

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237115**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426795**

(22) Data zgłoszenia: **28.08.2018**

(51) Int.Cl.

C09J 7/38 (2018.01)

C09J 133/08 (2006.01)

C08F 2/06 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania poliakrylanowego kleju samoprzylepnego

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

09.03.2020 BUP 06/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

22.03.2021 WUP 06/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ZBIGNIEW CZECH, Dobra Szczecińska, PL
MATEUSZ WEISBRODT, Police, PL
KAROLINA MOZALEWSKA, Lubiesz, PL**

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Monika Wielecka

PL 237115 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliakrylanowego kleju samoprzylepnego. Kleje tego typu mogą być z powodzeniem stosowane do otrzymywania wszelkiego rodzaju jednostronnych, dwustronnych oraz bežnośnikowych (transferowych) taśm samoprzylepnych, które mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłowych. Szczególne znaczenie ma ich zastosowanie do wytwarzania transferowych taśm samoprzylepnych w postaci filmów klejowych, stosowanych jako taśmy montażowe oraz łączące w przemyśle meblowym, samochodowym, w budownictwie oraz w przemyśle szklarskim do łączenia ze sobą poszczególnych szklanych elementów.

Znane są z opisu wynalazku US4391687 oraz z opisu CA1157998 fotoreaktywne kleje poliakrylanowe sieciowane promieniowaniem ultrafioletowym UV-A w obszarze 300–400 nm, zawierające jako fotoinicjatory fotoreaktywne 1-triazyny. Zgłoszenie patentowe WO 87/00189 opisuje sieciowane promieniowaniem UV oraz sieciowane termicznie kleje na bazie poliakrylanów z zastosowaniem żywic melaminowych. Ze zgłoszenia patentowego DE3935097 znane są fotoreaktywne kleje samoprzylepne na bazie bezrozpuszczalnych poliakrylanów zawierające fotoinicjator rodnikowy oraz związek sieciujący, sieciujący w temperaturze pokojowej jak również w podwyższonej temperaturze. Opis wynalazku EP1300427 ujawnia sieciowany UV poliakrylanowy samoprzylepny klej termotopliwy charakteryzujący się niską polidispersyjnością (wąskim rozkładem ciężaru cząsteczkowego). Ze zgłoszenia patentowego EP1676870 znane są sieciowane UV poliakrylanowe kleje samoprzylepne zawierające szeroką gamę nienasyconych fotoinicjatorów na bazie benzofenonu. Zgłoszenie patentowe WO2009/097152 opisuje zastosowanie wielofunkcyjnych metakrylanów jako związków sieciujących w kompozycjach dentystycznych oraz biomedycznych, w których innymi składnikami są hydrofilowe (met)akrylany, reaktywne aminy, inicjatory polimeryzacji oraz napełniacze nieorganiczne na bazie krzemionki oraz fluorowanej krzemionki. Ze zgłoszenia patentowego US2011/0111240 znane są nierozpuszczalne w wodzie kompozycje poliakrylanowe zawierające kopolimery poliakrylanowe, związek sieciujący z grupy chelatów metali, silanów, związków epoksydowych, wielofunkcyjnych amin oraz związków azyrydynowych jak również polioli o masie cząsteczkowej pomiędzy 1000 a 10000 g/mol. Zgłoszenie patentowe WO2016/177861 donosi o utwardzanych kationowo klejach na bazie poliakrylanów, które stosowane są w postaci klejów termotopliwych (hotmeltów). Ze zgłoszenia europejskiego EP3252088 znane są sieciowane kationowo UV poliakrylanowe kleje samoprzylepne zawierające w swojej strukturze cykloalifatyczne epoksydy, oksetany lub monopodstawione oksirany.

Zgłoszenie patentowe /US2018/0051194 opisuje sieciowane kationowo oraz rodnikowo UV poliakrylanowe kleje samoprzylepne zawierające w swojej strukturze grupy benzofenonylowe oraz grupy cykloalifatyczne epoksydowe oraz oksetanowe.

