



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010152219/05, 20.12.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.12.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
21.12.2009 FR 09/06194

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2012 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 20.05.2015 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO 2009106699 A2, 03.09.2009. WO  
9830648 A1, 16.07.1998. US 2004180155 A1,  
16.09.2004. EP 0931800 A1, 28.07.1999.

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ЛАФЕРТ Оливье (FR),  
ГУБАР Давид (FR)

(73) Патентообладатель(и):

БОСТИК С.А. (FR)

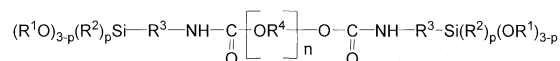
## (54) ТЕРМООТВЕРЖДАЕМАЯ АДГЕЗИВНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

## (57) Реферат:

Изобретение относится к термоотверждаемой адгезивной композиции, включающей от 20 до 65 масс.% простого полиэфира (А), включающего 2 гидролизуемые концевые группы алкоксисиланового типа, имеющего вязкость, измеренную при 23°C с использованием вискозиметра Брукфильда и веретена №7, вращающегося со скоростью в среднем 20 об/мин, в диапазоне от 25 до 40 Па·с и формулу (I), от 15 до 80 масс.% совместимой смолы (В), повышающей клейкость, и от 0,01 до 3 масс.% катализатора отверждения (С). Также заявлена

самоадгезивная основа, покрытая отвержденной адгезивной композицией, и ее применение для производства самоадгезивных этикеток и/или лент. Изобретение обеспечивает уменьшение времени отверждения при сохранении адгезивных свойств, а также сохранение когезии при использовании самоадгезивной основы в широком диапазоне температур. 3 н. и 9 з.п. ф-лы, 2 табл., 5 пр.

## Формула I





FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 550 849** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

*C09J 171/02* (2006.01)

*C09J 175/08* (2006.01)

*C09J 143/04* (2006.01)

*C09J 7/02* (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010152219/05, 20.12.2010**

(24) Effective date for property rights:  
**20.12.2010**

Priority:

(30) Convention priority:  
**21.12.2009 FR 09/06194**

(43) Application published: **27.06.2012** Bull. № 18

(45) Date of publication: **20.05.2015** Bull. № 14

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**LAFERT Oliv'e (FR),  
GUBAR David (FR)**

(73) Proprietor(s):

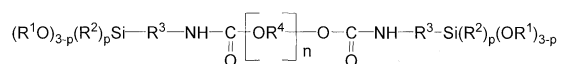
**BOSTIK S.A. (FR)**

## (54) THERMOSOLIFICATING ADHESIVE COMPOSITION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to thermosolificating adhesive composition, including from 20 to 65 wt % of polyether (A), which includes 2 hydrolysable terminal groups of alkoxy silane type, which has viscosity, measured at 23°C with application of Brookfield viscometer and spindle No. 7, rotating at rate on average 20 rev/min, in range from 25 to 40 Pa s and formula



(I), from 15 to 80 wt % of compatible stickiness-increasing resin (B), and from 0.01 to 3 wt % of curing catalyst (C). Self-adhesive substrate, covered with solidified adhesive composition, and its application for production of self-adhesive labels and/or tapes are also claimed.

EFFECT: invention provides reduction of solidification time with preservation of adhesive properties, as well as preservation of cohesion in application of self-adhesive substrate in wide range of temperatures.

12 cl, 2 tbl, 5 ex

Один объект настоящего изобретения представляет собой термоотверждаемую адгезивную композицию и самоадгезивную основу, покрытую чувствительным к давлению адгезивом, состоящим из указанной отвержденной композиции. Указанную самоадгезивную основу используют для производства самоадгезивных этикеток и/или лент, и она предпочтительно обладает адгезионной прочностью, которая может сохраняться в широком температурном диапазоне.

Чувствительные к давлению адгезивы или PSAs представляют собой вещества, которые придают слою основы, которая покрыта ими, мгновенную клейкость при комнатной температуре, которая делает возможной моментальную адгезию с подложкой под воздействием краткого слабого давления. PSAs широко применяются для производства самоадгезивных этикеток, которые прикрепляют к изделиям с целью представления информации (такой как штриховой код, описание, цена) и/или в декоративных целях. PSAs также применяют для производства самоадгезивных лент различного использования. Могут быть упомянуты, например, помимо прозрачной адгезивной ленты, широко используемой в повседневной жизни, создание и сборка картонной упаковки; защита поверхностей в малярных работах при строительстве; удерживание электрических кабелей в транспортной промышленности; прикрепление ковровых покрытий двухсторонними адгезивными лентами.

С целью производства самоадгезивных этикеток и/или лент PSAs обычно наносят способами непрерывного нанесения покрытия на всю поверхность слоя основы (по необходимости пригодной для печатания) больших размеров в некотором количестве (обычно выражаемом в  $\text{г/м}^2$  и обозначенном ниже термином “масса на единицу площади”). Слой основы состоит из бумаги или пленки полимерного материала, имеющего один или более слоев. Слой адгезива, который покрывает слой основы, сам может быть покрыт защитным нелипким слоем (часто называемым “покровной пленкой”), состоящим из силиконизированной пленки. Полученную многослойную систему обычно упаковывают сматывая в форме больших катушек вплоть до 2 м шириной и 1 м в диаметре, которые можно хранить и транспортировать.

