

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237104**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426794**

(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 fotoreaktywnego 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:

**rzecz. pat. Monika Wielecka**

---

**PL 237104 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fotoreaktywnego poliakrylanowego kleju samo-przylepnego. Kleje otrzymane według sposobu mogą być z powodzeniem stosowane do otrzymywania wszelkiego rodzaju jednostronnych, dwustronnych oraz beznośnikowych (transferowych) taśm samo-przylepnych, które mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach przemysłowych jak przemysł mate-riałów reklamowych (banery reklamowe), materiałów ochronnych (folie ochronne), meblarski (taśmy montażowe) oraz w budownictwie (transferowe taśmy montażowe).

Znane są z opisu wynalazku US4391687 oraz z opisu CA1157998 fotoreaktywne kleje poliakry-lanowe sieciowane promieniowaniem ultrafioletowym UV-A w obszarze 300–400 nm, zawierające jako fotoinicjatory fotoreaktywne 1-triazyny. Zgłoszenie patentowe WO 87/00189 opisuje sieciowane promi-niowaniem UV oraz sieciowane termicznie kleje na bazie poliakrylanów z zastosowaniem żywic melami-nowych. Ze zgłoszenia patentowego DE3935097 znane są fotoreaktywne kleje samoprzylepne na bazie bezrozpuszczalnikowych poliakrylanów zawierające fotoinicjator rodnikowy oraz związek sieciu-jący, 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 EP 1676870 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 dentystycz-nych 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 kom-pozycje 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 sie-ciowane kationowo UV poliakrylanowe kleje samoprzylepne zawierające w swojej strukturze cykloalifa-tyczne 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.

Zadaniem proponowanego wynalazku jest opracowanie prostego sposobu wytwarzania nowych, łatwo aplikowalnych klejów samoprzylepnych sieciowanych UV o odpowiednio wysokiej kohezji powyżej 168 h w 20°C oraz powyżej 72 h w 70°C.

Sposób wytwarzania fotoreaktywnego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego, według wyna-lazku, polegający na tym, że monomery w tym akrylanowe poddaje się polimeryzacji rozpuszczalnikowej w octanie etylu w obecności fotoinicjatora rodnikowego i termicznego wolnorodnikowego inicjatora poli-meryzacji AIBN, następnie powleczony na nośnik klej suszy się i sieciuje się promieniowaniem UV, charakteryzuje się tym, że polimeryzacji poddaje się od 70% do 91% wagowych C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> alkiloakrylanu, od 1% do 15% wagowych nienasyconego kwasu karboksylowego, od 0,1% do 5% wagowych fotoreak-tywnego (met)akrylanu, od 0,1% do 5% wagowych wielofunkcyjnego (met)akrylanu, od 0,05% do 3% wagowych nienasyconego winylosilanu oraz od 0,05% do 3% wagowych fotoinicjatora rodnikowego absorbującego UV w obszarze UV-A. Stężenie wszystkich komponentów wynosi 100% wagowych. Do-daje się również 0,1% wagowych w odniesieniu do całkowitej masy kompozycji klejowej termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN. Po polimeryzacji klej o gramaturze od 30 do 120 g/m<sup>2</sup> powleczony na nośnik i wysuszony sieciuje się pod lampą UV-A w obszarze od 315 do 400 nm, a na-stępnie pod lampą UV-C w obszarze od 215 do 280 nm. Jako nienasycony kwas karboksylowy stosuje się kwas akrylowy, kwas metakrylowy, kwas itakonowy, kwas trichloroakrylowy lub kwas β-akryloilo-oksy-propionowy, przy czym najlepsze wyniki osiągnięto stosując kwas akrylowy. Nienasycony kwas karboksylowy jest niezwykle ważnym monomerem decydującym o ciężarze cząsteczkowym kleju akry-lanowego. Zwiększenie stężenia nienasyconego kwasu karboksylowego zwiększa ciężar cząsteczkowy kleju samoprzylepnego, a tym samym jego kohezję.

