

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

**259825**  
(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 11 09 86  
(21) (PV 6558-86.F)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 09 J 3/14

(40) Zveřejněno 15 03 88

(45) Vydáno 15 03 89

(75)  
Autor vynálezu

MANDÍK LUMÍR ing., KLUGAR JINDŘICH ing., KUDRNÁČ MILAN ing.,  
KUDRNA STANISLAV ing. CSc., POLÁČEK KAREL, PARDUBICE

## (54) Snímatelná akrylátová kontaktní lepidla

1

2

Předmětem řešení jsou akrylátová kontaktní lepidla rozpouštědlového typu, vhodná pro přípravu tlakem adhezivních a současně snadno odstranitelných lepicích vrstev. Podstatou je složení lepidel, která sestávají z 20 až 60 hmotnostních dílů specifikovaných kopolymerů esterů kyseliny akrylové,  $\alpha, \beta$ -ethylenicky nenasycených alifatických karboxylových kyselin, monomerů obsahujících oxyranovou skupinu a případně monomerů ze skupiny zahrnující alkyestery kyseliny methakrylové, styren a vinylacetát, 30 až 80 hmotnostních dílů organických rozpouštědel, 2 až 40 hmotnostních dílů specifikovaných plastifikátorů a popřípadě do 5 hmotnostních dílů katalyzátorů typu substituovaných aminosloučenin a do 60 hmotnostních dílů dalších aditiv.

Vynález se týká snímatelných akrylátových kontaktních lepidel rozpouštědlového typu vhodných pro přípravu tlakem adhezivních a současně snadno odstranitelných lepicích vrstev na lepených předmětech či na vhodných podložkách.

Samolepicí etikety, pásy a fólie z různých materiálů (papír, plastické hmoty, kovové fólie apod.) mají povrch opatřený tenkou lepicí vrstvou s tlakem adhezivním charakterem. Tato vrstva se získává nanesením roztoku lepidla v organických rozpouštědlech nebo vodné disperze lepidla na materiál raklí, štěrbínou, pomocí válců nebo jinou nanášecí technikou a následným odpařením těkavých rozpouštědel nebo vody. Lepidla mohou být také nanesena na odstranitelnou podložku, z níž se lepicí vrstva přenesne na povrch druhého substrátu. Pro vytvoření dokonalého spoje prostřednictvím lepicí vrstvy s tlakem adhezivním charakterem je bezpodmínečně nutné, aby lepicí vrstva měla v rovnováze následující důležité vlastnosti: adhezi, kohezi, pevnost a elasticitu.

Některé aplikace samolepicích materiálů však vyžadují, aby po určité době bylo možné snadno oddělit nalepený předmět, etiketu či fólii od předmětu, na který byly nalepeny, aniž by došlo k poškození povrchu tohoto předmětu či k zanechání části nebo celé lepicí vrstvy na povrchu druhého předmětu. Lepidla, která vyhovují tomuto požadavku, mají snímatelný charakter a uplatňují se například při označování zboží samolepicími cenovkami či nápisy s důležitým upozorněním, výstrahou nebo návodem k používání, dále při vícebarevných povrchových úpravách předmětů k maskování míst, která nemají být zabarvena, při dočasné ochraně povrchu různých předmětů před mechanickým i jiným poškozením a při celé řadě jiných aplikací.

Nejčastěji se snímatelná kontaktní lepidla připravují ze surových přírodních nebo syntetických kaučuků, k nimž je přidáno určité množství organických plastifikátorů za účelem snížení povrchové adheze lepicí vrstvy. Modifikující pryskyřičné materiály nejsou do těchto směsí přidávány vůbec nebo jsou v nich zastoupeny jen ve velmi omezeném množství (Dunning H. R.: *Pressure Sensitive Adhesives, Formulations and Technology*, Noves Data Corp., Park Ridge, USA, 1977). Nevýhodou těchto kaučukových lepicích vrstev je skutečnost, že na zbývajících dvojných vazbách probíhají postupně další chemické pochody, které podstatně mění vlastnosti lepicí vrstvy. Snižuje se elasticita vrstvy a zvyšuje se koncentrace uzlů v trojrozměrné síti, což vyvolává zvýšené vylučování organických plastifikátorů na povrchu lepicí vrstvy. Vyloučené plastifikátory buď pronikají do porézních podložek či předmětů a do jisté míry je znehodnocují, nebo způsobují úplnou ztrátu adheze lepicí vrstvy a odpadnutí nalepeného samolepicí-

