebení řadě mechanických zátěží, které kladou vysoké nároky na lepidlo tvořící spojení mezi materiály vzhledem k mechanickým vlastnostem tohoto lepidla. Protože se u slepovaných materiálů ve formě pásu obvykle jedná o materiály s velkou ohebností, které jsou při výrobě, zpracování a upotřebení stále vystaveny pohybům v tahu a ohybu, musí i lepidlo samo vykazovat dostatečně vysokou pružnost, aby tyto zátěže přestálo bez poškození nebo uvolnění.

Dále ovšem musí lepidlo vykazovat také vysokou míru pevnosti vzhledem k odlupování, aby odolalo zátěží kolmým k povrchu přilepení fólie bez odtržení připojení fólie.

Lepidlo kromě toho také zpravidla musí vyhovovat řadě kritérií vzhledem ke sklonu ke krystalisaci a k zabarvování,

které překonávají obvyklé výkonové parametry lepidel pro běžné slepování. Tak musí být například zaručeno při
5 slepování průhledných umělohmotových fólií, že i přilepení fólie bude vykazovat trvalou průhlednost bez zakalení nebo krystalisace lepidla. Rovněž musí lepidlo také při delším skladování přilepení fólie vykazovat co nejmenší sklon k vytváření zabarvených vedlejších produktů, například při
10 UV-ozařování.

Spojovací materiály pro fólie by měly již po co možno nejkratší době vykazovat co nejvyšší tepelnou odolnost. Tato vlastnost je důležitá zvláště tehdy, když například s ohledem
15 na krátkou dobu výroby a plnění je třeba balit s použitím kombinovaných spojovacích materiálů výrobky vykazující ještě zvýšenou teplotu. Vlastnost tepelné odolnosti je však důležitá také tehdy, když materiály již alespoň částečně zakryté fóliovým kombinovaným materiálem mají být podrobeny
20 ohřevu.

Problematicky vytvořené je zpravidla spojení fólií, které nemají dostatečnou průsvitnost, která by byla potřebná k iniciaci polymerizační reakce lepidla. Když se tedy jedná u
25 fólií k sobě přiložených o neprůsvitné materiály, musí být zpravidla fólie opatřena vrstvou lepidla ozářená na straně, kde se lepidlo nachází, dříve než se přiloží na druhou fólii. Tento způsob výroby předpokládá, že přiložení druhé fólie je provedeno tehdy, když ještě není dokončena polymerisace
30 lepidla, neboli jeho vytvrzování. Lepidlo však musí mít v

tomto okamžiku ještě dostatečnou přídržnost, aby druhý pás byl přidržen.

5

Zatímco radikálově polymerisující lepidlové systémy mají často příliš rychlé vytvrzování a příliš malou počáteční přídržnost, dovolují kationtově polymerisující lepidlové systémy laminovací postup, při kterém se nejprve lepidlo
10 nanesené na první fólii ozáří, a teprve následně se přiloží druhá fólie. To je zpravidla umožněno tím, že kationtové systémy v porovnání s radikálově polymerisujícími systémy mají pomalejší rychlost vytvrzování. Jako nevýhodné se pak u systémů na trhu dosažitelných ukazuje to, že poté je časový
15 interval do úplného vytvrzení lepidlového spojení pro ekonomické použití této lepicí techniky příliš dlouhý.

Jako kritérium kvality se vzrůstající důležitostí se pro fóliové kombinované materiály ukazuje co možná největší
20 nepřítomnost migrátů. Pod označením migráty se rozumí nízkomolekulární součásti spojovací látky pro fólie, které uvnitř spojovací látky nejsou vázány na jedno místo, tj. mohou se uvnitř spojovacího materiálu pohybovat, a mohou například difundovat ze spojovacího materiálu do materiálu
25 obaleného tímto spojovacím materiálem.

Protože takové nízkomolekulární součásti mohou být na újmu tělesnému zdraví živých bytostí, zvláště lidí, je žádoucí zhotovit spojovací látky pro fólie s co nejmenším obsahem
30 migrátů.

- Spis DE-U 94 20 640 se vztahuje na záření vytvrditelné sloučeniny s obsahem OH-zakončených polyuretanů, epoxy
5 sloučeniny a fotoiniciátoru. Je popsána jednostupňová záření vytvrditelná lepicí směs, která má jak vysokou počáteční, tak konečnou přídržnost, když se použije jako povrstvovací lepidlo.
- 10 Spis EP-A 0 688 804 popisuje vícesložkové kationtově se vytvrzující epoxidové hmoty a způsob jejich vytvrzování. Popisuje kationtově se vytvrzující epoxidové hmoty v různých formách provedení, které mají zpravidla za základ směs sloučenin, produkujících při ozáření Lewisovy a/nebo
15 Brönstedovy kyseliny, kationtově polymerizovatelných monomerů obsahujících epoxidové skupiny a alespoň další složky vybrané ze skupiny prostředků zvyšujících ohebnost, zpomalovačů, radikálově polymerizovatelných polymerů, urychlovačů, nebo modifikátorů. Z prostředků zvyšujících ohebnost budou
20 jmenovány alkoholy a glykoly s molekulovou hmotností alespoň 200 až 20000 g/mol.

