



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

202507

(11) (B2)

/22/ Přihlášeno 10 08 78  
/21/ /PV 5240-78/  
/32//31//33/ Právo přednosti  
od 11 08 77 /P 27 36 147.3/  
Německá spolková republika

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 J 3/00.

(40) Zveřejněno 31 03 80

(45) Vydáno 15 04 83

(72) Autor vynálezu

SCHERMANN WALTER dr., HOLST ARNO dr., WIESBADEN  
a FISCHER WILHELM dr., PIRMASENS /NSR/

(73) Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. /NSR/

## (54) Vodní páru přijímající a vodní páru propouštějící lepidlo

Tento vynález se týká lepidla se zlepšenou schopností přijímat a propouštět vodní páru s přísadou hydrofilních polymerů, způsobu jeho výroby a použití tohoto lepidla.

Při nanášení lepidla na substrát a při následném slepování s druhým stejným nebo odlišným substrátem se většinou mezi oběma substráty vytváří vodní páru nepropouštějící bariéra tvořená filmem lepidla. Obzvláště při výrobě a zpracování povrstvených textilií (například pro obleky do jakéhokoliv počasí nebo pro plachty) a přírodních a syntetických usní (například pro obuvnické svrškové materiály, pro obuvnické podšívky, pro účely čalounické a pro svrchní ošacení) je však rozhodujícím požadavkem, aby materiál přijímal a propouštěl vodní páru, aby se například na těle při nošení vytvářel příjemný pocit a pohodlnost při nošení. Potřebné použití lepidel při výrobě a zpracování těchto materiálů je tedy nutně spojeno s určitými nedostatky shora uvedených vlastností. Proto nechyběly snahy tento nedostatek lepidel odstranit.

Požadované vlastnosti lze dosahovat v podstatě čtyřmi dosud známými způsoby:

1. Perforováním vrstvy lepidla vytvářením nepatrných dírek ve vrstvě. Propustnost lepidlové vrstvy pro vodní páru je pak však omezena na perforované části vrstvy a ostatní podíly vrstvy zůstávají pro vodní páru nepropustné; tento způsob také neovlivňuje vůbec schopnost vrstvy přijímat vodní páru nebo ji ovlivňuje jen nepatrně.

2. Nanášením lepidla na substrát takovým způsobem, aby byl tento substrát jen nedokonalě pokryt, například ve formě jednotlivých skvrn, nátěrů nebo bodů. Tento způsob však ve velké míře ovlivňuje pevnost spojení dvou substrátů, takže je použití tohoto způsobu omezeno na málo zvláštních oborů. Kromě toho zůstávají shora popsány nedostatky na místech pokrytých lepidlem.

3. Při použití lepidel obsahujících rozpouštědlo se rozpouštědlo může z vrstvy lepidla odstranit takovým způsobem, že vznikne určitá porozita. Tento způsob poskytuje sice do jisté míry vrstvy lepidla propustné pro vodní páru, dochází k tomu však jen při přesném způsobu provádění v uspokojivé míře a vznikají často nerovnoměrně vytvořené vrstvy, takže pevnost lepeného spoje dvou substrátů může být nerovnoměrná. Kromě toho je schopnost přijímat vodní páru také u těchto vrstev velmi omezená.

4. Do lepidla se přimísí hydrofilní polymer, který má vést ke vzniku požadovaných vlastností. Tento způsob je však omezen na určité typy lepidel a poskytuje sice užitečné hodnoty propustnosti pro vodní páru, nedosahuje se však schopnosti přijímat vodní páru.

V německém patentovém spise číslo 1 006558 je popsáno lepidlo z butadienového směsného polymeru (směsný polymer butadienu a methylisopropenylketonu) a z derivátu celulózy. Jakožto vhodné deriváty celulózy se uvádějí estery celulózy, jako je dusičnan nebo acetat celulózy a ethery celulózy, jako je benzylcelulóza. Množství uvedených, zpravidla filmotvorných derivátů celulózy má být 25 až 75 % hmotnostních se zřetelem na směsný polymer; takto připravená lepidla mají mít vysokou pevnost lepeného spoje.

Při způsobu výroby lepidel na bázi ve vodě rozpustných, vysokopolymerních látek obsahujících hydroxylové skupiny podle DE vyložené přihlášky DAS číslo 10 75 773 se tato látka v jemně rozptýlené formě nechává reagovat se sesilující aldehydem nebo ketonem tak dlouho, až je ve vodě nerozpustná nebo až se ve vodě rozpouští již velmi pomalu, je však vodou ještě bobtnatelná a pak se menší podíl takto upravené látky smísí s větším podílem lepidla na bázi derivátů celulózy rozpustných ve vodě. Pro tento způsob mají být vhodné deriváty celulózy, zvláště ethery celulózy, modifikované škroby, rostlinné gummy nebo polyvinylalkohol. Jakožto z hlediska příznivých užitkových a technických vlastností se uvádějí zlepšení rozšířitelnosti a hladkosti.