Данные многослойные системы могут быть впоследствии преобразованы в самоадгезивные этикетки, которые могут быть использованы конечным пользователем, посредством способов преобразования, которые включают печатание желаемых декоративных элементов и/или информации на подходящей для печатания стороне слоя основы, за которым следует нарезка в желаемые форму и размеры. Защитный нелипкий слой может быть легко удален без изменения адгезивного слоя, который остается прикрепленным к слою основы. После отделения от своего защитного нелипкого слоя этикетку наносят на изделие, на которое нанесение может быть произведено либо вручную, либо с использованием этикетировочных машин на автоматических упаковочных линиях.

Данные многослойные системы могут быть также преобразованы в самоадгезивные ленты нарезкой и упаковкой в виде рулонов заданных ширины и длины.

PSAs вследствие своей высокой клейкости при комнатной температуре предоставляют возможность самоадгезивной этикетке и/или ленте быстро связаться с подложкой (или изделием), на которую(ое) нужно произвести нанесение (например, касательно этикеток - на бутылки, или в ином случае касательно лент - на формируемые упаковочные коробки), являясь подходящими для получения высоких промышленных производительностей.

Существует область применения PSAs, в которой желательно, чтобы адгезионная прочность этикеток и/или лент на подложке сохранялась также, когда адгезионное

соединение, которое обеспечивает прикрепление, подвергается (и также, следовательно, изделие с нанесенной этикеткой и/или лентой) воздействию температуры, способной изменяться в широком диапазоне. В качестве примера может быть упомянуто размещение этикеток на определенных компонентах автомашин (или других транспортных средств), расположенных вблизи двигателя, или на упаковке, рассчитанной на то, чтобы принимать горячую жидкость в ходе ее упаковывания, или также на изделиях (таких как шины), которые, будучи горячими, маркируют этикетками, в конце производственных линий. Также может быть упомянуто применение самоадгезивных лент для сборки деталей, для которых необходима хорошая термостойкость, как это имеет место в случае, например, внутренней отделки самолета или других транспортных средств.

PSAs, часто используемые в данной области применения, включают полимеры (или сополимеры) акрилатного типа очень высокой молекулярной массы. Последние находятся в форме либо водной эмульсии, либо органического раствора. Однако нанесение таких PSAs на слой основы затруднено с промышленной точки зрения тем фактом, что необходимо обеспечить либо дополнительную стадию высушивания эмульсии, либо специальные установки, которые учитывают проблемы обеспечения промышленной безопасности и охраны здоровья, связанные с испарением органического растворителя. В обоих случаях также должны быть приняты во внимание недостатки, связанные с неприятным запахом акриловых смол.

Известны PSAs, которые не включают ни растворителя, ни воды. Таким образом, термоплавкие чувствительные к давлению адгезивы или HMPSAs представляют собой вещества, которые являются твердыми при комнатной температуре, которые осаждены (или нанесены) на основу в расплавленном состоянии и придают последней после охлаждения высокую клейкость и высокую адгезионную прочность на различных подложках. Однако соответствующие композиции обычно включают термопластичный полимер, так что адгезионное соединение, обеспечивающее прикрепление основы к подложке, не обладает при высокой температуре полной когезией, необходимой в области применения, обозначенной ранее в качестве цели.

Также из международной заявки WO 09/106699 известна термоотверждаемая адгезивная композиция на основе полиуретана, включающего 2 гидролизуемые концевые группы алкоксисиланового типа. Данная композиция дает после нанесения на основу и затем отверждения чувствительный к давлению адгезив, который обладает предпочтительными адгезионной прочностью и клейкими свойствами. Более того, адгезионное соединение, обеспечивающее прикрепление полученной таким образом самоадгезивной основы к подложке, сохраняет требуемую когезию в широком диапазоне температур.

Время отверждения, необходимое для получения данных предпочтительных адгезионных свойств, представляет собой особенно важный параметр с точки зрения промышленного производства самоадгезивных основ. Это обусловлено тем, что оно определяет габариты печи, необходимой для нагрева, а также соответствующее время пребывания покрытого слоя основы, а также потребление энергии и, следовательно, производительность процесса в целом.

Цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы уменьшить данное время отверждения, сохраняя при этом предпочтительные адгезионные свойства чувствительного к давлению адгезива, описанного в заявке WO 09/106699.

Другая цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить чувствительный к давлению адгезив, который обладает предпочтительными адгезионной

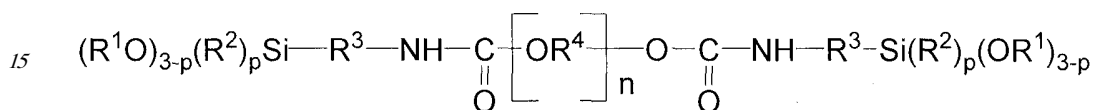
прочностью и клейкими свойствами.

Другая цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить самоадгезивную основу, такую что адгезионное соединение, являющееся результатом прикрепления к подложке, сохраняет требуемую когезию в широком диапазоне температур.