ho materiálu od předmětu. Jsou známa i kontaktní lepidla na jiné bázi, z nichž nejvýznamnější jsou akrylátová. Tato lepidla jsou stabilnější, jednodušší a kvalitnější než lepidla na bázi kaučuku, avšak převážně mají permanentní charakter a odstranění nalepených samolepicích materiálů z povrchu předmětů je nesnadné. Snížení adheze bylo u lepidel akrylátového typu do jisté míry dosaženo zvýšením obsahu kyseliny akrylové a/nebo methakrylové ve výchozí směsi monomerů pro radikálovou polymeraci (pat. USA č. 2 607 711), avšak na úkor významného zhoršení elasticity lepicí vrstvy. Jiní autoři dosáhli snímatelnosti použitím vodných disperzí akrylových kopolymerů připravených ze speciálních, těžko dostupných monomerů.

Uvedené nedostatky odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem jsou snímatelná akrylátová kontaktní lepidla na bázi roztoků akrylových kopolymerů v organických rozpouštědlech a aditiv. Podstata vynálezu spočívá v tom, že tato lepidla sestávají z 20 až 60 hmot. dílů akrylových kopolymerů připravených radikálovou polymerací směsí monomerů obsahujících 37 až 99,3 procenta hmot. esterů kyseliny akrylové odvozených od alifatických primárních nebo sekundárních alkoholů s počtem uhlíkových atomů 1 až 14, přičemž na hmotnostně průměrnou alkylovou skupinu těchto esterů připadá 4 až 12 uhlíkových atomů, 0,5 až 15 % hmot.  $\alpha, \beta$ -ethylenických nenasycených alifatických karboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 3 až 5, zejména kyseliny akrylové nebo methakrylové, 0,2 až 8 % hmot. nenasycených epoxidových sloučenin ze skupiny zahrnující glycidylakrylát, glycidylmethakrylát a allylglycidylether, a případně až 40 % hmot. monoethylenicky nenasycených monomerů ze skupiny zahrnující alkylestery kyseliny methakrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 14, styren a jeho alkylderiváty s počtem uhlíkových atomů v alkylovém substituentu 1 až 4 a vinylacetát. Vedle uvedených akrylových kopolymerů lepidla obsahují ještě 30 až 80 hmot. dílů organických rozpouštědel, 2 až 40 hmot. dílů plastifikátorů a popřípadě až 5 hmot. dílů katalyzátorů na bázi substituovaných aminosloučenin a až 40 hmot. dílů dalších aditiv, zejména přírodních i syntetických pryskyřic, barviv, pigmentů nebo plniv. Jako plastifikátory slouží estery karboxylových kyselin o 4 až 12 atomech uhlíku odvozené od hydroxylových sloučenin typu alifatických primárních nebo sekundárních alkoholů s 1 až 12 atomy uhlíku, mono-, di- a triglykolů a jejich monoetherů, polyolů a arylalkoholů a/nebo kapalně oligomerní sloučeniny o průměrné mol. hmotnosti 200 až 3000, zejména polyethylen glykoly, polypropylen glykoly, kapalně polyestery a nízkomolekulární polymery a kopolymery esterů kyseliny akrylové

a/nebo methakrylové odvozených od alifatických primárních nebo sekundárních alkoholů o 1 až 12 atomech uhlíku, případně ještě s  $\alpha$ -methylstyrenem, butadienem, isobutylenem nebo i jinými nenasycenými monomery, popřípadě ve směsi s 35 % hmot. ostatních plastifikátorů.

