

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035805**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.08.13

(21) Номер заявки
201890699

(22) Дата подачи заявки
2016.09.08

(51) Int. Cl. *C09J 167/00* (2006.01)
C09J 167/04 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)

(54) ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТНЫЙ ТЕРМОПЛАВКИЙ КЛЕЙ, СПОСОБ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА И СПОСОБ РАСПОЛОЖЕНИЯ СУБСТРАТОВ В ЗАКРЕПЛЕННОМ ПОЛОЖЕНИИ ДРУГ ОТНОСИТЕЛЬНО ДРУГА

(31) **15187977.2**

(32) **2015.10.01**

(33) **EP**

(43) **2018.09.28**

(86) **PCT/EP2016/071143**

(87) **WO 2017/055045 2017.04.06**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ПУРАК БИОКЕМ БВ (NL)

(74) Представитель:

**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В. (RU)**

(56) **US-A-5753724
US-A1-2009234042
US-A-5252642
WO-A1-2008044651
WO-A1-2005056680**

(72) Изобретатель:
**Шекенс Крис Франсуа Хуберт,
Гобиус Дю Сарт Геррит, Брам Кевин
Бернардус (NL)**

(57) Изобретение относится к химически инертному термоплавному клею, содержащему 10-90 мас.% в пересчете на массу клея аморфной термопластичной смолы, которая совместима с полимолочной кислотой, где аморфная термопластичная смола представляет собой нерегулярный сополимер молочной кислоты и дополнительного реакционноспособного мономера, 10-90 мас.% в пересчете на массу клея полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК), выбранного из поли-L-молочной кислоты (L-ЗПМК) и поли-D-молочной кислоты (D-ЗПМК), причем звено имеет среднечисленную молекулярную массу по меньшей мере 0,7 кг/моль, где среднечисленную молекулярную массу (Mn) в контексте изобретения определяют методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) при использовании хлороформа в качестве растворителя и подвижной фазы, а полистирола - в качестве образца сравнения, с детектированием с помощью показателя преломления, и где в контексте изобретения аморфную термопластичную смолу определяют как термопластичную смолу, которая имеет энтальпию плавления не более 2,0 Дж/г при определении методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Изобретение также относится к способу производства указанного химически инертного термоплавного клея, включающему стадии объединения и смешивания компонентов клея с образованием жидкой композиции. Изобретение также относится к способу расположения субстратов в закреплённом положении друг относительно друга, включающему стадии нанесения химически инертного термоплавного клея в жидком состоянии на поверхность первого субстрата, нанесения поверхности второго субстрата на количество химически инертного термоплавного клея и охлаждения сборной конструкции субстратов и химически инертного термоплавного клея до температуры ниже температуры плавления химически инертного термоплавного клея.

B1**035805****035805****B1**

Изобретение относится к химически инертному термоплавному клею, содержащему специфическую смолу. Изобретение также относится к способу производства такого химически инертного термоплавного клея и способу расположения субстратов в закреплённом положении друг относительно друга с применением такого клея.

В тексте данной заявки термин "термоплавный клей" относится к композиции термопластичного полимера, которую нагревают для получения жидкости с вязкостью, обеспечивающей текучесть, и после нанесения на субстрат охлаждают с получением твердого вещества. После того как термоплавный клей затвердевает при охлаждении до температуры ниже своей температуры плавления или ниже температуры его перехода в твердое состояние, образуется клеевое соединение между субстратом и клеевым материалом. Поскольку, по существу, не образуется химических связей между клеем и субстратом, на который наносят клей, термоплавный клей можно назвать химически инертным термоплавным клеем.

Термоплавные клеи часто применяют для соединения вместе двух субстратов для сохранения двух субстратов в фиксированном положении друг относительно друга. Термоплавные клеи также применяют в изделиях, которые содержат нетканый слой для связывания вместе нетканого слоя и слоя полимерной пленки. Термоплавные клеи также применяют для склеивания упаковочных конструкций, например сумок, коробок, картонных пакетов, футляров и поддонов для сборки упаковки, закрывания упаковки или того и другого вместе. Их также применяют в качестве клеев, склеивающих при надавливании, для лент и этикеток.

В US 5753724 описана композиция термоплавного клея, содержащая полимер полимолочной кислоты и полиэфирную смолу или высокомолекулярный термопластичный полиэфир, который, например, представляет собой термопластичный полиэфируретан, полилактидную смолу или термопластичную смолу PNBV (поли(3-гидроксibuтират-со-3-гидроксивалерат)).

В WO 2008/044651 описан биоразлагаемый клей на основе полимолочной кислоты, содержащий композицию полилактидной смолы, которая, по существу, состоит из кристаллической полимолочной кислоты, некристаллической полимолочной кислоты и пластификатора.

В WO 2005/056680 описан биоразлагаемый термоплавный клей для применения в медицинских целях, который имеет температуру плавления в диапазоне 57-100°C и в основе которого лежат полимерные смеси, состоящие из сополимеров капролактона или сополимеров капролактона и поликапролактона.

В US 2009/0234042 описаны прозрачные смеси полипропилен карбоната с полимолочной кислотой. Эти смеси применяют, например, при упаковывании в форме пены или сплошных и жестких пленок. Применение в виде клея не описано.

В US 5252642 описана разлагаемая модифицированная полимолочная кислота с улучшенной прочностью, которая содержит смесь, полученную при физическом смешивании полимолочной кислоты со совместимого со смесью эластомера. Молочную кислоту, лактид и олигомеры молочной кислоты можно добавлять в качестве пластификаторов. Композиции обрабатывают посредством обработки плавлением с образованием однофазовых полимерных изделий.

Химически инертный термоплавный клей должен соответствовать ряду требований, чтобы подходить для коммерческого применения.

В первую очередь, как будет очевидно, клеящая способность клея при использовании должна быть хорошей. Нарушение склеивания может привести, например, к открыванию упаковки, что неприемлемо как во время, так и после производства.