В настоящем изобретении найдено, что данные цели могут быть достигнуты полностью или частично посредством адгезивной композиции и посредством самоадгезивной основы, которые описаны ниже.

Первый объект настоящего изобретения представляет собой, следовательно, термоотверждаемую адгезивную композицию, включающую:

- от 20 до 85% одного (или более) простого(ых) полиэфира(ов) (А), включающего (их) 2 гидролизуемые концевые группы алкоксисиланового типа, имеющего(их) вязкость, измеренную при 23°C, в диапазоне от 25 до 40 Па·с и формулу (I):



в которой:

-  $R^1$  и  $R^2$ , которые являются одинаковыми или разными, каждый представляют линейный или разветвленный алкильный радикал, имеющий от 1 до 4 атомов углерода, с возможностью, когда имеется несколько радикалов  $R^1$  (или  $R^2$ ), того, что они являются одинаковыми или разными;

-  $R^3$  представляет линейный алкиленовый дивалентный радикал, включающий от 1 до 6 атомов углерода;

-  $R^4$  представляет линейный или разветвленный алкиленовый дивалентный радикал, включающий от 1 до 4 атомов углерода;

-  $n$  представляет собой целое число, такое что среднечисловая молекулярная масса  $M_n$  полимера формулы (I) составляет от 20 кДа до 40 кДа;

-  $p$  представляет собой целое число, равное 0, 1 или 2;

- от 15 до 80% одной (или более) совместимой(ых) смол(ы) (В), повышающей(их) клейкость, имеющей(их) среднечисловую молекулярную массу от 200 Да до 10 кДа; и  
- от 0,01 до 3% катализатора отверждения (С).

В настоящем тексте и в отсутствии противоположных указаний:

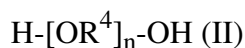
- количества, выраженные в форме процентного отношения, соответствуют процентным отношениям масса/масса;

- радикалы с  $R^1$  по  $R^4$ , а также целые числа  $n$  и  $p$  сохраняют то же смысловое значение, которое определено выше, в различных химических формулах;

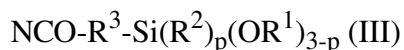
- среднечисловая и среднемассовая молекулярные массы выражены в дальтонах (Да) и определены гелепроникающей хроматографией, причем колонку калибруют полистирольными стандартами;

- вязкости, указанные при 23°C, измеряют используя вискозиметр Брукфильда, при помощи веретена №7, вращающегося со скоростью, подогнанной под чувствительность сенсора (в среднем при 20 об/мин).

Полимер (А) формулы (I), включенный в композицию по изобретению, может быть получен реакцией простого полиэфирдиола формулы (II):



с изоцианатосиланом формулы (III):



в соотношении около одного моль простого полиэфирдиола формулы (II) на два моль соединения формулы (III).

Простые полиэфирдиолы формулы (II) коммерчески широкодоступны, также как изоцианатосиланы формулы (III). В качестве примера последних могут быть упомянуты  $\gamma$ -изоцианато-н-пропилтриметоксисилан, который доступен под наименованием GENIOSIL<sup>®</sup> GF 40, или также  $\alpha$ -изоцианато-н-метил(метил)диметоксисилан, который доступен под торговым наименованием GENIOSIL<sup>®</sup> XL 42, оба от Wacker.

Данную синтетическую стадию проводят в безводных условиях, чтобы избежать гидролиза алкоксисилановых групп. Типичный диапазон температур для проведения данной реакции составляет от 30 до 120°C и более предпочтительно от 60 до 90°C. Слабое изменение стехиометрии, указанной выше, может быть предусмотрено, что не влечет какого-либо недостатка, при условии, однако, что оно не превышает 2%.

Простые полиэфиры (A) формулы (I) также коммерчески доступны.

Согласно одному предпочтительному варианту адгезивной композиции по изобретению простой(ые) полиэфир(ы) (A) формулы (I) обладает одним каким-либо из следующих признаков:

- R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup>, которые являются одинаковыми или разными, каждый представляют метильный или этильный радикал;
- R<sup>3</sup> представляет линейный алкиленовый дивалентный радикал, включающий от 1 до 3 атомов углерода;
- R<sup>4</sup> выбран из дивалентных радикалов: этилена, изопропилена, н-пропилена, н-бутилена, этилэтилена.

Согласно еще более предпочтительному варианту адгезивной композиции по изобретению простой(ые) полиэфир(ы) (A) формулы (I) является таким, что:

- p=0 или 1;
- R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> каждый представляют метильный радикал; и
- R<sup>4</sup> представляет алкиленовый радикал, содержащий 3 атома углерода.

Согласно другому предпочтительному варианту композиции по изобретению простой полиэфир (A) формулы (I) является таким, что его среднечисловая молекулярная масса изменяется от 30 до 40 кДа, а его вязкость - от 30 до 37 Па·с.

