

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

127 940

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 79 12 06 (P.234760)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 06 19

Opis patentowy opublikowano: 1985 06 30



Int. Cl.³ C09J 7/02
C09J 3/14
//C08F 220/02

Twórcy wynalazku: Janusz Bereś, Tadeusz Jabłoński, Władysław Nadwodnik,
Jerzy Szklarewicz, Maria Nowakowska, Alicja Biniek,
Anna Kellermann, Jerzy Skoracki

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia”,
Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania celofanowych taśm samoprzylepnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania celofanowych taśm samoprzylepnych dających spoiny odporne na rozpuszczalniki organiczne, polegający na nanoszeniu na nośnik środka klejącego zawierającego polimery i kopolimery akrylowe.

Znane są sposoby wytwarzania celofanowych taśm samoprzylepnych polegające na nanoszeniu na nośnik celofanowy odpowiedniej kompozycji kleju. Z opisu patentowego St. Zj. nr 4 038 454 znany jest sposób polegający na tym, że klej zawierający kopolimer akrylanu butylu lub akrylanu oktylu z dodatkiem katalizatora w postaci chlorku cynku, magnezu lub soli bezwodnika maleinowego, nanosi się na elastyczny nośnik po czym nośnik z klejem poddaje się hartowaniu i sieciowaniu przez działanie ciepła w czasie 2–7 minut w temperaturze 60° do 100°C.

Niektóre taśmy samoklejące wykazują lepszą zdolność adhezji pod wpływem nacisku. Są to taśmy wytworzone z klejów otrzymanych przez kopolimeryzację akrylanów z małymi ilościami etylenowo nienasyconych monomerów, zawierających silnie polarne grupy, takie jak kwas akrylowy, kwas metakrylowy, akryloamid, metakryloamid, akrylonitryl lub metakrylonitryl. Taśmy samoprzylepne zawierające takie kompozycje stosowane mogą być do klejenia opakowań. Taśmy zawierające opisane kompozycje klejowe nie są odporne na działanie rozpuszczalników chemicznych, szczególnie typu estrów alkoholi i ketonów.

Poprawę własności takich taśm samoklejących można uzyskać przez poddanie taśmy z nałożonym nań klejem dodatkowej reakcji kleju w podwyższonej temperaturze ze związkami wielofunkcyjnymi. Jako związki wielofunkcyjne stosować można poliole, poliamidy, żywice epoksydowe lub aminoalkohole. Tak uzyskane taśmy są odporniejsze na rozpuszczalniki i temperaturę, wykazują jednak znacznie mniejszą zdolność szybkiego klejenia pod wpływem nacisku. Własności takich taśm ulegają szybko niekorzystnym zmianom, ponieważ dodatki poprawiające odporność na rozpuszczalniki znajdują się w masie klejowej, częściowo nie związane i mają tendencję do migracji ku powierzchni taśmy, wskutek czego pogarszają się własności klejące masy, a tym samym własności samoklejące taśmy.

Tendencji do migracji nie wykazują kleje, znane z opisów patentowych St. Zj. nr 3 983 297, 4 074 039 i 4 172 934, w których czynnik sieciujący został wbudowany w drobinę polimeru w wyniku reakcji kopolimeryzacji monomerów winylowych i dwuwinylnych. Kleje takie posiadają jednak konsystencję półstałych żeli i

równomierne rozprowadzenie ich na powierzchni taśmy jest praktycznie niemożliwe.

Z opisu patentowego RFN nr 1 594 147 znane są również kleje otrzymane z mieszanych polimerów octanu winylu i estrów akrylowych, zawierające nienasycone poliestry, wraz z odpowiednimi inicjatorami dla ich polimeryzacji. Kleje takie ulegają jednak zbyt szybko starzeniu wskutek samorzutnej polimeryzacji.

Z opisów patentowych RFN nr 2 659 663 i 2 547 509 znany jest sposób nanoszenia na taśmy monomerów i inicjatorów wraz z rozpuszczonymi polimerami różnego typu, spełniającymi rolę czynnika podwyższającego lepkość i uniemożliwiającego spływ roztworu monomerów z taśmy przed ich polimeryzacją. Sposób taki nie posiada jednak praktycznego znaczenia, ponieważ pełne przereagowanie monomerów w warunkach sporządzania taśm samoprzylepnych nie jest możliwe, zaś pozostawienie nawet śladowych ilości nieprzereagowanych monomerów jest niedopuszczalne z uwagi na ich toksyczność.

