(19) **RU** (11) **2 154 578** (13) **C2**

(51) МПК[7] **B 32 B 27/04, 27/22, C 09 J 133/06, 5/00, 7/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97115558/04, 30.01.1996

(24) Дата начала действия патента: 30.01.1996

(30) Приоритет: 16.02.1995 US 08/389719

(46) Дата публикации: 20.08.2000

(56) Ссылки: EP 0615983 A2, 21.09.94. US 4946742, 07.08.90. EP 0600428 A1, 08.06.94. SU 701553, 30.11.79.

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: 16.09.1997

(86) Заявка PCT:
US 96/01044 (30.01.1996)

(87) Публикация PCT:
WO 96/26221 (29.08.1996)

(98) Адрес для переписки:
113054, Москва, Павелецкая пл. 2, стр.3,
"Сквайр, Сандерс энд Демпси (Москва) ЛЛС",
Безруковой О.М.

(71) Заявитель:
Миннесота Майнинг энд Мэнюфекчуринг Компани (US)

(72) Изобретатель: Таккар Баймал В. (US), Евераертс Алберт Ай (US)

(73) Патентообладатель:
Миннесота Майнинг энд Мэнюфекчуринг Компани (US)

RU 2154578 C2

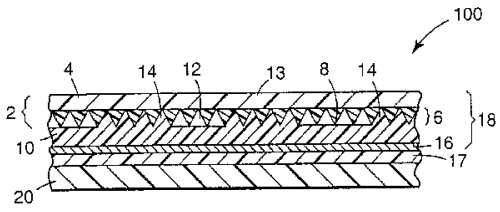
(54) ИЗДЕЛИЕ, СОДЕРЖАЩЕЕ ЭФФЕКТИВНЫЙ ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОМ ПРИЖАТИИ КЛЕЙ, ИМЕЮЩЕЕ УЛУЧШЕННУЮ АДГЕЗИЮ К ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМУ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДУ, И СПОСОБ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПВХ С ОСНОВОЙ С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТИВНОГО ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОМ ПРИЖАТИИ КЛЕЯ (ЕГО ВАРИАНТЫ)

(57)

Изобретение в целом относится к изделиям с надписями, таким, как светоотражающие и светонеотражающие изделия. Описывается изделие, содержащее: (а) слой эффективного при кратковременном прижатии клея, содержащего сшитый сополимер из 100 мас.ч. мономера позиции (i), (ii), (iii) и необязательно (iv), отличающийся тем, что сополимер включает: (i) приблизительно от 50 до 90 мас. ч. по меньшей мере одного мономера, выбранного из группы, состоящей из первого монофункционального акрилатного или метакрилатного эфира нетретичного алкилового спирта и их смесей, алкильная группа которых содержит приблизительно от 4 до 12 атомов углерода, который, как гомополимер, имеет температуру стеклования менее чем -25°C; (ii) приблизительно от 10 до 25 мас.ч., способных к сополимеризации N,N-диалкилзамещенных амидов; (iii) приблизительно от 5 до 7 мас.ч. кислого мономера, способного к сополимеризации с мономерами позиции (i) и со способными к сополимеризации N,N-диалкилзамещенными амидами позиций (ii), при этом способные к сополимеризации N,N-диалкилзамещенные амиды присутствуют в молярном избытке; (iv) от 0 до приблизительно 30 мас. ч. второго монофункционального акрилатного или метакрилатного эфира нетретичного спирта, имеющего, как гомополимер, температуру стеклования, равную или выше чем -25°C, и (v) приблизительно от 0,01 до 1 вес.% сшивающего агента из расчета на общую массу (i) + (ii) + (iii) + (iv), где относительные количества мономеров выбраны так, чтобы изделие выдерживало по меньшей мере три испытания, из группы, включающей испытание на смывание водой под давлением после пропитывания водой, испытание на смывание водой под давлением после термостатирования, статическое испытание на сдвиг (начальный), статическое испытание на сдвиг после термостатирования, испытание на Т-отслаивание (начальное), испытание на Т-отслаивание после термического

RU 2154578 C2

кондиционирования; испытание на Т-отслаивание после пропитывания водой; и (б) основу, на которую нанесен клей. Описывается также способ соединения ПВХ с основой. Изобретение относится к эффективным при кратковременном прижатии клеям, которые обеспечивают надежное приклеивание светоотражающих и светонеотражающих основ к поверхностям, таким, как ткань, покрытая поливинилхлоридом, высокопластифицированным мономером, которая часто используется в качестве непромокаемого брезента. 3 с. и 15 з.п. ф-лы, 2 табл., 3 ил.



Фиг.1

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

(19) **RU** (11) **2 154 578** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **B 32 B 27/04, 27/22, C 09 J 133/06, 5/00, 7/02**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 97115558/04, 30.01.1996

(24) Effective date for property rights: 30.01.1996

(30) Priority: 16.02.1995 US 08/389719

(46) Date of publication: 20.08.2000

(85) Commencement of national phase: 16.09.1997

(86) PCT application:
US 96/01044 (30.01.1996)

(87) PCT publication:
WO 96/26221 (29.08.1996)

(98) Mail address:
113054, Moskva, Paveletskaja pl. 2, str.3,
"Skvajr, Sanders ehnd Dempsi (Moskva) LLS",
Bezrukovoj O.M.

(71) Applicant:
Minnesota Majning ehnd Mehnjufekchuring Kompani (US)

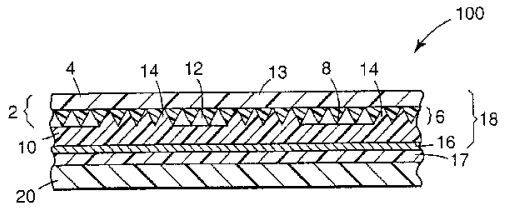
(72) Inventor: Takkar Bajmal V. (US),
Everaerts Albert Aj (US)

(73) Proprietor:
Minnesota Majning ehnd Mehnjufekchuring Kompani (US)

(54) PRODUCT CONTAINING EFFECTIVE ON SHORT-PERIOD PRESSING GLUE AND SHOWING IMPROVED ADHESION FOR PLASTICIZED POLYVINYLCHLORIDE, AND A METHOD FOR JOINING PLASTICIZED POLYVINYLCHLORIDE WITH SUBSTRATE BY MEANS OF GLUE EFFECTIVE ON SHORT-PERIOD PRESSING

(57) Abstract:

FIELD: adhesives. SUBSTANCE: invention provides product consisting of (a) effective on short-period pressing glue consisting of copolymer and (b) substrate on which glue is applied. Copolymer (a) contains approximately, weight parts: (i) at least one monomer selected from group including first multifunctional acrylate or methacrylate ester of non-tertiary ca. C_4-C_{12}-alkanols having, in the form of homopolymer, vitrification temperature below -25 C, 50 to 90; (ii) polymerizable N,N-dialkyl-substituted amides, 10 to 25; (iii) acid monomer capable of polymerization with monomers (i) and polymerizable amides (ii), the latter being present at molar excess, 5 to 7; (iv) second multifunctional acrylate or methacrylate ester of non-tertiary alcohols having, in the form of homopolymer, vitrification temperature equal to or higher than -25 C, 0 to 30; and (v) cross-linking agent in amounts from 0.01 to 1% based on total weight of (i)+(ii)+(iii)+(iv). Proportions of components are selected such as to make product capable of standing at least three tests from the following ones: washing away with water under pressure after impregnation with water, washing away with water under pressure after temperature-control period, initial static shear test, static shear test after temperature-control period, initial T-peeling test, T-peeling test after thermal conditioning, and T-peeling test after impregnation with water. Invention also covers glues ensuring reliable gluing of light-reflecting and non-light-reflecting substrates with surfaces such as polyvinylchloride-coated cloth. EFFECT: increased gluing reliability. 18 cl, 3 dwg, 2 tbl, 9 ex



Фиг.1

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

1. Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение в целом относится к изделиям с надписями, таким как световозвращающие и светоневозвращающие изделия. Более конкретно, настоящее изобретение относится к эффективным при кратковременном прижатии клеям, которые обеспечивают надежное приклеивание световозвращающих и светоневозвращающих основ к поверхностям, таким как ткань, покрытая поливинилхлоридом, высокопластифицированным мономером, которая часто используется в качестве непромокаемого брезента.

2. Уровень техники

В статье "Сообщение о рынке автомобильных покрытий" ("Truck Cover Market Report") (Data Textile, май 1991) определено различие между брезентами и автомобильными покрытиями. Автомобильное покрытие определяют как приспособленное покрытие или как покрытие, которое специально изготовлено для применения на плоском основании, открытом верхе, на самосвале или трейлере, и которое сильно отличается от брезента по существу, так как брезенты обычно не приспосабливают для какого-либо конкретного применения. Для целей настоящего изобретения эти термины являются взаимозаменяемыми.

Как показано в заявке PCT WO 93/10985, опубликованной 10 июня 1993 г., брезенты обычно состоят из ткани, покрытой пластичным материалом. Ткань, хотя это не требуется во всех случаях, обычно представляет собой тканый сложный полиэфир или найлон, которые могут иметь уточину. Пластичный материал обычно выбирают таким, чтобы он был прочным и эластичным, поэтому обычно используют пластифицированный поливинилхлорид (ПВХ), полиамиды (такие как найлон и арамид) и полипрены (например, хлоропреновый каучук). Брезенты используются в качестве покрытий во многих случаях, например в строительной промышленности, и, в особенности, в качестве покрытий для грузовых автомобилей. Они также применяются при изготовлении больших тентов, например, для временного размещения воинских подразделений и для оборудования лагерей беженцев, а также для публичных мероприятий.

Как указывается в упомянутой заявке PCT, обычной практикой является нанесение логотипов, названий компаний, слоганов, инструкций и других украшений на брезенты грузовых автомобилей в информационных и рекламных целях. Световозвращающие украшения особенно предпочтительны, так как они делают грузовые автомобили видимыми ночью.

Одно из решений проблемы предложено в вышеуказанной заявке PCT, в которой описан брезент, содержащий ткань, покрытую пластичным материалом, предпочтительно ПВХ, полиамидом или полипреном, снабженную украшением из отражающего материала, полученным путем прикрепления (с помощью покрывающей прозрачной эластичной пленки) отражающего листового материала к куску промежуточной брезентовой ткани, покрытие которой представляет собой тот же тип, что и покрытие брезента (или совместимо с ним), с помощью высокочастотной сварки или за счет использования тепла и последующего прикрепления куска промежуточной брезентовой ткани, снабженной отражающим листовым материалом и покровной прозрачной эластичной пленкой, необязательно имеющим желаемую форму, к брезенту путем сплавления горячим воздухом.

Ткани, покрытые ПВХ, отличаются в первую очередь типом и количеством пластификатора, добавленного к ПВХ. Одна из выпускаемых промышленностью тканей с ПВХ-покрытием, как показывает анализ, содержит до 42 мас.% низкомолекулярного мономерного пластификатора. Такие низкомолекулярные мономерные пластификаторы имеют тенденцию мигрировать к поверхности покрытой ПВХ ткани, что приводит к проблемам при приклеивании материалов к ткани, покрытой ПВХ, с помощью эффективных при кратковременной прижатии клеев.

Акриловые клеи, эффективные при кратковременном прижатии, обычно содержат первый компонент из акрилатного или метакрилатного мономера или сочетания таких мономеров, которые при полимеризации имеют низкую температуру стеклования (T_c) и низкий модуль (то есть они являются резиноподобными и мягкими). Эти мягкие, клейкие мономеры с низкой T_c обычно сополимеризуют со вторым компонентом, состоящим из мономеров с высокой T_c, обычно из полярных мономеров, таких как акриловая кислота, метакриловая кислота, итаконовая кислота, акриламид, метакриламид и их смеси. В патенте США N дела 24906 (Ulrich) показано, что, когда такие полярные мономеры объединяют с преобладающим количеством мономеров с низкой T_c образуется достаточно липкий эффективный при кратковременном прижатии клей, имеющий высокую когезионную или внутреннюю прочность. Дополнительное повышение внутренней или когезионной прочности (то есть предела прочности при сдвиге), которое часто необходимо для устойчивости к жестким условиям окружающей среды и химическим условиям, имеющим место при эксплуатации транспорта, может быть достигнуто за счет поперечной сшивки.