Согласно одному равнопредпочтительному варианту композиции по изобретению простой полиэфир (A) формулы (I) имеет индекс полидисперсности в диапазоне от 1 до 2. Индекс полидисперсности представляет собой отношение среднечисловой молекулярной массы к среднечисловой молекулярной массе. В данном случае простой полиэфир (A) формулы (I) может быть получен из простого полиэфирдиола формулы (II), самого имеющего индекс полидисперсности в диапазоне от 1 до 2. Последний простой полиэфирдиол может быть получен известным образом полимеризацией соответствующего алкиленоксида в присутствии катализатора на основе двойного металлцианидного комплекса.

Что касается смол(ы) (B), повышающей(их) клейкость, которые включены в композицию по изобретению, выражение "совместимая смола, повышающая клейкость" понимают как означающее смолу, повышающую клейкость, когда она, будучи смешанной с полимером (A) формулы (I) в соотношениях 50%/50%, дает по существу

гомогенную смесь.

Смолы (B) предпочтительно выбраны из:

- (i) смол, полученных полимеризацией терпеновых углеводов и фенолов в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса;

- (ii) смол, полученных способом, включающим полимеризацию  $\alpha$ -метилстирола, причем указанный способ возможно также включает реакцию с фенолами;

- (iii) натуральных или модифицированных канифолей, таких как, например, канифоль, экстрагированная из сосновой живицы, древесная канифоль, экстрагированная из корней деревьев, и других производных, которые гидрированы, димеризованы, полимеризованы или этерифицированы моноспиртами или полиспиртами, такими как глицерин;

- (iv) смол, полученных гидрированием, полимеризацией или сополимеризацией (с ароматическим углеводородом) смесей ненасыщенных алифатических углеводородов, содержащих около 5, 9 или 10 атомов углерода, происходящих из нефтяных фракций;

- (v) терпеновых смол, обычно являющихся результатом полимеризации терпеновых углеводов, таких как, например, монотерпен (пинен), в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса;

- (vi) сополимеров на основе натуральных терпенов, например, стирол/терпен,  $\alpha$ -метилстирол/терпен и винилтолуол/терпен; или также

- (vii) акриловых смол, имеющих вязкость при 100°C менее 100 Па·с.

Такие смолы коммерчески доступны и среди таковых, относящихся к типу (i), (ii) и (iii), как определено выше, могут быть упомянуты следующие продукты:

- смолы типа (i): DERTOPHENE<sup>®</sup> 1510, доступная от DRT, которая имеет молекулярную массу  $M_n$  около 870 Да; DERTOPHENE<sup>®</sup> H150, доступная от той же компании, с молекулярной массой  $M_n$  равной около 630 Да; SYLVAREZ<sup>®</sup> TP 95, доступная от Arizona Chemical, имеющая молекулярную массу  $M_n$  около 1200 Да;

- смолы типа (ii): NORSOLENE<sup>®</sup> W100, доступная от Cray Valley, которую получают полимеризацией  $\alpha$ -метилстирола без действия фенолов, со среднечисловой молекулярной массой 900 Да; SYLVAREZ<sup>®</sup> 510, которая также доступна от Arizona Chemical, с молекулярной массой  $M_n$  около 1740 Да, способ получения которой также включает добавление фенолов;

- смолы типа (iii): SYLVALITE<sup>®</sup> RE 100, которая представляет собой сложный эфир канифоли с пентаэритритом, доступная от Arizona Chemical и имеющая молекулярную массу  $M_n$  около 1700 Да.

Согласно одному предпочтительному варианту в качестве смолы (B) использована смола, выбранная из смол типа (i) или (ii).

Согласно другому предпочтительному варианту в качестве смолы (B) использована смола типа (iii) и предпочтительно сложный эфир канифоли.

Катализатор отверждения (C), который может быть использован в композиции по изобретению, может представлять собой любой катализатор конденсации силанолов, известный специалисту в данной области. В качестве примеров таких катализаторов могут быть упомянуты органические производные титана, такие как ацетилацетонат титана (коммерчески доступный под наименованием TYZOR<sup>®</sup> AA75 от DuPont), алюминия, такие как алюминиевый хелат (коммерчески доступный под наименованием

К-KAT<sup>®</sup> 5218 от King Industries), аминов, такие как 1,8-диазабицикло[5,4,0]ундец-7-ен или DBU.

Согласно одному предпочтительному варианту термоотверждаемая адгезивная композиция включает от 40 до 65% простого полиэфира (А) формулы (I) и от 35 до 60% смол(ы) (В), повышающей(их) клейкость.

Необязательно, композиция по изобретению может также включать в сочетании с простым полиэфиром (А) формулы (I) термопластичные полимеры, часто используемые при получении HMPSAs, такие как этиленвинилацетат (EVA) или блоксополимеры стирола.

Термоотверждаемая адгезивная композиция по изобретению может также включать вплоть до 3% гидролизуемого производного алкоксисилана в качестве осушителя и предпочтительно производное триметоксисилана. Такой агент, обеспечивая преимущество, удлиняет срок хранения композиции по изобретению в ходе хранения и транспортировки перед ее использованием. Может быть упомянут, например,  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилан, доступный под торговым наименованием SILQUEST<sup>®</sup> A-174 от US Momentive Performance Materials Inc.

