

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02.01.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.01.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/10000446**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.08.2002**
(Věstník č. 8/2002)

(21) Číslo dokumentu:

2001 -3

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 09 D 153/02

C 08 L 25/10

B 32 B 11/00

D 04 H 1/00

(71) Přihlašovatel:

POLYMERLATEX GMBH & CO. KG, Marl, DE;

(72) Původce:

Müller Gunther Dr. Dipl. Chem., Nottuln, DE;

Daum Helmut, Seeheim-Jugenheim, DE;

Scheda Willibald, Dülmen, DE;

(74) Zástupce:

Matějka Jan JUDr., Národní 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Samozesít'ující vodné polystyren-butadienové
disperze ke zpevnění bitumenních rounových
netkaných materiálů, jakož i zpevněné rounové
netkané materiály**

(57) Anotace:

Vynález se týká samozesít'ujících vodných disperzí ke
zpevnění rounových netkaných materiálů, které jsou následně
nasyceny bitumenem.

Samozesítujicí vodné polystyren-butadienové disperze ke zpevnění bitumenních rounových netkaných materiálů, jakož i zpevněné rounové netkané materiály

Oblast vynálezu

Vynález se týká samozesítujících vodných polystyren-butadienových disperzí ke zpevnění bitumenních nosičů povlaků jako jsou např. bitumenem povlečené střešní pásy, zrovna tak jako rounové netkané materiály zpevněné těmito polystyren-butadienovými dispersemi.

Dosavadní stav techniky

V evropském patentovém spisu EP-OS 0 438 284 se popisuje vodná emulze polymerů s nízkým obsahem volného formaldehydu, jehož se dosáhne aplikací prostředku k odštěpení formaldehydu, při čemž se jako štěpný prostředek formaldehydu použije N-methylakrylamid.

Patentový spis WO 97/32930 popisuje vodnou disperzi sloužící k nánosům na materiály sestávající z hydrofilního polyuretanu a kopolymerizátu ze styrenu, butadienu a dalších kopolymerizovatelných monomerů. Tyto disperze se používají k nanášení povlaků na střešní pásy.

Patentový spis DE-OS 40 29 733 popisuje vyztužené rounové netkané materiály obsahující pojivo z disperze, která se zhotovuje polymerizací konjugovaného dienu, α, β nenasycené mono- nebo dikarboxylové kyseliny a olefinických monomerů obsahujících hydroxylovou skupinu.

US patent č. 4,125 663 odhaluje postup zhotovování vyztužených netkaných rounových materiálů, při čemž se do disperze polymerů jako zesítujicí prostředek přidávají melaninové a formaldehydové pryskyřice.

Bitumenem povlečené střešní pásy se zhotovují tak, že se nosič povlaku napustí bitumenem a / nebo se opatří krycím povlakem z bitumenu. Dříve používané nosiče povlaků zhotovované z kartonu byly vzhledem ke zvýšeným požadavkům na tyto výrobky nahrazeny surovou plstí, jutovou tkaninou, rounem ze skleněných vláken, dále tkaninami s příměsí skleněných vláken a především polyesterovými rounovými netkanými materiály, jakož i polyesterovými střižemi. Je třeba, aby např. disperzním pojivem zpevněné rounové netkané materiály vykazovaly při nanášení bitumenu a konečné úpravě vlastnosti, které jsou takto charakterizovány:

Nízká roztažnost při 160–200°C za silného namáhání v tahu, vysoká mechanická pevnost.

Vložková konstrukce z vyztuženého netkaného rounového materiálu smí vykazovat při provozních podmínkách impregnace bitumenem a / nebo povlečení bitumenem jen velice nízkou roztažnost. Jednoprocentní roztažnost nesmí být při 160–200°C a vysokém namáhání v tahu v důsledku vysokoviskosního bitumenu a vysokých výrobních rychlostech překročena. V případě vyšší roztažnosti pak při zchlazení a navinutí střešních pásů dochází k napětí, které se při obnoveném ohřevu, např. při svařování švů nebo při silném slunečním záření, zase uvolňuje. To pak nutně vede k různým trhlinám ve střešním pásu. Roztažnost vyztuženého netkaného rounového materiálu může probíhat ve směru podélném, příčném nebo diagonálním.