Один из способов снижения тенденции мономерных пластификаторов мигрировать из ткани, покрытой высокопластифицированным мономером ПВХ, в нанесенный эффективный при кратковременном прижатии клей заключается в наполнении клея пластификатором, посредством чего снижается градиент массопереноса при миграции пластификатора из ПВХ в клей. Такой способ используется в патенте США N 4946742 (Landin), в котором описан нормально липкий и эффективный при кратковременном прижатии клей, имеющий прекрасную долговременную адгезию к пластифицированным виниловым поверхностям и полученный из определенной смеси диоктилфталатного пластификатора и тройного сополимера алкилакрилата, азотсодержащего винилового мономера и

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

винилкарбоновой кислоты. Однако добавление к клею пластификатора повышает стоимость клея и требует дополнительной технологической стадии. Кроме того, если пластификатор, присутствующий в покрытой ПВХ ткани, отличается от пластификатора, присутствующего в клее, из-за градиента концентраций по-прежнему существует движущая сила для миграции пластификатора, присутствующего в ткани, покрытой ПВХ, в клей.

Разработка непластифицированных клеев, эффективных при кратковременном прижатии, позволила бы всем производителям наносить световозвращающие листовые материалы с кубическими уголками и другие типы световозвращающих листовых материалов на ткани, покрытые пластифицированным мономером ПВХ, уменьшая или исключая тем самым необходимость применения методов термического прикрепления и использования пластифицированных клеев, эффективных при кратковременном прижатии.

В Европейской патентной заявке N 615983 A2, опубликованной 21 сентября 1994 г., описан клей, эффективный при кратковременном прижатии и обладающий прекрасной способностью связываться с твердыми кислыми поверхностями, такими как кислые, устойчивые к кислотным дождям автомобильные краски и ПВХ, и оставаться при этом прочно связанными с ними, и содержащий: (а) приблизительно от 60 до 90 мас. частей по меньшей мере одного мономера, выбираемого из группы, включающей монофункциональные ненасыщенные (мет)акрилатные эфиры нетретичных алкиловых спиртов и их смеси, алкильные группы которых имеют приблизительно от 4 до 12 атомов углерода и которые, как гомополимеры, имеют температуры стеклования ниже -20 °С; (б) соответственно приблизительно от 40 до 10 мас. ч. основного мономера, способного к сополимеризации с мономером позиции (а); (в) приблизительно от 0 до 3 мас. ч. кислого мономера, способного к сополимеризации с мономерами позиций (а) и (б), где при включении кислого мономера основный, способный к сополимеризации мономер должен присутствовать в молярном избытке, и (г) приблизительно от 0,05 до 1 мас.% сшивающего агента из расчета на суммарную массу (а) + (б) + (в). Конкретные примеры сополимеров, описанных в публикации, представляют собой сополимеры изооктилакрилата (мономер с низкой T_c), акриловой кислоты и основного способного к сополимеризации мономера, который может быть выбран из сильно основных, умеренно основных и слабо основных мономеров. Хотя эта работа и имеет большое значение, в ней не раскрывается и не предполагается использование композиций эффективных при кратковременном прижатии клеев для соединения целого ряда материалов, например, для прикрепления отражающих и неотражающих изделий с надписями к поверхностям из ПВХ, высокопластифицированного мономером.

В заявке PCT WO 94/19711, опубликованной 1 сентября 1994 г., описана световозвращающая структура, в которой ряд свободно установленных световозвращающих призм сформирован на основе для закрепления структуры на уже существующих основах, полученных из совместимых тканей, таких как брезенты. В структуре для прикрепления свободно установленных призм к основе используется клей, который не является клеем, эффективным при кратковременном прижатии, и который требует времени для отверждения, например однокомпонентный выдерживаемый во влажном режиме полиуретановый клей. Следовательно, такая структура требует предварительной сборки.

Можно достичь положительного результата, если для прикрепления световозвращающего или светоневозвращающего листового материала к поверхностям из высокопластифицированного мономером ПВХ использовать эффективный при кратковременном прижатии клей, не содержащий пластификатор.

Краткое описание сущности изобретения

В соответствии с настоящим изобретением предлагаются изделия, в которых используется выбранный класс акрилатных клеев, некоторые из которых были раскрыты в ранее упомянутой опубликованной Европейской заявке патентообладателя, для прикрепления целого ряда материалов (таких как герметизирующие пленки световозвращающего листового материала с кубическими уголками, где герметизирующая пленка изготовлена с использованием любого из полимерных материалов, например, полиуретановая, полиэфирная и поливинилхлоридная пленки, или металлизированных кубических уголков, или световозвращающих листовых материалов других типов (таких как бисерные листовые материалы) и листовых материалов с неотражающей основой к высокопластифицированному мономером поливинилхлоридному (ПВХ) компоненту, при достаточных прочности на отслаивание, статической прочности на сдвиг и устойчивости к прохождению пластификатора и влаги по меньшей мере в трех, предпочтительно во всех, испытаниях, необходимых для оценки таких изделий с надписями. В настоящем описании понятие ПВХ-компонент включает ткани, покрытые ПВХ, и изделия из ПВХ, не содержащие ткань. Особенно предпочтительными высокопластифицированными мономером ПВХ-компонентами являются ткани, покрытые ПВХ.

Одним из аспектов настоящего изобретения является, в частности, изделие, содержащее:

(а) слой эффективного при кратковременном прижатии клея, содержащего поперечно сшитый сополимер из 100 мас. ч. мономера позиций (i), (ii), (iii) и необязательно (iv), где сополимер включает:

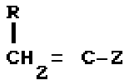
(i) приблизительно от 50 до 90 мас. ч. (более предпочтительно приблизительно от 60 до 80 мас. ч.) по меньшей мере одного мономера, выбранного из группы, состоящей из первого монофункционального акрилатного или метакрилатного сложного эфира алкилового спирта или их смеси, алкильная группа которых содержит приблизительно от 4 до 12 атомов углерода, который, как

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

гомополимер, имеет температуру стеклования менее чем -25°C;

(ii) приблизительно от 10 до 25 мас. ч. (предпочтительно приблизительно от 14 до 20 мас. ч.) умеренно основного, способного к сополимеризации (то есть содержащего одну этиленоненасыщенную группу) мономера, выбираемого из группы, состоящей из N,N-диалкилзамещенных амидов (умеренно основные сополимеризуемые N,N-диалкилзамещенные амиды предпочтительно выбираются из N-винилпирролидона, N-винилкапролактама и мономеров, имеющих общую формулу (I):



где R выбирается из группы, состоящей из -H и $-CH_3$;

Z представляет собой $-C(=O)NR^1R^2$;

R^1 и R^2 независимо друг от друга выбираются из группы, состоящей из алкильных групп, содержащих от 1 до 10 атомов углерода);

(iii) приблизительно от 0 до 7 мас. ч. (более предпочтительно приблизительно от 3 до 6 мас. ч.) кислотного мономера, способного к сополимеризации с мономерами из элементов (i) и (ii), где при введении кислого мономера основный, способный к сополимеризации мономер присутствует в молярном избытке;

(iv) от 0 до приблизительно 30 мас. ч. дополнительного монофункционального акрилатного эфира нетретичного спирта, имеющего, как гомополимер, температуру стеклования, равную или выше чем -25°C; и

(v) приблизительно от 0,01 до 1 мас.% сшивающего агента из расчета на общую массу (i)+(ii)+(iii)+(iv), где относительные количества мономеров выбираются так, чтобы изделие выдерживало по меньшей мере три (предпочтительно четыре, наиболее предпочтительно все) испытания, выбранные из группы, состоящей из испытания на смывание водой под давлением после пропитывания водой, испытания на смывание водой под давлением после термостатирования, испытание на статическую прочность сдвиг до и после термостатирования, испытание на T-отслаивание до и после термостатирования и испытание на T-отслаивание после пропитывания водой (эти испытания здесь описаны более подробно), и (б) слой клея, нанесенного на основу.

Предпочтительно клей используется для прикрепления высокопластифицированного мономером ПВХ-компонента, предпочтительно покрытой ПВХ ткани, к основе.

Слой основы предпочтительно выбирают из группы, состоящей из 1) герметизирующей пленки (предпочтительно из полиуретана, полиэфира, поливинилхлорида или поликарбоната), прикрепленной к прозрачному световозвращающему листовому материалу, имеющему по существу плоскую поверхность и структурированную вторую поверхность, причем структурированная вторая поверхность состоит из множества канавок, ограничивающих множество остроконечных выступов; 2) металлизированного световозвращающего листового материала, имеющего по существу плоскую поверхность и структурированную вторую поверхность, причем на структурированной поверхности имеется слой металла; 3) не подвергающейся воздействию света поверхность бисерного световозвращающего листового материала (то есть световозвращающего листового материала, содержащего множество прозрачных микросфер) и 4) других не являющихся световозвращающими основ, таких как полимерные пленки, включая полиуретановые пленки, полиолефиновые пленки и пластифицированные виниловые пленки (аналогичные пленкам, описанным в патенте США N 4605592 (Paquette et al.)) или мягкие металлические пленки, например, из алюминия.

В одном из примеров выполнения световозвращающего изделия согласно настоящему изобретению изделие может быть прикреплено к покрытой ПВХ ткани с использованием термических способов, таких как высокочастотная сварка, сплавление горячим воздухом и т. д. Это рекомендуется тогда, когда требуется прикрепить световозвращающий листовой материал к использованным или старым брезентам, или когда необходимо отремонтировать разорванные или изношенные брезенты.

Другим объектом настоящего изобретения является способ соединения высокопластифицированного мономером ПВХ-компонента с основой. Этот способ предусматривает:

(а) получение клеевой композиции, которая описана по отношению к изобретенному изделию с надписями;

(б) нанесение клеевой композиции либо на высокопластифицированный мономером ПВХ-компонент, либо на прикрепляемую поверхность (то есть на поверхность, противоположную неотражающей поверхности) основы, либо на обе поверхности, и

(в) соединение поверхности основы с ПВХ-компонентом, при этом клеевую композицию располагают между ПВХ-компонентом и прикрепляемой поверхностью основы, где прикрепляемая поверхность основы определена ранее при описании основы.

Одним из основных преимуществ способа по настоящему изобретению, особенно когда световозвращающие основы должны быть приклеены к брезенту грузового автомобиля в виде обращающих на себя внимание знаков, состоит в том, что потребитель может легко наносить световозвращающий листовой материал на брезент без использования каких-либо вспомогательных средств, таких как оборудование для высокочастотной сварки и сплавления горячим воздухом.

Другие аспекты и преимущества настоящего изобретения пояснены в последующем описании изобретения.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой поперечное сечение (увеличенное) примера осуществления настоящего изобретения как световозвращающего изделия с кубическими уголками, прикрепленного к ПВХ-компоненту с использованием описанного здесь клея;

фиг. 2 представляет собой поперечное сечение (увеличенное) примера изделия,

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

содержащего металлизированный слой световозвращающего изделия с кубическими уголками, прикрепленного к ПВХ-компоненту с использованием клея в соответствии с изобретением; и

фиг. 3 представляет собой поперечное сечение (увеличенное) примера изделия, содержащего световозвращающую основу с заделанными линзами, прикрепленную к ПВХ-компоненту с помощью клея согласно изобретению.

Эти выполненные не в масштабе чертежи предназначены для пояснения изобретения и не являются единственными иллюстрациями примеров осуществления изобретения.

Описание примеров осуществления изобретения

Настоящее изобретение предлагает световозвращающее изделие, содержащее ПВХ-компонент, высокопластифицированный мономером, прикрепленный к основе с помощью клея, эффективного при кратковременном прижатии. Изделия по настоящему изобретению благодаря, в первую очередь, клею, выдерживают по меньшей мере три жестких испытания, а также предпочтительно все испытания, дополнительно описанные здесь, которые используются для определения, выдерживают ли изделия статический сдвиг после пропитывания водой, статический сдвиг после термостатирования обработки, смывание под давлением и т.д., в реальных условиях. Многие из ранее известных клеев не обладают способностью выдерживать по меньшей мере три из этих испытаний. Перед обсуждением названных испытаний и клеев, эффективных при кратковременном прижатии, описаны заявляемые изделия со ссылкой на чертежи.

Световозвращающие изделия

А. Изделия, содержащие световозвращающий листовой материал с кубическими уголками

Один из предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения относится к световозвращающему изделию, содержащему прозрачный световозвращающий листовой материал, имеющий по существу плоскую первую поверхность и структурированную вторую поверхность, причем структурированная вторая поверхность состоит из множества совокупностей канавок, ограничивающих остроконечные выступы (в обычном листовом материале с кубическими уголками по меньшей три совокупности параллельных канавок пересекаются, тогда как в призматических пленках обычно имеется единственная совокупность параллельных канавок), слой герметизирующей пленки (цветной или бесцветной), расположенной на первой части канавок и связанной с ними, причем вторая часть канавок защищена от контакта с герметизирующей пленкой, и слой эффективного при кратковременном прижатии клея (который описан здесь), расположенный между герметизирующей пленкой и ПВХ-компонентом, высокопластифицированным мономером.

