

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246294 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443057**

(22) Data zgłoszenia: **2022.12.06**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.06.10 BUP 24/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.30 WUP 53/2024**

(51) MKP:

C09J 7/38 (2018.01)

C09J 133/08 (2006.01)

C08F 2/02 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
**MATEUSZ WEISBRODT, Police, PL
AGNIESZKA KOWALCZYK, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Monika Wielecka, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania poliakrylanowo-silikonowego kleju samoprzylepnego

PL 246294 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliakrylanowo-silikonowego kleju samoprzylepnego sieciującego pod wpływem promieniowania UV.

Kleje samoprzylepne są to materiały adhezyjne charakteryzujące się tym, że pozostają permanentnie kleiste w temperaturze pokojowej. Ponadto są zdolne do przylegania do różnych podłoży pod wpływem niewielkiego nacisku (palca lub dłoni). Znajdują one zastosowanie w wyrobach samoprzylepnych, tj. foliach ochronnych, etykietach, taśmach izolacyjnych, plastrach medycznych, taśmach pakowych itp. Mogą być stosowane na różne podłoża, w tym ceramikę, tworzywa sztuczne, drewno oraz metale. Podstawowe właściwości mechaniczne klejów samoprzylepnych to adhezja do podłoża, kleistość oraz kohezja (wyrażająca spójność wewnętrzną masy klejowej osiągniętą w procesie sieciowania). Nieodzownym etapem otrzymywania klejów samoprzylepnych (niezależnie czy spoiwo klejowe jest wytwarzane w procesie polimeryzacji rozpuszczalnikowej czy w masie) jest ich modyfikacja (może odbywać się już na etapie wytwarzania spoiwa klejowego lub na etapie tworzenia kompozycji klejowej ze spoiwa klejowego i innych komponentów), która umożliwi proces sieciowania (ko)polimerów czy oligomerów stanowiących spoiwo klejowe. Proces sieciowania polega na reakcji chemicznej pomiędzy reaktywnymi składnikami kompozycji klejowej i może zachodzić pod wpływem temperatury, promieniowania UV lub też polegać na wytworzeniu wiązań wodorowych w masie klejowej pomiędzy składnikami.