Opisane w stanie techniki poliakrylanowe kleje samoprzylepne charakteryzują się wprawdzie po usieciowaniu dobrą lepnością (tackiem) oraz dobrą adhezją, ale ich kohezja, szczególnie mierzona w podwyższonej temperaturze 70°C i powyżej, jest za niska.

Materiały samoprzylepne, szczególnie w postaci transferowych taśm bežnośnikowych stosowane są do łączenia elementów nieprzezroczystych w postaci tworzyw sztucznych, elementów metalowych, ale wymagana jest od nich wyższa kohezja, albo do łączenia elementów szklanych czy szklą z metalem. Znane ze stanu techniki taśmy nie są w stanie zapewnić kompleksowych właściwości w tym zakresie.

Zadaniem proponowanego wynalazku jest opracowanie nowych kompozycji klejów samoprzylepnych o różnych możliwościach sieciowania w ramach jednej kompozycji klejowej, tzn. sieciowania z zastosowaniem związków sieciujących w temperaturze pokojowej, możliwości sieciowania termicznego, jak również możliwości sieciowania z zastosowaniem UV w całym obszarze od 200 do 400 nm, zastosowanych do otrzymania bežnośnikowych taśm samoprzylepnych o wysokiej kohezji, odpowiednio powyżej 72 h w 20°C oraz powyżej 72 h w 70°C.

Sposób wytwarzania poliakrylanowego kleju samoprzylepnego, według wynalazku, polega na tym, że monomery, w tym akrylanowe poddaje się polimeryzacji rozpuszczalnikowej w octanie etylu w obecności termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN, następnie powleczony na nośnik klej sieciuje się. Istota wynalazku polega na tym, że polimeryzacji poddaje się od 50% do 80% wagowych C₄-C₈ alkiloakrylanu, od 5% do 20% wagowych akrylanu metylu, od 0,5% do 15% wagowych kwasu β-akryloilooksypropionowego (zastosowanie kwasu akrylanowego jest niezalecane, gdyż może dojść w trakcie polimeryzacji do niekontrolowanego wzrostu lepkości syntetyzowanego polimeru), od 0,5% do 10% wagowych monomeru oksiranowego i od 0,1% do 5% wagowych nienasyconego fotoinicjatora rodnikowego. Zastosowanie jako monomeru akrylanu metylu ma za zadanie zwiększenie kohezji

kleju samoprzylepnego. Nienasycony fotoinicjator, wbudowany w trakcie polimeryzacji w główny łańcuch polimerowy, umożliwia sieciowanie kleju samoprzylepnego promieniowaniem UV z zastosowaniem mechanizmu rodnikowego. Nienasycone fotoinicjatory zbudowane są z nienasyconego wiązania połączonego łącznikiem organicznym z grupą chromoforową, odpowiedzialną w zasadzie za efektywne sieciowanie, polegające na utworzeniu wiązania kowalencyjnego w usieciowanej strukturze kleju akrylanowego. Stężenie wszystkich komponentów wynosi 100% wagowych. Dodaje się również 0,1% wagowych, w odniesieniu do całkowitej masy kompozycji klejowej, termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN. Następnie do nieusieciowanego kleju samoprzylepnego o 50% zawartości polimeru dodaje się od 0,1% do 3,0% wagowych, w odniesieniu do masy polimeru, sieciujących w temperaturze pokojowej acetyl oacetonianów wieloacetylonianów wartościowych metali i stabilizator izopropanol w ilości 30 % wagowych w odniesieniu do całkowitej masy kleju. Brak stabilizatora skutkuje natychmiastowym zżelowaniem kleju po dodatku do niego acetyloacetonianów. Kleje zawierające acetyloacetoniany oraz izopropanol są stabilne przez wiele miesięcy. Ich sieciowanie następuje w kanale suszącym w trakcie odparowania stabilizatora (izopropanolu) wraz z medium polimeryzacyjnym (octanem etylu). Dodaje się od 0,5 % do 10 % wagowych, w odniesieniu do masy polimeru, sieciujących termicznie w podwyższonej temperaturze 120-150°C żywic melamino- formaldehydowych w celu umożliwienia sieciowania termicznego kleju w podwyższonych temperaturach. Dodaje się od 0,5% do 3% wagowych, w odniesieniu do masy sieciującej termicznie żywicy melamino-formaldehydowej, katalizatora kwasu p-toluenosulfonowego obniżającego temperaturę sieciowania kleju samoprzylepnego. Najczęściej są to reagujące termicznie z grupami karboksylowymi żywice aminowe – Cymel lub Luwipal. Do nieusieciowanego kleju dodaje się od 0,1% do 3,0% wagowych, w odniesieniu do masy polimeru, fotoinicjatora kationowego w celu zagwarantowania możliwości sieciowania kationowego UV, dzięki wbudowanym w łańcuch polimerowy w trakcie syntezy monomerów zawierających w swojej strukturze grupę oksiranową. Następnie klej powleka się na nośnik i sieciuje się w temperaturze pokojowej za pomocą acetyloacetonianów wielowartościowych metali.