Используемый в данном описании термин "остроконечный выступ" означает выступающую часть, имеющую по меньшей мере две плоские грани, в частности призмы, пирамидальные выступы, выступы в виде кубических уголков и т.д. Это выражение не относится к выступам, которые не содержат плоскую грань, например, выступы, присутствующие в голографических пленках.

Понятие "прозрачный световозвращающий листовой материал" означает пластичный листовой материал, пропускающий по меньшей мере 90% падающего света видимого спектра (с длиной волны приблизительно от 400 до 700 нм), что определяется с помощью стандартного спектрофотометра.

Что касается чертежей, то для обозначения одинаковых элементов от чертежа к чертежу используются одинаковые номера позиций. На фиг. 1 представлено увеличенное поперечное сечение предпочтительного варианта осуществления прозрачного световозвращающего изделия с кубическими уголками. На фиг. 1 листовой материал 100 включает прозрачный слой 2, имеющий плоскую гладкую поверхность 4 и структурированную поверхность 6, состоящую из множества остроконечных выступов 8. Слой 2 может быть чрезвычайно тонким в целях повышения гибкости, или покрытие 13 может иметь низкий модуль, как это описано в переданной находящейся на одновременном рассмотрении патентной заявке патентообладателя серии N 08/326696, поданной 20 октября 1994 г. В этой заявке слой 2 получен из термопластичной покровной пленки 13 и разъединяет термореактивные элементы в виде кубических уголков.

Слой термопластичной герметизирующей пленки 10 расположен на остроконечных выступах 8, а между кубическими уголками и слоем герметизирующей пленки 10 образовано множество воздушных промежутков 12, которые придают изделию свойство световозвращения. Слой герметизирующей пленки 10 приклеен к слою 2 на множестве участков герметизации 14, где термопластичный материал герметизирующей пленки растекся между отдельными элементами в виде кубических уголков, достигнув контакта и сплавившись с термопластичной покровной пленкой 13. Герметизация предупреждает поступление воды, масла и др. подобных материалов между слоем герметизирующей пленки 10 и слоем 2.

На фиг. 1 позицией 16 обозначен необязательный слой химической грунтовки или слой, обработанный коронным разрядом, который располагается между слоем герметизирующей пленки 10 и слоем эффективного при кратковременном прижатии клея 17. Химическая и/или физическая грунтовка предпочтительна, но для настоящего изобретения не является необходимой. Комбинация слоев, состоящая из слоя 2, слоя герметизирующей пленки 10 и слоя грунтовки или обработанного коронным разрядом слоя 16, определяется как основа световозвращающего листового материала 18. Подкладка (не показана) предпочтительно расположена на поверхности слоя эффективного при кратковременном прижатии клея 17 с тем, чтобы она защищала его поверхность перед приклеиванием к высокопластифицированному мономером ПВХ-компоненту 20.

На фиг. 2 показан другой пример

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

осуществления изобретения соответственно. На фиг. 2 показан световозвращающий листовой материал с кубическими уголками 200, который включает слой 2, как и в примере осуществления изобретения, показанном на фиг. 1. Однако пример осуществления изобретения 200 включает металлический слой 3, который служит для отражения света, падающего на слой 2. Герметизирующий слой отсутствует. На фиг. 2 показан слой эффективного при кратковременном прижатии клея 17, приклеивающий компонент пластифицированного ПВХ 20 к металлическому слою 3. Этот пример осуществления изобретения исключает необходимость использования герметизирующей пленки, но требует, чтобы эффективный при кратковременном прижатии клей имел способность соединять компонент пластифицированного ПВХ с поверхностью металла.

Слой 2 может представлять собой любой из отражающих листовых материалов с кубическими уголками или листовых материалов по существу с полным внутренним отражением, которые описаны в патентах США N 3140340, 3648348, 4576850, 4588258, 4775219, 4801193, 4805984, 4895428, 4906070, 4938563, 5056892, 5138488, 5175030 и 5183597.

Более конкретно, слой 2 предпочтительно включает большое число элементов точно определенной формы (предпочтительно в виде пирамид, кубических уголков или ряда параллельных призм), отделенных канавками, которые ограничивают эти элементы. Пирамиды, кубические уголки или призмы по существу полностью отражают свет в направлении, противоположном направлению падения света. Элементы точно определенной формы образуют множество карманов 12 (фиг. 1), заполненных воздухом или другой текучей средой. Выражение "по существу с полным внутренним отражением" относится к пленкам оптического качества и означает, что пленка имеет значение Т-испытания 5% или менее, где Т-испытание описывается следующим образом. Оптическое качество световозвращающей пленки может быть оценено с помощью оборудования, включающего лазер (например, Spectra-Physics Inc. Model 117A) с пространственным фильтром, расширителем луча и коллиматором. Две диафрагмы или ирисовые диафрагмы помещают на расстоянии 18 и 38 см от лазера, а кольцевой держатель для образцов с отверстием диаметром 6,35 см устанавливают на расстоянии 84 см от лазера. Непосредственно за держателем образцов находится интегрирующая сфера (шаровой фотометр - прим. переводчика) (с диаметром апертуры 3 см) и радиометр LABSPHERE ML-400. Используя диафрагмы или ирисовые диафрагмы, лазер фокусируют за счет апертуры для получения однородного круга света с диаметром приблизительно 3 мм на черной поверхности, установленной в держателе образцов. Измерение интенсивности источника без установленного образца принимают за 100%. Пленку с полным внутренним отражением (ППВО), которую необходимо испытать, помещают в держатель образцов плоской поверхностью, обращенной к лазеру, располагая ее канавки вертикально. Если не оговорено особо, то значения Т-испытания измеряют при температуре окружающей среды. Затем снимают показания в 12-15 различных точках на участке пленки с полным внутренним отражением диаметром 5 см, убеждаясь при этом, что свет не падает на рамку держателя образцов. Показания усредняют и умножают на 100, получая процент пропускания, который представляет собой значение Т-испытания образца пленки с полным внутренним отражением. Значение Т-испытания является критерием точности воспроизведения при тиражировании пленок с полным внутренним отражением. Более низкое значение Т-испытания в процентах указывает на более высокую точность воспроизведения при тиражировании, чем для более высоких значений в процентах, а значение Т-испытания 5% или менее указывает, что пленка имеет по существу полное внутреннее отражение.

Слой 2 предпочтительно включает акриловый материал, имеющий прекрасную прочность, например поли(метил)метакрилат, сложный полиэфир (такой как полиэтилентерефталат), полиамид, поликарбонат, поли(винилхлорид), поли(винилиденхлорид), ацетат-бутират целлюлозы, ацетат-пропионат целлюлозы, полиэфир сульфона, полиуретан, иономерные смолы (такие как сшитые ионом металла иономеры полиэтилен/акриловой кислоты, известные под товарным знаком SURLYN) и подобные материалы, и предпочтительно также включает УФ-поглотитель.

С точки зрения механической прочности и светоотражения слой 2 предпочтительно имеет коэффициент отражения приблизительно 1,6, который возможен, если слой изготовлен из поликарбонатной смолы, иономерной смолы типа уже описанной, или акриловой смолы.

Структурированный листовой материал или слой 2 могут быть изготовлены как один целый материал, например, путем выдавливания на заранее сформированном листе в описанном порядке элементов в виде кубических уголков или путем отливки текучего материала в форму, или они могут быть изготовлены в виде слоистого продукта, например, путем заливки элементов на заранее сформированную пленку, как это описано в патенте США N 3684348, или путем наслаивания заранее сформированной пленки на лицевую поверхность отдельных формованных элементов. Поликарбонаты и иономеры являются предпочтительными цельными материалами листового материала.

Толщина слоя 2 предпочтительно находится в интервале приблизительно от 50 до 500 мкм от вершины пирамиды или призмы до основания основной части. Если толщина составляет менее 50 мкм, то механическая прочность недостаточна. Это затрудняет получение необходимой высоты пирамид или призм и способствует уменьшению световозвращения. С другой стороны, если толщина превышает 500 мкм, световозвращающий листовой материал становится таким толстым, что с ним трудно работать и требуется большее количество

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

клея.

В настоящем изобретении слой герметизирующей пленки 10 (фиг. 1) задействован при формировании световозвращения за счет образования воздушного слоя 12 между слоем герметизирующей пленки 10 и слоем 2. Другими словами, для того чтобы слой 2 проявлял световозвращающие свойства, должен существовать воздушный слой ниже элементов с точно определенной формой, с тем чтобы изменялся показатель преломления. Слой герметизирующей пленки 10 уложен на структурированной поверхности слоя 2, причем слой герметизирующей пленки 10 прикреплен к нему с помощью тепла и/или излучения на множестве участков, в результате чего образуется множество герметично закрытых воздушных карманов. Следует понимать, что "воздух" служит только в качестве примера и что могут быть использованы другие текучие среды, в зависимости от атмосферы, в которой получают изделия настоящего изобретения, при условии, что используемая текучая среда имеет показатель преломления, существенно отличающийся от показателя преломления слоя 2 (предпочтительная разница в показателях преломления составляет 0,5). Можно использовать операции по патенту США N 4025159 для воздействия на связывание слоя герметизирующей пленки 10 со структурированной второй поверхностью слоя 2.

Если вода, масло и другие подобные вещества проникают между слоем 2 и слоем герметизирующей пленки 10, показатель преломления меняется и световозвращение падает. Таким образом, слой герметизирующей пленки защищает изделие от воды и других подобных материалов.

Слой герметизирующей пленки 10 предпочтительно представляет собой пластичное пленкоподобное изделие, содержащее пластичную смолу, такую как полиуретан, сложный полиэфир, поливинилхлорид и т.д., которое также может содержать определенное количество одного или нескольких пигментов, таких как диоксид титана (белый), диоксид кремния, красный оксид и др., добавленных в смолу. Для настоящего изобретения в особенности подходит белый пигмент, так как различаемость световозвращающих изделий настоящего изобретения высока.

Б) Изделия, в которых используется бисерный световозвращающий листовой материал

Фиг. 3 представляет собой увеличенное поперечное сечение примера осуществления изделия 300 по настоящему изобретению, которое содержит световозвращающую основу с заделанными линзами, приклеенную к ПВХ-компоненту с помощью клея в соответствии с изобретением. В этом примере осуществления основа световозвращающего листового материала состоит из слоя поливинилбутираля 32, в котором заделано множество стеклянных микросфер 34. Слой 32 также может включать другие органические слои, такие как слои из глифталя, алкида, сополимеров этилена и/или пропилена и акриловой кислоты, сополимера этилена и метакриловой кислоты, иономеров, поперечно-сшитых и/или несшитых алифатических полиуретанов, винила, полиметилметакрилата и т.д. Поверх печатного знака для повышения сопротивления истиранию, устойчивости к химическому разрушению и т.д. может быть расположен покровной материал 38, который может потребоваться потребителям изобретенных изделий, таких как автомобильные номерные знаки, дорожные указатели, уличные знаки и т.д., при продлении (свыше 1 года) срока службы на открытом воздухе. Отражающий слой 36, слой клея, эффективного при кратковременном прижатии 40, и пластифицированный ПВХ-компонент 42 завершают рассматриваемую структуру.

Предпочтительными листовыми материалами с заделанными в световозвращающие основы линзами являются листовые материалы, известные под товарным знаком SCOTCHLITE, в частности серий 3700, 4200 и 5300, которые выпускает фирма Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul, MN (далее обозначается как 3M). Также могут быть использованы световозвращающие листовые материалы с закрытыми линзами, примеры которых описаны в патентах США N 2407680, 4664966 и 4511210. Также полезными световозвращающими основами являются листовые материалы с капсулированными линзами, которые описаны в патентах США N 3190178, 4025159, 4896943, 5064272 и 5066098.

Неотражающие изделия

Как упоминалось выше, неотражающие основы могут быть прикреплены к ПВХ-компонентам, высокопластифицированным мономером, с использованием изобретенного клея. Иллюстративными примерами приемлемых неотражающих основ являются ранее упоминавшиеся полимерные пленки, включая полиуретановые пленки, полиолефиновые пленки и пластифицированные виниловые пленки (которые, например, описаны в патенте США N 4605592 (Paquette et al.) или мягкие металлические пленки, например, алюминиевые. Другие основы представляют собой листовые материалы с системой скрепления типа крючок-петля, которые известны под товарными знаками VELCRO и SCOTCHMATE (последнее производства фирмы 3M).

Печатные знаки

Следует отметить, что изделия по настоящему изобретению могут иметь знаки, считываемые невооруженным глазом и/или машинным способом, такие как буквенноцифровые знаки, штриховые коды, логотипы и т.д., напечатанные на подвергающейся воздействиям поверхности основы (то есть, той поверхности основы, на которую не нанесен клей), которые могут быть потом закрыты под слоями клея и покровной пленки, как это описано в ранее упоминавшихся как ссылки заявок PCT. Печатные знаки могут быть выполнены с использованием слоев связующего на основе воска/красителей или связующего на основе смолы/красителя способом термического массопереноса, который описан в находящихся на рассмотрении патентных заявках США серий N 08/386279 и 08/386280, обе поданы на рассмотрение 9 февраля 1995

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

г., и/или напечатаны с использованием метода "порошковой окраски", описанного в патенте США N 5085918 и в находящейся на рассмотрении заявке США серии N 08/335468, поданной на рассмотрение 7 ноября 1994 г.

