

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2065-96

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19. 12. 94**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **11.01.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/179911**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 04. 97**
(Věstník č. 4/97)

(86) PCT číslo: **PCT/US94/14596**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 95/18842**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 L61/04
C 08 L61/10
C 08 L23/28

(71) Přihlášovatel:

LORD CORPORATION, Cary, NC, US;

(72) Původce:

Ozawa Hiroyoshi, Tokyo, JP;

Kamiya Noboru, Saitama-ken, JP;

Futaya Ryuji, Yamanashi-ken, JP;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9,
Praha 6, 16000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Podkladová a adhezivní kompozice na základě chlorovaných polyolefinů s vysokým obsahem chloru

(57) Anotace:

Adhezivní kompozice na základě chlorovaných polyolefinů s obsahem chloru vyšším než asi 60 % a molekulovou hmotností vyšší než asi 500. Adhezivní kompozice obsahují chlorovaný polyolefin a fenolovou pryskyřici. Chlorované polyolefiny jsou výhodné v tom, že mohou být připraveny způsobem přijatelným pro okolí a mohou být použity jako náhrada běžných chlorovaných přírodních kaučukových materiálů, využitelných v adhezivních kompozicích bez snížení lepidivého výkonu. Preferované chlorované polyolefiny jsou připraveny způsobem zahrnujícím dispergaci a chloraci polyolefinových částic s velkou povrchovou plochou ve vodném prostředí.

CZ 2065-96 A3

KK 69581

Název : Podkladová a adhezivní kompozice na základě chlorovaných polyolefinů s vysokým obsahem chloru

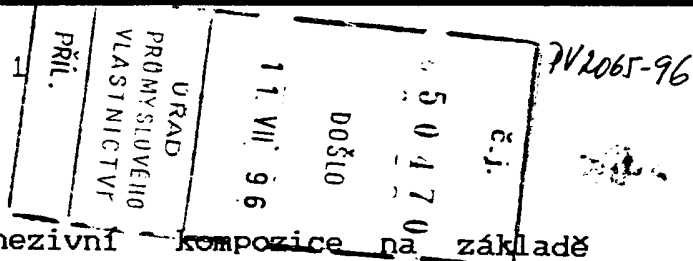
Oblast techniky:

Předložený vynález se týká lepivých kompozic vhodných pro spojování různých materiálů, jako jsou elastomery a kovové substráty. Přesněji se předložený vynález týká adhezivních kompozic na bázi chlorovaných polyolefinů s významně vysokým obsahem chloru.

Dosavadní stav techniky:

Pro spojování elastomerů ke kovovým plochám je běžně dostupná široká řada adhezivních kompozic. Mnoho z těchto adhezivních kompozic používá různé halogenované polymery k zajištění adhezivní kompozice se schopností vytvořit film, se zvýšenou lepivostí, a s odolností vůči okolnímu prostředí. Jedním z nejběžnějších a nejúčinnějších polymerních halogenovaných materiálů je chlorovaný přírodní kaučuk nebo chlorovaný syntetický kaučuk, jako je polyizopren. Bylo zjištěno, že chlorované přírodní a syntetické kaučuky zajišťují vynikající schopnosti vytvoření filmu, adhezivní afinitu ke kovovým povrchům i vulkanizovaným elastomerům, a odolnost vůči okolnímu prostředí při použití lepivých kompozic ke spojování elastomerních hmot ke kovovým plochám.

Tradiční způsob přípravy chlorovaných kaučukových materiálů pro adhezivní kompozice typicky zahrnuje použití vysoce chlorovaných rozpouštědel, jako je tetrachlormetan. Narůstající počet regulačních opatření z hlediska okolí, týkajících se chlorovaných



rozpouštědel, omezuje možnost a použitelnost mnoha chlorovaných rozpouštědel. Ve skutečnosti může být používání chlorovaných rozpouštědel v průmyslu ve velmi blízké budoucnosti zcela zakázáno.

Způsoby přípravy chlorovaných kaučukových materiálů, při nichž se nepoužívají chlorovaná rozpouštědla, jsou stále zkoumány. Nicméně doposud byl rozvíjen způsob, který zajišťuje chlorkaučukové materiály ekvivalentní s materiály vyráběnými způsoby založenými na chlorovaných rozpouštědlech, jako je tetrachlormetan. Proto adhezivní průmysl provádí průzkum materiálů, které mohou být připraveny bez použití chlorových rozpouštědel a které mohou být účinnou náhradou tradičních chlorkaučukových materiálů.

Chlorované polyolefiny, jako je chlorovaný polyethylen, mohou být připraveny bez použití chlorovaných rozpouštědel a přednostně mohou být uvažovány pro použití jako prostředky k lepení kaučuku na kov, jako alternativy k chlorkaučukovým hmotám. Chlorované polyolefiny však nemají tradičně odpovídající schopnost smáčet kov, nebo odolnost vůči okolnímu prostředí tak, aby byly vhodné pro použití v lepicích kompozicích kaučuk - kov.

Proto jsou potřebné chlorované polymerní hmoty, které mohou být připraveny bez účasti chlorovaných rozpouštědel a které lze použít jako efektivní náhradu tradičních chlorkaučukových hmot.

Podstata vynálezu:

Předložený vynález popisuje chlorované polyolefiny, které mohou být připraveny bez účasti chlorovaných

rozpouštědel, a které mohou být použity v prostředcích k lepení kaučuku na kov, stejně jako zajišťují schopnost efektivně smáčet kov, s odolností k dělení na fáze při skladování, adhezní afinitou k vulkanizovanému kaučuku a s odolností vůči okolí.

Současně bylo neočekávaně nalezeno, že chlorované polyolefiny s významně vysokým obsahem chloru lze použít v lepicích prostředcích a zajišťují ekvivalentní nebo vyšší výkon, než je výkon poskytovaný tradičním chlorkaučukovým materiálem používaným v lepicích prostředcích.

