

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246954 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443195**

(22) Data zgłoszenia: **2022.12.20**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.06.24 BUP 26/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.04.07 WUP 14/2025**

(51) MKP:

C09J 7/38 (2018.01)

C09J 133/08 (2006.01)

C08F 2/02 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**MATEUSZ WEISBRODT, Police, PL
AGNIESZKA KOWALCZYK, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Zatorska, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania krzemowo- (met)akrylanowego kleju samoprzylepnego
o podwyższonej odporności termicznej**

PL 246954 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania krzemowo-(met)akrylanowego kleju samoprzylepnego o podwyższonej odporności termicznej. Klej może znaleźć zastosowanie jako dwustronnie klejące taśmy montażowe do łączenia materiałów (także o niskiej energii powierzchniowej) pracujących w podwyższonych temperaturach lub zamienniki konwencjonalnych silikonowych taśm samoprzylepnych stosowanych w elektronice czy przemyśle motoryzacyjnym.

Kleje samoprzylepne (PSA) to rodzaj niemetalicznych materiałów adhezyjnych charakteryzujących się tym, że w postaci suchej (bezrozpuszczalnikowej) pozostają permanentnie kleiste w temperaturze pokojowej. Ponadto są zdolne do przylegania do różnych podłoży pod wpływem niewielkiego nacisku (palca lub dłoni). Znajdują one zastosowanie w wytwarzaniu materiałów samoprzylepnych, typu folii ochronnych, taśm izolacyjnych, taśm pakowych, etykiet. Generalnie użytkowane są w temperaturze otoczenia lub nieznacznie podwyższonej. Produkty samoprzylepne do specjalnych zastosowań wysokotemperaturowych bazują przeważnie na żywicach silikonowych (silikonowe kleje samoprzylepne) lub modyfikowanych napełniaczami żywicach poliakrylanowych.

Z opisu wynalazku US2881096 znany jest jeden z pierwszych sposobów otrzymywania klejów samoprzylepnych o podwyższonej odporności termicznej bazujących na wulkanizowanych lub częściowo wulkanizowanych kauczukach. W skład lepiszcza/spoiwa klejowego wchodzi kauczuk (naturalny, syntetyczny lub ich mieszanina), żywica podwyższająca kleistość (np. polimeryzowana żywica terpenowa), nieorganiczny aktywator (ZnO), pigmenty i napełniacze (CaCO_3 , TiO_2) w ilości 35–60 cz. wag. / 100 cz. wag. kauczuku, sadza, przeciwutleniacz, związki zawierające siarkę (np. siarczan alkilofenolu) oraz butyloksantan cynku (jako przyspieszacz wulkanizacji) i rozpuszczalnik organiczny (np. heptan). Wytworzona kompozycja jest powlekana na papier nasycony kauczukiem, suszona w celu usunięcia rozpuszczalnika i sieciowana w temperaturze 149°C przez 3 min. Odporność termiczna badana była poprzez pomiar czasu, w którym dojdzie do zerwania złącza klejowego o powierzchni 1,62 cm² obciążonej obciążnikiem o wadze 100 g w temperaturze 100°C. Najwyższy wynik wynosił 30 min. Z opisu wynalazku WO 96/39297 znany jest sposób otrzymywania taśm samoprzylepnych odpornych na podwyższoną temperaturę wytworzonych poprzez usieciowanie strumieniem elektronów laminatu złożonego z warstw poliolefin (LLDPE, HDPE, polipropylenu, polibutenu, kopolimerów etylenowych, kopolimerów propylenowych, kopolimerów butylenowych i kompatybilnych mieszanin wcześniej wymienionych związków) oraz nylonu 6. Laminat tworzony jest poprzez wytłaczanie odpowiednich warstw, tak aby uzyskać film klejowy o gramaturze około 20 g/m². Proces sieciowania przeprowadzony jest poprzez naświetlanie uzyskanych filmów w drukarce laserowej przez 3 do 10 sekund. Odporność termiczna ustalana jest poprzez obserwacje uzyskanych filmów w celu zauważenia defektów. Z opisu wynalazku WO 89/11512 znany jest sposób otrzymywania taśm samoprzylepnych o podwyższonej odporności termicznej otrzymanych z kompozycji klejowych zawierających zdolne do sieciowania modyfikowane krzemem kopolimery blokowe styrenu. Mieszanina klejowa składa się z 10–40% modyfikowanego krzemem kopolimeru, 60–90% mieszaniny ciekłych plastyfikatorów o T_g poniżej -30°C (np. plastyfikatory polibutenowe, ciekłe politerpeny) oraz plastyfikatorów węglowodorowych (np. Escorez 5000) oraz stałych żywic podwyższających kleistość o temperaturze mięknienia powyżej 70°C (np. Escorez 5300, Escorez 5380). Modyfikowany krzemem kopolimer zawiera łańcuchy boczne pochodzące z nienasyconych silanów w ilości do 20%, a podstawę łańcucha stanowi kopolimer blokowy styren-etylen-propylen-styren (np. Kraton G1701) lub styren-etylen-butylen-styren (np. uwodorniony kopolimer blokowy styren-butadien-styren), tak aby zawartość styrenu wynosiła 7–45%. Jako inicjator w procesie szczepienia łańcuchami krzemowymi kopolimeru blokowego używa się nadtlenu dikumylu. Jako katalizator procesu sieciowania wykorzystuje się dilaurynian dibutylocyny. W celu określenia odporności termicznej uzyskane złącza klejowe ogrzewa się do temperatury 200°C i mierzy się czas, po którym dojdzie do zerwania złącza. Najlepsze uzyskane produkty cechowały się odpornością powyżej 3 h. Z opisu wynalazku JP2009001694 znany jest sposób otrzymywania poliestrowych klejów samoprzylepnych wytworzonych z wielofunkcyjnego kwasu karboksylowego (np. aromatyczny kwas dikarboksylowy) w ilości 10–80% mol, polioli w ilości 10–80% mol. oraz wielofunkcyjnych amin w ilości 0,1–40% mol/mol. Oprócz tego w skład kompozycji klejowej wchodzi związek polizocyjanianowy. Z tak uzyskanej mieszaniny klejowej wytwarza się filmy o grubości 0,1 do 200 µm w formie laminatów (warstwa zabezpieczająca / klej samoprzylepny / film zabezpieczający z triacetylcelulozy (TAC) / alkohol poliwinylowy / TAC). Odporność termiczną określa się poprzez umieszczenie uzyskanych wyrobów w temperaturze 120°C przez 1000 h. Stwierdzono, że tak otrzymane kleje samoprzylepne cechują się bardzo dobrą odpornością termiczną. Z opisu wynalazku

