ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 229
(B 1)
(11)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 03 80
(21) PV 1806-80

(51) Int. Cl.³ C 09 J 3/14

(40) Zveřejněno 28 11 80
(45) Vydáno 31 06 82

(75)
Autor vynálezu MANDÍK LUMÍR ing., PARDUBICE
ČEJGL JIŘÍ, CHRUDIM
MALINSKÝ JAROSLAV ing. CSc., PARDUBICE
KLUGAR JINDŘICH, KOLÍN

(54) Tixotropní akrylátová kontaktní lepidla

Tixotropní akrylátová kontaktní lepidla, tvořená směsí kopolymeru alkylakrylátů, kyseliny akrylové nebo metakrylové, jejich amidů nebo substitučních derivátů těchto amidů a popřípadě dalších nenasycených monomerů, jako alkylmetakrylátů, styrenu a vinylacetátu, s tixotropními činidly, zejména vyššími mastnými kyselinami, jejich solemi, estery či amidy, dále s organickými rozpouštědly a popřípadě s aditivy, s výhodou přírodními nebo syntetickými pryskyřicemi, barvivy, pigmenty a plnivy.

Vynález se týká tixotropních akrylátových kontaktních lepidel vhodných pro přípravu tlakem adhezivních lepicích vrstev na lepených předmětech či na vhodných podložkách. Vyznačují se tixotropním charakterem původního roztoku a trvalou vysokou adhezí lepicí vrstvy k povrchům většiny známých materiálů při současné elasticitě lepicí vrstvy a vysoké kohezi, zabezpečující pevnost slepeného spoje.

Při výrobě samolepicích etiket, pásek a fólií z různých materiálů (papír, textil, plastické hmoty, kovové fólie a pod.) je třeba opatřit povrch těchto materiálů tenkou lepicí vrstvou s tlakem adhezivním charakterem. Lepicí vrstva se zpravidla získává nanesením roztoku lepidla na materiál raklí, štěrbinou, pomocí válců nebo jinou nanášecí technikou a následným odpařením těkavých rozpouštědel. Lepidla mohou být nanesena na odstranitelnou podložku, z níž se přenese lepicí vrstva na povrch druhého substrátu. Kvalitní lepicí vrstva musí mít v rovnováze následující důležité vlastnosti: adhezi, kohezi, pevnost a elasticitu.

Typickým lepidlem používaným pro přípravu samolepicích vrstev je roztok směsi surového kaučuku s kalafunou a/nebo jinými pryskyřičnými materiály v těkavých organických rozpouštědlech (Dunning H. R.: Presure Sensitive Adhesives, Formulations and Technology, Noyes Data Corp., Park Ridge, USA, 1977; Ellis S. A., Sanderson F. T., Resin Rev., 27 (1977) No. 1, 3). Lze použít také syntetické kaučuky modifikované pryskyřicemi a/nebo termoplastickými polymery či kopolymery. V těchto případech kaučuky dodávají lepidlu potřebnou pevmost, kohezi a elasticitu, zatímco další složky jsou zpravidla hlavními nositeli adhezivních vlastností. Lepicí vrstvy získané z těchto směsí však časem ztrácejí elasticitu, pomalu křehnou a zeslabuje se i adhezivní účinak. Nehodí se tedy pro dlouhodobé či trvalé aplikace. Proto se pro náročnější účely používají lepidla na bázi akrylátových polymerů, která se vyznačují vysokou a trvalou lepivostí, odolností vůči změnám teploty, slunečnímu záření a složkám vzduchu (pat. USA č. 2 884 126, belg. pat. č. 788 440, pat. NSR č. 1 078 264, hol. pat. č. 7 204 517). Mají však zpravidla horší kohezní vlastnosti, které stěžují použití z nich vytvořených samolepicích materiálů na svislé předměty a pevnostně náročné spoje. Lepicí vrstvy mají sklon k plastickému toku, který může způsobit sklouzávání přilepeného materiálu nebo uvolnění slepeného spoje. Kromě toho poměrně nízká viskozita roztoku těchto lepidel, právě při koncentracích vhodných pro používání automatizovaných nanášecích technik, způsobuje stékání roztoku, ztěžuje nanášení a zhoršuje kvalitu vytvořené lepicí vrstvy.