Přesněji, předložený vynález popisuje adhezivní prostředky obsahující chlorovaný polyolefin a fenolové pryskyřice, přičemž chlorovaný polyolefin má obsah chloru vyšší než asi 60 % a molekulovou hmotnost vyšší než asi 500. Vysoce chlorované polyolefiny ve vynálezu jsou přednostně připraveny způsobem zahrnujícím dispergaci a chloraci polyolefinových částic s velkou povrchovou plochou ve vodném prostředí.

Nejllepší provedení vynálezu

Polyolefin z chlorovaného polyolefinu podle předloženého vynálezu může být v podstatě jakýkoliv polyolefin odvozený z monomerů ethylenu a/nebo propylenu. Typické příklady polyolefinů, které mohou být využity při přípravě chlorovaných polyolefinů, zahrnují polyethylen, polypropylen, kopolymer ethylen-propylen, terpolymer ethylen-propylen-dien, terpolymer ethylen-propylen-dicyklopentadien, terpolymer ethylen-propylen-ethylidenornbornen. Preferován je polyethylen.

Polyolefiny podle vynálezu mohou být chlorovány způsobem, jako je rozpouštění nebo dispergace polyolefinu v rozpouštědle nebo vodě a vystavení výsledného roztoku

č.j.	002499
DOŠLO	13.1.97
UŘAD PRŮMYSLového VLASTNICTVÍ	PŘÍL.

plynnému chloru. Jiné chlorační způsoby vhodné pro přípravu chlorovaných polyolefinů podle předloženého vynálezu zahrnují vedení plynného chloru do roztaveného nebo tavného polyolefinu. Ať se použije jakákoliv metoda, je podstatné, aby se chlorace vedla až do obsahu chloru v polyolefinu v rozmezí od asi 60 do 75 %, přednostně od asi 65 do 70 %.

Chlorované polyolefiny mají typicky molekulovou hmotnost přibližně 500 až 15 000, přednostně přibližně 1 000 až 7000. Chlorované polyolefiny s výše uvedeným specifickým obsahem chloru a s molekulovou hmotností mají také typicky viskozitu hmotnostně 20% roztoku v toluenu o teplotě 25 °C přibližně 10 až 500 mPa.s, přednostně přibližně 100 až 350 mPa.s. Jako bylo řečeno výše, je to významně vysoký obsah chloru, který zde byl zjištěn jako důvod, že chlorované polyolefiny podle předloženého vynálezu vykazují lepší vlastnosti.

K použití v adhezivních kompozicích pro účely podle předloženého vynálezu byla zjištěna jako zejména výhodná určitá třída polyolefinů. Tato třída chlorovaných polyolefinů se připraví způsoby přijatelnými pro okolní prostředí, které neobsahují použití chlorovaných rozpouštědel, jako je tetra-chlormethan. Bylo zjištěno, že těmito způsoby, přijatelnými pro okolí, se snadno připraví chlorované polyolefiny s významně vysokým obsahem chloru požadovaným podle předloženého vynálezu. Mnoho z těchto postupů vhodných z hlediska okolního prostředí bylo popsáno, např. v japonských patentových přihláškách číslo 4173808, 3199274, 3199206, 3199207 a 4046905, stejně jako v americkém patentu US č. 5 180 791.

Příkladný způsob přijatelný pro prostředí a použitelný

při přípravě preferovaných chlorovaných polyolefinů podle vynálezu obecně jako první obsahuje vytvoření suspenze nebo disperze jemného polyolefinového prášku s velkým specifickým povrchem ve vodě. Suspenze nebo disperze se typicky stabilizuje povrchově aktivní látkou, jako jsou neionogenní a/nebo aniontová povrchová činidla. Příklady neionogenních povrchově aktivních činidel zahrnují polyoxyalkylenové kondenzáty mastných kyselin s dlouhým řetězcem nebo alkoholů, jako je kyselina stearová nebo oleylalkohol, nebo stejné deriváty sorbitanu, jako je monosta^{ca}erát sorbitanu a jejich kombinace, zatímco příklady aniontového typu povrchově aktivních látek zahrnují mýdla mastných kyselin s dlouhým řetězcem, jako je stearát sodný, alkoholické sirany a odpovídající materiály. Preferovaným aniontovým povrchově aktivním činidlem pro přípravu vodné suspenze nebo disperze polyethylenového prášku je stearát sodný.

Vodná suspenze nebo disperze polyolefinů se potom typicky vystaví plynnému chloru za přítomnosti volně-radikálových iniciátorů nebo ultrafialového záření. Chlorace se běžně provádí za teploty v rozmezí od asi 0 °C do 70 °C. Postup chlorace lze přerušit v bodě, kdy je obsah chloru v polyolefinu méně než 60 % a disperze se potom zpracuje v kulovém mlýně nebo se zpracuje mechanicky, aby se exponovala vnitřní část každé disperzní polyolefinové částice. To umožňuje provádět chloraci vyšší rychlostí, než by bylo z tohoto hlediska jinak možné. Je důležité, že podmínky chlorace nejsou tak náročné, aby zapříčinily značné štěpení řetězců polyolefinových polymerních řetězců. Když se dosáhne požadované hladiny chlorace, chlorovaný polyolefin se může separovat filtrací, promýváním vodou, a sušením ve vakuu.

Příklady preferovaných , pro okolí přijatelných postupů vhodných pro přípravu chlorovaných polyethylenů s vysokým obsahem chloru podle předloženého vynálezu užívají jemně práškový polyolefinový prášek s povrchovou plochou od asi 300 do 20 000 cm²/g, suspendovaný ve vodném prostředí a detailně popsany v UK patentové přihlášce č. 2 239 457 a americkém patentu U.S. č. 5 180 791.

Chlorované polyolefiny se typicky použijí v množství ležícím od asi 5 do 95, přednostně od asi 25 do 70 % hmotn. z podstatných složek předložené adhezivní kompozice. Podstatné složky předložené adhezivní kompozice se zde týkají chlorovaného polyolefinu a fenolové pryskyřice.