Слой грунтовки

Поверхность световозвращающих и светоневозвращающих основ, которая контактирует с клеем, может быть выполнена из разных материалов. Поэтому может потребоваться обработка этих поверхностей для обеспечения лучшей адгезии к пластифицированному ПВХ-компоненту.

Особенно предпочтительными термопластичными смолами для получения слоя герметизирующей пленки являются полиэфирные и полиуретановые смолы. Однако связывание полиуретановой и полиэфирной пленок со слоями клея затруднительно, и, кроме того, когда на пленке находятся технологические добавки, они имеют тенденцию мигрировать в направлении поверхности раздела между клеем и пленкой, вызывая ослабление связывания. Однако эти проблемы могут быть эффективно решены, когда слой герметизирующей пленки грунтуют, физически или химически.

В настоящем изобретении слой химической грунтовки или слой 16, обработанный коронным разрядом, предпочтительно помещают между слоем герметизирующей пленки 10 и слоем клея, эффективного при кратковременном прижатии 17. При использовании слоя химической грунтовки и/или слоя, обработанного коронным разрядом, адгезия между слоем герметизирующей пленки 10 и слоем клея, эффективного при кратковременном прижатии 17, может быть повышена, и таким образом обеспечивается высокая адгезия изделий по настоящему изобретению к основе.

Приемлемые слои химической грунтовки могут быть выбраны из группы, включающей уретаны, силиконы, эпоксидные смолы, винилацетатные смолы, этиленимины и т.д. Уретановые и силиконовые типы грунтовок являются наиболее эффективными химическими грунтовками для окрашенных слоев герметизирующих пленок из полиэфиров. Среди грунтовок силиконового типа слой грунтовки, имеющий непрерывную желеобразную сетчатую структуру неорганических частиц, которая описана в японской выложенной заявке N 2-200476, приемлем для использования в настоящем изобретении. Это обусловлено тем, что он имеет особенно замечательное сродство к полиэфирным и полиолефиновым смолам. Примеры химических грунтовок для виниловых и полиэтилентерефталатных пленок являются поперечно сшитые сополимеры акрилового сложного эфира и акриловой кислоты, описанные в патенте США N 3578622.

Предпочтительная толщина слоя химической грунтовки находится в интервале от 10 до 3000 нм. Если толщина меньше 10 нм, то эффект от грунтовки минимален. С другой стороны, если она превышает 3000 нм, возможно появление расслаивания внутри самого слоя грунтовки.

Обработка коронным разрядом является предпочтительной физической грунтовкой, которая может быть осуществлена предпочтительно на неподверженной воздействию поверхности основы, которую затем покрывают клеем по настоящему изобретению. Обработка коронным разрядом улучшает межслойную адгезию клея и основы. Обработка пленок коронным разрядом является хорошо известной технологией и в целом описана в работе Cramm R.H., Bibee D.V., The Theory and Practice of Corona Treatment for Improving Adhesion, TAPPI, Том. 65, N 8, стр. 75-78 (август 1982), а также в выложенной заявке США H 688, опубликованной 3 октября 1989 г.

Клеи, эффективные при кратковременном прижатии

Клеи, которые могут быть использованы в настоящем изобретении, представляют собой клеи, эффективные при кратковременном прижатии, и предпочтительно обладают хорошей начальной липкостью (иногда называемой "предадгезией"), обеспечивая тем самым простоту нанесения световозвращающего листового материала на ПВХ-компоненты, пластифицированные мономером.

Клеи, эффективные при кратковременном прижатии, должны обладать приемлемыми свойствами после абсорбции пластификатора. Летом температура борта грузового автомобиля, закрытого брезентом из ПВХ, может достичь 54 °C. Это приведет к увеличению миграции пластификатора в клей.

Клеи, эффективные при кратковременном прижатии, должны обладать приемлемыми свойствами после воздействия воды или влаги. Во время дождя вода может попадать между световозвращающим листовым материалом и тканевым материалом, покрытым ПВХ. Вода может оказывать сильное влияние на свойства клея, если он содержит больше гидрофильных компонентов.

Кроме того, предпочтительно, чтобы отсутствовало однородное вспучивание световозвращающего листового материала в условиях нагрузки, например, при присоединении к боковине съемного верха автомобильного прицепа, который должен открываться и закрываться. Трейлеры вследствие условий их эксплуатации часто моют. Способность клея сопротивляться отслаиванию в процессе мытья под давлением также имеет большое значение.

A. Основные сложные эфиры акриловой кислоты и мета(акриловой) кислоты

Акриловые сополимеры, которые могут быть использованы в клее по настоящему изобретению, предпочтительно содержат приблизительно от 50 до 90 вес. ч. на 100 вес. ч. мономера, но более предпочтительно приблизительно от 60 до 80 вес. ч. на 100 ч. мономера, содержащегося в сополимере по меньшей мере одного мономера, выбираемого из группы, состоящей из первого монофункционального акрилатного или метакрилатного эфира и нетретичного алкилового спирта, алкильная группа которого содержит от 4 до приблизительно 12 атомов углерода, и их смеси. Такие акрилатные или метакрилатные эфиры обычно, как гомополимеры, имеют температуры стеклования ниже приблизительно -25 °C. Повышенные количества этого мономера относительно других сомономеров дают клеи, эффективные при кратковременном прижатии

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

с более высокой клейкостью при низкой температуре, тогда как уменьшение содержания этого мономера до 50 вес.% и менее снижает или полностью исключает эффективность клея при кратковременном прижатии.

Предпочтительные мономеры акрилатного или метакрилатного эфира включают, но не ограничиваются ими, мономеры, выбираемые из группы, включающей n-бутилакрилат (БА), n-бутилметакрилат, изобутилакрилат, 2-метилбутилакрилат, 2-этилгексилакрилат, n-октилакрилат, изооктилакрилат (ИОА), изооктилметакрилат, изононилакрилат, изодецилакрилат и их смеси.

Особенно предпочтительными акрилатами являются акрилаты, выбираемые из группы, включающей изооктилакрилат, н-бутилакрилат, 2- метилбутилакрилат, 2-этилгексилакрилат и их смеси.

Б. Основные мономеры

Основные способные к сополимеризации мономеры необходимы в эффективных при кратковременном прижатии клеях, используемых в настоящем изобретении, для усиления как основного характера, так и прочности при сдвиге этих клеев.

Предпочтительными способными к сополимеризации основными полярными мономерами являются умеренно основные N,N-диалкилзамещенные амиды и мономеры, которые ведут себя как N,N-диалкилзамещенные амиды. Примерами таких полезных умеренно основных сополимеризуемых мономеров являются N,N-диметилакриламид (NN-ДМА), N, N-диметилметакриламид, N,N-диэтилакриламид, N,N-диэтилметакриламид, N-винилпирролидон (N-ВП), N-винилкапролактам и другие подобные соединения. Слабо основные, способные к сополимеризации мономеры, такие как N-октилакриламид, могут быть использованы в сочетании с большим количеством умеренно основного мономера. Сильно основные мономеры (мономеры, имеющие стерически незатрудненные концевые группы третичного амина), такие как N,N-диметиламиноэтилметакрилат, N,N-диметиламинопропилметакрилат, N,N-диметиламиноэтилакрилат, N, N-диметиламинопропилакрилат и другие, как установлено, являются слишком основными, когда их используют в качестве единственного основного мономера, фактически со временем вызывая дегидрохлорирование ПВХ и посредством этого укорачивая срок эксплуатации ткани, покрытой ПВХ, и других ПВХ-компонентов. Если используются сильно основные мономеры, такие как N,N-диметиламиноэтилметакрилат, предпочтительно эти мономеры присутствуют в малом количестве и используются в сочетании с большим количеством умеренно основного мономера. Особенно предпочтительными являются умеренно основные полярные мономеры, которые используются отдельно или в сочетании с другими основными мономерами.

Эффективные при кратковременном прижатии клеи, используемые в настоящем изобретении, предпочтительно содержат приблизительно от 10 до 25 вес. ч. умеренно основного, способного к сополимеризации мономера. Типичные результаты механических испытаний получены при содержании умеренно основных, способных к сополимеризации мономеров приблизительно от 14 до 20 вес. ч., особенно в сочетании с приблизительно от 60 до 80 вес. ч. изооктилакрилата и/или n-бутилакрилата в качестве мономера с низкой T_c и с приблизительно от 3 до 6 вес. ч. акриловой кислоты.

Особенно предпочтительными, способными к сополимеризации мономерами являются мономеры общей формулы (I). Примеры конкретных групп Z включают, но не ограничиваются только ими, группы, выбираемые из $-C(=O)N(CH_3)_2$ и $-C(=O)N(C_2H_5)_2$.

Основность азотсодержащих мономеров, используемых в настоящем изобретении, определяется их замещением. Заместители, которые повышают электронную плотность на атоме азота за счет эффектов поля или резонанса в случае ароматических оснований, будут повышать основность атома азота. Чем выше степень замещения атома азота линейными или разветвленными алкильными группами, тем выше основность мономера. Наоборот, заместители, которые понижают электронную плотность на атоме азота основного, способного к сополимеризации мономера, такие как фенильная группа, будут уменьшать основность мономера.

С использованием этих общих принципов несколько обычных основных, способных к сополимеризации мономеров, можно расположить в следующей последовательности в порядке возрастания основности:

Акриламид < N-метилакриламид < N, N-диметилакриламид < 3-(3-пиридинил)пропилакрилат < N,N-(диметиламино)этилакрилат.

Особенно предпочтительными, способными к сополимеризации умеренно основными мономерами являются мономеры, выбираемые из группы, включающей N, N-диметилакриламид, N, N-диметилметакриламид, N,N-диэтилакриламид, N,N-диэтилметакриламид, а также их смеси.

В. Кислые мономеры

В зависимости от основности количество используемого способного к сополимеризации основного мономера составляет приблизительно от 10 до 5 частей на 100 частей конечного сополимера. Для увеличения когезионной прочности эффективного при кратковременном прижатии клея при сохранении молярного избытка сополимеризуемого основного мономера могут быть использованы малые количества (обычно от 0 до приблизительно 7 вес. ч., более предпочтительно приблизительно от 3 до 6 вес. ч.) кислого мономера, такого как карбоновая кислота. При больших количествах этот способный к сополимеризации кислый компонент имеет тенденцию снижать клейкость эффективного при кратковременном прижатии клея по настоящему изобретению.

Приемлемыми, способными к сополимеризации кислыми мономерами являются, но не ограничиваются только ими, мономеры, выбираемые из группы,

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

включающей этиленненасыщенные карбоновые кислоты, этиленненасыщенные сульфоновые кислоты и этиленненасыщенные фосфорные кислоты. Примеры таких соединений представляют собой соединения, выбираемые из группы, включающей акриловую кислоту (АК), метакриловую кислоту, итаконовую кислоту, фумаровую кислоту, кротоновую кислоту, цитраконовую кислоту и малеиновую кислоту, S- карбоксиэтилакрилат, сульфоэтилметакрилат и подобные соединения, а также их смеси.

Г. Дополнительные акрилатные мономеры

Как указывалось выше, эффективные при кратковременном прижатии клеи, используемые в настоящем изобретении, предпочтительно проявляют приемлемые свойства при пропитывании водой, что является проблематичным, если в клеях присутствуют гидрофильные мономеры. Поэтому, от 0 до приблизительно 30 вес.% гидрофобного мономера, имеющего, как гомополимер, T_c выше -25°C, могут заместить полностью или частично гидрофильные мономеры, такие как акриловая кислота. Полезными дополнительными акрилатными мономерами являются изоборнилакрилат (ИБА), этилакрилат, метилакрилат, винилацетат и другие.

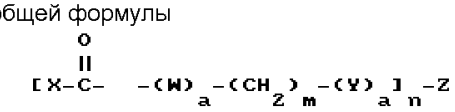
Д. Сшивающие агенты

Сшивающий агент представляет собой органическое соединение, которое реагирует с другими мономерами благодаря наличию большого числа этиленненасыщенных групп. Эти соединения в данном описании называются полифункциональными акрилатами. С другой стороны, сшивающий агент представляет собой соединение, которое может непосредственно реагировать с полимерным скелетом, что приводит к поперечной сшивке, например, при термическом отверждении в присутствии перекиси или при УФ-отверждении бензофеноном.

