

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245555 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440834**

(22) Data zgłoszenia: **2022.04.01**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.10.02 BUP 40/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.08.26 WUP 35/2024**

(51) MKP:

G09F 3/10 (2006.01)

C09J 7/38 (2018.01)

C09J 7/20 (2018.01)

C09J 133/08 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ZBIGNIEW CZECH, Dobra, PL
ADRIAN ANTOSIK, Tanowo, PL
KAROLINA MOZELEWSKA, Lubiesz, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Zatorska, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Łatwousuwalna naklejka samoprzylepna i sposób jej otrzymywania

PL 245555 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest łatwousuwalna naklejka samoprzylepna i sposób jej otrzymywania. Przedmiot wynalazku ma zastosowanie w gospodarstwach domowych, magazynach oraz ogólnie pojętej profilaktyce antyseptycznej.

Akrylanowe kleje samoprzylepne rozpuszczalne w wodzie stosowane są jako etykiety, taśmy samoprzylepne, w przemyśle papierniczym do łączenia bel papieru, w medycynie oraz jako bioelektrody czy taśmy operacyjne. Wytwarzane są z monomerów akrylanowych obniżających temperaturę zeszklenia polimeru (np. akrylan butylu lub akrylan 2-etyloheksylu), monomerów funkcyjnych (np. akrylan 2-hydroksypropylu) oraz kwasów karboksylowych (np. kwas β -akryloilooksypropionowy lub kwas akrylowy).

W wynalazku PL 227779 opisano technologię wytwarzania taśmy samoprzylepnej na bazie kleju akrylanowego, otrzymanego w wyniku polimeryzacji rodnikowej. Zastosowano jako środek sieciujący tlenek magnezu i/lub wapnia, i/lub glinu, i/lub żelaza, i/lub tytanu, i/lub cyrkonu w ilości od 1 do 44% wagowych w odniesieniu do masy kleju akrylowego, a jako klej akrylanowy zastosowano produkt polimeryzacji rodnikowej 93% do 98,5% wagowych estrów alkilowych i/lub cykloalkilowych kwasu akrylowego i 1,5% do 7% wagowych kwasu akrylowego. Klej akrylanowy powlekano na folii poliestrowej.

Z reguły w literaturze możemy znaleźć kleje samoprzylepne o właściwościach biobójczych, które wynikają z dodatku substancji chemicznych o takich właściwościach. W opisie patentowym EP 0566740 jest to eter izotiocyanianowy, natomiast w zgłoszeniu wynalazku DE 1020006061890 to 2-n-oktylo-4-izotiazolin-3-on i/lub 4,5-dichloro-2-n-oktylo-4-izotiazolin-3-on, i/lub N-alkilo-1,2-benzotiazolin-3-on. Istnieją również specjalne mikrokapsułki biobójcze, w opisie patentowym EP 3110249 opisano mikrokapsułki zawierające związki jodopropargilowe i co najmniej jeden polimer melaminowo-formaldehidowy. W wielu opisanych wynalazkach do materiałów powłokowych lub polimerów dodaje się związki antibakteryjne i przeciwgrzybicze. W zgłoszeniu patentowym US 20070053950 mikrokapsułki materiału biobójczego dodano do materiału powłokowego (w tym przypadku farby), co spowodowało zwiększenie jego trwałości na algi i grzyby. Dodaje się również wypełniacze (patent DE 2408192C3) np. czwartorzędowe sole amoniowe związku krzemooorganicznego, który nadaje aktywność przeciwdrobnoustrojową.

Biorąc pod uwagę antibakteryjne kleje samoprzylepne w literaturze patentowej istnieje stosunkowo mało rozwiązań. Jedynie w patentach można znaleźć opis mieszanki silikonowej i substancji biobójczej, którą jest 2-n-oktylo-4-izotiazolin-3-on (zgłoszenie patentowe US 201000099793), mieszanki silikonowej zawierającej 2-n-oktylo-4-izotiazolin-3-on (zgłoszenie patentowe EP2106418), czy 2-n-oktylo-4-izotiazolin-3-on (zgłoszenie patentowe WO2008080963).

Problemem technicznym do rozwiązania jest odpowiedni dobór materiałów samoprzylepnych tak, by nie transferowały z powierzchni nośnika, zarówno przy odklejaniu warstwy zabezpieczającej jak i późniejszym usuwaniu naklejki.