Dobrá přilnavost k bitumenu,

Nízká citlivost k vodě, vysoká vodotěsnost.

Při nedostatečné hydrofobii vyztužených rounových netkaných materiálů (vláknitý materiál, pojivo) může v důsledku knotového účinku jednotlivých vláken pronikat voda na řezných místech střešních pásů. Tato okolnost pak může vést

k oddělení bitumenu od vyztuženého rounového netkaného materiálu nebo i k poškozením způsobeným mrazem.

Flexibilita a roztažnost konstrukce při konečné aplikaci.

Vzhledem k výkyvům teploty při konečné aplikaci střešního pásu (-40°C až $+80^{\circ}\text{C}$) a rozdílných koeficientech roztažnosti různých stavebních materiálů podléhá střešní pás jako celek velkým rozměrovým výkyvům. Celková konstrukce je příliš tuhá a nepružná, vznikají jemné trhliny, které v kombinaci s vlhkostí a chladem vedou k rozrušení střešního pásu. Z tohoto důvodu je nezbytně zapotřebí, aby při teplotě užití nezůstal pružným jen bitumen, ale také vložka z vyztužených rounových netkaných materiálů.

S překvapením bylo shledáno, že styrenbutadieny, jejichž sloučeniny byly se samozesítujícími skupinami polymerizovány, jsou velice vhodné pro impregnaci rounových netkaných materiálů. Takto zhotovený konečný výrobek vykazuje i při vysokých teplotách žádanou rozměrovou stabilitu a nízkou citlivost k vodě. Mechanické vlastnosti při teplotě místnosti jsou srovnatelné se standardními systémy.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu jsou samozesítující vodné polystyren-butadienové disperse ke zpevnění bitumenních rounových netkaných materiálů z těchto monomerních složek:

- 1) 20 až 55 dílů ve vztahu k sušině disperzní fáze alespoň jednoho konjugovaného dienu.
- 2) 30 až 80 dílů ve vztahu k sušině disperzní fáze alespoň jedné kopolymerizovatelné vinylaromatické sloučeniny.
- 3) 0,1 až 10 dílů ve vztahu k sušině disperzní fáze alespoň jedné polymerizovatelné organické kyseliny karboxylové a/nebo jejich anhydridů.
- 4) 1 až 10 dílů alespoň jednoho zesítujícího prostředku.

5) 0 až 2 díly ve vztahu k sušině disperzní fáze alespoň jednoho derivátu α, β nenasycené kyseliny karboxylové.

Jako složka ad 1) je především vhodný 1,3-butadien. Mohou být použity i další 1,3-dieny jako např. isopren, chlorisopren nebo 2,3-dimethylbutadien. Butadienu se dává přednost,

Jako složka ad 2) se používá styren. Jiné vinylaromáty, jako např. methylstyren nebo styrenkarboxylové kyseliny mohou být rovněž použity.

Jako polymerizovatelné organické karboxylové kyseliny (složka 3) je možno např. využít kyselinu akrylovou, methakrylovou nebo itakonovou jako takovou nebo jejich směsi. Také kyselinu maleinovou nebo fumarovou nebo jejich anhydridy lze využít. Dává se přednost kyselině akrylové a/nebo kyselině methakrylové.

Jako zesíťující prostředek (složka 4) jsou v principu vhodné akryl- a methakrylamidy a / nebo nitrily. Dává se však přednost dále uváděným sloučeninám: N-methylakrylamid, N-methoxymethylakrylamid, N-hydroxymethylakrylamid, N-methylmethakrylamid, N-methoxymethylmethakrylamid nebo N-hydroxymethylmethakrylamid.

Jako deriváty α, β nenasycených karboxylových kyselin (složka 5) jsou vhodné tyto sloučeniny: akryl-, methakrylamid a/nebo -nitril.