Předností snímatelných akrylátových kontaktních lepidel podle tohoto vynálezu je zejména to, že obsahují kopolymer, jenž kromě esterů kyseliny akrylové a případně dalších vinylických monomerů má ve své molekule zabudovány segmenty akrylové a/nebo methakrylové a dále segmenty monomerů s oxyranovou skupinou, které spolu po odpaření rozpouštědel reagují za vzniku trojrozměrné sítě. Vytvrzování probíhá za normální nebo zvýšené teploty a je urychlováno katalyzátory na bázi substituovaných aminosloučenin. Trojrozměrná síť akrylového kopolymeru je nositelem elasticity, vysoké koheze a dostačující adheze lepicí vrstvy, zabezpečující potřebnou pevnost slepeného spoje. V důsledku osmotického působení sítě se přítomně organické plastifikátory v malé míře vylučují na povrchu lepicí vrstvy a jsou zdrojem snímatelných vlastností tohoto lepidla. Tvorba trojrozměrné sítě je dokončena v okamžiku zreagování celého množství reakceschopných funkčních skupin a od té doby se vlastnosti lepicí vrstvy prakticky nemění. Organické plastifikátory se již dále ze sítě nevylučují a nemohou tudíž migrovat do porézních podložek. Samolepicí materiály připravené ze snímatelného akrylátového lepidla podle tohoto vynálezu se vyznačují dlouhodobou stabilitou svých mechanických i adhezních vlastností.

K přípravě snímatelných akrylátových kontaktních lepidel se používá akrylový kopolymer připravený radikálovou polymerací směsi monomerů, v níž základní složku tvoří estery kyseliny akrylové s alifatickými alkoholy, s výjimkou alkoholů terciárních, o 1 až 14 atomech uhlíku, jako jsou například methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, n-pentanol, isopentanol, pentanol-3, 1-methylbutanol, 2-methylbutanol, n-hexanol, 1-methylpentanol, 2-methylpentanol, 3-methylpentanol, 2-ethylbutanol, n-heptanol, 1-methylhexanol, 2-methylhexanol, 3-methylhexanol, heptanol-3, 2-ethylpentanol, n-oktanol, isooktanol, 2-ethylhexanol, 3,5,5-trimethylhexanol, n-dekanol nebo dodekanol. Přitom průměrná délka alkylů ve směsi esterů kyseliny akrylové musí být 3 až 12 atomů uhlíku, aby byly vytvořeny předpoklady k vysoké adhezi lepicí vrstvy k různým materiálům. Další složky základního akrylového kopolymeru tvoří 0,5 až 15 % hmot. kyseliny akrylové a/nebo methakrylové, případně i jiných  $\alpha,\beta$ -ethylenicky nenasycených alifatických kyselin, jako je kyselina vinyloctová, krotonová, alyloctová a maleinová nebo její anhydrid, a 0,2 až 8 % hmot. nenasycených epoxidových sloučenin

ze skupiny zahrnující glycidylakrylát, glycidylmethakrylát a allylglycidylether. Pro speciální účely může kopolymer obsahovat ještě až 40 % hmot. modifikujících jiných monoethylenicky nenasycených monomerů, jako jsou například methylmethakrylát, ethylmethakrylát, n-butylmethakrylát, isobutylmethakrylát, n-hexylmethakrylát, n-heptylmethakrylát, 2-ethylhexylakrylát, 3,5,5-trimethylhexylmethakrylát, dodecylmethakrylát, laurylmethakrylát, trimethylhexylmethakrylát, styren,  $\alpha$ -methylstyren,  $\beta$ -methylstyren, vinyltoluen, terc.butylstyren, vinylacetát apod.