W celu zwiększenia kohezji usieciowany klej samoprzylepny sieciuje się termicznie w podwyższonej temperaturze 120–150°C.

W celu zwiększenia kohezji usieciowany klej w temperaturze pokojowej lub po usieciowaniu termicznym w podwyższonej temperaturze sieciuje się promieniowaniem UV w zakresie od 200 do 400 nm.

Korzystnie jako C₄-C₈ alkiloakrylany stosuje się akrylan butylu, akrylan izooktylu, akrylan 2-etyloheksylu, akrylan heksylu i/lub akrylan 2-metyloheptylu.

Korzystnie jako monomer oksiranowy stosuje się alliloglicydyloeter, akrylan glicydyłu lub metaakrylan glicydyłu.

Korzystnie jako nienasycony fotoinicjator rodnikowy stosuje się nienasycone pochodne benzofenonu, benzoiny lub cykloheksyloketonu.

Korzystnie jako acetyloacetonian wielowartościowych metali stosuje się acetyloacetonian cyrkonu lub acetyloacetonian glinu.

Korzystnie jako fotoinicjator kationowy stosuje się aryłowe sole jodoniowe, organiczne związki siarki lub selenu z anionami boranowymi lub fluoroarsenianowymi.

Nośnikiem i zabezpieczeniem kleju może być papier silikonowany.

Zaletą wynalazku jest to, że, klej może być sieciowany indywidualnie przy użyciu związków sieciujących w temperaturze pokojowej, przy użyciu związków sieciujących termicznie w podwyższonej temperaturze lub promieniowaniem UV o mechanizmie rodnikowym oraz kationowym, lub przy użyciu tych trzech mechanizmów łącznie. Materiały samoprzylepne, szczególnie w postaci transferowych taśm beżnośnikowych stosowane do łączenia elementów nieprzezroczystych w postaci tworzyw sztucznych mogą być przed etapem łączenia sieciowane w temperaturze pokojowej. W przypadku połączeń elementów metalowych można dodatkowo po etapie montażu zwiększyć kohezję spoiny klejowej poprzez jej dodatkowe sieciowanie termiczne w podwyższonej temperaturze. W przypadku łączenia ze sobą elementów szklanych, albo szklanych z metalowymi można również zwiększyć istotnie kohezję złącza klejowego stosując sieciowanie promieniowaniem UV, zarówno o mechanizmie rodnikowym jak i kationowym, poprzez element szklany, który jest w zasadzie wystarczająco przezroczysty dla promieniowania UV. Wytworzone kleje charakteryzują się również stosunkowo prostym sposobem wytwarzania oraz łatwą aplikacją.

