

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

4164-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19. 06. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **22.06.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19522749**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 06. 98**
(Věstník č. 6/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/02655**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/00912**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 L 25/08
C 09 J 125/08
C 09 D 125/08

(71) Přihlášovatel:

**HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN, Düsseldorf, DE;**

(72) Původce:

Windhövel Udo, Monheim, DE;
Urbath Hartmut, Wuppertal, DE;
Loth Helmuth, Essen, DE;
Klauck Wolfgang, Meerbusch, DE;
Klein Johann, Düsseldorf, DE;
Böge Kai, Düsseldorf, DE;

(74) Zástupce:

**Korejzová Zdeňka JUDr., Břehová 1, Praha
1, 11000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

Lepicí, těsnící a pokrývací hmota

(57) Anotace:

Lepicí, těsnící a pokrývací hmota na základě styrenového kopolymeru se vyznačuje tím, že styrenový kopolymerizát převážně obsahuje styren a dále obsahuje nearomatický polyalkylenoxid a/nebo jeho tukový chemický derivát. Tyto netoxické změkčovače se dobře snášejí a způsobují zvýšení lepivosti, pružnosti a schopnosti roztažení. Hmoty jsou vhodné jako spojovací prostředek k adjustaci lepidel, pokrývacích a těsnících hmot.

CZ 4164-97 A3

18.03.98

- 1 -

Lepicí, těsnící a pokrývací hmota

5 Oblast techniky

Vynález se týká hmoty k lepení, utěsňování a pokrývání na základě kopolymerizátu styrenu s alespoň jedním dalším komonomerem a jedním polyalkylenoxidem jako změkčovadlem.

10

Dosavadní stav techniky

Takové hmoty jsou známé. Tak se ve spisu US 4 869 934 popisuje směs k leštění, čištění a pokrývání podlah, která
15 například sestává z následujících složek: 31,2 hmotnostních částí kopolymerizátu z butylmetakrylátu, kyseliny metakrylové, metylmetakrylátu a styrenu v poměru 10 : 18 : 52 :
20, 1.6 hmotnostních částí permanentního změkčovadla $(\text{BuOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$, 7.0 hmotnostních částí kapalného změkčovadla
20 $\text{Me}(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{OH}$ a 48 hmotnostních částí vody. Tato známá směs má tu nevýhodu, že přinejmenším kapalná změkčovadla zatěžují okolí, nebo jsou dokonce jedovatá.

V technické informaci TI/ED 1115 d-1 BASF z ledna 1984 se
25 popisuje výrobek "Plastilit 3060". Zde se jedná o polypropylenglykol-alkylfenyléter, který se používá jako změkčovadlo pro disperzi polymerů, zvláště pro polyakryláty. Jako polymerizáty budou konkrétně jmenovány: kopolymerizát styrenu a butylakrylátu, stejně jako kopolymerizát etylakrylátu,
30 etylhexakrylátu a akrylnitrilu. Takové směsi se například

mohou použít jako těsnicí hmoty s rychlým vytvářením povlaku po aplikování, s nepatrným dodatečným tvrdnutím a s lepším roztažným chováním při nízkých teplotách. Kromě toho dávají s plnidly pastovitá obkládací lepidla, která vykazují dobrou přidržnost v tahu při vysoké pružnosti. Změkčovač působí zpružňovacím způsobem na kopolymerizát, aniž by pozorovatelně zhoršil nasákivost filmu. Tak vzroste poměrné prodloužení filmu téměř lineárně od asi 300 % na 4000 % při přidání 9 % změkčovadla. O biologickém působení změkčovadla se říká, že podle dostupných informací by nemělo působit škody na zdraví, i když mají být možná při delším působení podráždění kůže a sliznic. Další nevýhody jsou: Viskozita disperze se přidáním Plastilitu 3060 značně zvýší. Tím je silně omezeno přidávání plnidel. Kromě toho je sotva možné dodatečně přidat jiná změkčovadla.

Stejně nevýhody platí také pro obě následující tiskoviny. V polském patentovém spise PL 119091 se popisuje nejedovaté a nehořlavé lepidlo pro keramiku a umělé hmoty, které kromě akrylát/styrenové disperze obsahuje polypropylenglykol-alkylfenyléter, plnidla, organická rozpouštědla a vodu.

V německém patentovém spise DE 36 38 224 se popisuje pružný těsnicí materiál, který obsahuje styren/butadienovou pryž, alfa-methylstyrenpolymerizát, rozpouštědla jako uhlovodíky a aromatické uhlovodíky, a polypropylenglykol-alkylfenyléter.

V českém patentovém spise CS 259825 se popisuje přidržné

lepidlo pro etikety a pásy, které hlavně obsahuje kopolymerizát z akrylátů, nenasycených karbonových kyselin, případně styren, alkylstyren a vinylacetát. Další složky jsou organická rozpouštědla, změkčovadla jako polyetylenglykol a polypropylenglykol.

