

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 246424 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437933**

(22) Data zgłoszenia: **2021.05.24**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.11.28 BUP 48/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.01.27 WUP 04/2025**

(51) MKP:

**C08F 2/02** (2006.01)

**C08F 2/48** (2006.01)

**C08F 220/18** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET  
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,  
Szczecin, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**KONRAD GZIUT, Szczecin, PL  
AGNIESZKA KOWALCZYK, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Monika Wielecka, Szczecin, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania syropów (met)akrylanowych**

**PL 246424 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ciekłych i transparentnych syropów (met)akrylanowych, przeznaczonych w dalszej kolejności do procesów polimeryzacji, sieciowania czy innych związanych z możliwością otrzymywania z nich klejów samoprzylepnych, spoiw do klejów konstrukcyjnych czy powłok ochronnych (np. lakierów fotoutwardzalnych).

Syropy akrylanowe są roztworami (ko)polimerów (met)akrylanowych w nieprzereagowanych monomerach, czasami zwane są także prepolimerami lub żywicami akrylowymi. Mogą one być otrzymywane poprzez polimeryzację w rozpuszczalniku organicznym (z tym, że wtedy rozpuszczalnik zostaje w syropie i może powodować jego nieprzyjemny zapach, zagrożenie pożarowe a w przypadku jego usuwania – zanieczyszcza atmosferę), polimeryzacji emulsyjnej (konieczność odparowania wody) lub technikami bezroztworowymi. Najbardziej pożądane są te ostatnie. Wtedy mieszanina monomerów polimeryzowana jest w masie po inicjacji przez ciepło (termiczna polimeryzacja w masie) lub światło (fotopolimeryzacja w masie). W opisie wynalazku EP0796873 ujawniono sposób otrzymywania syropów (met)akrylanowych otrzymywanych w procesie polimeryzacji w masie inicjowanej ciepłem (nie wspomniano o możliwości inicjacji światłem), polimeryzacji w rozpuszczalniku organicznym lub polimeryzacji emulsyjnej, przy czym polimeryzowane są estry (met)akrylanowe i monomery winylowe z grupą karboksylową w obecności tioli, a w drugim etapie prowadzono modyfikację bezwodnikiem maleinowym. W opisie wynalazku US4546160 opisano sposób polimeryzacji w masie (opcjonalnie w obecności rozpuszczalników) w temperaturze 180–270°C przy zastosowaniu inicjatorów termicznych. Z kolei w opisie wynalazku US 2016/0090434 ujawniono skład syropów (met)akrylanowych zawierających polimer (met)akrylanowy (preferowany polimetakrylan metylu) oraz monomery (met)akrylanowe i układ inicjujący polimeryzację termiczną tych monomerów, tj. aldehydy lub nadtlenki organiczne. Natomiast w opisie wynalazku US3331761 ujawniono sposób fotopolimeryzacji żywic akrylowych przy użyciu trifenylofosfiny jako fotoinicjatora, przy czym polegał on na homopolimeryzacji monomerów. Z opisu wynalazku US5185385 znany jest z kolei sposób prowadzenia polimeryzacji roztworu wodnego monomerów winylowych inicjowanej promieniowaniem UV (w pierwszym etapie) a następnie przy udziale chemicznych inicjatorów. W opisie rozwiązania US4141806 ujawniono natomiast sposób prowadzenia fotopolimeryzacji w masie estrów akrylanowych i metakrylanowych polegający w pierwszym etapie na fotopolimeryzacji mieszaniny monomerów w masie w temperaturze poniżej temperatury wrzenia tej mieszaniny (ale wyższej niż temperatura pokojowa) aż do uzyskania konwersji monomerów w przedziale 40÷80% wag., a w drugim – proces biegnie w temperaturze o 20÷120°C wyższej niż w pierwszym, aż do osiągnięcia konwersji rzędu 90% wag. W skład mieszaniny monomerów wchodzi estry alkilowe kwasu akrylowego lub metakrylowego zawierające w łańcuchu alkilowym od 1 do 8 atomów węgla, w ilości 26÷95 cz. wag.; styren lub jego pochodne (0÷70 cz. wag), nienasycone monomery z grupami funkcyjnymi (karboksylową, epoksydową, izocyjanianową, ale bez hydroksylowej; w ilości 5÷50 cz. wag.). W opisie wynalazku US2003/0130369 ujawniono dwuetapowy sposób prowadzenia polimeryzacji w masie inicjowanej światłem, polegający na tym, że w pierwszym etapie poddaje się mieszaninę monomerów z fotoinicjatorem naświetlaniu źródłem światła emitującym promieniowanie o długości fali ponad 300 nm, a w drugim – zachodzi dalsza fotopolimeryzacja, ale przy długości fali poniżej 300 nm. Kompozycja monomerów do fotopolimeryzacji zawiera 50÷100 cz. wag. estrów kwasu akrylowego (nie zastrzeżono estrów kwasu metakrylowego) i alkilowych alkoholi zawierających od 1 do 14 atomów węgla, 0÷50 cz. wag. kopolimeryzującego monomeru, np. bezwodnika maleinowego, kwas akrylowy, kwas metakrylowy (ale nie jego estry), czy N-winylopirolidon. Jako fotoinicjatory stosuje się etery benzoiny, acetofenyony, pochodne triazyny, hydroksyketony. W innym wariantcie tego wynalazku możliwe jest zastosowanie także wielofunkcyjnych akrylanów. W pierwszym etapie źródłem światła mogą być żarówki lub lampy fluorescencyjne emitujące dawkę promieniowania mniejszą niż 50 mW/cm<sup>2</sup> i preferowane jest uzyskanie konwersji monomerów do 75% wag.; w drugim etapie – stosuje się średniociśnieniowe lampy rtęciowe lub lasery ekscymerowe emitujące dawkę UV mniejszą niż 2 mW/cm<sup>2</sup>. W innym aspekcie tego wynalazku możliwe jest, aby w drugim etapie prowadzić naświetlanie na podłożu, na którym powleczona jest warstwa syropu akrylanowego uzyskanego w pierwszym etapie, ale takiego o konwersji monomerów nie więcej niż 5% i przy zastosowaniu osłon (folii transparentnych). Natomiast w opisie wynalazku US 2017/0283535 ujawniono sposób otrzymywania syropów akrylanowych o konwersji monomerów jedynie 4÷20% wag. poprzez fotopolimeryzację w masie mieszaniny monomerów (met)akrylanowych zawierających od 1 do 15 atomów węgla w łańcuchu alkilowym (mogą być również takie zawierające grupę karboksylową, hydroksylową, aminową, ale nie epoksydową), przy czym proces prowadzi się w zakresie