Fenolovou pryskyřicí použitelnou v adhezivních prostředcích podle předloženého vynálezu může být v podstatě jakákoliv tepelně reaktivní fenolová pryskyřice, která se účinně adsorbuje na kovový povrch spolu s chlorovaným polyolefinem. Tepelně reaktivní fenolové pryskyřice se typicky připravují, například, reakcí fenolové sloučeniny za kyselých, neutrálních nebo zásaditých podmínek a s příslušným katalyzátorem. Fenolové pryskyřice vhodné podle vynálezu zahrnují nemodifikované fenolové pryskyřice, fenolové pryskyřice modifikované kešů, epoxy-modifikované fenolové pryskyřice, a elastomery modifikované fenolové pryskyřice. Mohou být také použity směsi odlišných fenolových pryskyřic.

Fenolové sloučeniny vhodné pro přípravu předložených fenolových pryskyřic mohou být monohydroxyaromatické sloučeniny, multihydroxyaromatické sloučeniny, nebo jejich kombinace. Fenolové sloučeniny mohou být substituovány skupinami jako je alkyl (t.j. ethyl, propyl, butyl),

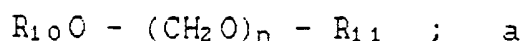
alkoxy, amino, halogen a podobně. Příklady fenolových sloučenin použitelných podle vynálezu zahrnují fenol, p-terc.butylfenol, p-fenylfenol, o-ethylfenol, p-chlorfenol, p-alkoxyfenol, o-kresol, m-kresol, p-kresol, o-chlorfenol, m-bromfenol, 2-ethylfenol, p-terc.amylfenol, p-oktylfenol, nonylfenol, kapalina ořechových skořápek kešú, resorcinol, floroglucinol, katechol, pyrokatechol, pyrogalol, naftol, xylenol, difenylolpropan, kyselina salicylová, bisfenol S, p,p"-dihydroxydifenylether, jejich kombinace a podobně, přičemž je zde preferován fenol.

Sloučeninou aldehydu, použitelnou pro přípravu fenolových pryskyřic podle předloženého vynálezu, mohou být jakékoliv aldehydické sloučeniny dříve známé pro toto použití. Příklady sloučenin aldehydu vhodné podle vynálezu zahrnují formaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, isobutyraldehyd, 2-ethylbutylaldehyd, 2-methylpentaldehyd a 2-ethylhexaldehyd. Aldehydové sloučeniny podle vynálezu mohou také být kterékoliv z dalších různých forem formaldehydu, včetně sloučenin, které se rozkládají na formaldehyd, jako je paraformaldehyd, trioxan, furfural, hexamethylentetramin, benzaldehyd a podobné. Aldehydovou sloučeninou může také být jakýkoliv acetal, který uvolňuje formaldehyd při zahřívání. Obecně jsou preferovány aldehydové sloučeniny s 1 až 6 atomy uhlíku, nejvíce preferovanou aldehydovou sloučeninou je zde formaldehyd.

Fenolová pryskyřice se přednostně připraví běžným způsobem kondenzací asi 0,8 až 5 molů aldehydové sloučeniny na mol fenolové sloučeniny, za vzniku pryskyřice rozpustné v organickém rozpouštědle, která má molekulovou hmotnost v rozmezí od asi 200 do 2 000, přednostně od asi 300 do 1200.

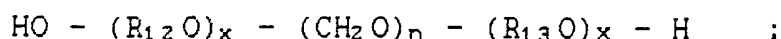
Fenolová pryskyřice může být připravena jako resolová nebo novolaková fenolová pryskyřice řízením množství aldehydové sloučeniny a typem katalyzátoru (kyselé nebo zásaditý), jak je známo ze stavu techniky. Pokud se použije v předloženém vynálezu novolaková fenolová pryskyřice, je nezbytné použít v adhezivní kompozici vulkanizační činidlo, které se účastní úplného vulkanizování nebo zesíťování novolakové fenolové pryskyřice. Typická zesíťovací činidla vhodná pro toto použití zahrnují formaldehyd; sloučeniny, které se rozkládají na formaldehyd jako je paraformaldehyd, s-trioxan, hexamethylenetetramin, anhydroformaldehydanilin, ethylendiaminformaldehyd; methylolderiváty močoviny a formaldehydu; acetaldehyd; furfural; methylolfenolové sloučeniny; a podobně. Tyto organické sloučeniny jsou považovány za methylenové donory, poněvadž účinně zrychlují síťování horkých tavitelných novolakových pryskyřic s methylenem nebo ekvivalentním řetězením použitím tepla.

Dále, a výhodněji než síťovací činidla popisovaná bezprostředně výše, může být jako latentní síťovací činidlo v praxi podle vynálezu využita vysoká molekulová hmotnost homopolymerů a kopolymerů aldehydu. Latentní zesíťovací činidlo zde znamená zesíťovací činidlo, které uvolní formaldehyd pouze v přítomnosti tepla, jako je použití tepla v průběhu vytvrzování adhezivního systému. Typické vysokomolekulární aldehydové homopolymery nebo kopolymery zahrnují acetalové homopolymery, acetalové kopolymery, gama-polyoxymethylenové ethery s charakteristickým vzorcem:



polyoxymethylenglykoly, které mají charakteristickou

strukturu:



kde R_{10} a R_{11} mohou být stejné nebo různé, a každá je alkylová skupina s 1 až 8, přednostně 1 až 4, atomy uhlíku, R_{12} a R_{13} mohou být stejné nebo různé, a každá je alkylenová skupina se 2 až 12, přednostně 2 až 8, atomy uhlíku, n je větší než 100, a přednostně je v rozmezí od asi 200 do asi 2 000, a x je v rozmezí od 0 do 8, přednostně 1 až 4, přičemž nejméně jedno x se rovná nejméně 1. Aldehydové homopolymery a kopolymery s vysokou molekulovou hmotností jsou dále charakterizovány bodem tání nejméně 75°C, tj. jsou v podstatě inertní s ohledem na fenolový systém pokud je tepelně aktivován; a jsou v podstatě zcela nerozpustné ve vodě při teplotě pod bodem tání. Acetalové homopolymery a acetalové kopolymery jsou velmi známým obchodním zbožím.