Z DE zveřejňovacího spisu DOS číslo 18 09 124 je známa lepidlová hmota, která obsahuje ve vodě rozpustný nebo vodou bobtnatelný hydrokoloid nebo směs takových hydrokoloidů a ve vodě nerozpustné, viskózní pojídlo na bázi přírodního nebo syntetického kaučuku. Jakožto vhodné hydrokoloidy se uvádějí polyvinylalkohol, pektin, arabská guma, želatina, algináty, karboxymethylcelulóza, polyethylenglykoly, karboxypolymethyleny a polyoxyethyleny. Lepidlová hmota má ihned přilnout na nejručnější mokré plochy a neztrácet lepicí vlastnosti ani tehdy, jestliže suché, lepidlovou hmotou spojené plochy, zvlhnou.

V DE vyložené přihlášce DAS číslo 23 64 12 se popisuje lepidlová směs citlivá na tlak, která sestává z 90 až 99 dílů hmotnostních lepidlového kopolymeru z alkyakrylátu, jehož alkylové skupiny obsahují 1 až 14 atomů uhlíku, přičemž střední počet atomů uhlíku je 4 až 12, s monomermi majícím jednu dvojnou vazbu a tedy kopolymerovatelným a z 10 až 1 dílu hmotnostního hydroxyethylcelulózy. Jakožto obor použití se uvádí použití této lepidlové směsi jako lepidlové vrstvy propustné pro plyny a vlhkost na substrátu propustném pro plyny a vlhkost pro vytváření na tlak citlivých, prodyšných lepicích pásů nebo lepicích listových materiálů. Úkolem tohoto vynálezu je navrhnout se zřetelem na stav techniky lepidla se zlepšenou schopností přijímat a propouštět vodní páru, přičemž by lepidlo mohlo obsahovat nejručnější pojídla v nejručnějších lepidlových systémech.

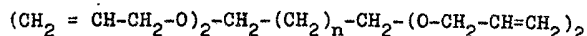
Vynález se týká vodní páru přijímajícího a vodní páru propouštějícího lepidla, obsahujícího alespoň jedno organické, ve vodě nerozpustné pojídlo, přísadu alespoň jednoho hydrofilního polymeru a popřípadě organické rozpouštědlo a/nebo vodu, které je vyznačeno tím, že obsahuje jakožto hydrofilní polymer 5 až 30 % hmotnostních, vztaženo na sušinu lepidla jako celek, bobtnatelných částic o průměru až 250 mikrometrů, alespoň z 50 % hmotnostních ve vodě nerozpustných etherů škrobu nebo celulózy, modifikovaných tepelnou energií, zářením nebo sesítním přídatnou chemickou sloučeninou.

Bobtnatelným polymerem se míní takový polymer, který bobtná ve vodných kapalinách, které obsahují zvláště více než 50 % hmotnostních vody, nebo jestliže se nějakým jiným způsobem

uvádí do styku s molekulami vody (například ve formě vodní páry). Jakožto bobtnatelné, modifikované polymery o malých částicích, to znamená zvláště v práškové formě nebo ve formě vláken, o velikosti částic menší než 250 mikrometrů nebo až 250 mikrometrů, s výhodou menších nebo rovných 150 mikrometrů se pro lepidla podle vynálezu například uvádějí:

Sesíťný polyalkylenoxid podle DE zveřejňovacího spisu DOS číslo 20 48 721; při způsobu výroby tohoto produktu se zpracovávají ve vodě rozpustné polyalkylenoxidy dostatečně silným ionizujícím zářením k dosažení sesíťnění a nerozpustnosti polymeru. Ozáření se může provádět s polyalkylenoxidem v pevné formě nebo v roztoku.

Absorpční, sesíťný směsný polymer obsahující karboxylové skupiny podle DE zveřejňovacího spisu DOS číslo 25 07 011 z alfa,beta-nenasycených kyselin a z acetalu obecného vzorce




kde n znamená nulu, číslo 1 nebo 2. Jako alfa,beta-nenasycených kyselin se používá zvláště kyseliny akrylové, methakrylové, itakonové, alfa-fenylakrylové nebo alfa-benzylakrylové kyseliny; při výrobě směsného polymeru se s výhodou používá na 85 až 99,9 % jedné z nenasycených kyselin 0,1 až 15 % acetalu.

Hydrokoloidní polymer podle US patentového spisu číslo 3 670731 (odpovídá DE zveřejňovacímu spisu DOS číslo 16 42 072), který se sesíťněním převede do formy nerozpustné ve vodě a který je schopen přijímat a také zadržovat kapaliny; uvádějí se zvláště určité polyakrylamidy, soli hydrolyzovaných polyakrylamidů a alkalických solí a soli alkalických kovů polystyrensulfonylů.

Ve vodě bobtnající, sesíťný, nerozpustný fyziologicky vhodný polymer podle US patentového spisu číslo 3 669103 (odpovídá DE zveřejňovacímu spisu DOS číslo 16 17 998) ze skupiny poly-N-vinylpyrrolidonu, polyakrylamidu, polyakrylové kyseliny a polyglykolů.

Podle DE zveřejňovacího spisu DOS číslo 25 41 035 vyráběné alespoň z větší části ve vodě nerozpustné, vodou bobtnající savé polymery, které se vyrábějí tak, že se v homogenní fázi etherifikuje polyhydroxymethylen ve vodně alkalickém roztoku s alfa-halogenkarboxylovou kyselinou a před etherifikací, v průběhu etherifikace nebo po etherifikaci se nechá reagovat se sesíťujícím prostředkem polyfunkčním oproti polyhydroxymethylen v alkalickém prostředí.