Podstata vynálezu

10

Na základě tohoto stavu techniky spočívala úloha vynálezu v tom, připravit bezpochybně nejedovatou směs ze styrenového kopolymerizátu a nearomatického změkčovadla, která je vhodná jako vazací prostředek a má přijatelnou přídržnost.

15

Řešení dle vynálezu lze vzít z patentových nároků. Vyznačuje se tím, že styrenový kopolymerizát obsahuje hlavně styren, a že změkčovadlo je nearomatický polyalkylenglykol a/nebo jeho tukové chemické deriváty.

20

Styrenový kopolymerizát obsahuje převážně styren nebo metylstyren, přednostně více než 30, zvláště více než 60 % hmotnosti monomerů celkem a maximálně 98, zvláště 85 %. Komonomery styrenu resp. metylstyrenu jsou zvláště: akryláty a metakryláty s 1 až 12 C-atomy v alkoholové složce, zvláště se 2 až 8 C-atomy. Estery akrylové kyseliny mohou také obsahovat reaktivní skupiny pro pozdější zesílení. Další komonomery mohou být: vinylester, ester kyseliny maleinové, etylen, akrylamid, akrylová kyselina, butadien, akrylnitril, a to buď jednotlivě nebo ve směsi. Ze shora jmenovaných

monomerů se přednostně vyrobí statistické kopolymerizáty s molekulovou hmotností větší než 100000 g/mol (gelová chromatografie). Obvyklé tržní styrenové kopolymerizáty jsou: Acronal 290 D, Scopacryl D 343, Ubatol VAF 1539, Acronal S 360 D, Scopacryl PAA D 8875, Acronal S 400, Acronal S 401, Styrofan A 900, Rhodopas DS 913, Joncryl 678, Vinnapas LL 6010, a SAF 54, Neocryl A 621 (kopolymery ze styrenu, esteru akrylové kyseliny), Pliotec LS 1 (terpolymer ze styrenu, butylakrylátu, kyseliny metakrylové), Mowilith DM 611, Mowilith DM 680, Styropor P 555 (čistý styren), Buna EM 2116, Styrolux 684 D, Rhodopas SB 012 (kopolymery ze styrenu, butadienu), Novodur P2M, Synthomer VL 10286 (terpolymery ze styrenu, butadienu a akrylnitrilu).

Styrenové kopolymerizáty se mohou vyrobit známými způsoby, zvláště emulzní nebo perlovou polymerizací. Přitom vznikají vodní disperze s koncentrací od asi 40 do 70 % hmotnosti styrenových kopolymerizátů. Je rovněž možná jejich výroba jako hmoty nebo jako roztoku.

Pod polyalkylenoxidem se rozumí polyéter dle obecného vzorce $X(R-O)_nH$. R může být jedna nebo více - přednostně jedna - z následujících skupin: etylenová, propylenová nebo tetrametylenová skupina. Hodnota n leží v rozsahu 1 až 50, přednostně od 2 do 30, a zvláště 4 až 20. X je nearomatická startovní molekula s 1 až 12, zvláště 1 až 6 funkčními skupinami. Upřednostněné polyalkylenoxidy jsou polyetylenglykol a polypropylenglykol. Jsou ale také možné polybutylen-

glykoly. Mohou se také použít blokové kopolymery z polyetylenglykolu a polypropylenglykolu. Koncové OH- skupiny
5 mohou také být částečně nebo úplně esterovány (například mastnými nebo dikarbonovými kyselinami), nebo éterovány. Molekulární hmotnost (důležitá osmotická veličina) leží přednostně pod 5000, zvláště pod 2500, a přednostně pod 1500. Obvyklé tržní polyalkylenoxidy jsou: polypropylenglykoly 420,
10 620 a 2020 (Hüls AG), Pluronic-Typen (BASF), Voranole (Dow) a polyglykoly (Hoechst).

Polyalkylenoxidy se zpravidla vyrobí polyadící etylenoxidu a/nebo propylenoxidu na vodu, etylenglykol, propylenglykol,
15 polyfunkční alkoholy jako glycerin, polyglycerin, trimetylolpropan, pentaerytrit, sorbit, glukózu, polysacharidy, amoniak, trietanolamin, karbonové kyseliny, atd.

Jako startovní molekula pro tyto polyadice se účelně hodí
20 také tukové látky s funkčními skupinami, které reagují s etylenoxidem nebo propylenoxidem. Tyto tukové látky průměrně obsahují 1 až 10, upřednostněně 1,5 až 6,0, nejméně alespoň jednu z následujících funkčních skupin: -OH, -SH, -NH₂, -COOH, nebo skupiny anhydridů kyselin nebo oxidové za
25 přítomnosti vody.

Mohou se také ale použít tukové látky bez funkční skupiny. Pak se ale musí pro reakci přidat katalytické množství vody, alkoholů, nebo karbonových kyselin.

Reakce funkcionalizovaných tukových derivátů jako epoxidovaný
sojový olej nebo triglycerid/MSA-aduktů s polyalkylenoxidy
5 vedou rovněž k výrobkům dle vynálezu.