Композиция по изобретению может также включать пластификатор, такой как фталат или бензоат, парафиновое или нафтенное масло (такое как PRIMOL<sup>®</sup> 352 от Esso) или также воск полиэтиленового гомополимера (такой как А-С<sup>®</sup> 617 от Honeywell) или воск сополимера полиэтилен/винилацетат или также пигменты, красители или наполнители.

Наконец, один или более стабилизаторов (или антиоксидантов) в количестве от 0,1 до 2% предпочтительно включают в композицию по изобретению. Данные соединения вводят, чтобы защитить композицию от разложения, являющегося результатом реакции с кислородом, который способен образовываться под действием тепла или света. Данные соединения могут включать первичные антиоксиданты, которые улавливают свободные радикалы и представляют собой, в частности, замещенные фенолы, такие как IRGANOX<sup>®</sup> 1076 от Ciba. Первичные антиоксиданты могут быть использованы в одиночку или в сочетании с другими вторичными антиоксидантами или УФ-стабилизаторами.

Термоотверждаемая адгезивная композиция по изобретению может быть получена способом, который включает:

- стадию смешения в свободной от воздуха среде, предпочтительно под инертной атмосферой, полимера (А) формулы (I) со смолой(ами) (В), повышающей(ими) клейкость, при температуре от 50 до 170°C, предпочтительно от 100 до 170°C; затем

- стадию охлаждения указанной смеси до температуры в диапазоне от 50 до 90°C и предпочтительно до около 70°C; затем

- стадию введения в указанную смесь катализатора (С) и по необходимости осушителя и других необязательных компонентов.

Другой объект настоящего изобретения представляет собой самоадгезивную основу, которая может быть получена способом, включающим:

- (а) предварительный нагрев адгезивной композиции, определение которой дано выше, до температуры от 50 до 130°C; затем

- (b) покрытие ею слоя основы; затем

- (с) ее отверждение нагреванием полученной таким образом основы до температуры от 50 до 150°C.

Стадию (b) покрытия слоя основы проводят используя известные устройства нанесения покрытия, такие как, например, губообразная головка или головка для



нанесения покрытия поливом или также валок. Она использует массу на единицу площади адгезивной композиции в диапазоне от 3 до 500 г/м<sup>2</sup>, предпочтительно от 10 до 250 г/м<sup>2</sup>. Материал, который может быть использован для слоя основы, представляет собой, например, бумагу или пленку полимерного материала, имеющего один или более слоев.

Время, необходимое для отверждения стадии (с), может изменяться в большой степени, например, от 1 секунды на 10 минут, в зависимости от массы на единицу площади адгезивной композиции, осажденной на слое основы, от температуры нагрева и от относительной влажности.

Эффект данной стадии термоотверждения заключается в создании между полимерными цепями простого полиэфира формулы (I) под действием атмосферной влаги связей силоксанового типа, которые приводят к формированию трехмерной полимерной сети. Отвержденная таким образом адгезивная композиция представляет собой чувствительный к давлению адгезив, который придает слою основы, который покрыт ею, желаемые адгезионную прочность и клейкость.

Так, основа из полиэтилентерефталата (PET) толщиной 50 мкм, покрытая таким образом, что масса нанесенного покрытия на единицу площади составляет 50 г/м<sup>2</sup>, имеет постоянную адгезию с подложкой из нержавеющей стали, соответствующую адгезионной прочности (измерена в испытании на отслаивание при 180° на нержавеющей стали, описанном ниже), которая составляет предпочтительно от 1 до 40 Н/см. Клейкость этой же основы при комнатной температуре (измерена в петлевом испытании на клейкость, описанном ниже) составляет предпочтительно от 1 до 20 Н/см<sup>2</sup>.

Наконец, адгезионное соединение, сформированное после нанесения на подложку слоя основы, покрытого отвержденной композицией, обеспечивает прикрепление указанного слоя основы в диапазоне температур, который простирается от -60°C до +200°C.

Самоадгезивная основа по изобретению может также включать защитный нелипкий слой, который покрывает слой PSAs и нанесен (или наслоен) на нее посредством простого давления.

Настоящее изобретение также относится к применению самоадгезивной основы, определение которой дано выше, для производства односторонних или двусторонних самоадгезивных этикеток и/или лент.

Масса на единицу площади термоотверждаемой адгезивной композиции, необходимая для производства самоадгезивных этикеток, может изменяться в диапазоне от 10 до 100 г/м<sup>2</sup>, предпочтительно от 20 до 50 г/м<sup>2</sup>. Масса на единицу площади термоотверждаемой адгезивной композиции, необходимая для производства самоадгезивных лент, может изменяться в значительно более широком диапазоне, простирающемся от 3 до 500 г/м<sup>2</sup>, предпочтительно от 15 до 250 г/м<sup>2</sup> на одну сторону.

Следующие примеры даны исключительно в качестве иллюстрации изобретения и их не следует интерпретировать как ограничивающие его объем.

#### Пример 1

Термоотверждаемая адгезивная композиция на основе простого полиэфира с алкоксисилановыми терминальными группами GENIOSIL<sup>®</sup> STP-E30

##### 1) Получение композиции.

Композиция, которая представлена в нижеследующей таблице, получена, во-первых, введением смолы, повышающей клейкость, DERTOPHENE<sup>®</sup> H150 в стеклянный реактор,

находящийся под вакуумом и нагретый до около 160°C. Затем, как только смола полностью расплавилась, прибавляют GENIOSIL® STP-E30.