Istotą sposobu wytwarzania celofanowych taśm samoprzylepnych przez nanoszenie na nośnik środka klejącego zawierającego kopolimery akrylowe jest to, że na 1 m² taśmy celofanowej nanosi się 10 do 40 g (w przeliczeniu na suchą masę) środka klejącego rozpuszczonego w octanie etylu, zawierającego 25 do 50% wagowych kopolimeru akrylanu butylu lub akrylanu 2-etyloheksylu z kwasem akrylowym lub akryloamidem, 0,01 do 1,0% wagowego N,N'-metylenodwuakryloamidu i 0,01 do 1,0% wagowego nadtlenku benzoilu lub nadtlenodwuwęglanu tert-butylocykloheksylu, po czym taśmę suszy się a następnie wygrzewa w temperaturze 80 do 140°C w czasie 5 do 60 minut. Korzystnie jest sposobem według wynalazku nanosić 25–50% roztwór kopolimeru zawierającego 91–96% wagowych estru akrylowego i 4–9% wagowych kwasu akrylowego lub akryloamidu.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się samoprzylepne taśmy wykazujące wysoką zdolność szybkiego klejenia pod wpływem nacisku. Jednocześnie charakteryzują się one wysoką odpornością na rozpuszczalniki, ciepło, światło i procesy starzenia. Dodatek N,N'-metylenodwuakryloamidu pod wpływem krótkotrwałego ogrzewania w obecności inicjatorów nadtlenkowych, powoduje częściowe usieciowanie poliestru i poprawę jego własności zwłaszcza własności klejących i odporności na rozpuszczalniki.

W sposobie według wynalazku stosować można dowolne polimery i kopolimery estrów akrylowych z monomerami winylowymi, zawierające polarne grupy, zwłaszcza takie jak amidowe i karboksylowe. Najkorzystniejsze jednak wyniki uzyskuje się przy użyciu kopolimerów akrylanu butylu lub 2-etyloheksylu z akryloamidem lub kwasem akrylowym. Skład kopolimeru może się zmieniać w szerokich granicach. Najkorzystniejsze wyniki uzyskuje się w przypadku kopolimerów zawierających 91–96% wagowych estru akrylowego i 4–9% wagowych kwasu akrylowego lub akryloamidu. Usieciowanie takiego kopolimeru i poprawę własności kleju uzyskuje się przy zastosowaniu N,N'-metylenodwuakryloamidu w ilości 0,125 do 0,25% wagowych w stosunku do masy roztworu. Widoczne efekty uzyskuje się jednak już przy dodatku tego składnika w ilości 0,01% wagowych. Optymalne ilości inicjatora nadtlenkowego, potrzebnego do przeprowadzenia reakcji usieciowania, wynoszą 0,01–1% wagowych.

Usunięcie rozpuszczalnika ze środka klejącego prowadzić można w temperaturze pokojowej. Korzystne jednak jest połączenie tego procesu z reakcją sieciowania N,N'-metylenodwuakryloamidem pod wpływem inicjatora nadtlenkowego, którą przeprowadza się w temperaturze 80–140°C. Przeprowadzenie obu procesów w jednej operacji pozwala na skrócenie czasu produkcji taśm samoprzylepnych oraz zmniejszenie energochłonności procesu. Dzięki zastosowaniu w składzie środka kopolimeru akrylanu butylu lub 2-etyloheksylu i kwasu akrylowego lub akryloamidu, z dodatkiem czynnika sieciującego, jakim jest N,N'-metylenodwuakryloamid w obecności inicjatorów nadtlenkowych, możliwe jest połączenie procesu wytwarzania usieciowanego kleju z procesem obróbki taśmy, po nałożeniu na niej kompozycji klejącej. W sposobie tym reakcję usieciowania prowadzi się bowiem wprost na taśmie z pominięciem reaktora. Ułatwia to znacznie proces produkcji taśm samoprzylepnych, ponieważ roztwór kopolimeru akrylowego, zawierający nieprzereagowany N,N'-metylenodwuakryloamid posiada znacznie niższą lepkość, co umożliwia równomierne rozprowadzenie go na taśmie i dopiero w podwyższonej temperaturze ulega hartowaniu.