WO2019132086 znany jest sposób otrzymywania klejów samoprzylepnych o podwyższonej odporności termicznej na bazie kauczuku. W skład kompozycji klejowej wchodzi naturalny lub syntetyczny kauczuk (zawierający przynajmniej jedno podwójne wiązanie np. SIS lub SRS), żywica podwyższająca kleistość (petrochemiczna żywica albo reaktywna żywica fenolowa) w ilości 80–120 cz. wag. na 100 cz. wag. kauczuku, wielofunkcyjny tiol (np. 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol, benzeno-1,2-ditiol itp.) w ilości 1–10 cz. wag. na 100 cz. wag. kauczuku, inicjator (4,4' azobisizobutyronitryl, nadtlenuk benzoilu, nadtlenuk ditertbutylu itp.) oraz promotor reakcji (tlenki metali np. ZnO) w ilości 1 do 20 cz. wag. na 100 cz. wag. kauczuku. Kompozycja klejowa była powlekana na nośniku, sieciowana i suszona w temperaturze 110–130°C w celu uzyskania filmu klejowego o grubości 25–50 µm. Odporność termiczna była określana poprzez pomiar czasu potrzebnego do zniszczenia złącza klejowego obciążonego (stałym obciążeniem) w temperaturze 150°C. Uzyskane wg opisu kleje cechowały się odpornością termiczną powyżej 120 min. Z opisu wynalazku US 5623000 znany jest sposób otrzymywania taśm samoprzylepnych o podwyższonej odporności termicznej z poli(met)akrylanów uzyskanych na drodze fotopolimeryzacji. Mieszanina reakcyjna składała się z 100 cz. wag. mieszaniny monomerów (met)akrylanowych, 0,02–5 cz. wag. wielofunkcyjnych (met)akrylanów (np. tri(met)akrylan trimetylopropanu, di(met)akrylan 1,6-heksanodiolu, tetra(met)akrylan pentaerytrytolu) stosowanych jako środki sieciujące oraz 0,01–4 cz. wag. fotoinicjatora (α-hydroksyketony, tlenki acylofosfiny lub aromatyczne chlorki sulfonylu). Jako monomery do reakcji stosuje się estry kwasu (met)akrylanowego z alkoholami zawierającymi od 2 do 14 atomów węgla, przy czym od 0–30 cz. wag. stanowią (met)akrylany zawierające tylko jedno wiązanie podwójne. Proces fotopolimeryzacji prowadzi się w taki sposób, aby otrzymany syrop polimerowy posiadał lepkość 500–5000 mPa·s, zawierał przynajmniej 60% wag. części stałych, a wysuszony termicznie polimer zawierał maksymalnie 5000 ppm nieprzereagowanych monomerów. Następnie uzyskany syrop powleka się na nośniku i suszy w temperaturze 100–150°C, od kilkudziesięciu sekund do kilku minut uzyskując film klejowy o grubości 25–100 µm. Odporność termiczną mierzy się poprzez pomiar czasu, w którym dojdzie do zerwania złącza klejowego jednostajnie obciążonego w temperaturze 100°C. Przykłady w przedstawionym opisie cechowały się odpornością termiczną od 3 min. do 500 min. Z opisu wynalazku WO 01/96491 znany jest sposób otrzymywania termotopliwych klejów samoprzylepnych (tzw. Hot-Melt) cechujących się wysoką odpornością termiczną. Kleje te otrzymywane są z 30–60% wag. kopolimeru blokowego (np. styren-izopren-styren) cechującego się lepkością od 600 do 2000 mPa·s oraz 30–60% wag. żywicy podwyższającej kleistość a także 1–15% wag. żywicy podwyższającej lepkość wbudowującej się na końcu łańcuchów. Opcjonalnie do kleju termotopliwego można dodać do 20% wag. ciekłych polimerów oraz do 10% wag. plastyfikatora. Filmy klejowe uzyskane są poprzez powleknięcie na nośnik i suszenie w celu usunięcia części lotnych. Odporność termiczną określa się poprzez test SAFT, w którym utworzone złącze klejowe poddaje się obciążeniu 500 g i określa się temperaturę zerwania złącza, podczas ogrzewania od 25 do 175°C z szybkością 25°C/h oraz moduł stratności dzięki dynamicznej analizie mechanicznej. Zgodnie z opisem wynalazku możliwe jest uzyskanie kleju samoprzylepnego odpornego na temperaturę przynajmniej 160°C. Z opisu wynalazku US 7641967 znany jest sposób otrzymywania maskujących taśm samoprzylepnych o podwyższonej odporności termicznej składających się z odpornego na podwyższoną temperaturę nośnika oraz rozprowadzonej na nim warstwy kleju samoprzylepnego. Warstwa samoprzylepna składała się z produktów polimeryzacji i sieciowania mieszaniny monomerów: (met)akrylanowych zawierających od 4 do 15 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, (met)akrylanu glicydydu w ilości 2–13% wag. oraz kwasu (met)akrylowego w ilości 1–7% wag. Polimer można uzyskać na drodze polimeryzacji rodnikowej (z wykorzystaniem związków azowych oraz nadtlenuków jako inicjatorów), polimeryzacji emulsyjnej, polimeryzacji suspensyjnej lub polimeryzacji w masie. Najkorzystniej wg opisu jest prowadzić reakcję zgodnie z mechanizmem polimeryzacji rodnikowej w rozpuszczalniku organicznym (tj. metyloetyloketon, octan etylu, toluen lub ich mieszaniny) w temperaturze 30–80°C przez 1–24 godziny w atmosferze azotu. Uzyskany roztwór powlekany jest na odpornym na podwyższoną temperaturę nośniku i sieciowany termicznie w temperaturze do 100°C w celu przeprowadzenia reakcji sieciowania pomiędzy grupą epoksydową a grupą karboksylową. Odporność termiczną określano poprzez pomiar adhezji pod kątem 90° po ogrzewaniu złącza klejowego do temperatury 200°C przez 80 min. Z opisu wynalazku US 7531595 znany jest sposób otrzymywania taśm samoprzylepnych z kompozycji klejowej składającej się z emulsji polimerowej powstałej z kopolimeru (met)akrylanowego oraz nanocząstek krzemionki. Kopolimer (met)akrylanowy otrzymuje się z 90–99% wag. estrów kwasu (metakrylowego i alkoholi pierwszo- oraz drugorzędowych zawierających od 1 do 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym; 1–10% wag. monomerów funkcyjnych zawierających grupę karboksylową; 0–10% wag. polarnych monomerów funkcyjnych niezawierających grupy

