



(51) МПК  
*C09J 133/08* (2006.01)  
*C09J 133/10* (2006.01)  
*B82B 1/00* (2006.01)  
*C09C 3/12* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012143825/05, 19.04.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 19.04.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
 20.04.2010 US 61/325,963

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2014 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 27.07.2015 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2007213449 A1 13.09.2007; . EP 0860478 A1 26.08.1998; . US 20060041035 A1 23.02.2006; . RU 2361718 C2 20.07.2009; . US 4522958 A 11.06.1985; . WO 2011063217 A2 26.05.2011

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 20.11.2012

(86) Заявка РСТ:  
 US 2011/033003 (19.04.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:  
 WO 2011/133518 (27.10.2011)

Адрес для переписки:  
 125009, Москва, Романов переулок, 4, строение 2, Скайр Паттон Боггз Москва ЛЛС, О.М.  
 Безруковой

(72) Автор(ы):

КРЭТОН Мишель А. (US),  
 АНДЕРСОН Келли С. (US),  
 ЕРДОГАН-ХАУГ Белма (US),  
 СЕТ Джейши (US)

(73) Патентообладатель(и):  
 3М Инновейтив Пропертиз Компани (US)

2 5 5 8 1 0 2 C 2

R U 2 5 5 8 1 0 2 C 2

(54) ОТВЕРЖДАЕМЫЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ КЛЕИ, ИМЕЮЩИЕ В СОСТАВЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к отверждаемым под давлением kleям, используемым для различных подложек, включая как подложки с высокой поверхностной энергией, так и подложки с низкой поверхностной энергией. Отверждаемые под давлением kleи состоят из акрилатного полимера и поверхностно-модифицированных наночастиц. Поверхностно-модифицированные наночастицы состоят из наночастицы, имеющей кремниевую поверхность и поверхностно-модифицирующие группы, ковалентно прикрепленные к кремниевой

поверхности. Как минимум одна поверхностно-модифицирующая группа является полимерной силановой поверхностью-модифицирующей группой. Как минимум одна поверхностно-модифицирующая группа является не полимерной силановой поверхностью-модифицирующей группой. Изобретение описывает также способ производства таких kleящих составов, включая воздействие на них ультрафиолетового излучения спектров «A» и «C». 2 н. и 19 з.п. ф-лы, 2 ил., 12 табл.



(51) Int. Cl.  
*C09J 133/08* (2006.01)  
*C09J 133/10* (2006.01)  
*B82B 1/00* (2006.01)  
*C09C 3/12* (2006.01)

FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012143825/05, 19.04.2011

(24) Effective date for property rights:  
19.04.2011

Priority:

(30) Convention priority:  
20.04.2010 US 61/325,963

(43) Application published: 27.05.2014 Bull. № 15

(45) Date of publication: 27.07.2015 Bull. № 21

(85) Commencement of national phase: 20.11.2012

(86) PCT application:  
US 2011/033003 (19.04.2011)

(87) PCT publication:  
WO 2011/133518 (27.10.2011)

Mail address:

125009, Moskva, Romanov pereulok, 4, stroenie 2,  
Skvajr Patton Boggz Moskva LLS, O.M. Bezrukovoj

(72) Inventor(s):

CRATON Michele A. (US),  
ANDERSON Kelly S. (US),  
ERDOGAN-HAUG Belma (US),  
SETH Jayshree (US)

(73) Proprietor(s):

3M Innovative Properties Company (US)

R U 2 5 5 8 1 0 2 C 2

(54) PRESSURE SENSITIVE ADHESIVES CONTAINING POLYMERIC SURFACE-MODIFIED NANOPARTICLES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to pressure sensitive adhesives, suitable for use on a wide variety of substrates, including both high surface energy and low surface energy substrates. Pressure sensitive adhesives comprise an acrylate polymer and surface-modified nanoparticles. The surface-modified nanoparticles comprise a nanoparticle comprising a silica surface and surface modifying groups, covalently

bonded to the silica surface of the nanoparticle. At least one surface modifying group is a polymeric silane surface modifying group. At least one surface modifying group is a non-polymeric silane surface modifying group.

EFFECT: disclosure also provides a method of preparing pressure sensitive adhesives, including exposing them to UVA and UVC radiation.

21 cl, 2 dwg, 12 tbl

## ОБЛАСТЬ ДЕЙСТВИЯ

[0001] Настоящее раскрытие относится к отверждаемым под давлением kleям, содержащим поверхностно-модифицированные наночастицы с полимерными силановыми поверхностно-модифицирующими веществами.

### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0002] Вкратце, с одной стороны, в настоящем раскрытии приводится отверждаемый под давлением клей, содержащий акрилатный полимер и поверхностно-модифицированные наночастицы. Поверхностно-модифицированные наночастицы содержат наночастицы, состоящие из кремниевой поверхности, полимерной силановой поверхностью-модифицирующей группы, и не полимерной силановой поверхностью-модифицирующей группы. Обе силановые поверхностью-модифицирующие группы, полимерная и не полимерная, ковалентно связаны с кремниевой поверхностью наночастицы.

[0003] В некоторых вариантах, акрилатный полимер состоит из продукта реакции одного или нескольких метакрилатных мономеров, и, как минимум, одного мономера винилкарбоновой кислоты. В некоторых вариантах, полимерная силановая поверхностью-модифицирующая группа состоит из повторяющихся метакрилатных звеньев. В некоторых вариантах, полимерная силановая поверхностью-модифицирующая группа имеет повторяющиеся звенья винилкарбоновой кислоты.

[0004] В некоторых вариантах, не полимерная силановая поверхностью-модифицирующая группа состоит из, как минимум, одного триалкокси алкил силана и триалкокси арил силана. В некоторых вариантах, отношение молярного процента не полимерного поверхностью-модифицирующего вещества к полимерному поверхностью-модифицирующему веществу находится между 95:5 и 50:50, напр., между 80:20 и 60:40, включительно.

[0005] В некоторых вариантах, полимерное поверхностью-модифицирующее вещество имеет функциональную группу, способную к образованию перекрестных связей с акрилатным полимером. В некоторых вариантах, отверждаемый под давлением клей имеет в составе еще и отвердитель и/или усилитель клейкости.

[0006] С другой стороны, в настоящем раскрытии приводится способ производства отверждаемого под давлением клея, состоящего из воздействия на смесь первого метакрилатного мономера, винилкарбоновой кислоты, первого фотокатализатора и поверхностно-модифицированных наночастиц ультрафиолетового излучения спектра «A», достаточного для частичной полимеризации первого метакрилатного мономера и винилкарбоновой кислоты с образованием частично полимеризованной смеси, добавления отвердителя и второго фотокатализатора к частично полимеризованной смеси для образования покрытия, нанесения покрытия на подложку, и воздействия на подложку ультрафиолетового излучения спектра «A» для образования клея, отверждаемого под давлением. В некоторых вариантах, способ состоит еще и из воздействия ультрафиолетового излучения спектра «C» на отверждаемый под давлением клей с целью связывания полимерного поверхностью-модифицирующего вещества с акрилатным полимером.

[0007] Приведенные выше сводные данные настоящего раскрытия не ставят целью описать каждый вариант настоящего изобретения. Подробности одного или нескольких примеров изобретения также приведены в данном ниже описании. Прочие свойства, объекты и преимущества настоящего изобретения, будут ясно приведены в описании и заявках.

## КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0008] На ФИГ. 1 приведена гистограмма, показывающая показатели отслаивания kleевых составов из комплекта данных Н от нержавеющей стали, подложки с высокой поверхностной энергией. [0009] На ФИГ. 2 приведена гистограмма, показывающая показатели отслаивания kleевых составов из комплекта данных Н от полипропилена, подложки с низкой поверхностной энергией.

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[0010] Как правило, kleевые составы, напр., клеи, отверждающиеся под давлением (КОД), включая акриловые kleевые составы, широко известны. Также известно и использование присадок для изменения свойств kleевых составов, таких как усилители 10 клейкости, пластификаторов и заполнителей. Тем не менее, несмотря на то, что отдельные компоненты формулы kleевого состава могут быть известны, выбор конкретной комбинации компонентов и их относительных объемов с целью достижения конкретных требований, необходимых конечному пользователю, остается серьезной задачей.

[0011] Также известно использование поверхностно-модифицированных наночастиц 15 в смолах, включая отверждаемые смолы. Предполагалось, что поверхностно-модифицированные наночастицы могут быть встроены в КОД. Тем не менее, как и любая другая потенциальная присадка, выбор конкретных наночастиц, поверхностно-модифицирующих веществ и их объемов, а также разработка рецептуры таких 20 поверхностно-модифицированных наночастиц в составе kleящего вещества остается серьезной задачей.

[0012] Одной проблемой, с которой сталкиваются разработчики kleевых составов, является желание создать надежный отверждающийся под давлением клей для 25 использования на широком спектре подложек, включая как подложки с высокой поверхностной энергией, так и подложки с низкой поверхностной энергией. Как правило, подложки с низкой поверхностной энергией определяются как подложки, имеющие поверхностную энергию менее 37 дина/см, такие как полипропилен и полиэтилен (напр., полиэтилен повышенной плотности). Как правило, подложки с высокой поверхностной 30 энергией определяются как подложки, имеющие поверхностную энергию более 37 дина/см, напр., более 200 дина/см, включая, напр., алюминий, стекло и нержавеющую сталь.

[0013] Кроме улучшения прочности на отрыв с широким спектром подложек, 35 разработчики рецептур kleевых составов должны также учитывать влияние других свойств kleевого состава, таких как сила сцепления. Сила сцепления часто оценивается путем определения прочности kleевого состава на сдвиг. Например, добавление усилителей клейкости может увеличить адгезию (напр., прочность на отрыв), но зачастую 40 ослабляет силу сцепления (напр., прочность на сдвиг).

[0014] В целом, настоящее раскрытие описывает отверждаемые под давлением kleевые составы, состоящие из кремниевых наночастиц с поверхностью, измененной с помощью полимерных, химически активных или неактивных силановых 45 функциональных групп. Поверхностно-модифицированные наночастицы диспергированы в акриловом kleевом составе.