Zvláště jsou použitelné tyto bobtnatelné, modifikované deriváty uhlohydrátů, v rámci tohoto vynálezu: soli alkalických kovů karboxymethylcelulózy, které se tepelně zpracovávají a jsou bobtnatelné ve vodě podle amerického patentového spisu číslo 2 639239. Při působení pro výrobu těchto produktů se rozpustnost ve vodě rozpustné soli alkalického kovu karboxymethylcelulózy, která má substituční stupeň, to znamená počet substituovaných hydroxylových skupin na anhydro-glukóze 0,5 až asi 1, snižuje tak, že se na tuto suchou sůl v jemně rozptýlené formě působí teplotou asi 130 až 210 °C, čímž se získají vysoce bobtnatelné gelové částice.

Ve vodě nerozpustné, tepelně zpracované karboxyalkylcelulózy nasávající a zadržující kapaliny podle US patentového spisu číslo 3 723413 (odpovídá DE zveřejňovacímu spisu DOS číslo 2 314689); při způsobu výroby tohoto produktu se postupuje tak, že se

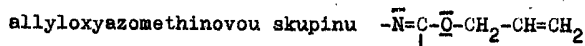
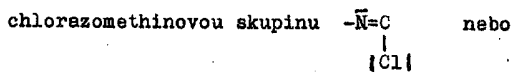
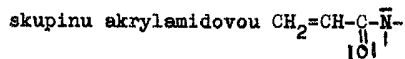
a) celulózové materiály zpracovávají karboxyalkylačními reaktivními složkami a tím se vytvoří ve vodě rozpustná karboxyalkylcelulóza se středním substitučním stupněm větším než 0,35 karboxyalkylových zbytků na anhydroglukózovou jednotku v celulóze, avšak se špatnými vlastnostmi se zřetelem na savost a zadržování kapalin,

b) odstraní se takový podíl karboxyalkylační reakční složky a v průběhu reakce vytvořených vedlejších produktů, aby jich zůstalo alespoň asi 3 % hmotnostní, vztaženo na hmotnost ve vodě rozpustné karboxyalkylcelulózy a

c) karboxyalkylcelulóza se v přítomnosti zbylých karboxyalkylačních reakčních složek a vedlejších produktů reakce podrobuje tepelnému zpracování, čímž se stává nerozpustnou ve vodě a získá své vynikající vlastnosti se zřetelem na savost a zadržování kapalin.

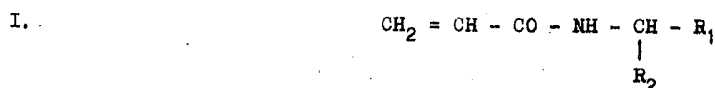
Savá karboxymethylcelulózová vlákna, vhodná pro použití ve vláknitých materiálech vhodných pro absorpci a zadržování vodných roztoků a v podstatě nerozpustná ve vodě podle US patentového spisu číslo 3 589364 (odpovídá DE zveřejňovacímu spisu DOS 1 912740); taková vlákna sestávají z vláken sesíťených za mokra ze solí karboxymethylcelulózy rozpustných ve vodě se substitučním stupněm asi 0,4 až 1,6 a mají původní vláknitou strukturu. Jako sesíťujícího prostředku se s výhodou používá asi 3 až 10 % hmotnostních epichlorhydrinu.

Chemicky sesíťený bobtnatelný ether celulózy podle US patentového spisu číslo 3 936441 (odpovídá DE zveřejňovacímu spisu číslo 2 357079); tento sesíťený ether celulózy, zvláště z karboxymethylcelulózy, karboxymethylhydroxyethylcelulózy, hydroxyethylcelulózy nebo methylhydroxyethylcelulózy se připravuje tak, že se o sobě ve vodě rozpustný ether v alkalickém prostředí nechá reagovat se sesíťujícím prostředkem, který má jako funkční skupiny



dichloroctovou kyselinu nebo fosforoxychlorid.

Chemicky modifikovaný bobtnatelný ether celulózy podle US patentového spisu číslo 3 965091 (odpovídá DE zveřejňovacímu spisu DOS číslo 2 358150); tyto nikoliv sesíťením modifikované ethery celulózy se připravují tak, že se o sobě rozpustný ether v alkalickém reakčním prostředí nechá reagovat s monofunkční reaktivní sloučeninou, která má jeden z těchto vzorců:



kde znamená  $\text{R}_1$  hydroxylovou skupinu, acylaminoskupinu, nebo esterifikovanou karbaminoskupinu a  $\text{R}_2$  atom vodíku nebo karboxylovou skupinu, nebo



Chemicky sesíťené, bobtnatelné ethery celulózy podle DE zveřejňovacího spisu číslo 2 519927; tyto sesíťené ethery celulózy se připravují tak, že se nechají o sobě známé ve vodě rozpustné ethery v alkalickém prostředí reagovat s bisakrylamidovou kyselinou jakožto se sesíťujícím prostředkem.

