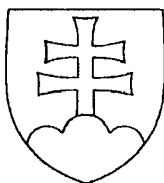


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU**

(22) 05.10.93
(31) 955 548, 056 264
(32) 955 548, 056 264
(33) US, US
(43) 06.07.94
(86)

(21)

1068-93

(13) A3

(51)

**C 08 F 18/02,
20/02, 20/62, C 09 D
131/02, 133/00**

(71) ROHM AND HAAS COMPANY, Philadelphia, PA, US;

(72) EISENHART Eric Karl, Doylestown, PA, US; BARTMAN Benjamin, Maples Glen, PA, US; EISENHART Joann Marie, Doylestown, PA, US; HUGHES Kathleen Anne, Blue Bell, PA, US;

(54) **Adhézne prostriedky so zlepšeným prevedením pre laminovanie konštrukcii**

(57) Je popísaný jednozložkový vodný adhézny prostriedok na laminovanie konštrukcií. Tento prostriedok obsahuje adhézny kopolymér pozostávajúci v podstate z vinyl-ester/akrylového kopolyméru, ktorý obsahuje od asi 0,1 do asi 20 hmotn. % (vzhľadom na hmotnosť vinyl-ester/akrylového kopolyméru) kopolymerizovaného polárneho monoméru, pričom vinyl-ester/akrylový kopolymér má teplotu skelného prechodu od asi 10 do asi -35°C.

Adhézne prostriedky so zlepšeným prevedením pre laminovanie konštrukcií

Oblasť techniky

Tento vynález sa týka adhézných prostriedkov so zlepšeným prevedením pre laminovanie konštrukcií. Obzvlášť sa tento vynález týka adhézných prostriedkov so zlepšeným prevedením pre laminovanie konštrukcií na bázi vodných vinylester/akrylových prostriedkov.

Doterajší stav techniky

Hlavná časť priemyslu laminujúcich adhézných prostriedkov, ako je napríklad priemysel adhezív pre konštrukcie, vyžaduje laminujúce adhézne činidlo, ktoré by trvale viazalo filmy a fólie vrátane filmov z umelej hmoty, ako sú napríklad zmäkčené polyvinylchloridové filmy, a celulóзовých fólií, ako sú napríklad dekoratívne (tlačené) papierové fólie pre podklady konštrukcií. Medzi podklady konštrukcií patria porézne podklady, ako je napríklad triesková doska, prekližka, lisovaná drevotriesková doska, lepenka, drevovláknitá doska a podobné materiály.

Doterajšie adhézne činidlá v jednozložkovom adhéznom prostriedku nemajú rovnaké vlastnosti pri vysokých teplotách a pri teplote izby. U jednozložkového adhézneho prostriedku relatívne tvrdý kopolymér bude mať príslušné vlastnosti pri vysokej teplote, avšak nemá odpovedajúce vlastnosti pri teplote miestnosti. Pridanie plastifikátoru (zmäkčovadla) k relatívne tvrdému kopolyméru zlepší adhézne vlastnosti pri teplote miestnosti, ale s tým, že pri vysokej teplote dochádza u tohoto prevedenia k oteru.

Jedným riešením tohoto problému je pracovať s dvojzložkovým adhéznym prostriedkom, v ktorom sa mieša aspoň jeden reaktívny kopolymér s druhým reaktívnym

čínidlom, ktoré môže mať nízku molekulovú hmotu, alebo môže byť polymérne. Takéto dvojzložkové systémy sú problematické, pokiaľ ide o zachádzanie s nimi, cenu a stabilitu zmiešaného prostriedku.

USA patentová prihláška 4 694 056 popisuje vodné na tlak citlivé adhézne čínidlo, ktoré obsahuje kopolymér alkylakrylátu alebo vinylesteru alebo oba funkčné komonoméry kyseliny a polufunkčný kopolymerovateľný monomér. USA patentová prihláška 5 100 044 popisuje vo vode rozpustné balenie a prevádzanie adhézneho čínidla, ktoré obsahuje 10 až 98 dielov disperzie vinylacetátového homo-/ko-/ter-polyméru, 2 až 30 hmotnostných dielov zmäkčovadla a 1 až 20 hmotnostných dielov diacetátu etylénglykolu (EGDA) ako jediného organického rozpúšťadla. USA patentová prihláška 4 540 739 popisuje vodné na tlak citlivé adhézne čínidlá, ktoré zahrňujú latex, ktorý obsahuje od asi 0.5 do asi 40 hmotnostných percent etylenicky nenasýtené karboxylové kyseliny s 3 až 9 atómami uhlíka, tento latex je zneutralizovaný hydroxydom alebo soľou alkalického kovu na pH asi 6 alebo viac ako 6.

Tento vynález hľadá, ako prekonať problémy súvisiace s dosiaľ známymi znalosťami z odbornej literatúry.

Podstata vynálezu

Podľa prvého aspektu tohoto vynálezu sa získava prostriedok, ktorý je obzvlášť vhodný ako jednozložkový vodný adhézny prostriedok pre laminovanie konštrukcií, vyznačujúci sa tým, že obsahuje adhézny kopolymér, pozostávajúci v podstate z vinylester/akrylového kopolyméru, ktorý obsahuje od asi 0.1 do asi 20%, s výhodou od asi 0.2 do 10% hmotnostných (vzhľadom na hmotnosť vinylester/akrylového kopolyméru) kopolymerovaného polárneho monoméru, pri čom uvedený vinylester/akrylový kopolymér má teplotu skelného

prechodu od asi 10 do asi -35°C .

Podľa druhého aspektu tohoto vynálezu sa získava spôsob získania jednozložkového vodného laminujúceho adhézneho prostriedku, vyznačujúci sa tým, že zahrňuje vytvorenie adhézneho kopolyméru, ktorý pozostáva v podstate z vinylester/akrylového kopolyméru obsahujúceho od asi 0.1 do asi 20 hmotnostných % (vzhľadom na hmotnosť kopolyméru) kopolymerovaného polárneho monoméru, pri čom tento kopolymér má teplotu skelného prechodu od asi 10 do asi -35°C .

Podľa tretieho aspektu tohoto vynálezu sa získava spôsob laminovania filmového alebo fóliového substrátu a konštrukčného podkladu, vyznačujúci sa tým, že a) sa vytvorí jednozložkový, vodný, organické rozpúšťadlo neobsahujúci, laminujúci adhézny prostriedok, ktorý obsahuje adhézny kopolymér pozostávajúci v podstate z vinylester/akrylového kopolyméru obsahujúci od asi 0.1 do asi 20 hmotnostných % (vzhľadom na hmotnosť kopolyméru) kopolymerovaného polárneho monoméru, pričom tento kopolymér má teplotu skelného prechodu od asi 10 do asi -35°C , b) uvedený prostriedok sa aplikuje na prvý podklad, c) prostriedok sa uvedie do kontaktu s druhým podkladom a d) prostriedok sa vysuší.

Podľa štvrtého aspektu tohoto vynálezu sa získava laminát, ktorý sa pripravuje hore uvedeným spôsobom.

Výhodami tohoto vynálezu je, že tieto vodné adhézne prostriedky pre laminovanie konštrukcií, ktoré obsahujú jednozložkový kopolymér, kde týmto kopolymérom je vinylester/akrylový kopolymér, ktorý obsahuje od asi 0.1 do asi 20 hmotnostných % (vzhľadom na hmotnosť kopolyméru) kopolymerovaného polárneho monoméru, pričom tento kopolymér má T_g od asi 10 do asi -35°C , s výhodou od asi -5 do asi -25°C , vykazujú dobrú rovnováhu medzi adhéznymi vlastnosťami pri vysokej teplote a pri teplote miestnosti v jednozložkovom adhéznom prostriedku.