Łatwousuwalna naklejka samoprzylepna, według wynalazku, ma nośnik powleczony filmem klejowym, który zabezpieczony jest materiałem dehezyjnym, charakteryzuje się tym, że nośnik ma dodatek związku biobójczego w postaci geraniolu. Film klejowy w postaci kleju akrylanowego rozpuszczalnego w wodzie z dodatkiem związku sieciującego stanowi produkt reakcji polimeryzacji rodnikowej 30% wagowych kwasu akrylowego, 40% wagowych akrylanu 2-etyloheksylu i 30% wagowych akrylanu butylu w octanie etylu. Związek sieciujący stanowi acetyloacetonian cyrkonu w ilości od 0,1% do 1,2% wagowych w stosunku do masy polimeru.

Nośnik ma zawartość geraniolu w ilości od 2,5% do 10% wagowych w odniesieniu do masy polimeru.

Materiał dehezyjny stanowi papier silikonizowany. Nośnik polimerowy stanowi folia polipropylenowa lub folia polietylenowa lub folia z poli(tereftalanu etylenu). Film klejowy ma gramaturę od 30 g/m² do 90 g/m².

Sposób otrzymywania łatwousuwalnej naklejki samoprzylepnej, według wynalazku, polega na naniesieniu filmu klejowego z dodatkiem związku sieciującego na nośnik i usieciovaniu, a następnie zabezpieczeniu filmu klejowego materiałem dehezyjnym, przy czym film klejowy otrzymuje się w procesie polimeryzacji rodnikowej, a nośnik otrzymuje się w procesie regranulacji matrycy polimerowej i wytłaczania. Matrycę polimerową wytłacza się metodą CAST lub z rozdmuchem. Istotą wynalazku jest to, że do matrycy polimerowej dodaje się związek biobójczy w postaci geraniolu. Jako film klejowy stosuje się produkt polimeryzacji rodnikowej 30% wagowych kwasu akrylowego, 40% wagowych akrylanu 2-etyloheksylu oraz 30% wagowych akrylanu butylu w octanie etylu. Jako związek sieciujący stosuje się acetyloacetonian cyrkonu w ilości od 0,1% do 1,2% wagowych w stosunku do masy polimeru.

Korzystnie stosuje się geraniol w ilości od 2,5% do 10% wagowych w odniesieniu do masy polimeru.

Korzystnie jako zabezpieczenie filmu klejowego stosuje się papier silikonizowany.

Korzystnie jako matrycę polimerową stosuje się folię polipropylenową, folię polietylenową lub folię z poli(tereftalanu etyleny). Stosuje się film klejowy o gramaturze od 30 g/m² do 90 g/m².

Proces sieciowania prowadzi się w temperaturze od 100°C do 150°C przez czas od 5 minut do 15 minut.

Łatwousuwalna naklejka otrzymana sposobem według wynalazku, charakteryzuje się dobrą adhezją i kleistością do podłoża oraz wykazuje stosunkowo łatwą usuwalność w porównaniu do innych materiałów samoprzylepnych. Cechuje ją biobójczość; uzyskiwano septyczność zwłaszcza w małych przestrzeniach. Otrzymana naklejka samoprzylepna wykazuje biobójczość powoli uwalniając zawarte w nośniku związki aromatyczne.

Wynalazek ilustrują bliżej poniższe przykłady wykonania. Zbadano właściwości samoprzylepne oraz biobójczość otrzymanych łatwousuwalnych naklejek. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli.

Przykład 1

Samoprzylepny klej akrylanowy rozpuszczalny w wodzie otrzymano w wyniku polimeryzacji rodnikowej kwasu akrylowego (30% wag.), akrylanu 2-etyloheksylu (40% wag.) i akrylanu butylu (30% wag.) w octanie etylu. Reakcję prowadzono w szklanym reaktorze, o pojemności 250 cm³, zanurzonym w łaźni wodnej, zaopatrzonym w mieszadło, chłodnicę i układ dozujący (wkraplacz 100 ml). Proces prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika około 77°C. Inicjator AIBN rozpuszczano w mieszaninie monomerów i wkraplano do reaktora, przez 1 h. Następnie prowadzono właściwą polimeryzację przez 3 h. W czasie trwania całego procesu obroty mieszadła wynosiły 170 obrotów/min. Zawartość polimeru wynosiła 60% wagowych.

Poprzez regranulację, a następnie wytłaczanie cast otrzymano folię polipropylenową zawierającą 2,5% wag. geraniolu. Następnie powleczono na niej kompozycję kleju rozpuszczalnego w wodzie i związku sieciującego acetyloacetonianu cyrkonu (0,5% wag.) Tak powleczony klej sieciowano w kanale suszącym (10 min, 110°C) otrzymując film klejowy o gramaturze 30 g/m². Następnie warstwę klejącą zabezpieczono papierem silikonizowanym. Tak otrzymaną naklejkę pocięto otrzymując paski o szerokości 2,5 cm. Wyniki badań uzyskanej łatwousuwalnej naklejki samoprzylepnej zamieszczono w Tabeli.