Wynalazek jest bliżej przedstawiony w poniższych przykładach wykonania. Otrzymane według przykładów filmy klejowe bada się na lepność wg międzynarodowej normy AFERA 4015, adhezję wg

normy AFERA 4001 oraz kohezję w 20°C oraz 70° wg międzynarodowej normy F1NAT FTM 8. Otrzymany film klejowy bada się na ww. właściwości po dodatkowym usieciowaniu termicznym, jak również po dodatkowym usieciowaniu promieniowaniem emitowanym przez lampę UV. Wyniki badań klejów samoprzylepnych podano w tabelach 1, 2 i 3.

Przykład 1

Do 100 g octanu etylu, ogrzanego do temperatury wrzenia w szklanym reaktorze, wyposażonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz, wkraplano przez 2 h mieszaninę złożoną z 50 g (50% wag.) akrylanu butylu, 20 g (20% wag.) akrylanu metylu, 15 g (15% wag.) kwasu β -akryloilooksypropionowego, 10 g (10% wag.) akrylanu glicydydu, 5 g (5% wag.) akrylowanej benzoiny oraz 0,1% wag. w odniesieniu do całkowitej masy kompozycji klejowej termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN. W wyniku trwającej 3 h polimeryzacji otrzymano nieusieciowany klej samoprzylepny o lepkości 11,6 Pa·s mierzonej w temperaturze pokojowej oraz o 50% wag. zawartości polimeru. Do otrzymanego w ten sposób kleju dodano 30 g stabilizatora izopropanolu, a następnie 0,1 g (0,1% wag.) sieciującego w temperaturze pokojowej acetyloacetonianu glinu (A1ACA), 0,5 g (0,5% wag.) żywicy melamino-formaldehydowej Cymel 303, 0,015 g (3% wag. w odniesieniu do masy Cymel 303) kwasu p-toluenosulfonowego oraz 0,1 g (0,1% wag.) fotoinicjatora kationowego UVI-6976. Po homogenizacji, tak otrzymany poliakrylanowy klej samoprzylepny powleczono o gramaturze 60 g/m² na papierze silikonowanym, sieciowano 10 min. w 110°C, odparowując w trakcie sieciowania stabilizator izopropanol oraz medium polimeryzacyjne octan etylu, otrzymując samoprzylepny film klejowy o ściśle określonych właściwościach samoprzylepnych (lepność, adhezja) oraz ściśle określonych właściwościach mechanicznych (kohezja mierzona w 20°C oraz 70°C). Po zbadaniu ww. właściwości, samoprzylepny film klejowy usieciowano dodatkowo termicznie przez 10 min. w 150°C, podwyższając tym samym jego kohezję. Ponownie zbadano właściwości samoprzylepne oraz mechaniczne usieciowanego termicznie filmu klejowego, zamieszczając wyniki badań w tabeli. Następnie film klejowy usieciowano dodatkowo obustronnie pod lampą UV, emitującą promieniowanie UV o dawce 600 mJ/cm² w obszarze 200–400 nm.