Z opisu patentowego PL227891 znany jest sposób wytwarzania fotoreaktywnych, sieciowanych promieniowaniem UV silikonowych klejów samoprzylepnych, charakteryzujący się tym, że do silikonowego kleju samoprzylepnego dodaje się wielofunkcyjne monomery (met)akrylanowe o stężeniu od 1 do 30% wagowych w stosunku do masy polimeru silikonowego oraz rodnikowy fotoinicjator o stężeniu od 0,05 do 10% wagowych w stosunku do sumarycznej masy polimeru silikonowego. W jednym z pierwszych sposobów otrzymywania poliakrylanowych klejów samoprzylepnych z atomami krzemu (US3617362) kompozycje klejowe otrzymywano z roztworów kopolimerów akrylanowych (na bazie estrów kwasu akrylowego o średniej długości łańcucha zawierających od 4 do 12 atomów węgla) w rozpuszczalnikach organicznych, monomerów winylowych o krótkim łańcuchu (tj. octan winylu, akrylan metylu, metakrylan metylu) w ilości 10–30% wag., monomeru sieciującego typu alkoksylanu (np. 3-metakryloksypropylotrimetoksylan) w ilości 0,005 do 0,2 cz. wag. na 100 cz. wag. monomerów oraz monomerów z grupami karboksylowymi pełniących rolę katalizatorów procesu sieciowania (tj. kwas akrylowy, kwas metakrylowy oraz kwas itakonowy). Polimeryzację rodnikową inicjowano nadtlentkami organicznymi (np. nadtlentkiem 2,4-dichlorobenzoilu). Proces sieciowania (poprzez wskazane monomery sieciujące) rozpoczyna się już w trakcie polimeryzacji rodnikowej, a pełne usieciowanie kleju odbywa się po powleczeniu na nośniku po upływie kilku tygodni (4–6 tygodni). Adhezja w pełni usieciowanego filmu klejowego wynosi około 12 N/25 mm. Z opisu wynalazku US 8216358 znany jest sposób otrzymywania samosieciującego spoiwa do zastosowania w kompozycjach powłokowych. Spoiwo składa się z dyspergowanej w wodzie żywicy zawierającej przynajmniej jedną grupę aldehydową lub ketonową oraz związku zawierającego przynajmniej dwie grupy hydrazynowe lub hydrazydowe a także przynajmniej jedno ugrupowanie $-NR^1-NR^2-CHR^3-CHR^4-NR^5$, gdzie R^1 , R^2 , R^3 oraz R^4 oznaczają atom wodoru albo liniowy lub rozgałęziony łańcuch alkilowy zawierający od 1 do 10 atomów węgla, ponadto R^3 oraz R^4 mogą posiadać grupy arylove oraz alkiloarylove zawierające od 1 do 10 atomów węgla; R^5 oznacza atom wodoru albo liniowe, rozgałęzione albo cykliczne łańcuchy alkilowe zawierające od 1 do 10 atomów węgla zakończone ugrupowaniem $-(CH_2)_n-CO-O-X$, gdzie $n=1 \div 6$, a X oznacza polihydroksylowy alkohol lub fenol. Spoiwo otrzymywane jest trójetapowo. W pierwszym etapie tworzona jest żywica akrylanowo-uretanowa w postaci dyspersji. W drugim etapie dyspersja funkcjonalizowana jest dihydrazidem kwasu adypinowego w celu włączenia w łańcuchy grup hydrazynowych. Trzecim etapem jest modyfikacja dyspersji polietylenoaminą w celu uzyskania samosieciującego spoiwa. Z opisu wynalazku EP0629639 znany jest sposób otrzymywania rozpuszczalnikowego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego zdolnego do samosieciowania. Jest to klej na bazie kopolimerów (met)akrylanowych (z estrów kwasu (met)akrylowego zawierających od 2 do 18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym lub winyloesterów kwasów karboksylowych zawierających od 2 do 10 atomów węgla oraz monomerów zawierających jedno wiązanie podwójne oraz wbudowaną grupę $-NH-$ w łańcuch alkilowy w ilości 1 do 20% wag. a także monomerów zawierających grupę hydroksylową w ilości od 0 do 10% wag.). Mieszaninę monomerów dobiera się tak, aby gotowy klej cechował się temperaturą zeszklenia pomiędzy -5°C a -60°C . Proces polimeryzacji prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym (tj. toluen, ksylen, metyloetyloketon, aceton, heptan) i jest on inicjowany nadtlentkami organicznymi, inicjatorami azowymi, promieniowaniem