Pod "tukovými látkami" se rozumí mastné kyseliny, vyšší
alifatické alkoholy a jejich deriváty, když obsahují alespoň
jednu ze shora jmenovaných funkčních skupin. Obecně je jejich
10 molekulová hmotnost větší než 100, zvláště nad 200. Vrchní
hranice je 20000, přednostně 300 až 1500. Hmotnostní podíl
etyléteru na produktu reakce etylenoxidu resp. propylenoxidu
s tukovou látkou činí 1 : 0.01 až 3, přednostně 1 : 0.1 až 2.

15 Pod "mastnými kyselinami" se rozumí kyseliny, které obsahují
jednu nebo více karboxylových skupin ($-\text{COOH}$). Karboxylové
skupiny mohou být vázány s nasycenými, nenasycenými,
nerozvětvenými nebo rozvětvenými alkylovými zůstatky s více
než 8, zvláště více než 12 C-atomy. Mohou obsahovat kromě
20 shora popsaných $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{C} = \text{C}-$, $-\text{COOH}$ skupin, aminových
skupin, skupin anhydridů kyselin nebo epoxidových skupin
další skupiny jako éterové, esterové, halogenové, amidové,
uretanové a močovinové. Upřednostněné jsou však karbonové
kyseliny, jako přírodní mastné kyseliny nebo směsi mastných
25 kyselin, dimerní mastné kyseliny a trimerní mastné kyseliny.
Konkrétními příklady tukových kyselin jsou kromě nasycených
zvláště jednou nebo vícenásobně nenasycené kyseliny, jako
palmitolejová, olejová, elaidová, petroselová, eruková,
ricinolejová, hydroxymetoxystearová, 12-hydroxystearová
30 linolová, linolenová a gadolinitá.

Kromě mastných kyselin vyskytujících se v přírodě se mohou také použít polyhydroxy-mastné kyseliny. Ty se mohou
5 například vyrobit epoxidací nenasycených tuků a olejů nebo esterů mastných kyselin s alkoholy, otevřením řetězce H-aktivními sloučeninami jako např. alkoholy, aminy a karbonovými kyselinami a následným zmýdelnatěním. Tuhy nebo oleje použité jako výchozí materiál mohou být jak
10 rostlinného, tak živočišného původu, nebo případně cíleně syntetizovány petrochemickým způsobem.

Mastné kyseliny mohou být také odvozeny od surovin založených na tuku, jak jsou například dostupné en-reakcemi,
15 Diels-Alderovými reakcemi, přeesterováním, kondenzačními reakcemi, nastavením (např. anhydridem kyseliny maleinové nebo akrylovou kyselinou, atd.) a epoxidováním. Jako příklady zde jmenujme: a) epoxidy nenasycených kyselin jako palmitolejové, olejové, elaidové, petroselové, erukové,
20 linolové, linolenové, gadolinité, b) produkty reakcí nenasycených mastných kyselin s kyselinou maleinovou, anhydridem kyseliny maleinové, kyselinou metakrylovou nebo akrylovou, c) produkty kondenzace hydroxykarbonových kyselin jako ricinolejová nebo 12-hydroxystearová a kyseliny polyhyd-
25 roxykarbonové.

Ne všechny shora popsané mastné kyseliny jsou při pokojové teplotě stabilní. V případě nutnosti se proto pro upotřebení dle vynálezu mohou užít deriváty shora jmenovaných mastných
30 kyselin, jako estery nebo amidy.

V upřednostněném provedení vynálezu se použijí estery nebo
částečné estery shora jmenovaných mastných kyselin s jedno
5 nebo vícemocnými alkoholy. Pod "alkoholy" se rozumí
hydroxylové deriváty alifatických a alicyklických,
nasycených, nenasycených, nerozvětvených nebo rozvětvených
uhlovodíků. K tomu patří kromě jednomocných alkoholů také
samy o sobě z polyuretanové chemie známé nízkomolekulové
10 prostředky k prodloužení řetězců, resp. zesíťovače s
hydroxylovými skupinami. Konkrétní příklady z nízkomolekulové
oblasti jsou metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol,
dekanol, oktadekanol, 2-etylhexanol, 2-oktanol, etylenglykol,
propylenglykol, trimetylenglykol, tetrametylenglykol, buty-
15 lenglykol-2,3, hexametylendiol, oktametylendiol, neopentyl-
glykol, 1,4-bishydroxymethylcyklohexan, guerbetový alkohol,
2-metyl-1,3-propandiol, hexantriol-(1,2,6), glycerin, trime-
tyloletan, pentaerytrit, sorbit, formit, metylglykosid,
butylenglykol, alkoholy redukující dimerní a trimerní mastné
20 kyseliny. Pro esterifikaci se mohou rovněž použít alkoholy
odvozené z pryskyřic kalafuny, jako abietylalkohol.

Místo alkoholů se mohou také použít terciární aminy
obsahující OH, polyglycerin, nebo částečně hydrolyzovaný
25 polyvinylester.