P r z y k ł a d I. Na folię celofanową naniesiono 40% roztwór kopolimeru akrylanu butylu, z kwasem akrylowym w octanie etylu, zawierający 1% wagowy N,N'-metylenodwuakryloamidu i 1% wagowy nadtlenodwuwęglanu tert-butylocykloheksylowego w ilości 10 g/m², w przeliczeniu na suchą masę. Po wysuszeniu folię wygrzewano przez 1 godzinę w temperaturze 80°C. Test przylepności, wykonany według normy zakładowej ZB-70 Fabryki Kosmetyków "Pollena-Lechia" dla taśmy samoprzylepnej MPCh/SP-314, określający stopień uszkodzenia papieru, przy odrywaniu go od taśmy celofanowej pokrytej badanym preparatem, wynosił w badanej próbie 80%. Analogicznie wykonana próba, bez dodatku N,N'-metylenodwuakryloamidu i nadtlenodwuwęglanu tert-butylocykloheksylowego wykazała brak własności klejących (przylepność 0%).

P r z y k ł a d II. Analogicznie jak w przykładzie I na folię celofanową naniesiono 50% roztwór kopolimeru, o składzie 6% wagowych akryloamidu i 94,0% wagowych akrylanu butylu zawierający 0,01% wagowych N,N'-metylenodwuakryloamidu i 0,01% wagowych nadtlenodwuwęglanu tert-butylocykloheksylu. Naniesienie wynosiło 40 g/m² w przeliczeniu na suchą masę. Po wygrzaniu w temperaturze 140°C przez 5 minut, własności

klejące wynosiły 100% w stosunku do 87,5% bez dodatku N,N'-metylenodwuakryloamidu i nadtlenodwuwęglanu tert-butylo-cykloheksylu.

P r z y k ł a d III. Na folię celofanową naniesiono 25% roztwór kopolimeru akrylanu 2-etyloheksylowego z akryloamidem zawierający 24,0% akrylanu 2-etyloheksylu i 1% wagowy akryloamidu, pozbawiony wolnych monomerów oraz 0,25% wagowych N,N'-metylenodwuakryloamidu i 0,4% wagowych nadtlenodwuwęglanu tert-butylocykloheksylu. Produkt po wysuszeniu i wygrzaniu w temperaturze 140°C przez 15 minut, posiadał własności klejące równe 100%, w stosunku do 75% bez dodatku N,N'-metylenodwuakryloamidu i nadtlenodwuwęglanu tert-butylocykloheksylu. Czas odrywania taśm samoprzylepnych, wykonanych przy użyciu wymienionych próbek polimerów od kostek metalowych w znormalizowanych warunkach, według testu Skeist'a (Irving Skeist – "Handbook of Adhesives" – New York 1977, s. 528-559) wynosił odpowiednio 120 i 9 sekund. W analogiczny sposób wykonano taśmę przy użyciu kopolimeru zawierającego wolny akrylan 2-etyloheksylu. Po wysuszeniu i wygrzaniu taśmę stwierdzono obecność w niej toksycznego monomeru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania celofanowych taśm samoprzylepnych przez nanoszenie na nośnik środka klejącego opartego na polimerach i kopolimerach akrylowych, **z n a m i e n n y t y m**, że na 1m² taśmy celofanowej nanosi się 10 do 40 g (w przeliczeniu na suchą masę) środka klejącego rozpuszczonego w octanie etylu, zawierającego 25 do 50% wagowych kopolimeru pozbawionego wolnych monomerów i otrzymanego przez kopolimeryzację akrylanu butylu lub akrylanu 2-etyloheksylu z kwasem akrylowym lub aksyloamidem, 0,01 do 1,0% wagowego N,N'-metylenodwuakryloamidu i 0,01 do 1,0% wagowego nadtlenku benzoilu lub nadtlenodwuwęglanu tert-butylocykloheksylu, po czym taśmę suszy się a następnie wygrzewa w temperaturze 80 do 140°C w czasie 5 do 60 minut.

2. Sposób według zastrz.1, **z n a m i e n n y t y m**, że na taśmę nanosi się 25–50% roztwór kopolimeru otrzymanego przez kopolimeryzację 91–96% wagowych estru akrylowego i 4–9% wagowych kwasu akrylowego lub akryloamidu.