Spis DE-A 43 40 949 popisuje kationtově se vytvrzující epoxidové hmoty a jejich použití. Ve spisu je popsána
25 epoxidová hmota s kationtovým světlem iniciovaným vytvrzováním, která obsahuje alespoň jeden zpomalovač, alespoň jeden urychlovač, alespoň jednu ferocénovou komplexní sůl, a alespoň jednu sloučeninu obsahující cykloalifatické epoxidové skupiny, a obvyklé pomocné látky a přísady.

Lepidla dle dosavadního stavu techniky mají zpravidla tu nevýhodu, že nesplňují všechny nároky, které jsou kladeny na
5 lepidlo k výrobě fóliového kombinovaného materiálu. Tak je možné sice vyrobit rychle tvrdnoucí lepidla z epoxidových sloučenin a polyuretanových polyolů, ale jejich tepelná odolnost však nesplňuje požadavky kladené například při přípravě potravin, nebo při sterilizování lékařských
10 přístrojů.

Podstata vynálezu

Bylo tedy úkolem předloženého vynálezu dát k dispozici lepící
15 systém k výrobě fóliových kombinovaných materiálů, který splňuje vysoké nároky kladené při výrobě, zpracování a použití takových fóliových kombinovaných materiálů, a má rychlou vytvrzovací dobu, a vysokou pevnost ke stříhu a odlupování. Dále bylo úlohou vynálezu dát k dispozici lepidlo
20 k výrobě fóliových kombinovaných materiálů, se kterým lze obdržet fóliové kombinované materiály s vysokou odolností k teplu a nepatrným obsahem migrátů (například nízkomolekulových polyolů).

25 Tato úloha je řešena lepidlem obsahujícím alespoň tři složky A, B a C, které bude v rámci tohoto textu dále popsáno.

Předmětem vynálezu je použití lepidla, které obsahuje alespoň tři složky A, B a C, při němž

a) složka A obsahuje sloučeninu s alespoň jednou epoxy skupinou,

5 b) složka B obsahuje sloučeninu s alespoň třemi OH-skupinami a molekulovou hmotností menší než 400, a

c) složka C obsahuje fotoiniciátor, který iniciuje polymerizaci složek A a B při ozáření světlem s vlnovou délkou od 100 do 600 nm.

10

V první formě provedení předloženého vynálezu se k výrobě fóliového kombinovaného materiálu používá lepidlo, které obsahuje složky A, B a C. Složka A přitom je alespoň jedna sloučenina s alespoň jednou epoxy skupinou, nebo směs dvou

15 nebo více takových sloučenin.

Jako "epoxy skupina" se v rámci tohoto textu označuje funkční skupina, která vykazuje oxiranový prstenec. Takové epoxy skupiny je možno způsobem odborníkovi známým polymerizovat s

20 kationtovou iniciací. Složka A použitá v rámci tohoto vynálezu může být sloučenina s alespoň jednou epoxy skupinou jako výlučná součást, nebo se může jako složka A použít také směs dvou nebo více sloučenin s alespoň jednou epoxy skupinou.

25

K výstavbě polymerů postačuje, když sloučenina s alespoň jednou epoxy skupinou, která je součástí složky A, má jen jednu epoxy skupinu. Pro dosažení vyššího stupně zesíťování ve filmu lepidla však může být žádoucí použít alespoň

30 částečně jednu nebo více sloučenin s více než jednou epoxy

- skupinou v molekule jako součást složky A. V rámci tohoto vynálezu sloučeniny použité jako součást složky A s výhodou
- 5 vykazují jednu až asi čtyři epoxy skupiny na molekulu. Je zvláště upřednostněno, když tento průměrný obsah epoxy skupin v celkové složce A je asi 1 až asi 2.5, a ještě zvláště upřednostněno je asi 1.5 až asi 2.
- 10 V podstatě je možno jako sloučeninu s alespoň jednou epoxy skupinou použít nízkomolekulární epoxid, mohou však být také použity vysokomolekulární epoxidy, nebo směs nízkomolekulárních a vysokomolekulárních epoxidů jako složka A.
- 15 Jako "nízkomolekulární" se v rámci tohoto textu rozumí sloučeniny s alespoň jednou epoxy skupinou, které mají molekulovou hmotnost menší než asi 400. Sloučeniny s alespoň jednou epoxy skupinou a s molekulovou hmotností vyšší než 400 budou odpovídajícím způsobem v rámci tohoto vynálezu označovány jako
- 20 "vysokomolekulární".