karboksylowej; 0–5% wag. monomerów winylowych; opcjonalnie dodaje się środek sieciujący w ilości 0,01–1 cz. wag. na 100 cz. wag. mieszaniny monomerów oraz 1–8 cz. wag. nanocząstek krzemionki. Dodatek nanocząstek krzemionki podwyższa właściwości samoprzylepne otrzymanych filmów klejowych, tj. kleistość (do 35 N) i kohezję w temperaturze 70°C (do 1520 min.). Z opisu wynalazku US 2015/0284612 znany jest sposób otrzymywania samoprzylepnego kleju akrylosilikonowego poprzez polimeryzację emulsyjną prepolimeru (met)akrylanowego z reaktywną żywicą silikonową. Prepolimer (met)akrylanowy składa się z: 60–90% wag. estrów kwasu (met)akrylowego zawierających od 1 do 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym; przynajmniej jednego monomeru wybranego spośród estrów allilowych, estrów winylowych, nienasyconych octanów lub nienasyconych nityli w ilości od 5 do 35% wag.; przynajmniej jednego monomeru spośród nienasyconych kwasów karboksylowych oraz nienasyconych monomerów zawierających grupy hydroksylowe w ilości 0,5 do 5% wag.; związku sieciującego (wielofunkcyjne akrylany tj. diakrylan 1,6-heksanodiolu, glikol diakrylanowo-polietylenowy, triakrylan trimetylopropolu), nienasyconych silanów (tj. trimetoksywinylosilan, metakrylan 3-trimetoksylosilopropylu) lub związków nieorganicznych (tj. acetyloacetonian glinu, octan cynku) w ilości od 0,1 do 3% wag. Jako reaktywną żywicę silikonową stosowano poliorganosiloksany zawierające przynajmniej dwa nienasycone wiązania C=C i mające średni ciężar cząsteczkowy od 2000 do 500 000 g/mol. Reaktywną żywicę silikonową stosowano w ilości 5 do 20 cz. wag. na 100 cz. wag. mieszaniny monomerów.