100–400 nm, w temperaturze  $-10\div 80^{\circ}\text{C}$  i zakańcza się go po wzroście temperatury  $5\div 40^{\circ}\text{C}$  od temperatury początkowej. W składzie mieszaniny monomerów nie zastrzeżono żadnego podziału na akrylany i metakrylany.

Ze stanu techniki w zakresie otrzymywania syropów akrylanowych wynika, że nie można otrzymać syropu o wysokiej konwersji monomerów (wyższej niż 80% wag.) w jednoetapowym procesie w temperaturze pokojowej oraz iż nie dostrzeżono szczególnego wpływu monomerów (met)akrylanowych i styrenu na przebieg procesu, tj. spowolnienie fotopolimeryzacji, obniżenie szczytu egzotermicznego reakcji oraz możliwość uzyskania wyższych konwersji monomerów, czyli produktu o obniżonej zawartości części lotnych (do tych zaliczają nie nieprzereagowane (met)akrylany).

Sposób wytwarzania syropów (met)akrylanowych, według wynalazku, polegający na reakcji fotopolimeryzacji w masie mieszaniny zawierającej monomery (met)akrylanowe i styren w ilości 40% wagowych w mieszaninie monomerów, przy czym fotopolimeryzację prowadzi się w obecności gazu obojętnego, charakteryzuje się tym, że w jednoetapowym sposobie stosuje się monomery akrylanowe zawierające od 1 do 9 atomów węgla w łańcuchu alkilowym w ilości 45% wagowych, monomery metakrylanowe zawierające od 1 do 18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym w ilości 15% wagowych, w obecności 5 części wagowych fotoinicjatora rodnikowego na 100 części wagowych mieszaniny monomerów. Fotopolimeryzację w masie prowadzi się w temperaturze pokojowej i z wykorzystaniem naświetlania średniociśnieniową lampą rtęciową UV-A o długości fali 320–380 nm.

Korzystnie jako monomery akrylanowe stosuje się akrylan metylu, akrylan etylu, akrylan 2-hydroksyetylu, akrylan hydroksypropylu, akrylan n-butylu, akrylan 4-hydroksybutylu, akrylan n-pentylu, akrylan n-heksylu, akrylan n-heptylu, akrylan n-oktylu, akrylan nonylu, akrylan cykloheksylu, akrylan 2-etyloheksylu i/lub akrylan izooktylu. Ich homopolimery charakteryzuje temperatura zeszklenia niższą niż  $0^{\circ}\text{C}$  (najlepiej w zakresie  $-70\div -20^{\circ}\text{C}$ ).