[0015] Как правило, акриловый kleевой состав состоит из акрилового полимера, состоящего из продукта реакции смеси первого метакрилатного мономера и винилкарбоновой кислоты. Как использовано в настоящем документе, термин «метакрилатный» относится к акрилату или метакрилату. Например, термин «бутилметакрилат» относится к бутилакрилату или бутилметакрилату. В некоторых вариантах, смесь также может содержать сшивающий агент.

[0016] Алкильная группа первого метакрилата содержит от 4 до 18 атомов углерода.

В некоторых вариантах, данная алкильная группа содержит не менее 5 атомов углерода. В некоторых вариантах, данная алкильная группа содержит не более 8 атомов углерода. В некоторых вариантах, алкильная группа первого метакрилата содержит восемь атомов углерода, напр., изооктилметакрилат и/или диэтилгексилметакрилат.

5 [0017] Примеры винилкарбоновых кислот, которые могут применяться в некоторых вариантах настоящего раскрытия, включают в себя акриловую кислоту, метакриловую кислоту, итаконовую кислоту, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту и бета-карбоксиэтилакрилат.

10 [0018] В некоторых вариантах, акриловые сополимеры настоящего раскрытия содержат не менее 2 массовых процентов, а в некоторых вариантах не менее 3 массовых процентов винилкарбоновой кислоты от общей массы алкил метакрилатов и винилкарбоновых кислот. В некоторых вариантах, акриловый полимер содержит не более 10 массовых процентов, а в некоторых вариантах, не более 8 массовых процентов, и, в некоторых вариантах, не более 5 массовых процентов винилкарбоновой кислоты.

15 [0019] В некоторых вариантах, акриловый полимер содержит не более 3-5 массовых процентов включительно, винилкарбоновой кислоты, от общей массы алкил метакрилатов и винилкарбоновых кислот. В целом, акриловые клеевые составы, содержащие такие высокие уровни винилкарбоновой кислоты, считаются пригодными для сцепления с подложками с высокой поверхностной энергией, такими как, напр., нержавеющая сталь.

20 [0019] В некоторых вариантах, акриловые сополимеры настоящего раскрытия содержат не более 2 массовых процентов, напр., менее 1 массового процента, винилкарбоновой кислоты, от общей массы алкил метакрилатов и винилкарбоновых кислот. В некоторых вариантах, акриловый сополимер содержит не более 0,3-1,5 массовых процентов, напр., от 0,5 до 1 массового процента включительно,

25 винилкарбоновой кислоты, от общей массы алкил метакрилатов и винилкарбоновых кислот.

[0020] В некоторых вариантах, смесь может содержать один или несколько дополнительных мономеров, включая один или несколько дополнительных алкил метакрилатов. В некоторых вариантах, алкильная группа из не менее одного алкил метакрилата содержит не более 4 атомов углерода. В некоторых вариантах, алкильная группа из не менее одного алкил метакрилата содержит 4 атома углерода, напр., бутилметакрилат. В некоторых вариантах, алкильная группа из не менее одного алкил метакрилата содержит 1-2 атома углерода, напр., метилакрилат и/или этилакрилат.

30 [0021] В некоторых вариантах, может использоваться неполярный алкил метакрилат. Как использовано в настоящем документе, неполярным мономером является мономер, чей гомополимер имеет параметр растворимости, измеренный способом Федерса, не превышающий 10.50. Использование неполярного мономера улучшает адгезию поверхности с низкой энергией с клеевым составом. Это также улучшает структурные свойства клеевого состава (напр., силу сцепления). Примеры пригодных неполярных мономеров и их параметр растворимости по Федерсу ( $(\text{кал.}/\text{см}^3)^{1/2}$ ) включают в себя 3,3,5 циклогексил акрилат (9.35), триметилциклогексил акрилат (10.16), изоборнил акрилат (9.71), N-октил акриламид (10.33), бутилацрилат (9.77) и их комбинации.

40 [0022] Фотополимеризующийся состав может содержать отвердитель для расширения силы сцепления получающегося клеевого вещества или изделия. Подходящие отвердители включают в себя отводящие водород карбонилы, такие как антрахинон и дифенилкетон, и их производные, как раскрыто в патенте США №4181752, а также многофункциональные акрилаты, такие как 1,6-гександиол диакрилат, триметилолпропан триакрилат и 1,2-этиленгликоль диакрилат, а также акрилаты,

раскрытые в патенте США №4379201. Другие пригодные отверждающие мономеры включают в себя полимерные многофункциональные метакрилаты, напр..  
 полиэтиленоксид диакрилат или полиэтиленоксид диметакрилат; поливиниловые отвердители, такие как замещенные или незамещенный дивинилбензол; а также 5 дифункциональные уретановые акрилаты, такие как «EBECRYL» 270 и «EBECRYL» 230 (уретановые акрилаты со средней молекулярной массой, соответственно, в 1500 и 5000, поставляемые компанией UCB из г.Смайрна, Джордия), и их комбинации. Пригодными отвердителями, также выполняющими роль фотокатализаторов, являются 10 замещенные хромофором галометилы-с-триазины, раскрытые в патентах США №№430590 и 4329384.

[0023] В некоторых вариантах, КОД настоящего раскрытия могут иметь в составе общие присадки, такие как усилители клейкости и пластификаторы. Как правило, пластификаторы - это материалы, совместимые с акриловым сополимером, к которому они добавляются, и имеющие температуру стеклования ( $T_c$ ), превышающую  $T_e$  15 акрилового сополимера. Напротив, пластификатор совместим с акриловым сополимером, но имеет  $T_c$  меньшую  $T_c$  акрилового сополимера. Несмотря на то, что фактическая  $T_c$  изменяется в зависимости от рецептуры акрилового сополимера, обычно  $T_c$  акриловых сополимеров не превышает  $-20^{\circ}\text{C}$ , напр., менее  $-30^{\circ}\text{C}$ , менее  $-40^{\circ}\text{C}$ , или даже менее  $-50^{\circ}\text{C}$ .

20 [0024] В некоторых вариантах, клеевые составы настоящего раскрытия включают в себя, как минимум, один пластификатор. Примеры пластификаторов с высокой  $T_e$  включают в себя терпены, алифатически- или ароматически-измененные углеводороды C5-C9, а также эфиры канифоли. Примеры пластификаторов с низкой  $T_e$  включают в себя терпенфенольные смолы, терпены, алифатически- или ароматически-измененные 25 углеводороды C5-C9, а также эфиры канифоли.

[0025] Как правило, клеевые составы настоящего раскрытия вулканизируются с помощью актинического излучения, напр., ультрафиолетового света (УФ). В некоторых вариантах может использоваться УФ-излучение спектра «A». В некоторых вариантах, УФ-излучение спектра «C» может использоваться автономно или в комбинации (напр., 30 последовательно) с УФ-излучением спектра «A». Как использовано в настоящем документе, УФ-излучение спектра «A» относится к актиническому излучению, имеющему длину волны от 320 до 390 мм. Как использовано в настоящем документе, УФ-излучение спектра «C» относится к актиническому излучению, имеющему длину волны от 250 до 260 мм.

35 [0026] Как правило, фотокатализаторы включены в УФ-отверждаемые составы. Фотокатализаторы, пригодные для использования в настоящем изобретении, включают в себя бензоиновые эфиры, замещенные бензоиновые эфиры, такие как бензоин метилэфир или бензоин изопропилэфир, замещенные ацетофеноны, такие как 2,2-диметокси-1,2-дифенилэтан-1-он; 2,2,-диэтокси-ацетофенон и 2,2-диметил-ацетофенон; 40 замещенные альфа-кетолы, такие как 2-метил-2-гидрокси пропиоферон; ароматические хлористые сульфонилы, такие как 2-нафталин хлористый сульфонил; фотоактивные оксими, такие как 1-фенил-1,2-пропандион-2-(0-этоксикарбонил)оксим; замещенные триазины, и олигомерные фотосенсибилизаторы, такие как олигомерный 2-гидрокси-2-метил-1-[4-метилвинил]фенил]-1-ацетон (доступный на рынке как «ESACURE KIP 150» от компании Sartomer, Экстон, Пенсильвания), и их смеси. В некоторых вариантах, предпочтительные фотокатализаторы включают в себя 2,2-диметокси-1,2-дифенилэтан-1-он (поставляемый компанией Ciba Additives под маркой IRGACURE 651, и компанией Sartomer, Экстон, Пенсильвания, под маркой ESACURE KB-1), IRGACURE 184 (компания

Ciba), DAROCUR2959 (компания Ciba) и DAROCUR 1173 (компания Ciba).

[0027] Акриловые клеевые составы настоящего раскрытия содержат поверхностно-модифицированные наночастицы. Как правило, «поверхностно-модифицированные наночастицы» означает вещества поверхностного внесения, прикрепленные к

5 поверхности на нанометрическом уровне основы. В некоторых вариантах, основа практически сферическая. В некоторых вариантах, основы относительно одинаковы в первичном размере частицы. В некоторых вариантах, основы имеют стесненное распределение частиц по размерам. В некоторых вариантах, основа практически полностью сжатая. В некоторых вариантах, основа аморфная. В некоторых вариантах, 10 основа изотропичная. В некоторых вариантах, частицы, в значительной мере, не агломерированные. В некоторых вариантах, частицы, в значительной мере, не соединены, в отличие от, например, пирогенной или коллоидальной двуокиси кремния.

[0028] Как использовано в настоящем документе, термин «агломерированные» является описанием слабой связи первичных частиц, обычно удерживаемых вместе их 15 зарядом или полярностью. Агломерированные частицы могут, обычно, быть разбиты на меньшие структуры путем, например, усилиями сдвига, возникающими во время дисперсии агломерированных частиц в жидкости.

[0029] В целом, термины «соединенные» или «соединения» являются описанием сильной связи первичных частиц, часто связанных вместе с помощью, например, 20 остаточной химической обработки, ковалентными химическими связями, или ионными химическими связями. Дальнейшее разрушение соединений на меньшие структуры очень трудно достижимо. Соединенные частицы, как правило, не разбиваются на меньшие структуры путем, например, усилиями сдвига, возникающими во время дисперсии агломерированных частиц в жидкости.