Kromě toho se mohou pro oligomeraci přidat kyseliny
polykarbonové nebo hydroxykarbonové. Příkladem jsou kyselina
oxalová, malonová, kyselina jantarová, maleinová, kyselina
30 fumarová, glutarová, kyselina adipová, korková, kyselina

sebaková, undekanová kyselina, 1,12-dodekanová kyselina, kyselina ftalová, isoftalová, tereftalová, hexahydroftalová, tetrahydroftalová nebo trimerní mastná kyselina, kyselina
5 citronová, mléčná, vinná, ricinolejová, kyselina 12-hydroxystearová. Upřednostněně se použije kyselina adipová.

Příklady vhodných esterů jsou, kromě částečně zmýdelnatělých tuků, jako glycerin monostearat, přednostně přírodní tuky a
10 oleje z řepky (nové), slunečnice, soji, lnu, ricinu, kokosových ořechů, olejových palem, jader olejových palem a olejových stromů a jejich metylestery. Upřednostněně tuky a oleje jsou například hovězí lůj s řetězcovým rozdělením 67 %
15 kyseliny olejové, 2 % kyseliny stearové, 1 % kyseliny heptadekanové, 10 % nasycených kyselin s délkou řetězce C12 až C16, 12 % kyseliny linolové a 2 % nasycených kyselin s > C18 uhlíkových atomů, nebo například olej nové slunečnice (NSb) se složením asi 80 % kyseliny olejové, 5 % kyseliny
20 stearové, 8 % kyseliny linolové, a asi 7 % kyseliny palmitové. Samozřejmě se mohou také použít odpovídající epoxidy a produkty reakce s anhydridem kyseliny maleinové. Dalšími příklady jsou částečně a úplně dehydratovaný ricinový olej, částečně acetylovaný ricinový olej, produkty otevření
25 řetězce epoxidovaného sojového oleje dimerem mastné kyseliny.

Kromě toho se mohou použít estery mastných kyselin a jejich deriváty dostupné epoxidací. Jako příklad těchto esterů jmenujme: metylester mastné kyseliny sojové, metylester
30 mastné kyseliny lněného oleje, metylester kyseliny

ricinolejové, epoxymetylester kyseliny stearové, epoxy-2-ethylhexylester kyseliny stearové. Z glyceridů jsou
5 upřednostněné triglyceridy, např. řepkový olej, lněný olej, sojový olej, ricinový olej, částečně a úplně dehydratované ricinové oleje, částečně acetylovaný ricinový olej, epoxid sojového oleje, epoxid lněného oleje, epoxid řepkového oleje, epoxidovaný slunečnicový olej.

10

Přednostně se použijí epoxidované triglyceridy s řetězcí otevřenými nukleofily. Jako nukleofily se rozumí alkoholy jako např. metanol, etanol, etylenglykol, glycerin nebo trimetylolpropan, aminy, jako např. etanolamin, dietanolamin,
15 trietanolamin, etylendiamin nebo hexametylendiamin, nebo kyseliny karbové, jako např. kyselina octová, dimerní mastná kyselina, kyselina maleinová, kyselina ftalová, nebo směs mastných kyselin s 6 až 36 C-atomy.

20 Tuky a oleje (triglyceridy) se mohou použít jak v přírodní formě, tak také po teplotním a/nebo oxidačním zpracování, nebo se mohou použít deriváty dostupné epoxidací nebo přidáním anhydridu kyseliny maleinové, případně akrylové. Konkrétní příklady jsou: palmový olej, olej podzemnice
25 olejná, řepkový olej, olej bavlníkových semen, sojový olej, ricinový olej, částečně a úplně dehydratované ricinové oleje, částečně acetylované ricinové oleje, slunečnicový olej, lněný olej, zhuštěné oleje, dmýchané oleje, epoxidovaný sojový olej, epoxidovaný lněný olej, řepkový olej, kokosový olej,
30 olej palmových jader a lůj.

Jako deriváty se mohou také použít amidy shora jmenovaných
mastných kyselin. Ty se mohou obdržet reakcí primárních a
5 sekundárních aminů nebo polyaminů, např. s monoetanolaminem,
dietanolaminem, etylendiaminem, hexametylendiaminem,
amoniakem, musí však ještě obsahovat nukleofilní skupiny pro
reakci s alkylenoxidy.

10 Pod "mastnými alkoholy" se rozumějí sloučeniny, které
obsahují jednu nebo více hydroxylových skupin. Hydroxylové
skupiny mohou být spojeny s nasycenými, nenasycenými,
nerozvětvenými nebo rozvětvenými alkylovými zůstatky s více
než 8, zvláště více než 12 C-atomy. Mohou kromě skupin
15 nutných pro pozdější reakci s alkylenoxidy, jako -SH,
-C = C-, -COOH, aminové skupiny, skupiny anhydridů kyselin
nebo epoxidové skupiny, obsahovat ještě další skupiny, např.
éterové, esterové, halogenové, amidové, aminové, močovinové a
uretanové. Konkrétní příklady pro mastné alkoholy dle
20 vynálezu jsou: ricinoleylalkohol, 12-hydroxystearylalkohol,
oleylalkohol, erukylalkohol, linoleylalkohol, linolenylalko-
hol, arachidylalkohol, gadoleylalkohol, brasidylalkohol,
dimerdiol (= produkt hydratace metylesteru dimerní mastné
kyseliny).