Problemem technicznym istniejących rozwiązań, dotyczących otrzymywania klejów (i materiałów) samoprzylepnych o podwyższonej odporności termicznej, jest generowanie odpadów, głównie wynikających z potrzeby stosowania rozpuszczalnika organicznego w celu wytworzenia lepiska/spoiwa klejowego. Kolejnym problemem jest długotrwały proces otrzymywania i następnie sieciowania spoiwa klejowego; często trwający kilkadziesiąt minut, co szczególnie w przypadku procesów termicznych generuje wysokie zużycie energii. Uzyskanie klejów samoprzylepnych o pożądanej odporności termicznej, zaprezentowanych w powyższych rozwiązaniach, wymaga także wieloetapowego przygotowania wyrobu, w związku z czym są to procesy materiałochłonne.

Nieoczekiwanie okazało się, iż możliwe jest otrzymanie kleju samoprzylepnego o podwyższonej odporności termicznej z krzemowo-(met)akrylanowego syropu telomerowego, uzyskanego w procesie telomeryzacji wolnorodnikowej indukowanej fotochemicznie (fototelomeryzacji), oraz wielofunkcyjnych (met)akrylanów i fotoinicjatora rodnikowego.

Sposób wytwarzania krzemowo-(met)akrylanowego kleju samoprzylepnego o podwyższonej odporności termicznej, według wynalazku, wykorzystujący reakcję sieciowania, charakteryzuje się tym, że fototelomeryzacji wolnorodnikowej poddaje się mieszaninę złożoną z 84÷98,5% wagowych taksogenów takich jak kwas akrylowy lub akrylanowych zawierających od 1 do 9 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, 1÷5% wagowych taksogenów takich jak kwas metakrylowy lub metakrylanowych zawierających od 1 do 18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym oraz 0,5÷1,5% wagowych kotelomeryzującego fotoinicjatora – pochodna benzofenonu zawierająca nienasycone wiązanie węgiel-węgiel. Fototelomeryzację prowadzi się w obecności 3÷30 części wagowych telogenu krzemowego oraz 0,05÷1 części wagowych fotoinicjatora rodnikowego, oba na 100 części wagowych mieszaniny taksogenów. Jako telogen stosuje się związki krzemooorganiczne zawierające przynajmniej jedno ugrupowanie Si-H, które jest rozszczepialne w telomeryzacji. Proces fototelomeryzacji prowadzi się z wykorzystaniem naświetlania średniociśnieniową lampą rtęciową emitującą promieniowanie UV-A o długości fali 320–380 nm. Otrzymany syrop telomerowy, zawierającego od 5 do 30% nieprzereagowanych monomerów (met)akrylanowych, modyfikuje się wielofunkcyjnymi akrylanami, epoksyakrylanami lub uretanoakrylanami w ilości 2,5–20 części wagowych oraz fotoinicjatorem rodnikowym w ilości 0,5÷3 części wagowych, oba na 100 części wagowych syropu telomerowego. Kompozycję homogenizuje się, powleka na nośnik (np. folię poliestrową czy papier silikonizowany) i naświetla się z użyciem średniociśnieniowej lampy rtęciowej UV-A, UV-B, UV-C o długości fali 230–380 nm, uzyskując klej samoprzylepny o gramaturze 15–120 g/m². Korzystnie jako taksogeny akrylanowe stosuje się akrylan metylu, akrylan etylu, akrylan n-butylu, akrylan n-pentylu, akrylan n-heksylu, akrylan n-heptylu, akrylan n-oktylu, akrylan nonylu, akrylan cykloheksylu, akrylan 2-etyloheksylu, akrylan izooktylu, akrylan 2-hydroksy etylu.