Polyoxymethylenové hmoty jsou také velmi dobře známe a mohou být snadno syntetizovány reakcí monoalkoholů s 1 až 8 atomy uhlíku, nebo dihydroxyglykolů a glykoetherů s polyoxymethylenglykoly za přítomnosti acidického katalyzátoru. Ukázkový způsob přípravy těchto zesíťovacích činidel je popsán v americkém patentu US 2 512 950, který je zde vložen jako reference.

Gama-polyoxymethylenethery jsou obecně preferovaným zdrojem latentního formaldehydu, a zejména preferovaným latentním zesíťovacím činidlem pro použití v praxi vynálezu je 2-polyoxymethylendimethylether.

Pokud se použije, pak je síťovací činidlo upotřebeno v množství ležícím v rozmezí od asi 1 do 95, přednostně od asi 10 do 30 % hmotnostních novolakové fenolové pryskyřice.

Současně je preferováno v předloženém vynálezu použití jako fenolové pryskyřice resolové fenolové pryskyřice, tak, aby se eliminovala potřeba vytvrzovacího činidla. Zejména preferovanou fenolovou pryskyřicí je resolová fenolová pryskyřice s relativně nízkou molekulovou hmotností ale relativně vysokým obsahem methylolu; například při průměrné molekulové hmotnosti v rozmezí od asi 180 do 500 je průměrný obsah methylolu mezi asi 1,5 a 5,0 skupinami na molekulu. Pokud se ve vynálezu použije směs fenolových pryskyřic, nejméně jedna z pryskyřic je přednostně resolová fenolová pryskyřice.

Fenolové pryskyřice se typicky používají v množství v rozmezí od asi 1 do 85, přednostně od asi 20 do 70, % hmotn. podstatných složek v předložené adhezivní kompozici.

Spolu s chlorovanými polyolefiny může obsahovat adhezivní kompozice podle předloženého vynálezu přídatný halogenovaný polymerní materiál, který může sloužit, přídatně s výše popsaným chlorovaným polyolefinem, jako složka tvořící film. Přídatným halogenovaným polymerním materiálem může být v podstatě jakýkoliv halogenovaný polymer jiný než chlorovaný polyolefin se specifickým obsahem chloru a molekulovou hmotností, popsaný výše, a reprezentativní příklady zahrnují chlorovaný přírodní kaučuk, chlor a brom obsahující syntetické kaučuky zahrnující polychloropren, chlorovaný polychloropren, chlorovaný polybutadien, adukt butadienu/halogenovaného cyklického konjugovaného dienu, chlorované butadien-styrenové kopolymery, chlorsulfonovaný polyethylen, bromovaný poly(2,3-dichlor-1,3-butadien), kopolymery alfa-haloakrylonitrilů a 2,3-dichlor-1,3-butadienu, polyvinylbutyral, chlorovaný poly(vinylchlorid), a jejich

směsi. Tyto v podstatě jakékoliv ze známých derivátů přírodních a syntetických elastomerů obsahujících halogen, včetně směsí těchto elastomerů, mohou být při provádění tohoto vynálezu použity jako přídatný halogenovaný polymerní materiál. Zde je preferováno použití chlorsulfonovaného polyethylenu nebo polychloroprenu jako přídatného halogenovaného polymerního materiálu podle vynálezu.

Pokud se použije, pak je přídatný halogenovaný polymerní materiál v předložené adhezivní kompozici typicky zpracován v množství ležícím od asi 1 do 99, přednostně od asi 40 do 60, % hmotn. všech složek (vyjma vody a rozpouštědla).

Adhezivní kompozice podle předloženého vynálezu mohou výhodně obsahovat sloučeninu pohlcující kyselinu pro účely zpracování jakýchkoliv vedlejších acidických produktů, které vzniknou v průběhu spojování. Činidlem pohlcujícím kyselinu může být podle předloženého vynálezu jakýkoliv známý oxid kovu, jako jsou oxidy zinku, kadmia, hořčíku, olova a zirkonu, klet, soli zirkonia, a jejich kombinace. Činidlem pohlcujícím kyselinu může také být oxiranová (epoxy) sloučenina.

Pokud se použije, pak se kyselinu pohlcující činidlo typicky přidává v předloženém vynálezu v množství v rozmezí od asi 0,1 do 10, přednostně od asi 0,5 do 2, % hmotn. všech složek (vyjma vody a rozpouštědla).

Adhezivní prostředky podle předloženého vynálezu mohou výhodně obsahovat další dobře známá aditiva, zahrnující

plastifikátory, plniva, pigmenty, povrchově aktivní látky, dispergační činidla, smáčedla, zesilovací prostředky a podobné, v množství, které se používá v adhezivní oblasti techniky pro získání požadované barvy a konzistence. Příklady výhodných přísad zahrnují saze, siliku jako je odkouřená silika, hlinitokřemičitan sodný, oxid titaničitý, a organické pigmenty nebo organická barviva.

Adhezivní kompozice podle předloženého vynálezu mohou být připraveny jako látky na bázi rozpouštědla nebo na bázi vody. V případě formulace na bázi rozpouštědla jsou přísady k lepidlu spojeny ve vhodném rozpouštědle. Rozpouštědlo může být v podstatě jakékoliv rozpouštědlo vhodné k odpovídajícímu rozpuštění přísad pro vytvoření adhezivní kompozice, která je vhodná k aplikaci jako tenký film. Rozpouštědla vhodná pro přípravu podle předloženého vynálezu zahrnují alifatické ketony, jako je methylethylketon, methylisobutylketon, alifatické estery jako jsou ethylacetát a butylacetát, a aromatické uhlovodíky jako jsou toluen a xylen. Rozpouštědlo se typicky použije v množství, které odpovídá získání zcela pevného (netěkavého) obsahu v rozmezí od asi 10 do 40, přednostně od asi 18 do 28, procent.