Uvedená teplota skelného prechodu je od asi -5 do asi -25°C.

Uvedený kopolymér s výhodou obsahuje stabilizátor, ktorý je vybraný zo skupiny pozostávajúcej z hydroxyetylcelulózy a polyvinylalkoholu, s výhodou obsahuje polyvinylalkoholový stabilizátor.

Uvedený polárny monomér s výhodou znamená etylenicky nenasýtenú karboxilovú kyselinu, s výhodou kyselinu akrylovú.

Uvedený kopolymér s výhodou obsahuje kopolymerovateľný akrylový monomér vybraný zo skupiny pozostávajúcej z butylakrylátu a 2-etylhexylakrylátu.

Uvedený vinylester/akrylový kopolymér znamená s výhodou kopolymér vinylacetát/butylakrylát/2-etylhexylakrylát/akrylová kyselina, ktorý obsahuje od asi 0.1 do asi 20 hmotnostných % (vzhľadom na hmotnosť kopolyméru) akrylovej kyseliny.

Uvedená kopolymérovaná organická kyselina je s výhodou zneutrálizovaná z 5 až 100% (vzhľadom na ekvivalenty) neprchavou bázou.

Žiadny zo zhora uvedených USA patentov nepopisuje vodný adhézny prostriedok pre laminovanie konštrukcií, ktorý obsahuje jednozložkový adhézny kopolymér, kde týmto kopolymérom je vinylester/akrylový kopolymér obsahujúci od asi 0.1 do asi 20 hmotnostných % (vzhľadom na hmotnosť kopolyméru) kopolymerovaného polárneho monoméru, pričom tento kopolymér má T_g od asi 10 do asi -30°C.

Tento vynález teda poskytuje vodné adhézne prostriedky pre laminovanie konštrukcií na bázi vinylester/akrylového kopolyméru, ktorý obsahuje jednozložkový adhézny kopolymér. Podľa tohoto vynálezu sa teda získava spôsob laminovania konštrukcií podkladov. Tento vynález sa teda týka vodných adhézných prostriedkov pre laminovanie konštrukcií obsahujúcich jednozložkový adhézny kopolymér, pričom tento kopolymér

je vinylester/akrylový kopolymér, ktorý obsahuje od asi 0.1 do asi 20 hmotnostných % (vzhľadom na hmotnosť kopolyméru) kopolymerovaného polárneho monoméru, pričom tento kopolymér má T_g od asi 10 do asi -35°C , s výhodou od asi -5 do asi -25°C , ktoré vykazujú dobrú rovnováhu medzi adhéznymi vlastnosťami pri vysokých teplotách a pri teplote miestnosti v jednozložkovom adhéznom prostriedku.

Teploty skelného prechodu (T_g) sa tu počítajú ako vážený priemer homopolymérnych T_g teplôt, to je pre výpočet T_g kopolyméru monomérov M1 a M2:

$$T_g(\text{vyp.}) = w(M1) \cdot T_g(M1) + w(M2) \cdot T_g(M2), \quad \text{kde}$$

$T_g(\text{vyp.})$ znamená teplotu skelného prechodu vypočítanú pre kopolymér,

$w(M1)$ znamená hmotnostnú frakciu monoméru M1 v kopolyméri

$w(M2)$ znamená hmotnostnú frakciu monoméru M2 v kopolyméri

$T_g(M1)$ znamená teplotu skelného prechodu homopolyméru M1

$T_g(M2)$ znamená teplotu skelného prechodu homopolyméru M2

Teplotu skelného prechodu homopolymérov možno nájsť napríklad v knihe "Polymer Handbook", red. J.Brandrup a E.H.Immergut, Interscience Publishers.

Vodné vinylester/akrylové kopolyméry prostriedku podľa tohoto vynálezu obsahujú aspoň jeden kopolymerovaný vinylester. Vinylestery sú monoméry etylenicky nenasýteného esteru, ako je napríklad vinylacetát, vinylpropionát a vinylversatát. Výhodným je vinylacetát.

Vodné vinylester/akrylové kopolyméry prostriedku podľa tohoto vynálezu obsahujú aspoň jeden kopolymerovaný akrylový monomér. Akrylové monoméry sú tu definované tak, že zahrňujú estery (met)akrylovej kyseliny, amidy (met)akrylovej kyseliny, nitrily (met)akrylovej kyseliny, estery kyseliny krotónovej a

podobné. Ako monoméry esterov kyseliny akrylovej sa môžu používať napríklad metylakrylát, etylakrylát, butylakrylát, 2-etylhexylakrylát, decylakrylát, metylmetakrylát, etylmetakrylát, butylmetakrylát a laurylmetakrylát, za predpokladu ^hmedzenia vzhľadom k T_g kopolyméru, ako je vyššie uvedené.

Výhodné sú monoméry akrylátov vďaka ich nízkym T_g a ľahkosti polymerizácie s monomérmi vinylesterov. Výhodnejšími sú butylakrylát a 2-etylhexylakrylát.

Vodné vinylester/akrylové kopolyméry prostriedku podľa tohoto vynálezu obsahujú kopolymerovaný etylenicky nenasýtený polárny monomér, ako je napríklad monomér obsahujúci hydroxylovú skupinu, ako je napríklad hydroxymetyl(met)akrylát, hydroxypropyl(met)akrylát, alkylované amidy, ako je napríklad N-metylol(met)akrylamid, monomér obsahujúci amidovú skupinu, ako je napríklad (met)akrylamid, monomér obsahujúci aminoskupinu, ako je napríklad dimetylaminoetyl(met)akrylát a monomér obsahujúci karboxylovú skupinu, anhydrid alebo ich soľ, ako je napríklad kyselina (met)akrylová, kyselina maleinová, kyselina itakonová, kyselina krotónová, vinylsulfonát sodný a kyselina fumarová, v množstve od asi 0.1 do asi 20 hmotnostných %, vzhľadom na hmotnosť kopolyméru. Výhodné sú kopolymerované etylenicky nenasýtené monoméry karboxylovej kyseliny v množstve od asi 0.2 do asi 10 hmotnostných %, vzhľadom na hmotnosť kopolyméru.

Ak je do vodného vinylester/akrylového kopolyméru zahrnutá karboxylová kyselina, jej karboxylové skupiny môžu byť čiastočne, alebo úplne neutralizované. Výhodné je zneutralizovať asi 5 až 200% ekvivalentov kopolymerovanej kyseliny. Výhodnejšie je zneutralizovať asi 25 až 100% ekvivalentov kopolymerovanej kyseliny. Skupiny kopolymerovanej karboxylovej kyseliny sa môžu zneutralizovať anorganickými, alebo organickými bázami, alebo soľami báz so slabými kyselinami, ako je

napríklad mravenčan sodný, mliečnan draselný, citran sodný, octan draselný a uhličitan sodný. Ak je žiadúca nízka úroveň predzosieťovania alebo nízky obsah gélu, potom sa môžu používať malé množstvá multietylenicky nenasýtených monomérov, ako je napríklad allyl(met)akrylát, diallylftalát, 1,4-butylénglykoldi(met)akrylát, 1,6-hexandioldi(met)akrylát a podobné, a to v množstve od asi 0.01 do asi 5 hmotnostných %, vzhľadom na hmotnosť kopolyméru.