Кроме того, термоплавные клеи обычно поставляют в виде гранул, которые будут расплавлять перед применением. Эти гранулы должны быть стабильны при хранении. То есть гранулы не могут склеиваться друг с другом в слишком высокой степени, так как это затруднит соответствующее обращение с ними. Для получения указанного свойства важно, чтобы термоплавный клей не проявлял текучести при комнатной температуре.

Еще одним важным свойством термоплавного клея является время схватывания, то есть время, необходимое, чтобы клей образовал связывание с субстратом. Время схватывания является важным для коммерческого применения, так как оно определяет время, необходимое для сжатия вместе двух субстратов с находящимся между ними клеем. Время схватывания может составлять порядка секунд.

С другой стороны, во время как время схватывания часто должно быть очень коротким, клей должен обладать некоторым временем открытой выдержки. Время открытой выдержки представляет собой время после нанесения клея при высокой температуре, во время которого клей еще обладает свойствами текучести. Это временные рамки после нанесения клея на несущий субстрат, во время которого можно наносить покрывающий субстрат, получая при этом хорошее склеивание.

Еще одним свойством, которое может быть желательным для термоплавных клеев, является некоторая степень биоразлагаемости. Когда термоплавный клей используют в производстве деталей, которые должны будут перерабатываться в отходы, важно, что клей может разлагаться в пределах тех же временных рамок, что и остальная деталь. Это свойство может иметь особенно важное значение, если термоплавный клей используют в производстве упаковочного материала.

Кроме того, предпочтительно, что термоплавный клей, по меньшей мере, частично получают из возобновляемых источников.

В уровне техники существует потребность в химически инертном термопластичном клее, который сочетает хорошую эффективность склеивания с хорошей стабильностью при хранении, являющейся результатом низкой текучести в естественных условиях, и в некоторых воплощениях короткое время схватывания, при этом клей, по меньшей мере, частично сделан на основе полимеров, которые можно получить из возобновляемых источников. В настоящем изобретении предложен такой клей.

В настоящем изобретении предложен химически инертный термопластичный клей, содержащий

10-90 мас.% в пересчете на массу клея аморфной термопластичной смолы, которая совместима с полимолочной кислотой, причем аморфная термопластичная смола представляет собой нерегулярный сополимер молочной кислоты и дополнительного реакционноспособного мономера, и

10-90 мас.% в пересчете на массу клея полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК), выбранного из поли-L-молочной кислоты (L-ЗПМК) и поли-D-молочной кислоты (D-ЗПМК), причем указанное звено имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n) по меньшей мере 0,75 кг/моль,

где среднечисленную молекулярную массу (M_n) в контексте изобретения определяют методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) при использовании хлороформа в качестве растворителя и подвижной фазы, а полистирола - в качестве образца сравнения, с детектированием с помощью показателя преломления, и

где в контексте изобретения аморфную термопластичную смолу определяют как термопластичную смолу, которая имеет энтальпию плавления не более 2,0 Дж/г, при определении методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Кроме того, в изобретении также предложен способ производства химически инертного термопластичного клея, включающий стадии объединения и смешивания с образованием жидкой композиции

10-90 мас.% в пересчете на массу клея аморфной термопластичной смолы, которая совместима с полимолочной кислотой, где аморфная термопластичная смола представляет собой нерегулярный сополимер молочной кислоты и дополнительного реакционноспособного мономера, и

10-90 мас.% в пересчете на массу клея полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК), выбранного из поли-L-молочной кислоты (L-ЗПМК) и поли-D-молочной кислоты (D-ЗПМК), причем звено имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n) по меньшей мере 0,75 кг/моль,

где среднечисленную молекулярную массу (M_n) в контексте изобретения определяют методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) при использовании хлороформа в качестве растворителя и подвижной фазы, а полистирола - в качестве образца сравнения, с детектированием с помощью показателя преломления, и

где в контексте изобретения аморфную термопластичную смолу определяют как термопластичную смолу, которая имеет энтальпию плавления не более 2,0 Дж/г при определении методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Кроме того, в изобретении также предложен способ расположения субстратов в закрепленном положении друг относительно друга, включающий стадии нанесения количества указанного химически инертного термопластичного клея в жидком состоянии на поверхность первого субстрата, нанесения поверхности второго субстрата на количество химически инертного термопластичного клея и охлаждения сборной конструкции субстратов и химически инертного термопластичного клея до температуры ниже температуры плавления химически инертного термопластичного клея.

Термопластичный клей по настоящему изобретению содержит ПМК, которую можно получить из возобновляемых источников. Кроме того, ПМК является биоразлагаемой, и в зависимости от природы аморфной термопластичной смолы и других компонентов в композиции можно получить полностью биоразлагаемую композицию. Кроме того, клей сочетает хорошую клеящую способность с хорошей стабильностью при хранении, являющейся результатом низкой текучести в естественных условиях, и может иметь короткое время схватывания. Дополнительные преимущества настоящего изобретения и его специфических воплощений станут понятны из последующего описания.

Химически инертный термопластичный клей по настоящему изобретению содержит полимерное звено полимолочной кислоты (ЗПМК).

В контексте данного описания термин "полимерное звено полимолочной кислоты (ЗПМК)" относится к полимерному звену, содержащему по меньшей мере 90 мас.% мономеров молочной кислоты, в частности по меньшей мере 95 мас.%, более конкретно по меньшей мере 98 мас.% мономеров молочной кислоты. Мономеры молочной кислоты в ЗПМК могут быть получены из собственно молочной кислоты, но предпочтительно получены из лактида, циклического димера молочной кислоты. Хорошо известно применение лактида в производстве (со)полимеров полимолочной кислоты посредством технологий полимеризации с раскрытием кольца.