[0030] Как использовано в настоящем документе, термин «кремниевая наночастица» относится к наночастице, прикрепленные к кремниевой поверхности на нанометрическом уровне основы. Это включает в себя основы наночастиц, в основном состоящих из кремния, а также основы наночастиц, содержащих другие неорганические (напр., оксиды металлов), или органические основы, имеющие кремниевую поверхность. В некоторых 30 примерах, основа состоит из оксида металла. Может использоваться любой известный оксид металла. Примеры оксидов металлов включают в себя оксиды кремния, титана, алюминия, циркония, ванадия, хрома, сурьмы, цинка, окись церия и их смеси. В некоторых вариантах, основа состоит из оксида неметалла.

[0031] Как правило, наночастицы кремния имеют средний диаметр основы менее 35 200 нм, напр., менее 100 нм. В некоторых вариантах, наночастицы кремния имеют средний диаметр основы не менее 5 нм, напр., не менее 10 нм. В некоторых вариантах, наночастицы кремния имеют средний диаметр основы от 50 до 100 нм включительно. В некоторых вариантах, наночастицы кремния имеют средний диаметр основы от 10 до 30 нм включительно.

[0032] Несмотря на возможность использования других способов, таких как титрование и светорассеяние, размер частиц, относящихся к настоящему документу, основан на просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ). Используя данную технологию, были собраны ТЭМ-изображения наночастиц, а для определения размера каждой частицы был использован анализ изображений. После этого было определено 40 распределение частиц по размерам исходя из счета, путем подсчета количества частиц, имеющих размер, укладывающийся в каждый из количества предопределенных диапазонов дискретных размеров частиц. После этого было вычислен среднечисловой размер частицы. Один из таких способов описан в Предварительной заявке США 61/

303,406 («Полимодальные дисперсии наночастиц», Thunhorst и др.), поданной 11 февраля 2010 г., и называемый в настоящем документе «Процедурой просвечивающей электронной микроскопии».

[0033] Процедура просвечивающей электронной микроскопии. Для измерения размера

5 частицы и распределения размеров частиц, коллоидный раствор наночастиц растворен путем взятия 1 или 2 капель коллоидного раствора и его смешения с 20 мл деионизированной дистиллированной воды. Растворенные образцы были обработаны ультразвуком (ультразвуковой очиститель, компания Mettler Electronics Corp., Анахайм, Калифорния) в течение 10 минут, и капля растворенного образца была помещена на 10 медную решетку ТЭМ с ячейкой в 200 меш вместе с углеродной / формваровой пленкой (Изделие 01801, компания Ted Pella, Inc. Реддинг, Калифорния), и высушена при атмосферных условиях.

[0034] Высушенные образцы были сфотографированы с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ТЭМ) (HITACHI H-9000NAR, компания Hitachi, Ltd., Токио, Япония) при напряжении 300 кВ с увеличениями в диапазоне от 10 тысяч раз до 50

15 тысяч раз, в зависимости от размеров частиц в каждом образце. Фотографии были сделаны с помощью ПО «Gatan Digital Micrograph» и камеры с ПЗС (ULTRASCAN 894, компания Gatan, Inc., Плезантон, Калифорния). Каждый образец имеет калиброванную масштабную отметку.

20 [0035] Размеры частиц измерялись с помощью одиночной линии через центр каждой частицы, таким образом, измерения основаны на предположении, что частицы являются сферическими. Если конкретная частица не являлась сферической, линия измерений проводилась через самую длинную ось частицы. В каждом случае, количество измерений, проводимых на отдельных частицах, превышало установленное в методике испытаний 25 ASTM E122 для уровня погрешности в 5 нм.

[0036] Имущиеся на рынке двуокиси кремния включают в себя поставляемые компаниями Naico Chemical Company, Нейпервиль, Иллинойс (например, NALCO 1040, 1042, 1050, 1060, 2326, 2327 и 2329); Nissan Chemical America Company, Хьюстон, Техас (напр., SNOWTEX-ZL, -OL, -O, -N, -C, -20L, -40, и -50); Admatechs Co., Ltd., Япония 30 (например, SX009-MIE, SX009-MIF, SC1050-MJM, и SC1050-MLV); Grace GmbH & Co. KG, Вормс, ФРГ (напр., изделия под обозначением LUDOX, напр., P-W50, P-W30, P-X30, P-T40 и P-T40AS); Akzo Nobel Chemicals GmbH, Леверкузен, ФРГ (напр., изделия под обозначением LEVASIL, напр., 50/50%, 100/45%, 200/30%, 200A/30%, 200/40%, 200A/40%, 300/30% и 500/15%; и Bayer Materialscience AG, Леверкузен, ФРГ (напр., изделия 35 под обозначением DISPERCOLL S (напр., 5005, 4510, 4020 и 3030).

[0037] Наночастицы, использованные в настоящем раскрытии, имеют обработанную поверхность. Как правило, веществами для поверхностной обработки наночастиц кремния имеют органическую природу, с первой функциональной группой, способной к ковалентному химическому соединению с поверхностью наночастицы, при котором 40 присоединенное вещество обработки поверхности изменяет одно или несколько свойств наночастицы.

[0038] Вещества обработки поверхности зачастую включают в себя более одной функциональной группы, способной к соединению с поверхностью наночастицы. Например, алcoxси группы являются общими первыми функциональными группами, 45 способными к реакции со свободными силанольными группами на поверхности кремниевой наночастицы, образуя ковалентную связь между веществом обработки поверхности и поверхностью двуокиси кремния. Примеры веществ обработки поверхности, имеющих множественные алcoxси группы, включают в себя

триалкоксисиланы (напр., изооктил триметоксисилан). В некоторых вариантах, вещества обработки поверхности имеют не более трех функциональных групп для соединения с основой.

[0039] В некоторых вариантах, вещество обработки поверхности также включает в

- 5 себя одну или несколько дополнительных функциональных групп, обеспечивающих одно или несколько дополнительных необходимых свойств. Например, в некоторых вариантах, дополнительная функциональная группа может быть выбрана для обеспечения необходимой степени совместимости между поверхностью-  
модифицированными наночастицами и одной или несколькими дополнительными  
10 компонентами системы смолы, напр., одной или несколькими отверждаемыми смолами и/или активными разбавителями. В некоторых вариантах, дополнительная функциональная группа может быть выбрана для изменения реологии системы смолы, напр., увеличения или уменьшения вязкости, или обеспечения не Ньютоновских реологических характеристик, напр., тиксотропности (истончения сдвига).

- 15 [0040] В некоторых вариантах, как минимум часть поверхностью-модифицированных наночастиц может быть реактивной. Таким образом, как минимум некоторые из поверхностью-модифицированных наночастиц, как минимум, одно из веществ обработки поверхности, используемых для изменения наночастиц, включает в себя вторую функциональную группу, способную к взаимодействию, напр., образованию  
20 перекрестных связей, с одним или несколькими материалами в составе рецептуры клея, отверждающегося под давлением.

- [0041] В клеевых составах настоящего раскрытия, как минимум она группа изменения поверхности наночастицы является не полимерной. Как правило, не полимерные вещества обработки поверхности не имеют ни одного полимеризованных или со  
25 полимеризованных повторяющихся элементов. В некоторых вариантах, не полимерные вещества обработки поверхности имеют молекулярную массу менее 1500 г/моль, напр., менее 1000 г/моль, напр., менее 500 г/моль. Примеры не полимерных веществ обработки поверхности включают в себя триалкокси алкил силаны (напр., изооктил триметоксисилан) и триалкокси арил силаны.

- 30 [0042] В дополнение к не полимерному веществу обработки поверхности, поверхностью-модифицированные наночастицы изменяются с помощью, как минимум, одного полимерного вещества обработки поверхности.

- Как правило, «полимерная поверхностью-модифицирующая группа» состоит из полимеризованных или сополимеризованных повторяющихся элементов. Как  
35 использовано в настоящем документе, термин «полимерная поверхностью-  
модифицирующая группа» относится как полимерным группам изменения поверхности с более низкой молекулярной массой, имеющим от 2 до 20 повторяющихся элементов, так и к полимерным поверхностью-модифицирующим группам с более высокой молекулярной массой, имеющим 21 и более повторяющихся элементов.

- 40 [0043] В некоторых вариантах, полимерное поверхностью-модифицирующее вещество имеет менее 10 повторяющихся элементов, напр., 5-9 повторяющихся элементов, включительно. В некоторых вариантах, полимерное поверхностью-модифицирующее вещество имеет не менее 10 повторяющихся элементов. В некоторых вариантах, полимерное вещество изменения поверхности имеет не менее от 10 до 20 повторяющихся  
45 элементов, включительно. В некоторых вариантах, полимерное поверхностью-  
модифицирующее вещество имеет менее 100 повторяющихся элементов, напр., от 100 до 200 повторяющихся элементов, включительно. В некоторых вариантах, полимерное поверхностью-модифицирующее вещество имеет не более 500 повторяющихся элементов,

напр., не более 300 повторяющихся элементов, или даже не более 200 повторяющихся элементов.

[0044] В некоторых вариантах, полимерные поверхностно-модифицирующие группы имеют среднечисловую молекулярную массу не менее 500 г/моль, напр., не менее 1000 г/моль, напр., не менее 1500 г/моль, напр., не менее 2000 г/моль, или даже не менее 2500 г/моль. В некоторых вариантах, среднечисловая молекулярная масса полимерной поверхностно-модифицирующей группы может быть до 30000 г/моль, или даже 50000 г/моль. Однако, в некоторых вариантах, среднечисловая молекулярная масса полимерной поверхностно-модифицирующей группы может быть не более 30000 г/моль, напр., не более 10000 г/моль, или даже не более 6000 г/моль. Для полимерного поверхностно-модифицирующего вещества, среднечисловая молекулярная масса рассчитывается в соответствии с описанным в настоящем документе порядком Расчета Молекулярной Массы Полимерного Силана.

[0045] В некоторых вариантах, одно или несколько полимерных веществ изменения поверхности могут быть реактивными. То есть, полимерное поверхностно-модифицирующее вещество включает в себя функциональную группу, которая реагирует, напр., образует поперечную связь с акрилатным сополимером. В некоторых вариантах, функциональная группа содержит группу, выделяющую водород. В некоторых вариантах, группа, выделяющая водород, содержит бензофенон.