Vodné vinylester/akrylové kopolyméry podľa tohoto vynálezu sa môžu pripravovať rôznymi adičnými polymeračnými spôsobmi. Výhodnou je emulzná polymerácia. Vinylester/akrylové emulzné kopolyméry sa môžu pripravovať spôsobmi polymerovania etylenicky nenasýtených monomérov, ktoré sú dobre známe odborníkom. Môže sa použiť koloidná stabilizácia, stabilizácia aniónovým alebo neiónovým povrchovo aktívnym činidlom alebo ich zmesi. Výhodná je stabilizácia koloidným stabilizátorom, ako je napríklad hydroxyetylcelulóza, N-vinylpyrrolidon, polyvinylalkohol, čiastočne acetylovaný polyvinylalkohol, karboxymetylcelulóza, arabská guma a podobne. Výhodná je stabilizácia polyvinylalkoholom v množstve od asi 0.05 do asi 10 hmotnostných %, vzhľadom na hmotnosť emulzného kopolyméru, plus neiónové povrchovo aktívne činidlo. Polymeračná reakcia sa môže iniciovať rôznymi spôsobmi známymi z odbornej literatúry, ako napríklad termálnym rozkladom iniciátoru a oxydačne-redukčnou reakciou, ktorou sa generujú voľné radikály, ktoré uskutočňujú polymeráciu.

V polymeračnej zmesi sa môžu používať činidlá pre prenos reťazcov, ako sú napríklad merkaptány, polymerkaptány a halogénové zlúčeniny, aby sa upravila molekulová hmota vinylester/akrylového emulzného kopolyméru. Obvykle sa používa od 0 do asi 5

hmotnostných % , vzhľadom na hmotnosť polymérneho väzbového činidla, alkylmerkaptánov s 2 až 20 atómami uhlíka, 3-merkaptopropiónovej kyseliny, alebo esterov 3-merkaptopropiónovej kyseliny. S výhodou sa používa od 0.05 do asi 0.75 hmotnostných percent (vzhľadom na hmotnosť polymérneho väzbového činidla) dodecylmerkaptánu alebo metylesteru 3-merkaptopropiónovej kyseliny.

Častice vinylester/akrylového emulzného kopolyméru majú priemer asi od 100 nanometrov do asi 4000 nanometrov pri meraní na prístroji Coulter LS-130, ktorý používa techniku rozptylu svetla. Ďalej sa môžu používať častice s rozmanitou veľkosťou a polymodálne častice s rozmanitou veľkosťou, ako je to popísané v USA patentových prihláškach 4 384 056 a 4 539 361.

Množstvo pevných častíc vinylester/akrylového kopolyméru je od asi 30 do asi 70 hmotnostných percent. Výhodný obsah pevných častíc je od asi 45 do asi 60 hmotnostných percent.

Viskozita vinylester/akrylového emulzného kopolyméru môže byť v rozmedzí od asi 200 mNsm^{-2} do asi 20 000 mNsm^{-2} , merané na viskozimetri Brookfield (Model LVT s použitím vretna č. 3 pri 12 otáčkach za minútu). Výhodná je viskozita od asi 200 do asi 5 000 mNsm^{-2} .

Vodný ahézny prostriedok pre laminovanie konštrukcií môže obsahovať vedľa vinylester/akrylového emulzného kopolyméru konvenčné zložky, ako sú napríklad emulgačné činidlá, pigmenty, plnidlá, antimigračné pomocné činidlá, koalescenčné činidlá, zahusťovadlá, zvlhčovacie činidlá, zmäčacie činidlá, biocídy, zmäkčovadlá, organosilány, protipenivé činidlá, farbivá, vosky a antioxidačné činidlá.

Vodný adhézny prostriedok pre laminovanie konštrukcií sa môže aplikovať na podklad konvenčnými spôsobmi, ako je napríklad nanášacím strojom, nanášaním tyčinkou, nožovým natieracím strojom, hlbokotlačovým strojom,

záclonovým nanášaním alebo podobnými postupmi.

Vodný laminujúci adhézny prostriedok sa po aplikácii na podklad môže zahrievať, aby prebehlo vysušenie. Doba a teplota zahrievania budú ovplyvňovať stupeň vysušenia, spracovateľnosť, manipulovateľnosť s podkladom a vlastnosti spracovaného podkladu (predmetu). Spracovanie teplom sa vykonáva pri teplote asi 30 až asi 250°C po dobu medzi asi 3 sekundami až asi 15 minútami.

Vodný laminujúci adhézny prostriedok sa môže používať pre také aplikácie, ako sú napríklad adhézne prostriedky pre konštrukcie pre stabilné naviazanie na filmy z umelej hmoty alebo z papiera, ako sú napríklad mäkkčené alebo nemäkkčené polyvinylchloridové a tlačené papierové fólie a konštrukčné podklady, ako je napríklad triesková doska, prekližka, lisovaná drevotriesková doska, lepenka, drevovláknitá doska a podobné materiály.

Tento vynález bude teraz popísaný pomocou príkladov.

Príklady prevedenia vynálezu

V nasledujúcich príkladoch sa používajú nasledujúce skratky:

D.I.	znamená deionizovaný,
HEA	znamená hydroxyetylakrylát,
AA	znamená akrylová kyselina,
AM	znamená akrylamid,
°C	znamená stupne Celzia,
IA	znamená itakovaná kyselina,
NMA	znamená N-metylolakrylamid,
SVS	znamená vinylsulfonát sodný,
KOAc	znamená octan draselný,
pli	znamená číslo, ktoré je vynásobené 5.6 kg/cm (tj. ekvivalent tohoto čísla: 1 libra na štvorcový palec, vzhľadom k tomu, že 1 libra na palec sa rovná 0.18 kg na cm),

cps znamená číslo vynásobené 1 mNsm^{-2} (ekvivalent
1 centipoise),

ot/min znamená otáčky za minútu

(met)akrylát znamená akrylát alebo metakrylát.

Príprava vinylester/akrylového kopolyméru

Príprava vzorky 1

Miešaný reaktor, ktorý obsahuje 500 g D.I. vody, sa zohreje na 65°C pod dusíkom. Potom sa pridajú 2 g 0.1% (hmotnostné percentá) roztoku síranu železnatého vo vode. Ďalej sa pridá roztok 0.5 g 30% (hmotnostné percentá)peroxidu vodíka (vo vode) rozpusteného v 10 g D.I. vody. Náplň monomérskej zmesi pozostáva z: 590 g D.I. vody, 300 g 20% roztoku Airvolu-205 (čiastočne hydrolyzovaný polyvinylalkohol, molekulová hmota 20 000) vo vode, 30 g nonylfenolu s 10 mólmi etoxylátu, 500 g vinylacetátu, 1 480 g butylakrylátu a 20 g kyseliny akrylovej. Monomérska zmes sa plní podľa nasledujúcej schémy: 5 g/min po dobu 15 minút, potom 10 g/min po dobu ďalších 15 min., 15 g/min po dobu 15 minút a nakoniec rýchlosťou 20 g/minútu. Celková doba plnenia bola približne 165 minút.