Przykład 2

Klej akrylanowy rozpuszczalny w wodzie otrzymano jak w przykładzie 1. Poprzez regranulację, a następnie wytłaczanie z rodmuchem otrzymano folię polietylenową zawierającą 5% wag. geraniolu. Następnie powleczono na niej kompozycję kleju rozpuszczalnego w wodzie i związku sieciującego acetyloacetonianu cyrkonu (0,1% wag.). Tak powleczony klej sieciowano w kanale suszącym (9 min, 130°C) otrzymując film klejowy o gramaturze 45 g/m². Następnie warstwę klejącą zabezpieczono papierem silikonizowanym. Tak otrzymaną naklejkę pocięto otrzymując paski o szerokości 2,5 cm. Wyniki badań uzyskanej łatwousuwalnej naklejki samoprzylepnej zamieszczono w Tabeli.

Przykład 3

Klej akrylanowy rozpuszczalny w wodzie otrzymano jak w przykładzie 1. Poprzez regranulację, a następnie wytłaczanie cast otrzymano folię PET zawierającą 10% wag. geraniolu. Następnie powleczono na niej kompozycję kleju rozpuszczalnego w wodzie i związku sieciującego acetyloacetonianu cyrkonu (0,7% wag.) Tak powleczony klej usieciowano w kanale suszącym (12 min, 100°C) otrzymując film klejowy o gramaturze 60 g/m². Następnie warstwę klejącą zabezpieczono papierem silikonizowanym. Tak otrzymaną naklejkę pocięto otrzymując paski o szerokości 2,5 cm. Wyniki badań uzyskanej łatwousuwalnej naklejki samoprzylepnej zamieszczono w Tabeli.

Przykład 4

Klej akrylanowy rozpuszczalny w wodzie otrzymano jak w przykładzie 1. Poprzez regranulację, a następnie wytłaczanie cast otrzymano folię PET zawierającą 7,5% wag. geraniolu. Następnie powleczono na niej kompozycję kleju rozpuszczalnego w wodzie i związku sieciującego acetyloacetonianu cyrkonu (0,5% wag.) Tak powleczony klej usieciowano w kanale suszącym (10 min, 110°C) otrzymując film klejowy o gramaturze 75 g/m². Następnie warstwę klejącą zabezpieczono papierem silikonizowanym. Tak otrzymaną naklejkę pocięto otrzymując paski o szerokości 2,5 cm. Wyniki badań uzyskanej łatwousuwalnej naklejki samoprzylepnej zamieszczono w Tabeli.

Przykład 5

Klej akrylanowy rozpuszczalny w wodzie otrzymano jak w przykładzie 1. Poprzez regranulację, a następnie wytłaczanie cast otrzymano folię polipropylenową zawierającą 5,5% wag. geraniolu. Następnie powleczono na niej kompozycję kleju rozpuszczalnego w wodzie i związku sieciującego acetyloacetonianu cyrkonu (1,2% wag.) Tak powleczony klej usieciowano w kanale suszącym (11 min, 130°C) otrzymując film klejowy o gramaturze 90 g/m². Następnie warstwę klejącą zabezpieczono papierem silikonizowanym. Tak otrzymaną naklejkę pocięto otrzymując paski o szerokości 2,5 cm. Wyniki badań uzyskanej łatwousuwalnej naklejki samoprzylepnej zamieszczono w Tabeli.

Przykład 6

Klej akrylanowy rozpuszczalny w wodzie otrzymano jak w przykładzie 1. Poprzez regranulację, a następnie wytłaczanie cast otrzymano folię polipropylenową zawierającą 3,5% wag. geraniolu. Następnie powleczono na niej kompozycję kleju rozpuszczalnego w wodzie i związku sieciującego acetyloacetonianu cyrkonu (0,5% wag.) Tak powleczony klej usieciowano w kanale suszącym (12 min, 120°C) otrzymując film klejowy o gramaturze 60 g/m². Następnie warstwę klejącą zabezpieczono papierem silikonizowanym. Tak otrzymaną naklejkę pocięto otrzymując paski o szerokości 2,5 cm. Wyniki badań uzyskanej łatwousuwalnej naklejki samoprzylepnej zamieszczono w Tabeli.

Przykład 7

Poprzez regranulację, a następnie wytłaczanie z rozdmuchem otrzymano folię polietylenową zawierającą 4,5% wag. geraniolu. Następnie powleczono na niej kompozycję kleju rozpuszczalnego w wodzie i związku sieciującego acetyloacetonianu cyrkonu (0,6% wag.) Tak powleczony klej usieciowano w kanale suszącym (10 min, 110°C) otrzymując film klejowy o gramaturze 30 g/m². Następnie warstwę klejącą zabezpieczono papierem silikonizowanym. Tak otrzymaną naklejkę pocięto otrzymując paski o szerokości 2,5 cm. Wyniki badań uzyskanej łatwousuwalnej naklejki samoprzylepnej zamieszczono w Tabeli.