[0046] В некоторых вариантах, как акрилатный сополимер, так и полимерная поверхностно-модифицирующая группа содержат, как минимум, один метакрилат и, как минимум, одну винилкарбоновую кислоту. В некоторых вариантах, компоненты акрилатного клея и полимерного поверхностно-модифицирующего вещества являются аналогичными, т.е. они содержат аналогичный метакрилатный мономер (мономеры) и винилкарбоновую кислоту (кислоты). В некоторых вариантах, акрилатный клей и полимерное вещество изменения поверхности могут иметь различные компоненты. Например, в некоторых вариантах, акрилатный полимер или полимерное вещество изменения поверхности могут включать в себя различный или дополнительный метакрилатный мономер (мономеры), напр., не полярный метакрилат.

[0047] Независимо от того, используются ли аналогичные или различные мономеры метакрилата и/или винилкарбоновой кислоты, в некоторых вариантах, массовый процент винил карбона в каждом компоненте может быть одинаковым или различным. Например, в некоторых вариантах, акрилатный полимер содержит  $W_{AP}$  массовых процентов винилкарбоновой кислоты, исходя из общей массы мономеров винилкарбоновой кислоты и мономеров метакрилата акрилатного полимера, а полимерная силановая поверхностно-модифицирующая группа содержит  $W_{OS}$  массовых процентов винилкарбоновой кислоты, исходя из общей массы мономеров винилкарбоновой кислоты и мономеров метакрилата акрилатного полимера полимерной силановой поверхностно-модифицирующей группы.

[0048] В некоторых вариантах, отношение  $W_{OS}/W_{AP}$  находится между 0,8 и 1,2 включительно. Для таких систем, в которых отношение  $W_{OS}/W_{AP}$  близко к 1, полимерное поверхностно-модифицирующее вещество вероятнее всего будет совместимо с акрилатным полимером. В некоторых вариантах, отношение  $W_{OS}/W_{AP}$  менее 0,5 или более 2, напр., менее 0,2 или более 5, или даже менее 0,1 или выше 10. Для таких систем, в которых отношение  $W_{OS}/W_{AP}$  далеко от 1, полимерное поверхностно-модифицирующее вещество вероятнее всего будет менее совместимо с акрилатным полимером. Конечно, степень совместимости или несовместимости зависит от других факторов, таких как

тождественность между мономерами метакрилата, использованными как в акрилатном полимере, так и в полимерном силане, а также разница в их соответствующем содержании винилкарбоновой кислоты.

[0049] Примеры

5

Таблица 1

Описание материалов, использованных в подготовке примеров

| Компонент | Описание   | Источник   |
|-----------|--|--|
| AA        | акриловая кислота  |  |
| IOA       | изооктилакрилат  |  |
| IBOA      | изборнилакрилат  |  |
| BA        | н-бутилакрилат   |  |
| 1-651     | 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон (фотосенсибилизатор IRGACURE 651)  | CIBA Corporation Тэрритаун, Нью-Йорк                     |
| 1-184     | 1-гидроксициклогексил бензофенон, (фотосенсибилизатор IRGACURE 184)  | CIBA Corporation Тэрритаун, Нью-Йорк                     |
| VAZO 67   | 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), (термальный катализатор свободных радикалов VAZO 67)   | E.I. du Pont de Nemours and Company, Уилмингтон, Делавэр |
| F85       | глицериновый эфир гидрированной канифоли (усилитель клейкости FORAL 85)  | Hercules Incorporated, Уилмингтон, Делавэр               |
| R6108     | Углеводородная смола (усилитель клейкости REGALREZ 6108)   | Eastman Chemical Company, Кингспорт, Теннеси             |
| SNP-75    | Водная коллоидная золь кремниевой кислоты (40,0% твердого вещества) со средним размером частиц в 75 нанометров (нм) (NALCO 2329) | Nalco Company of Naperville, Illinois                    |
| SNP-20    | Водная коллоидная золь кремниевой кислоты (41,1% твердого вещества) со средним размером частиц в 20 нанометров (нм) (NALCO 2327) | Nalco Company of Naperville, Illinois                    |
| IOTMS     | Изооктилтриметоксисилан  |  |
| MPTMS     | (3-меркаптопропил) триметоксисилан (MPTMS, агент переноса цепи)  | Aldrich Chemical Company, Inc., Милуоки, Висконсин       |
| 1M2P      | 1-метокси-2-пропанол   |  |
| ABP       | Акрилоксибензофенон, сополимеризуемый бензофенонный отвердитель.   |  |
| TRZ       | 2,4-бис(трихлорометил)-6-(4-метоксифенил)-сим-триазин, отвердитель   |  |

25

[0050] Методы испытаний

[0051] Процедура проверки прочности на отслаивание. Прочность на отслаивание под углом 90° образца пленки от нержавеющей стали (НС), полипропилена (ПП), или полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) была измерена следующим образом, который, в целом, соответствует методике испытаний, описанной в методике F (Ред. 05/07) «Прочность на отслаивание клейкой ленты, чувствительной к давлению» Совета по клейкой ленте, чувствительной к давлению PSTC-101. Испытание проводилось при температуре в 23°C (73°F) и относительной влажности в 50% (RH).

30

[0052] Образец ленты с адгезионным переносом был отрезан примерно в 1,27 см шириной и около 20 см в длину с помощью резака образцов. Отрезанный образец был нанесен своей клейкой стороной вниз и в длину на поверхность измерительной панели длиной 12,5 см и шириной 5 см. Нанесенный образец был разглажен на испытательной панели с помощью легкого прижатия большим пальцем руки и подрезан по длине панели. Антиадгезионный материал был аккуратно отделен для открытия другой стороны клеевого слоя. Полоска алюминиевой фольги шириной 1,59 см, длиной около 20 см и толщиной 50 микрометров была расположена по центру вдоль открытого клеевого слоя на испытательной панели, полностью покрывая открытый клеевой слой, с остальной длиной, выступающей в длину с одной кромки испытательной панели. Испытательная панель с алюминиевой накладкой на клеевом слое была дважды прокатана резиновым валиком весом 2 кг со скоростью в 61 см/минута.

40

[0053] Для 15-минутных результатов, образцы впоследствии находились в состоянии равновесия в течение 15 минут при температуре 23°C и относительной влажности в 50%. Для 72-часовых результатов, образцы впоследствии находились в состоянии равновесия в течение 72 часов при температуре 23°C и относительной влажности в 50%.

[0054] После уравновешивания образцы были помещены в испытательное приспособление испытателя прочности на отслаивание с углом в 90° (либо прибор испытания на сдвиг/отслаивание. Модель 3M90, приобретенный в компании Instrumentors, Incorporated, Стронгсвиль, Огайо; либо прибор испытания на растяжение INSTRON, 5 Модель 4465, приобретенный в компании INSTRON, Норвуд, Массачусетс).

Выступающая часть алюминиевой фольги была закреплена в фиксаторах испытателя адгезии, а прочность на отслаивание была измерена со скоростью отслаивания в 30,5 см/мин. Было оценено не менее двух испытательных образцов с результатами, полученными в унция-силах/дюйм, которые были использованы для вычисления среднего 10 усилия отслаивания. Оно было преобразовано в Ньютоны на дециметр (Н/дм).

[0055] Процедура проверки прочности на сдвиг. «Время прочности на сдвиг», показатель способности чувствительной к давлению клейкой ленты оставаться приклеенной к подложке при повышенной температуре в условиях постоянной нагрузки, приложенной в направлении, параллельном поверхности ленты и подложки, было 15 оценено следующим образом, который, в целом, соответствует методике испытаний, описанной в методике Совета по клейкой ленте, чувствительной к давлению PSTC-107 Ред. 10/30, «Прочность на сдвиг чувствительной к давлению клейкой ленты». Процедура «В».

[0056] Образец ленты с адгезионным переносом был помещен на ровную поверхность 20 с открытым клеевым слоем вверх. Полоска алюминиевой фольги шириной 2,54 см и длиной около 10 см была нанесена на поверхность клеевого слоя, выступая в длину, примерно, на 5 см с кромки kleящей поверхности. Получившийся клеевой слой с алюминиевой накладкой был, с помощью резака образцов, разрезан на испытательные образцы шириной 1,27 см и длиной около 10 см. Антиадгезионный материал был 25 аккуратно отделен со стороны испытательного образца, противоположной алюминиевой фольге, открывая поверхность испытательного клеевого слоя. Примерно 3,8 см длины испытательного образца было нанесено клеевой стороной вниз и в длину на поверхность испытательной панели из нержавеющей стали размерами 7,6 см в длину и 5,1 см в ширину, с оставшейся длиной испытательного образца выступающей за пределы одной 30 кромки панели. Для обрезки испытательного образца по длине испытательной панели в 2,54 см, было использовано отрезное приспособление (Сдвиговое Обрезное Приспособление, Модель SCF-100, приобретенное у компании Chem Instruments Incorporated, Фэйрфилд, Огайо). Испытательный образец был дважды прокатан 35 резиновым валиком весом 2 кг со скоростью в 61 см/минута. Алюминиевый крюк был зафиксирован на выступающем конце испытательного образца таким образом, чтобы при свисании на крюке вес равномерно распределился по образцу.

[0057] Испытательная панель с испытательным образцом и крюком была помещена на регулируемый стенд с таймером, расположенный таким образом, что панель отклонялась от вертикали на 2 градуса, с выступающей вниз окончностью с крюком 40 под углом в 178 градусов к испытательной панели. Регулируемый стенд с таймером включал в себя подвесную стойку и выключатели остановки, связанные с таймером. Гиря массой в 500 или 1000 граммов была аккуратно подвешена на крюк, а таймер был установлен на ноль. Регулируемый стенд с таймером был расположен как в помещении с регулируемой температурой в 23°C и относительной влажностью в 50%, так и в печи 45 с принудительной подачей воздуха, установленной на 70°C или 149°C. Если гиря падала до истечения 10000 минут, время до падения гири записывалось в минутах. Для образцов, у которых гиря не падала, она снималась через 10000 минут, а время прочности на сдвиг отмечалось как 10000+ минут. «Время прочности на сдвиг» было рассчитано как

среднее между двумя испытательными панелями и записывалось в минутах.

[0058] Процедура определения процента твердых веществ. Массовый процент твердых веществ поверхностью-модифицированных наночастиц в растворе был определен гравиметрическим способом: Образец был помещен на алюминиевое блюдо и взвешен.

5 После высыхания в течение 3 часов при температуре в 120°C, образец был заново взвешен. Для расчета массового процента твердых веществ использовалось изменение веса.