V rovnakom čase, keď sa reaktor plní monomérsou zmesou, plní sa súčasne dvoma nasledujúcimi roztokmi: 4.0 g 30% (hmotnostné percentá) peroxidu vodíka (vo vode) rozpustenými vo 43 g D.I. vody a 2.1 g formaldehydsulfoxylátu sodného rozpusteného v 46g D.I. vody podľa nasledujúcej časovej schémy: 0.2 g/min po dobu 15 minút, 0.25 g/min po dobu 15 minút, 0.3 g/min po dobu 15 minút, 0.25 g/min po dobu 15 minút, potom 0.2 g/min po dobu 15 minút po ukončení pridávania monomérskej zmesi a nakoniec rýchlosťou 0.5 g/min zvyšok roztoku. Po ukončení pridávania monomérskej zmesi sa k reakcii pridá ďalších 45 g D.I. vody. Po ukončení pridávania peroxydu

vodíka a formaldehydsulfoxylátu ^osodného sa reakcia ochladí a pH sa upraví na 15% (hmotnostné percentá) roztokom uhličitanu sodného vo vode na hodnotu 4.5. Vzorka 1 by mala obsahovať 55.3% pevných zložiek, viskozitu (Brookfield, vreteno č. 3 pri 12 ot/min) 2 600 mNsm⁻² (cps) a Tg (vyp.) -24°C.

Príklad 2

Príprava vinylester/akrylového kopolyméru

Príprava vzorky 2

Reaktor, ktorý obsahuje 200 g D.I. vody, sa zohreje na 65°C pod dusíkom. Potom sa pridá 0.1 g 0.1% (hmotnostné percentá) roztoku síranu železnatého v 12.0 g Tritonu X-100. Ďalej sa pridá roztok 0.2 g 30% (hmotnostné percentá) peroxidu vodíka (vo vode) v 2 g D.I. vody. Reaktor sa potom plní monomérou zmesou, ktorá pozostáva z: 219 g D.I. vody, 125 g 19.2% roztoku Airvolu-205 (čiastočne hydrolyzovaný polyvinylalkohol) vo vode, 304 g vinylacetátu, 488 g butylakrylátu a 8 g kyseliny akrylovej. Monomérou zmes sa plní 170 minút. V rovnakom čase, keď sa reaktor plní monomérou zmesou, súčasne sa plní dvoma nasledujúcimi roztokmi: 1.6 g 30% (hmotnostné percentá) peroxidu vodíka (vo vode) rozpustenými v 39.8 g D.I. vody a 0.8 g formaldehydsulfoxylátu sodného rozpustenými v 41 g D.I. vody. Tieto roztoky sa plnia do reaktoru po dobu 180 minút. Po ukončení pridávania peroxidu vodíka a formaldehydsulfoxylátu sodného sa reakcia ochladí a pridá sa 4.8 g 15% (hmotnostné percentá) roztoku uhličitanu sodného vo vode. Vzorka 2 mala obsah pevných zložiek 54.8%, viskozitu (Brookfield, vreteno č. 3 pri 12 ot/min) 1 300 mNsm⁻² (cps) a Tg (vyp.) -19.7°C.

Príklad 3

Príprava vinylester/akrylového kopolyméru

Príprava vzorky 3

Vzorka 3 sa pripraví podľa postupu z príkladu 2, až na to, že sa použije nasledujúca monomérna zmes: 219 g D.I. vody, 125 g 19.2% roztoku Airvolu-205 (čiastočne hydrolyzovaný polyvinylalkohol) vo vode, 292 g vinylacetátu, 488 g butylakrylátu, 8 g kyseliny akrylovej a 12 g N-metyloylakrylamidu. N-metyloylakrylamid sa pridáva k monomérnej zmesi 15 min. po začiatku napájania reaktorá. Obsah pevných látok v konečnom produkte bol 54.8%, viskozita (Brookfield, vreteno č. 3 pri 12 ot/min) väčšia ako $50\,000\text{ mNsm}^{-2}$ (cps) a T_g (vyp.) = $-19.7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Príklad 4

Príprava vinylester/akrylového kopolyméru

Príprava vzorky 4

Vzorka 4 sa pripraví podľa postupu z príkladu 2, až na to, že sa použije nasledujúca monomérna zmes: 219 g D.I. vody, 125 g 19.2% roztoku Airvolu-205 (čiastočne hydrolyzovaný polyvinylalkohol) vo vode, 264 g vinylacetátu, 488 g butylakrylátu, 8 g kyseliny akrylovej a 40 g hydroxyetylakrylátu. Hydroxyetylakrylát sa pridáva k monomérnej zmesi 15 min. po začiatku napájania reaktorá. Obsah pevných látok v konečnom produkte bol 54.3%, viskozita (Brookfield, vreteno č. 3 pri 12 ot/min) $6\,000\text{ mNsm}^{-2}$ (cps) a T_g (vyp.) = $-19.7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Príklad 5

Príprava vinylester/akrylového kopolyméru

Príprava vzorky 5

Vzorka 5 sa pripraví podľa postupu z príkladu 2, až na to, že sa použije nasledujúca monoména zmes: 219 g D.I. vody, 125 g 19.2% roztoku Airvolu-205 (čiastočne hydrolyzovaný polyvinylalkohol) vo vode, 300 g vinylacetátu, 488 g butylakrylátu, 8 g kyseliny akrylovej a 4 g akrylamidu. Obsah pevných látok v konečnom produkte bol 54.3%, viskozita (Brookfield, vreteno č. 3 pri 12 ot/min) 5 350 mNsm⁻² (cps) a Tg (vyp.) = -19.1 °C.

Príklad 6

Príprava vinylester/akrylového kopolyméru

Príprava vzorky 6

Vzorka 6 sa pripraví podľa postupu z príkladu 2, až na to, že sa použije nasledujúca monoména zmes: 219 g D.I. vody, 125 g 19.2% roztoku Airvolu-205 (čiastočne hydrolyzovaný polyvinylalkohol) vo vode, 272 g vinylacetátu, 488 g butylakrylátu, 40 g kyseliny akrylovej. Obsah pevných látok v konečnom produkte bol 54.7%, viskozita (Brookfield, vreteno č. 3 pri 12 ot/min) 1 500 mNsm⁻² (cps) a Tg (vyp.) = -16.8 °C.

Príklad 7

Príprava vinylester/akrylového kopolyméru

Príprava vzorky 7

Miešaný reaktor, ktorý obsahuje 560 g D.I. vody, sa zohreje na 65°C pod dusíkom. Potom sa pridá 2 g 0.1%

(hmotnostné percentá) roztoku síranu železnatého vo vode a 30.0 g Tritonu X-100. Ďalej sa pridá roztok 0.5 g 30% (hmotnostné percentá) peroxidu vodíka (vo vode) a 5 g D.I. vody. Reaktor sa potom plní monomérou zmesou, ktorá pozostáva z: 547 g D.I. vody, 308 g 19.6% roztoku Airvolu-205 (čiastočne hydrolyzovaný polyvinylalkohol) vo vode, 680 g vinylacetátu, 1 120 g butylakrylátu a 100 g kyseliny akrylovej. Monomérou zmes sa plní 170 minút. V rovnakom čase, keď sa reaktor plní monomérou zmesou, súčasne sa plní dvoma nasledujúcimi roztokmi: 4 g 30% (hmotnostné percentá) peroxidu vodíka (vo vode) rozpustenými v 62 g D.I. vody a 2.1 g formaldehydsulfoxylátu sodného rozpustenými v 65 g D.I. vody. Tieto roztoky sa plnia do reaktoru po dobu 180 minút. Po ukončení pridávania peroxidu vodíka a formaldehydsulfoxylátu sodného sa reakcia ochladí a pridá sa 9.5 g 15% (hmotnostné percentá) roztoku uhličitanu sodného vo vode. Vzorka 7 mala obsah pevných zložiek 55.0%, viskozitu (Brookfield, vreteno č. 6 pri 10 ot/min) 3 500 mNsm⁻² (cps) a Tg (vyp.) -16.8°C.