Významnou složkou lepidel podle tohoto vynálezu jsou organické plastifikátory, přidávané v množství 2 až 40 hmot. dílů na 20 až 60 hmot. dílů základního akrylového kopolymeru. Tato činidla jednak zvláčňují lepicí vrstvu, jednak se vlivem osmotického působení polymerní sítě a termodynamické interakce s polymerem vylučují na povrchu lepicí vrstvy a tak přispívají ke snímatelnému charakteru samolepicích materiálů. Pro tyto účely lze s výhodou použít plastifikátory na bázi mono-, di-, tri-, tetra- a vyšších esterů organických kyselin se 4 až 22 atomy uhlíku (kyseliny máselné, kapylové, laurové, palmitové, myristové, stearové, olejové, hydrostearové, ricinenové, acetylricinoolejové, ftalové apod.) s alifatickými primárními či sekundárními alkoholy s 1 až 12 atomy uhlíku, mono-, di- a triglykoly a jejich monoethery, polyoly a arylalkoholy (jako je například methanol, ethanol, n-butanol, isobutanol, n-hexanol, 2-ethylbutanol, 1,3-dimethylbutanol, n-oktanol, isooktanol, 2-ethylhexanol, n-decylalkohol, cyklohexanol, benzylalkohol, ethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, ethylenglykolmonomethylether, ethylenglykolmonoethylether, ethylenglykolmonobutylether, diethylenglykolmonoethylether, glycerin, pentaerythritol apod.), dále organické fosfáty, jako např. tri-n-butylfosfát, trikresylfosfát, oktyldifenylfosfát apod. a kapalné oligomerní látky o průměrné molekulové hmotnosti 200 až 3 000, jako jsou např. polyethylenglykoly, polypropylenglykoly, kapalné polyestery, nízkomolekulární oligomery esterů kyseliny akrylové a/nebo methakrylové s alifatickými alkoholy (s výjimkou terciárních) s počtem uhlíkových atomů 1 až 12,  $\alpha$ -methylstyrenu, butadienu, isobutylenu a jiných vinylických monomerů.

Tvorbu trojrozměrné sítě u snímatelných akrylátových kontaktních lepidel podle vynálezu je možné příznivě ovlivnit přidávkem až 5 hmot. dílů katalyzátorů na bázi substituovaných aminosloučenin. V podstatě je možné využít všechna známá amino-tvrdivla epoxidových pryskyřic, zejména diethylentriamin, triethylentetramin, triethylendi-amin, dipropylentriamin, tetraethylpentamin, trimethylenhexamethylendiamin, cyklohexylaminopropylamin, 4,4'-diaminodife-

nylmethan, 4,4'-diaminodifenylsulfon, mono-, di- a triethanolaminy, dimethylaminoethanol, 1,3-bis(dimethylamino)-2-hydroxypropan, různé typy rezanilů apod.

Některé vlastnosti lepidel podle tohoto vynálezu lze ještě upravovat a zlepšit přidáním až 60 hmot. dílů organických a/nebo anorganických aditiv. Adhezní a kohezní vlastnosti se zpravidla upravují přidáním nemodifikovaných či modifikovaných přírodních a/nebo syntetických pryskyřic, jako jsou např. kalafuny, modifikované pryskyřice na bázi kalafuny (pryskyřičné směsné estery kalafun a glykolů, polyolů, fenolformaldehydových kondenzačních produktů a kyseliny maleinové, fumarové, mastných kyselin, včetně směsných mastných kyselin přírodního původu a jejich dimerů a trimerů apod.), dále kopálové pryskyřice, šelaky a balzámy, fenolformaldehydové pryskyřice, epoxidové, epoxyesterové, polyesterové pryskyřice apod. Pro zvýraznění lepicí vrstvy je možné lepidlo přibarvovat rozpustnými organickými barvivy, nejlépe monoazobarvivy, jako je např. resinolová žluť, resinolová oranž, resinolová červeň apod., nebo upravovat anorganickými pigmenty a/nebo plnivými, jako je např. titanová běloba, zinková běloba, vápenec, mastek, těživec, břidličná moučka, blanc-fixe, křída, srážený uhličitán vápenatý, živcový prach, oxid železitý, okr, bauxit, chromové pigmenty apod.