Vysokomolekulární sloučeniny s alespoň jednou epoxy skupinou mohou tuto epoxy skupinu například vykazovat na konci polymerového řetězce, tato epoxy skupina může však také být

25 vázána uvnitř nebo po straně polymerové kostry. U sloučenin s více než s jednou epoxy skupinou může odpovídající vysokomolekulární sloučenina vykazovat epoxy skupiny ve dvou nebo více z popsaných konfigurací vzhledem k hlavnímu polymerovému řetězci. Tak může například sloučenina s více

30 než jednou epoxy skupinou například vykazovat jednu koncovou

a jednu postranní epoxy skupinu, nebo jednu epoxy skupinu uvnitř polymerové páteře a jednu postranní epoxy skupinu.

5

Ke sloučeninám s alespoň jednou epoxy skupinou, které lze v rámci tohoto vynálezu použít jako složku A, patří například cykloalifatické epoxidy. Příklady cykloalifatických epoxidů jsou bis(3,4-epoxycyklohexylmethyl)oxalat, bis(3,4-epoxy-6-methylcyklohexylmethyl)adipat, nebo bis(3,4-epoxycyklohexyl-
10 methyl)pimelat, a jsou rovněž použitelné směsi ze dvou nebo více těchto sloučenin.

Rovněž vhodné jsou 3,4-epoxycyklohexylmethyl-3,4-epoxycyklo-
15 hexankarboxylaty, např. 3,4-epoxycyklohexylmethyl-3,4-epoxy-cyklohexankarboxylová kyselina, 3,4-epoxy-1-methylcyklohexyl-methyl-3,4-epoxy-1-methylcyklohexankarboxylová kyselina, 6-methyl-3,4 - epoxycyklohexylmethyl-6-methyl-3,4-epoxycyklohe-
xankarboxylová kyselina, 3,4-epoxy-2-methylcyklohexylmethyl-
20 3,4-epoxy-2-methylcyklohexankarboxylová kyselina, 3,4-epoxy-5-
-methylcyklohexylmethyl-3,4-epoxy-5- methylcyklohexankarboxy-
lová kyselina, nebo podobné, nebo směsi ze dvou nebo více těchto sloučenin.

25 Další vhodné epoxidy, které je možno v rámci tohoto vynálezu použít, zahrnují glycidylethery, které je možno získat například z vícemocných fenolů, například diglycidylether 2,2'-bis(2,3-epoxypropoxyphenol)propanu.

30 S výhodou je možno použít také ty sloučeniny s alespoň jednou

epoxy skupinou, které jsou obvykle na trhu dosažitelné. Příklady jsou oktadecylenoxid, epichlorhydrin, styroloxid, vinylcyklohexenoxid, glycidol, glycidylmethakrylat, diglycid ether bisfenolu-A (například EPON 828, EPON 1004 a EPON 1010, výrobce: Shell Chemical Co., dále DER-331, DER-332 a DER-334, výrobce: Dow Chemical Co.), vinylcyklohexendioxid (např. ERL-4206, výrobce: Union Carbide Corp.), 3,4-epoxycyklohexylmethyl-3,4-epoxycyklohexenkarboxylat (např. ERL-4221, výrobce: Union Carbide Corp.), 3,4-epoxy-6-methylcyklohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyklohexenkarboxylat (např. ERL-4201, výrobce: Union Carbide Corp.), bis(3,4-epoxy-6-methylcyklohexylmethyl)adipat (např. ERL-4289, výrobce: Union Carbide Corp.), bis(2,3-epoxycyklopentyl)ether (např. ERL-0400, výrobce: Union Carbide Corp.), alifatická, polypropylenglykolem modifikovaná epoxidová pryskyřice (např. ERL-4050 nebo ERL-4052, výrobce: Union Carbide Corp.), dipentendioxid (např. ERL-4269, výrobce: Union Carbide Corp.), epoxidovaný polybutadien (např. OXIRON 2001, výrobce: FMC Corp.), silikonová pryskyřice s obsahem epoxy funkcionality, oheň tlumící epoxidové pryskyřice (např. DER-580, výrobce: Dow Chemical Corp.), 1,4-butandioldiglycidylether fenolformaldehydovolaku (např. DEN-431 nebo DEN-438, výrobce: Dow Chemical Co.), a resorcinoldiglycidylether (např. KOPOXITE, výrobce: Koppers Co., Inc.).