Uvedené nedostatky odstraňují tixotropní akrylátová kontaktní lepidla podle vynálezu, jehož podstatou je, že sestávají ze směsi 20 - 60 hmot. dílů kopolymeru připraveného kopolymerací směsi obsahující 45 až 98 hmot. % esterů kyseliny akrylové s alifatickými primárními a/nebo sekundárními alkoholy s počtem uhlíkových atomů 1 až 14, v níž na hmotnostně průměrnou alkylovou skupinu esterů připadá 4 až 12 uhlíkových atomů, 2 až 15 hmot. % nenasycených monomerů ze skupiny zahrnující kyselinu akrylovou a metakrylovou, jejich nesubstituované amidy a amidy substituované na dusíku metylolovými skupinami nebo alkylovými či alkoxymetylovými skupinami s počtem uhlíkových atomů 1 až 5, a popřípadě až 40 hmot. % nenasycených monomerů ze skupiny zahrnující alkylestery kyseliny metakrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 14, styren, jeho alkylderiváty s počtem uhlíkových atomů v alkylovém substituentu 1 až 4 a vinylacetát, dále 0,5 až 40 hmot. dílů tixotropního činidla ze skupiny zahrnující alifatické monokarboxylové kyseliny s počtem uhlíkových atomů nejméně 10, popřípadě ve formě oligomerů, amonné a kovové soli, estery a amidy těchto látek a koloidní kysličník křemičitý, 30 až 80 hmot. dílů organických rozpouštědel a popřípadě až 60 hmot. dílů aditiv s výhodou přírodních a/nebo syntetických pryskyřic, barviv, pigmentů nebo plniv. Jako organická rozpouštědla obsahují tato lepidla směs sestávající z 50 až 98 hmot. dílů alifatických uhlovodíkových rozpouštědel s počtem uhlíkových atomů 5 až 16 a ze 2 až 50 hmot. dílů aromatických uhlovodíkových rozpouštědel s počtem uhlíkových atomů 6 až 12 a/nebo kyslíkatých rozpouštědel, s výhodou ze skupiny zahrnující estery s počtem uhlíkových atomů 3 až 8, ketony s počtem uhlíkových atomů 3 až 12, alkoholy s počtem uhlíkových atomů 2 až 8, éteralkoholy, esterétery, esteralkoholy, glykoly a polyglykoly.

Předností předložených tixotropních akrylátových lepidel je zejména to, že obsahují kopolymer, jenž kromě esterů kyseliny akrylové a popřípadě dalších vinylických monomerů má ve své molekule zabudovány segmenty kyseliny akrylové nebo metakrylové a/nebo jejich amidů či substitučních derivátů těchto amidů. Přítomnost takových silně polárních segmentů v řetězci vysokomolekulárního kopolymeru je interakci s přidanými tixotropními činidly příčinou fyzikálního zesítění molekul v roztoku, a tudíž i fixace molekul v daném prostředí, jejímž projevem je tixotropní charakter předložených lepidel. Tato vlastnost zamezuje nežádoucímu stékání lepidel a usnadňuje jejich nanášení moderní strojní technikou. Kromě toho v zaschlé lepicí vrstvě velmi pevné vodíkové můstky mezi polárními skupinami polymeru a tixotropního činidla silně snižují tendenci akrylátových kontaktních lepidel k plastickému toku, takže se tyto vrstvy vyznačují vysokou pevností a elasticitou při zachování adheze příznačné pro tento typ kontaktních lepidel.

K přípravě tixotropních akrylátových kontaktních lepidel podle tohoto vynálezu se používá normální či postupné roztokové kopolymerace nebo kombinace blokové a postupné roztokové kopolymerace monomerů, v nichž hlavní složkou tvoří estery kyseliny akrylové s alifatickými alkoholy, s výjimkou alkoholů terciálních, o 1 až 14 atomech uhlíku, jako jsou např. metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, n-pentanol, isopentanol, 2-methylbutanol, 1-methylbutanol, n-hexanol, 1-methylpentanol, 3-methylpentanol, 2-ethylbutanol, pentanol-3, 2-methylpentanol, n-heptanol,1-methylhexanol, 2-methylhexanol, 3-methylhexanol, heptanol-3, 2-ethylpentanol, n-oktanol, isooktanol, 2-ethylhexanol, 3,5,5-trimethylhexanol, n-dekanol nebo dodekanol. Přitom průměrná délka alkylů ve směsi esterů kys. akrylové musí být 4 až 12 atomů uhlíku, aby byly vytvořeny předpoklady k vysoké adhezi k různým materiálům. Kratší délka řetězce alkoholu v esteru kyseliny akrylové dává houževnatější lepicí vrstvu, naopak při použití esterů s delším alkoholem je lepicí vrstva měkčí a vláčnější.