Jako fotoreaktywny (met)akrylan stosuje się (met)akrylan benzofenonylu lub jego podstawione wersje. Najlepsze wyniki właściwości samoprzylepnych oraz kohezji zaobserwowano przy zastosowaniu akrylanu benzofenonylu. Akrylan benzofenonylu jest odpowiedzialny za badane właściwości po usieciowaniu kleju samoprzylepnego w obszarze UV-C od około 215 do 280 nm.

Zastosowany w sposobie wielofunkcyjny (met)akrylan odpowiedzialny jest przede wszystkim za wzrost kohezji kleju po jego sieciowaniu pod lampą UV-A w obszarze od około 315 do 400 nm. Jako wielofunkcyjny (met)akrylan stosuje się diakrylan dietylenoglikolu, diakrylan tripropylenoglikolu, dimetakrylan tripropylenoglikolu, dimetakrylan etylenoglikolu lub diakrylan poli(etylenoglikolu)200. Najlepsze rezultaty osiągnięto stosując jako C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> alkiloakrylan: akrylan butylu, akrylan 2-etyloheksylu, akrylan heksylu, akrylan 2-metyloheptylu oraz akrylan decylu.

Nienasycony winylosilan w sposobie stosuje się jako promotor adhezji, korzystnie stosuje się winylotrichlorosilan, winylotrimetoksylsilan, winylotrietoksylsilan, winylotriacetoksylsilan, winylo( $\beta$ -metoksyetoksy)silan.

Jako fotoinicjator rodnikowy absorbujący UV w obszarze UV-A stosuje się z powodzeniem Omnirad APO, Omnirad TPO-L oraz Omnirad BAPO.

Korzystnie jako nośnik stosuje się folię poliestrową.

Klej suszy się w kanale suszącym przez 10 min w temperaturze 110°C.

Stosuje się dawkę promieniowania od 5 do 50 mJ/cm<sup>2</sup> pod lampą UV-C, a pod lampą UV-A dawkę od 550 do 1200 mJ/cm<sup>2</sup>.

Wytworzony klej samoprzylepny wykazuje doskonałe właściwości samoprzylepne (lepność, adhezja) oraz wspaniałą kohezję zarówno w temperaturze pokojowej jak i w 70°C.

Wynalazek ilustrują bliżej poniższe przykłady wykonania. Taśmy samoprzylepne wytworzone według przykładów poddano badaniu na lepność wg normy AFERA 4015, adhezję według normy AFERA 4001 oraz kohezję w 20°C oraz 70°C wg normy FINAT FTM 8. Wyniki badań przedstawiono w tabeli.

#### **Przykład 1**

Do 100 g octanu etylu ogrzanego w szklanym reaktorze, wyposażonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz, do temperatury wrzenia wkraplano mieszaninę złożoną z 70 g (70% wag) akrylanu butylu, 15 g (15% wag) kwasu akrylowego, 5 g (5% wag) akrylanu benzofenonylu, 5 g (5% wag) diakrylanu dietylenoglikolu (DEGDA), 3 g (3% wag) winylotrichlorosilanu, 2 g (2% wag) fotoinicjatora Omnirad APO oraz 0,1% wag w odniesieniu do całkowitej masy kompozycji klejowej termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN. Tak otrzymaną mieszaninę kleju poleczono o gramaturze 30 g/m<sup>2</sup> na folii poliestrowej, suszono w kanale suszącym przez 10 min w temperaturze 110°C, a następnie otrzymaną w ten sposób jednostronną taśmę samoprzylepną sieciowano pod lampą UV-A emitującą dawkę promieniowania 550 mJ/cm<sup>2</sup>, a następnie pod lampą UV-C emitującą dawkę promieniowania 30 mJ/cm<sup>2</sup>.