В контексте настоящего описания звено поли-L-молочной кислоты (L-ЗПМК) определяют как ЗПМК, в котором по меньшей мере 90% мономеров молочной кислоты являются мономерами L-молочной кислоты, в частности по меньшей мере 95%, более конкретно по меньшей мере 98%. С другой стороны, в контексте данного описания звено поли-D-молочной кислоты (D-ЗПМК) определяют как ЗПМК, в котором по меньшей мере 90% мономеров молочной кислоты являются мономерами D-молочной кислоты, в частности по меньшей мере 95%, более конкретно по меньшей мере 98%.

Для достижения результата настоящего изобретения более высокие процентные доли являются предпочтительными, так как предполагают, что объединение звеньев с более высокой стереохимической чистотой приводит к улучшенным временам схватывания.

Как указано выше, композиция химически инертного термоплавкого клея содержит 10-90 мас.%, предпочтительно 30-70 мас.% и более предпочтительно 40-60 мас.% в пересчете на массу клея полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК) со среднечисленной молекулярной массой по меньшей мере 0,75 кг/моль. Такое ЗПМК далее также будет обозначаться как первое ЗПМК, поскольку в некоторых воплощениях композиция также может содержать второе ЗПМК.

Таким образом, в одном из воплощений термоплавкий клей по настоящему изобретению дополнительно содержит 0,5-20 мас.% в пересчете на массу первого ЗПМК, второго полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК), выбранного из поли-L-молочной кислоты (L-ЗПМК) и поли-D-молочной кислоты (D-ЗПМК), причем указанное звено имеет среднечисленную молекулярную массу по меньшей мере 0,75 кг/моль, при этом когда первое ЗПМК представляет собой L-ЗПМК, то второе ЗПМК представляет собой D-ЗПМК, а когда первое ЗПМК представляет собой D-ЗПМК, то второе ЗПМК представляет собой L-ЗПМК.

Было обнаружено, что присутствие второго ЗПМК приводит к пониженному времени схватывания, что является преимуществом в возможных применениях.

В данном воплощении по изобретению второе ЗПМК присутствует в количестве 0,5-20 мас.% от массы первого ЗПМК. Если количество второго ЗПМК ниже 0,5 мас.%, снижения времени схватывания композиции обычно не получают. С другой стороны, если количество второго ЗПМК выше 20 мас.%, его присутствие может начать влиять на свойства получающейся композиции, например на вязкость при небольшом сдвиге, которая является слишком высокой.

Может быть предпочтительным, если второе ЗПМК присутствует в количестве 1-10 мас.%, более предпочтительно 2-8 мас.% и наиболее предпочтительно 3-6 мас.% от массы первого ЗПМК.

Первое ЗПМК является L-ЗПМК или D-ЗПМК, при этом второе ЗПМК имеет противоположную стереохимию. Хотя как L-ЗПМК, так и D-ЗПМК представляют собой жизнеспособные варианты для первого ЗПМК с технологической точки зрения, может быть предпочтительным, если первым ЗПМК является L-ЗПМК, а вторым ЗПМК является D-ЗПМК. Это связано с тем, что L-ЗПМК получают из L-молочной кислоты, которая характеризуется большей доступностью на рынке, чем D-молочная кислота.

Оба звена ПМК имеют среднечисленную молекулярную массу (M_n) по меньшей мере 0,75 кг/моль. Если M_n любого звена ПМК ниже этого значения, результат настоящего изобретения не будет достигнут.

Первое ЗПМК предпочтительно имеет M_n в диапазоне от 0,75 до 10 кг/моль. Когда M_n первого ЗПМК слишком высока, могут возникнуть сложности при составлении композиции с приемлемой вязкостью. С другой стороны, M_n выше нижнего предела 0,75 кг/моль может помочь снизить время схватывания композиции. Может быть предпочтительным, если первое ЗПМК имеет M_n в диапазоне от 1,5 до 7,5 кг/моль, более предпочтительно в диапазоне 2,0-3,0 кг/моль и наиболее предпочтительно 2,5 кг/моль.

Второе ЗПМК, если присутствует, предпочтительно имеет M_n в диапазоне от 0,75 до 10 кг/моль. Когда M_n второго ЗПМК слишком высока, могут возникнуть сложности с обеспечением однородности второго ЗПМК в композиции клея. Кроме того, вязкость конечного продукта может стать слишком высокой. С другой стороны, M_n выше нижнего предела 0,75 кг/моль может помочь снизить время схватывания композиции. Может быть предпочтительным, если второе ЗПМК имеет M_n в диапазоне от 1,5 до 7,5 кг/моль и более предпочтительно в диапазоне 2,5-4,0 кг/моль, наиболее предпочтительно 3,5 кг/моль.

В одном из воплощений предпочтительно, чтобы величины M_n первого и второго ЗПМК клея находились в одинаковом диапазоне. Точнее, предпочтительно, когда M_n наибольшего ЗПМК не более чем на 2,5 кг/моль больше, чем M_n наименьшего ЗПМК, в частности не более чем на 2,0 кг/моль. Может быть предпочтительным, чтобы M_n наибольшего ЗПМК составляла не более чем на 1,5 кг/моль больше, чем M_n наименьшего ЗПМК. Обнаружили, что такое соответствие молекулярных масс двух типов ЗПМК помогает обеспечить приемлемую вязкость композиции.

В контексте данного описания среднечисленная молекулярная масса M_n является статистически средней молекулярной массой всех полимерных цепей в образце и определяется следующим образом:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

где M_i является молекулярной массой цепи, а N_i - число цепей, имеющих указанную молекулярную массу. M_n можно предсказать по механизму полимеризации и определить с помощью методов, которые определяют число молекул в образце заданной массы; например коллигативные методы, такие как количественное определение концевых групп. Если M_n используют для оценки молекулярно-массового распределения, равное количество молекул находится с каждой стороны M_n в этом распределении. В контексте данного описания M_n определяют методом относительной гель-проникающей хроматографии (ГПХ) при использовании хлороформа в качестве растворителя и подвижной фазы, а полистирола - в качестве образца сравнения. Детектирование осуществляют с помощью показателя преломления.