V případě formulace na bázi vody se použijí chlorované polyolefiny ve formě latexu. Latex chlorovaných polyolefinů může být připraven způsoby známými ze stavu techniky, jako je rozpouštěním chlorovaného polyolefinu v rozpouštědle a přidání povrchově aktivní látky k výslednému roztoku. Voda se potom může k roztoku přidat za vysokého smyku, aby se polymer emulgoval. Potom se rozpouštědlo odstraní a získá se latex, který se výhodně použije ve formulaci na

bázi vody. Latex z chlorovaných polyolefinů se potom spojí s ostatními přísadami a příslušným množstvím vody, přednostně deionizované vody, a tím se připraví adhezivní kompozice s typickým hmotnostním obsahem celkových pevných látek přibližně 10 až 70 %, přednostně přibližně 30 až 50 %.

Přísady předložené adhezivní kompozice mohou být smíseny nebo míchány ve vysoko rychlostním mixeru, v zařízení pro dispergaci pigmentu nebo v jiném zařízení pro mísení. Příklady vhodných vybavení pro mísení zahrnují KADDY MILL ("Kinetic Dispersion Corporation") a perlový mlýn nebo pískový mlýn, které jsou používány pro přípravu pigmentových disperzí v nátěrovém průmyslu. Adhezivní kompozice může být aplikována na povrch, který se má spojit, například nastříkáním, máčením, kartáčkem, roztíráním, nanášením válečkem a potom se ponechá lepidlo zaschnout. Při aplikaci na kovový povrch se tento povrch kovu typicky před použitím lepidla fyzikálním nebo chemickým způsobem čistí. Příklady zpracovatelských technik kovu zahrnují abrazi, pískování hrubým pískem, odmašťování rozpouštědlem, alkalické čištění a fosfataci. Adhezivní kompozice se typicky používá v množství, které odpovídá vytvoření suchého filmu o tloušťce přibližně 0,00254 až 0,0254 mm, přednostně přibližně 0,00508 až 0,02032 mm.

Adhezivní kompozice podle vynálezu jsou schopné spojit jakýkoliv substrát nebo povrch, který je způsobilý přijmout adhezivní kompozici. Materiál, který lze spojit s povrchem, jako je kovový povrch, podle vynálezu, je přednostně polymerní materiál, zahrnující jakýkoliv elastomerní materiál vybraný z přírodních kaučuků a olefinických syntetických kaučuků včetně polychloroprenu, polybutadienu, neoprenu, styren-butadienového kaučukového

kopolymeru (SBR), ethylen-propylen-dienového kaučukového terpolymeru (EPDM), akrylonitril-butadienového kaučukového kopolymeru, butylkaučuku, bromovaného butylkaučuku, jejich kombinací, a podobně. Povrch, se kterým je materiál spojen, může být jakýkoliv povrch schopný přijmout lepidlo, jako je sklo, plast, nebo průmyslový povrch, a přednostně je kovový povrch vybrán z běžných kovových struktur, jako je železo, ocel (včetně nerez oceli), chemicky zpracovaná ocel, jako je fosfatová zinečnatá ocel, olovo, hliník, chemicky zpracovaný hliník jako je anodický hliník, měď, mosaz, bronz, Monelův kov, nikl, zinek, a tak podobně.

Předložené adhezivní kompozice jsou přednostně používány ke spojování elastomerních materiálů k povrchu kovu. Typicky se lepící kompozice nanese na povrch kovu, a potažený kovový povrch a elastomerní substrát se potom přiloží za tepla a tlaku, aby se dokončilo slepení. Povrch kovu a elastomerní substrát se typicky k sobě připojí za tlaku od asi 20,7 do 172,4 MPa, přednostně od asi 20 MPa do 50 MPa. Získaná kaučukovo-kovová sestava se současně zahřívá na teplotu od asi 130 °C do 220 °C, přednostně od asi 140 °C do 170 °C. Sestavení by mělo trvat při použitém tlaku a teplotě po dobu od asi 3 minut do 60 minut, v závislosti na rychlosti vytvrzování a tloušťce kaučukového substrátu. Tento postup se může provádět nanesením kaučukového substrátu jako částečně tavného materiálu na kovový povrch, jako například při injekčním vstřikování.

Postup může být také prováděn použitím lisování, přetlačování nebo technikami lisovací vulkanizace. Po dokončení postupu je spoj zcela vulkanizován a hotov pro použití ve finální aplikaci.

Adhezivní kompozice vynálezu mohou být použity jako jednonátěrový nebo dvounátěrový adhezivní systém. Například uvedené lepící kompozice jsou zvláště účinné jako jedno-potahový systém (ochranný nátěr není třeba) pro lepení polárních dienových elastomerů, jako je akrylonitril-butadienový kaučuk obsahující od asi 25 do 80 molárních procent monomeru nitrilu, ke kovovému povrchu.

Předložené adhezivní kompozice mohou být také použity ve dvoupotahových systémech jako adhezivní základní nátěry, které jsou typicky nanášeny přímo na povrch kovu. Běžný adhezivní ochranný nátěr potom může být nanesen na kovový povrch opatřený základním nátěrem. Dvoupotahový systém se typicky používá při spojování nepolárních elastomerů jako jsou přírodní kaučuky, EPDM a SBR.