#### **Przykład 2**

Do 100 g octanu etylu ogrzanego w szklanym reaktorze, wyposażonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz, do temperatury wrzenia wkraplano mieszaninę złożoną z 90 g (90% wag) akrylanu 2-etyloheksylu, 1 g (1% wag) kwasu itakonowego, 0,1 g (0,1% wag) metakrylanu benzofenonylu, 5 g (5% wag) diakrylanu tripropylenoglikolu (TPGDA), 3 g (3% wag) winylotrimetoksylsilanu, 0,9 g (0,9% wag) fotoinicjatora Omnirad TPO-L oraz 0,1% wag w odniesieniu do całkowitej masy kompozycji klejowej termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN. Tak otrzymaną mieszaninę kleju poleczono o gramaturze 60 g/m<sup>2</sup> na folii poliestrowej, suszono w kanale suszącym przez 10 min w temperaturze 110°C, a następnie otrzymaną w ten sposób jednostronną taśmę samoprzylepną sieciowano pod lampą UV-A emitującą dawkę promieniowania 750 mJ/cm<sup>2</sup>, a następnie pod lampą UV-C emitującą dawkę promieniowania 50 mJ/cm<sup>2</sup>.

#### **Przykład 3**

Do 100 g octanu etylu ogrzanego w szklanym reaktorze, wyposażonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz, do temperatury wrzenia wkraplano mieszaninę złożoną z 85 g (85% wag) akrylanu heksylu, 11,75 g (11,75% wag) kwasu metakrylowego, 0,1 g (0,1% wag) akrylanu 4-chlorobenzofenonylu, 0,1 g (0,1% wag) dimetakrylanu tripropylenoglikolu (TPGDMA), 0,05 g (0,05% wag) winylotrietoksylsilanu, 3 g (3% wag) fotoinicjatora Omnirad BAPO oraz 0,1% wag w odniesieniu do całkowitej masy kompozycji klejowej termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN. Tak otrzymaną mieszaninę kleju poleczono o gramaturze 90 g/m<sup>2</sup> na folii poliestrowej, suszono w kanale suszącym

przez 10 min w temperaturze 110°C, a następnie otrzymaną w ten sposób jednostronną taśmę samoprzylepną sieciowano pod lampą UV-A emitującą dawkę promieniowania 900 mJ/cm<sup>2</sup>, a następnie pod lampą UV-C emitującą dawkę promieniowania 5 mJ/cm<sup>2</sup>.

#### Przykład 4

Do 100 g octanu etylu ogrzanego w szklanym reaktorze, wyposażonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz, do temperatury wrzenia wkraplano mieszaninę złożoną z 91 g (91% wag) akrylanu 2-metyloheptylu, 3,85 g (3,85% wag) kwasu trichloroakrylowego, 3 g (3% wag) akrylanu 4-metoksybenzofenonylu, 0,1 g (0,1% wag) dimetakrylanu etylenoglikolu (EGDMA), 2 g (2% wag) winylotriace-toksyilanu, 0,05 g (0,05% wag) fotoinicjatora Omnirad APO oraz 0,1% wag w odniesieniu do całkowitej masy kompozycji klejowej termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN. Tak otrzymaną mieszaninę kleju poleczono o gramaturze 120 g/m<sup>2</sup> na folii poliestrowej, suszono w kanale suszącym przez 10 min w temperaturze 110°C, a następnie otrzymaną w ten sposób jednostronną taśmę samoprzylepną sieciowano pod lampą UV-A emitującą dawkę promieniowania 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, a następnie pod lampą UV-C emitującą dawkę promieniowania 10 mJ/cm<sup>2</sup>.

#### Przykład 5

Do 100 g octanu etylu ogrzanego w szklanym reaktorze, wyposażonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz, do temperatury wrzenia wkraplano mieszaninę złożoną z 86 g (86% wag) akrylanu dodecyłu, 7 g (7% wag) kwasu β-akryloilooksypropionowy, 2 g (2% wag) akrylanu etoksybenzofenonylu, 3 g (3% wag) diakrylanu poli(etylenoglikolu) 200 (PEG(200)DA), 1 g (1% wag) winylo(β-metoksyetoksy)silanu, 1 g (1% wag) fotoinicjatora Omnirad TPO-L oraz 0,1% wag w odniesieniu do całkowitej masy kompozycji klejowej termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN. Tak otrzymaną mieszaninę kleju poleczono o gramaturze 45 g/m<sup>2</sup> na folii poliestrowej, suszono w kanale suszącym przez 10 min w temperaturze 110°C, a następnie otrzymaną w ten sposób jednostronną taśmę samoprzylepną sieciowano pod lampą UV-A emitującą dawkę promieniowania 1200 mJ/cm<sup>2</sup>, a następnie pod lampą UV-C emitującą dawkę promieniowania 20 mJ/cm<sup>2</sup>.