Звенья ПМК, используемые в композиции по изобретению, могут присутствовать в виде соответственно L-ПМК и D-ПМК полимеров. Однако также возможно, что звенья присутствуют в полимерах, ко-

которые также включают в себя другие звенья. Например, звено L-ПМК может присутствовать в виде блока в полимере, который также включает блоки полимера молочной кислоты, который содержит менее 90% звеньев одного типа стереохимии. Примером такого блока является блок, полученный посредством полимеризации мезолактида (который содержит 50% мономера L-молочной кислоты и 50% мономера D-молочной кислоты).

В целом, ЗПМК присутствует в полимере, который содержит по меньшей мере 70 мас.% мономеров, полученных из молочной кислоты, либо в виде ЗПМК, либо в виде полимера, не являющегося ЗПМК. Может быть предпочтительным, если ЗПМК присутствует в полимере, который содержит по меньшей мере 80 мас.% мономеров, полученных из молочной кислоты, в частности по меньшей мере 90 мас.%. Следует отметить, что в контексте данного описания полимер, содержащий ЗПМК, и аморфная термопластичная смола являются отдельными компонентами.

В одном из воплощений ЗПМК присутствует в полимере, в котором оно составляет по меньшей мере 80 мас.%, в частности по меньшей мере 90 мас.%.

Обычно первое ЗПМК и второе ЗПМК присутствуют в разных полимерах, так как полагают, что это облегчает производство композиции клея и обеспечивает большую гибкость в отношении соответствия конечной композиции специфическим требованиям.

Химически инертный термопластичный клей по изобретению содержит аморфную термопластичную смолу, которая представляет собой нерегулярный сополимер молочной кислоты, предпочтительно полученной из лактида, и одного или более дополнительных реакционноспособных мономеров.

В контексте данного описания аморфную термопластичную смолу определяют как термопластичную смолу, которая имеет энтальпию плавления не более 2,0 Дж/г. Ее определяют методом ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии).

Предпочтительно, когда аморфная термопластичная смола имеет энтальпию плавления не более 1,0 Дж/г, так как считают, что более низкая степень кристалличности, очевидно являющаяся следствием более низкой энтальпии плавления, предотвращает клей от охрупчивания и приводит к получению термопластичного клея с более хорошей клеящей способностью.

В контексте данного описания термин "термопластичный полимер" относится к полимеру, который является твердым при комнатной температуре, становится гибким, формирующимся или жидким выше специфической температуры и возвращается в твердое состояние ниже указанной температуры, причем указанные стадии нагревания и охлаждения можно повторять.

В контексте данного описания термин "совместимый с полимолочной кислотой" означает, что смесь аморфной термопластичной смолы и звеньев ПМК, так как они находятся в термопластичном клее, является стабильной как в условиях плавления, так и при комнатной температуре. "Стабильный" означает, что при хранении при комнатной температуре в течение 30 дней и в условиях плавления в течение 72 ч не происходит разделения фаз, и эмульсия или суспензия остается однородной.

К квалификации специалиста в данной области техники относится определить с помощью простых испытаний, является ли термопластичный полимер совместимым с полимолочной кислотой, например, путем размещения количества, например 50 мл композиции клея, в стеклянном сосуде в печь при температуре выше температуры плавления (без перемешивания) и визуальной оценки свойств полученного продукта.

Температура, используемая при испытании, должна соответствовать температуре, при которой клей можно применять при коммерческой эксплуатации.

Аморфная термопластичная смола обычно имеет M_n в диапазоне от 10 до 100 кг/моль в зависимости от природы смолы. Если молекулярная масса слишком низкая, клеящая способность композиции клея может быть неприемлемой. Если молекулярная масса слишком высокая, вязкость композиции может быть неприемлемо высокой. Может быть предпочтительным, когда M_n находится в диапазоне от 10 до 50 кг/моль, в частности в диапазоне от 10 до 30 кг/моль и более конкретно составляет приблизительно 15 кг/моль.

Соответствующие количества термопластичного полимера и звеньев ПМК можно варьировать в пределах широких диапазонов. В одном из воплощений химически инертный термопластичный клей по изобретению содержит 20-80 мас.%, в частности 30-70 мас.%, в пересчете на массу клея аморфной термопластичной смолы и 20-80 мас.%, в частности 30-70 мас.%, в пересчете на массу клея суммарного количества первого полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК) и, если присутствует, второго полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК).

В некоторых воплощениях может быть предпочтительным, когда химически инертный термопластичный клей по изобретению содержит 40-60 мас.% в пересчете на массу клея аморфной термопластичной смолы и 40-60 мас.% в пересчете на массу клея суммарного количества первого полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК) и, если присутствует, второго полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК).

В настоящем изобретении аморфная термопластичная смола представляет собой нерегулярный сополимер молочной кислоты, предпочтительно полученный из лактида, и дополнительного реакционноспособного мономера. Нерегулярный сополимер имеет энтальпию плавления не более 2,0 Дж/г, как указано выше.

В контексте данного описания дополнительный реакционноспособный мономер определяют как мономер, который не является мономером молочной кислоты и который способен полимеризоваться с мономерами молочной кислоты (обычно в форме лактида) с образованием полимера.

Подходящие дополнительные реакционноспособные мономеры могут быть выбраны из мономеров, имеющих только одну спиртовую группу и только одну группу карбоновой кислоты. Репрезентативными примерами таких мономеров являются гликолевая кислота (часто в виде гликолида, сложного циклического диэфира гликолевой кислоты), лактоны и миндальная кислота.

Представляющие интерес дополнительные реакционноспособные мономеры могут быть выбраны из мономеров, имеющих две спиртовые группы, в сочетании с мономерами, имеющими две группы карбоновой кислоты. Эти два мономера нужно объединять в приблизительном молярном соотношении 1:1, например от 0,8:1 до 1,2:1, при этом небольшой избыток двухатомного спирта является предпочтительным. Таким образом, в одном из воплощений молярное соотношение диола к дикарбоновой кислоте находится в диапазоне от более 1:1 до 1,2:1, в частности от более 1:1 до 1,1:1.