10 [0059] Расчет молекулярной массы полимерного силана. Среднечисловая молекулярная масса полимерных силановых поверхностью-модифицирующих веществ была рассчитана в соответствии со следующим уравнением:

$$M_n = \frac{m}{n * f * I + x * CTA}$$

где  $M_n$  = среднечисловая молекулярная масса, г/моль;  $m$  = масса мономера, г;

15  $f$  = эффективность катализатора;

$x$  = эффективность агента переноса цепи (СТА);

$n$  = количество катализирующих веществ на моль катализатора;

$I$  = моли катализатора, и

СТА = моли агента переноса цепи.

20 [0060] Подготовка Силановых Функциональных Полимеров: Р1-Р7.

[0061] Различные силановые функциональные полимеры с заданными молекулярными массами были подготовлены следующим образом: составы силановых функциональных полимеров приведены в Таблице 2а и были подготовлены путем полимеризации раствора в этилацетате («EthAc»).

25 [0062] В стеклянную бутылку были заправлены мономер (мономеры) акрилата и (3-меркаптопропил) триметоксисилан. Смесь была разбавлена этилацетатом до 35-40 массовых процентов твердого вещества и в нее добавлено 0,0385 граммов термального катализатора VAZO 64. Раствор был продут азотом в течение 20 минут, а затем закрыт и помещен в баню с постоянной температурой в 60°C с мягким перемешиванием в течение 24 часов. Получившиеся силановые функциональные полимеры приведены в Таблице 2б.

Таблица 2а

Составы силановых функциональных полимеров Р1-Р7

| I.D. | IOA (г) | IBOA (г) | AA (г) | BA (г) | ABP (г) | MPTMS (г) | EthAc (г) |
|------|---------|----------|--------|--------|---------|-----------|-----------|
| P1   | 18      |          | 2      |        |         | 1.49      | 32        |
| P2   | 18      | -        | 2      | -      | -       | 0.099     | 32        |
| P3   | 18      | -        | 2      | -      | 0.061   | 1.49      | 32        |
| P4   | 3.34    | -        | 0.16   | 16.5   | -       | 1.49      | 32        |
| P5   | 3.34    | 16.5     | 0.16   | -      | -       | 1.49      | 32        |
| P6   | 16.7    | 82.5     | 0.8    | -      | -       | 4.56      | 150       |
| P7   | 16.7    | 82.5     | 0.8    | -      | -       | 0.71      | 150       |

Таблица 2б

Полимерные силановые поверхностью-модифицирующие вещества Р1-Р7

| Но-<br>мер | Мономеры    | Массовое отношение | ММ (г/моль) | Повторяющиеся элементы<br>(*) | Реактивность |
|------------|-------------|--------------------|-------------|-------------------------------|--------------|
| P1         | IOA:AA      | 90:10              | 3000        | 17                            | Нет          |
| P2         | IOA:AA      | 90:10              | 30,000      | 173                           | Нет          |
| P3         | IOA:AA:ABP  | 90 10:0.1          | 3000        | 17                            | Да           |
| P4         | BA:IOA:AA   | 82.5 16.7:0.8      | 3000        | 15                            | Нет          |
| P5         | IBOA:IOA:AA | 82.5 16.7:0.8      | 3000        | 12                            | Нет          |
| P6         | IBOA:IOA:AA | 82.5 16.7:0.8      | 5000        | 19                            | Нет          |

|    |             |      |          |        |     |     |
|----|-------------|------|----------|--------|-----|-----|
| P7 | IBOA:IOA:AA | 82.5 | 16.7:0.8 | 30,000 | 115 | Нет |
|----|-------------|------|----------|--------|-----|-----|

(\*) оценка на основании расчетной молекулярной массы, основанной на предполагаемой стехиометрической структуре полимерного поверхностно-модифицирующего вещества.

<sup>5</sup> [0063] Подготовка модифицированных наночастиц (MNP).

[0064] Наночастицы диоксида кремния, модифицированные с помощью Изооктилтриметоксисилана (IOTMS).

[0065] Серия наночастиц диоксида кремния, модифицированных с помощью Изооктилтриметоксисилана, не полимерного поверхностно-модифицирующего вещества, <sup>10</sup> была подготовлена, как показано в Таблице 3, следующим способом: водная коллоидная золь кремниевой кислоты (SNP-20 или SNP-75) была растворена в 1M2P. Раствор IOTMS в 1M2P был медленно добавлен в течение свыше 20 минут к растворенным растворам наночастиц диоксида кремния. Далее смесь была еще больше разбавлена <sup>15</sup> дополнительным количеством 1M2P, а затем нагрета при 80°C в течение 24 часов. После отключения источника нагрева реакционная смесь была охлаждена до комнатной температуры. К модифицированным частицам был добавлен мономер IOA, и <sup>20</sup> получившаяся смесь была помещена в вакуум для удаления всего 1M2P и растворителей этилацетата. Получившиеся модифицированные наночастицы были получены в диапазоне от 25 до 100 массовых процентов твердого вещества, в зависимости от оставшегося объема мономера IOA. Материалы со 100% твердого вещества были <sup>25</sup> немедленно использованы для предотвращения агломерации. Материалы, содержащие некоторое остаточное количество мономера IOA, были использованы в течение 1-2 дней.

[0066] Наночастицы диоксида кремния, модифицированные с помощью Силановых <sup>25</sup> Функциональных Полимеров P1-P7.

[0067] Серия наночастиц диоксида кремния, модифицированных с помощью IOTMS и силановых функциональных полимеров, была подготовлена, как показано в Таблице 3, следующим способом: Водная коллоидная золь кремниевой кислоты (SNP-20 или SNP-75) была растворена в 1M2P. Необходимые объемы раствора IOTMS, разбавленного <sup>30</sup> в 1M2P, и раствора силанового модифицированного полимера (P1-P7) в этилацетате, были медленно добавлены в течение свыше 20 минут к ранее растворенному золю кремниевой кислоты. Получившаяся смесь была еще больше разбавлена <sup>35</sup> дополнительным количеством 1M2P, а затем нагрета при 80°C в течение 24 часов. После отключения источника нагрева реакционная смесь была охлаждена до комнатной температуры. К модифицированным частицам был добавлен мономер IOA, и <sup>40</sup> получившаяся смесь была помещена в вакуум для удаления всего 1M2P и растворителей этилацетата. Получившиеся модифицированные наночастицы были получены в диапазоне от 25 до 100 массовых процентов твердого вещества, в зависимости от оставшегося объема мономера IOA. Материалы со 100% твердого вещества были немедленно использованы для предотвращения агломерации. Материалы, содержащие некоторое остаточное количество мономера, были использованы в течение 1-2 дней.

Таблица 3

Поверхностно-модифицированные наночастицы диоксида кремния (SNP-20 и SNP-75)

| Но-<br>мер<br>MNP | 1M2P | SNP  |     | IOTMS |            | Силановый модифицированный полимер |      |            |
|-------------------|------|------|-----|-------|------------|------------------------------------|------|------------|
|                   | (г)  | (мм) | (г) | (г)   | Молярный % | Номер                              | (г)  | Молярный % |
| 1                 | 200  | 20   | 100 | 5.97  | 100        | -                                  | -    | 0          |
| 2                 | 250  | 20   | 100 | 4.78  | 80         | P6                                 | 25.1 | 20         |
| 3                 | 125  | 20   | 50  | 1.79  | 60         | P6                                 | 25.1 | 40         |

|    |     |    |     |      |     |    |      |    |
|----|-----|----|-----|------|-----|----|------|----|
| 4  | 250 | 20 | 50  | 2.39 | 80  | P7 | 87.1 | 20 |
| 5  | 200 | 75 | 100 | 1.41 | 100 | -  | -    | 0  |
| 6  | 200 | 75 | 100 | 1.12 | 80  | P1 | 3.6  | 20 |
| 7  | 100 | 75 | 40  | 0.45 | 80  | P2 | 14.4 | 20 |
| 8  | 70  | 75 | 40  | 0.45 | 80  | P3 | 3.0  | 20 |
| 9  | 70  | 75 | 40  | 0.45 | 80  | P4 | 3.43 | 20 |
| 10 | 70  | 75 | 40  | 0.45 | 80  | P5 | 3.13 | 20 |
| 11 | 200 | 75 | 50  | 1.13 | 80  | P6 | 5.91 | 20 |
| 12 | 200 | 75 | 50  | 0.84 | 60  | P6 | 11.8 | 40 |
| 13 | 250 | 75 | 50  | 1.13 | 80  | P7 | 41.0 | 20 |

10 [0068] Получившиеся модифицированные наночастицы были смешаны в акриловые сиропные сополимеры для получения составов отверждаемых давлением kleев с высокими свойствами прочности на сдвиг и отслаивание.

[0069] Процедура подготовки КОД.

15 [0070] Этап 1. Путем смешивания мономерных компонентов акрилатного kleевого состава (т.е. изооктилакрилата (IOA) и акриловой кислоты (AA), фотокатализатора и поверхностно-модифицированных наночастиц (MNP), была подготовлена частично полимеризованная смесь. Для каждого образца объемы мономеров показаны в массовых процентах, исходя из общего веса мономеров. Объем IOA включает в себя все остаточные мономеры IOA, присутствующие в компоненте поверхностно-20 модифицированных наночастиц. Объемы других компонентов (напр., катализатора и MNP), показаны в массовых частях на сто массовых частей мономеров. После этого смесь была деактивирована путем барботирования в нее газообразного азота в течение от 5 до 15 минут. После этого, инертная смесь подверглась воздействию УФ-излучения спектра «A» двух ламп 350BL (поставляемых компанией Osram Sylvania, Данверс, 25 Массачусетс) для создания частично полимеризованной сиропной смеси с покрывающей вязкостью примерно в 2000 сантимпуаз (cps) (менее 2 минут). В данный момент в сироп был подан воздух для остановки полимеризации, что привело к образованию частично полимеризованного сиропа.

30 [0071] Этап 2. Далее, с целью образования покрывающего состава, к частично полимеризованному сиропу были добавлены дополнительные компоненты. Для каждого образца данные компоненты показаны в массовых частях от ста массовых частей мономеров, использованных для подготовки частично полимеризованного сиропа из Этапа 1. После этого данная смесь была осторожно встряхнута или прокатана для образования гомогенного покрывающего состава.