Korzystnie jako taksogeny metakrylanowe stosuje się metakrylan metylu, metakrylan etylu, metakrylan n-butylu, metakrylan laurylu, metakrylan stearylu.

Korzystnie jako telogen stosuje się dietylosilan, trietylosilan, triizopropylsilan lub fenylosilan.

Korzystnie jako kotelomeryzujący fotoinicjator stosuje się 4-akryloilooksybenzofenon. Korzystnie jako fotoinicjator rodnikowy stosuje się α -hydroksyfenony i/lub tlenki acylofosfiny absorbujące światło

w zakresie długości promieniowania UV-A tj. Omnirad 184, Omnirad 127, Omnirad TPO, Omnirad TPO-1, Omnirad 819, Omnirad 2100, Omnirad 2022.

Korzystnie jako wielofunkcyjne monomery stosuje się: alifatyczne i aromatyczne epoksyakrylany tj.: Laromer EA 8765 R, Laromer LR 8986, Laromer LR 9019; uretanoakrylany tj.: Laromer UA 9028, Laromer UA 8987, Laromer LR 8983; wielofunkcyjne oligoakrylany tj.: Laromer DPGDA, Laromer EA 81, Laromer HDDA.

Mieszaninę złożoną z taksogenów/monomerów, fotoinicjatora rodnikowego oraz telogenu umieszcza się w reaktorze szklanym wyposażonym w mieszadło mechaniczne, termoparę oraz dopływ gazu obojętnego. Jako estry kwasu (met)akrylowego stosuje się klasyczne związki stosowane w technologii klejów samoprzylepnych, zgodnie z „Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology” (Donatas Satas, N. Y., 1989 r.), których kopolimery charakteryzuje temperatura zeszklenia niższa niż 0°C (najlepiej w zakresie -7÷ -20°C).

Główną zaletą takiego sposobu otrzymywania klejów samoprzylepnych jest bezodpadowy proces otrzymywania spoiwa klejowego, tj. syropu telomerowego (w opisanych wyżej przypadkach jest to zazwyczaj polimeryzacja w rozpuszczalniku organicznym powodująca wysoką emisję lotnych związków organicznych lub polimeryzacja emulsyjna skutkująca wytworzeniem dużej ilości ścieków) dzięki zastosowaniu indukcji fotochemicznej. Ponadto tak indukowany proces jest znacznie szybszy niż procesy indukowane termicznie (15 min do 1 h w porównaniu do kilku godzin polimeryzacji w rozpuszczalniku organicznym). Skrócenie czasu prowadzenia reakcji jak i obniżenie zapotrzebowania energetycznego zmniejsza ślad węglowy wytworzonych klejów. Oprócz tego zastosowanie terminalnych grup krzemoorganicznych korzystnie wpływa na znaczne podwyższenie odporności termicznej uzyskanych klejów.

W poniższych przykładach wykonania bliżej przedstawiono wynalazek. Otrzymane zgodnie z przedstawionymi przykładami kleje scharakteryzowano ze względu na ich właściwości samoprzylepne tj. adhezję do podłoża stalowego pod kątem 180° (zgodnie z normą AFERA 5001), kleistość do podłoża stalowego (zgodnie z normą AFERA 5015), kohezję do podłoża stalowego pod kątem 180° w temperaturze 20°C oraz 70°C (zgodnie z normą AFERA 5012). Zaprezentowane wyniki są średnią z 8 pomiarów. Odporność termiczną zmierzono poprzez wyznaczenie temperatury ubytku 5% wag. masy usieciowanego kleju metodą analizy termogravimetrycznej (TGA) oraz testem SAFT (Shear Adhesion Failure Test).