Následující příklady vynález blíže objasňují, nijak jej však neomezují. Procenta jsou míněna hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

Příklady provedení vynálezu

PŘÍKLAD 1

Do laboratorního vysoce rychlostního dispergátoru se přidá 1000 g methylišobutylketonu jako rozpouštědla, 30 g sazí, 10 g oxidu zinečnatého, 80 g oxidu titaničitého, 20 g sublimované siliky a 50 g nízkomolekulární vysoce methylované resolové fenolové pryskyřice rozpuštěné v 50 % v methylišobutylketonu. Teplota získané pigmentové disperze se udržuje pod 50 °C chlazením vodním pláštěm a dispergátor pokračuje v činnosti, dokud nedosáhne pigmentová disperze zrnitosti o průměru 0,0381 mm a méně, měřeno HAGEMAN brusným měřidlem.

Do oddělené mísicí nádoby, vybavené míchadlem se pomalu přidává až do rozpuštění 300 g xylenu a 150 g chlorovaného polyethylenu (CPE-HE 1200-Nippon Paper Industries) s obsahem chloru 68 % a s viskozitou v 20% roztoku v toluenu o teplotě 25 °C 150 mPa.s. Výše připravená pigmentová disperze a 250 g vysokomolekulární resolové fenolové pryskyřice (hmotnostní poměr fenol : o-kresol je 88,5 : 12,5) ve formě 50% roztoku v methylišobutylketonu, se přidají do roztoku chlorovaného polyethylenu a výsledná směs se míchá po dobu 1 hodiny.

PŘÍKLAD 2

Adhezivní kompozice se připraví způsobem podle příkladu 1, s tou výjimkou, že chlorovaný polyethylen má obsah chloru 70 %, a viskozita roztoku v toluenu je 65 mPa.s.

PŘÍKLAD 3

Adhezivní kompozice se připraví způsobem podle příkladu 1, s tou výjimkou, že chlorovaný polyethylen má obsah chloru 67 %, a viskozita roztoku v toluenu je 20 mPa.s.

POROVNÁVACÍ PŘÍKLAD 4

Adhezivní kompozice se připraví způsobem podle příkladu 1 s tou výjimkou, že se použije tradiční chlorovaný kaučuk (SUPERCHLON CR 150 - Nippon Paper Industries) namísto chlorovaného polyethylenu.

Výše připravené adhezivní kompozice se nanesou máčecím na odmaštěné, tryskáním ocelového písku očištěné ocelové kupóny, na tloušťku suchého filmu průměrně 0,00762 mm. Potážené kupóny se ponechají sušit průměrně 1 hodinu při podmínkách okolí. Adhezivní kompozice se zkoušejí jako jednopotahové i dvoupotahové lepicí kompozice. V případě dvoupotahové adhezivní kompozice se aplikuje běžný adhezivní ochranný nátěr (CHEMLOK 220 - Lord Corporation) na povrch dřív-

ve potaženého kupónu, o tloušťce suchého filmu přibližně 0,00762 mm, a ponechá se schnout.

Potažené kupóny se spojí s akrylonitril-butadienovým kaučukem (NBR) jednopotahovou kompozicí a s přírodním kaučukem (NR) a styren-butadienovým kaučukem (SBR) dvoupotahovým systémem. Kaučuk se připojí na potažené kupóny tavným lisováním při teplotě 154°C a tlaku 9,80665 MPa. Doby lepení pro NBR, NR a SBR substráty jsou 40 minut, 15 minut a 30 minut. Některé z lepených kupónů se podrobí předsušení nebo předvulkanizačním tepelným podmínkám. Při předsušení se kupóny vystaví teplotě 150 °C po 20 minut. Předsušení simuluje skutečné pracovní podmínky a napomáhá určit, zda lepidlo zůstává dostatečně účinné k úspěšnému slepení kaučukové sloučeniny. Slepená kaučukovo-kovová spojení se potom podrobí následujícím testům.

Počáteční adheze / přilnavost

Spojené díly se podrobí destrukci podle testu ASTM D429-Metoda B s úhlem odtrhu modifikace 45 stupňů. Zkouška se provádí při teplotě místnost testovací rychlostí 50,8 mm/min. Když se slepený díl poškodí, měří se hodnota maxima pevnosti při odtrhování (měřeno v kg/25,4 cm) a retence kaučuku na adhezivní potažené ploše dílu v procentech.

Dvě hodiny vroucí voda

Spojené díly se na hraně vyleští brusným kotoučem. Kaučuk se potom spojí s kovem drátem z nerez oceli, aby se slepená plocha stlačila. Tak se vystaví slepený spoj vlivu prostředí. Poškození se iniciuje nařiznutím lepeného spoje čepelkou. Díly se potom umístí do kádinky naplněné vroucí vodou. Díly se ponechají v tomto prostředí dvě hodiny. Změří se pevnost adheze a retence kaučuku na dílu v procentech.

Výsledky výše uvedených testů jsou v tabulce 1.

V datech je uveden odkaz na poškození v tělese kaučuku (R). Poškození je vyjádřeno v procentech, a požadováno je vysoké procento v poškození kaučuku, neboť to znamená, že lepený spoj je pevnější než kaučuk sám o sobě.

Označení X/YR znamená, že spoj vykazuje pevnost adheze X kg/25,4 mm a poškození kaučuku Y procent.

Tabulka 1

Typ	kaučukový substrát	Test	Př.1	Př.2	Př.3	Př.4
1-potah.	NBR	přilnavost	58,5/	63,0/	62,2/	60,2/
		přv.	100R	97R	100R	100R
		vroucí voda	57,8/ 99R	51,3/ 48R	56,2/ 83R	56,7/ 97R
		přilnavost (a)	51,3/ 100R	62,2/ 100R	60,3/ 68R	50,7/ 83R
2-potah.	NR	přilnavost	30,3/	27,7/	26,5/	31,2/
		přv.	96R	100R	100R	78R
		vroucí voda	30,5/ 86R	29,2/ 100R	26,8/ 94R	28,7/ 83R
	SBR	přilnavost	79,0/ 100R	76,2/ 100R	75,5/ 100R	85,5/ 100R

(a) podroben předsušení na 150°C po dobu 20 minut.