Príklad 8

Príprava vinylester/akrylového kopolyméru

Príprava vzorky 8

Miešaný reaktor, ktorý obsahuje 575 g D.I. vody, sa zohreje na 65°C pod dusíkom. Potom sa pridá 2 g 0.1% (hmotnostné percentá) roztoku síranu železnatého vo vode a 30.0 g Tritonu X-100. Ďalej sa pridá roztok 0.5 g 30% (hmotnostné percentá) peroxidu vodíka (vo vode) a 5 g D.I. vody. Reaktor sa potom plní monomérou zmesou, ktorá pozostáva z: 560 g D.I. vody, 300 g 20% roztoku Airvolu-205 (čiastočne hydrolyzovaný polyvinylalkohol) vo vode, 500 g vinylacetátu, 1 480 g butylakrylátu a 20 g kyseliny akrylovej. Monomérou zmes sa plní 170

minút. V rovnakom čase, keď sa reaktor plní monomérou zmesou, súčasne sa plní dvoma nasledujúcimi roztokmi: 4 g 30% (hmotnostné percentá) peroxidu vodíka (vo vode) rozpustenými v 62 g D.I. vody a 2.1 g formaldehydsulfoxylátu sodného rozpustenými v 65 g D.I. vody. Tieto roztoky sa plnia do reaktoru po dobu 180 minút. Po ukončení pridávania peroxidu vodíka a formaldehydsulfoxylátu sodného sa reakcia ochladí a pridá sa 9.5 g 15% (hmotnostné percentá) roztoku uhličitanu sodného vo vode. Vzorka 8 mala obsah pevných zložiek 54.6%, viskozitu (Brookfield, vreteno č. 3 pri 12 ot/min) 3 600 mNsm⁻² (cps) a Tg (vyp.) -30.9°C.

Príklad 9

Príprava vinylester/akrylového kopolyméru

Príprava vzorky 9

Miešaný reaktor, ktorý obsahuje 200 g D.I. vody, sa zohreje na 65°C pod dusíkom. Potom sa pridá 0.8 g 0.1% (hmotnostné percentá) roztoku síranu železnatého vo vode a 12.0 g Tritonu X-100 a 24 g kyseliny fumarovej. Ďalej sa pridá roztok 0.2 g 30% (hmotnostné percentá) peroxidu vodíka (vo vode) a 2 g D.I. vody. Reaktor sa potom plní monomérou zmesou, ktorá pozostáva z 219 g D.I. vody, 121 g 19.8% roztoku Airvolu-205 (čiastočne hydrolyzovaný polyvinylalkohol) vo vode, 288 g vinylacetátu, 488 g butylakrylátu. Monomérou zmes sa plní 162 minút. V rovnakom čase, keď sa reaktor plní monomérou zmesou, súčasne sa plní dvoma nasledujúcimi roztokmi: 1.6 g 30% (hmotnostné percentá) peroxidu vodíka (vo vode) rozpustenými v 39.8 g D.I. vody a 0.8 g formaldehydsulfoxylátu sodného rozpustenými v 41 g D.I. vody. Tieto roztoky sa plnia do reaktoru po dobu 185 minút. Po ukončení pridávania peroxidu vodíka a formaldehydsulfoxylátu sodného sa reakcia ochladí a pridá sa 4.8 g 15% (hmotnostné percentá) roztoku

uhličitanu sodného vo vode. Vzorka 9 mala obsah pevných zložiek 52.7%, viskozitu (Brookfield, vreteno č. 3 pri 12 ot/min) 350 mNsm^{-2} (cps) a T_g (vyp.) -18.0°C .

Príklad 10

Príprava vinylester/akrylového kopolyméru

Príprava vzorky 10

Vzorka 10 sa pripraví podľa postupu z príkladu 2, až na to, že sa použije nasledujúca monomérna zmes: 219 g D.I. vody, 121 g 19.8% roztoku Airvolu-205 (čiastočne hydrolyzovaný polyvinylalkohol) vo vode, 304 g vinylacetátu, 488 g butylakrylátu, 8 g kyseliny itakonovej. Obsah pevných látok v konečnom produkte bol 54.7%, viskozita (Brookfield, vreteno č. 3 pri 12 ot/min) 400 mNsm^{-2} (cps) a T_g (vyp.) $= -19.7^\circ\text{C}$.

Príklad 11

Príprava vinylester/akrylového kopolyméru

Príprava vzorky 11

Vzorka 11 sa pripraví podľa postupu z príkladu 2, až na to, že sa použije nasledujúca monomérna zmes: 220 g D.I. vody, 123 g 19.6% roztoku Airvolu-205 (čiastočne hydrolyzovaný polyvinylalkohol) vo vode, 304 g vinylacetátu, 488 g butylakrylátu, 8 g kyseliny itakonovej. Obsah pevných látok v konečnom produkte bol 54.0%, viskozita (Brookfield, vreteno č. 6 pri 10 ot/min) 300 mNsm^{-2} (cps) a T_g (vyp.) $= -19.7^\circ\text{C}$.

Príklad 12

Príprava vinylester/akrylového kopolyméru

Príprava vzorky 12

Vzorka 12 sa pripraví podľa postupu z príkladu 2, až na to, že sa použije nasledujúca monomérna zmes: 219 g D.I. vody, 123 g 19.6% roztoku Airvolu-205 (čiastočne hydrolyzovaný polyvinylalkohol) vo vode, 280 g vinylacetátu, 488 g butylakrylátu, 40 g kyseliny metakrylovej. Obsah pevných látok v konečnom produkte bol 54.6%, viskozita (Brookfield, vreteno č. 6 pri 10 ot/min) 600 mNsm^{-2} (cps) a T_g (vyp.) = -10.7°C .

Príklad 13

Príprava vinylester/akrylového kopolyméru

Príprava vzorky 13

Vzorka 13 sa pripraví podľa postupu z príkladu 2, až na to, že sa použije nasledujúca monomérna zmes: 225 g D.I. vody, 41 g 19.6% roztoku Airvolu-205 (čiastočne hydrolyzovaný polyvinylalkohol) vo vode, 296 g vinylacetátu, 488 g butylakrylátu, 64 g 25% (hmotnostné %) roztoku vinylsulfonátu vo vode. Obsah pevných látok v konečnom produkte bol 56.2%, viskozita (Brookfield, vreteno č. 6 pri 10 ot/min) 600 mNsm^{-2} (cps) a T_g (vyp.) = -19.0°C .