Przykład 2

Do 100 g octanu etylu, ogrzanego do temperatury wrzenia w szklanym reaktorze, wyposażonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz, wkraplano przez 2 h mieszaninę złożoną z 80 g (80% wag.) akrylanu 2-etyloheksylu, 5 g (5% wag.) akrylanu metylu, 14,4 g (14,4% wag.) kwasu β -akryloilooksypropionowego, 0,5 g (0,5% wag.) metakrylanu glicydydu, 0,1 g (0,1% wag.) 4-metakryloilooksybenzofenonu oraz 0,1% wag. w odniesieniu do całkowitej masy kompozycji klejowej termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN. W wyniku trwającej 3 h polimeryzacji otrzymano nieusieciowany klej samoprzylepny o lepkości 8,7 Pa·s mierzonej w temperaturze pokojowej oraz o 50% wag. zawartości polimeru. Do otrzymanego w ten sposób kleju dodano 30 g stabilizatora izopropanolu, a następnie 0,5 g (0,5% wag.) sieciującego w temperaturze pokojowej acetyloacetonianu cyrkonu (ZrACA), 10 g (10% wag.) żywicy melamino-formaldehydowej Cymel 370, 0,05 g (0,5% wag. w odniesieniu do masy Cymel 370) kwasu p-toluenosulfonowego oraz 0,5 g (0,5% wag.) fotoinicjatora kationowego UVI-6992. Po homogenizacji, tak otrzymany poliakrylanowy klej samoprzylepny powleczono o gramaturze 75 g/m² na papierze silikonowanym, sieciowano 10 min. w 110°C, odparowując w trakcie sieciowania stabilizator izopropanol oraz medium polimeryzacyjne octan etylu, otrzymując samoprzylepny film klejowy o ściśle określonych właściwościach samoprzylepnych (lepność, adhezja) oraz ściśle określonych właściwościach mechanicznych (kohezja mierzona w 20°C oraz 70°C). Po zbadaniu ww. właściwości samoprzylepny film klejowy usieciowano dodatkowo termicznie przez 10 min. w 140°C, podwyższając tym samym jego kohezję. Ponownie zbadano właściwości samoprzylepne oraz mechaniczne usieciowanego termicznie filmu klejowego, zamieszczając wyniki badań w tabeli. Następnie film klejowy usieciowano dodatkowo obustronnie pod lampą UV, emitującą promieniowanie UV o dawce 800 mJ/cm² w obszarze 200–400 nm.

Przykład 3

Do 100 g octanu etylu, ogrzanego do temperatury wrzenia w szklanym reaktorze, wyposażonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz, wkraplano przez 2 h mieszaninę złożoną z 76 g (76% wag.) akrylanu heksylu, 15 g (15% wag.) akrylanu metylu, 0,5 g (0,5% wag.) kwasu β -akryloilooksypropionowego, 5 g (5% wag.) allilglicydyloeteru, 3,5 g (3,5% wag.) 4-akryloilooksybenzofenonu oraz 0,1% wag. w odniesieniu do całkowitej masy kompozycji klejowej termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN. W wyniku trwającej 3 h polimeryzacji otrzymano nieusieciowany klej samoprzylepny o lepkości 9,8 Pa·s mierzonej w temperaturze pokojowej oraz o 50% wag. zawartości polimeru. Do otrzymanego w ten sposób kleju dodano 30 g stabilizatora izopropanolu, a następnie 1 g (1% wag.)

sieciującego w temperaturze pokojowej acetyloacetonianu glinu (A1ACA), 7 g (7% wag.) żywicy melamino-formaldehydowej Luwipal 012, 0,07 g (1% wag. w odniesieniu do masy Luwipalu 012) kwasu p-toluenosulfonowego oraz 0,8 g (0,8% wag.) fotoinicjatora kationowego Sylanto 7-MP. Po homogenizacji, tak otrzymany poliakrylanowy klej samoprzylepny powleczono o gramaturze 90 g/m² na papierze silikonowanym, sieciowano 10 min. w 110°C, odparowując w trakcie sieciowania stabilizator izopropanol oraz medium polimeryzacyjne octan etylu, otrzymując samoprzylepny film klejowy o ściśle określonych właściwościach samoprzylepnych (lepność, adhezja) oraz ściśle określonych właściwościach mechanicznych (kohezja mierzona w 20°C oraz 70°C). Po zbadaniu ww. właściwości samoprzylepny film klejowy usieciowano dodatkowo termicznie przez 10 min. w 130°C, podwyższając tym samym jego kohezję. Ponownie zbadano właściwości samoprzylepne oraz mechaniczne usieciowanego termicznie filmu klejowego, zamieszczając wyniki badań w tabeli. Następnie film klejowy usieciowano dodatkowo obustronnie pod lampą UV, emitującą promieniowanie UV o dawce 900 mJ/cm² w obszarze 200–400 nm.