В эффективном при кратковременном прижатии клее по настоящему изобретению сшивающий агент присутствует в количестве приблизительно от 0,05 до 1 вес.% из расчета на общий вес используемых мономеров.

Сшивающие агенты выбираются в зависимости от используемого способа полимеризации. Предпочтительными сшивающими агентами для эффективных при кратковременном прижатии клеев, полученных путем фотополимеризации на ткани, являются полифункциональные акрилаты, например, 1,6-гександиолдиакрилат (ГДДА), а также сшивающие агенты, описанные в патенте США N 4379201 (Heilmann et al.), такие как триметилолпропантриакрилат, пентаэритритолтетраакрилат, 1,2-этиленгликольдиакрилат и 1,12-додекандиолдиакрилат.

Другими приемлемыми сшивающими агентами являются фотосшивающие агенты водород-отщепляющего типа, такие как сшиватели на основе бензофенонов, ацетофенонов, антрахинонов и подобных соединений. Такие сшивающие агенты могут обладать или не обладать способностью к сополимеризации. Примерами несополимеризующихся сшивающих агентов водород-отщепляющего типа являются бензофенон, активируемые облучением сшивающие агенты, такие как описанные в патенте США N 5407971 (Everaerts et al.) общей формулы



где W представляет собой -O-, -N- или -S-, X представляет собой CH_3- или фенил; Y - кетонную, эфирную или амидную функциональность, Z - полифункциональный органический остаток, который не содержит атомов водорода, обладающих большей способностью к фотоотщеплению, чем атомы водорода полимера, полученного с использованием сшивающего агента; m принимает целые значения от 0 до 6, "a" принимает значения 0 или 1 и n принимает значение 2 или более, и антрахиноны, несмотря на то, что примерами способных к сополимеризации инициирующих соединений водород- отщепляющего типа являются моноэтиленненасыщенные ароматические кетоны, в особенности 4-акрилоксибензофенон (АБФ), описанный в патенте США N 4737559 (Kellen et al.).

Кроме того, могут быть использованы способные к сополимеризации фотоинициаторы "-расщепляемого типа, такие как акриламидо-функциональные дизамещенные ацетиларилкетоны (такие как кетоны, описанные в патентной заявке патентообладателя США, Серия N 08/136576, поданной 13 октября 1993 года).

Также могут быть использованы сочетания полифункциональных метакрилатов и сшивающих агентов водород-отщепляющего типа или способных к сополимеризации фотоинициаторов "-расщепляемого типа. В большинстве случаев для того, чтобы вызвать сшивание, достаточно УФ-излучения низкой интенсивности, например, так называемого "темного УФ-света". Однако при использовании только сшивающих агентов водород-отщепляющего типа для достижения достаточной степени сшивки при высоких линейных скоростях необходимо воздействие УФ-излучением высокой интенсивности (например получаемое с помощью ртутной лампы, такой как лампа фирмы PPG,-Aetek и т.п.).

Кроме того, другим методом сшивки (который не требует добавления сшивающих агентов) является воздействие электронным лучом.

Другими приемлемыми сшивающими агентами являются замещенные триазины, такие как триазины, описанные в патентах США N 4329384 и 4330590 (Vesley), например, 2,4-бис(трихлорметил)-6-п-метоксистирил-симм.- триазин и хромофорные галометил-симм.-триазины.

Сшивающие агенты, используемые при полимеризации в растворе эффективного при кратковременной прижатии клея по настоящему изобретению, представляют собой сшивающие агенты, которые способны к свободнорадикальной полимеризации и которые вызывают сшивание при воздействии излучения, влаги или тепла после полимеризации. Такие сшивающие агенты включают упомянутые выше фотоактивные замещенные триазины и фотосшивающие агенты водород-отщепляющего типа. Также

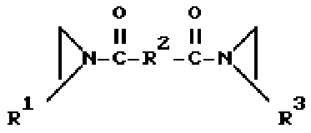
RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

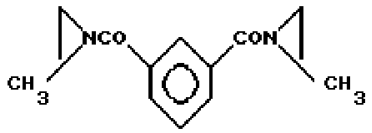
полезными сшивающими агентами являются гидролизуемые, способные к свободнорадикальной сополимеризации сшивающие агенты, такие как моноэтиленненасыщенные моно-, ди- и три-алкоксисилановые соединения, включая, помимо прочего, метакрилоксипропилтриметоксисилан (торговая марка "Silane A-174", Union Carbide Chemicals and Plastics Co.), винилдиметилэтоксисилан, винилметилдиэтоксисилан, винилтриэтоксисилан, винилтриметоксисилан, винилтрифеноксисилан и другие подобные сшивающие соединения.

Для улучшения прочности при сдвиге композиции эффективного при кратковременном прижатии клея по настоящему изобретению также могут быть использованы активируемые при нагревании, способные к сополимеризации сшивающие агенты, включая, но не ограничиваясь только ими, N-метилолакриламид и акриламидогликолевую кислоту.

Также можно использовать бисамидные сшивающие агенты. Бисамидные сшивающие агенты наиболее полно описываются как соединения общей формулы (I):



где R^1 и R^3 представляют собой одинаковые или различные заместители, независимо друг от друга выбираемые из группы, включающей H и C_nH_{2n+1}, где n принимает целые значения в интервале от 1 до приблизительно 5, а R^2 представляет собой двухвалентный радикал, выбираемый из группы, включающей фенилен ($-C_6H_4-$), замещенный фенилен, триазин и C_mH_{2m}, где m принимает целые значения в интервале от 1 до приблизительно 10. Примерами приемлемых бисамидов общей формулы (I) являются N,N'-бис-1,2-пропиленизофталамид, который имеет следующее строение (общая формула II):



Е. Инициаторы

Приемлемыми термическими свободнорадикальными инициаторами, которые могут быть использованы в настоящем изобретении, являются, но не исключительно, инициаторы, выбираемые из группы, включающей азосоединения, такие как 2,2'-азобис(изобутиронитрил), гидропероксиды, такие как трет-бутилгидропероксид, и пероксиды, такие как перекись бензоила и циклогексанонпероксид. Фотоинициаторы, которые могут быть использованы в соответствии с настоящим изобретением, представляют собой, но не ограничиваются только ими, соединения, выбираемые из группы, включающей эфиры бензоина, такие как бензоинметиловый эфир или бензоин-изопропиловый эфир, замещенные эфиры бензоина, такие как анизолметиловый эфир, замещенные ацетофеноны, такие как 2,2- диэтоксиацетофенон и 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон, замещенные ("-кетоны, такие как 2-метил-2-гидроксипропиофенон, ароматические сульфонилхлориды, такие как 2-нафталинсульфонилхлорид, и фотоактивные оксимы, такие как 1-фенил-1,1-пропандион-2-(O-этоксикарбонил)оксим. Как при термической, так и при радиационной полимеризации инициатор присутствует в количестве приблизительно от 0,01 до 0,5 вес.% из расчета на общий вес мономеров моментальных композиций эффективного при кратковременном прижатии клея.

Ж. Температура стеклования

Температура стеклования (T_c) клеев, используемых в настоящем изобретении, предпочтительно находится в интервале от -10 до приблизительно 10°C, более предпочтительно приблизительно от -5 до 5 °C. Когда T_c ниже -10°C, предадгезия (клейкость) становится избыточно высокой, и наоборот, когда T_c превышает 10°C, предадгезия становится слишком низкой. Кроме того, значения T_c в этих предпочтительных интервалах придают клею хорошую прочность на отслаивание, даже после абсорбции мономерного пластификатора из ПВХ-компонента.

Термин "температура стеклования" (T_c) клеев по настоящему изобретению, означает измеряемую величину, определяемую с помощью динамического механического анализа (ДМА) с использованием реометра Bohlin VOR. Для каждого образца клея вибрационный опыт дал модуль накопления (G') и модуль релаксационных потерь при сдвиге (G") как функцию частоты и температуры. Используют две параллельные пластины диаметром 2,54 см. Толщина образцов клея находится в интервале от 0,5 до 2 мм. Для каждого испытуемого образца первую серию измерений получают при 25 °C. Используя жидкий азот, проводят измерения, начиная с 10 °C и снижая температуру до -40°C с интервалами в 10°C. Интервал между измерениями при различных температурах составляет приблизительно 15 минут, что дает возможность образцам клея релаксировать и достигнуть равновесия при установленной температуре. При каждой температуре частота охватывает интервал от 0,063 до 63 рад/сек. Нормальное усилие поддерживают постоянным, а вращающий момент составляет приблизительно 20 г-см. При каждой температуре для каждого образца измеряют значения G' и G". Строят график зависимости отношения G"/G' (безразмерный параметр, обычно обозначаемый "tg^*", от температуры. Максимальная точка (точка, в которой наклон равен нулю) в области перехода между областью стеклования и областью резиноподобного состояния tg^*-кривой (если она хорошо обозначена) определяет T_c клея.

3. Способы полимеризации

Клеи, используемые в настоящем изобретении, могут быть получены с помощью способов обычной свободнорадикальной полимеризации, инициируемой термически или облучением, включая полимеризацию в растворе и полимеризацию в массе.

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

В одном из способов полимеризации в растворе акрилатный эфирный компонент, основной, способный к сополимеризации компонент и кислый полярный компонент вместе с приемлемым органическим растворителем и способным к свободнорадикальной сополимеризации сшивающим агентом загружают в четырехгорлый реакционный сосуд, который снабжен мешалкой, термометром, конденсатором, капельной воронкой и терморегулятором. После этого в реакционный сосуд загружают смесь мономеров, а в капельную воронку добавляют концентрированный раствор свободнорадикального инициатора. Реакционный сосуд, капельную воронку и их содержимое продувают азотом для создания инертной атмосферы. После продувки раствор в сосуде нагревают приблизительно до 55°С, добавляют инициатор и смесь перемешивают. За 20 часов получают конверсию 98-99%.

Другой способ полимеризации представляет собой двухстадийную инициируемую ультрафиолетовым (УФ) излучением фотополимеризацию 100% смеси твердых мономеров. На первой стадии низковязкие мономеры смешивают в подходящих соотношениях и к смеси добавляют фотоинициатор. Смесь продувают азотом, чтобы удалить растворенный кислород. Кратковременное облучение УФ-светом приводит к образованию частично полимеризованной жидкой смолы с умеренной вязкостью, которая может быть легко нанесена в виде слоя. Затем к жидкой смоле добавляют фотоинициатор и сшивающий агент. Жидкую смолу затем наносят (исключая O_2) слоем желаемой толщины, обычно 0,01- 0,25 мм. В процессе нанесения слоя жидкую смолу дополнительно подвергают воздействию УФ-света для завершения полимеризации и сшивки клея.

В способе, альтернативном рассмотренному выше двухстадийному способу, предусматривается использование экструдера. По этому способу пластиковый мешок заполняют мономерами и инициаторами с добавлением регуляторов степени полимеризации для сохранения после полимеризации достаточно низкой молекулярной массы, с тем чтобы полимер можно было экструдировать. Заполненный мешок облучают УФ-светом, в результате чего внутри мешка создаются условия для протекания реакции полимеризации. Мешок и его содержимое затем загружают в экструдер и полученную расплавленную композицию наносят на подкладку методом горячего расплава, после чего снова облучают УФ-светом или электронным лучом для сшивания клея, получая композицию, содержащую высокомолекулярный эффективный при кратковременном прижатии клей с небольшим содержанием материала, из которого изготовлен пластиковый мешок, обычно 3 вес.% или менее.

Реакционная экструзия, такая как непрерывные способы свободнорадикальной полимеризации, описанные в патентах США N 4619979 и 4843134 (оба Kotnour et al), также могут быть использованы для получения эффективного при кратковременном прижатии клея, которые приемлемы для настоящего изобретения. Реакционная экструзия представляет собой технологию без применения растворителя, при которой полимеризацию инициируют термическими средствами в противоположность УФ-излучению. Мономеры вместе с инициатором подают в экструдер. Температуру вдоль экструдера меняют в целях контроля за реакцией полимеризации. Для регулирования молекулярного веса и предупреждения гелеобразования добавляют регуляторы степени полимеризации. Клей, полученный на выходе из экструдера, наносят методом горячего расплава и отверждают или при УФ-облучении, или с помощью электронного луча в целях улучшения когезионной прочности.

И. Растворители и необязательные ингредиенты клея

Приемлемым органическим растворителем, если он необходим, может быть любая органическая жидкость, которая, по существу, инертна по отношению к реагентам и продуктам и не оказывает отрицательного воздействия на реакцию. Такими растворителями являются этилацетат, ацетон, метилэтилкетон, а также их смеси. Количество растворителя предпочтительно составляет 30-80 вес.% из расчета на общую массу реагентов (мономера, сшивающего агента, инициатора) и растворителя.