25

Jako deriváty mastných alkoholů se mohou použít symetrické a
nesymetrické étery a estery s mono a polykarbonovými
kyselinami. Pod monokarbonovými kyselinami se rozumí kyselina
mravenčí, octová, propionová, máslová, valerová, kapronová,
30 enathová, kaprylová, pelargonová, kaprinová, undekanová,

laurová, tridekanová, myristová, pentadekanová, palmitová, margarová, stearová, nonadekanová, arachová, behenová, 5 lignocerová, cerotová a melisová. Polykarbonové kyseliny jsou např. kyselina oxalová, adipová, maleinová, vinná a citronová. Současně se mohou také použít jako karbonové kyseliny také shora popsané mastné kyseliny, jako např. oleylester kyseliny olejové.

10

Mastné alkoholy se také mohou éterovat, zvláště s vícemocnými alkoholy, jako např. alkylpolyglykosid, dimerdioléter. Přirozeně se mohou také použít směsi shora uvedených tukových látek jako startovní molekuly pro reakce s alkyloxidy.

15

Poměr hmotností styrenového kopolymerizátu k změkčovacímu nearomatickému polyalkylenglykolu, případně jeho tukovému chemickému derivátu, je 100 : 0.5 až 50, přednostně 100 : 2.5 až 40, a nejlépe 100 : 7.5 až 15, případně 100 : 20 až 40.

20

Hmoty připravené dle vynálezu mohou také kromě těchto dvou podstatných složek obsahovat další látky, např. antioxidanty, pigmenty, plnidla, změkčovače, konzervační prostředky, 25 odpěňovače, pomocné prostředky pro vytváření filmu, pachové látky, vodu, zprostředkovače přidrženosti, rozpustidla, barviva, ochranné prostředky proti vzplanutí, pomocné prostředky k rozlití, pryskyřice, prostředky pro zlepšení lepivosti, regulátory viskozity, pomocné dispergující prostředky (např Na- nebo amoniová sůl kyseliny 30 polyakrylové), emulgátory (např. alkyléterfosfáty a sulfo-

sukcináty), a zahušťovače (např. MC, HEG).

- 5 Jako pryskyřice přicházejí v úvahu: polyisobutyly resp. polybutyly (např. Hyvis 10 od BP), pryskyřice kalafuny a jejich deriváty (estery, produkty hydratace, abietylakohol), akrylátové pryskyřice, fenolové pryskyřice, terpen-fenolové pryskyřice, polyterpeny, epoxidové pryskyřice, uhlovodíkové
10 pryskyřice, inden-kumaronové pryskyřice a melaminové pryskyřice.

- Jako antioxidanty připadají v úvahu: kyselina fosforitá a její soli, kyselina fosforičitá a její soli, kyselina
15 askorbová a její deriváty (zvláště askorbylpalmitat), tokoferol a jeho deriváty, směsi derivátů kyseliny askorbové a tokoferolu, stericky omezené fenolové deriváty, zvláště BHA (tert.-butyl-4-metoxifenol) a BHT (2,6-ditert.-butyl-4-metylfenol), kyselina gallová a deriváty, zvláště
20 alkylgalláty, aromatické aminy, jako např. difenylamin, naftylamin a 1,4-fenylendiamin, dihydrochinolin, organické sulfidy a polysulfidy, dithiokarbamid a merkaptobenzimidazol.

- 25 Jako regulátory viskozity připadají v úvahu: např. ester celulózy, ztužený ricinový olej a vysoce disperzní kyselina mravenčí.

- Jako plnidla resp. pigmenty připadají v úvahu: křída, baryt,
30 kaolin, saze, sádra, aerosil, mravenčí gel, klouzek, grafit,

oxidy kovů, jako hliníku, železa, zinku, titanu, chromu, kobaltu, niklu, manganu, atd., případně jako smíšené oxidy, chromany, molybdany, uhličitany, silikáty, hlinitany, sírany, přírodní vlákna, celulóza, dřevěné třísky, ftalokyanin a křemenná moučka.

Jako přídatné změkčovače kromě změkčovačů dle vynálezu připadají v úvahu: tukové chemické změkčovače bez polyalkylenoxidových součástí, zvláště metylester mastné kyseliny, ester mastné kyseliny s dalšími alkoholy, triglyceridy. Hmotnostní část přídatných látek se řídí dle účelu, ke kterému se směřuje. Obecně se mohou jako přídatné změkčovače použít stejné tukové látky, které byly shora popsány jako výchozí látky k výrobě tukových chemických derivátů polyalkylenoxidů. Reaktivní skupina ovšem již není nutná. Může být například deaktivována reakcí s monofunkčním alkoholem nebo kyselinou karbonovou s 1 až 4 C-atomy.