PŘÍKLAD 5

Ke 186 g hmotnostně 33:67 směsi xylenu a methylišobutylketonu se přidá 30,4 chlorovaného polyethylenu (CPE-HE 1200-Nippon Paper Industries) s obsahem chloru 68 % a s viskozitou hmotnostně 20% roztoku v toluenu o teplotě 25 °C 150

mPa.s a vytvoří se roztok chlorovaného polyethylenu.

Fenolová pryskyřičná směs se připraví použitím 44,5 g 60 % nízkomolekulární, vysoce methylované resolové fenolové pryskyřice v methyloisobutylketonu a 38,0 g 70 % resolové fenolové pryskyřice o vyšší molekulové hmotnosti (fenol:o-kresol v hmotnostním poměru 88,5 : 12,5), také v methyloisobutylketonu. Směs se dokončí přidáním dalších 14,7 g methyloisobutylketonu a 6,4 g monomethyletheru propylenglykolu (DOWANOL PM-Dow Chemical Company).

Disperze pigmentu-plniva se potom připraví použitím 6,0 g sazí, 29 g oxidu titaničitého, 7,0 g oxidu zinečnatého, 8,0 g sublimované siliky, 16,3 g chlorovaného polyethylenu (stejný druh jako výše použitý v chlorovaném polyethylenovém roztoku), 100 g methyloisobutylketonu a 50 g xylenu. Výsledná disperze se zpracuje přibližně 10 minut v laboratorním kulovém mlýnu, a k ní se potom přidá za míchání výše připravený chlorovaný polyethylenový roztok, následovaný přidáním za míchání výše připravené fenolové pryskyřičné směsi.

Získaná podkladová nátěrová formulace se nanese máčením na odmaštěné, tryskáním ocelového písku očištěné ocelové kupóny na tloušťku suchého filmu přibližně 0,00762 mm. Potažené kupóny se ponechají sušit přibližně 1 hodinu při podmínkách okolí a potom se ponoří do běžného ochranného nátěru (CHEMLOK 220-Lord Corporation) a nechají se uschnout. Potažené kupóny se potom umístí do formy v kontaktu s 6,35 mm tlustou podložkou přírodního kaučuku. Kaučuk je současně vulkanizován a spojen s ocelovým kupónem zahříváním ve formě pod tlakem 15 minut při 153 °C.

SROVNÁVACÍ PŘÍKLAD 6

Za účelem porovnání se připraví kupóny jako v

Příkladu 5 s tou výjimkou, že se použije běžný podkladový nátěr na bázi tradičního chlorovaného přírodního kaučuku (CHEMLOK 205 - Lord Corporation). Takto připravené kupóny se podrobí zkouškám na původní přilnavost a vroucí vodou (prodloužené na 2,5 hodiny), které jsou popsány výše, stejně jako testu v solné sprše, popsanému dále.

90-ti hodinová solná sprcha

Připraví se slepené díly stejně, jako je popsáno výše ve zkoušce vroucí vodou. Díly se potom navléknou na drát z nerez oceli a umístí se v solné (sprejové) komoře. Vnitřní podmínky v komoře jsou 37,8 °C, 100 % relativní vlhkost a 5 % rozpuštěné soli ve sprše, která je rozptýlena v komoře. Díly se podrobí těmto podmínkám po dobu 90 hodin. Při odstraňování se kaučuk sloupne z kovu kleštěmi. Potom se stanoví procenticky retence kaučuku na dílech.

Výsledky z výše uvedeného testu jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Příklad	Počáteční adheze	Solná komora	Vroucí voda
5	78/100R	78R	100R
6	84/100R	38R	75R

PŘÍKLAD 7

Podkladová nátěrová formulace se připraví podle příkladu 5 s tou výjimkou, že se použije 50 g CPE-HE 1200 jako chlorovaného polyethylenu v chlorovaném polyethylenovém roztoku a dále se použijí následující přísady jako pigmentová-plnivová disperze: 30 gramů oxidu titaničitého, 8,0 gramů sazí, 8,0 gramů oxidu zinečnatého, 8,0 sublimované siliky,

145 gramů xylenu, a 271 gramů methylišobutylketonu. Výsledný podkladový nátěr se potom použije ke slepení ocelových kupónů způsobem popsáním v příkladu 5.

SROVNÁVACÍ PŘÍKLAD 8

Za účelem porovnání se připraví kupóny jako v příkladu 7 s tou výjimkou, že se použije běžný podkladový nátěr na bázi tradičního chlorovaného přírodního kaučuku (CHEMLOK 205 - Lord Corporation). Takto připravené kupóny se podrobí zkouškám na počáteční přilnavost, vroucí vodou (prodloužené na 2,5 hodiny) a testu v solné sprše, popsáním výše.

Výsledky testů jsou v tabulce 3.

Tabulka 3

Příklad	Počáteční adheze	Solná komora	Vroucí voda
7	34,5/100R	75R	100R
8	30,4/100R	23R	63R

Jak je patrné z uvedených dat příkladů 5 až 8, srovnává se podkladová nátěrová kompozice připravená podle vynálezu velice příznivě s běžně dostupnými adhezivními systémy na bázi chlorovaných přírodních kaučuků, s ohledem na pevnost spoje a odolnost k nepříznivým okolním podmínkám.

Test oddělování fází

Také pro účely srovnání se spolu smísí 100 gramový vzorek z Příkladu 7 základní podkladové formulace a 100 gramový vzorek standardního běžného podkladového nátěru, CHEMLOK 205, a uloží se stranou na 30 dní ke stanovení

tendence, kterou mají oba podkladové nátěry, k pozvolné separaci fází při uskladnění. Po 30 dnech obsahuje horní fáze (čirá, tmavě hnědé barvy) experimentálního podkladového nátěru - primeru (Příklad 7) 22 % z celkového objemu.

Horní fáze běžně dostupného primeru (čirá, světle hnědé barvy) byla 32,5 % z celkového objemu. Experimentální primer tak prokázal nižší tendenci k pozvolnému oddělování fází při uskladnění. Tím je doložena výhoda pro budoucí uživatele, neboť je třeba méně míchání či mixování před použitím.