GENIOSIL® STP-E30, доступный от Wacker, представляет собой простой полиэфир формулы (I), в которой  $r$  равно 1,  $R^1$  и  $R^2$  представляют метильный радикал,  $R^3$  представляет собой метиленовый радикал,  $R^4$  представляет собой алкиленовый радикал, содержащий 3 атома углерода. Данный простой полиэфир имеет вязкость (измерена при 23°C) 30 Па·с,  $M_n$  38 кДа и индекс полидисперсности 1,9.

Смесь перемешивают под вакуумом в течение 15 минут, затем охлаждают до 70°C. Затем вводят катализатор (K-KAT® 5218). Смесь сохраняют под вакуумом и продолжают перемешивание в течение дополнительных 10 минут.

Затем определяют вязкость смеси при 100°C, используя вискозиметр Брукфильда (оборудованный системой Thermosel, предназначенной для измерений вязкости при высоких температурах), снабженный веретеном A29, вращающимся со скоростью, подогнанной под чувствительность сенсора (в среднем при 10 об/мин).

Результат, выраженный в Па·с, представлен в таблице.

2) Получение слоя основы PET, покрытого отвержденной композицией из расчета 50 г/м<sup>2</sup> (масса на единицу площади).

В качестве слоя основы используют прямоугольный лист полиэтилентерефталата (PET), имеющий толщину 50 мкм и размеры 20 см на 40 см.

Композицию, полученную в 1), предварительно нагревают до температуры, близкой к 100°C, и вводят в картридж, из которого экструдировать каплю, которую помещают вблизи края листа, параллельно его ширине.

Затем композицию, содержащуюся в данной капле, распределяют по всей поверхности листа так, чтобы получить однородный слой по существу постоянной толщины. Для осуществления этого используют пленочный распределитель (также известный как устройство нанесения пленки), который двигают от края листа к противоположному концу. Таким образом осаждают слой композиции, который соответствует массе на единицу площади 50 г/м<sup>2</sup>, которая приблизительно отражает толщину порядка 50 мкм.

Покрытый таким образом лист PET затем помещают в печь при 120°C на 30 секунд для отверждения композиции, затем наслаивают на защитный нелипкий слой, образованный листом силиконизированной пленки, которая является прямоугольной и имеет те же размеры.

Полученный таким образом слой PET-основы подвергают испытаниям, описанным ниже.

#### Испытание на отслаивание при 180° на пластине из нержавеющей стали

Адгезионную прочность оценивают испытанием на отслаивание при 180° на пластине из нержавеющей стали, как описано в способе FINAT № 1, опубликованном в Техническом руководстве FINAT, 6-е издание, 2001. FINAT представляет собой Международную федерацию производителей и переработчиков самоадгезивных этикеток. Принцип данного испытания изложен ниже.

Испытываемый образец в форме прямоугольной полосы (25 мм × 175 мм) вырезают из слоя PET-основы, покрытого отвержденной композицией, полученной ранее. Данный испытываемый образец после его получения хранят в течение 24 часов при температуре 23°C и в атмосфере 50% влажности. Затем его прикрепляют на 2/3 его длины (после удаления соответствующей части защитного нелипкого слоя) к подложке, образованной пластиной из нержавеющей стали. Полученный продукт сборки оставляли на 20 минут

при комнатной температуре. Затем его помещали в разрывную испытательную машину, способную, начиная от конца прямоугольной полосы, которая оставлена свободной, обдирать полосу или нарушать ее сцепление при угле  $180^\circ$  и при скорости отделения 300 мм в минуту. Машина измеряет силу, требующуюся для того, чтобы нарушить

5 сцепление полосы в этих условиях.

Соответствующие результаты выражены в Н/см и приведены в таблице.

Испытание на клейкость (также известное как петлевое испытание).

Клейкость оценивают петлевым испытанием на клейкость, описанным в способе FINAT № 9, принцип которого изложен ниже.

10 Испытываемый образец в форме прямоугольной полосы (25 мм × 175 мм) вырезают из слоя PET-основы, покрытого отвержденной композицией, полученной ранее. Данный испытываемый образец после его получения хранят в течение 24 часов при температуре  $23^\circ\text{C}$  и в атмосфере 50% влажности. После удаления всего защитного нелипкого слоя 2 конца данной полосы соединяют так, чтобы сформировать петлю, адгезивный слой

15 которой обращен наружу. 2 соединенных конца помещают в подвижную губку разрывной испытательной машины, способной прилагать скорость смещения 300 мм/мин вдоль вертикальной оси с возможностью движения назад и вперед. Нижнюю часть петли, расположенной в вертикальном положении, сначала приводят в контакт с горизонтальной стеклянной пластиной, имеющей измерение 25 мм на 30 мм, на

20 квадратной площади, имеющей измерение стороны около 25 мм. Как только произошел контакт, направление смещения губки меняют на противоположное. Клейкость представляет собой максимальное значение силы, необходимой для того, чтобы полностью отсоединить петлю от пластины.