UV lub promieniowaniem gamma itd. Otrzymany roztwór kopolimeru mieszany jest z chelatami estrowymi metali oraz alkioltlenkami metali w celu umożliwienia sieciowania układu. Otrzymane kleje samoprzylepne cechują się bardzo dobrą adhezją. Z opisu wynalazku US 2013/0150535 znany jest sposób otrzymywania silikonowych klejów samoprzylepnych zdolnych do samosieciowania. Kompozycja klejowa jest dwuskładnikowa (A+B). Składnik A stanowi produkt reakcji żywicy silikonowej (zawierającej $R^1_3SiO_{1/2}$ („M”) oraz $SiO_{4/2}$ („Q”), gdzie R^1 są to niezależne jednofunkcyjne łańcuchy węglowodorowe o długości od 1 do 6 atomów węgla) oraz poliorganosiloksanu z przynajmniej jedną grupą winylową (np. poli(dimetylo-ko-dimetylofenylo)siloksan, poli(dimetylo-ko-difenylo)siloksan). Składnik B to katalizator reakcji hydrosililowania np. pallad, osm, rod, ruten. Możliwe jest dodanie rozpuszczalnika (np. toluenu). Kompozycję klejową homogenizuje się, powleka i sieciuje w temperaturze 80–150°C. Z opisu wynalazku US 2015/0284612 znany jest sposób otrzymywania poliakrylanowo-silikonowego kleju samoprzylepnego poprzez polimeryzację emulsyjną prepolimeru (met)akrylanowego z reaktywną żywicą silikonową. Prepolimer (met)akrylanowy składa się z: 60–90% wag. estrów kwasu (met)akrylowego, przynajmniej jednego monomeru typu estrów allilowych, estrów winylowych, nienasyconych octanów lub nienasyconych nityli, monomeru z grupą karboksylową oraz nienasyconych monomerów zawierających grupy hydroksylowe. Jako reaktywną żywicę silikonową stosuje się poliorganosiloksany zawierające przynajmniej dwa nienasycone wiązania C=C o średnim ciężarze cząsteczkowym 500 000 do 2000 g/mol. Reaktywną żywicę silikonową stosowano w ilości 5 do 20 cz. wag. na 100 cz. wag. mieszaniny monomerów. Kompozycja klejowa zawierała ponadto środek sieciujący (wielofunkcyjne akrylany (tj. diakrylan 1,6-heksanodiolu, glikol diakrylanowopolietylenowy, triakrylan trimetylopropanu), silany (tj. trimetoksywinylosilan, metakrylan 3-trimetoksyilanopropylu) i katalizatory procesu sieciowania (tj. acetyloacetonian glinu, octan cynku). Otrzymany klej poliakrylanowo-silikonowy nie był zdolny do samosieciowania. Z opisu wynalazku US 9487679 znany jest sposób otrzymywania bezrozzpuszczalnikowych poliakrylanowych klejów samoprzylepnych na drodze fotoindukowanej polimeryzacji. Kleje te nie zawierają atomów krzemu ani nie są zdolne do samosieciowania. Otrzymywane są z mieszaniny dwóch rodzajów polimerów różniących się średnimi ciężarami cząsteczkowymi. Polimery te otrzymuje się w wyniku fotopolimeryzacji w masie (bez użycia rozpuszczalników organicznych) monomerów (met)akrylowych w obecności przenośników łańcucha (typu alkioltioli) i fotoinicjatorów rodnikowych (tlenki acylofosfiny lub α -hydroksyketony). Jako środki sieciujące wykorzystywano wielofunkcyjne związki epoksydowe (np. eter glicydylowy-1,6-heksanodiolu) lub wielofunkcyjne izocyjaniany (diizocyjanian ksylenu, diizocyjanian toluenu). Otrzymane kleje samoprzylepne cechowały się adhezją do 18,3 N/20 mm oraz kohezją w 20°C powyżej 1 h. Z opisu wynalazku MX2010014334A znany jest sposób otrzymywania poliakrylanowych klejów samoprzylepnych zdolnych do samosieciowania w temperaturze pokojowej. Polega on na wytworzeniu spoiwa klejowego na drodze polimeryzacji emulsyjnej z monomerów (met)akrylanowych i od 0,5–10% wag. izocyjanianu 3-izopropenylo- α,α -dimetylo-benzylu. Klej nie zawiera atomów krzemu.

Problemem technicznym istniejących rozwiązań w aspekcie samosieciujących klejów samoprzylepnych jest potrzeba stosowania dodatkowych związków – katalizatorów. Ponadto przedstawione sposoby otrzymywania tego typu klejów polegają na otrzymaniu spoiwa klejowego w wyniku polimeryzacji rozpuszczalnikowej, co generuje (na pewnym etapie produkcji) produkt z dużą zawartością części lotnych a same procesy w większości prowadzone są w wysokiej temperaturze (energochłonność polimeryzacji inicjowanej termicznie).