Další součástí uvedených lepidel je 30 až 80 hmot. dílů organických rozpouštědel, jejichž výčet zde není omezen. S výhodou lze použít uhlovodíková rozpouštědla petrochemického původu, ale také estery, alkoholy, ketony a další, zpravidla s teplotou varu do 200 °C, aby při tvorbě filmu docházelo k jejich rychlému odpaření.

Lepidla podle vynálezu jsou vhodná pro přípravu tlakem adhezivních lepicích vrstev na papírových a textilních materiálech, a to buď přímým nanášením raklí, štěrbinou, pomocí válců nebo jiné nanášecí techniky na uvedené materiály nebo nanášením na vhodnou podložku, z níž se přenesou lepicí vrstva na povrch jiného materiálu.

#### Příklad 1

Snímatelné kontaktní lepidlo vhodné zejména pro přípravu samolepicích etiket, štítků a ochranných fólií.

38 hmot. dílů kopolymeru připraveného z:

- 62 % hmot. 2-ethylhexylakrylátu
- 34 % hmot. butylmethakrylátu
- 1 % hmot. kyseliny akrylové
- 3 % hmot. glycidylmethakrylátu

57 hmot. dílů rozpouštědlové směsi obsahující:

- 33 % hmot. ethylacetátu
- 31 % hmot. isopropylalkoholu

- 29 % hmot. toluenu
- 7 % hmot. n-hexanu

4 hmot. díly dibutylftalátu jako plastifikátoru

0,3 hmot. dílu triethanolaminu.

Připravené lepidlo je čirá, bezbarvá kapalina o viskozitě 1,4 až 4 Pa.s, takže je vhodné zejména pro nanášení raklí.

#### Příklad 2

Snímatelné kontaktní lepidlo vhodné zejména pro přípravu textilních samolepicích pásek.

56 hmot. dílů kopolymeru připraveného z:

- 28 % hmot. ethylakrylátu
- 60 % hmot. 2-ethylhexylakrylátu
- 7,7 % hmot. kyseliny akrylové
- 0,3 % hmot. glycidylmethakrylátu
- 4 % hmot. vinylacetátu

80 hmot. dílů rozpouštědlové směsi obsahující:

- 28 % hmot. toluenu
- 19 % hmot. isopropanolu
- 51 % hmot. technického benzínu s destilačním rozmezím 80 až 110 °C
- 2 % hmot. ethylenglykolmonoethylenetheracetátu

15 hmot. dílů směsi plastifikátorů sestávající ze:

- 30 % hmot. trikresylfosfátu
- 70 % hmot. di-isooktylftalátu

32 hmot. dílů směsi aditiv obsahující:

- 65 % hmot. směsného esteru glycerinu a kalafuny s bodem měknutí 90 °C
- 13 % hmot. titanové běloby anatasového typu
- 22 % hmot. jemně mletého vápence.

Homogenizací směsi uvedených složek vznikne rychle zasychající plněné kontaktní lepidlo vhodné pro nanášení raklí. Viskozita činí až 40 Pa.s.

#### Příklad 3

Snímatelné kontaktní lepidlo s vysokou kohezí a teplotní stálostí lepicí vrstvy.

22 hmot. dílů kopolymeru připraveného ze:

- 17 % hmot. ethylakrylátu
- 33,5 % hmot. butylakrylátu
- 43 % hmot. 3,5,5-trimethylhexylakrylátu
- 0,5 % hmot. kyseliny methakrylové
- 6 % hmot. glycidylakrylátu

32 hmot. dílů rozpouštědlové směsi obsahující

- 30 % hmot. toluenu
- 70 % hmot. techn. benzínu s destil. rozmezím 80 až 110 °C

26 hmot. dílů plastifikátoru typu oligomerního butylakrylátu s molekulovou hmotností 600 až 800

18 hmot. dílů epoxidové pryskyřice dianového typu o průměrné molekulové hmotnosti 1 200

3 hmot. díly diethylentriaminu.