Przykład 4

Do 100 g octanu etylu, ogrzanego do temperatury wrzenia w szklanym reaktorze, wyposażonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz, wkraplano przez 2 h mieszaninę złożoną z 80 g (80% wag.) akrylanu izooktylu, 10 g (10% wag.) akrylanu metylu, 5 g (5% wag.) kwasu β-akryloilooksypropionowego, 3 g (3% wag.) akrylanu glicydyłu, 2 g (2% wag.) nienasyconego fotoinicjatora Visiomer 6976 oraz 0,1% wag. w odniesieniu do całkowitej masy kompozycji klejowej termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN. W wyniku trwającej 3 h polimeryzacji otrzymano nieusieciowany klej samoprzylepny o lepkości 10,3 Pa·s mierzonej w temperaturze pokojowej oraz o 50% wag. zawartości polimeru. Do otrzymanego w ten sposób kleju dodano 30 g stabilizatora izopropanolu, a następnie 1,5 g (1,5% wag.) sieciującego w temperaturze pokojowej acetyloacetonianu cyrkonu (ZrACA), 5 g (5% wag.) żywicy melamino-formaldehydowej Luwipal 010, 0,1 g (2% wag. w odniesieniu do masy Luwipalu 010) kwasu p-toluenosulfonowego oraz 1 g (1% wag.) fotoinicjatora kationowego Sylanto 7-MS. Po homogenizacji, tak otrzymany poliakrylanowy klej samoprzylepny powleczono o gramaturze 45 g/m² na papierze silikonowanym, sieciowano 10 min. w 110°C, odparowując w trakcie sieciowania stabilizator izopropanol oraz medium polimeryzacyjne octan etylu, otrzymując samoprzylepny film klejowy o ściśle określonych właściwościach samoprzylepnych (lepność, adhezja) oraz ściśle określonych właściwościach mechanicznych (kohezja mierzona w 20°C oraz 70°C). Po zbadaniu ww. właściwości samoprzylepny film klejowy usieciowano dodatkowo termicznie przez 10 min. w 120°C, podwyższając tym samym jego kohezję. Ponownie zbadano właściwości samoprzylepne oraz mechaniczne usieciowanego termicznie filmu klejowego, zamieszczając wyniki badań w tabeli. Następnie film klejowy usieciowano dodatkowo obustronnie pod lampą UV, emitującą promieniowanie UV o dawce 1000 mJ/cm² w obszarze 200–400 nm.

Przykład 5

Do 100 g octanu etylu, ogrzanego do temperatury wrzenia w szklanym reaktorze, wyposażonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz, wkraplano przez 2 h mieszaninę złożoną z 72 g (72% wag.) akrylanu 2-metyloheptylu, 7,5 g (7,5% wag.) akrylanu metylu, 10 g (10% wag.) kwasu β-akryloilooksypropionowego, 7,5 g (7,5% wag.) alliloglicydyloeteru, 3 g (3% wag.) akryloilooksyetyloksybenzofenonu oraz 0,1% wag. w odniesieniu do całkowitej masy kompozycji klejowej termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN. W wyniku trwającej 3 h polimeryzacji otrzymano nieusieciowany klej samoprzylepny o lepkości 7,1 Pa·s mierzonej w temperaturze pokojowej oraz o 50% wag. zawartości polimeru. Do otrzymanego w ten sposób kleju dodano 30 g stabilizatora izopropanolu, a następnie 2 g (2% wag.) sieciującego w temperaturze pokojowej acetyloacetonianu glinu (A1ACA), 2 g (2% wag.) żywicy melamino-formaldehydowej Cymel 1170, 0,06 g (3% wag. w odniesieniu do masy Cymel 1170) kwasu p-toluenosulfonowego oraz 2 g (2% wag.) fotoinicjatora kationowego Deuteron UV1240. Po homogenizacji, tak otrzymany poliakrylanowy klej samoprzylepny powleczono o gramaturze 60 g/m² na papierze silikonowanym, sieciowano 10 min. w 110°C odparowując w trakcie sieciowania stabilizator izopropanol oraz medium polimeryzacyjne octan etylu, otrzymując samoprzylepny film klejowy o ściśle określonych właściwościach samoprzylepnych (lepność, adhezja) oraz ściśle określonych właściwościach mechanicznych (kohezja mierzona w 20°C oraz 70°C). Po zbadaniu ww. właściwości samoprzylepny film klejowy usieciowano dodatkowo termicznie przez 10 min w 135°C, podwyższając tym samym jego kohezję. Ponownie zbadano właściwości samoprzylepne oraz mechaniczne usieciowanego termicznie filmu klejowego, zamieszczając wyniki badań w tabeli. Następnie film klejowy usieciowano dodatkowo obustronnie pod lampą UV, emitującą promieniowanie UV o dawce 1100 mJ/cm² w obszarze 200-400 nm.