20

Hmota dle vynálezu se vyrobí následujícím způsobem z výchozích látek: Přidání změkčovače dle vynálezu ke kopolymeru, resp. ke kopolymerové disperzi se může provést po, během, nebo před polymerizací. Směsi se zpravidla vyrábějí tak, že se předloží polymer, nebo polymerová disperze. Pak se přidávají za míchání další složky (případně za zvýšené teploty). Přednostně se použije kopolymerová disperze.

30 Změkčovače dle vynálezu mohou zpravidla způsobit ve

styrenovém kopolymerizátu následující změny:

- teplota zeskelnatění se sníží,
- 5 - kopolymerizát se stane lepivým,
- viskozita se dílem zvýší, dílem zmenší,
- poměrné roztahení při přetržení se drasticky zvýší,
- roztahení při maximální síle se rovněž silně zvýší, což
ukazuje na gumově pružné chování.

10

Zvláště důležité ale je, že tyto účinky jsou trvalé, tj. vystoupení změkčovače se v průběhu 3 týdnů při 60 °C nepozorovalo. Pro to svědčí následující provedení pokusu: filmy se skladovaly 3 týdny při 60 °C v silikonovém papíru, a
15 v odstupu 3 dnů se posuzovaly skvrny na papíru.

- Zvláště účinný např. je polypropylenglykol s molekulární hmotností asi 600 g/mol. Snižuje viskozitu styren/butylakrylátového kopolymerizátu ze 7500 na 1700 při přidání v
20 množství 15 % hmotnosti. Podmínky byly následující: 100 hmotnostních částí Acronalu 290 D se míchalo v kádince spolu s 15 hmotnost. částmi Polypropylenglykolu 620 (Hüls AG) při 60 °C po dobu 30 minut, až disperze měla homogenní vzhled. Poměrné protažení při roztržení vzrostlo na více než 12000 %.
- 25 Hodnota TG klesla na -35 °C. Další změkčovače dle vynálezu se zvláštní důležitostí jsou následující: pentaglycerin x 20 EO x 50 PO, TMP x 12 PO a produkt reakce epoxidovaného sojového oleje s mastnou kyselinu z destilačního předku reagovanou s 20 % hmotnosti etylenoxidu. Mají následující zvláštní účinky:
- 30 také snižují při určité koncentraci viskozitu disperze a

teplotu zeskelnatění. Kromě toho také způsobují gumově pružné chování polymerového filmu.

5

Na základě těchto vlastností jsou směsi dle vynálezu vhodné jako spojovací prostředky k adjustování lepicích, těsnících a pokrývacích hmot.

- 10 Jako lepicí látky konkrétně jmenujme: lepidla tavná, rozpouštěcí, disperzní, montážní, přídržná a kontaktní, stejně jako redisperzní prášky, lepiče všeho a lepicí tyčky. Je možno slepovat: papír, lepenku, dřevo, textilie, obložení stěn, dlaždice, etikety, kůži, gumu, umělé hmoty, sklo,
- 15 keramiku a kovy. Jako pokrytí jmenujme: Plastisol, disperzní barvy a izolaci střech. Těsnící hmoty se mohou použít jak ve stavebnictví, tak v oblasti dopravních prostředků. Hmota dle vynálezu se může také přidat do hydraulických spojovacích prostředků, jako cement nebo sádra.

20

- Dle typu a množství změkčovače, a v závislosti na obecném složení směsi se získá lepidlo rozdílných vlastností, např. s rozdílnou viskozitou, zvláště pak s rozdílnou lepivostí. Tak např. zabrání směs z 80 % hmotnosti Acronalu 290 D a 20 %
- 25 hmotnosti Propylenglykolu 600 sklouznutí podlahových krytin, zvláště samolepicích kobercových dlaždic s textilní zadní stranou nebo zadním pokrytím z bitumenu, PVC nebo ataktického polypropylenu po podkladu obvyklém ve stavebnictví. Při podložce se může jednat o bezesparovou podlahu, např. cement,
- 30 mazaninu, anhydrit mazaniny, nebo o dřevěné případně upínací

15.03.98

- 17 -

desky, stejně jako o kovový podklad. Tyto podklady mohou být neopracované nebo natřené podkladovým lakem, případně
5 upraveny vyrovnávací hmotou nebo pokrytím na základě cementu, polyuretanu, epoxidové pryskyřice, nebo disperze.

Následující směs má nejen protiskluzný účinek, ale také upevňuje podlahovou krytinu s vyšší, ale omezenou pevností,
10 takže je ji možno opět lehce odstranit:

30 % hmotnosti Acronalu 290 D,
5 % hmotnosti Polypropylenglykolu 600,
5 % hmotnosti pomocného dispergujícího prostředku,
emulgátoru, odpěňovače, zahušťovače,
15 15 % hmotnosti metylesteru kalafuny,
30 % hmotnosti křídý.

Podlahová krytina může být v pruzích nebo dlaždicích, stejně jako z PVC nebo textilního materiálu. Zvláště se může jednat
20 o CV-pokrytí (cushioned vinyls), a textilní pokrytí s latexovou nebo PUR-pěnovou zadní stranou, s textilní zadní stranou nebo s připevňovacím pruhem.