Další složku kopolymeru tvoří 2 až 15 hmot. % kyseliny akrylové nebo methakrylové a/nebo amidů kyseliny akrylové či methakrylové a/nebo methylolamidy těchto kyselin éterifikované alkoholy o 1 až 4 atomech uhlíku, jako např. N-methoxymethylakrylamid, N-methoxymethylmethakrylamid, N-butoxymethylakrylamid, N-butoxymethylmethakrylamid apod., či N-alkylsubstituované amidy kyseliny akrylové nebo methakrylové s 1 až 5 atomy uhlíku v alkylovém substituentu, jako např. N,N-dimethylakrylamid, N,N-dimethylmethakrylamid, N-terc-butylakrylamid, N,N-dibutylakrylamid, N,N-dibutylmethakrylamid a pod., popřípadě další substituční deriváty amidů kyseliny akrylové nebo methakrylové, umožňující fyzikální nebo chemickou tvorbu trojrozměrných sítí. Pro speciální účely může kopolymer obsahovat ještě až 40 hmot. % modifikujících jiných nenasycených monomerů, z nichž estery kyseliny methakrylové s alifatickými alkoholy a 1 až 14 atomech uhlíku (methylmethakrylát, ethylmethakrylát, n-butylmethakrylát, isobutylmethakrylát, n-hexylmethakrylát, n-heptylmethakrylát, 2-ethylhexylmethakrylát, 3,5,5-trimethylhexylmethakrylát, decylmethakrylát, laurylmethakrylát, tridecylmethakrylát a pod.) zlepšují trvanlivost lepidel; styren, alfa-methylstyren a terc. butylstyren zlepšují mechanické vlastnosti lepicí vrstvy; vinylacetát zvyšuje adhezi k povrchům předmětů z plastických hmot.

Tixotropní činidlo, které je další složkou předložených kontaktních lepidel, je přidáváno zpravidla v posledních fázích přípravy lepidla. Jako tixotropní přísady se používají různé vyšší alifatické monokarboxylové kyseliny s počtem uhlíkových atomů nejméně 10, jako např. kyselina stearová, hydroxystearová, mastné kyseliny přírodního původu a jejich dimery, trimery a pod., jejich amonné a kovové soli či estery, např. stearát amonný, lithný, vápenatý, hlinitý, glycerinstearát, amonné a kovové soli mastných kyselin přírodního původu a jejich dimerů, trimerů a pod., dále amidy těchto kyselin, jako např. amid kyseliny stearové, amidy a polyamidy mastných kyselin přírodního původu a jejich dimerů, trimerů aj. Vhodný je i koloidní kysličník křemičitý, běžně používaný k dosažení tixotropních vlastností nátěrových hmot.

Některé vlastnosti uvedených lepidel lze zlepšit nebo upravit přídavkem organických a/nebo anorganických aditiv. Adhezní a kohezní vlastnosti se zpravidla upravují přídavkem nemodifikovaných nebo modifikovaných přírodních a/nebo syntetických pryskyřic, jako jsou

např. kalafuny, modifikované pryskyřice na bázi kalafuny (pryskyřičné směsné estery kalafun a glykolů, polyolů, fenol-formaldehydových kondenzačních produktů a kyseliny maleinové, fumarové, mastných kyselin, včetně mastných kyselin přírodního původu a jejich dimerů a trimerů apod.), dále kopálové pryskyřice, šelaky a balzamy, fenol-formaldehydové pryskyřice, epoxidové, epoxyesterové a polyesterové pryskyřice a pod. Rovněž je možné lepicí vrstvu pro zvýraznění přibarvovat rozpustnými organickými barvivy, s výhodou monoazobarvivy, jako je např. resinolová žluť, resinolová oranž, resinolová červeň a pod., nebo upravovat anorganickými pigmenty a/nebo plnivy, jako je např. titanová běloba, vápenec, mastek, těživec, břidličná moučka, blanc-fixe, křída, srážený uhličitan vápenatý, živcový prach, kysličník železitý, okr, bauxit, chromové pigmenty a pod.