Sposób wytwarzania poliakrylanowo-silikonowego kleju samoprzylepnego, według wynalazku, uzyskanego na bazie monomerów (met)akrylanowych i pochodnych krzemu, na drodze fotopolimeryzacji, charakteryzuje się tym, że bezrozzpuszczalnikowej fototelomeryzacji wolnorodnikowej poddaje się mieszaninę złożoną z 92÷98,7% wagowych monomerów akrylanowych w postaci estrów kwasu akrylowego zawierających od jednego do dziewięciu atomów węgla w łańcuchu alkiowym i/lub kwas akrylowy, 1÷7% wagowych monomerów metakrylanowych zawierających do czterech atomów węgla w łańcuchu alkiowym, 0,3÷1% wagowych nienasyconego kopolimeryzującego fotoinicjatora na bazie benzofenonu, przy czym mieszanina stanowi 100% wagowych, oraz 3÷15 części wagowych telogenu i 0,05÷1 części wagowe fotoinicjatora rodnikowego, oba na 100 części wagowych mieszaniny. Nienasycony, zdolny do kopolimeryzacji fotoinicjator pełni rolę zarówno monomeru jak i fotoinicjatora w późniejszym procesie fotosieciowania łańcuchów telomerowych. Jako telogen stosuje się pochodne krzemu zawierające przynajmniej jedno ugrupowanie Si-H, które jest rozszczepialne w telomeryzacji. Proces fototelomeryzacji mieszaniny zdolnej do samosieciowania prowadzi się z wykorzystaniem naświetlania średniociśnieniową lampą rtęciową emitującą promieniowanie UV-A o długości fali 320–380 nm, następnie syrop powleka się na nośnik (np. folii poliestrowej czy papierze silikonizowanym) i naświetla się z użyciem

średniociśnieniowej lampy rtęciowej UV-A, UV-B, UV-C o długości fali 230–380 nm uzyskując filmy klejowe o gramaturze 15–120 g/m². W trakcie drugiego naświetlania zachodzi proces sieciowania z udziałem ugrupowania benzofenonowego z wiszącego łańcucha telomerowego i nieprzereagowanych monomerów, przy czym donorem wodoru w układzie są pierwszorzędowe atomy węgla z łańcuchów metakrylanowych).

Korzystnie jako monomery akrylanowe stosuje się kwas akrylowy, akrylan metylu, akrylan etylu, akrylan n-butylu, akrylan n-pentylu, akrylan n-heksylu, akrylan n-heptylu, akrylan n-oktylu, akrylan nonylu, akrylan cykloheksylu, akrylan 2-etyloheksylu, akrylan izooktylu, akrylan 2-hydroksyetylu, akrylan 2-hydroksypropylu i/lub akrylan 4-hydroksybutylu.

Korzystnie jako monomery metakrylanowe stosuje metakrylan metylu, metakrylan etylu i/lub metakrylan n-butylu.

Korzystnie jako nienasycony kopolimeryzujący fotoinicjator stosuje 4-akryloilooksybenzofenon.

Korzystnie jako telogen stosuje się dietylosilan, trietylosilan, triisopropylsolan lub fenylosilan.

Korzystnie jako fotoinicjator rodnikowy, inicjujący proces fototelomeryzacji, stosuje się α -hydroksyfenony i/lub tlenki acylofosiny (absorbujące światło w zakresie długości promieniowania UV-A tj. Omnirad 184, Omnirad 127, Omnirad TPO, Omnirad TPO-1, Omnirad 819, Omnirad 2100, Omnirad 2022).

Mieszaninę złożoną z monomerów, fotoinicjatora rodnikowego oraz telogenu umieszcza się w reaktorze szklanym wyposażonym w mieszadło mechaniczne, termoparę oraz dopływ gazu obojętnego. Jako estry kwasu akrylowego stosuje się klasyczne związki stosowane w technologii klejów samoprzylepnych, zgodnie z „Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology” (Donatas Satas, N. Y., 1989 r.), których homopolimery charakteryzuje temperatura zeszklenia niższa niż 0°C (najlepiej w zakresie -70÷20°C).

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, iż możliwe jest otrzymanie samosieciujących poliakrylanowo-silikonowych klejów samoprzylepnych z krzemowo-(met)akrylanowych syropów telomerowych, uzyskiwanych w szybkim, niskoenergochłonnym procesie telomeryzacji wolnorodnikowej indukowanej fotochemicznie (fototelomeryzacji). Główną zaletą takiego sposobu otrzymywania samosieciujących poliakrylanowo-silikonowych klejów samoprzylepnych jest szybkość procesu (od kilku minut do ok. 1 h), małe zapotrzebowanie energetyczne, brak generowania jakichkolwiek odpadów (produkt procesu fototelomeryzacji w całości jest stosowany jako spoiwo klejowe), mała materiałochłonność (kompozycja klejowa składa się wyłącznie z produktu fototelomeryzacji, bez dodatkowych środków (monomerów sieciujących ani katalizatorów).