Другие полезные материалы, которые могут быть примешаны в слой клея, эффективного под прессом, выбирают из материалов, но не исключительно, группы, содержащей наполнители, пигменты, тканые и нетканые материалы, антиоксиданты, стабилизаторы, антипирены и агенты, регулирующие вязкость.

ПВХ-компоненты

Существует большое число типов ПВХ-компонентов, пластифицированных мономером, к которым относятся: ткань, покрытая ПВХ, виниловые пленки, содержащие от 25 до 100 частей мономерного пластификатора (обычно диоктилфталата) на 100 частей виниловой смолы; бумага и грубый холст, покрытые винилом. К другим основам относятся ПВХ-основы, описанные в японских опубликованных заявках (Kokai) N 5-263055, 5-140523 и 5-105857, которые включены в данное описание в качестве ссылки. В заявке N 5-263055 описаны мягкие винилхлоридные смолы, содержащие стабилизирующий агент на основе металла, тогда как в заявке N 5-140523 описаны мягкие винилхлоридные смолы, содержащие эпоксидный радикал. В заявке N 5-105857 описан пластифицированный ПВХ, где пластификатор представляет собой один или несколько пластификаторов, перечисленных ниже.

Первым компонентом ткани, покрытой пластифицированным мономером ПВХ, является, безусловно, поливинилхлорид. Некоторые ткани, покрытые ПВХ, включают акрилатный или метакрилатный сополимер, добавленный к ПВХ. Ткани, покрытые ПВХ, в первую очередь отличаются типом и количеством добавленного к поливинилхлориду пластификатора. Они могут также отличаться по массе; обычные ткани, покрытые ПВХ, имеют массу из расчета 610 г/м^2 с тканевой основой (обычно из тканого найлона, сложного полиэфира или

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

ткани с уточиной), обычно имеющей массу из расчета приблизительно 170-340 г/м^2 более предпочтительно 170-240 г/м^2. Более тяжелые тканевые основы используют в тяжелых брезентах для грузовых автомобилей, которые могут иметь массу до 850 г/м^2. Более легкие ткани массой от 30 до 475 г/м^2 также охватываются настоящим изобретением и используются в тех случаях, когда значение имеет масса, а другие физические параметры, например, устойчивость к истиранию, можно не принимать во внимание.

Как указывалось выше, в рамках настоящего изобретения присутствуют покрытия для грузовых автомобилей и непромокаемые брезенты, включая легкие покрытия для грузовых автомобилей сетчатого типа, обычно имеющие массу от 170 до 340 г/м^2

Исследования показали, что ПВХ-парусина, выпускаемая под товарным знаком DURASKIN, сорт N B 15 603 5, фирмой Verseidag- Indutex GmbH, Krefeld (Германия), имеет высокое содержание мономерного пластификатора. Данные ГХ- и ИК-анализов этой окрашенной в голубой цвет ткани, покрытой ПВХ, показывают, что покрытие из ПВХ содержит приблизительно 40 мас.% мономерного пластификатора.

Теоретически считают, что ПВХ-компонент, высокопластифицированный мономером, может содержать один или несколько мономерных пластификаторов из числа следующих: производные фталевой кислоты, такие как диметилфталат, дибутилфталат, диэтилфталат, дигептилфталат, ди-2-этилгексилфталат, диизооктилфталат, ди- n-октилфталат, динонилфталат, диизононилфталат, диизодецилфталат, диундецилфталат, дилаурилфталат, дитридецилфталат, диизобутилфталат, дибензилфталат, бутилбензилфталат, дициклогексилфталат, диметоксиэтилфталат, дибутоксиэтилфталат, диметилциклогексилфталат, октилдецилфталат, октилбензилфталат, n-гексил-n-децилфталат, n-октил-n-децилфталат; фталевые изомеры, такие как диметилизофталат, диоктилизофталат, ди-2-этилгексилтерефталат; производные тетрагидрофталевой кислоты, такие как ди-2-этилгексилтетрагидрофталат, ди-n-октилтетрагидрофталат; производные фосфорной кислоты, такие как трикрезилфосфат, триоктилфосфат, трифенилфосфат, октилдифенилфосфат, крезилдифенилфосфат, трихлорэтилфосфат, бисфенол-А-дифенилфосфат, бисфенол-А-диксиленилфосфат; производные адипиновой кислоты, такие как диметиладипинат, дибутиладипинат, диизодециладипинат, диизобутиладипинат, диизонониладипинат, ди-2-этилгексиладипинат, ди-n-октил-адипинат, дидециладипинат, n-октил- n-дециладипинат, n-гептил-n-нониладипинат, бензилоктиладипинат, дибутилдигликольадипинат; производные себациновой кислоты, такие как ди-n-бутилсебацинат, ди-n-октилсебацинат, ди-n- зооктилсебацинат, ди-2-этилгексилсебацинат, бутилбензилсебацинат; производные азелаиновой кислоты, такие как ди-2-этилгексилазелаинат, ди-n-гексилазелаинат, диметилазелаинат, дибензилазелаинат, дибутоксиэтилазелаинат, диизооктилазелаинат; производные лимонной кислоты, такие как триэтилцитрат, ацетилтриэтилцитрат, трибутилцитрат, ацетилтрибутилцитрат, ацетилтриоктилцитрат; эпоксипроизводные, такие как эпоксидированное соевое масло; сложные полиэфиры, такие как полипропиленадипинат, полипропиленсебацинат; хлорированные материалы, такие как хлорированный парафин и хлорированные эфиры жирных кислот; производные гликолевой кислоты, такие как метилфталилэтилгликолят, этилфталилэтилгликолят и бутилфталилбутилгликолят; производные тримеллитовой кислоты, такие как три(2-этилгексил) тримеллитат и три(n-октил-n-децило вый) тримеллитат; производные рицинолевой кислоты как метилацетилрицинолеат и бутилацетилрицинолеат; бутилолеат; нефтяные смолы минеральных масел, такие как технологические масла нефтяной серии, технологические масла ароматической серии, специализированное технологическое масло, этилен- и "-олефиновый олигомер, парафиновый воск, вазелиновое масло, светлое масло, вазелин, нефтяная сульфокислота, нефтяной сульфонат, нефтяной асфальт и нефтяная смола; растительные масла, такие как касторовое масло, хлопковое масло, соевое масло, кокосовое масло, арахисовое масло, канифоль растительного воска, сосновое масло, дипентен, размягчитель соснового дегтя, талловое масло, очищенное талловое масло; алифатическая кислота и соли алифатической кислоты, такие как рецинолевая кислота, пальмитиновая кислота, стеарат бария, стеарат кальция, стеарат магния и стеарат цинка. Из этих соединений может быть использовано одно или несколько соединений. Такие пластификаторы обычно добавляют в количестве приблизительно от 10 до 50 вес.% из расчета на общую массу ткани, покрытой ПВХ.

Полагают, что световозвращающий листовой материал с помощью клея по настоящему изобретению можно эффективно приклеить к материалам, отличным от пластифицированной ПВХ-парусины, например к поливинилиденхлориду, поливинилацетату, полистиролу, полиметилметакрилату, полиацетилу, поликарбонату, полиамиду, ацетилцеллюлозе, фторопластам, автомобильным краскам и другим подобным материалам.

Примеры и методы испытаний

Настоящее изобретение более подробно описывается с помощью следующих примеров и методов испытаний. Если не оговорено особо, то все части, проценты и соотношения даны по массе.

Аббревиатуры и торговые названия

ЭА - этилакрилат;

ЭГА-2 - этилгексилакрилат;

СА-2 - клей на основе акрильного растворителя, известный под товарным знаком AEROSET 1845 фирмы Ashland

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

Chemical Co., Columbus, OH;

СА-3 - клей, содержащий сополимер ИОА/АК (93/7), сшитый с помощью N, N'-бис-1,2-пропиленизофталамида;

СА-4 - клей на основе 65% акрилового латекса (80/16/4 ЭА/БА/АК) и 35% уретанового латекса, известный под товарным знаком BAYBOND 402a, загущенный с помощью загустителя, известного под товарным знаком QR0708 фирмы Rohm and Haas, описанный в Примерах 1-8 патента США N 5229207;

СА-5 - акриловый переносимый клей, известный под товарным знаком 9465, выпускаемый фирмой 3М и содержащий ИОА/N-ВП/АК с диизононилфталатным (ДИНФ) пластификатором, который описан в патенте США N 4985488;

ИБА - изоборнилакрилат;

КВ-1 - бензилдиметилкеталь, производимый фирмой Sartomer под товарным знаком ESCACURE KB-1;

АК - акриловая кислота;

БА - n-бутилакрилат;

ИОА - изооктилакрилат;

ГДДА - 1,6-гександиолдиакрилат;

ч - час;

мин - минута;

N,N-ДМА - N,N-диметилакриламид;

К.Т. - комнатная температура (приблизительно 20-25°С);

ПВХ/ПТ - ткань, покрытая ПВХ, известная под товарным знаком DURASKIN, сорт N B 156035;

АБФ - 4-акрилоксибензофенон;

АНТ - антрахинон;

CPIA - акриламидо-функциональный дизамещенный; ацетиларилкетон.

Методы испытаний

Статическое испытание на сдвиг

Это испытание проводят в соответствии с методикой PSTC-7, описанной в книге "Методы испытаний для самоприклеивающихся лент", 8-е издание, Pressure-Sensitive Tape Council, Glenview, IL., U.S.A. Полосу клея, который необходимо испытать, размерами 12,7 мм х 10 см, наносят на герметизирующую пленку и помещают на вертикальную панель для испытания из покрытой ПВХ ткани так, что в контакте находится полоса клея размерами 12,7 мм х 25,4 мм. Для получения хорошего контакта между клеем, герметизирующей пленкой и панелью для испытания из ткани, покрытой ПВХ, используют ручной валик. Эти образцы выдерживают в комнате с постоянными температурой (К.Т.) и относительной влажностью (приблизительно 50%) (ПТОВ) в течение 24 ч. Затем к свободному концу герметизирующей пленки прикрепляют груз в 1 кг и фиксируют время до повреждения. Устанавливают тип повреждения образцов, у которых оно обнаружено. Это испытание обычно используют для определения когезионной прочности клея при сдвиге при комнатной температуре. Однако, если адгезия к основе или к прокладке плохая или клей является излишне сшитым, то повреждение является свойством клея. Если повреждение отсутствует через 10000 мин, испытание прекращают. Кроме того, образцы подвергают термостатированию при температуре 70°С в течение 1 недели и испытывают на сдвиг при комнатной температуре по той же методике.

Испытание на смывание под давлением

Это испытание проводят в соответствии со стандартом General Motors Standard N 953 IP, март 1989 г., с целью определения способности бросающихся в глаза листовых материалов выдерживать высокое давление при мытье автомобилей струей воды. Полосу клея размерами 25,4 мм х 50,8 мм наносят на герметизирующую пленку световозвращающего листового материала с кубическими уголками и затем изделие прикладывают к образцу ткани, покрытой ПВХ. Для получения хорошего контакта между клеем и тканью, покрытой ПВХ, используют ручной валик. Эти образцы выдерживают в комнате с постоянными температурой и относительной влажностью (приблизительно 50%) (ПТОВ) в течение 24 ч. Половину образцов помещают в нагревательный шкаф для термостатирования при 70°С в течение 1 недели, а вторую половину - на 10 дней в ванну с дистиллированной водой комнатной температуры (К.Т.) Затем образцы укрепляют в зажиме так, чтобы нижняя часть листового материала находилась на расстоянии 212 мм от форсунки, подающей воду комнатной температуры или более холодную воду, а верхнюю часть наклоняют под углом 45° от водяной форсунки. Струю воды направляют на основание листового материала в течение 15 секунд при давлении около 8500 кПа. В конце испытания нижнюю часть листового материала проверяют на вспучивание от поверхности ПВХ. Если вспучивание составляет менее 1 мм, то изделие считают прошедшим испытание. Изделие считают не прошедшим испытание на смыв под давлением, если оно равномерно вспучивается более чем на 1 мм.

Испытание на Т-отслаивание

Полосу клея размерами 25,4 мм х 152,4 мм наносят слоем на герметизирующую пленку световозвращающего листового материала с кубическими уголками и прикладывают с частичным перекрыванием на ткань, покрытую ПВХ, с аналогичными размерами так, что концевая часть ткани, покрытой ПВХ, остается свободной от клея. Для получения хорошего контакта между слоем клея, герметизирующей пленкой и тканью, покрытой ПВХ, используют ручной валик. Образцы выдерживают в помещении с постоянными температурой (К.Т.) и относительной влажностью (приблизительно 50%) (ПТОВ) в течение 24 ч. Слоистую структуру листовой материал-клей-ткань, покрытую ПВХ, называют композитом. Для определения адгезионных характеристик проводят следующие испытания на отслаивание:

а) отслаивание после 24-часового выдерживания при ПТОВ;

б) отслаивание после термостатирования композита в нагревательном шкафу при 70°С в течение 1 недели;

в) отслаивание после выдерживания композита в ванне с дистиллированной водой при К.Т. в течение 10 дней.