35 [0072] Этап 3. Получившийся покрывающий состав был нанесен на высоко антиадгезионную сторону дифференциально силиконизированной антиадгезионной подложки из крафт-бумаги с полимерным покрытием с помощью бруска с надрезом для образования непрерывного полотна толщиной около 0,051 миллиметра (0,002 дюйма). После этого покрытие подверглось воздействию УФ-излучения спектра «A» 40 ламп 350BL (поставляемых компанией Osram Sylvania, Данверс, Массачусетс) в деактивированной азотом атмосфере для образования вулканизированной ленты с адгезионным переносом на антиадгезионной подложке. УФ-излучение спектра «A» было измерено УФ-радиометром PowerMAP, приобретенным в компании EIT Incorporated, Стерлинг, Виргиния.

45 [0073] Этап 4. Дополнительно, в некоторых примерах, получившаяся лента с адгезионным переносом была также подвергнута воздействию УФ-излучения спектра «C» с использованием бактерицидных ламп диаметром 1,6 см и мощностью 20 Вт (поставляемых компанией Voltarc Technologies, Inc., Уотербери, Коннектикут) в

деактивированной азотом атмосфере для образования завершенной ленты с адгезионным переносом. УФ-излучение спектра «С» было измерено УФ-радиометром PowerMAP, приобретенным в компании EIT Incorporated, Стерлинг, Виргиния.

[0074] Комплект данных «А». Справочный пример REF-A1, Примеры A1-A3, и

5 Сравнительные примеры CE-A1 - CE-A3. Клеевые вещества из Комплекта данных «А» были основаны на клеевом составе 90:10 IOA:AA, включая отвердитель, объединенный с наночастицами, модифицированными с использованием совместимой, инертной полимерной связки (90:10 IOA:AA, 3000 ММ). Клеевые составы были вулканизированы только с помощью УФ-излучения спектра «А».

10 [0075] Образцы были подготовлены в соответствии с Процедурой подготовки КОД. На Этапе 1, частично полимеризованный раствор был подготовлен из 90 массовых % IOA, 10 массовых % AA и 0,040 частей на сотню фотокатализатора I-651. Тип и объем модифицированных наночастиц обобщены в Таблице 4. На Этапе 2 были добавлены 0,10 частей на сотню отвердителя TRZ и дополнительные 0,16 частей на сотню

15 фотокатализатора I-651. На Этапе 3, интенсивность УФ-излучения спектра «А» была 160 миллидюймов на квадратный сантиметр. Вулканизированные отверждаемые давлением клеи были оценены на Время прочности на сдвиг при 149°C на НС с помощью груза массой 1000 г, 15-минутной проверки на Прочность на отслаивание на НС, и 72-часовой проверки на Прочность на отслаивание на НС, как описано в приведенных

20 выше методиках испытаний. Результаты показаны в Таблице 4.

Таблица 4

Состав и результаты для Комплекта данных «А»

| ПРИ-<br>МЕР | MNP   |                      |          | Результаты на нержавеющей стали (НС) |                              |                               |
|-------------|-------|----------------------|----------|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
|             | Номер | Частей на сот-<br>ню | NP:P (*) | Сдвиг(+), (мин)                      | 15 мин отслаивания<br>(Н/дм) | 72 часа отслаивания<br>(Н/дм) |
| REF-<br>A1  | Нет   | 0                    |          | 144                                  | 86                           | 146                           |
| A1          | MNP-6 | 5                    | 80:20    | 10000+                               | 98                           | 208                           |
| A2          | MNP-6 | 10                   | 80:20    | 10000+                               | 122                          | 180                           |
| A3          | MNP-6 | 15                   | 80:20    | 10000+                               | 94                           | 160                           |
| CE-A1       | MNP-5 | 5                    | 100:0    | 10000+                               | 90                           | 209                           |
| CE-A2       | MNP-5 | 10                   | 100:0    | 10000+                               | 81                           | 218                           |
| CE-A3       | MNP-5 | 15                   | 100:0    | 5307                                 | 88                           | 171                           |

(\*) Отношение молярного процента не полимерного поверхностно-модифицирующего вещества (IOTMS) к полимерному поверх-  
ностно-модифицирующему веществу.

(+) Сдвиг при 149°C с нагрузкой в 1000 г.

35 [0076] Как показано в Таблице 4, использование совместимых, инертных поверхностно-модифицирующих веществ обеспечило необходимую комбинацию улучшенных качеств сдвига при высокой температуре, 15-минутном и 72-часовом отслаивании.

36 [0077] Комплект данных «В». Справочный пример REF-B1, Пример B1 и Сравнительный пример CE-B1. Клеевые вещества из Комплекта данных «В» были 40 основаны на клеевом составе 94:6 IOA:AA, включая отвердитель, объединенный с наночастицами, модифицированными с использованием совместимой, инертной полимерной связки (90:10 IOA:AA). Клеевые составы были вулканизированы только с помощью УФ-излучения спектра «А».

45 [0078] Образцы были подготовлены в соответствии с Процедурой подготовки КОД. На Этапе 1, частично полимеризованный раствор был подготовлен из 94 массовых % IOA, 6 массовых % AA и 0,040 частей на сотню фотокатализатора I-651. Тип и объем модифицированных наночастиц обобщены в Таблице 5. На Этапе 2 были добавлены

0,10 частей на сотню отвердителя TRZ и дополнительные 0,16 частей на сотню фотокатализатора I-651. На Этапе 3, интенсивность УФ-излучения спектра «А» была 160 миллидюймов на квадратный сантиметр. Вулканизированные отверждаемые давлением клеи были оценены на Время прочности на сдвиг при 149°C на НС с помощью 5 груза массой 1000 г, 15-минутной проверки на Прочность на отслаивание на НС, и 72-часовой проверки на Прочность на отслаивание на НС, как описано в приведенных выше методиках испытаний. Результаты показаны в Таблице 5.

| Таблица 5<br>Состав и результаты для Комплекта данных «В» |       |                      |         |                                      |                           |                            |
|---|-------|----------------------|---------|--------------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| ПРИ-<br>МЕР   | MNP   |                      |         | Результаты на нержавеющей стали (НС) |                           |                            |
|   | Номер | Частей на сот-<br>ню | NP:P(*) | Сдвиг(+), (мин)                      | 15 мин отслаивания (Н/дм) | 72 часа отслаивания (Н/дм) |
| REF-B1  | Нет   | 0                    |         | 74                                   | 91                        | 109                        |
| B1  | MNP-6 | 10                   | 80:20   | 561                                  | 79                        | 156                        |
| CE-B1   | MNP-5 | 10                   | 100:0   | 137                                  | 73                        | 153                        |

(\*) Отношение молярного процента не полимерного поверхностно-модифицирующего вещества (IOTMS) к полимерному поверхности-модифицирующему веществу.  
(+) Сдвиг при 149°C с нагрузкой в 1000 г.

[0079] Как показано в Таблице 5, использование совместимых, инертных 10 поверхностно-модифицирующих веществ обеспечило необходимую комбинацию улучшенных качеств сдвига при высокой температуре, 15-минутном и 72-часовом 20 отслаивании.

[0080] Комплект данных «С». Справочный пример REF-C1, Примеры С1-С3, и Сравнительные примеры СЕ-С1 - СЕ-С3. Клеевые вещества из Комплекта данных «С» 25 были основаны на клеевом составе 93,5:6,5 IOA:AA с усилителем клейкости, включая отвердитель, объединенный с наночастицами, модифицированными с использованием совместимой инертной полимерной связки (90:10 IOA:AA, 3000 ММ для MNP-6 и 30000 ММ для MNP-7). Клеевые составы были вулканизированы только с помощью УФ-излучения спектра «А».

[0081] Образцы были подготовлены в соответствии с Процедурой подготовки КОД. 30 На Этапе 1, частично полимеризованный раствор был подготовлен из 93,5 массовых % IOA, 6,5 массовых % AA и 0,040 частей на сотню фотокатализатора I-184. Тип и объем модифицированных наночастиц обобщены в Таблице 6. На Этапе 2 были добавлены 0,15 частей на сотню отвердителя TRZ и дополнительные 0,35 частей на сотню фотокатализатора I-184. На Этапе 2 также был добавлен усилитель клейкости F85 (10 частей на сотню). На Этапе 3, интенсивность УФ-излучения спектра «А» была 35 426 миллидюймов на квадратный сантиметр. Вулканизированные отверждаемые давлением клеи были оценены на Время прочности на сдвиг при температуре 23°C и относительной влажности 50% на НС с помощью груза массой 1000 г, 15-минутной проверки на Прочность на отслаивание на НС и ПЭНД, и 72-часовой проверки на Прочность на отслаивание на НС и ПЭНД, как описано в приведенных выше методиках испытаний. 40 Результаты показаны в Таблице 6.

| Таблица 6<br>Состав и результаты для Комплекта данных «С» |       |                 |         |           |                    |             |              |
|---|-------|-----------------|---------|-----------|--------------------|-------------|--------------|
| ПРИ-<br>МЕР   | MNP   |                 |         | Сдвиг (+) | Отслаивание (Н/дм) |             |              |
|   | Номер | Частей на сотню | NP:P(*) | НС (мин)  | 15 мин, НС         | 72 часа, НС | 15 мин, ПЭНД |
| REF-C1  | Нет   | 0               |         | 10000+    | 58                 | 94          | 25           |
| C1  | MNP-6 | 10              | 80:20   | 10000+    | 66                 | 134         | 29           |
| C2  | MNP-6 | 15              | 80:20   | 10000+    | 81                 | 120         | 29           |
|   |       |                 |         |           |                    |             | 31           |

|       |       |    |       |        |    |     |    |    |
|-------|-------|----|-------|--------|----|-----|----|----|
| C3    | MNP-7 | 10 | 80:20 | 10000+ | 57 | 103 | 29 | 39 |
| CE-C1 | MNP-5 | 10 | 100:0 | 6899   | 72 | 128 | 27 | 31 |
| CE-C2 | MNP-5 | 15 | 100:0 | 2630   | 77 | 132 | 27 | 34 |

(\*) Отношение молярного процента не полимерного поверхностно-модифицирующего вещества (IOTMS) к полимерному поверхностно-модифицирующему веществу.  
(+) Сдвиг при 23°C с нагрузкой в 1000 г.