Homogenizací směsi složek se získá reaktivní kontaktní lepidlo, jehož viskozita je 3 až 8 Pa . s. Vhodné je pro nanášení pomocí válců, přičemž katalyzátor se přidává bezprostředně před zpracováním.

#### Příklad 4

Snímatelné kontaktní lepidlo síťovatelné za normální teploty do 7 dnů po zaschnutí lepicí vrstvy.

32 hmot. dílů kopolymeru připraveného z:  
— 12 % hmot. ethylakrylátu

- 36 % hmot. 2-ethylhexylakrylátu
- 6,4 % hmot. kyseliny akrylové
- 6,4 % hmot. maleinanhydridu
- 0,2 % hmot. allylglycidyletheru
- 27 % hmot. vinylacetátu
- 11 % hmot. styrenu

68 hmot. dílů rozpouštědlové směsi obsahující:

- 20 % hmot. toluenu
- 36 % hmot. acetonu
- 28 % hmot. isopropanolu
- 16 % hmot. ethanolu bezvodého

15 hmot. dílů polyethylenglykolu s molekulovou hmotností 300 jako plastifikátoru  
2 hmot. díly resinolové žluti  
0,4 hmot. dílu 1,3-bis(dimethylamino)-2-hydroxypropanu

Lepidlo je čirá, zlatožlutá kapalina o viskozitě 6 až 8 Pa . s. Je vhodné pro nanášení rakií nebo válců.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Snímatelná akrylátová kontaktní lepidla na bázi roztoků akrylových kopolymerů v organických rozpouštědlech a aditiv, vyznačující se tím, že sestávají ze

20 až 60 hmotnostních dílů akrylových kopolymerů připravených radikálovou polymerací směsi monomerů obsahující

37 až 99,3 % hmotnostních esterů kyseliny akrylové odvozených primárních nebo sekundárních alkoholů s počtem uhlíkových atomů 1 až 14, přičemž na hmotnostně průměrnou alkylovou skupinu těchto esterů připadá 4 až 12 uhlíkových atomů,

0,5 až 15 % hmotnostních  $\alpha,\beta$ -ethylenicky nenasycených alifatických karboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 3 až 5, zejména kyseliny akrylové nebo methakrylové,

0,2 až 8 % hmotnostních nenasycených epoxidových sloučenin ze skupiny zahrnující glycidylakrylát, glycidylmethakrylát a allylglycidylether,

a případně až 40 % hmotnostních monoethylenicky nenasycených monomerů ze skupiny zahrnující alkylestery kyseliny methakrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 14, styren a jeho alkyl-deriváty s počtem uhlíkových atomů v alkylovém substituentu 1 až 4 a vinylacetát,

30 až 80 hmotnostních dílů organických rozpouštědel,

2 až 40 hmotnostních dílů plastifikátoru, a popřípadě až 5 hmotnostních dílů katalyzátorů na bázi substituovaných aminosloučenin a až 60 hmotnostních dílů dalších aditiv, zejména přírodních i syntetických pryskyřic, barviv, pigmentů nebo plniv.

2. Snímatelná akrylátová kontaktní lepidla podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako plastifikátory obsahují estery karboxylových kyselin o 4 až 12 atomech uhlíku odvozené od hydroxylových sloučenin typu alifatických primárních nebo sekundárních alkoholů s 1 až 12 atomy uhlíku, mono-, di- a triglykolů a jejich monoetherů, polyolů a arylalkoholů a/nebo kapalné oligomerní sloučeniny o průměrné mol. hmotnosti 200 až 3 000, zejména polyethylenglykoly, polypropylenglykoly, kapalné polyestery a nízkomolekulární polymery a kopolymery esterů kyseliny akrylové a/nebo methakrylové odvozených od alifatických primárních nebo sekundárních alkoholů o 1 až 12 atomech uhlíku, případně ještě s  $\alpha$ -methylstyrenem, butadienem, isobutylenem nebo i jinými nenasycenými monomery, popřípadě ve směsi s 35 % hmot. organických fosfátů, vztaženo na obsah ostatních plastifikátorů.