W poniższych przykładach wykonania bliżej przedstawiono wynalazek. Otrzymane zgodnie z przedstawionymi przykładami kleje scharakteryzowano ze względu na ich właściwości samoprzylepne tj. adhezję do podłoża stalowego pod kątem 180° (zgodnie z normą AFERA 5001), kleistość do podłoża stalowego (zgodnie z normą AFERA 5015), kohezję do podłoża stalowego pod kątem 180° w temperaturze 20°C oraz 70°C (zgodnie z normą AFERA 5012). Zaprezentowane wyniki są średnią z 8 pomiarów. O zajściu sieciowania w spoiwie klejowym świadczą szczególnie wyniki kohezji (powinny wynosić przynajmniej 72 h przy pomiarze w 20°C) oraz brak zniszczeń materiałowych na etapie badań adhezji i kleistości.

Przykład I

Do znajdującego się w łaźni wodnej szklanego reaktora zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, układ doprowadzający gaz obojętny (argon) oraz termometr wprowadza się mieszaninę złożoną z monomerów tj. 98,7 g akrylanu butylu (98,7% wag.), 1 g metakrylanu metylu (1% wag.), 0,3 g kopolimeryzującego fotoinicjatora 4-akryloilooksybenzofenonu (0,3% wag.), 0,1 g fotoinicjatora rodnikowego tj. Omnirad 127 (0,1 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów) oraz telogenu tj. 15 g fenylosilanu (15 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny taksogenów). Przed rozpoczęciem procesu naświetlania nad mieszaniną przepuszcza się przez 10 min gaz obojętny. Po tym czasie mieszaninę naświetla się, przy użyciu średniociśnieniowej lampy punktowej Honle VG UVAHAND 250 GS, przez 1 h przy natężeniu promieniowania 12 mW/cm² w temperaturze pokojowej. W ten sposób otrzymany syrop telomerowy zawiera 5% nieprzereagowanych monomerów oraz charakteryzuje się lepkością dynamiczną 21 Pa·s. Syrop telomerowy aplikuje się na folię poliesterową uzyskując film klejowy o gramaturze 90 g/m² i sieciuje się z użyciem średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie w zakresie 230–380 nm przy dawce promieniowania UV 1 J/cm² przez 48 s. Wyniki badań właściwości samoprzylepnych zostały przedstawione w tabeli 1.

Przykład II

Do znajdującego się w łaźni wodnej szklanego reaktora zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, układ doprowadzający gaz obojętny (argon) oraz termometr wprowadza się mieszaninę złożoną z monomerów tj. 70 g akrylanu 2-etyloheksylu (70% wag.), 7,5 g kwasu akrylowego (7,5% wag.), 14,5 g akrylanu etylu (14,5% wag.), 7 g metakrylanu butylu (7% wag.) i 1 g kopolimeryzującego fotoinicjatora 4-akryloilooksybenzofenonu ABP (1% wag.), 1 g fotoinicjatora rodnikowego tj. Omnirad 184 (1 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów) oraz telogenu tj. 3 g dietylosilanu (3 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny taksogenów). Przed rozpoczęciem procesu naświetlania nad mieszaniną przepuszcza się przez 10 min gaz obojętny. Po tym czasie mieszaninę naświetla się, przy użyciu średniociśnieniowej lampy punktowej Honle VG UVAHAND 250 GS, przez 10 min. przy natężeniu promieniowania 15 mW/cm^2 w temperaturze pokojowej. W ten sposób otrzymany syrop telomerowy zawiera 6% nieprzereagowanych monomerów oraz charakteryzuje się lepkością dynamiczną $110 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Syrop telomerowy aplikuje się na folię poliestrową uzyskując film klejowy o gramaturze 120 g/m^2 i sieciuje się z użyciem średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie w zakresie 230–380 nm przy dawce promieniowania UV 1 J/cm^2 przez 60 s. Wyniki badań właściwości samoprzylepnych zostały przedstawione w tabeli 1.