5

[0082] Как показано в Таблице 6, по сравнению с наночастицами, модифицированными только с помощью не полимерного поверхностно-модифицирующего вещества (CE-C1 and CE-C2), использование совместимых, инертных поверхностно-модифицирующих веществ обеспечивает улучшенную 15-минутную и 10 72-часовую прочность на отслаивание как на подложках с высокой поверхностной энергией (нержавеющая сталь), так и на подложках с низкой поверхностной энергией (ПЭНД), без ухудшения прочности на сдвиг.

[0083] Комплект данных «D». Справочный пример REF-D1, Примеры D1-D3, и Сравнительные примеры CE-D1 - CE-D3. Клеевые вещества из Комплекта данных «D» 15 были основаны на клеевом составе 90:10 IOA:AA, включая отвердитель. Клеевые составы содержали наночастицы, модифицированные либо с помощью совместимых реактивных, либо с помощью совместимых инертных полимерных связей. Клеевые составы были вулканизированы с помощью УФ-излучения спектра «A» (Этап 3) и УФ-излучения спектра «C» (Этап 4).

20 [0084] Образцы были подготовлены в соответствии с Процедурой подготовки КОД. На Этапе 1, частично полимеризованный раствор был подготовлен из 90 массовых % IOA, 10 массовых % AA и 0,040 частей на сотню фотокатализатора I-651. Тип и объем модифицированных наночастиц обобщены в Таблице 7. На Этапе 2 были добавлены 0,10 частей на сотню отвердителя TRZ и дополнительные 0,16 частей на сотню 25 фотокатализатора I-651. На Этапе 3, интенсивность УФ-излучения спектра «A» была 160 миллидюймов на квадратный сантиметр. На Этапе 4, интенсивность УФ-излучения спектра «C» была 47 миллидюймов на квадратный сантиметр. Вулканизированные отверждаемые давлением клеи были оценены на Время прочности на сдвиг при 149°C на НС с помощью груза массой 1000 г, 15-минутной проверки на Прочность на 30 отслаивание на НС, и 72-часовой проверки на Прочность на отслаивание на НС, как описано в приведенных выше методиках испытаний. Результаты показаны в Таблице 7.

| Таблица 7                                    |       |                 |          |              |           |                    |             |
|--|-------|-----------------|----------|--------------|-----------|--------------------|-------------|
| Состав и результаты для Комплекта данных «D» |       |                 |          |              |           |                    |             |
| ПРИ-МЕР                                      | MNP   |                 |          |              | Сдвиг (+) | Отслаивание (Н/дм) |             |
|  | Номер | Частей на сотню | NP:P (*) | Реактивность |           | 15 мин, НС         | 72 часа, НС |
| REF-D1                                       | Нет   | 0               |          | -            | 10000+    | 91                 | 147         |
| D1   | MNP-6 | 5               | 80:20    | Нет          | 10000+    | 69                 | 207         |
| D2   | MNP-6 | 10              | 80:20    | Нет          | 10000+    | 78                 | 197         |
| D3   | MNP-6 | 15              | 80:20    | Нет          | 10000+    | 75                 | 172         |
| D4   | MNP-8 | 5               | 80:20    | Да           | 10000+    | 76                 | 199         |
| D5   | MNP-8 | 10              | 80:20    | Да           | 10000+    | 73                 | 221         |
| D6   | MNP-8 | 15              | 80:20    | Да           | 10000+    | 54                 | 168         |
| CE-D1  | MNP-5 | 5               | 100:0    | Нет          | 10000+    | 84                 | 196         |
| CE-D2  | MNP-5 | 10              | 100:0    | Нет          | 10000+    | 97                 | 201         |
| CE-D3  | MNP-5 | 15              | 100:0    | Нет          | 10000+    | 60                 | 205         |

(\*) Отношение молярного процента не полимерного поверхностно-модифицирующего вещества (IOTMS) к полимерному поверхностно-модифицирующему веществу.  
(+) Сдвиг при 149°C с нагрузкой в 1000 г.

[0085] Комплект данных «E». Справочный пример REF-E1, Примеры E1 и E2 и

Сравнительный пример СЕ-Е1. Клеевые вещества из Комплекта данных «Е» были основаны на kleевом составе 94:6 IOA:AA, включая отвердитель. Клеевые составы содержали наночастицы, модифицированные либо с помощью совместимых реактивных, либо с помощью совместимых инертных полимерных связей. Клеевые составы были 5 вулканизированы с помощью УФ-излучения спектра «А» (Этап 3) и УФ-излучения спектра «С» (Этап 4).

[0086] Образцы были подготовлены в соответствии с Процедурой подготовки КОД. На Этапе 1, частично полимеризованный раствор был подготовлен из 94 массовых % IOA, 6 массовых % AA и 0,040 частей на сотню фотокатализатора I-651. Тип и объем 10 модифицированных наночастиц обобщены в Таблице 8. На Этапе 2 были добавлены 0,10 частей на сотню отвердителя TRZ и дополнительные 0,16 частей на сотню фотокатализатора I-651. На Этапе 3, интенсивность УФ-излучения спектра «А» была 15 160 миллидюймов на квадратный сантиметр. На Этапе 4, интенсивность УФ-излучения спектра «С» была 47 миллидюймов на квадратный сантиметр. Вулканизированные отверждаемые давлением klei были оценены на Время прочности на сдвиг при 23°C 20 на НС с помощью груза массой 1000 г, 15-минутной проверки на Прочность на отслаивание на НС, и 72-часовой проверки на Прочность на отслаивание на НС, как описано в приведенных выше методиках испытаний. Результаты показаны в Таблице 8.

Таблица 8

Состав и результаты для Комплекта данных «Е»

| ПРИ-<br>МЕР | MNP   |                 |          |              | Сдвиг (+) | Отслаивание (Н/дм) |            |
|-------------|-------|-----------------|----------|--------------|-----------|--------------------|------------|
|             | Номер | Частей на сотню | NP:P (*) | Реактивность |           | НС (мин)           | 15 мин, НС |
| REF-E1      | Нет   | 0               |          | -            | 10000+    | 72                 | 126        |
| E1          | MNP-6 | 10              | 80:20    | Нет          | 10000+    | 73                 | 144        |
| E2          | MNP-8 | 10              | 80:20    | Да           | 10000+    | 80                 | 173        |
| СЕ-Е1       | MNP-5 | 10              | 100:0    | Нет          | 10000+    | 77                 | 169        |

(\*) Отношение молярного процента не полимерного поверхностно-модифицирующего вещества (IOTMS) к полимерному поверхностно-модифицирующему веществу.

(+) Сдвиг при 23°C с нагрузкой в 1000 г.

[0087] Комплект данных «F». Справочные примеры REF-F1 и REF-F2, и Примеры F1-F4. Данный комплект данных показывает, что использование различных полимерных связок и матрицы КОД может обеспечить выгодный баланс свойств. Клеевые составы REF-F1 и Примеров F1 и F2 были основаны на kleевом составе 904:10 IOA:AA, включая отвердитель. Как правило, kleевые составы с высоким содержанием акриловой кислоты 30 считаются пригодными для использования на подложках с высокой поверхностной энергией. Клеевые составы REF-F2 и Примеров F3 и F4 были основаны на kleевом 35 составе 99.1:0.9:20.0 IOA:AA:IBOA с усилителем клейкости, включая отвердитель. Как правило, kleевые составы с очень низким содержанием акриловой кислоты считаются пригодными для использования на подложках с низкой поверхностной энергией.

40 Клеевые составы Примеров F1-F4 содержали наночастицы, модифицированные с несовместимыми реактивными полимерными связками. Клеевые составы были вулканизированы только с помощью УФ-излучения спектра «А».

[0088] Образцы были подготовлены в соответствии с Процедурой подготовки КОД. Для Справочного примера REF-F1 и Примеров F1 и F2 на Этапе 1, частично 45 полимеризованный раствор был подготовлен из 90 массовых % IOA, 10 массовых % AA и 0,040 частей на сотню фотокатализатора I-651. Тип и объем модифицированных наночастиц обобщены в Таблице 9. На Этапе 2 были добавлены дополнительные 0,16 частей на сотню фотокатализатора I-651, а на Этапе 3, интенсивность УФ-излучения

спектра «А» была 169 миллидюймов на квадратный сантиметр.

[0089] Для Справочного примера REF-F2 и Примеров F3 и F4 на Этапе 1, частично полимеризованный раствор был подготовлен из 99,1 массовых % IOA, 0,9 массовых % AA и 0,040 частей на сотню фотокатализатора I-651. Тип и объем модифицированных 5 наночастиц обобщены в Таблице 9. На Этапе 2 были добавлены 0,17 частей на сотню отвердителя TRZ, дополнительные 0,20 частей на сотню фотокатализатора I-651 и 20,0 частей на сотню мономера IBOA. Также было добавлено 28,8 частей на сотню углеводородной смолы R6108. На Этапе 3, интенсивность УФ-излучения спектра «А» была 631 миллидюймов на квадратный сантиметр.

[0090] Вулканизированные отверждаемые давлением клеи были оценены на Время прочности на сдвиг при 70°C на НС с помощью груза массой 1000 г, 15-минутная и 72-часовая проверки на Прочность на отслаивание на подложке с высокой поверхностной энергией (т.е. нержавеющей стали), и подложке с низкой поверхностной энергией (т.е. полипропилене) были измерены, как описано в приведенных выше методиках испытаний.

15 Результаты показаны в Таблице 9.

Таблица 9

Состав и результаты для Комплекта данных «F»

| ПРИ-<br>МЕР | MNP    |                 |          | Сдвиг(+) | Отслаивание (Н/дм) |            |             |            |
|-------------|--------|-----------------|----------|----------|--------------------|------------|-------------|------------|
|             | Номер  | Частей на сотню | NP:P (*) |          | НС (мин)           | 15 мин, НС | 72 часа, НС | 15 мин, ПП |
| 20          | REF-F1 | Нет             | 0        |          | 10000+             | 84         | 132         | 20         |
|             | F1     | MNP-10          | 10       | 80:20    | 10000+             | 88         | 191         | 20         |
|             | F2     | MNP-9           | 10       | 80:20    | 10000+             | 95         | 149         | 22         |
|             | REF-F2 | Нет             | 0        | -        | 1154               | 77         | 94          | 62         |
|             | F3     | MNP-10          | 10       | 80:20    | 10000+             | 62         | 86          | 45         |
|             | F4     | MNP-9           | 10       | 80:20    | 10000+             | 69         | 109         | 75         |

25 (\*) Отношение молярного процента не полимерного поверхностно-модифицирующего вещества (IOTMS) к полимерному поверхностно-модифицирующему веществу.