Rovněž použitelné jako sloučeniny s alespoň jednou epoxy skupinou jsou polymery nesoucí epoxy skupiny, které lze například obdržet polymerizací ethylenově nenasycených epoxy

sloučenin nesoucích epoxy skupiny. Příklady takových epoxy skupiny nesoucích ethylenově nenasycených sloučenin jsou
5 estery kyseliny akrylové glycidolu, např. glycidylakrylat nebo glycidylmethakrylat. S výhodou jsou tyto sloučeniny kopolymerizovány alespoň s jednou další ethylenově nenasycenou sloučeninou, která nenese epoxy skupiny. Rovněž vhodné jsou například polyuretany nesoucí epoxy skupiny. Takové
10 polyuretany lze například obdržet reakcí polyesterů nesoucích OH-skupiny, nebo polyetherů s polyfunkčními isokyanáty, přičemž stochiometrický poměr isokyanátových skupin k OH-skupinám je tak zvolen, aby odpovídající polyuretan vykazoval alespoň jednu volnou isokyanátovou skupinu, která
15 následně je zreagována například s 1-hydroxy-2,3-epoxypropánem, nebo jiným vhodným epoxidem.

Složka A zpravidla obsahuje až asi do 30 % hmotnosti, upřednostněně až asi do 10 % hmotnosti sloučeninu s jen
20 jednou epoxy skupinou. Podíl sloučenin se dvěma nebo více epoxy skupinami činí až asi 50 % hmotnosti, upřednostněně asi 10 až asi 40 % hmotnosti, přičemž podíl tří- a vícefunkčních epoxidů činí ve složce A až asi 10 % hmotnosti.

25 Ve vztahu k celkovému lepidlu činí podíl složky A asi 5 až asi 60 % hmotnosti, upřednostněně asi 10 až asi 40 % hmotnosti.

Složka B obsažená v lepidle k použití dle předloženého
30 vynálezu vykazuje sloučeninu s alespoň třemi OH-skupinami

a molekulovou hmotností menší než 400.

- 5 Přitom podíl trifunkční sloučeniny, tj. sloučeniny se třemi OH-skupinami, činí asi 1 až 10 % hmotnosti, vztaženo na celkové lepidlo.

Vhodné sloučeniny nesoucí OH-skupiny jsou například
10 vícefunkční alkoholy jako glycerin, trimethylolpropan, pentaerythrit a cukrové alkoholy a oligomerní ethery těchto jednotlivých jmenovaných sloučenin, nebo oligomerní ethery směsi dvou nebo více těchto jmenovaných sloučenin vcelku.

- 15 Dále je možno použít jako polyolovou složku k výrobě polyesterů reakční produkty nízkomolekulárních polyfunkčních alkoholů s alkylenoxidy vykazujícími až čtyři atomy uhlíku. Vhodné jsou například reakční produkty polyfunkčních alkoholů, jako glycerin, trimethylolethan a/nebo trimethylol-
20 propan, pentaerythrit nebo cukrové alkoholy se jmenovanými alkylenoxidy na oligoetherpolyoly s molekulovou hmotností menší než asi 400.

- Jako složku C obsahuje lepidlo k použití dle vynálezu foto-
25 iniciátor, nebo směs dvou nebo více fotoiniciátorů. Fotoiniciátor je schopen iniciovat polymerizaci epoxy skupin na základě ozáření. Zvláště jsou k tomu vhodné fotoiniciátory, které produkují Lewisovy nebo Brönstedovy kyseliny při působení elektromagnetického záření, zvláště při působení
30 světla.

Jako fotoiniciátory produkující Lewisovy a/nebo Brönstedovy kyseliny pod působením světla se v rámci tohoto vynálezu
5 upřednostněně používají komplexní oniové sloučeniny. V zásadě jsou ke světlem iniciované polymerisaci vhodné všechny fotosensitivní aromatické sulfoniové a nebo iodoniové soli. Zvláště k tomu vhodné jsou trisarylsulfoniumhexafluoroantimónáty, trisarylsulfoniumhexafluorofosfáty, které jsou například
10 klad obsaženy v na trhu dosažitelných produktech Cyracure^R UVI-6984 a UVI-6990 (výrobce: UCC, Danbury, UK), nebo bis(4, 4'-dimethylbenzyl)iodonium(pentafluorofenyl)borat (UV CATA 200, výrobce: Rhone-Poulenc, Saint-Fons, FR).

15 Fotoiniciátor použitý v rámci tohoto vynálezu je schopen po ozáření světlem vlnové délky od asi 100 do asi 600 nm iniciovat polymerisaci složky A. V upřednostněné formě provedení vynálezu iniciování následuje po ozáření světlem vlnové délky od asi 150 do asi 500 nm, například při asi 200
20 až asi 480 nm.

Lepidlo pro použití dle vynálezu může jako složku D obsahovat sloučeninu s alespoň dvěma OH-skupinami a s molekulovou hmotností alespoň 400, nebo směs dvou nebo více takových
25 sloučenin.

Jako složka D jsou k použití vhodné například polyesterpolyoly, polyetherpolyoly, polyurethanpolyoly, polyuhličitanpolyoly, polyvinylacetalpolyoly, polyakrylátpolyoly, polymethakrylátpolyoly, nebo kopolyoly ze jmenovaných akrylátů a
30

methakrylátů, nebo směsi dvou nebo více jmenovaných polyolů.