Przykład III

Do znajdującego się w łaźni wodnej szklanego reaktora zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, układ doprowadzający gaz obojętny (argon) oraz termometr wprowadza się mieszaninę złożoną z monomerów tj. 65 g akrylanu butylu (65% wag.), 15 g akrylanu izooktylu (15% wag.), 10 g akrylanu n-pentylu (10% wag.), 4 g kwasu akrylowego (4% wag.), 5,5 g metakrylanu etylu (5,5% wag.) i 0,5 g kopolimeryzującego fotoinicjatora 4-akryloilooksybenzofenonu ABP (0,5% wag.), 0,05 g fotoinicjatora rodnikowego tj. Omnirad 2022 (0,05 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów) oraz telogenu tj. 4,5 g trietylosilanu (4,5 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny taksogenów). Przed rozpoczęciem procesu naświetlania nad mieszaniną przepuszcza się przez 10 min gaz obojętny. Po tym czasie mieszaninę naświetla się, przy użyciu średniociśnieniowej lampy punktowej Honle VG UVAHAND 250 GS, przez 15 min. przy natężeniu promieniowania 12 mW/cm^2 w temperaturze pokojowej. W ten sposób otrzymany syrop telomerowy zawiera 30% nieprzereagowanych monomerów oraz charakteryzuje się lepkością dynamiczną $42 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Kompozycję klejową aplikuje się na folię poliestrową uzyskując film klejowy o gramaturze 45 g/m^2 i sieciuje się z użyciem średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie w zakresie 230–380 nm przy dawce promieniowania UV 1 J/cm^2 przez 24 s. Wyniki badań właściwości samoprzylepnych zostały przedstawione w tabeli 1.

Przykład IV

Do znajdującego się w łaźni wodnej szklanego reaktora zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, układ doprowadzający gaz obojętny (argon) oraz termometr wprowadza się mieszaninę złożoną z monomerów tj. 83,25 g akrylanu butylu (83,25% wag.), 10 g akrylan 2-hydroksyetylu (10% wag.), 6 g metakrylanu metylu (6% wag.) i 0,75 g kopolimeryzującego fotoinicjatora 4-akryloilooksybenzofenonu ABP (0,75% wag.), 0,5 g fotoinicjatora tj. Omnirad 2100 (0,5 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów) oraz telogenu tj. 7 g triizopropylsilanu (7 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów). Przed rozpoczęciem procesu naświetlania nad mieszaniną przepuszcza się przez 10 min gaz obojętny. Po tym czasie mieszaninę naświetla się, przy użyciu średniociśnieniowej lampy punktowej Honle VG UVAHAND 250 GS, przez 40 min. przy natężeniu promieniowania 20 mW/cm^2 w temperaturze pokojowej. W ten sposób otrzymany syrop telomerowy zawiera 8% nieprzereagowanych monomerów oraz charakteryzuje się lepkością dynamiczną $127 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Syrop telomerowy aplikuje się na folię poliestrową uzyskując film klejowy o gramaturze 15 g/m^2 i sieciuje się z użyciem średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie w zakresie 230–380 nm przy dawce promieniowania UV 1 J/cm^2 przez 36 s. Wyniki badań właściwości samoprzylepnych zostały przedstawione w tabeli 1.

Przykład V

Do znajdującego się w łaźni wodnej szklanego reaktora zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, układ doprowadzający gaz obojętny (argon) oraz termometr wprowadza się mieszaninę złożoną z monomerów tj. 86,5 g akrylanu butylu (86,5% wag.), 7,5 g kwasu akrylowego (7,5% wag.), 5 g metakrylanu metylu (5% wag.) i 1 g kopolimeryzującego fotoinicjatora 4-akryloilooksybenzofenonu ABP (1% wag.), 0,075 g fotoinicjatora tj. Omnirad TPO-1 (0,075 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów) oraz telogenu tj. 12 g trietylosilanu (12 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów). Przed rozpoczęciem procesu naświetlania nad mieszaniną przepuszcza się przez 10 min gaz obojętny. Po