Примерами подходящих мономеров, имеющих две гидроксильные группы, являются этандиолы, пропандиолы, бутандиолы, пентандиолы, такие как неопентилгликоль, и гександиолы, этиленгликоль, диэтиленгликоль и триэтиленгликоль.

Примерами подходящих дикарбоновых кислот являются янтарная кислота, фумаровая кислота, адипиновая кислота, малеиновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота и яблочная кислота.

Обычно реакционноспособный мономер имеет от 2 до 20 атомов углерода (C2-C20), более конкретно от 2 до 10 атомов углерода (C2-C10). Во всех случаях C-цепи могут быть прямыми или разветвленными и включать также другие заместители.

В этот раз сополимеры молочной кислоты (обычно полученные из лактида) и один или более дополнительных реакционноспособных мономеров, выбранных из группы, состоящей из гликолевой кислоты (часто в виде гликолида, сложного циклического диэфира гликолевой кислоты), лактонов, в частности капролактона, и миндальной кислоты, считают предпочтительными. Применение сополимера молочной кислоты и капролактона в качестве дополнительного реакционноспособного мономера считают особенно предпочтительным. Данное воплощение более подробно обсуждается ниже.

Также можно применять сочетания двух или более полимеров.

Нерегулярный сополимер молочной кислоты и дополнительного реакционноспособного мономера обычно содержит 10-90 мас.% мономера молочной кислоты и 90-10 мас.% дополнительного реакционноспособного мономера. Может быть предпочтительным, когда нерегулярный сополимер содержит по меньшей мере 20 мас.% мономера молочной кислоты, в частности по меньшей мере 40 мас.% мономера молочной кислоты, в некоторых воплощениях по меньшей мере 50 мас.% мономера молочной кислоты. В одном из воплощений полимер содержит не более 80 мас.% мономера молочной кислоты. Оставшееся всегда составляет дополнительный реакционноспособный мономер.

Мономеры молочной кислоты, которые присутствуют в термопластичной смоле, используемой в настоящем изобретении, можно получить из D-молочной кислоты, L-молочной кислоты и их сочетаний. Применение L-молочной кислоты может быть предпочтительным с точки зрения ее широкой доступности.

В одном из воплощений аморфная термопластичная смола представляет собой сополимер молочной кислоты и капролактона в качестве дополнительного реакционноспособного мономера.

Общие диапазоны, указанные выше для нерегулярного сополимера молочной кислоты и дополнительного реакционноспособного мономера, применимы также к указанному сополимеру молочной кислоты и капролактона. Предпочтительно указанный специфический сополимер содержит 40-80 мас.% мономера молочной кислоты, в частности мономера L-молочной кислоты, и 60-20 мас.% капролактона. Считают, что особенно предпочтительно, когда указанный сополимер содержит 50-70 мас.% мономера молочной кислоты, в частности мономера L-молочной кислоты, и остальное капролактон.

Что касается молекулярной массы, хотя общие пределы, указанные выше для аморфной термопластичной смолы, применимы также к указанному специфическому сополимеру, может быть предпочтительным, когда сополимер мономера молочной кислоты и капролактона имеет M_n в диапазоне от 10 до 50 кг/моль, в частности 10-40 кг/моль.

Хотя общие пределы, приведенные выше, также применимы, когда сополимер капролактона и молочной кислоты используют в настоящем изобретении, предпочтительно, когда химически инертный термопластичный клей по изобретению содержит 40-60 мас.% в пересчете на массу клея сополимера мономера молочной кислоты и капролактона и 40-60 мас.% в пересчете на массу клея первого и, если присутствует, второго звеньев ПМК.

Обычно термопластичная смола и полимерные звенья полимолочной кислоты вместе составляют по меньшей мере 50 мас.% композиции клея по изобретению. Поскольку термопластичная смола и полимерные звенья полимолочной кислоты вместе обеспечивают химически инертный термопластичный клей с желательными свойствами, обычно предпочтительно, когда термопластичная смола и полимерные звенья полимолочной кислоты вместе составляют по меньшей мере 60 мас.% композиции клея, более конкретно по меньшей мере 70 мас.%, еще более конкретно по меньшей мере 80 мас.%.

Термоплавкая композиция может содержать добавки, известные в уровне техники, для добавления в составы термоплавкого клея. Подходящие добавки включают вещества, повышающие клейкость, которые улучшают клеящую способность композиции, пластификаторы для понижения Тст композиции, воски для содействия улучшению времени схватывания и снижения вязкости, масла для регулирования вязкости, наполнители для обеспечения объема композиции, стабилизаторы, такие как антиокислители, для повышения стабильности композиции, красители, улучшители реологических свойств для регулирования свойств потока и т.д.

Эти компоненты и их действие известны в уровне техники и не требуют дальнейшего обсуждения в данной заявке.

Подходящие вещества, повышающие клейкость, относятся к типу синтетической канифольной смолы (примерами являются Permalyne 5095® и Permalyne 5110®), типу алифатических C5/C9 смол (примерами являются Piccotac 9095-E®, Piccotac 8090-E®, Piccotac 7590®, Piccotac 6095®, Piccotac 1125® и Piccotac 5090®), типу гидрированных сложных эфиров канифоли (примерами являются Foralyn 5020-F®, сложный эфир канифоли, Sylvatrac RE12®, Sylvatrac RE 5S® и Sylvatrac RE 85S®), типу терпенофенолформальдегидной смолы (примерами являются Sylvares TP115P® и Sylvares TP2040HM®) и типу стиролфенолформальдегидных смол (примером является Zonatac NG98®). Подходящие пластификаторы представляют собой триэтилцитрат (как например, в Citrofol AI Regular®), трис(2-этилгексил)О-ацетилцитрат (как например, в Citrofol АНII®), трибутилцитрат (как например, в Citrofol BI) и трибутил О-ацетилцитрат АТВС (как например, в Citrofol ВII®). Подходящие воски представляют собой парафиновый воск, микрокристаллический воск и синтетический воск. Подходящие наполнители и/или модификаторы реологических свойств представляют собой мел, барит, кварц, гипс, оксид кальция, оксид магния, диоксид кремния. Подходящие стабилизаторы представляют собой антиокислители, такие как Irganox 1010 (пентаэритрита тетраакс(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат). Подходящие поглотители кислот представляют собой карбодиимиды.