После кондиционирования композит помещают в разрывную машину, известную под товарным знаком SINTECH, так чтобы конец листового материала с клеем был закреплен в верхнем зажиме, в нижнем зажиме - конец, состоящий только из ткани, покрытой ПВХ. Затем зажимы разводят со скоростью 30,5 см/мин и определяют усилие, требуемое для появления разделения,

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

измеряемое в фунт-сила/дюйм. Первоначальная толщина клея составляет 0,127 мм.

Примеры

Примеры 1-4 и сравнительные примеры С1-С5

Пример 1

Смесь 80 частей ИОА, 15 частей умеренно основного, способного к сополимеризации мономера N,N-ДМА, 5 частей АК, 0,10 части КВ-1 смешивают и частично полимеризуют при облучении ультрафиолетовым (УФ) светом (флуоресцентная ультрафиолетовая лампа на 40 ватт с 90% КПД излучения при длине волны 300 - 400 нм и максимуме при 351 нм, которая обеспечивает интенсивность излучения приблизительно 1-2 мВт/см ^{2}) с получением жидкой смолы с вязкостью 3000 сантипуаз (сП), которую можно наносить слоем. Затем к жидкой смоле добавляют 0,1 части КВ-1 и 0,08 части ГДДА путем смешивания. Образец наносят слоем толщиной 127 мкм между двумя обработанными силиконом прокладками из сложного полиэфира и подвергают полимеризации в массе с помощью той же флуоресцентной УФ-лампы. Общая доза УФ-облучения составляет приблизительно 300 мДж/см^2 что дает клей, эффективный при кратковременном прижатии. В соответствии с описанными методами испытаний готовят образцы. Основа представляет собой двухслойную пленку, содержащую слой полиуретана толщиной 0,64 мм и усиливающий слой толщиной 1,0 мм из поликарбоната, причем полиуретановый слой обращен к клею.

Результаты испытаний примеров 1-4 и сравнительных примеров С1, С2, С3, С4 и С5 представлены в таблице 1.

Пример 2

Готовят и испытывают образец в соответствии с методикой примера 1, за исключением того, что используют 80 частей ИОА, 18 частей N,N-ДМА, 2 части АК и 0,08 части ГДДА.

Пример 3

Готовят и испытывают образец в соответствии с методикой примера 1, за исключением того, что используют 80 частей БА, 18 частей N,N-ДМА, 2 части АК и 0,08 части ГДДА.

Пример 4

Готовят и испытывают образец в соответствии с методикой примера 1, за исключением того, что используют 60 частей ИОА, 25 частей ИБА, 15 частей N, N-ДМА и 0,08 части ГДДА.

Сравнительный пример С1

Готовят образец в соответствии с методикой примера 1, за исключением того, что используемый клей содержит 65 частей ИОА, 33 части ИБА и 2 части акриловой кислоты (АК). В таблице 1 пример обозначен как СА-1.

Сравнительный пример С2

Для этого сравнительного примера готовят образец в соответствии с методикой примера 1, за исключением того, что используют клей СА-2.

Сравнительный пример С3

Для этого сравнительного примера готовят образец в соответствии с методикой примера 1, за исключением того, что используют клей СА-3.

Сравнительный пример С4

Для этого сравнительного примера готовят образец в соответствии с методикой примера 1, за исключением того, что используют клей СА-4.

Сравнительный пример С5

Для этого сравнительного примера готовят образец в соответствии с методикой примера 1, за исключением того, что используют клей СА-5.

Значение отслаивания менее 3,5 Н/см считаются неприемлемыми, а величины более 5,3 Н/см - предпочтительными. Клеи СА-3 и СА-4 имеют неприемлемые характеристики по меньшей мере в двух из трех испытаний на Т-отслаивание. Клей СА-5 имеет значения, близкие к неприемлемому интервалу при испытании на Т-отслаивание как после термостатирования, так и после пропитывания водой.

Клеи СА-1 и СА-2 обладают высокой начальной прочностью на Т-отслаивание и высокой прочностью на Т-отслаивание после 10-дневного пропитывания водой, но отличается плохой прочностью на Т-отслаивание после термостатирования. Клей, по-видимому, абсорбирует пластификатор в процессе термостатирования и в результате его качество падает.

Кроме того, клеи сравнительных примеров СА-1, СА-2, СА-3, СА-4 и СА-5 после термостатирования не выдерживают испытания при смывании под давлением.

С другой стороны, предпочтительный заявляемый клей примера 1 имеет приемлемую прочность на Т-отслаивание во всех испытаниях. Его начальная адгезия высокая (приблизительно 12,1 Н/см). После термостатирования и после пропитывания водой адгезия падает, но в обоих испытаниях остается достаточно улучшенной в сравнении с адгезией клеев, приведенных сравнительных примеров. Кроме того, этот клей выдерживает испытание на смывание после термостатирования и после пропитывания водой.

При сравнимых температурах стеклования (T_c) рецептура, содержащая ИОА/ИБА/NN-ДМА в соотношении 60/25/15 (пример 4), обладает более низкой начальной прочностью на отслаивание и после термостатирования, чем рецептура примера 1, содержащая ИОА/NN-ДМА/АК в соотношении 80/15/5. Однако клей примера 4 имеет прочность на отслаивание после 10-дневного пропитывания водой не намного меньшую, чем после 24-часового выдерживания при К.Т. Отсутствие АК и присутствие гидрофобного акрилата, ИБА способствует сохранению качества клея после погружения в воду. Эта рецептура и все рецептуры ИОАНОА/NN-ДМА/АК выдерживают испытания на смывание водой под давлением как после термостатирования, так и после пропитывания водой.

Кроме того, следует отметить, что клей примера 3 имеет более высокую прочность на Т-отслаивание, чем клей примера 2.

Примеры 5-9

Пример 5

Готовят смесь с использованием 80 частей ИОА, 15 частей NN-ДМА, 5 частей АК и 0,04 части КВ-1. Эту смесь частично полимеризуют в атмосфере, обогащенной азотом, при

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

экспозиции ультрафиолетовым светом (лампа с ультрафиолетовым излучением на 40 ватт) с получением жидкой смолы с вязкостью приблизительно 3000 сП, которую можно наносить в виде слоя. Затем к жидкой смоле добавляют 0,05 части ГДДА и 0,16 части КВ-1 и полученную смесь наносят с помощью ножа на обработанную силиконом бумагу, покрытую слоем полиэтилена толщиной 0,127 мм. Полученный состав затем облучают ультрафиолетовым излучением, имеющим спектральный выход 300-400 нм с максимумом 351 нм в среде, обогащенной азотом. В процессе экспозиции используют интенсивность излучения приблизительно 3 мВт/см^2 в течение достаточного промежутка времени для получения суммарной энергии 550 мДж/см^2

Клеи, представленные в примерах 5-9, испытаны в соответствии с методиками испытаний, описанными выше, и полученные результаты представлены в таблице 2.

Пример 6

Готовят образец для испытаний и испытывают в соответствии с методикой примера 5, за исключением того, что до стадии частичной полимеризации добавляют 0,075 части АБФ, а к жидкой смоле вместо 0,05 части добавляют 0,04 части ГДДА.

Пример 7

Готовят образец для испытаний и испытывают в соответствии с методикой примера 5, за исключением того, что 0,108 части АБФ заменяют на ГДДА, на первой стадии в процессе экспозиции используют интенсивность излучения приблизительно 3 мВт/см^2 в течение достаточного времени для получения суммарной энергии 450 мДж/см^2 а на второй стадии для отверждения используют УФ-излучение высокой интенсивности, получаемое с помощью ртутной лампы умеренного давления, в течение времени, достаточного для достижения суммарной энергии 250 мДж/см^2.

Пример 8

Готовят образец для испытаний и испытывают в соответствии с методикой примера 7, за исключением того, что АБФ заменяют на 0,09 части АНТ.

Пример 9

Готовят образцы для испытаний и испытывают в соответствии с методикой примера 7, за исключением того, что АБФ заменяют на 0,3 части СРIА.

Изделия по настоящему изобретению, изготовленные с использованием клеев примеров 5-9, выдерживают статические испытания на сдвиг и обладают приемлемыми значениями прочности на Т-отслаивание во всех испытаниях. Начальная адгезия всех клеев этих примеров высокая. Эта величина падает как после термостатирования, так и после пропитывания водой, но Т-отслаивание в обоих испытаниях значительно лучше, чем в сравнительных примерах, представленных в таблице 1. Кроме того, клеи примеров 5-9 выдерживают индивидуальное смывание водой под давлением после термостатирования и после пропитывания водой.

Таким образом, клеевые рецептуры на основе ИОА/NN-ДМА/АК и БА/NN-ДМА/АК: рецептура, содержащая БА/NN-ДМА/АК (80/18/2), и клей, состоящий из ИОА/NN-ДМА/АК (80/15/5), являются особенно предпочтительными для использования в настоящем изобретении.

Другие модификации клеев и изделий настоящего изобретении очевидны для квалифицированного в данной области специалиста. Следовательно, ни прилагаемая формула изобретения, ни специально описанные примеры осуществления изобретения не ограничивают его.

Формула изобретения:

1. Изделие, содержащее: а) слой эффективного при кратковременном прижатии клея, содержащего сшитый сополимер из 100 мас.ч. мономера из элементов (i), (ii), (iii) и необязательно (iv), при этом сополимер включает: (i) приблизительно от 50 до 90 мас.ч., по меньшей мере, одного мономера, выбранного из группы, состоящей из первого монофункционального акрилатного или метакрилатного сложного эфира нетретичного алкилового спирта и их смесей, алкильная группа которых содержит приблизительно от 4 до 12 атомов углерода, который, как гомополимер, имеет температуру стеклования менее чем -25 °С; (ii) приблизительно от 10 до 25 мас.ч., способных к сополимеризации N,N-диалкилзамещенных амидов; (ii) приблизительно от 5 до 7 мас.ч. кислотного мономера, способного к сополимеризации с мономерами из элементов (i) и со способными к сополимеризации N, N-диалкилзамещенными амидами из элемента (ii), при этом способные к сополимеризации N,N-диалкилзамещенные амиды присутствуют в молярном избытке; (iv) от 0 до приблизительно 30 мас.ч. второго монофункционального акрилатного или метакрилатного эфира нетретичного спирта, имеющего, как гомополимер, температуру стеклования, равную или выше чем -25 °С и (v) приблизительно от 0,01 до 1 мас.% сшивающего агента из расчета на общую массу (i)+(ii)+(iii)+(iv), где относительные количества мономеров выбраны так, чтобы изделие выдерживало, по меньшей мере, три испытания из группы, включающей испытание на смывание водой под давлением после пропитывания водой, испытание на смывание водой под давлением после термостатирования, статическое испытание на сдвиг (начальный), статическое испытание на сдвиг после термостатирования, испытание на Т-отслаивание (начальное), испытание на Т-отслаивание после термического кондиционирования, испытание на Т-отслаивание после пропитывания водой, и б) основу, на которую нанесен клей.

2. Изделие по п.1, отличающееся тем, что к основе с помощью эффективного или кратковременном прижатии клея приклеен ПВХ-компонент, высокопластифицированный мономером, имеющий, по меньшей мере, одну поверхность.

3. Изделие по п. 2, отличающееся тем, что указанная основа выбрана из группы, состоящей из i) прозрачного световозвращающего листового материала, имеющего по существу плоскую поверхность и структурированную вторую поверхность, причем структурированная вторая поверхность содержит множество канавок, ограничивающих множество остроконечных выступов, полимерной герметизирующей пленки, прикрепленной к структурированной второй поверхности на множестве участков,

RU 2154578 C2

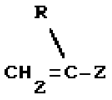
RU 2154578 C2

причем герметизирующая пленка контактирует с указанным клеем, ii) металлизированного световозвращающего листового материала, имеющего по существу плоскую поверхность и структурированную вторую поверхность, причем на структурированной поверхности расположен слой металла, а клей контактирует с металлическим слоем, iii) не подвергающейся воздействию света поверхности бисерного световозвращающего листового материала и iv) неотражающих основ, выбранных из группы, состоящей из полимерных пленок и мягких металлических пленок.

4. Изделие по п.2, отличающееся тем, что указанный ПВХ-компонент, высокопластифицированный мономером, представляет собой ткань, покрытую ПВХ, высокопластифицированным мономером.

5. Изделие по п.4, отличающееся тем, что ПВХ-компонент содержит от 10 до приблизительно 50 мас.% мономерного пластификатора.