PATENTOVÉ

NÁROKY

23

Přil.

URAD
PRŮMYSLU
VLASTNÍ

11. VII. 96

DOŠLO

050470

č.j.

PV 2065-96

1. Adhezivní kompozice obsahující chlorovaný polyolefín a fenolovou pryskyřici, kde chlorovaný polyolefín má obsah chloru vyšší než asi 60 % a molekulovou hmotnost větší než asi 500.

2. Adhezivní kompozice podle nároku 1, kde polyolefín je chlorovaný polyolefín vybraný ze skupiny sestávající z polyethyleny, polypropylenu, kopolymeru ethylen - propylenu, terpolymeru ethylen - propylen - dienu, terpolymeru ethylen - propylen - hexadienu, terpolymeru ethylen - propylen - ethylidenorbornenu.

3. Adhezivní kompozice podle nároku 2, kde polyolefínem je polyethylen.

4. Adhezivní kompozice podle nároku 1, kde obsah chloru v chlorovaném polyolefinu je v rozmezí od asi 60 do 75 %.

5. Adhezivní kompozice podle nároku 4, kde je obsah chloru v rozmezí od asi 65 do 70 %.

6. Adhezivní kompozice podle nároku 1, kde chlorovaný polyolefín je připraven postupem, skládajícím se z:

(a) vytvoření suspenze nebo disperze z jemného polyolefinového prášku s velkým specifickým povrchem ve vodě,
a

(b) podrobení se suspenze nebo disperze plynnému chloru za přítomnosti volných radikálových iniciátorů nebo ultrafialového záření.

7. Adhezivní kompozice podle nároku 6, kde jemný polyolefinový prášek má specifický povrch od asi 300 do 20 000 cm² /g.
8. Adhezivní kompozice podle nároku 1, kde fenolová pryskyřice je připravena reakcí fenolové sloučeniny s aldehydovou sloučeninou.
9. Adhezivní kompozice podle nároku 8, kde fenolovou sloučeninou je monohydroxyaromatická sloučenina, multihydroxyaromatická sloučenina, nebo jejich kombinace.
10. Adhezivní kompozice podle nároku 9, kde je fenolová sloučenina vybrána ze skupiny sestávající z fenolu, p-terc.butylfenolu, p-fenylfenolu, o-ethylfenolu, p-chlorfenolu, p-alkoxyfenolu, o-kresolu, m-kresolu, p-kresolu, o-chlorfenolu, m-bromfenolu, 2-ethylfenolu, p-terc.amylfenolu, p-oktylfenolu, nonylfenol, kapaliny ořechových skořápek kešů, resorcinolu, floroglucinolu, katecholu, pyrokatecholu, pyrogalolu, naftolu, xylenolu, difenylolpropanu, kyseliny salicylové, bisfenolu S, p,p"-dihydroxydifenyletheru, a jejich kombinací.
11. Adhezivní kompozice podle nároku 10, kde fenolovou sloučeninou je fenol.
12. Adhezivní kompozice podle nároku 8, kde aldehydová sloučenina je vybrána ze skupiny sestávající z formaldehydu, acetaldehydu, propionaldehydu, isobutyraldehydu, 2-ethylbutylaldehydu, 2-methylpentaldehydu, 2-ethylhexaldehydu, paraformaldehydu, trioxanu, furfuralu, hexamethylentetraminu, a benzaldehydu.

13. Adhezivní kompozice podle nároku 12, kde aldehydovou sloučeninou je formaldehyd.

14. Adhezivní kompozice podle nároku 8, kde fenolovou pryskyřicí je resolová fenolová pryskyřice.

15. Adhezivní kompozice podle nároku 14, kde resolová fenolová pryskyřice má průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí od asi 180 do 500, a průměrný obsah methylole v rozmezí od asi 1,5 do 5,0 skupin v molekule.

16. Adhezivní kompozice podle nároku 1 dále obsahující další halogenovaný polymerní materiál.

17. Adhezivní kompozice podle nároku 16, kde další halogenovaný polymerní materiál je vybrán ze skupiny sestávající z chlorovaného přírodního kaučuku, chlor a brom obsahujícího syntetického kaučuku včetně polychloroprenu, chlorovaného polychloroprenu, chlorovaného polybutadienu, aduktů butadienu/ halogenovaného cyklického konjugovaného dienu, chlorovaných butadien-styrenové kopolymerů, chlorsulfonovaného polyethylenu, bromovaného poly(2,3-dichlor-1,3-butadienu), kopolymerů alfa-halogenakrylonitrilů a 2,3-dichlor-1,3-butadienu, polyvinylbutyralu, chlorovaného poly(vinylchloridu), a jejich směsí.

18. Adhezivní kompozice podle nároku 17, kde dalším halogenovaným polymerním materiálem je chlorsulfonovaný polyethylen nebo polychloropren.

19. Adhezivní kompozice podle nároku 1 obsahující dále sloučeninu pohlcující kyselinu.

20. Adhezivní kompozice podle nároku 19, kde sloučeninou pohlcující kyselinu je oxid kovu, vybraný ze skupiny sestávající z oxidů zinku, kadmia, hořčíku, olova, a zirkonu; klejtu; solí zirkonu; a jejich kombinací.

21. Adhezivní kompozice podle nároku 19, kde kyselinu pohlcující sloučeninou je oxiranová sloučenina.

22. Adhezivní kompozice podle nároku 1, kde chlorovaný polyolefín je použit v množství v rozmezí od asi 5 do 95 % hmotnostních a fenolová pryskyřice je použita v množství v rozmezí od asi 1 do 85 % hmotnostních.

23. Adhezivní kompozice podle nároku 23, kde chlorovaný polyolefín je použit v množství v rozmezí od asi 25 do 70 % hmotnostních a fenolová pryskyřice je použita v množství v rozmezí od asi 20 do 70 % hmotnostních.