Volně tekoucí, zářením sesíťené, ve vodě bobtnatelné hydrofilní uhlohydráty podle DE vyložené přihlášky DAS číslo 2 264027; tyto produkty se připravují tak, že

a) alespoň jeden ve vodě rozpustný práškovitý polymerní uhlohydrát se tak promísí s takovým množstvím alespoň jednoho práškovitého inertního plnidla, jehož částice jsou men-

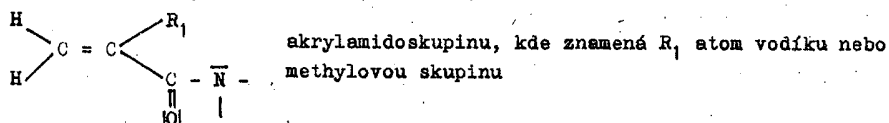
ší než částice uhlohydrátu, že je podstatná část povrchu práškovitého uhlohydrátu pokryta,

b) za pokračujícího mísení se směs za důkladného míchání uvádí do styku s jasně rozptýleným proudem vody v takovém množství, aby směs zůstávala ve formě volně tekoucích částic a

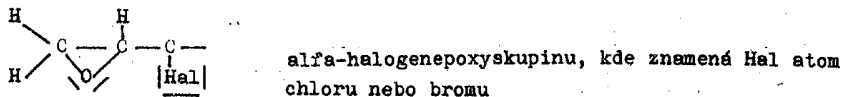
c) pak se získaná směs až do sesítění polymerního uhlohydrátu ozařuje ionizačním zářením.

Za dodržení těchto reakčních stupňů se mohou získat také z určitých jiných polymerů, jako je polyethylenoxid nebo polyvinylalkohol, stejné produkty.

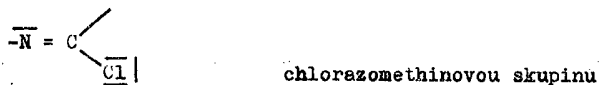
Chemicky sesítěné nebo jinak modifikované bobtnatelné ethery škrobu podle DE přihlášky vynálezu číslo P 26 34 539,1; tyto zvláštní ethery škrobu se připravují tak, že se například jakožto modifikace provádí sesítění se sesítovacím prostředkem, který má následující funkční skupiny reaktivní s hydroxylovými skupinami:



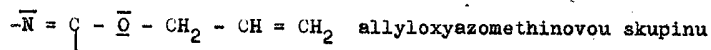
nebo



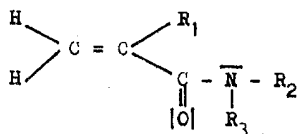
nebo



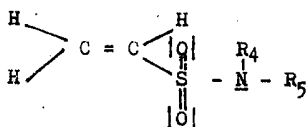
nebo



nebo se modifikace provádí fosforoxychloridem nebo se připravují tak, že se modifikace provádí monofunkčními sloučeninami reaktivními za daných podmínek s hydroxylovými skupinami škrobů nebo etheru škrobu, které mají tyto obecné vzorce:



nebo



kde znamená R<sub>1</sub> skupinu methylovou nebo atom vodíku, R<sub>2</sub> atom vodíku a R<sub>3</sub> methylovou skupinu,

methoxyskupinu, N-methylenacylamidoskupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, esterifikovanou N-methylenkarbamidoskupinu nebo N-karboxymethylenkarbamidoskupinu s 2 až 7 atomy uhlíku nebo  $R_2$  a  $R_3$  znamená methylovou skupinu nebo methoxyskupinu a přičemž  $R_4$  a  $R_5$  znamená vždy atom vodíku, nebo  $R_4$  znamená atom vodíku a  $R_5$  znamená methylovou skupinu nebo  $R_4$  a  $R_5$  znamená vždy methylovou skupinu.

Soli alkalických kovů karboxymethylcelulózy se zvýšenou absorpční a retenční schopností podle US patentového spisu číslo 3 678 031 (odpovídá DE zveřejňovacímu spisu číslo 2 151 973). Přitom se sice používá etherifikačních prostředků obsahujících karboxylové skupiny, které normálně vedou k rozpustnému etheru celulózy, podmínky reakce se však volí tak, aby vznikaly soli alkalických kovů karboxymethylcelulózy se substitučním stupněm 0,4 až 1,2, s podílem rozpustným ve vodě menším než 35 %, s hodnotou zadržování vody asi 1 000 až 7 000 a s hodnotou zadržování slané vody asi 400 až 2 500.

Ve vodě nerozpustné karboxymethylcelulózy podle patentového spisu DE číslo 10 79 796 a podle DE vyložené přihlášky DAS číslo 11 51 474, to znamená karboxymethylcelulózy se substitučním stupněm 0,05 až 0,3 a v podstatě nerozpustné ve vodě, které mají rovněž nízký substituční stupeň.

Ve vodě nerozpustné, výše polymerované karboxymethylcelulózy a karboxyethylcelulózy s podstatným obsahem volných skupin podle britského patentového spisu číslo 725887 (odpovídá DE patentovému spisu číslo 10 37 076), které se připravují zahříváním ve vodě rozpustných, kyselých sloučenin na teplotu 80 až 177 °C, čímž se stávají nerozpustnými ve vodě.

Fosforylovaná celulózová vlákna podle DE zveřejňovacího spisu DOS číslo 24 47 282, která se mohou připravovat reakcí celulózové buničiny s močovinou a kyselinou fosforečnou za působení tepla, následnou kyselou hydrolyzou a následným převedením na formu soli.

Suchý, pevný, vodou bobtnatelný, ve vodě nerozpustný absorpční prostředek podle DE zveřejňovacího spisu DOS číslo 26 09 144, který sestává z ionického komplexu ve vodě nerozpustného anionického polyelektrolytu a z kationtu alespoň trojmocného kovu; jakožto polyelektrolyty jsou vhodné polyakrylová kyselina, deriváty škrobu a deriváty celulózy.