Термоплавкий клей по настоящему изобретению обычно имеет температуру плавления в диапазоне 80-220°C, более предпочтительно в диапазоне 120-200°C. Если температура плавления слишком низкая, клей может плавиться в условиях применения. Высокие температуры плавления могут быть нежелательными с точки зрения необходимого потребления энергии и стабильности при использовании.

Термоплавкий клей по настоящему изобретению обычно имеет время схватывания менее 15 с, в частности менее 10 с. Время схватывания может быть еще короче, например менее 8 с. Время схватывания можно определить, как описано в примере 1.

Термоплавкий клей по настоящему изобретению обычно имеет вязкость ниже 8000 мПа·с, предпочтительно ниже 4000 мПа·с, в частности ниже 2000 мПа·с. Вязкость обычно составляет выше 500 мПа·с. Ниже 500 мПа·с композиция может быть слишком жидкой при температуре применения, что может привести к "подтеканию" клея. Вязкость выше 8000 мПа·с может оказаться слишком высокой и не может обеспечить легкости применения термоплавкого клея. Вязкость можно определить согласно ASTM-D 3236-15 при температуре 175°C с помощью шпинделя 21.

Композицию клея можно производить путем соединения различных компонентов в жидкой фазе. Таким образом, в изобретении также предложен способ производства химически инертного термоплавкого клея по п.1, включающий стадии объединения и смешивания с образованием жидкой композиции:

10-90 мас.% в пересчете на массу клея аморфной термопластичной смолы, которая совместима с полимолочной кислотой, где аморфная термопластичная смола представляет собой нерегулярный сополимер молочной кислоты и дополнительного реакционноспособного мономера, и

10-90 мас.% в пересчете на массу клея полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК), выбранного из поли-L-молочной кислоты (L-ЗПМК) и поли-D-молочной кислоты (D-ЗПМК), причем звено имеет среднечисленную молекулярную массу (Mn) по меньшей мере 0,75 кг/моль,

где среднечисленную молекулярную массу (Mn) в контексте изобретения определяют методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) при использовании хлороформа в качестве растворителя и подвижной фазы, а полистирола - в качестве образца сравнения, с детектированием с помощью показателя преломления, и

где в контексте изобретения аморфную термопластичную смолу определяют как термопластичную смолу, которая имеет энтальпию плавления не более 2,0 Дж/г при определении методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

В одном из воплощений способ дополнительно включает объединение и смешивание второго полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК) с образованием указанной жидкой композиции, где указанная вторая полимолочная кислота выбрана из поли-L-молочной кислоты (L-ЗПМК) и поли-D-молочной кислоты (D-ЗПМК), причем звено имеет среднечисленную молекулярную массу по меньшей мере 0,75 кг/моль, при этом когда первое ЗПМК является L-ЗПМК, то второе ЗПМК является D-ЗПМК, а когда первое ЗПМК является D-ЗПМК, то второе ЗПМК является L-ЗПМК.

В одном из воплощений на первой стадии обеспечивают термопластичную смолу в жидкой фазе и в нее добавляют ЗПМК в твердом состоянии или в жидкой фазе с образованием жидкой композиции. Если

используют и первое ЗПМК, и второе ЗПМК, предпочтительно на первой стадии соединять термопластичную смолу с одним из первого или второго ЗПМК с получением жидкой смеси, а на второй стадии добавлять другой из первого или второго ЗПМК. Последний компонент предпочтительно добавляют в жидкой фазе при относительно высокой температуре в условиях перемешивания, которые обеспечивают быстрое смешивание компонентов. Наиболее предпочтительно сначала в термопластичную смолу добавляют второе ЗПМК. После гомогенизации смолы и второго ЗПМК добавляют первое ЗПМК. Добавление компонентов в этой последовательности предотвращает образование комков в смесях.

Изобретение также относится к применению композиции химически инертного термоплавкого клея по изобретению для связывания субстратов вместе. Таким образом, изобретение также относится к способу расположения субстратов в закрепленном положении друг относительно друга, включающему стадии нанесения количества химически инертного термоплавкого клея, описанного выше, в жидком состоянии на поверхность первого субстрата, нанесения поверхности второго субстрата на количество химически инертного термоплавкого клея и охлаждения сборной конструкции субстратов и химически инертного термоплавкого клея до температуры ниже температуры плавления композиции химически инертного термоплавкого клея.

Композиции термоплавкого клея по изобретению подходят для соединения склеиванием широкого спектра субстратов. Подходящие субстраты включают субстраты из картона и бумаги, возможно с нанесенным слоем покрытия из полимерного материала, например полиолефина, более предпочтительно полиэтилена или полилактида. Подходящие субстраты включают также пластмассы, в частности, например, изделия из полиолефинов или полимолочной кислоты, ткани, пленки, используемые для упаковки, например пленки, используемые для упаковки цветов или растений, а также для оснований коврового покрытия. Подходящие субстраты включают также металлическую фольгу и дерево.

В одном из воплощений субстраты являются частью упаковки.

Благодаря способности к биоразложению композиция клея по изобретению, особенно когда термопластичная смола представляет собой сополимер молочной кислоты и капролактона, описанный выше, является особенно привлекательной для применения для склеивания субстратов, которые сами являются биоразлагаемыми, например субстратов на основе целлюлозы, таких как бумага и картон, а также биоразлагаемых пластиковых субстратов, таких как субстраты, содержащие полимеры полимолочной кислоты.

Специалисту будет понятно, что различные воплощения настоящего изобретения можно объединять, если они не являются взаимоисключающими.