Príklad 14

Príprava vinylester/akrylového kopolyméru

Príprava vzorky 14

Miešaný reaktor, ktorý obsahuje 575 g D.I. vody a 30 g nonylfenolu s 10 mólmí etoxylátu, sa zohreje na 65°C pod dusíkom. Potom sa pridá 2 g 0.1% (hmotnostné percentá) roztoku síranu železnatého vo vode. Ďalej sa

pridá roztok 0.5 g 30% (hmotnostné percentá) peroxidu vodíka (vo vode) rozpustený v 5 g D.I. vody. Reaktor sa potom plní monomérou zmesou, ktorá pozostáva z: 560 g D.I. vody, 300 g 20.0% roztoku Airvolu-205 (čiastočne hydrolyzovaný polyvinylalkohol) vo vode, 700 g vinylacetátu, 1 280 g 2-etylhexylakrylátu a 20 g kyseliny akrylovej. Monomérou zmes sa plní rýchlosťou 17.5 g/min po dobu 165 minút. V rovnakom čase, keď sa reaktor plní monomérou zmesou, súčasne sa plní dvoma nasledujúcimi roztokmi: 4.0 g 30% (hmotnostné percentá) peroxidu vodíka (vo vode) rozpustenými v 62.0 g D.I. vody a 2.1 g formaldehydsulfoxylátu sodného rozpustenými v 65 g D.I. vody. Tieto roztoky sa plnia do reaktoru rýchlosťou 0.32 g/min po dobu 180 minút. Po ukončení pridávania monomérou zmesi sa k reakcii pridá ďalších 30 g D.I. vody. Po ukončení pridávania peroxidu vodíka a formaldehydsulfoxylátu sodného sa reakcia ochladí a pH reakcie sa upraví na hodnotu 4.5 pridaním 15% (hmotnostné percentá) roztoku uhličitanu sodného vo vode. Vzorka 14 mala obsah pevných zložiek 54.5%, viskozitu (Brookfield, vreteno č. 4 pri 12 ot/min) 16 000 mNsm⁻² (cps) a Tg (vyp.) -29.0°C.

Príklad 15

Príprava vinylester/akrylového kopolyméru

Príprava vzorky 15

Vzorka 15 sa pripraví podľa postupu z príkladu 2, až na to, že sa použije nasledujúca monomérou zmes: 211 g D.I. vody, 125 g 19.2% roztoku Airvolu-205 (čiastočne hydrolyzovaný polyvinylalkohol) vo vode, 280 g vinylacetátu, 296 g butylakrylátu, 184 g 2-etylhexylakrylátu a 40 g kyseliny akrylovej. Obsah pevných látok v konečnom produkte bol 55.6%, viskozita (Brookfield, vreteno č. 6 pri 10 ot/min) 1 700 mNsm⁻² (cps) a Tg (vyp.) = -23.2 °C.

Příklad 16

Hodnotenie adhezívneho prevedenia (účinnosť adhézie)

Všetky vzorky vinylester/akrylového kopolyméru boli použité v čistom stave (ako boli pripravené), pokiaľ nie je ináč uvedené.

Vzorka 1 a porovnávací vzorka A boli hodnotené na adhéziu pri nízkej a vysokej teplote.

Adhézia pri teplote miestnosti (pevnosť adhézie): Na panel brezovej prekližky o veľkosti 7.6 cm krát 15.2 cm sa naniesie válcem ovinutým drôtom č. 38 adhézny prostriedok. Kúsok (10.2 cm krát 35.6 cm) 0.015 cm sendvičového vinylu (mäkší polyvinylchlorid) sa laminuje na adhézny prostriedok pritlačením trikrát ručným válcem. Lamináty sa potom dajú k sebe a zaťažia sa cez noc hmotnosťou 4.5 kg.

Do každého laminátu sa vyrežú dva 2.54 cm odtrhávacie pásiky. Tieto pásiky sa odťahujú strojom pre skúšky ťahu Instron tensile tester pri úhľe 180° rýchlosťou odťahovania 25.4 cm/min. Zaznamená sa priemerná hodnota pevnosti v ťahu v kg/cm pre každý pásik. Tieto hodnoty získané od troch pásikov (z troch rôznych testovacích panelov) sa spriemerujú. Získa sa tak výsledná pevnosť v ťahu.

Adhézia pri nízkej teplote: Pre test adhézie pri teplote miestnosti sa pripraví odtrhávacie pásiky, ako je hore uvedené. Lamináty sa umiestnia do mrazničky s teplotou -12.2 °C a ekvilibrujú sa jednu hodinu. Pásiky sa potom ručne odťahujú od prekližky. Pevnosť v ťahu sa hodnotí kvantitatívne stupnicou v rozsahu od 1 do 5 (1 znamená odstránenie od prekližky, 5 znamená roztrhnutie podkladu). Pre každý adhézny prostriedok boli hodnotené tri pásiky.

Adhézia pri vysokej teplote (test adhézie): Pre test adhézie pri teplote miestnosti sa pripraví odtrhávacie pásiky ako je vyššie uvedené. Lamináty sa umiestnia do pece s teplotou 65.6 °C a ekvilibrujú sa 1 hodinu.

Vzorky sa potom naraz z pece odstránia a okamžite sa ešte horúce testujú. Jeden pásik s každého laminátu bol odťahovaný strojom na skúšky ťahu Instron tensile tester v úhle 180° rýchlosťou odťahovania 25.4 cm/min. Zaznamená sa priemerná hodnota pevnosti v ťahu v kg/cm pre každý pásik. Tieto hodnoty získané od troch pásikov (s troch rôznych testovacích panelov) sa zpriemerujú. Získa sa tak výsledná pevnosť v ťahu.

Adhézia pri vysokej teplote (mriežkový test, X-test): Na panel brezovej prekližky o veľkosti 7.6 cm krát 15.2 cm sa naniesie valcom ovinutým drôtom č. 38 adhézny prostriedok. Kúsok (10.2 cm krát 35.6 cm) 0.015 cm sendvičového vinylu (mäkší polyvinylchlorid) sa laminuje na adhézny prostriedok pritlačením trikrát ručným valcom. Lamináty sa potom dajú k sebe a zaťažia sa cez noc hmotnosťou 4.5 kg. Do vinylu na povrchu každého laminátu sa vyreže žiletkou písmeno X. Lamináty sa potom umiestnia do pece s teplotou 65.6° . Hodnotí sa počet dní, po ktoré bolo cez X vo vinyle, spôsobené oddelením vinylu, vidieť drevo ležiace pod laminátom. V niektorých prípadoch vinyl nevykazuje žiadne oddelenie po dobu trvania testu po niekoľkých týždňoch v peci.

Neutralizácia kopolymerizovanej kyseliny: Vzorky sa neutralizujú pridaním vodného roztoku predpísanej báze alebo soli báze so slabou kyselinou k čistému emulznému polyméru za miešania. Táto zmes sa po pridaní mieša 10 minút. Ekvivalenty použitého pridaného neutralizačného činidla sú vzťahnuté na žiadúci stupeň neutralizácie a vypočítané ekvivalenty kopolymerovanej kyseliny v polyméri.

Tabuľka 16.1

Vyhodnotenie adhézie vinylu na prekližkový laminát pri vysokej a pri nízkej teplote

vzorka	adhézia	adhézia	adhézia
	(tepl. miest.)	(-12.2°C)	(65.6°C)
	(kg/cm)	(rozmädzie 1-5)	(kg/cm)
vzorka 1	2.13	5	0.14
porovn. vz. A	1.52	1	0.79

Vzorka 1 podľa tohoto vynálezu vykazuje lepšiu adhéziu pri teplote miestnosti a pri nízkej teplote. Porovnávacia vzorka A je komerčný polymér ($T_g = 0^\circ\text{C}$), ktorý pozostáva v podstate z vinylacetátu a etylénu.