Celulózové roubované polymery podle DE zveřejňovacího spisu DOS číslo 25 16 380, které se připravují tak, že se na postranní řetězce celulózy naroubují takové zbytky polymerů, které se volí z ionických a neionických zbytků polymerů. K tomu účelu jsou například vhodné polyakrylová kyselina, natriumpolyakrylát, polymethakrylová kyselina, kaliumpolymethakrylát, polyvinylalkoholsulfát, polyfosforečná kyselina, polyvinylamin, poly-(4-vinylpyridin), hydrolyzovaný polyakrylonitril, polymethylmethakrylát, polyvinylacetát, polystyren, anebo polybutadien.

Granulované, ve vodě nerozpustné soli alkalického kovu karboxylátových solí roubovaných kopolymerů škrobu a akrylonitrilu podle US patentového spisu číslo 3 661 815, které se připravují zmydelněním roubovaných kopolymerů škrobu a akrylonitrilu zásadou ve vodně alkalickém prostředí.

Modifikovaný celulózový materiál se zlepšenou retenční schopností jak pro vodu, tak pro fyziologickou kapalinu podle DE zveřejňovacího spisu DOS číslo 25 28 555, který se připravuje naroubováním olefinicky nenasyceného polymerovatelného monomeru s hydrolyzovatelnými funkčními skupinami, nebo monomeru, který má funkční karboxylové skupiny, na vláknotvorný celulózový materiál a hydrolyzou nebo jiným zpracováním naroubovaného produktu alkálií. Produkt se přitom nejdříve převádí do stavu maximálního zbobtnání, pak se okyselí na hodnotu pH kyselou, přičemž je ve stavu minimálního zbobtnání, načež se převádí za podmínek navozujících malé zbobtnání na formu soli a nakonec se suší.

Modifikovaný polysacharid podle DE zveřejňovacího spisu DOS číslo 26 47 420, přípravo-

vaný z polysacharidu, akrylamidu a z jiného vinylového monomeru a z divinylového monomeru za radikálních reakčních podmínek.

Základní lepidlové hmoty jako takové, způsob jejich výroby a různé způsoby lepení jsou známy. K lepidlovým hmotám v rámci tohoto vynálezu patří zejména:

- Rozpouštědlová lepidla obsahující základní hmotu rozpuštěnou v organickém rozpouštědle; vytvářejí spoj fyzikálně odpařením obsaženého rozpouštědla.

- Disperzní lepidla obsahující základní hmotu dispergovanou ve vodě a/nebo v jiné soudržné kapalné fázi; vytvářejí spoj fyzikálně odpařením vody a/nebo jiné fáze.

- Dvousložková lepidla sestávající ze dvou lepidlových složek, které se navzájem mísí bezprostředně před použitím a nanášejí se na lepené plochy; jednou z obou složek je například lepidlo na bázi plastické hmoty nebo kaučuku, a druhou z obou složek je "tvrdidlo" nebo "sesíťovadlo", například polyisokyanát; obě složky po svém smísení chemicky reagují, například se sesítují.

- Tavná lepidla, kterými jsou nevytvřovatelné, tavitelné pryskyřice a jsou zpravidla prostá rozpouštědla; lepidivý film se získá roztavením a ztuhnutím.

Základními hmotami pro lepidla podle vynálezu jsou organická, ve vodě nerozpustná pojiva, zvláště na bázi přírodního nebo syntetického kaučuku nebo na bázi polosyntetického nebo syntetického polymeru. Jakožto příklady se uvádějí: estery celulózy, jako je nitrocelulóza nebo acetylcelulóza, kaučuk ve formě latexu nebo v pevné rozdrčené formě, kaučukové složky a polyisokyanátové složky, směsné polymery butadienstyrenové a butadienakrylonitrilové, polychlorbutadien (= polychloropren), polyester, polyisokyanáty, polyisokyanátové složky a hydroxypolyesterové složky, polyurethany, polyvinylchlorid, polyisobutylem, polyvinylacetal, polyvinylacetát, polyvinylether a estery polyakrylové kyseliny a polymetakrylové kyseliny.

Jako organických rozpouštědel se používá například těchto rozpouštědel:

Alkoholy, jako je methanol nebo ethanol; ketony, jako je aceton, methylethylketon, cyklohexanon nebo methylcyklohexanon; estery, jako je methylester kyseliny octové, ethylester, cyklohexylester nebo methylglykolester kyseliny octové; uhlovodíky, jako jsou benzeny, benzen, toluen; chlorované uhlovodíky, jako je methylenchlorid, tetrachlormethan, dichlorethan nebo trichlorethan; tetrahydrofuran nebo sirouhlik, a to jednotlivě nebo ve vzájemných směsích dvou nebo několika těchto rozpouštědel.

Lepidla mohou obsahovat například také zvláčňovadla, prostředky ke zvýšení lepivosti, urychlovače reakce nebo zpomalovače reakce, ztekucovací prostředky, plnidla, nastavovadla nebo barviva.