Rovněž je možno použít dále popisované směsi samozesíťujících disperzí ke zpevnění bitumenních rounových netkaných materiálů.

Smícháním „měkkých“ a „tvrdých“ typů je možno zvolit a vytvořit rozdílné vlastnosti rounových netkaných materiálů (jako např. ohebnost).

Tvrký SBR-typ má např. toto složení : 60% styrenu, 28% butadienu, 8% akrylnitrilu, 2% kyseliny, 4% zesíťujícího prostředku; měkký SBR-typ má např. toto složení : 35% styrenu, 42% butadienu, 10% akrylnitrilu, 7% akrylamidu, 2% kyseliny, 4% zesíťujícího prostředku.

Obečně se množstevní poměry volí mezi 7 : 3 až 0 : 10 měkkých složek ku tvrdým složkám. Dává se přednost směsím o množstevních poměrech od 5 : 5 do 1 : 9 měkkých složek ku tvrdým složkám, zejména od 3 : 7 do 2 : 8 měkkých složek ku tvrdým složkám.

Disperze podle vynálezu ke zpevnění rounových netkaných materiálů mohou obsahovat další pomocné nebo přídavné látky jako např. aniontové emulgátory, neiontové emulgátory, prostředek proti stárnutí, biocidy, odpěňovací prostředek, pH-pufr, komplexotvorné činidlo.

Dalším předmětem vynálezu jsou zpevněné rounové netkané materiály se samozesíťujícími vodnými polystyren-butadienovými disperzemi, které sestávají z těchto monomerních složek :

- 1) 20 až 55 dílů ve vztahu k sušině disperzní fáze alespoň jednoho konjugovaného dienu,
- 2) 30 až 80 dílů ve vztahu k sušině disperzní fáze alespoň jedné kopolymerizovatelné vinylaromatické sloučeniny,
- 3) 0,1 až 10 dílů ve vztahu k sušině disperzní fáze alespoň jedné kopolymerizovatelné vinylaromatické sloučeniny,
- 4) 1 až 10 dílů alespoň jednoho zesíťujícího prostředku.
- 5) 0 až 20 dílů ve vztahu k sušině disperzní fáze alespoň jednoho derivátu α, β nenasycené kyseliny karboxylové,

Jako rounové netkané materiály jsou vhodné všechny známé rounové netkané materiály, např. ze skleněných vláken, polymerů a přírodních produktů, jakož i směsové tkaniny, zejména

surová plst, jutová tkanina, rouno ze skleněných vláken, tkanina s příměsí skleněných vláken, polyamidy a polyester, V rámci vynálezu se dává přednost polyesterovým rounovým netkaným materiálům a polyesterovým střížím. Používané rounové netkané materiály jsou jako obvykle pro účel použití předem přizpůsobeny, což znamená, že jsou tyto materiály jehlovány a termofixovány. Vykazují hmotnost 20 - 350 g/m², s výhodou 100-250 g/m².

Složky 1) až 5) a další pomocné a přídavné látky jsou v rounových netkaných materiálech obsaženy jak výše uvedeno.

Příklady provedení vynálezu

V dalším textu se uvádějí příklady, na kterých se vynález dále vysvětlí.

monomer	příklad 1	příklad 2
1,3-butadien	32 dílů	40 dílů
styren	62 dílů	37 dílů
akrylnitril	0 dílů	10 dílů
akrylamid	2 díly	7 dílů
kyselina	2 díly	2 díly
zesítující prostředek	2 díly	4 díly

U jiných přídavných látek důležitých pro polymerizaci emulzí jako jsou např. iniciátory, emulgátory, vyrovnávače molekulové hmotnosti a ochranné prostředky proti stárnutí jde o typy a množství používaná pro zhotovení střešních pásů odpovídajících stavu techniky. Analogická kritéria platí i pro provádění polymerizačního postupu.

Příklady postupu

Do polymerizačního kotle se vpraví odsolená voda, obvyklé emulgátory, pomocné látky a monomery.

Směs se ohřeje na cca 50°C, poté se přidá činidlo vytvářející radikály. Teplota se zvýší (cca 90°C) a polymerizace se dokončí po 6-8 h. Získá se disperze bez koagulátů.