Przykład I

Do znajdującego się w łaźni wodnej szklanego reaktora zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, układ doprowadzający gaz obojętny (argon) oraz termometr wprowadza się mieszaninę złożoną z taksogenów tj. 98,5 g akrylanu butylu (98,5% wag.), 1 g kwasu metakrylowego (1% wag.), i 0,5 g ABP (0,5% wag.), 0,05 g fotoinicjatora tj. Omnirad 819 (0,05 cz. wag. /100 cz. wag. mieszaniny taksogenów) oraz telogenu tj. 3 g dietylosilanu (3 cz. wag. /100 cz. wag. mieszaniny taksometrów). Przed rozpoczęciem procesu naświetlania nad mieszaniną reakcyjną przepuszcza się przez 10 min gaz obojętny. Po tym czasie mieszaninę naświetla się, przy użyciu średniociśnieniowej lampy punktowej Honle VG UVAHAND 250 GS, przez 1 h przy natężeniu promieniowania 10 mW/cm² w temperaturze pokojowej. W ten sposób otrzymany syrop telomerowy zawiera 15% nieprzereagowanych monomerów oraz charakteryzuje się lepkością dynamiczną 120 Pa·s. Do 100 g syropu telomerowego dodaje się wielofunkcyjny epoksyakrylan tj. 2,5 g Laromer LR 9019 (2,5 cz. wag. / 100 cz. wag. syropu telomerowego) oraz 0,5 g fotoinicjatora rodnikowego Omnirad 127 (0,5 cz. wag. / 100 cz. wag. syropu telomerowego). Kompozycję klejową homogenizuje się, po czym aplikuje na folię poliestrową, uzyskując film klejowy o gramaturze 90 g/m² i sieciuje się z użyciem średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie w zakresie 230–380 nm przy dawce promieniowania UV 1 J/cm² przez 48 s. Wyniki badań właściwości samoprzylepnych zostały przedstawione w tabeli 1.

Przykład II

Do znajdującego się w łaźni wodnej szklanego reaktora zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, układ doprowadzający gaz obojętny (argon) oraz termometr wprowadza się mieszaninę złożoną z taksogenów tj. 86,5 g akrylanu butylu (86,5% wag.), 7,5 g kwasu akrylowego (7,5% wag.), 5 g metakrylanu metylu (5% wag.) i 1 g ABP (1% wag.), 0,1 g fotoinicjatora tj. Omnirad TPO-1 (0,1 cz. wag. / 100 cz. wag. mieszaniny taksogenów) oraz telogenu tj. 10 g trietylosilanu (10 cz. wag. / 100 cz. wag. mieszaniny taksogenów). Przed rozpoczęciem procesu naświetlania nad mieszaniną przepuszcza się przez 10 min gaz obojętny. Po tym czasie mieszaninę naświetla się, przy użyciu średniociśnieniowej lampy punktowej Honle VG UVAHAND 250 GS, przez 30 min. przy natężeniu promieniowania 15 mW/cm² w temperaturze pokojowej. W ten sposób otrzymany syrop telomerowy zawiera 17% nieprzereagowanych monomerów oraz charakteryzuje się lepkością dynamiczną 182 Pa·s. Do 100 g

syropu telomerowego dodaje się wielofunkcyjny uretanoakrylan tj. 5 g Laromer UA 9028 (5 cz. wag. / 100 cz. wag. syropu telomerowego) oraz 2,5 g fotoinicjatora rodnikowego Omnirad TPO-1 (2,5 cz. wag. / 100 cz. wag. syropu telomerowego). Kompozycję klejową homogenizuje się i aplikuje na folię poliestrową, uzyskując film klejowy o gramaturze 120 g/m², a następnie sieciuje się z użyciem średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie w zakresie 230–380 nm przy dawce promieniowania UV 1 J/cm² przez 36 s. Wyniki badań właściwości samoprzylepnych zostały przedstawione w tabeli 1.