Ze způsobů lepení jsou použitelné zvláště tyto způsoby:

- Lepení za mokra, při kterém se substráty navzájem slepí lepidlem v mokřem stavu, to znamená, že jedna nebo dvě vrstvy lepidla obsahují ještě podstatné množství rozpouštědla nebo dispergačního prostředku;

- Kontaktní lepení, při kterém se lepidlo nanáší na obě lepené plochy dvou substrátů: po určité době (po zaschnutí) vytvářejí nanesené vrstvy lepidla, při dotyku zdánlivě suché, v průběhu určité doby, závislé například na teplotě a na vlhkosti vzduchu ("otevřená doba", "kontaktní doba lepení") při vzájemném přiložení za nepatrného tlaku slepy ihned měřitelné pevnosti.

- Teplem aktivované lepení, při kterém na substrát nanášené lepidlo vytváří po zaschnutí nelepivou ("neblokující") lepidlovou vrstvu, která se stává lepidlovou při dostatečném zahřátí a za tlaku se spojuje s jinou směsí lepidla nebo se druhým substrátem a po ochlazení vytváří pevný, trvalý spoj.

- Rozpouštědlem aktivované lepení, při kterém vytváří na substrát nanášené lepidlo po zaschnutí nelepivou vrstvu lepidla, které se stává opět lepidlovou po zvlhčení rozpouštědlem a za tlaku se spojuje s jiným nátěrem lepidla nebo s jiným substrátem a po odpaření rozpouštědla se vytváří pevný, trvalý spoj.

Podrobně je technologie lepidel a lepení popsána například v publikaci Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie (Encyklopedie technické chemie), nakladatelství Urban a Schwarzenberg-Mnichov 1957, svazek 9, 3. vydání, heslo "Lepidla" strana 578 a další strany.

Při některých způsobech lepení, například při nanášení vrstvy lepidla na plošné útvary z rouna je záměrem kromě vytváření lepidlové vrstvy - filmu lepidla také vzájemné slepení částic rouna. Také při tomto použití poskytují lepidla podle vynálezu dobré výsledky.

V příkladech praktického provedení se používá zvláště těchto lepidel (díly a procenta jsou míněny vždy hmotnostně):

1. polychloroprenové lepidlo obsahující 19,1 % polychloropranu, 8,0 % fenolové pryskyřice, 24,9 % toluenu, 24,0 % benzínu a 24,0 % ethylacetátu;
2. polyurethanové lepidlo obsahující 20,0 % polyurethanu (<sup>®</sup> Dosmocol 400, obchodní název společnosti Bayer, NSR), 40,0 % ethylacetátu a 40,0 % methylethylketonu;
3. Disperzní lepidlo na bázi syntetické pryskyřice obsahující 100 dílů 60% vodné disperze polyvinylacetátu, 50 dílů vody;
4. Latexové lepidlo na bázi přírodního kaučuku obsahující 167 dílů 60% přírodního latexu, 10 dílů fenolové pryskyřice.

Pro výrobu lepidel podle vynálezu se do zpracovávané základní lepidlové hmoty před jejím zpracováním přidávají částice alespoň jednoho bobtnatelného, modifikovaného polymeru, s výhodou v množství 5 až 30 % hmotnostních, vztaheno na suchou lepidlovou hmotu jako celek, a rovnoměrně se v ní rozptýlí; směs se pak roztírá nebo jinak tvaruje. Pod pojmem "rovnoměrného rozptýlení" se míní statistické rozdělení.

Při použití tepla k urychlení sušení nebo k aktivaci lepidla by po možnosti neměla být překročena určitá horní hranice, to znamená, že by se lepidlo podle vynálezu nemělo zahřívat déle než asi 10 minut na teplotu asi maximálně 150 °C a že by se nemělo zahřívat po delší dobu na teplotu nad asi 120 až 130 °C. Jestliže je lepidlo ve vodné formě nebo ve formě vodu obsahující disperze, doporučuje se zvýšit obsah vody v lepidle před přidáním bobtnatelného, modifikovaného polymeru ve formě jemných částic, aby lepidlo zůstalo v dobře zpracovatelné formě.

Lepidla podle vynálezu mají dobrou schopnost přijímat vodní páru a propouštět vodní páru, která daleko převyšuje efekt přenosu zapracovaných částic. Kromě toho jsou lepidla také schopná opět uvolňovat vodní páru za určitých podmínek, například v uchování v jiném prostředí.

Uvedené vlastnosti lepidel podle vynálezu nejsou založeny pouze na významně dokazatelném vlivu přísady částic z alespoň jednoho bobtnatelného modifikovaného polymeru, nýbrž například také na tloušťce lepidlového filmu, popřípadě na tloušťce nanášené vrstvy, a proto se s výhodou vytváří tloušťka lepidlové vrstvy 0,01 až asi 0,5 mm, zvláště tehdy, jestliže

se vedle dobré schopnosti přijímat vodní páru má dosahovat také dobré propustnosti pro vodní páru.

Lepidel podle vynálezu s uvedenými vlastnostmi se používá s výhodou k lepení plošných útvarů při výrobě a zpracování povrstvených textilních materiálů a přírodních a syntetických usní, tedy materiálů, při kterých se uplatňují fyziologické podmínky tělesných kapalin, jako například potu; mezi tyto účely použití patří například svrchní oblečení (oblečení do jakéhokoliv počasí nebo kožené oblečení), obuvnický svrškový materiál, obuvnické podšívky nebo vložky do bot.