Detaily zhotovení jsou popsány v DE-OS 38 40 512 (Huls AG), str. 5 až 7, v příkladech 1 až 9 a A až F. Stanovení pevných látek se provede podle DIN 53 189,

Podle účelu technického použití vykazují získané disperze tyto vlastnosti :

disperze	obsah pevných látek (%)	viskositá (mPas) Brookfield	pH	teplota zeskelnění (°C)
srov.př. 1 standard (styrenakrylát)	50	100	4,5	30
srov.př. 2 standard čistý akrylát	50	150	2,5	49
srov.př. 3 standard př.1 bez zesít, skupiny	50	<100	8,5	44
příklad 1 (samozesít. SBR)	50	90	4,5	41
příklad 2 (samozesít. SBR)	40	25	8,0	25

Do zkoušek byly zahrnuty také směsi samozesítujících SBR-typů. Přimísením „měkkého“ a „tvrdého“ typu lze volitelně vytvořit rozdílné vlastnosti rounových netkaných materiálů (jako např. ohebnost).

Stanovení rozměrové stability

Stanovení rozměrové stability se provádí podle DIN 18192 (bod 5.7). Vlákniť netkaný rounový materiál na Mathis-

foulardu (mezera:-10) byl impregnován pěnovým prostředkem ve složení :

vodná disperze (50%)	250 g
Rohagit SL 215	7,5 g (pěnový prostředek)
Rohagal 10a	1,0 g (stabilizátor pěny)
VE-voda	241,5 g

Surový rounový netkaný materiál se před impregnací po dobu 5 min. při 220°C předem srazí. Po impregnaci následuje sušení a kondenzace při 180°C po 10 min. Dále uváděné výsledky jsou průměrnými hodnotami ze tří jednotlivých stanovení.

Rohagit SL 215 je pěnový prostředek, který uvádí na trh společnost Rohm GmbH; jde o vodný roztok akrylpolymeru.

Rohagal 10n je stabilizátor pěny, který uvádí na trh společnost Rohm GmbH; jde o neiontový tenzid na bázi polyalkyléteru vyššího alifatického alkoholu.

disperze	pojivo (%)	změna délky rouna (%)	změna šíře rouna (%)
srovn. příklad 1	24,5	1,25	1,0
srovn. příklad 2	24,0	1,25	1,25
srovn. příklad 3	25,5	15	17
příklad 1	24,0	1,0	1,0
příklad 2	23,5	0,75	1,0
příklad 3 (1:1 směs z příkladů 1 a 2)	24,0	1,0	1,0

Rounový netkaný materiál, na který byly nanесeny disperze podle vynálezu, vykazují zcela zřetelně menší smrštění.

Rounový netkaný materiál, který byl impregnován látkou z příkladu 1 a příkladu 2 nebo jejich směsí, má ve srovnání se standardními systémy srovnatelnou nebo částečně i lepší

rozměrovou stabilitu. Tyto produkty splňují mezní hodnoty stanovené normami DIN. Jestliže se použije materiál SBR bez samozesíťujících skupin, pak jsou výsledky podle normy DIN 18192 nepřijatelné. Takový systém není možno u rounových netkaných materiálů použít.

Z praxe je známo, že přidáním melamin-formaldehydových pryskyřic (MFH) nebo podobných sloučenin lze docílit při nedostatečné rozměrové stabilitě určitého zlepšení vlastností rounových netkaných materiálů. Jak bude v dalším přehledu prokázáno, je to možné i v případě srovnávacího příkladu 3. Požadovaných hodnot resp. výsledků z příkladu 1 nebo příkladu 2 však dosaženo nebylo.

disperze	pojivo (%)	změna délky rouna (%)	změny šíře rouna (%)
srovn. příklad 3	25,5	15	17
srovn. příklad 4 (srovn.př.3+10% MFH (pevné na pevné))	24,0	3,0	2,5

Jako melamin-formaldehydová pryskyřice přichází v úvahu např. pryskyřice Cassurit MT (výrobce Clariant).