Príklad 17

Vyhodnotenie účinnosti adhézie vinylester/akrylového kopolyméru obsahujúceho 2-etylhexyl-akrylát

Vzorky 8 a 14 boli hodnotené na účelnosť adhézie spôsobmi podľa príkladu 16.

Tabuľka 17.1

Účinnosť adhézie vinylester/akrylového kopolyméru obsahujúceho 2-etylhexyl-akrylát

vzorka	adhézia	adhézia
	(tepl. miest.)	(65.6°C)
	(kg/cm)	(kg/cm)
vzorka 14	2.29	0.43
vzorka 8	2.18	0.16
porovn. vz.A	1.5	0.86

Vzorky 8 a 14 podľa tohoto vynálezu vykazujú lepšiu adhéziu pri nízkych teplotách. Porovnávacia vzorka A je komerčný polymér ($T_g = 0^\circ\text{C}$), ktorý pozostáva v podstate z vinylacetátu a etylénu.

Tabuľka 17.2

Účinnosť adhézie vinylester/akrylového kopolyméru obsahujúceho 2-etylhexyl-akrylát

vzorka	adhézia (tepl.miest.) (kg/cm)	adhézia (65.6°C) (kg/cm)	mriežkový test pri 65.6°C (dní)
vzorka 15	1.64	1	3 až 6
porovm vz.A	1.39	1	3 až 6

Vzorka 15 podľa tohoto vynálezu vykazuje lepšiu adhéziu pri teplote miestnosti a vynikajúcu pri vysokej teplote. Porovnávacia vzorka A je komerčný polymér ($T_g = 0^\circ\text{C}$), ktorý pozostáva v podstate z vinylacetátu a etylénu.

Príklad 18

Vplyv polárneho monoméru sa adhéziu na prekližkový laminát

Vzorky 2 až 6, 10 a 13 boli hodnotené na účelnosť adhézie spôsobmi podľa príkladu 16.

Tabuľka 18.1

Účinnosť adhézie vinylester/akrylového kopolyméru obsahujúceho rôzne kopolymerované monoméry.

vzorka	adhézia (tepl.miest.) (kg/cm)	adhézia (65.6°C) (kg/cm)	mriežkový test pri 65.6°C (dní)
vzorka 2 (1% AA)	2.43	0.32	3
vzorka 3 (1.5% NMA)	2.18	0.84	4
vzorka 4 (5% HEA)	1.96	0.52	3
vzorka 5 (0.5% Am)	2.34	0.64	3
vzorka 6 (5% AA)	1.62	0.82	5
por. vz. A	1.54	0.98	7

Tabuľka 18.1

Účinnosť adhézie vinylester/akrylového kopolyméru obsahujúceho kopolymerovaný monomér itakonovej kyseliny (IA)

vzorka	adhézia (tepl.miest.) (kg/cm)	adhézia (65.6°C) (kg/cm)	mriežkový test pri 65.6°C (dní)
vzorka 10 (1% IA)	1.5	0.75	4
vzorka 10+ 0.5 ekv. KOH	1.4	0.70	14
vzorka 10+ 1 ekv. KOAc	1.54	0.71	14
por. vz. A	1.57	0.95	7

Tabuľka 18.3

Účinnosť adhézie vinylester/akrylového kopolyméru
obsahujúceho kopolymerovaný polárny monomér
vinylsulfonátu sodného (SVS)

vzorka	adhézia (tepl.miest.) (kg/cm)	adhézia (65.6°C) (kg/cm)	mriežkový test pri 65.6°C (dní)
vzorka 2 (1% AA)	2.20	0.36	1
vzorka 13 (2% SVS)	1.05	0.57	2 až 5
por. vz. A	1.57	1.05	2 až 5

Vzorky 2 až 6, 10 a 13 podľa tohoto vynálezu, obsahujúce rôzne polárne komonoméry, vykazujú dobrú adhéziu vinylu pri vysokej teplote a pri teplote miestnosti. Porovnávacia vzorka A znamená komerčný polymér ($T_g = 0^\circ\text{C}$), ktorý pozostáva v podstate z vinylacetátu a etylénu.

Príklad 19

Vplyv neutralizácie kopolymerovaného monoméru kyseliny na adhéziu vinylu na prekližkový laminát

Vzorka 6 v rôznych stupňoch neutralizácie bola vyhodnocovaná na účinnosť adhézie spôsobmi podľa príkladu 16.

Vzorky boli neutralizované pridaním vodného roztoku špecifickej báze k čistému emulznému polyméru. Táto zmes bola miešaná 10 minút.

Tabuľka 19.1

Vplyv neutralizácie na adhéziu na prekližkový laminát

vzorka	adhézia (tepl.miest.) (kg/cm)	adhézia (65.6°C) (kg/cm)	mriežkový test pri 65.6°C (dní)
vzorka 6	1.93	0.89	2
vzorka 6 s 0.25			
ekv. KOH	1.93	1.32	viac než 14
vzorka 6 s 0.5			
ekv. KOH	1.82	1.56	viac než 14
vzorka 6 s 0.5			
ekv. NaOH	1.98	1.32	viac než 14
por. vz. A	1.75	1.02	5

Neutralizácia kopolymerovanej kyseliny vzorky 6 podľa tohoto vynálezu dramaticky zvyšuje adhéziu vinylu pri vysokých teplotách a účinnosť mriežkovej adhézie. Porovnávacia vzorka A znamená komerčný polymér ($T_g = 0^\circ\text{C}$), ktorý pozostáva z vinylacetátu a etylénu.

Priklad 20

Vplyv neutralizácie kopolymerovaného monoméru kyseliny solí na adhéziu spôsobmi podľa príkladu 15.

Tabuľka 20.1

Vplyv neutralizácie soľami kyselín na adhéziu vinylu na prekližkový laminát

vzorka	adhézia (tepl.miest.) (kg/cm)	adhézia (65.6°C) (kg/cm)	mriežkový test pri 65.6°C (dní)
vzorka 6	2.20	0.93	4
vzorka 6 +			
1 ekv. KOAc	2.14	1.23	viac než 14
por. vz. A	1.73	1.07	7

Tabuľka 20.2

Vplyv neutralizácie soľami kyselín na adhéziu vinylu na prekližkový laminát

vzorka	adhézia (tepl.miest.) (kg/cm)	adhézia (65.6°C) (kg/cm)	mriežkový test pri 65.6°C (dní)
vzorka 6	1.79	0.89	2
vzorka 6 + 0.5			
ekv. $MgCl_2$	1.75	0.77	2
vzorka 6 + 0.5			
ekv. $AlCl_3$	1.32	0.96	4
vzorka 6 + 0.5			
ekv. $CaCl_2$	1.68	0.71	2
vzorka 6 + 1			
ekv. $CaCl_2$	1.66	0.64	2
por. vz. A	1.75	1.02	5

Pre neutralizáciu kyselín sa môžu namiesto bázi používať soli slabých kyselín. Zlepšuje sa tak účinnosť pri vysokých teplotách. Soly silných kyselín však neposkytujú zlepšenú účinnosť pri vysokej teplote. Porovnávacia vzorka A znamená komerčný polymér ($T_g = 0^\circ C$), ktorý pozostáva v podstate z vinylacetátu a etylénu.

Príklad 21

Vplyv neutralizácie kopolymerovaného monoméru kyseliny rôznymi soľami slabých kyselín na účinnosť adhézie vinylu na prekližkový laminát.