Výroba obou směsí probíhá vmícháváním dalších surovin v
25 uvedeném pořadí do disperze při teplotě od 15 do 50 °C, zvláště od 15 do 30 °C.

Následující směs vede k pevnému přilepení podlahové krytiny na shora jmenované podklady:

- 35 % hmotnosti Acronalu 290 D,
37 % hmotnosti křídý,
5 20 % hmotnosti 80 % roztoku balzamové pryskyřice v dietylen-
glykolmonobutyléteru,
5 % hmotnosti Polypropylenglykolu 600 a
3 % hmotnosti dispergujícího pomocného prostředku,
emulgátoru, odpěňovače, zahušťovače.

10

Lepenou podlahovou krytinou může být pokrytí z PVC, CV, linolea, nebo textilie, s rozdílným vybavením zadní strany, stejně jako heterogenní pokrytí s textilní nebo PVC zadní stranou.

15

- Výroba směsi probíhá dle následujícího pracovního předpisu:
do disperze se vmíchá Polypropylenglykol 600, dispergující
pomocný prostředek, emulgátor, odpěňovač, a zahušťovač při 15
až 30 °C. Pak se spojitě přidává roztok balzamové pryskyřice
20 o teplotě 50 až 90 °C, upřednostněně 70 až 80 °C, a směs se
dostatečným následným mícháním homogenizuje. Pak se za
míchání vmíchá plnidlo a tak dlouho se míchá, až je směs bez
hrudek a homogenní.

- 25 K výrobě hmoty pro těsnění spár musí hodnota TG styrenového
kopolymerizátu ležet pod -10 °C, přednostně pod - 20 °C.
Kromě toho musí disperze navzdory vysokému obsahu plnidla
vytvářet hladký film. Upotřebitelná těsnicí hmota má
například následující složení: 34 % hmotnosti Acronalu 290 D,
30 1 % řepkového metylesteru, 5 % Polypropylenglykolu 600 a 60 %

- křídý. Tato disperze je pastovitá a lze ji dobře roztírat. Film takto vzniklý je pružný a vykazuje velkou vratnou sílu.
- 5 Tato směs je proto vhodná jako hmota k utěsňování spár.

Příklady provedení vynálezu

I. Výchozí látky

10

1. Acronal 290 D = 50 % vodní disperze styren/butylakrylátového kopolymeru (aniontová),
2. PPG 620 = polypropylenglykol s molekulovou hmotností ≈ 600 ,
- 15 3. PPG 2020 = polypropylenglykol s molekulovou hmotností ≈ 2000 ,
4. A = produkt reakce mastného alkoholu (s 12 až 14 C-atomy) s etylenoxidem v molárním poměru 1 : 3.
5. B = produkt reakce ricinového oleje s etylenoxidem v
- 20 molárním poměru 1 : 20,
6. C = polypropylenglykol-alkylfenyléter (Plastilit 3060),
7. D = produkt reakce epoxidovaného sojového oleje s mastnou kyselinou z destilačního předku, zreagovanou s 20 % hmotnosti etylenoxidu, např. dle následujícího předpisu:

25

- V autoklávu se smíchá 4000 g Sojapolyolu 85 s 12.5 g 50 % vodního roztoku KOH. K odstranění vody se evakuuje 20 minut při < 40 mbar. Pak se nechá reagovat s 1000 g etylenoxidu při 160°C . Doba dodatečné reakce obnáší 30 minut. Po ochlazení
- 30 na 90°C se přidá 11.1 g 90 % kyseliny mléčné. Hodnota OHZ je

94, hodnota SZ je 0.4.

5 II. Výroba hmot

100 hmotnostních částí Acronalu 290 D se míchalo v množstvích udaných v tabulce s polyalkylenglykoly v kádince při 60 °C po dobu 30 minut, až disperze měla homogenní vzhled.

10

III. Zkoušení hmot

Zkoumané vzorky se vyrobily následovně: z upravených disperzí se vytvořil film ve formách při 40 °C v líně, pak byly
15 skladovány v normovaných podmínkách (23 °C, 50 % vlhkost vzduchu) po dobu 7 dní, a pak proměřeny.

Koncentrace pevných látek (FK) byla určena následovně: 5 až 10 g vzorku se ohřívalo v hliníkovém koflíku 2 hodiny při
20 teplotě 120 až 130 °C. Pak se opětně vážilo. Viskozita byla určena následovně: Brookfield RVT (20 °C).

Poměrné roztažení při přetržení (roztažnost) se určovalo za následujících podmínek: Instron 4302, automatický materiálový
25 zkušební systém série IX, šířka vzorku 5 mm, tloušťka vzorku 1 mm, délka vzorku 15 mm, rychlost posuvu 200 mm za minutu.

Snášlivost složek (pocení) se určovalo následovně: filmy se skladovaly při 60 °C v silikonovém papíru a po 3 týdnech se
30 posuzovaly skvrny na papíru.