Настоящее изобретение проиллюстрировано следующими примерами, приведенными без какого-либо ограничения.

Пример 1.

Композиции были выполнены из следующих исходных материалов.

В качестве термопластичной смолы использовали нерегулярный сополимер капролактона и молочной кислоты, содержащий 30 мас.% капролактона и 70 мас.% молочной кислоты. Соплимер имел молекулярную массу M_n 15 кг/моль. Соплимер получали посредством полимеризации капролактона и лактида с раскрытием кольца.

В качестве первого ЗПМК использовали L-ПМК (инициация цетиловым спиртом) с M_n 2,5 кг/моль.

В качестве второго ЗПМК использовали D-ПМК (инициация цетиловым спиртом) с M_n 3,5 кг/моль.

Получали три композиции, а именно композицию А, которая содержит первое ЗПМК, но не содержит второе ЗПМК, а также композиции В и С, обе из которых содержат первое ЗПМК и разные количества второго ЗПМК. Все композиции получали посредством смешивания термопластичной смолы с первым ЗПМК в жидкой фазе до получения однородной смеси с последующим, в случае композиций В и С, добавлением при перемешивании второго ЗПМК.

Композиции испытывали в блоке для испытаний клея следующим образом. Полосу испытуемого клея длиной 140 мм наносили на картонный субстрат при температуре 165°C. Через фиксированное время открытого действия 0,5 с пять участков по 25 мм второго картонного субстрата накладывали на клей со скоростью контакта 0,5 м/с и сохраняли давление 0,5 кг/25 мм.

После первоначальной оценки пять связей последовательно разрушали при 1 м/с. Время схватывания определяли как время, необходимое для связывания под давлением для обеспечения того, что при разрыве получали разрыв волокна картонного субстрата, в то время как нанесенный клей оставался неповрежденным. Испытания повторяли трижды для каждого клея.

Таблица 1

	Термопластичная смола (% (масс.))	Первое ПМК (% (масс.))	Второе ПМК (% (масс.))	Время схватывания (с)
A	50	50	-	7,6
B	49,5	49,5	1	6,7
C	48,5	48,5	3	4,3

Как видно из табл. 1, все композиции демонстрируют приемлемое для применения время схватывания. Композиции B и C, которые содержат и первое ЗПМК, и второе ЗПМК, демонстрируют меньшее время схватывания, чем композиция A. Композиция C, которая имеет немного большее содержание второго ЗПМК, чем композиция B, имеет время схватывания, которое еще меньше.

Пример 2.

Составы были выполнены из следующих исходных материалов.

В качестве термопластичной смолы использовали нерегулярный сополимер адипиновой кислоты (40,02 мас.%), неопентилгликоля (40,02 мас.%) и лактида (29,81 мас.%). Массовые процентные доли вычисляли на основе количеств мономера перед синтезом. Суммарное количество массовых процентных долей составляет больше 100% вследствие удаления воды во время реакции этерификации/полимеризации. Соплимер имел молекулярную массу M_n 8,0 кг/моль.

В качестве первого ЗПМК использовали L-ПМК (инициация цетиловым спиртом) с M_n 2,5 кг/моль.

В качестве второго ЗПМК использовали D-ПМК (инициация цетиловым спиртом) с M_n 3,5 кг/моль.

Получали две композиции, а именно композицию D, которая содержала первое ЗПМК, но не содержала второго ЗПМК, и композицию E, которая содержала первое ЗПМК и второе ЗПМК. Композиции получали и испытывали, как описано в примере 1, за исключением того, что температура нанесения составляла 160°C. Результаты представлены в табл. 2 ниже.

Таблица 2

	Термопластичная смола (% (масс.))	Первая ПМК (% (масс.))	Вторая ПМК (% (масс.))	Время схватывания (с)
D	50	50	-	8
E	48,5	48,5	3	6

Как видно из табл. 2, обе композиции демонстрируют приемлемое время схватывания, причем время схватывания снижается, если добавляют вторую ПМК.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Химически инертный термоплавкий клей, содержащий

10-90 мас.% в пересчете на массу клея аморфной термопластичной смолы, которая совместима с полимолочной кислотой, где аморфная термопластичная смола представляет собой нерегулярный сополимер молочной кислоты и дополнительного реакционноспособного мономера, и

10-90 мас.% в пересчете на массу клея полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК), выбранного из поли-L-молочной кислоты (L-ЗПМК) и поли-D-молочной кислоты (D-ЗПМК), причем звено имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n) по меньшей мере 0,75 кг/моль,

где среднечисленную молекулярную массу (M_n) определяют методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) при использовании хлороформа в качестве растворителя и подвижной фазы, а полистирола - в качестве образца сравнения, с детектированием с помощью показателя преломления, и

где указанная аморфная термопластичная смола имеет энтальпию плавления не более 2,0 Дж/г при определении методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

2. Химически инертный термоплавкий клей по п.1, который содержит 30-70 мас.% в пересчете на массу клея указанного полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК), выбранного из поли-L-молочной кислоты (L-ЗПМК) и поли-D-молочной кислоты (D-ЗПМК).

3. Химически инертный термоплавкий клей по п.2, который дополнительно содержит 0,5-20 мас.% в пересчете на массу первого ЗПМК второго полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК), выбранного из поли-L-молочной кислоты (L-ЗПМК) и поли-D-молочной кислоты (D-ЗПМК), причем звено имеет среднечисленную молекулярную массу по меньшей мере 0,75 кг/моль, при этом когда первое ЗПМК является L-ЗПМК, то второе ЗПМК является D-ЗПМК, а когда первое ЗПМК является D-ЗПМК, то второе ЗПМК является L-ЗПМК.

4. Химически инертный термоплавкий клей по п.3, который дополнительно содержит 1-10 мас.% в пересчете на массу первого ЗПМК указанного второго полимерного звена полимолочной кислоты

(ЗПМК).

5. Химически инертный термopлавкий клей по любому из пп.1-4, в котором первое ЗПМК является L-ЗПМК, и в котором второе ЗПМК, если присутствует, является D-ЗПМК.