Stanovení výšky výstupu

Za účelem přezkoušení citlivosti vůči vodě a kapilarity se 3 cm široké pruhy vyztužených a vysušených rounových netkaných materiálů ponoří do vodní lázně. Hloubka ponoru činila 1 cm. Voda má možnost stoupat kolmo vzhůru do vyztužených rounových netkaných materiálů. Výška výstupu se stanoví po 24 h.

disperze	pojivo (%)	výška výstupu (cm)
srovn. příklad 1	24,5	<1
srovn. příklad 2	24,0	<1
srovn. příklad 3	25,0	0
příklad 1	24,0	<1

příklad 2	23,5	<1
příklad 3	24,0	1,0

Stanovení pevnosti v tahu vyztužených rounových netkaných materiálů při RT

Zkouška proběhla podle DIN EN ISO 527-1 a DIN EN ISO 527-3. Z vyztužených rounových netkaných materiálů se vysekaly vzorky o délce 15 cm a šířce 5 cm. Vzorky se uchovaly v klimatizované místnosti při 12°C a 50% relativní vlhkosti vzduchu po dobu 24 h a poté přezkoušeny na zařízení pro zkoušky tahem Instron.

Byly zkoušeny tyto parametry :

odtahová rychlost	100 mm(min,
tloušťka rounového netkaného materiálu	2 mm
rozsah měření	0-5000 N
upínací délka	50 mm

Výsledky měření znázorňuje tabulka.

protažení	srov.př. 1 (SA) síla (N)	příklad 1 síla (N)	příklad 3 síla (N)
2%	126	165	115
3%	190	230	185
5%	262	310	256
10%	354	398	340
15%	424	458	400
síla (max)	803	744	701
protažení (max)	60%	53%	58%

Tepelná stálost

Jelikož se vyztužené rounové netkané materiály vytvářejí v horké bitumenové lázni o teplotě 200°C, jsou změny mechanických vlastností v důsledku tepelného namáhání důležité. Styrenbutadienové polymery obsahují na rozdíl od styrenakrylátů a čistých akrylátů po polymerizaci reaktivní

sloučeniny obsahující dvojné vazby, které mohou při vysokých teplotách reagovat s různými sloučeninami jako jsou např. radikály (vzdušný kyslík); z tohoto důvodu je třeba věnovat změnám vazebných vlastností po tepelném namáhání velkou pozornost.

Vyztužené rounové netkané materiály se temperovaly po 30 min. při 200°C a poté zkoušely. Ve srovnání se standardními systémy styrenakrylátů a čistých akrylátů jsou rounové netkané materiály, které byly opatřeny VBR, silně zbarveny do hněda. Při konečném užití je rounový netkaný materiál však opatřen dvěma bitumenovými vrstvami (nahoře a na spodu) a nejsou tedy přímo viditelné; tento čistě optický nedostatek však není relevantní při použití. Při přezkoušení mechanických vlastností (rozměrová stabilita) po temperování nebylo zjištěno žádné zhoršení výsledků.

Patentové nároky

1. Samozesítující vodné polystyren-butadienové disperze ke zpevnění bitumenních rounových netkaných textilií složené z monomerních složek

- 1) 20 až 55 dílů ve vztahu k sušině disperzní fáze alespoň jednoho konjugovaného dienu,
- 2) 30 až 80 dílů ve vztahu k sušině disperzní fáze alespoň jedné kopolymerizovatelné vinylaromatické sloučeniny,
- 3) 0,1 až 10 dílů ve vztahu k sušině disperzní fáze alespoň jedné polymerizovatelné organické kyseliny karboxylové a/nebo jejich anhydridů,
- 4) 1 až 10 dílů alespoň jednoho zesítujícího prostředku,
- 5) 0 až 2 díly ve vztahu k sušině disperzní fáze alespoň jednoho derivátu α, β nenasycené kyseliny karboxylové.

2. Disperze podle nároku 1) vyznačená tím, že jako složku 1) obsahuje alespoň jeden monomer zvolený z monomerů 1,2-butadien, isopren, chlorisopren 2,3-dimethylbutadien v disperzi.