Teplota zeskelnatění (TG) se určovala následovně: Měřicí
buňka DSC 910 s DuPont 2100, Al-keřímek s víkem, 3 l/h N₂, 20
5 K/min.

Přidržíná lepivost (RK) se určovala následovně: Ocelová
kulička (průměr 20 mm, hmotnost 32.25 g) se skutálela po
rampě (výška 26 mm, délka dráhy 115 mm) dolů na film mající
10 složení dle vynálezu. Dráha zanechaná na polymerovém filmu se
měřila (údaj v mm).

Jednotlivé výsledky byly shrnuty do tabulky. Ukazují, že:

- alifatické změkčovače se snáší s aromatickými polymery
15 (žádné pocení),
- teplota zeskelvatění se silně snížila, obdržely se hodnoty
pod -10 °C a dokonce pod -20 °C,
- hmoty se staly přidržízně lepivé při asi 10 % přísady,
- viskozita zpravidla silně stoupne, může však zůstat stejná
20 nebo dokonce klesnout,
- poměrné roztážení při přetržení stoupá, částečně velice
silně.

25

30

16.03.98

- 22 -

Tabulka 1: Složení a vlastnosti hmot dle vynálezu

5	příklad	přísada	%	FK	viskozita (mPas)
	1	-	0	51.25	7500
	2a	PPG 600	2.5	53.70	15500
	2b	"	7.5	57.60	6000
10	2c	"	15	59.10	1700
	3a	PPG 2020	2.5	51.80	36000
	3b	"	7.5	54.30	38000
	3c	"	15	58.30	122000
	4a	A	2.5	50.80	18500
15	4b	"	7.5	51.93	64000
	4c	"	15	52.50	1100000
	5a	B	2.5	54.00	10500
	5b	"	7.5	56.30	7400
	5c	"	15	56.70	11000
20	6a	C	2.5		11000
	6b	"	7.5		28000
	6c	"	15.0		70000
	7a	D	2.5	56.40	32000
	7b	"	7.5	55.60	20000
25	7c	"	15.0	62.20	32000

16.03.98

- 23 -

Pokračování tabulky 1:

5	příklad	roztažení %	pocení	TG	RK
	1	1598	ne	21	
	2a	4471	ne		>130(32)
	2b	3470	ne	-6	>130(32)
10	2c	>12000	ne	-35	16(32)
	3a	4544	ne		
	3b	5642	ne	-2	>130(32)
	3c	6214	ne	-17	14(32)
	4a	4159	ne		
15	4b	5875	ne	-12	
	4c		ano		
	5a	4312	ne		
	5b	6819	ne	9	
	5c	4983	ne		
20	6a	4779			>130
	6b	4274			52
	6c	9000			10
	7a	4318	ne		
	7b	6206	ne	6	
25	7c	9021	ne	-7	

18.03.98

- 24 -

Patentové nároky

5 1. Lepicí, těsnicí a pokrývací hmota na základě
kopolymerizátu styrenu s alespoň jedním dalším komonomerem a
polyalkylenoxidem, v y z n a č u j í c í s e t í m, že
styrenový kopolymerizát obsahuje převážně styren a změkčovač
je nearomatický polyalkylenoxid a/nebo jeho tukový chemický
10 derivát.

2. Směs podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že
přídavně obsahuje tukový chemický změkčovač bez reakce s
alkylenoxidem.

15

3. Směs podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že
ve styrenovém kopolymerizátu je více než 30 %, zvláště více
než 60 % hmotnosti styrenu.

20 4. Směs podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že
polyalkylenoxid je homo- nebo kopolymer etylenoxidu,
propylenoxidu nebo butylenoxidu, zvláště blokový kopolymer,
a tím že tukový chemický derivát polyalkylenoxidu je produkt
reakce tukové látky s etylen-, propylen-, nebo butylen-
25 oxidem.

5. Směs podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4, v y z n a č u -
j í c í s e t í m, že polyalkylenoxid a/nebo jeho tukový
chemický derivát má molekulovou hmotnost větší než 400,
30 zvláště větší než 600, a především větší než 1000.

16.03.98

- 25 -

6. Směs podle alespoň jednoho z nároků 1 až 5, v y z n a č u-
j í c í s e t í m, že na 100 hmotnostních částí styrenového
5 kopolymerizátu připadá 0.5 až 50, přednostně 2.5 až 40, a
především 7.5 až 15 tukového chemického derivátu.

7. Způsob výroby hmoty podle alespoň jednoho z nároků 1 až 6,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se změkčovač přimíchá
10 do vodní disperze styrenového kopolymerizátu.

8. Způsob použití hmot podle alespoň jednoho z nároků 1 až 6,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že hmoty slouží k výrobě
lepidel, těsnících a pokrývacích hmot.

15

9. Způsob použití podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e
t í m, že lepidla slouží k upevnění podlahových krytin.

10. Způsob použití podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e
20 t í m, že těsnicí hmota slouží k utěsňování spár.

25