Tabela

Klej wg przykładu	Lepność [N/2,5 cm]	Adhezja [N/2,5 cm]	Kohezja [czas]	
			20°C	70°C
1	10,3	13,2	> 168 h	> 72 h
2	13,1	15,6	> 168 h	> 72 h
3	17,7	20,1	> 168 h	> 72 h
4	21,0	24,8	> 168 h	> 72 h
5	11,6	13,0	> 168 h	> 72 h

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fotoreaktywnego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego polegający na tym, że monomery w tym akrylanowe poddaje się polimeryzacji rozpuszczalnikowej w ocztanie etylu w obecności fotoinicjatora rodnikowego i termicznego wolnorodnikowego inicjatora polimeryzacji AIBN, następnie powleczony na nośnik klej suszy się i sieciuje się promieniowaniem UV, **znamienny tym**, że polimeryzacji poddaje się od 70% do 91% wagowych C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> alkiolakrylanu, od 1% do 15% wagowych nienasyconego kwasu karboksylowego, od 0,1% do 5% wagowych fotoreaktywnego (met)akrylanu, od 0,1% do 5% wagowych wielofunkcyjnego (met)akrylanu, od 0,05% do 3% wagowych nienasyconego winylosilanu oraz od 0,05% do 3% wagowych fotoinicjatora rodnikowego absorbującego UV w obszarze UV-A, 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 klej o gramaturze od 30 do 120 g/m<sup>2</sup> powleczony na nośnik i wysuszony

- sieciuje się pod lampą UV-A w obszarze od 315 do 400 nm, a następnie pod lampą UV-C w obszarze od 215 do 280 nm, przy czym jako nienasycony kwas karboksylowy stosuje się kwas akrylowy, kwas metakrylowy, kwas itakonowy, kwas trichloroakrylowy lub kwas  $\beta$ -akryloilooksypropionowy, jako fotoreaktywny (met)akrylan stosuje się (met)akrylan benzofenonylu lub jego podstawione wersje, jako wielofunkcyjny (met)akrylan stosuje się diakrylan dietylenoglikolu, diakrylan tripropylenoglikolu, dimetakrylan tripropylenoglikolu, dimetakrylan etylenoglikolu lub diakrylan poli(etylenoglikolu)200.
2. Sposób wytwarzania fotoreaktywnego poliakrylanowego kleju według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nienasycony winylosilan stosuje się winylotrichlorosilan, winylotrimetoksysilan, winylotrietoksysilan, winylotriacetoksysilan, winylo( $\beta$ -metoksyetoksy)silan.
  3. Sposób wytwarzania fotoreaktywnego poliakrylanowego kleju według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako fotoinicjator rodnikowy stosuje się Ominrad APO, Omnirad TPO-L lub Omnirad BAPO.
  4. Sposób wytwarzania fotoreaktywnego poliakrylanowego kleju według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nośnik stosuje się folię poliestrową.
  5. Sposób wytwarzania fotoreaktywnego poliakrylanowego kleju według zastrz. 1, **znamienny tym**, że klej suszy się w kanale suszącym przez 10 min w temperaturze 110°C.
  6. Sposób wytwarzania fotoreaktywnego poliakrylanowego kleju według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dawkę promieniowania od 5 do 50 mJ/cm<sup>2</sup> pod lampą UV-C, a pod lampą UV-A dawkę od 550 do 1200 mJ/cm<sup>2</sup>.