Vzorka 7 do rôzneho stupňa zneutralizovaná soľami slabých kyselín bola vyhodnocovaná na účinnosť adhézie spôsobmi podľa príkladu 16.

Tabuľka 21.1

Vplyv neutralizácie soľami slabých kyselín na adhéziu vinylu na prekližkový laminát

vzorka	adhézia (tepl.miest.) (kg/cm)	adhézia (65.6°C) (kg/cm)	mriežkový test pri 65.6°C (dní)
vzorka 7	1.79	0.82	2 až 6
vzorka 7 + 0.5 ekv. mravenčanu			
sodného	1.93	0.93	viac než 14
vzorka 7 + 1 ekv. mravenčanu			
sodného	1.54	0.82	viac než 14
vzorka 7 + 0.5 ekv. octanu			
zinočnatého	1.21	0.71	viac než 14
vzorka 7 + 1 ekv. octanu			
zinočnatého	0.96	0.55	viac než 14
por. vz. A	1.56	0.98	2 až 6

Tabuľka 21.2

Vplyv neutralizácie soľami slabých kyselín na adhéziu vinylu na prekližkový laminát

vzorka	adhézia (tepl.miest.) (kg/cm)	adhézia (65.6°C) (kg/cm)	mriežkový test pri 65.6°C (dní)
vzorka 7	1.77	0.86	3
vzorka 7 + 0.5 ekv. citranu			
sodného	1.36	1.09	10
vzorka 7 + 1 ekv. citranu			
sodného	1.21	1.14	viac než 14
vzorka 7 + 0.5 octanu			
sodného	1.73	1.07	viac než 14
vzorka 7 + 1 octanu			
sodného	1.62	1.04	viac než 14
por. vz. A	1.46	1.14	5 až 7

Pre neutralizáciu kyselín sa môžu namiesto bázi používať soli slabých kyselín. Zlepšuje sa tak účinnosť pri vysokých teplotách.

Príklad 22

Vplyv rôznych kopolymerovaných kyselín s a bez neutralizácie na adhéziu vinylu na prekližkový laminát.

Boli vyhodnocované vzorky 9 a 11 až 12 obsahujúce rôzne kopolymerované kyseliny s a bez neutralizácie na adhéziu vinylového substrátu podľa spôsobu z príkladu 16.

Tabuľka 22.1

Vplyv rôznych kopolymerovaných kyselín s a bez neutralizácie na adhéziu vinylu na prekližkový laminát

vzorka	adhézia (tepl. mies.) (kg/cm)	adhézia (-12.5°C) rozsah 1-5	adhézia (65.6°C) (kg/cm)	mriežkový test pri 65.6°C (dní)
vzorka 9 (3% FA)	1.5	5	0.91	3 až 6
vzorka 9 + 0.5 ekv. KOH	1.45	5	0.88	viac než 14
vzorka 9 + 1 ekv. KOAc	1.46	3	0.78	viac než 14
vzorka 11 (2% MAn)	2.18	5	0.61	3 až 6
vzorka 11 + 0.5 ekv. KOH	2.21	5	0.59	viac než 14
vzorka 12 (5MAA)	1.64	5	0.80	2
vzorka 12 + 0.5 ekv. KOH	1.38	5	1.30	viac než 14
vzorka 12 + 1 ekv. KOAc	1.48	5	0.82	3 až 6
porovnávací vzorka A	1.48	2	0.96	6 dní

Vzorky 9 a 11 až 12 podľa tohoto vynálezu obsahujú rôzne kopolymerované monoméry kyselín neutralizované bázami alebo soľami slabých kyselín vykazujú dobrú vyrovnanú účinnosť adhézie pri nízkej teplote, teplote miestnosti a pri vysokej teplote. Porovnávacia vzorka A znamená komerčný polymér ($T_g = 0^{\circ}\text{C}$), ktorý pozostáva v podstate z vinylacetátu a etylénu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Prostriedok obzvlášť výhodný pre použitie ako jednozložkový vodný adhézny prostriedok pre laminovanie konštrukcií, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje adhézny kopolymér pozostávajúci v podstate z vinylester/akrylového kopolyméru, ktorý obsahuje od 0.1 do 20%, s výhodou od 0.2 do 10 hmotnostných % (vzhľadom na hmotnosť vinylester/akrylového kopolyméru) kopolymerovaného polárneho monoméru, pri čom vinylester/akrylový kopolymér má teplotu skelného prechodu od 10 do -35°C .
2. Prostriedok podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že teplota skelného prechodu je od -5 do -25°C .
3. Prostriedok podľa ktoréhokoľvek predchádzajúceho nároku, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že kopolymér obsahuje stabilizátor, ktorý je vybraný zo skupiny pozostávajúcej z hydroxyetylcelulózy a polyvinylalkoholu s výhodou polyvinylalkoholový stabilizátor.
4. Prostriedok podľa ktoréhokoľvek predchádzajúceho nároku, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že polárny monomér znamená etylenicky nenasýtenú karboxylovú kyselinu, s výhodou kyselinu akrylovú.
5. Prostriedok podľa ktoréhokoľvek predchádzajúceho nároku, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že kopolymér obsahuje kopolymerovaný akrylový monomér, ktorý je vybraný z o skupiny pozostávajúcej z butylakrylátu a 2-etylhexyl-akrylátu.

6. Prostriedok podľa ktoréhokoľvek predchádzajúceho naroku, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že vinylester/akrylový kopolymér znamená kopolymér vinylacetát/butylakrylát/2-etylhexyl-akrylát/akrylová kyselina, ktorý obsahuje od 0.1 do 20 hmotnostných % (vzhľadom na hmotnosť kopolyméru) kyseliny akrylovej.

7. Prostriedok podľa ktoréhokoľvek predchádzajúceho naroku, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že kopolymerovaná karboxylová kyselina je zneutralizovaná v rozsahu od 5 do 100% (vzhľadom na ekvivalenty) neprchavou bázou.

8. Prostriedok podľa ktoréhokoľvek predchádzajúceho naroku, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že kopolymerovaná karboxylová kyselina je zneutralizovaná v rozsahu od 25 do 100% (vzhľadom na ekvivalenty) neprchavou bázou.

9. Spôsob získania prostriedku podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahrňuje vytvorenie adhézneho kopolyméru, ktorý pozostáva v podstate z vinylester/akrylového kopolyméru obsahujúceho od 0.1 do 20 hmotnostných % (vzhľadom na hmotnosť kopolyméru) kopolymerovaného polárneho monoméru, pričom tento kopolymér má teplotu skelného prechodu od 10 do -35 °C.

10. Spôsob laminovania filmového alebo fóliového podkladu a konštrukčného podkladu, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že
a) prípadne sa vytvorí jednozložkový, vodný, organické rozpúšťadlo neobsahujúci, laminujúci adhézny prostriedok, ktorý obsahuje adhézny kopolymér pozostávajúci z vinylester/akrylového kopolyméru obsahujúceho od 0.1 do 20 hmotnostných % (vzhľadom na

hmotnosť kopolyméru) kopolymerovaného polárneho monoméru, pričom tento kopolymér má teplotu skelného prechodu od 10 do -35 °C,

- b) prostriedok sa aplikuje na prvý podklad,
- c) prostriedok sa uvedie do kontaktu s druhým podkladom
- d) prostriedok sa vysuší.