K dosažení tixotropního charakteru předložených kontaktních lepidel podle tohoto vynálezu se používá jako organických rozpouštědel jednak alifatických uhlovodíkových rozpouštědel, jako jsou např. hexan, heptan, oktan, isooktan, směsná uhlovodíková rozpouštědla, jako petroléter, technické benziny a pod. Dále se přidávají aromatická uhlovodíková rozpouštědla s 6 až 12 atomy uhlíku, jako např. toluen, xylen, etylbenzen, směsná aromatická rozpouštědla s destilačním rozmezím do 230 °C a obsahem aromátů od 10 do 99,9 hmot. %. Mohou být použita také kyslíkatá organická rozpouštědla ze skupiny esterů se 3 až 8 atomy uhlíku, ketonů se 3 až 12 atomy uhlíku a alkoholů se 2 až 8 atomy uhlíku, jako jsou např. methylacetát, ethylacetát, n-propylacetát, isopropylacetát, n-butylacetát, isobutylacetát, amylacetát, aceton, methylethylketon, methylisobutylketon, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol a pod. V malém množství se mohou přidat i rozpouštědla ze skupiny éteralkoholů, ester-éterů a ester-alkoholů, glykolů či polyglykolů, v nichž byl k éterifikaci použit alifatický alkohol o 1 až 5 atomech uhlíku nebo k esterifikaci monokarboxylová mastná kyselina s 1 až 4 atomy uhlíku, jako jsou např. ethylenglykolmonomethyléter, ethylenglykolmonoethyléter, ethylenglykolmonobutyléter, ethylenglykolmonomethyléteracetát, ethylenglykolmonoethyléteracetát, ethylenglykolmonoacetát a pod.

Tixotropní akrylová kontaktní lepidla podle tohoto vynálezu jsou vhodná pro přípravu tlakem adhezivních lepicích vrstev na papírových a textilních materiálech nebo na fóliích z plastických nebo jiných hmot či kovů, a to buď přímým nanášením raklí, štěrbinou, pomocí válců nebo jiné nanášecí techniky na uvedené materiály nebo nanesením na odstranitelnou podložku, z níž se přenese lepicí vrstva na povrch jiného materiálu. Materiály opatřené lepicí vrstvou jsou používány k výrobě samolepicích etiket a štítků, krycích pásek, transparentních i neprůhledných správkových či uzavíracích pásek a fólií v obalové technice, dále pro zhotovení technických a zdravotních samolepicích pásek, samolepicích tapet, obkladů a technických štítků a pod. Vzhledem k vysoké adhezi předložených kontaktních lepidel k většině povrchů různých materiálů jsou slepené spoje mimořádně pevné a trvanlivé.

Složení tixotropních akrylátových kontaktních lepidel je dále doloženo příklady provedení, které však nevyčerpávají všechny možnosti dané tímto vynálezem. Zde uvedené díly a procenta představují jednotky hmotnostní.

Příklad 1

Tixotropní kontaktní lepidlo vhodné zejména pro přípravu lepicích vrstev na tapetách:

50 dílů kopomyeru:	6 % ethylakrylátu
	73 % 2-ethylhexylakrylátu
	15 % styrenu
	4 % akrylamidu
	2 % kyseliny akrylové
10 dílů tixotropních přísad:	40 % kyseliny stearové
	60 % stearátu hlinitého

40 dílů rozpouštědlové směsi:
- 55 % hexanu
- 40 % toluenu
- 4 % ethylacetátu
- 1 % ethylenglykolmonomethyléteracetátu

Lepidlo je mléčně zakalené, po rozrušení tixotropie má viskozitu 2 až 6 Pa.s, takže je vhodné pro nanášení pomocí válců.

Příklad 2

Tixotropní kontaktní lepidlo vhodné zejména pro přípravu samolepicích etiket a štítků s málo adhezivní odstranitelnou podložkou:

40 dílů kopolymeru:
- 71 % 2-ethylhexylakrylátu
- 25 % n-butylmetakrylátu
- 2 % N-isobutoxymethylakrylamidu
- 1 % kyseliny akrylové

1 díl amidu dimerizovaných mastných kyselin lněného oleje
1 díl směsného esteru glycerinu a kalafuny s teplotou měknutí 90 °C.
60 dílů rozpouštědla:
- 83 % technického benzinu s destilačním rozmezím 80 až 110 °C
- 17 % toluenu

Lepidlo je mléčně zakalené, silně tixotropní. Po zrušení tixotropie má viskozitu až 40 Pa.s a je vhodné pro nanášení raklí.

Příklad 3

Tixotropní kontaktní lepidlo vhodné zejména pro přípravu lepicích vrstev na textilních zdravotních páskách:

30 dílů kopolymeru:
- 80 % 3,5,5-trimethylhexylakrylátu
- 11 % n-butylakrylátu
- 3 % kyseliny akrylové
- 6 % N-methoxymethylmethakrylamidu

18 dílů glycerin stearátu
14 dílů kalafuny
40 dílů jemně mletého vápence
40 dílů rozpouštědla:
- 72 % hexanu
- 22 % acetonu
- 6 % toluenu

Toto rychle zasychající vápencem plněné kontaktní lepidlo je vhodné pro nanášení raklí. Viskozita činí až 40 Pa.s.