T a b e l a

Naklejka wg przykładu	Kleistość [N]	Adhezja [N]	Łatwa usuwalność	Biobójczość
1	6,8	6,7	Tak	hamuje wzrost <i>S. aureus</i> i hamuje wzrost <i>E. coli</i>
2	7,2	7,0	Tak	hamuje wzrost <i>S. aureus</i> i hamuje wzrost <i>E. coli</i>
3	7,6	7,3	Tak	redukuje liczbę komórek <i>S. aureus</i> i redukuje liczbę komórek <i>E. coli</i>
4	7,8	7,4	Tak	redukuje liczbę komórek <i>S. aureus</i> i hamuje wzrost <i>E. coli</i>
5	8,1	7,7	Tak	redukuje liczbę komórek <i>S. aureus</i> i hamuje wzrost <i>E. coli</i>
6	7,4	7,1	Tak	hamuje wzrost <i>S. aureus</i> i hamuje wzrost <i>E. coli</i>
7	7,1	6,9	Tak	hamuje wzrost <i>S. aureus</i> i hamuje wzrost <i>E. coli</i>

Zastrzeżenia patentowe

1. Łatwousuwalna naklejka samoprzylepna, która ma nośnik powleczony filmem klejowym, który zabezpieczony jest materiałem dehezyjnym, **znamienna tym**, że nośnik ma dodatek związku biobójczego w postaci geraniolu, natomiast film klejowy w postaci kleju akrylanowego rozpuszczalnego w wodzie z dodatkiem związku sieciującego stanowi produkt reakcji polimeryzacji

- rodnikowej 30% wagowych kwasu akrylowego, 40% wagowych akrylanu 2-etyloheksylu i 30% wagowych akrylanu butylu w octanie etylu, przy czym związek sieciujący stanowi acetyloacetonian cyrkonu w ilości od 0,1% do 1,2% wagowych w stosunku do masy polimeru.
2. Łatwousuwalna naklejka samoprzylepna według zastrz. 1 **znamienna tym**, że nośnik ma zawartość geraniolu w ilości od 2,5% do 10% wagowych w odniesieniu do masy polimeru.
 3. Łatwousuwalna naklejka samoprzylepna według zastrz. 1 **znamienna tym**, że materiał dehezyjny stanowi papier silikonizowany.
 4. Łatwousuwalna naklejka samoprzylepna według zastrz. 1 **znamienna tym**, że nośnik polimerowy stanowi folia polipropylenowa, folia polietylenowa lub folia z poli(tereftalanu etylenu).
 5. Łatwousuwalna naklejka samoprzylepna według zastrz. 1 **znamienna tym**, że film klejowy ma gramaturę od 30 g/m² do 90 g/m².
 6. Sposób otrzymywania łatwousuwalnej naklejki samoprzylepnej polegający na naniesieniu filmu klejowego z dodatkiem związku sieciującego na nośnik i usieciowaniu, a następnie zabezpieczeniu filmu klejowego materiałem dehezyjnym, przy czym film klejowy otrzymuje się w procesie polimeryzacji rodnikowej, a nośnik otrzymuje się w procesie regranulacji matrycy polimerowej i wytłaczania **znamienny tym**, że do matrycy polimerowej dodaje się związek biobójczy w postaci geraniolu, przy czym jako film klejowy stosuje się produkt polimeryzacji rodnikowej 30% wagowych kwasu akrylowego, 40% wagowych akrylanu 2-etyloheksylu i 30% wagowych akrylanu butylu w octanie etylu, a jako związek sieciujący stosuje się acetyloacetonian cyrkonu w ilości od 0,1% do 1,2% wagowych w stosunku do masy polimeru.
 7. Sposób otrzymywania łatwousuwalnej naklejki według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się geraniol w ilości od 2,5% do 10% wagowych w odniesieniu do masy polimeru.
 8. Sposób otrzymywania łatwousuwalnej naklejki według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako zabezpieczenie filmu klejowego stosuje się papier silikonizowany.
 9. Sposób otrzymywania łatwousuwalnej naklejki według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako matrycę polimerową stosuje się folię polipropylenową lub folię polietylenową lub folię z poli(tereftalanu etylenu).
 10. Sposób otrzymywania łatwousuwalnej naklejki według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się film klejowy o gramaturze od 30 g/m² do 90 g/m².
 11. Sposób otrzymywania łatwousuwalnej naklejki według zastrz. 6, **znamienny tym**, że proces sieciowania prowadzi się w temperaturze od 100°C do 150°C przez czas od 5 minut do 15 minut.