Korzystnie jako monomery metakrylanowe stosuje się metakrylan metylu, metakrylan etylu, metakrylan n-butylu, metakrylan laurylu, metakrylan stearylu, metakrylan glicydydu i/lub metakrylan (2-aceoacetoksy)etylu. Ich homopolimery charakteryzuje temperatura zeszklenia w zakresie  $-65\div 107^{\circ}\text{C}$ . Oba rodzaje monomerów (met)akrylanowych znane m.in. w technologii klejów samoprzylepnych, zgodnie z „Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology” (Donatas Santas, N. Y., 1989 r.)

Korzystnie jako fotoinicjator rodnikowy stosuje się tlenki acylofosfiny. Fotoinicjatory rodnikotwórcze rozpoczynają reakcję fotopolimeryzacji w wyniku wzbudzenia cząsteczek i ich fotolizy na odpowiednie rodniki.

Korzystnie fotopolimeryzację prowadzi się w czasie do 180 minut.

Jako gaz obojętny stosuje się azot lub argon.

Zaletą rozwiązania jest możliwość uzyskania syropów (met)akrylanowych w sposób jednoetapowy, proekologiczny i energooszczędny (bez użycia rozpuszczalników organicznych, w krótkim czasie) o wysokiej konwersji monomerów. Sposób według wynalazku pozwala uzyskać w jednoetapowym procesie w temperaturze pokojowej syropy (met)akrylanowe o konwersji większej niż 20% wag. (aż do 85% wag.) poprzez regulację stężenia wagowego monomerów (met)akrylanowych w mieszaninie. Otrzymane według sposobu syropy są ciekłe, transparentne i zawierają obniżoną ilość lotnych związków.

Wynalazek jest bliżej przedstawiony w poniższym przykładzie wykonania. Syrop polimerowy został zbadany pod kątem konwersji monomerów (metodą termogravimetryczną, polegającą na określeniu suchej masy próbki po ogrzewaniu przez 2 h w temperaturze  $110^{\circ}\text{C}$  w wagosuszarce) oraz lepkości (przy użyciu wiskozymetru Brookfield'a).

#### **Przykład I**

W znajdującym się w łaźni wodnej reaktorze szklanym zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, termometr oraz układ dozujący gaz inertny (azot) umieszcza się mieszaninę monomerów, tj. 25 g akrylanu izooktylu i 20 g akrylanu 4-hydroksybutylu (razem 45 % wag.), 15 g metakrylanu stearylu (15% wag.) i 40 g styrenu (40% wag.) wraz z 5g fotoinicjatora rodnikowego w postaci mieszaniny tlenków acylofosfiny Omnirad 2022 w ilości 5 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów. Przed procesem naświetlenia nad mieszaniną składników przepuszcza się gaz obojętny przez 10 min. Po tym czasie włącza się źródło promieniowania UV, tj. punktową lampę średniociśnieniową Honle VG UVAHAND 250 GS, i prowadzi proces naświetlania przez 180 min. przy natężeniu promieniowania  $15\text{ mW/cm}^2$ , utrzymując temperaturę pokojową (dzięki zastosowaniu łaźni wodnej z wodą i lodem). Tak otrzymany syrop polimerowy charakteryzuje się konwersją monomerów rzędu 72% wag. i lepkością 10 Pa·s.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania syropów (met)akrylanowych, polegający na reakcji fotopolimeryzacji w masie mieszaniny zawierającej monomery (met)akrylanowe i styren w ilości 40% wagowych w mieszaninie monomerów, przy czym fotopolimeryzację prowadzi się w obecności gazu obojętnego, **znamienny tym**, że w jednoetapowym sposobie stosuje się monomery akrylanowe zawierające od 1 do 9 atomów węgla w łańcuchu alkilowym w ilości 45% wagowych, monomery metakrylanowe zawierające od 1 do 18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym w ilości 15% wagowych, w obecności 5 części wagowych fotoinicjatora rodnikowego na 100 części wagowych mieszaniny monomerów, przy czym fotopolimeryzację w masie prowadzi się w temperaturze pokojowej i z wykorzystaniem naświetlania średniociśnieniową lampą rtęciową UV-A o długości fali 320–380 nm.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako monomery akrylanowe stosuje się akrylan metylu, akrylan etylu, akrylan 2-hydroksyetylu, akrylan hydroksypropylu, akrylan n-butylu, akrylan 4-hydroksybutylu, akrylan n-pentylu, akrylan n-heksylu, akrylan n-heptylu, akrylan n-oktylu, akrylan nonylu, akrylan cykloheksylu, akrylan 2-etyloheksylu i/lub akrylan izooktylu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako monomery metakrylanowe stosuje się metakrylan metylu, metakrylan etylu, metakrylan n-butylu, metakrylan laurylu, metakrylan stearylu, metakrylan glicydylu i/lub metakrylan (2-acetoacetoksy)etylu.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako fotoinicjator rodnikowy stosuje się tlenki acylofosfiny.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że fotopolimeryzację prowadzi się w czasie do 180 minut.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się azot lub argon.