- 5 Sloučeniny použité jako složka D přednostně vykazují molekulovou hmotnost větší než asi 400 až asi 10000, zvláště upřednostněně více než asi 400 až asi 2000.

Jako složka D je v rámci tohoto vynálezu zvláště vhodné
10 použití polyesterpolyolů, polyetherpolyolů, nebo polyurethanpolyolů.

Polyoly použitelné jako složka D jsou přednostně polyester s molekulovou hmotností (M_n) větší než asi 400 až asi 10000.

- 15 Upřednostněné polyesterpolyoly jsou například vyrobeny reakcí nízkomolekulárních alkoholů, zvláště ethylenglykolu, diethylenglykolu, neopentylglykolu, hexandiolu, butandiolu, propylenglykolu, glycerinu nebo trimethylolpropanu při polykondensaci s polykarboxylovou kyselinou, nebo směsí dvou
20 nebo více takových kyselin. Tak například mohou na polyester

kondensovat difunkční a/nebo trifunkční alkoholy s dikarboxylovými a/nebo trikarboxylovými kyselinami nebo jejich reaktivními deriváty. Vhodné dikarboxylové kyseliny jsou například kyselina jantarová a její vyšší homology s až 16

- 25 C-atomy, dále nenasycené dikarboxylové kyseliny jako kyselina maleinová nebo fumarová, aromatické dikarboxylové kyseliny, zvláště isomerní kyseliny ftalové, jako kyselina ftalová, isoftalová nebo tereftalová. Jako trikarboxylové kyseliny jsou například vhodné kyselina citronová nebo trimelitová.

30 Rovněž jsou vhodné alifatické polykarboxylové kyseliny, jako

kyselina adipová, glutamová, pimelová, aromatické kyseliny jako naftalendikarboxylová, cykloalkylové kyseliny, jako
5 cyklohexandikarboxylová kyselina, nebo kyseliny s obsahem heteroatomů jako S nebo N, například kyselina diglykolová, ethylether-2,2-dikarboxylová, nebo thiodiglykolová.

Jako polyoly k výrobě polyesterů jsou rovněž vhodné
10 alifatické alkoholy se dvěma až čtyřmi OH-skupinami na molekulu. Tyto OH-skupiny jsou přednostně primární, mohou však také být sekundární. Ke vhodným alifatickým alkoholům je například možno počítat ethylenglykol, propylenglykol, butandiol-1,4, pentandiol-1,5, hexandiol-1,6, heptandiol-1,7,
15 oktandiol-1,8, a jejich vyšší homology a isomery, jak odborníkovi vyplynou z postupného prodlužování uhlovodíkového řetězce vždy o jednu CH_2 -skupinu, nebo zavedením větvení do uhlovodíkového řetězce. Rovněž jsou vhodné vícefunkční alkoholy, například glycerin, trimethylolpropan, penta-
20 erythrit, a oligomerní ethery těchto jmenovaných látek samotné nebo spolu ve směsi s jedním nebo více dříve jmenovanými ethery.

Dále je k výrobě polyesterů možno jako polyolovou složku
25 použít nízkomolekulární polyfunkční alkoholy s alkylenoxidy vykazujícími až čtyři uhlíkové atomy. Vhodné jsou například reakční produkty ethylenglykolu, propylenglykolu, isomerních butandiolů nebo hexandiolů s ethylenoxidem, propylenoxidem a/nebo butylenoxidem. Dále jsou také vhodné reakční produkty
30 polyfunkčních alkoholů, jako glycerin, trimethylolethan a/

nebo trimethylolpropan, pentaerythrit nebo cukrové alkoholy se jmenovanými alkylenoxidy na polyetherpolyoly. Zvláště
5 vhodné jako polyoly k výrobě polyesterů jsou polyetherpolyoly s molekulovou hmotností od asi 100 do 5000, přednostně od asi 200 do asi 3000. Zvláště upřednostněný v rámci tohoto vynálezu je propylenglykol s molekulovou hmotností od asi 300 do asi 2500. Rovněž vhodné jsou polyetherpolyoly vznikající
10 například polymerisací tetrahydrofuranu.

Polyurethanpolyoly jsou jednou upřednostněnou skupinou polymerů použitou v rámci tohoto vynálezu jako složka D. Pod polyurethanpolyoly se v rámci tohoto vynálezu budou rozumět
15 sloučeniny, které jsou dosažitelné polyadici ze dvou a/nebo vícemocných alkoholů a polyisokyanátů. Jako polyoly k výrobě polyurethanu se budou typicky volit polyester a/nebo polyethery s molekulovou hmotností od asi 300 do 10000, přednostně asi 800 až asi 5000, a s alespoň dvěma
20 hydroxylovými skupinami. Jako polyester k výrobě polyuretanů použitelných v rámci tohoto vynálezu jsou vhodné všechny polyester zakončené OH-skupinami, které je možno za prodloužení řetězce možno zreagovat s alespoň jedním difunkčním isokyanátem. K nim například patří polyester shora
25 jmenované.