6. Химически инертный термopлавкий клей по любому из пп.1-5, в котором первое ЗПМК и/или второе ЗПМК, если присутствует, имеет среднечисленную молекулярную массу в диапазоне от 0,75 до 10 кг/моль.

7. Химически инертный термopлавкий клей по п.6, в котором первое ЗПМК и/или второе ЗПМК, если присутствуют, имеют среднечисленную молекулярную массу в диапазоне от 1,5 до 7,5 кг/моль.

8. Химически инертный термopлавкий клей по любому из пп.1-7, в котором аморфная термopластичная смола имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n) в диапазоне от 10 до 100 кг/моль.

9. Химически инертный термopлавкий клей по п.8, в котором аморфная термopластичная смола имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n) в диапазоне от 10 до 30 кг/моль.

10. Химически инертный термopлавкий клей по любому из пп.1-9, который содержит 20-80 мас.% в пересчете на массу клея аморфной термopластичной смолы и 20-80 мас.% в пересчете на массу клея суммарного количества первого полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК) и, если присутствует, второго полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК).

11. Химически инертный термopлавкий клей по п.10, который содержит 30-70 мас.% в пересчете на массу клея аморфной термopластичной смолы и 30-70 мас.% в пересчете на массу клея суммарного количества первого полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК) и, если присутствует, второго полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК).

12. Химически инертный термopлавкий клей по п.10, который содержит 40-60 мас.% в пересчете на массу клея аморфной термopластичной смолы и 40-60 мас.% в пересчете на массу клея суммарного количества первого полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК) и, если присутствует, второго полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК).

13. Химически инертный термopлавкий клей по любому из пп.1-12, в котором нерегулярный сополимер молочной кислоты и дополнительного реакционноспособного мономера содержит 10-90 мас.% мономера молочной кислоты и 90-10 мас.% дополнительного реакционноспособного мономера.

14. Химически инертный термopлавкий клей по п.13, в котором нерегулярный сополимер молочной кислоты и дополнительного реакционноспособного мономера содержит по меньшей мере 40 мас.% мономера молочной кислоты.

15. Химически инертный термopлавкий клей по п.13, в котором нерегулярный сополимер молочной кислоты и дополнительного реакционноспособного мономера содержит по меньшей мере 80 мас.% мономера молочной кислоты.

16. Химически инертный термopлавкий клей по любому из пп.1-15, в котором дополнительный реакционноспособный мономер включает капролактон.

17. Химически инертный термopлавкий клей по п.16, в котором указанный сополимер мономера молочной кислоты и капролактона имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n) в диапазоне от 10 до 50 кг/моль.

18. Химически инертный термopлавкий клей по п.16 или 17, в котором химически инертный термopлавкий клей содержит 40-60 мас.% в пересчете на массу клея сополимера мономера молочной кислоты и капролактона и 40-60 мас.% в пересчете на массу клея первого и, если присутствует, второго звеньев ПМК.

19. Химически инертный термopлавкий клей по любому из пп.1-18, в котором аморфная термopластичная смола и полимерные звенья полимолочной кислоты совместно составляют по меньшей мере 50 мас.% клея.

20. Химически инертный термopлавкий клей по п.19, в котором аморфная термopластичная смола и полимерные звенья полимолочной кислоты совместно составляют по меньшей мере 80 мас.% клея.

21. Способ производства химически инертного термopлавкого клея по п.1, включающий стадии объединения и смешивания с образованием жидкой композиции:

10-90 мас.% в пересчете на массу клея аморфной термopластичной смолы, которая совместима с полимолочной кислотой, где аморфная термopластичная смола представляет собой нерегулярный сополимер молочной кислоты и дополнительного реакционноспособного мономера, и

10-90 мас.% в пересчете на массу клея полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК), выбранного из поли-L-молочной кислоты (L-ЗПМК) и поли-D-молочной кислоты (D-ЗПМК), причем звено имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n) по меньшей мере 0,75 кг/моль,

где среднечисленную молекулярную массу (M_n) определяют методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) при использовании хлороформа в качестве растворителя и подвижной фазы, а полистирола - в качестве образца сравнения, с детектированием с помощью показателя преломления, и

где указанная аморфная термopластичная смола имеет энтальпию плавления не более 2,0 Дж/г при определении методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

22. Способ по п.21, дополнительно включающий объединение и смешивание второго полимерного звена полимолочной кислоты (ЗПМК) с образованием указанной жидкой композиции, где указанная вто-

рая полимолочная кислота выбрана из поли-L-молочной кислоты (L-ЗПМК) и поли-D-молочной кислоты (D-ЗПМК), причем звено имеет среднечисленную молекулярную массу по меньшей мере 0,75 кг/моль, при этом когда первое ЗПМК является L-ЗПМК, то второе ЗПМК является D-ЗПМК, а когда первое ЗПМК является D-ЗПМК, то второе ЗПМК является L-ЗПМК.

23. Способ по п.22, в котором на первой стадии аморфную термопластичную смолу и одно из первого или второго ЗПМК объединяют с получением жидкой смеси, а на второй стадии добавляют другое из первого или второго ЗПМК для образования однородной смеси.

24. Способ по п.22, в котором на первой стадии аморфную термопластичную смолу и одно из первого или второго ЗПМК объединяют с получением жидкой смеси, а на второй стадии добавляют другое из первого или второго ЗПМК, причем последний компонент добавляют в жидкой фазе для образования однородной смеси.

25. Способ расположения субстратов в закрепленном положении друг относительно друга, включающий стадии нанесения количества химически инертного термоплавкого клея по любому из пп.1-20 в жидком состоянии на поверхность первого субстрата, нанесения поверхности второго субстрата на количество химически инертного термоплавкого клея и охлаждения сборной конструкции субстратов и химически инертного термоплавкого клея до температуры ниже температуры плавления химически инертного термоплавкого клея.