Przykład 6

Do 100 g octanu etylu, ogrzanego do temperatury wrzenia w szklanym reaktorze, wyposażonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz, wkraplano przez 2 h mieszaninę złożoną z 70 g (70% wag.) akrylanu n-oktylu, 17 g (17% wag.) akrylanu metylu, 8 g (8% wag.) kwasu β -akryloilooksypropionowego, 1 g (1% wag.) metakrylanu glicydylu, 4 g (4 % wag.) fenylo-(1-akryloilooksy)-cykloheksyloketonu oraz 0,1% wag w odniesieniu do całkowitej masy kompozycji klejowej termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN. W wyniku trwającej 3 h polimeryzacji otrzymano nieusieciowany klej samoprzylepny o lepkości 9,4 Pa-s mierzonej w temperaturze pokojowej oraz o 50% wag. zawartości polimeru. Do otrzymanego w ten sposób kleju dodano 30 g stabilizatora izopropanolu, a następnie 3 g (3% wag.) sieciującego w temperaturze pokojowej acetyloacetonianu cyrkonu (ZrACA), 1 g (1% wag.) żywicy melamino-formaldehydowej Dynomin MB-11-B, 0,01 g (1% wag. w odniesieniu do masy Dynomin MB-11-B) kwasu p-toluenosulfonowego oraz 3 g (3% wag.) fotoinicjatora kationowego Sylanto 7-MS. Po homogenizacji, tak otrzymany poliakrylanowy klej samoprzylepny powleczono o gramaturze 120 g/m² na papierze silikonowanym, sieciowano 10 min. w 110°C odparowując w trakcie sieciowania stabilizator izopropanol oraz medium polimeryzacyjne octan etylu, otrzymując samoprzylepny film klejowy o ściśle określonych właściwościach samoprzylepnych (lepność, adhezja) oraz ściśle określonych właściwościach mechanicznych (kohezja mierzona w 20°C oraz 70°C). Po zbadaniu ww. właściwości samoprzylepny film klejowy usieciowano dodatkowo termicznie przez 10 min. w 145°C, podwyższając tym samym jego kohezję. Ponownie zbadano właściwości samoprzylepne oraz mechaniczne usieciowanego termicznie filmu klejowego, zamieszczając wyniki badań w tabeli. Następnie film klejowy usieciowano dodatkowo obustronnie pod lampą UV, emitującą promieniowanie UV o dawce 1250 mJ/cm² w obszarze 200–400, nm.

Tabela 1

Klej wg przykładu	Po usieciowaniu acetyloacetonianami metali			
	Lepność	Adhezja	Kohezja [czas]	
	[N]	[N]	20°C	70°C
1	10,4	13,0	94 h	81 h
2	14,9	16,3	87 h	76 h
3	13,6	15,2	93 h	78 h
4	8,1	9,4	101 h	90 h
5	9,6	11,0	86 h	75 h
6	16,1	18,4	77 h	74 h

Tabela 2

Klej wg przykładu	Po usieciowaniu termicznym			
	Lepność	Adhezja	Kohezja [czas]	
	[N]	[N]	20°C	70°C
1	9,6	11,9	127 h	112 h
2	12,6	14,2	116 h	104 h
3	10,8	13,3	108 h	101 h
4	6,4	8,0	103 h	97 h
5	8,3	9,6	110 h	102 h
6	13,1	16,0	99 h	87 h