Další dihydroxylové sloučeniny použitelné k výrobě polyesteru jako polyolové složky pro výrobu polyurethanu jsou například butandiol-1,3, butandiol-1,4, butandiol-2,3, 2,2-diethyl-
30 propan-1,3-diol, 2-methyl-2-propylpropan-1,3-diol, isomerní

oktandioly, ethylenově nenasycené dvojmocné sloučeniny jako heptendiol, oktendiol, a dvojmocné sloučeniny s obsahem
5 heteroatomů N nebo S, například diethylenglykol, triethylenglykol, thioethylenglykol, diethanolamin nebo N-methyldiethanolamin, nebo směs ze dvou a více těchto sloučenin.

10 Dioly se zpravidla pro výrobu polyurethanů zreagují s odpovídajícím alespoň difunkčním isokyanátem. Isokyanáty použité v rámci tohoto vynálezu mohou být alifatické nebo aromatické, a mohou vykazovat asi 4 až asi 40 uhlíkových atomů. Příklady vhodných isokyanátů jsou hexamethylen-diiso-
15 kyanát (HDI), 1,8-oktandiisokyanát, 1,10-dekandiisokyanát, diisokyanáty, které lze například obdržet dimerisací mastných kyselin a odpovídající následnou funkcionalisací, fenylendiisokyanát -1,4, tetramethylxylylendiisokyanát (TMXDI), 2,4- a 2,6-toluoldiisokyanát a jejich směsi, 1,5-naftylendiisokya-
20 nát, 2,4'- nebo 4,4'-difenylmethandiisokyanát (MDI), a jejich směsi, isoforondiisokyanát (IPDI), cyklobutan-1,3-diisokyanát, cyklohexan-1,3- nebo -1,4-fenylendiisokyanát, 2,2'-difenylmethandiisokyanát, nebo 4,4'-difenylmethandiisokyanát, nebo směsi ze dvou nebo více těchto jmenovaných diiso-
25 kyanátů. Jako isokyanáty rovněž použitelné ve smyslu tohoto vynálezu k výrobě polyurethanu obsaženého ve složce A jsou tří- a vícemocné polyisokyanáty, které je například možno obdržet oligomerisací diisokyanátů. Příklady takových tří- a vícemocných polyisokyanátů jsou triisokyanuráty HDI nebo IPDI
30 nebo jejich smíšené triisokyanuráty.

Zpravidla by střední molekulová hmotnost polymeru použitého jako složka D neměla překročit 400. Protože polymery
5 zpravidla vykazují statistické rozdělení molekulové hmotnosti v závislosti na zvoleném způsobu syntézy, vztahuje se pojem "střední molekulová hmotnost" na střední hodnotu (M_n) molekulové hmotnosti polymeru obsaženého ve složce A. To znamená, že se mohou vyskytovat také molekuly s molekulovou
10 hmotností nižší než udaná hodnota 400.

Navíc ke složkám A, B, C a případně D může lepidlo k použití dle vynálezu obsahovat ještě další složku E. Složka E přitom obsahuje alespoň jednu sloučeninu nebo směs dvou nebo
15 více sloučenin, které vykazují kationtově polymerisovatelnou funkční skupinu, která není epoxy skupinou. Příkladem mohou být olefiny, vinylethery, vinylareny, zvláště styrol, a heterocyklické sloučeniny jako ethery, thioethery, estery nebo acetaly. V rámci tohoto vynálezu jsou upřednostněny
20 vinylethery, jak je lze například formálně získat z etherifikace alkoholů, přednostně polyolů, a vinyletherů (ve skutečnosti se při technické výrobě vinyletherů obecně vychází z acetylenů), a vinylstyrol.

25 Sloučeniny použitelné v rámci tohoto vynálezu jako složka E, které vykazují alespoň jednu kationtově polymerisovatelnou funkční skupinu, která není epoxy skupinou, mohou vykazovat jednu nebo případně více kationtově polymerizovatelných skupin. U sloučeniny použité jako složka E se může jednat o
30 nízkomolekulovou sloučeninu, tj. o sloučeninu s molekulovou

hmotností do asi 400, může se však také stejně dobře použít vysokomolekulová sloučenina s molekulovou hmotností od asi 400 do asi 10000, nebo případně dokonce ještě vyšší. Složka E užitá v lepidle k použití dle vynálezu může obsahovat jednu sloučeninu, je však stejně dobře možné použít směs dvou nebo více sloučenin nesoucích kationtově polymerisovatelné skupiny, které nejsou epoxy skupinami.