Parametry, používané v popise a v příkladech pro charakterizaci lepidel podle vynálezu a bobtnatelných, modifikovaných polymerů v nich obsažených, mají tento význam:

SZV - schopnost zadržovat vodu bobtnatelného, modifikovaného polymeru v % hmotnostních, měřeno v 2 000násobném tíhovém zrychlení, vztaheno na jeho ve vodě nerozpustný podíl; SZV se stanoví po ponoření vzorku do vody,

VNP - ve vodě nerozpustný podíl bobtnatelného, modifikovaného polymeru,

SS - substituční stupeň, což je počet substituovaných hydroxylových skupin na anhydroglukóзовé jednotce a odpovídá 0 až 3,0,

SC - sací schopnost bobtnatelného, modifikovaného polymeru se zřetelem na 1% roztok chloridu sodného v % hmotnostních jeho celkové hmotnosti; sací schopnost se stanoví po nasáání 1% vodného roztoku chloridu sodného vzorkem až do nasycení,

PVP - propustnost pro vodní páru [podle W. Fischera a W. Schmidta, "Das Leder", nakladatelství E. Rother, Darmstadt, 27, str. 87 a další (1976)]. Uvnitř aparatury je teplota 32 °C, nad vzorkem je normované klima, pokud není jinak uvedeno, 23 °C a 50% relativní vlhkost, které se udržuje stále konstantním mírným prouděním vzduchu prostřednictvím ventilátoru upraveného nad přístrojem. Volná zkušební plocha odpovídá 10 cm<sup>2</sup>. Také uvnitř aparatury se pomocí magnetického míchadla udržuje stále v pohybu voda o teplotě 32 °C a nad ní se nacházející atmosféra nasycené vodní páry. PVP se stanoví poklesem hmotnosti zkušební nádoby se vzorkem. Propustnost pro vodní páru se udává v mg/cm<sup>2</sup> · x h (x znamená většinou jednu hodinu, avšak také 8 nebo 24 hodin),

SFVP - schopnost přijímat vodní páru (viz také PVP). Schopnost přijímat vodní páru se stanoví současně s měřením PVP, stanovení se provádí zjišťováním hmotnostního přírůstku vzorku. Pokud není jinak uvedeno, je vzorek propustný směrem k venkovnímu klimatu, to znamená, že není přikryt.

V následujících příkladech je jako reprezentativních modifikovaných, bobtnatelných polymerů použito bisakrylamidoctovou kyselinou chemicky modifikované natriumkarboxymethylcelulózy s těmito parametry:

ve vodě nerozpustný podíl větší nebo roven 70 %,  
schopnost zadržovat vodu 400 až 700 %,  
sací schopnost 800 až 1 400 %,  
substituční stupeň 0,8 až 1,1,  
velikost částic menší nebo rovná 200 mikrometrů s hmotnostně 90 % částic menších nebo rovných 100 mikrometrů.

Příklady 1 až 4 a srovnávací příklad V1 a A2 (tabulka I)

Vytvářejí se filmy lepidel podle vynálezu a zkouší se schopnost propouštět a přijímat vodní páru a porovnává se s filmem stejného lepidla, vyrobeného však bez přísady podle vynálezu.

Lepidla mají toto složení:

- příklad V1: polychloroprenové lepidlo bez přísady,  
 příklad 1: polychloroprenové lepidlo s 15 % hmotnostními modifikovaného, bobtnatelného polymeru jakožto s přísadou,  
 příklad 2: polychloroprenové lepidlo s 20 % hmotnostními modifikovaného, bobtnatelného polymeru jakožto s přísadou,  
 příklad V2: polyurethanové lepidlo bez přísady,  
 příklad 3: polyurethanové lepidlo s 15 % hmotnostními modifikovaného, bobtnatelného polymeru jakožto s přísadou,  
 příklad 4: polyurethanové lepidlo s 20 % hmotnostními modifikovaného, bobtnatelného polymeru jakožto s přísadou.

Ve všech případech se v přítomnosti přísady podle vynálezu dosahuje vzrůstu propustnosti pro vodní páru a schopnosti přijímat vodní páru, přičemž se příslušné hodnoty se vzrůstajícím množstvím přísady zvyšují.

Příklady 5 až 10 a srovnávací příklad V5 až V8

Způsobem podle DIN 53273 (v návrhu od března 1976) se stanoví odolnost proti odlupování L lepidel s přísadou podle vynálezu a bez této přísady. Odporem proti odlupování L se míní síla, vztažená na lepený spoj vzorku, které je zapotřebí k oddělení vzorku při zkoušce odlupování. Příslušnými vzorky substrátu jsou pryžový a/nebo usňový povrch; povrchy se očistí a zdrsní a ze substrátu se vyrazí vzorky ve formě proužků o rozměrech 150 mm x 30 mm. Lepidlo se skladuje při teplotě  $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  tak dlouho, až získá tuto teplotu a pak se nanáší na substrát nebo na substráty podle své povahy a zpracuje se tak, že se dva proužky substrátu navzájem pokryjí a v délce 100 mm se slepí. Neslepené konce vzorků se ohnou na obou stranách na délku 20 mm a upnou se do trhacího stroje. Oba konce se od sebe odtažují rychlostí posuvu 100 mm/min. Odolnost proti odlupování L je síla, která se získá jakožto hodnota, popřípadě jakožto střední hodnota při několika zkouškách oddělování, to znamená

$$L = \frac{\text{hodnota síly odečtené při oddělování v N}}{\text{šířka vzorku v mm}}$$