3. Disperze podle jednoho z nároků 1-2, vyznačená tím, že jako složku 2) obsahuje alespoň jeden monomer zvolený z monomerů styren, methylstyren, styrenkarboxylové kyseliny v disperzi.

4. Disperze podle jednoho z nároků 1-3, vyznačená tím, že jako složku 3) obsahuje alespoň jeden monomer zvolený z monomerů kyselina akrylová, methakrylová, itakonová, maleinová, fumarová.

5. Disperze podle jednoho z nároků 1-4, vyznačená tím, že jako složku 4) obsahuje alespoň jeden monomer zvolený z monomerů N-methylakrylamid, N-methoxymethylakrylamid, N-hydroxymethylakrylamid, N-methylmethakrylamid, N-methoxymethylmethakrylamid nebo N-hydroxymethylmethakrylamid.

6. Disperze podle jednoho z nároků 1-5, vyznačená tím, že jako složku 5) obsahuje alespoň jeden monomer zvolený z monomerů akryl-methakrylamid a/nebo -nitril.

7. Zpevněný rounový netkaný materiál vyznačený tím, že je opatřen vodnou polystyren-butadienovou disperzi složenou z monomerů

- 1) 20 až 55 dílů ve vztahu k sušině disperzní fáze alespoň jednoho konjugovaného dienu,
- 2) 30 až 80 dílů ve vztahu k sušině disperzní fáze alespoň jedné kopolymerizovatelné vinylaromatické sloučeniny,
- 3) 0,1 až 10 dílů ve vztahu k sušině disperzní fáze alespoň jedné polymerizovatelné organické kyseliny karboxylové a/nebo jejich anhydridů,
- 4) 1 až 10 dílů alespoň jednoho zesítujícího prostředku, 5) 0 až 20 dílů ve vztahu k sušině disperzní fáze alespoň jednoho derivátu α , β nenasyčené kyseliny karboxylové.

8. Zpevněný rounový netkaný materiál podle nároku 7), vyznačený tím, že jako složku 1) obsahuje v disperzi alespoň jeden monomer zvolený z monomerů 1,3-butadien, isopren, chlorisopren, 2,3-dimethylbutadien.

9. Zpevněný rounový netkaný materiál podle jednoho z nároků 7-8, vyznačený tím, že obsahuje v disperzi jako složku 2) alespoň jeden monomer zvolený z monomerů styren, methylstyren, kyselina styrenkarboxylová.

10. Zpevněný rounový netkaný materiál podle jednoho z nároků 7-9, vyznačený tím, že jako složku 3) obsahuje v disperzi alespoň jeden monomer zvolený z monomerů kyselina akrylová, methakrylová, itakonová, maleinová, fumarová.

11. Zpevněný rounový netkaný materiál podle jednoho z nároků 7-10, vyznačený tím, že jako složku 4) obsahuje v disperzi alespoň jeden monomer zvolený z monomerů N-

methylakrylamid, N-methoxymethylakrylamid, N-hydroxymethylakrylamid, N-methylmethakrylamid, N-methoxymethylmethakrylamid nebo N-hydroxymethylmethakrylamid.

12. Zpevněný rounový netkaný materiál podle jednoho z nároků 7-11, vyznačený tím, že obsahuje jako složku 5) v disperzi monomer zvolený z monomerů akryl- methakrylamid a/nebo -nitril.

13. Zpevněný rounový netkaný materiál podle jednoho z nároků 7-12, vyznačený tím, že jako rounové netkané materiály jsou použity rounové netkané materiály ze skleněných vláken, polymerů a přírodních produktů, jakož i směsové tkaniny, zejména ze surové plsti, jutové tkaniny, rouna ze skleněných vláken, tkaniny s příměsí skleněných vláken a polyestery.

14. Zpevněný rounový netkaný materiál podle nároku 13, vyznačený tím, že se jako rounové netkané materiály použijí polyesterové netkané materiály a polyesterové střiže.