6. Изделие по п.1, отличающееся тем, что указанные N,N-диалкилзамещенные амиды выбраны из мономеров общей формулы (I)



где R выбран из группы, состоящей из -H и $-CH_3$;

Z представляет собой $-C(=O)NR^1R^2$;

R^1 и R^2 независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из алкильных групп, имеющих от 1 до 10 атомов углерода.

7. Изделие по п.1, отличающееся тем, что первый монофункциональный мономер акрилатного или метакрилатного эфира выбран из группы, состоящей из n-бутилакрилата, n-бутилметакрилата, изобутилакрилата, 2-метилбутилакрилата, 2-этилгексилакрилата, n-октилакрилата, изооктилакрилата, изооктилметакрилата, изононилакрилата, изодецилакрилата, а также их смесей.

8. Изделие по п.1, отличающееся тем, что способные к сополимеризации N, N-диалкилзамещенные амиды выбраны из группы, состоящей из N,N-диметилакриламида, N, N-диметилметакриламида, N,N-диэтилакриламида, N,N-диэтилметакриламида, а также их смесей.

9. Изделие по п. 1, отличающееся тем, что кислый мономер выбран из группы, состоящей из этиленоненасыщенных карбоновых кислот, этиленоненасыщенных сульфокислот, этиленоненасыщенных фосфорных кислот, а также их смесей.

10. Изделие по п.9, отличающееся тем, что кислый мономер выбран из группы, состоящей из акриловой кислоты, метакриловой кислоты, итаконовой кислоты, фумаровой кислоты, кротоновой кислоты, цитраконовой кислоты, малеиновой кислоты, β-карбоксиэтилакрилата, сульфоэтилметакрилата и их смесей.

11. Изделие по п.1, отличающееся тем, что сшивающий агент выбран из группы, состоящей из многофункциональных акрилатов, замещенных триазинов, моноэтиленоненасыщенных силанов, водородотщепляющих соединений, способных к сополимеризации фотоинициаторов с α-расщеплением, бисамидных соединений и способных к сополимеризации сшивающих агентов, активируемых нагреванием.

12. Способ соединения ПВХ-компонента, высокопластифицированного мономером, с основой, включающий операции: а) получения композиции эффективного при кратковременном прижатии клея, содержащего сшитый сополимер из 100 мас.ч. мономера из элементов (i), (ii), (iii) и необязательно (iv), где сополимер содержит: (i) приблизительно от 50 до 90 мас.ч., по меньшей мере, одного мономера, выбранного из группы, состоящей из первого монофункционального акрилатного или метакрилатного сложного эфира нетретичного алкилового спирта и их смесей, алкильная группа которых содержит приблизительно от 4 до 12 атомов углерода, который, как гомополимер, имеет температуру стеклования менее чем -25°C; (ii) приблизительно от 10 до 25 мас.ч. способных к сополимеризации N, N-диалкилзамещенных амидов; (iii) приблизительно от 5 до 7 мас.ч. кислотного мономера, способного к сополимеризации с мономерами из элементов (i) и со способными к сополимеризации N,N-диалкилзамещенными амидами из элемента (ii), при этом способные к сополимеризации N,N-диалкилзамещенные амиды присутствуют в молярном избытке; (iv) от 0 до приблизительно 30 мас.ч. второго монофункционального акрилатного или метакрилатного сложного эфира нетретичного спирта, имеющего, как гомополимер, температуру стеклования, равную или выше чем -25°C, и (v) приблизительно от 0,01 до 1 мас.% сшивающего агента, взятого из расчета на общую массу (i)+(ii)+(iii)+(iv); б) нанесения композиции клея на ПВХ-компонент, высокопластифицированный мономером, или на поверхность основы, или на обе указанные поверхности, а также в) соединение основы с ПВХ-компонентом, при этом композицию клея располагают между ПВХ-компонентом и материалом, образующим указанную поверхность основы.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что указанная основа выбрана из группы, состоящей из i) прозрачного световозвращающего листового материала, имеющего по существу плоскую поверхность и структурированную вторую поверхность; причем структурированная вторая поверхность состоит из множества канавок, ограничивающих множество остроконечных выступов, полимерной герметизирующей пленки, прикрепленной к структурированной второй поверхности на множестве участков, причем указанная пленка контактирует с указанным клеем, ii) металлизированного световозвращающего листового материала, имеющего по существу плоскую поверхность и структурированную вторую поверхность, причем на структурированной поверхности расположен слой металла, а клей контактирует с металлическим слоем, iii) не подвергающейся воздействию света поверхности бисерного световозвращающего листового материала и iv) неотражающих основ, выбранных из группы, состоящей из полимерных пленок и мягких металлических пленок.

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

14. Способ по п.12, отличающийся тем, что способные к сополимеризации N, N-диалкилзамещенные амиды присутствуют в количестве приблизительно от 14 до 20 мас.ч.

15. Способ по п.12, отличающийся тем, что способные к сополимеризации N, N-диалкилзамещенные амиды выбраны из группы, состоящей из N,N-диметилакриламида, N, N-диметилметакриламида, N,N-диэтилакриламида, N,N-диэтилметакриламида и их смесей.

16. Способ по п.12, отличающийся тем, что после операции (б) и до операции (в) клей подвергают воздействию условий, достаточных для сшивания клея.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что в указанные условия включено воздействие на клей электронным лучом.

18. Способ соединения ПВХ-компонента, высокопластифицированного мономером, с основой, включающий следующие операции: а) заполнение мешка исходным веществом, содержащим 100 мас.ч. мономера из компонентов (i), (ii), (iii), (vi), необязательно (iv) и (v), при этом исходное вещество содержит: (i) приблизительно от 50 до 90 мас.ч., по меньшей мере, одного мономера, выбранного из группы, состоящей из первого монофункционального акрилатного или метакрилатного сложного эфира нетретичного алкилового спирта и их смесей, алкильная группа которых содержит приблизительно от 4 до 12 атомов углерода, который, как гомополимер, имеет температуру стеклования менее -25 °C; (ii) приблизительно от 10 до 25 мас.ч. способных к сополимеризации N,N-диалкилзамещенных амидов; (iii) приблизительно от 5 до 7 мас.ч. кислотного мономера, способного к сополимеризации с мономером или мономерами из элемента (i) и со способными к сополимеризации N, N-диалкилзамещенными амидами из элемента (ii), при этом способные к сополимеризации N,N-диалкилзамещенные амиды присутствуют в молярном избытке; (iv) от 0 до приблизительно 30 мас.ч. второго монофункционального акрилатного или метакрилатного сложного эфира нетретичного спирта, имеющего, как гомополимер, температуру стеклования, равную или выше -25°C; (v) приблизительно от 0,01 до 1 мас.% сшивающего агента, взятого из расчета на общий вес компонентов (i)+(ii)+(iii)+(iv), и (vi) приблизительно от 0,01 до 0,05 мас.% фотоинициатора, взятого из расчета на общую массу мономеров моментальных композиций эффективного при кратковременном прижатии клея; б) воздействие на мешок, заполненный исходным веществом, ультрафиолетовым излучением, для получения клея; в) экструдирование мешка, содержащего клей, на подкладку; г) воздействие излучением на клей из экструдированного мешка; д) нанесение клея на ПВХ-компонент, высокопластифицированный мономером, или на поверхность основы, или на обе указанные поверхности, и е) соединение основы с ПВХ-компонентом, при этом композицию клея располагают между ПВХ-компонентом и указанной поверхностью основы.

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

Таблица 1

Пр.	Состав	Т-отслаивание (Н/см)[1]	Т-отслаивание (фунт-сила/дюйм[1])	T_c (°C)
1	ИОА/NN-ДМА/АК/ГДДА	12,1, 5,8, 4,9	6,9, 3,3, 2,8	-3
2	ИОА/NN-ДМА/АК/ГДДА	9,3, 5,1, 6,1	5,3, 2,9, 3,5	-14
3	БА/NN-ДМА/АК/ГДДА	11,9, 5,6, 7,0	6,8, 3,2, 4,0	-13
4	ИОА/ИБА/NN-ДМА/АК/ГДДА	7,4, 5,1, 6,5	4,2, 2,9, 3,7	0
СА-1	ИОА/ИБА/АК/ГДДА	7,2, 0,7, 6,5	4,1, 0,4, 3,7	-8
СА-2	AEROSET 1845	10,5, 1,8, 8,6	6,0, 1,0, 4,9	-35
СА-3	ИОА/АК	4,0, 0,5, 1,9	2,3, 0,3, 1,1	-
СА-4	65 % акрильного латекса (80/16/4 ЭА/БА/АК) и 35 % уретанового латекса	3,0, 4,9, 0,7	1,7, 2,8, 0,4	-
СА-5	ИОА/N-ВП/АК/ДИНФ	4,7, 3,5, 3,3	2,7, 2,0, 1,9	-4

[1] Усилие отслаивания (начальное, после 7 дней в нагревательном шкафу, после 10-дневного пропитывания водой)

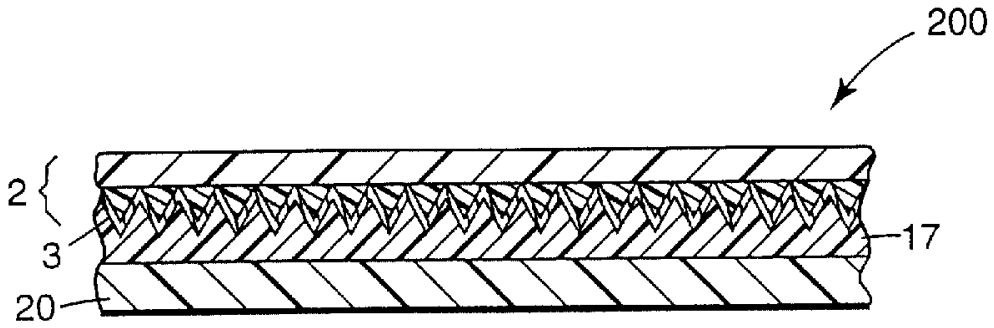
RU 2154578 C2

RU 2154578 C2

Таблица 2

Пр.	Состав	Количества	Т-отслаивание (Н/см)[1]	Т-отслаивание (фунт-сила/дюйм)[1]
5	ИОА/NN-ДМА/АК/ГДДА/КВ-1	80/15/5/0,05/0,2	11,1, 6,3, 3,6	6,3, 3,6, 3,6
6	ИОА/NN-ДМА/АК/ГДДА/ АБФ/КВ-1	80/15/5/0,04/ 0,075/0,2	12,6, 7,4, 7,7	7,2, 4,2,4,4
7	ИОА/NN-ДМА/АК/АБФ/КВ-1	80/15/5/0,108/0,2	13,3, 7,0, 8,4	7,6, 4,0, 4,8
8	ИОА/NN-ДМА/АК/АНТ/КВ-1	80/15/5/0,09/0,2	13,1, 7,2, 9,3	7,5, 4,1, 5,3
9	ИОА/NN-ДМА/АК/СРIА/КВ-1	80/15/5/0,3/0,2	11,9, 8,8, 8,1	6,8, 5,0, 4,6

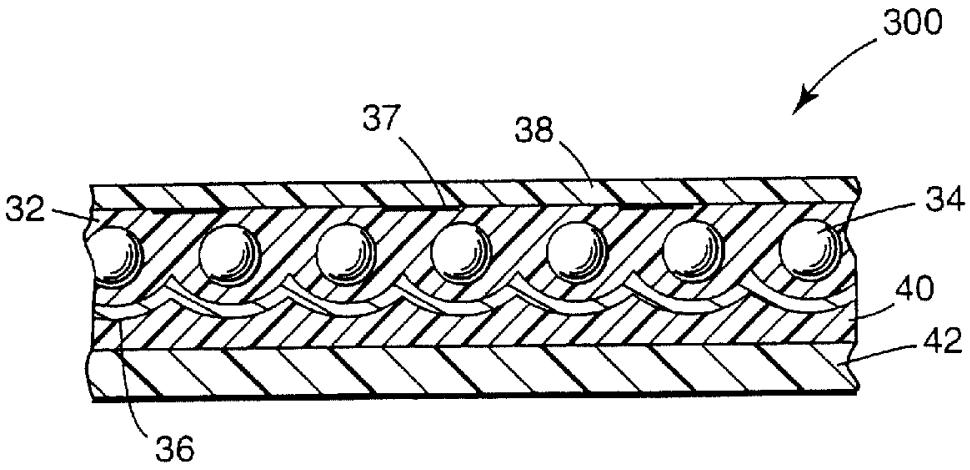
[1] Усилие отслаивания (начальное, после 7 дней в нагревательном шкафу, после 10-дневного пропитывания водой)



Фиг.2

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2



Фиг.3

RU 2154578 C2

RU 2154578 C2