Lepidla mají toto složení:

- příklad V3/V4: polyurethanové lepidlo bez přísady  
 příklad 5/6: polyurethanové lepidlo s 15 % hmotnostními přísady modifikovaného, bobtnatelného polymeru  
 příklad V5/V6: polychloroprenové lepidlo bez přísady  
 příklad 7/8: polychloroprenové lepidlo s 15 % hmotnostními přísady modifikovaného, bobtnatelného polymeru  
 příklad V7: latexové lepidlo na bázi přírodního kaučuku bez přísady  
 příklad 9: latexové lepidlo na bázi přírodního kaučuku s 15 % hmotnostními přísady modifikovaného, bobtnatelného polymeru  
 příklad V8: polyvinylacetátové lepidlo bez přísady  
 příklad 10: polyvinylacetátové lepidlo s 15 % hmotnostními přísady modifikovaného, bobtnatelného polymeru.

Uvedená lepidla poskytují podle DIN 53 273 tyto hodnoty odolnosti proti odlupování v N/mm u lepeného spoje zkušební pryž/zkušební pryž: 9,6 (příklad V3), 9,5 (příklad 5), 8,7 (příklad V5), 8,4 (příklad 7); u lepeného spoje zkušební pryž/zkušební useň: 8,7 (příklad V4), 8,9 (příklad 6), 8,3 (příklad V6) a 8,4 (příklad 8); u lepeného spoje zkušební useň/zkušební useň: 1,5 (příklad V7), 1,5 (příklad 9), 1,3 (příklad V8) a 1,4 (příklad 10). Odolnost proti odlupování se tedy nemění nebo se mění jen nepodstatně, takže pevnost slepu dosaženého lepidly s přísadou podle vynálezu je ovlivněna nejvýše v nepatrné míře.

V následující tabulce je velikost vzorku vždy 10 mm<sup>2</sup>.

Tabulka I

Příklad	Tloušťka vzorku mm	Propustnost pro vodní páru		Schopnost přijímat vodní páru	
		mg/cm <sup>2</sup> . 8 h	mg/cm <sup>2</sup> . 1 h	mg/cm <sup>2</sup> . 8 h	% hmotnostní
V1	0,20 - 0,25	0,79	0,10	0,22	0,60
1	0,30 - 0,35	5,86	0,73	12,91	12,77
2	0,40	16,47	2,06	19,91	40,08
V2	0,40	2,10	0,26	0,22	0,39
3	0,40	3,26	0,41	6,95	14,01
4	0,41	6,63	0,83	10,20	20,88

Příklady 11 až 13 a srovnávací příklad V9

Polyesterová stříž (polyethylenglykoltereftalát 1,3 dtex, délka 38 mm) se na mykacím stroji a na zařízení pro křížové ukládání rouna zpracuje na rouno o plošné hmotnosti asi 150 g/m<sup>2</sup> a na jehlovacím stroji se mechanicky zpevní. Jehlové rouno se váže vodným polyurethan obsahujícím prostředím (obsah pojidla asi 65 až 70 % hmotnostních vztaženo na vláknový podíl), například na fouldáru se impregnuje máčením v lázni obsahující vodnou polyurethanovou disperzi, anionický nebo neionický emulgátor, vodný roztok dusičnanu vápenatého, barvivo na useň a přísadou modifikovaného, bobtnatelného polymeru (ve vzorcích podle příkladů, nikoliv však podle srovnávacího příkladu). Polyurethan může přitom vytvářet jak pojídlo rouna, tak také lepidlovou vrstvu na pojeném rounu. Impregnované rouno se pak suší po dobu asi 50 minut při teplotě asi 110 °C.

Příklad 11: přísada 5 % hmotnostních modifikovaného, bobtnatelného polymeru, vztaženo na sušinu pojidla.

Příklad 12: přísada 10 % hmotnostních modifikovaného, bobtnatelného polymeru.

Příklad 13: přísada 15 % hmotnostních modifikovaného, bobtnatelného polymeru.

Příklad V9: bez přísady modifikovaného, bobtnatelného polymeru.

Tabulka II

Příklad	Tloušťka vzorku mm	Velikost vzorku mm <sup>2</sup>	Schopnost přijímat vodní páru			mg/cm <sup>2</sup> . 8 h
			% hmotnostní po hodinách			
			4	8	24	
V9	1,05	50 . 100	3,78	4,23	4,56	5,99
11	1,10	50 . 100	4,55	5,41	6,09	8,16
12	1,10	50 . 100	5,26	6,21	7,02	9,03
13	1,15	50 . 100	5,93	7,48	9,44	12,62

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Vodní páru přijímající a vodní páru propouštějící lepidlo, obsahující alespoň jedno organické, ve vodě nerozpustné pojídlo, přísadu alespoň jednoho hydrofilního polymeru a popřípadě organické rozpouštědlo a/nebo vodu, vyznačené tím, že obsahuje jakožto hydrofilní polymer 5 až 30 % hmotnostních, vztaheno na sušinu lepidla jako celek, bobtnatelných částic o průměru až 250 mikrometrů alespoň z 50 % hmotnostních ve vodě nerozpustných etherů škrobu nebo celulózy, modifikovaných tepelnou energií, zářením nebo sesítním přidavnou chemickou sloučeninou.