Przykład III

Do znajdującego się w łaźni wodnej szklanego reaktora zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, układ doprowadzający gaz obojętny (argon) oraz termometr wprowadza się mieszaninę złożoną z taksogenów tj. 79 g akrylanu 2-etyloheksylu (79% wag.), 5 g kwasu akrylowego (5% wag.), 15 g metakrylanu laurylu (15% wag.) i 1 g ABP (1% wag.), 1 g fotoinicjatora tj. Omnirad 184 (1 cz. wag. / 100 cz. wag. mieszaniny taksogenów) oraz telogenu tj. 5 g fenylosilanu (5 cz. wag. / 100 cz. wag. mieszaniny taksogenów). Przed rozpoczęciem procesu naświetlania nad mieszaniną przepuszcza się przez 10 min gaz obojętny. Po tym czasie mieszaninę naświetla się, przy użyciu średniociśnieniowej lampy punktowej Honle VG UVAHAND 250 GS, przez 45 min. przy natężeniu promieniowania 12 mW/cm² w temperaturze pokojowej. W ten sposób otrzymany syrop telomerowy zawiera 20% nieprzereagowanych monomerów oraz charakteryzuje się lepkością dynamiczną 79 Pa·s. Do 100 g syropu telomerowego dodaje się wielofunkcyjny akrylan tj. 20 g Laromer HDDA (20 cz. wag. / 100 cz. wag. syropu telomerowego) oraz 3 g fotoinicjatora rodnikowego Omnirad 819 (3 cz. wag. / 100 cz. wag. syropu telomerowego). Kompozycję klejową homogenizuje się i aplikuje na folię poliestrową, uzyskując film klejowy o gramaturze 60 g/m² i sieciuje się z użyciem średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie w zakresie 230–380 nm przy dawce promieniowania UV 1 J/cm² przez 24 s. Wyniki badań właściwości samoprzylepnych zostały przedstawione w tabeli 1.

Przykład IV

Do znajdującego się w łaźni wodnej szklanego reaktora zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, układ doprowadzający gaz obojętny (argon) oraz termometr wprowadza się mieszaninę złożoną z taksogenów tj. 83 g akrylanu metylu (83% wag.), 5,5 g akrylan 2-hydroksyetylu (5,5% wag.), 10,75 g metakrylanu stearylu (10,75% wag.) i 0,75 g ABP (0,75% wag.), 0,75 g fotoinicjatora tj. Omnirad 2100 (0,75 cz. wag. / 100 cz. wag. mieszaniny taksogenów) oraz telogenu tj. 30 g triizopropylsilanu (30 cz. wag. / 100 cz. wag. mieszaniny taksogenów). Przed rozpoczęciem procesu naświetlania nad mieszaniną przepuszcza się przez 10 min gaz obojętny. Po tym czasie mieszaninę naświetla się, przy użyciu średniociśnieniowej lampy punktowej Honle VG UVAHAND 250 GS, przez 15 min. przy natężeniu promieniowania 20 mW/cm² w temperaturze pokojowej. W ten sposób otrzymany syrop telomerowy zawiera 8% nieprzereagowanych monomerów oraz charakteryzuje się lepkością dynamiczną 37 Pa·s. Do 100 g syropu telomerowego dodaje się wielofunkcyjny uretanoakrylan tj. 10 g Laromer LR 8983 (10 cz. wag. / 100 cz. wag. syropu telomerowego) oraz 2 g fotoinicjatora rodnikowego Omnirad TPO (2 cz. wag. / 100 cz. wag. syropu telomerowego). Kompozycję klejową homogenizuje się, aplikuje na folię poliestrową, uzyskując film klejowy o gramaturze 15 g/m² i sieciuje się z użyciem średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie w zakresie 230–380 nm przy dawce promieniowania UV 1 J/cm² przez 12 s. Wyniki badań właściwości samoprzylepnych zostały przedstawione w tabeli 1.

Przykład V

Do znajdującego się w łaźni wodnej szklanego reaktora zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, układ doprowadzający gaz obojętny (argon) oraz termometr wprowadza się mieszaninę złożoną z taksogenów tj. 91,5 g akrylanu cykloheksylu (91,5% wag.), 3 g akrylanu metylu (3% wag.), 5 g metakrylanu n-butyłu (5% wag.) i 0,5 g ABP (0,5% wag.), 1 g fotoinicjatora tj. Omnirad 184 (1 cz. wag. / 100 cz. wag. mieszaniny taksogenów) oraz telogenu tj. 8 g trietylosilanu (8 cz. wag. / 100 cz. wag. mieszaniny taksogenów). Przed rozpoczęciem procesu naświetlania nad mieszaniną przepuszcza się przez 10 min gaz obojętny. Po tym czasie mieszaninę naświetla się, przy użyciu średniociśnieniowej lampy punktowej Honle VG UVAHAND 250 GS, przez 15 min. przy natężeniu promieniowania 10 mW/cm² w temperaturze pokojowej. W ten sposób otrzymany syrop telomerowy zawiera 16% nieprzereagowanych monomerów oraz charakteryzuje się lepkością dynamiczną 41 Pa·s. Do 100 g syropu telomerowego dodaje się wielofunkcyjny epoksyakrylan tj. 15 g Laromer EA 8765 (15 cz. wag. / 100 cz. wag. syropu telomerowego) oraz 2,5 g fotoinicjatora rodnikowego