tym czasie mieszaninę naświetla się, przy użyciu średniociśnieniowej lampy punktowej Honle VG UVA-HAND 250 GS, przez 30 min. przy natężeniu promieniowania 10 mW/cm^2 w temperaturze pokojowej. W ten sposób otrzymany syrop telomerowy zawiera 28% nieprzereagowanych monomerów oraz charakteryzuje się lepkością dynamiczną $53 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Syrop telomerowy aplikuje się na folię poliestrową uzyskując film klejowy o gramaturze 60 g/m^2 i sieciuje się z użyciem średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie w zakresie $230\text{--}380 \text{ nm}$ przy dawce promieniowania UV 1 J/cm^2 przez 36 s. Wyniki badań właściwości samoprzylepnych zostały przedstawione w tabeli 1.

Film klejowy wg. przykładu	Adhezja [N/25 mm]	Kleistość [N]	Kohezja w 20°C [h]	Kohezja w 70°C [h]
I	$11,1 \pm 0,2$	$10,7 \pm 0,1$	>72	>72
II	$14,7 \pm 0,1$	$16,1 \pm 0,2$	>72	>72
III	$9,7 \pm 0,3$	$9,9 \pm 0,1$	>72	>72
IV	$6,1 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,2$	>72	>72
V	$9,4 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,3$	>72	>72

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania poliakrylanowo-silikonowego kleju samoprzylepnego uzyskanego na bazie monomerów (met)akrylanowych i pochodnych krzemu, na drodze fotopolimeryzacji, **znamienny tym**, że bezrozpuszczalnikowej fototelomeryzacji wolnorodnikowej poddaje się mieszaninę złożoną z $92\div 98,7\%$ wagowych monomerów akrylanowych zawierających od jednego do dziewięciu atomów węgla w łańcuchu alkilowym, $1\div 7\%$ wagowych monomerów metakrylanowych zawierających do czterech atomów węgla w łańcuchu alkilowym, $0,3\div 1\%$ wagowych nienasyconego kopolimeryzującego fotoinicjatora na bazie benzofenonu, przy czym mieszanina stanowi 100% wagowych, oraz $3\div 15$ części wagowych telogenu i $0,05\div 1$ części wagowe fotoinicjatora rodnikowego, oba na 100 części wagowych mieszaniny, przy czym jako telogen stosuje się pochodne krzemu zawierające przynajmniej jedno ugrupowanie Si-H, proces fototelomeryzacji mieszaniny zdolnej do samosieciowania prowadzi się z wykorzystaniem naświetlania średniociśnieniową lampą rtęciową emitującą promieniowanie UV-A o długości fali $320\text{--}380 \text{ nm}$, następnie syrop powleka się na nośnik i naświetla się z użyciem średniociśnieniowej lampy rtęciowej UV-A, UV-B, UV-C o długości fali $230\text{--}380 \text{ nm}$ uzyskując filmy klejowe o gramaturze $15\text{--}120 \text{ g/m}^2$.
2. Sposób wytwarzania kleju samoprzylepnego według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że jako monomery akrylanowe stosuje się kwas akrylowy, akrylan metylu, akrylan etylu, akrylan n-butyłu, akrylan n-pentyłu, akrylan n-heksylu, akrylan n-heptyłu, akrylan n-oktyłu, akrylan nonylu, akrylan cykloheksylu, akrylan 2-etyloheksylu, akrylan izooktylu, akrylan 2-hydroksyetylu, akrylan 2-hydroksypropylu i/lub akrylan 4-hydroksybutylu.
3. Sposób wytwarzania kleju samoprzylepnego według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że jako monomery metakrylanowe stosuje metakrylan metylu, metakrylan etylu i/lub metakrylan n-butyłu.
4. Sposób wytwarzania kleju samoprzylepnego według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że jako nienasycony kopolimeryzujący fotoinicjator stosuje 4-akryloilooksybenzofenon.
5. Sposób wytwarzania kleju samoprzylepnego według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że jako telogen stosuje się dietylosilan, trietylosilan, triizopropylsolan lub fenylosilan.
6. Sposób wytwarzania kleju samoprzylepnego według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że jako fotoinicjator rodnikowy stosuje się α -hydroksyfenony i/lub tlenki acylofosiny.