Příklad 4

Tixotropní kontaktní lepidlo vhodné zejména pro přípravu samolepicích etiket a štítků se zvýrazněnou lepicí vrstvou:

57 dílů kopolymeru:
- 54 % isooktylakrylátu
- 6 % ethylakrylátu
- 35 % vinylacetátu
- 5 % methakrylamidu

3 díly kyseliny stearové
0,02 dílů resinolové žlutě
40 dílů rozpouštědla:
- 76 % petroléteru
- 18 % toluenu
- 6 % ethylacetátu

Uvedené kontaktní lepidlo je žlutě zabarvené, má vysokou přilnavost k plastickým hmotám; jeho viskozita je 4 až 12 Pa.s. Lze jej nanášet válci i raklí.

Příklad 5

Tixotropní kontaktní lepidlo se zvýšenou adhezí ke kovovým povrchům:

24 dílů kopolymeru:
- 66 % 2-ethylhexylakrylátu
- 16 % n-butylakrylátu
- 8 % alfa-methylstyrenu
- 10 % N-butoxymethylakrylamidu

2 díly amidu kyseliny stearové

1 díl amidu dimerizovaných mastných kyselin sojového oleje

15 dílů fenolformaldehydové pryskyřice novolakového typu s teplotou měknutí 65 °C.

20 dílů titanové běloby

60 dílů rozpouštědla:
- 50 % hexanu
- 12 % ethanolu
- 24 % toluenu
- 13 % methylethylketonu
- 1 % ethylenglykolmonobutyléteru

Toto tixotropní lepidlo je bílé, s viskozitou 12 až 40 Pa.s a s možností nanášení v pruzích.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Tixotropní akrylátová kontaktní lepidla, vyznačující se tím, že sestávají ze směsi 20 až 60 hmot. dílů kopolymeru připraveného kopolymerací směsi obsahující 45 až 98 hmot. % esterů kyseliny akrylové s alifatickými primárními a/nebo sekundárními alkoholy s počtem uhlíkových atomů 1 až 14, v níž na hmotnostně průměrnou alkylovou skupinu esterů připadá 4 až 12 uhlíkových atomů, 2 až 15 hmot. % nenasycených monomerů ze skupiny zahrnující kyselinu akrylovou a metakrylovou, jejich nesubstituované amidy a amidy substituované na dusíku metylolovými skupinami nebo alkylovými či alkoxymetylovými skupinami s počtem uhlíkových atomů 1 až 5, a popřípadě až 40 hmot. % nenasycených monomerů ze skupiny zahrnující alkylestery kyseliny metakrylové s počtem uhlíkových atomů v alkylové skupině 1 až 14, styren, jeho alkylderiváty s počtem uhlíkových atomů v alkylovém substituentu 1 až 4 a vinylacetát, dále 0,5 až 40 hmot. dílů tixotropního činidla ze skupiny zahrnující alifatické monokarboxylové kyseliny s počtem uhlíkových atomů nejméně 10, popřípadě ve formě oligomerů, amonné a kovové soli, estery a amidy těchto látek a koloidní kysličník křemičitý, 30 až 80 hmot. dílů organických rozpouštědel a popřípadě až 60 hmot. dílů aditiv, s výhodou přírodních a/nebo syntetických pryskyřic, barviv, pigmentů nebo plniv.

2. Tixotropní akrylátová kontaktní lepidla podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako organická rozpouštědla obsahují směs sestávající z 50 až 98 hmot. dílů alifatických uhlovodíkových rozpouštědel s počtem uhlíkových atomů 5 až 16 a ze 2 až 50 hmot. dílů aromatických uhlovodíkových rozpouštědel s počtem uhlíkových atomů 6 až 12 a/nebo kyslíkatých rozpouštědel, s výhodou ze skupiny zahrnující estery s počtem uhlíkových atomů 3 až 8, ketony s počtem uhlíkových atomů 3 až 12, alkoholy s počtem uhlíkových atomů 2 až 8, éteralkoholy, esterétery, esteralkoholy, glykoly a polyglykoly.

Vytiskly
Jihočeské tiskárny, n. p., České Budějovice
provoz 11 Český Krumlov

Cena: 2,40 Kčs