Omnirad TPO (2,5 cz. wag. /100 cz. wag. syropu telomerowego). Kompozycję klejową homogenizuje się, aplikuje na folię poliestrową, uzyskując film klejowy o gramaturze 45 g/m² a następnie sieciuje się z użyciem średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie w zakresie 230–380 nm przy dawce promieniowania UV 1 J/cm² przez 60 s. Wyniki badań właściwości samo-przylepnych zostały przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1

Film klejowy wg. przykładu	Adhezja [N/25 mm]	Kleistość [N]	Kohezja w 20°C [h]	Kohezja w 70°C [h]	T _{5%} [°C]	SAFT [°C]
I	14,3±0,1	13,7±0,4	>72	>72	272	>225
II	12,1±0,3	10,4±0,2	>72	>72	286	>225
III	6,7±0,2	9,2±0,1	>72	>72	290	>225
IV	8,1±0,2	3,6±0,4	>72	>72	315	>225
V	11,3±0,1	12,7±0,1	>72	>72	280	>225

T_{5%} temperatura ubytku 5% wag. masy próbki (wynik z pomiarów TGA)

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania krzemowo-(met)akrylanowego kleju samoprzylepnego o podwyższonej odporności termicznej, wykorzystujący reakcję sieciowania, **znamienny tym**, że fototelomeryzacji wolnorodnikowej poddaje się mieszaninę złożoną z 84÷98,5% wagowych taksogenów takich jak kwas akrylowy lub akrylanowych zawierających od 1 do 9 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, 1÷1,5% wagowych taksogenów takich jak kwas metakrylowy lub metakrylanowych zawierających od 1 do 18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym oraz 0,5÷1,5% wagowych kotelomeryzującego fotoinicjatora – pochodną benzofenonu zawierającą nienasycone wiązanie węgiel-węgiel, w obecności 3÷30 części wagowych telogenu krzemowego oraz 0,05÷1 części wagowych fotoinicjatora rodnikowego oba na 100 części wagowych mieszaniny taksogenów, przy czym jako telogen stosuje się związki krzemooorganiczne zawierające przynajmniej jedno ugrupowanie Si-H, a proces fototelomeryzacji prowadzi się z wykorzystaniem naświetlania średniociśnieniową lampą rtęciową emitującą promieniowanie UV-A o długości fali 320–380 nm, następnie otrzymany syrop telomerowy modyfikuje się wielofunkcyjnymi akrylanami, epoksyakrylanami lub uretanoakrylanami w ilości 2,5–20 części wagowych oraz fotoinicjatorem rodnikowym w ilości 0,5÷3 części wagowych, oba na 100 części wagowych syropu telomerowego, homogenizuje się, powleka na nośnik i naświetla się z użyciem średniociśnieniowej lampy rtęciowej UV-A, UV-B, UV-C o długości fali 230–380 nm, uzyskując klej samoprzylepny o gramaturze 15–120 g/m².
2. Sposób wytwarzania krzemowo-(met)akrylanowego kleju samoprzylepnego o podwyższonej odporności termicznej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako taksogeny akrylanowe stosuje się akrylan metylu, akrylan etylu, akrylan n-butylu, akrylan n-pentylu, akrylan n-heksylu, akrylan n-heptylu, akrylan n-oktylu, akrylan nonylu, akrylan cykloheksylu, akrylan 2-etyloheksylu, akrylan izooktylu, akrylan 2-hydroksy etylu.
3. Sposób wytwarzania krzemowo-(met)akrylanowego kleju samoprzylepnego o podwyższonej odporności termicznej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako taksogeny metakrylanowe stosuje się metakrylan metylu, metakrylan etylu, metakrylan n-butylu, metakrylan laurylu, metakrylan stearylu.
4. Sposób wytwarzania krzemowo-(met)akrylanowego kleju samoprzylepnego o podwyższonej odporności termicznej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kotelomeryzujący fotoinicjator stosuje się 4-akryloilooksybenzofenon.

5. Sposób wytwarzania krzemowo-(met)akrylanowego kleju samoprzylepnego o podwyższonej odporności termicznej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako telogen stosuje się dietylosilan, trietylosilan, triizopropylosilan lub fenylosilan.
6. Sposób wytwarzania krzemowo-(met)akrylanowego kleju samoprzylepnego o podwyższonej odporności termicznej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako fotoinicjator rodnikowy stosuje się α -hydroksyfenony i/lub tlenki acylofosfiny.