10

Zvláště upřednostněné je v rámci tohoto vynálezu použití vinyletherů jako složky E. Jako nízkomolekulární vinylethery se mohou například použít monofunkční nebo difunkční vinylethery. Příkladem jsou hydroxybutylvinylether, triethylenglykoldivinylether, cyklohexandimethanoldivinylether, propylenuhličitanpropenylether, dodecylvinylether, cyklohexandimethanolmonovinylether, cyklohexylvinylether, diethylenglykoldivinylether, 2-ethylhexylvinylether, dipropylenglykoldivinylether, tripropylenglykoldivinylether, hexandioldivinylether, oktadecylvinylether, nebo butandioldivinylether. Je rovněž možné použít jako složku E divinylethery vícefunkčních alkoholů. Jsou to například glycerinmonovinylether, glycerin-divinylether, glycerintrivinylether, trimethylolpropanmono-, di- nebo trivinylether, pentaerythritmono-, di-, tri- nebo tetravinylether, nebo vinylethery alkoholů s více než čtyřmi OH- skupinami, například vinylethery cukrových alkoholů. Jmenované sloučeniny je možno jako složku E použít jednotlivě, ale složka E také může být směsí dvou nebo více těchto jmenovaných vinyletherů.

30

V rámci tohoto vynálezu je upřednostněno použití butandioldi-vinyletheru jako složky E.

5

Když se jako složka E použije vysokomolekulární sloučenina, tak se přitom přednostně jedná o polymer, který jako koncovou skupinu nebo případně postranní k hlavnímu polymerovému řetězci skupinu nese kationtově polymerisovatelnou skupinu, 10 která není epoxy skupinou. Takové sloučeniny, které jsou v lepidle k použití dle vynálezu užity jako složka E přednostně jednotlivě nebo jako směs jedné nebo dvou takových sloučenin, je například možno vyrobit, když jako výchozí sloučeniny slouží vysokomolekulární polyolové složky, jak bylo v rámci

15 tohoto textu popsáno u složky D. Je například možné vyrobit polymer zakončený vinylstyrolem tak, že se polymer zakončený OH- skupinou zreaguje se 4-styrolisokyanátem. Jako polymer zakončený OH- skupinou se přednostně použije polyesterpolyol, nebo polyetherpolyol, nebo polyurethan.

20

Je rovněž možné ukázat širokou variaci polymerů obsahujících vinyletherové skupiny. K tomu se například zreaguje polymer obsahující OH- skupinu s alespoň dvojnásobným přebytkem diisokyanátů (vzhledem k OH- skupinám). Takto vyrobený 25 polymer obsahující volné NCO- skupiny se následně zreaguje s hydroxyvinylethery. Polymery obsahující vinylether je rovněž možné vyrobit tak, že se nejdříve zreaguje vinylether obsahující OH- skupiny s ekvimolárním množstvím diisokyanátu, a reakční produkt se následně zreaguje s polymerem 30 obsahujícím koncové OH- skupiny. Jako vinylethery obsahující

OH- skupiny jsou v rámci tohoto vynálezu upřednostněny hydroxybutylvinylether, hydroxyhexylvinylether, a cyklohexan-
5 dimethanolmonovinylether.

Lepidlo k použití dle vynálezu přednostně obsahuje složku E v množství do 20 % hmotnosti. V upřednostněném provedení vynálezu obsahuje lepidlo k použití dle vynálezu složku A
10 například v množství od 0.1 % do asi 10 % hmotnosti, například asi 1 až asi 8 % hmotnosti, vztaženo na celkové lepidlo.

Lepidla k použití dle vynálezu mohou dále obsahovat přídavné
15 látky, jako například urychlovače, barviva, pigmenty, plnidla, zpevňovací prostředky, tixotropní prostředky, iniciátory, stabilizátory, inhibitory, nebo zprostředkovače přidržnosti. Urychlovače se zpravidla používají k urychlení polymerisace. Toho lze dosáhnout tak, že se urychlí iniciační
20 reakce probíhající pod vlivem záření, nebo se urychlí polymerisace samotná, tj. podpoří se ukládání jednotlivých monomerů k sobě.

Přídavné látky mohou být v lepidle k použití dle vynálezu
25 obsaženy v celkovém množství do asi 20 % hmotnosti, přednostně v celkovém množství do asi 10 % hmotnosti, například asi 1 % až asi 8 % hmotnosti, nebo asi 3 % až asi 5 % hmotnosti, vztaženo na celkové lepidlo.

30 Směsi lepidla dle vynálezu se obvykle vyrobí smísením právě

jmenovaných složek. Nanášení na přilepované fólie se může provádět obvykle stroji pro tyto účely používanými, například
5 obvyklými laminovacími stroji. Zvláště vhodné je nanášení lepidla v kapalném stavu na fólii k přilepení na laminát.