Соответствующие результаты выражены в Н/см<sup>2</sup> и приведены в таблице.

25 Время сопротивления статическому сдвигу для адгезионного соединения при  $95^\circ\text{C}$ .

Высокотемпературную стабильность адгезионной прочности слоя PET-основы, покрытой отвержденной композицией, оценивают не позднее 5 часов после его получения испытанием, которое определяет время сопротивления статическому сдвигу для адгезионного соединения при  $95^\circ\text{C}$ . Для данного испытания дается ссылка на способ

30 FINAT № 8. Принцип изложен ниже.

Испытываемый образец в форме прямоугольной полосы (25 мм × 75 мм) вырезают из слоя PET-основы, покрытого отвержденной композицией, полученной ранее, спустя не более чем 5 часов после его получения. После удаления всего защитного нелипкого слоя квадратный участок с размером стороны 25 мм, расположенный на конце

35 адгезивной полосы, прикрепляют к стеклянной пластине.

Полученную таким образом испытываемую пластину вводят посредством подходящей основы в по существу вертикальном положении в печь при  $95^\circ\text{C}$ , причем несвязанная часть полосы, имеющая длину 50 мм, расположена под пластиной. После достижения термического равновесия часть полосы, оставленной свободной, соединяют

40 с массой 1 кг, причем все устройство постоянно остается на протяжении испытания в печи при  $95^\circ\text{C}$ .

Под действием данной массы адгезионное соединение, которое обеспечивает прикрепление полосы к пластине, подвергается напряжению сдвига. Чтобы лучше контролировать данное напряжение, испытываемая пластина фактически расположена

45 так, чтобы создать угол  $2^\circ$  относительно вертикали.

Регистрируют время, потребовавшееся для того, чтобы полоса отсоединилась от пластины вслед за разрывом адгезионного соединения под действием данного напряжения.

Время приведено в таблице.

### Примеры 2 и 3

Термоотверждаемая адгезивная композиция на основе (соответственно) простых полиэфиров с алкоксисилановыми терминальными группами GENIOSIL<sup>®</sup> STP-E35 и DESMOSEAL<sup>®</sup> S XP 2636

GENIOSIL<sup>®</sup> STP-E35 представляет собой простой полиэфир формулы (I), в которой  $r$  равно 0,  $R^1$  представляет собой метильный радикал,  $R^3$  представляет собой  $n$ -пропиленовый радикал,  $R^4$  представляет собой алкиленовый радикал, содержащий 3 атома углерода. Данный простой полиэфир имеет вязкость (измерена при 23°C) 30 Па·с,  $M_n$  32240 Да и индекс полидисперсности 1,3.

DESMOSEAL<sup>®</sup> S XP 2636, доступный от Bayer, представляет собой простой полиэфир формулы (I), в которой  $r$  равно 0,  $R^1$  представляет собой метильный радикал,  $R^3$  представляет собой  $n$ -пропиленовый радикал,  $R^4$  представляет собой алкиленовый радикал, содержащий 3 атома углерода. Данный простой полиэфир имеет вязкость (измерена при 23°C) 35 Па·с,  $M_n$  33408 Да и индекс полидисперсности 1,9.

Пример 1 повторяют с композициями, показанными в таблице, в которой также приведены результаты, полученные для испытаний.

### Примеры 4 и 5

Термоотверждаемая адгезивная композиция на основе простого полиэфира с алкоксисилановыми терминальными группами DESMOSEAL<sup>®</sup> S XP 2636

Пример 3 повторяют со смолами (B), повышающими клейкость, показанными в таблице, в которой также приведены результаты, полученные для испытаний.

### Пример А (сравнительный)

Термоотверждаемая адгезивная композиция, соответствующая примеру 2 из WO 09/106699

Пример 1 повторяют, заменяя простой полиэфир с алкоксисилановыми терминальными группами на полиуретан А с алкоксисилановыми терминальными группами, проиллюстрированный в международной заявке WO 09/106699, чтобы получить композицию, указанную в таблице. Композиция почти идентична композиции примера 2 из WO 09/106699.

Полученные результаты испытаний также приведены в таблице.

Адгезивные композиции из примеров 1-5 позволяют получить для времени термоотверждения 30 с самоадгезивную основу, которая обладает свойствами хорошей клейкости и адгезионной прочности. Последняя, более того, проявляет превосходное поведение при 95°C в отличие от таковой, полученной в тех же условиях с использованием адгезивной композиции из примера А.