Tabela 2

Po usieciowaniu promieniowaniem UV				
Klej wg przykładowo	Lepność	Adhezja	Kohezja [czas]	
	[N]	[N]	20°C	70°C
1	8,7	10,3	169 h	143 h
2	11,2	12,4	160 h	136 h
3	9,7	11,2	146 h	128 h
4	5,5	6,9	139 h	117 h
5	6,7	8,1	126 h	114 h
6	11,4	13,3	108 h	101 h

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliakrylanowego kleju samoprzylepnego polegający na tym, że monomery, w tym akrylanowe poddaje się polimeryzacji rozpuszczalnikowej w octanie etylu w obecności termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN, następnie powleczony na nośnik klej sieciuje się, **znamienny tym**, że polimeryzacji poddaje się od 50% do 80% wagowych C₄-C₈ alkiloakrylanu, od 5 do 20% wagowych akrylanu metylu, od 0,5% do 15% wagowych kwasu β-akryloilooksypropionowego, od 0,5% do 10 wagowych monomeru ksiranowego i od 0,1 % do 5 % wagowych nienasyconego fotoinicjatora rodnikowego, przy czym stężenie wszystkich komponentów wynosi 100% wagowych, oraz 0,1% wagowych w odniesieniu do całkowitej masy kompozycji klejowej termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN, następnie do nieusieciowanego kleju samoprzylepnego o 50% zawartości polimeru dodaje się od 0,1% do 3,0% wagowych, w odniesieniu do masy polimeru, sieciujących w temperaturze pokojowej acetyloacetonianów wielowartościowych metali stabilizator izopropanol w ilości 30% wagowych w odniesieniu do całkowitej masy kleju, od 0,5% do 10% wagowych, w odniesieniu do masy polimeru, sieciujących termicznie w podwyższonej temperaturze 120–150°C żywic melamino-formaldehydowych, od 0,5% do 3% wagowych, w odniesieniu do masy sieciującej termicznie żywicy melamino-formaldehydowej, katalizatora kwasu p-toluenosulfonowego, od 0,1% do 3,0% wagowych, w odniesieniu do masy polimeru, fotoinicjatora kationowego, następnie klej powleka się na nośnik i sieciuje się za pomocą acetyloacetonianów wielowartościowych metali.
2. Sposób wytwarzania poliakrylanowego kleju samoprzylepnego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że usieciowany klej samoprzylepny sieciuje się termicznie w podwyższonej temperaturze 120–150°C.
3. Sposób wytwarzania poliakrylanowego kleju samoprzylepnego według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że usieciowany klej samoprzylepny sieciuje się promieniowaniem UV w zakresie od 200 do 400 nm.
4. Sposób wytwarzania poliakrylanowego kleju samoprzylepnego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako C₄-C₈ alkiloakrylany stosuje się akrylan butylu, akrylan izooktylu, akrylan 2-etyloheksylu, akrylan heksylu i/lub akrylan 2-metyloheptylu.
5. Sposób wytwarzania poliakrylanowego kleju samoprzylepnego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako monomer oksiranowy stosuje się alliloglicydyloeter, akrylan glicydyli lub mctaktylan glicydyli.
6. Sposób wytwarzania poliakrylanowego kleju samoprzylepnego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nienasycony fotoinicjator rodnikowy stosuje się nienasycone pochodne benzofenonu, benzoiny lub cykloheksyloketonu.
7. Sposób wytwarzania poliakrylanowego kleju samoprzylepnego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako acetyloacetonian wielowartościowych metali stosuje się acetyloacetonian cyrkonu lub acetyloacetonian glinu.
8. Sposób wytwarzania poliakrylanowego kleju samoprzylepnego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako fotoinicjator kationowy stosuje się aryłowe sole jodoniove, organiczne związki siarki lub selenu z anionami boranowymi lub fluoroarsenianowymi.