Když se alespoň u pokrývaného povrchu jedné fólie jedná o fólii průsvitnou, může se fólie pokrytá lepidlem ihned
10 pokryt druhou fólií. Následně se spojení fólií zavede do zóny ozařování, kde se ozařováním průsvitné fólie ultrafialovým zářením iniciuje polymerizační reakce, tj. zesíťování jednotlivých složek lepidla.

15 Když se u k sobě přilepovaných fólií jedná o materiály neprůsvitné pro záření iniciující polymerisaci, musí se zpravidla ozářit fólie pokrytá lepidlem, dříve než se tato strana spojí s druhou fólií. Tento způsob výroby předpokládá, že se spojení s druhou fólií děje v okamžiku, kdy ještě není
20 úplně ukončena polymerisace lepidla, tj. vytvrzování. Lepidlo musí ještě v tomto okamžiku mít dost přidržnosti, aby druhý pás byl přidržen.

Popsaný slepovací a laminovací postup je možno vícekrát
25 opakovat, takže lze vyrobit lamináty, které mají více než dvě slepené vrstvy.

Ke slepovaným materiálům patří například papír, hydrát
celulózy, umělé hmoty jako polyethylen, polypropylen,
30 polyethylentereftalat, polyvinylchlorid, kopolymery vinyl-

chloridu a vinylidenchloridu, kopolymery vinylacetatolefinů,
polyamidy, nebo kovové fólie, například z hliníku, olova nebo
5 mědi.

Následující příklady slouží bližšímu vysvětlení vynálezu,
nepředstavují ale žádné omezení.

10 Příklady provedení vynálezu

Použité zkratky:

PPG:	polypropylenglykol
15 Poly-THF:	polytetrahydrofuran
CAPA:	polykaprolakton
MDI:	4,4'-difenylmethandiisokyanát
HBVE:	hydroxybutylvinylether

20 Příklad receptury

	PPG	7.1 %
	aromatický polyester	39.8 %
Základ cykloalifat.	MDI	8.7 %
25 Epoxid OH-koncový st.	cykloalifatický epoxid	28.9 %
Použití nízkomolekul.	CAPA	2.9 %
CAPA a vinyletherů	divinylether	9.1 %
	iniciátor	3.5 %
		100.0 %

Patentové nároky

5. 1. Použití lepidla obsahujícího alespoň tři složky A, B, a C k výrobě fóliových kombinovaných materiálů, p ř i n ě m ž obsahuje

a) složka A sloučeninu s alespoň jednou epoxy skupinou,

10 b) složka B sloučeninu s alespoň třemi OH- skupinami a molekulární hmotností menší než 400,

c) složka C fotoiniciátor, který po ozáření světlem vlnové délky od 100 do 600 nm iniciuje polymerisaci složek A a B.

15 2. Použití podle nároku 1, p ř i n ě m ž lepidlo obsahuje složku D, kde

d) složka D je sloučenina s alespoň dvěma OH- skupinami a molekulární hmotností alespoň 400.

20

3. Použití podle nároku 1 nebo 2, p ř i n ě m ž složka A vykazuje molekulární hmotnost menší než 400.

4. Použití podle nároku 1 nebo 2, p ř i n ě m ž složka A
25 vykazuje molekulární hmotnost větší než 400.

5. Použití podle některého z předchozích nároků, p ř i n ě m ž je jako složka B obsažen alkohol se 3 až 6 OH- skupinami.

30

6. Použití podle některého z předchozích nároků, p ř i
n ě m ž je jako složka B obsažen alkohol vybraný ze skupiny
5 glycerin, triethylolpropan, trimethylolpropan nebo pentaery-
thrit, nebo směs ze dvou nebo více těchto sloučenin.

7. Použití podle některého z předchozích nároků, p ř i
n ě m ž je jako složka C obsažen fotoiniciátor vybraný ze
10 skupiny triarylsulfoniových nebo diaryliodoniových solí.

8. Použití podle jednoho z nároků 2 až 7, p ř i n ě m ž
je jako složka D obsažena sloučenina vybraná ze skupiny poly-
esterpolyolů, polyuhličitanpolyolů, polyacetalpolyolů, nebo
15 polyuretanpolyolů.

9. Použití podle některého z předchozích nároků, p ř i
n ě m ž lepidlo obsahuje

- 20 - 1 až 98 % hmotnosti složky A,
 - 1 až 10 % hmotnosti složky B, a
 - 1 až 10 % hmotnosti složky C.

10. Použití podle některého z předchozích nároků, p ř i
25 n ě m ž lepidlo obsahuje složku E, a

e) jako složka E je obsažena sloučenina nebo směs dvou nebo
více sloučenin, které vykazují kationtově polymerisovatelnou
funkční skupinu, která není epoxy skupinou.