Ингредиент	Содержание в %					
	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример А (сравнительный)
(A)	GENIOSIL <sup>®</sup> STP-E30	53,7	-	-	-	-
	GENIOSIL <sup>®</sup> STP-E35	-	53,7	-	-	-
	DESMOSEAL <sup>®</sup> S XP 2636	-	-	53,7	51	51
	Полиуретан А, проиллюстрированный в WO 09/106699	-	-	-	-	53,7
(B)	DERTOPHENE <sup>®</sup> H150	44,7	44,7	44,7	-	-

	SYLVALITE® RE 100	-	-	-	47	-	-
	NORSOLENE® W100	-	-	-	-	47	-
(C)	K-KAT® 5218	1,6	1,6	1,6	2	2	1,6

5	Вязкость Thermosel при 100°C	20	15,5	23	25	15	20
	Отслаивание при 180° (Н/см)	8,3	8	7	12	4,8	9
	Клейкость (Н/см²)	6,7	5,3	6,3	3,5	3,2	5
	Время сопротивления статическому сдвигу для адгезионного соединения при 95°C	>24 часов	>24 часов	>24 часов	>24 часов	>24 часов	1 минута

10

### Формула изобретения

1. Термоотверждаемая адгезивная композиция, включающая:

15 - от 20 до 65 масс.% простого полиэфира (А), включающего 2 гидролизуемые концевые группы алкоксисиланового типа, имеющего вязкость, измеренную при 23°C с использованием вискозиметра Брукфильда и веретена №7, вращающегося со скоростью в среднем 20 об./мин, в диапазоне от 25 до 40 Па·с и формулу (I):



20 в которой:

-  $R^1$  и  $R^2$ , которые являются одинаковыми или разными, каждый представляют линейный или разветвленный алкильный радикал, имеющий от 1 до 4 атомов углерода, с возможностью, когда имеется несколько радикалов  $R^1$  (или  $R^2$ ), того, что они являются

25 одинаковыми или разными;  
-  $R^3$  представляет линейный алкиленовый дивалентный радикал, включающий от 1 до 6 атомов углерода;

-  $R^4$  представляет линейный или разветвленный алкиленовый дивалентный радикал, включающий от 1 до 4 атомов углерода;

30 - n представляет собой целое число, такое, что среднечисловая молекулярная масса  $M_n$  полимера формулы (1) составляет от 20 кДа до 40 кДа;

- p представляет собой целое число, равное 0, 1 или 2;

35 - от 15 до 80 масс.% совместимой смолы (В), повышающей клейкость, имеющей среднечисловую молекулярную массу от 200 Да до 10 кДа; и

- от 0,01 до 3 масс.% катализатора отверждения (С).

2. Адгезивная композиция по п.1, отличающаяся тем, что простой полиэфир (А) формулы (I) обладает одним каким-либо из следующих признаков:

40 -  $R^1$  и  $R^2$ , которые являются одинаковыми или разными, каждый представляют метильный или этильный радикал;

-  $R^3$  представляет линейный алкиленовый дивалентный радикал, включающий от 1 до 3 атомов углерода;

45 -  $R^4$  выбран из дивалентных радикалов: этилена, изопропилена, н-пропилена, н-бутилена, этилэтилена.

3. Адгезивная композиция по п.1, отличающаяся тем, что простой полиэфир (А) формулы (I) является таким, что:

- p=0 или 1;

-  $R^1$  и  $R^2$  каждый представляют метильный радикал; и

-  $R^4$  представляет алкиленовый радикал, содержащий 3 атома углерода.

4. Адгезивная композиция по п.1, отличающаяся тем, что простой полиэфир (А) формулы (I) является таким, что его среднечисловая молекулярная масса изменяется от 30 до 40 кДа, а его вязкость - от 30 до 37 Па·с.

5. Адгезивная композиция по п.1, отличающаяся тем, что простой полиэфир (А) формулы (I) имеет индекс полидисперсности в диапазоне от 1 до 2.

6. Адгезивная композиция по п.1, отличающаяся тем, что смола (В) выбрана из:

- (i) смол, полученных полимеризацией терпеновых углеводородов и фенолов в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса;  
- (ii) смол, полученных способом, включающим полимеризацию  $\alpha$ -метилстирола;  
- (iii) натуральных или модифицированных канифолей и их производных, которые гидрированы, димеризованы, полимеризованы или этерифицированы моноспиртами или полиспиртами;

- (iv) смол, полученных гидрированием, полимеризацией или сополимеризацией смесей ненасыщенных алифатических углеводородов, содержащих около 5, 9 или 10 атомов углерода, происходящих из нефтяных фракций;

- (v) терпеновых смол;

- (vi) сополимеров на основе натуральных терпенов; или также

- (vii) акриловых смол, имеющих вязкость при 100°C менее 100 Па·с.

7. Адгезивная композиция по п.6, отличающаяся тем, что смола (В) выбрана из смол типа (i) или (ii).

8. Адгезивная композиция по п.6, отличающаяся тем, что смола (В) выбрана из смол типа (iii).

9. Адгезивная композиция по одному из пп.1-8, отличающаяся тем, что она включает от 20 до 65 масс.% простого полиэфира (А) формулы (I) и от 15 до 60 масс.% смол(ы) (В), повышающей(их) клейкость.

10. Адгезивная композиция по п.1, отличающаяся тем, что она включает вплоть до 3 масс.% гидролизуемого производного алкоксисилана в качестве осушителя.

11. Самоадгезивная основа, которая может быть получена способом, включающим:

- (a) предварительный нагрев адгезивной композиции по одному из пп.1-10 до температуры от 50 до 130°C; затем

- (b) покрытие ею слоя основы; затем

- (c) ее отверждение нагреванием полученной таким образом основы до температуры от 50 до 150°C.

12. Применение самоадгезивной основы по п.11, для производства односторонних или двусторонних самоадгезивных этикеток и/или лент.