(+) Сдвиг при 70°C с нагрузкой в 1000 г.

[0091] В примерах с матрицей КОД, пригодной для поверхности с ВПЭ (Примеры F1 и F2), добавление наночастиц с поверхностью, модифицированной с помощью 30 полимерных связок, имеющих плохую совместимость с КОД, обеспечило улучшенную 15-минутную и 72-часовую прочность на отслаивание с нержавеющей сталью, подложкой с ВПЭ, без ущерба для прочности на сдвиг. Кроме этого, использование полимерной связки (MNP-10), включающей в себя мономер с высокой T<sub>c</sub> (IBOA, T<sub>c</sub> равна 104°C), обеспечило превосходную прочность на отслаивание на полипропилене (ПП), подложке 35 с низкой поверхностной энергией, по сравнению со связкой с аналогичной совместимостью (MNP-9), но включающей в себя мономер с низкой T<sub>c</sub> (BA, T<sub>e</sub> равна 49°C).

[0092] В некоторых примерах с матрицей КОД, пригодной для поверхностей с НПЭ (Примеры F3 и F4), добавление наночастиц с поверхностью, модифицированной с 40 помощью полимерных связок, имеющих хорошую совместимость с КОД, улучшило прочность на сдвиг. Превосходные результаты прочности на отслаивание на нержавеющей стали и полипропилене были получены при использовании полимерной связки, включающей в себя мономер с низкой T<sub>c</sub> (силановый полимер MNP-9-82,5/16,7/0,8 BA/IOA/AA), по сравнению с полимерной связкой, включающей в себя мономер с высокой T<sub>c</sub> (силановый полимер MNP-10-82,5/16,7/0,8 IBOA/IOA/AA).

[0093] Комплект данных «G». Клеевые составы Комплекта данных «G» были основаны на клеевом составе 90:10 IOA:AA. Были исследованы эффекты включения 45 модифицированных наночастиц, включая отвердитель, в матрицу КОД и использования

## УФ-излучения спектра «С».

[0094] Образцы были подготовлены в соответствии с Процедурой подготовки КОД. На Этапе 1, частично полимеризованный раствор был подготовлен из 90 массовых % IOA, 10 массовых % AA и 0,040 частей на сотню фотокатализатора I-651. Также было добавлено 10 частей на сотню поверхностно-модифицированных, реактивных, полимерных наночастиц MNP-8. На Этапе 2, были добавлены дополнительные фотокатализатор I-651 и, дополнительно, отвердитель (отвердитель TRZ), как обобщено в Таблице 10. Все образцы были отверждены только с использованием УФ-излучения спектра «А» (Этап 3). Таким образом, реактивные полимерные связки 5 модифицированных наночастиц остались без связей с клеевой матрицей. Некоторые образцы были также впоследствии отверждены с использованием УФ-излучения спектра «С» (Этап 4), образуя связи реактивных полимерных связок модифицированных 10 наночастиц с клеевой матрицей.

| Таблица 10 |  |                       |                         |                                       |                                       |
|------------|--|-----------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| ПРИМЕР     | Композиции клеевых составов Комплекта данных «G» |                       |                         |                                       |                                       |
|            | MNP (10 частей на сотню)                         | TRZ (частей на сотню) | I-651 (частей на сотню) | УФ-спектра «А» (мДж/см <sup>2</sup> ) | УФ-спектра «С» (мДж/см <sup>2</sup> ) |
| REF-G1     | Нет  | 0                     | 0.15                    | 169                                   | 0                                     |
| G1         | MNP-8  | 0                     | 0.15                    | 169                                   | 0                                     |
| REF-G2     | Нет  | 0                     | 0.15                    | 169                                   | 47                                    |
| G2         | MNP-8  | 0                     | 0.15                    | 169                                   | 47                                    |
| REF-G3     | Нет  | 0.10                  | 0.16                    | 160                                   | 0                                     |
| G3         | MNP-8  | 0.10                  | 0.16                    | 160                                   | 0                                     |
| REF-G4     | Нет  | 0.10                  | 0.16                    | 160                                   | 47                                    |
| G4         | MNP-8  | 0.10                  | 0.16                    | 160                                   | 47                                    |

[0095] Вулканизированные отверждаемые давлением клеи были оценены на Время прочности на сдвиг при температуре в 23°C и относительной влажности 50% на НС с помощью груза массой 1000 г, 15-минутной проверки на Прочность на отслаивание на НС, и 72-часовой проверки на Прочность на отслаивание на НС, как описано в приведенных выше методиках испытаний. Результаты показаны в Таблице 11.

| Таблица 11 |   |     |                            |                 |                           |                            |
|------------|---|-----|----------------------------|-----------------|---------------------------|----------------------------|
| ПРИМЕР     | Клеящие свойства клеевых составов Комплекта данных «G» на нержавеющей стали |     |                            |                 |                           |                            |
|            | Отвердитель в КОД   | MNP | Отверждение УФ-спектра «С» | Сдвиг (+) (мин) | 15 мин отслаивания (Н/дм) | 72 часа отслаивания (Н/дм) |
| REF-G1     | Нет   | Нет | Нет                        | 188             | 62                        | 112                        |
| 01         | Нет   | Да  | Нет                        | 192             | 58                        | 120                        |
| REF-G2     | Нет   | Нет | Да                         | 352             | 61                        | 115                        |
| G2         | Нет   | Да  | Да                         | 244             | 48                        | 126                        |
| REF-G3     | Да  | Нет | Нет                        | 10000+          | 86                        | 146                        |
| G3         | Да  | Да  | Нет                        | 10000+          | 95                        | 195                        |
| REF-G4     | Да  | Нет | Да                         | 10000+          | 91                        | 147                        |
| G4         | Да  | Да  | Да                         | 10000+          | 73                        | 221                        |

(+) Сдвиг при температуре в 23°C и относительной влажности 50% с нагрузкой в 1000 г.

[0096] Комплект данных «Н». Справочный пример REF-H1, Примеры H1-H3, и 45 Сравнительные примеры CE-H1-CE-H3. Клеевые вещества из Комплекта данных «Н» были основаны на клеевом составе 90:10 IOA:AA, включая отвердитель. Образцы были подготовлены с использованием наночастиц размером как 20 нм, так и 75 нм. Наночастицы были модифицированы с использованием инертных полимерных связок

с различными соотношениями не полимерной к полимерной модификации поверхности. Клеевые составы были отверждены с помощью как УФ-излучения спектра «А», так и УФ-излучения спектра «С».

[0097] Образцы были подготовлены в соответствии с Процедурой подготовки КОД.

- 5 На Этапе 1, частично полимеризованный раствор был подготовлен из 90 массовых % IOA, 10 массовых % AA и 0,040 частей на сотню фотокатализатора I-651. Тип и объем модифицированных наночастиц обобщены в Таблице 12. На Этапе 2 были добавлены дополнительные 0,15 частей на сотню фотокатализатора I-651 и 0,10 частей на сотню отвердителя TRZ. На Этапе 3, интенсивность УФ-излучения спектра «А» была 191
- 10 10 миллидюймов на квадратный сантиметр. На Этапе 4, интенсивность УФ-излучения спектра «С» была 60 миллидюймов на квадратный сантиметр.

[0098] Вулканизированные отверждаемые давлением клеи были оценены на Время прочности на сдвиг при 70°C на нержавеющей стали с помощью груза массой 1000 г 15-минутная и 72-часовая проверки на Прочность на отслаивание на подложке с высокой 15 поверхностью энергией (т.е. нержавеющей стали), и подложке с низкой поверхностью энергией (т.е. полипропилене) были измерены, как описано в приведенных выше методиках испытаний. Результаты показаны в Таблице 12 и обобщены на фиг. 1 и 2.

Таблица 12

Состав и результаты для Комплекта данных «Н»

| ПРИ-<br>МЕР | MNP    |                    |          |             | Сдвиг(+) | Отслаивание (Н/дм) |        |         |        |  |
|-------------|--------|--------------------|----------|-------------|----------|--------------------|--------|---------|--------|--|
|             | Номер  | Частей на<br>сотню | NP:P (*) | ММ (г/моль) |          | НС                 |        | ПП      |        |  |
|             |        |                    |          |             |          | НС (мин)           | 15 мин | 72 часа | 15 мин |  |
| REF-H1      | -      | 0                  | -        | -           | 10000+   | 86                 | 92     | 22      | 27     |  |
| H1          | MNP-2  | 10                 | 80:20    | 5000        | 10000+   | 82                 | 99     | 30      | 51     |  |
| H2          | MNP-2  | 5                  | 80:20    | 5000        | 10000+   | 76                 | 113    | 29      | 44     |  |
| H3          | MNP-2  | 2.5                | 80:20    | 5000        | 10000+   | 79                 | 111    | 24      | 39     |  |
| H4          | MNP-4  | 5                  | 80:20    | 30,000      | 10000+   | 81                 | 106    | 25      | 36     |  |
| H5          | MNP-4  | 2.5                | 80:20    | 30,000      | 10000+   | 71                 | 94     | 23      | 37     |  |
| H6          | MNP-3  | 5                  | 60:40    | 5000        | 10000+   | 79                 | 119    | 30      | 50     |  |
| H7          | MNP-3  | 2.5                | 60:40    | 5000        | 10000+   | 74                 | 113    | 27      | 43     |  |
| CE-H1       | MNP-1  | 5                  | 100:0    | -           | 10000+   | 70                 | 105    | 20      | 27     |  |
| CE-H2       | MNP-1  | 2.5                | 100:0    | -           | 10000+   | 81                 | 104    | 21      | 29     |  |
| H8          | MNP-11 | 10                 | 80:20    | 5000        | 10000+   | 86                 | 112    | 23      | 34     |  |
| H9          | MNP-11 | 5                  | 80:20    | 5000        | 10000+   | 77                 | 119    | 24      | 36     |  |
| H10         | MNP-11 | 2.5                | 80:20    | 5000        | 10000+   | 66                 | 102    | 23      | 35     |  |
| H11         | MNP-13 | 5                  | 80:20    | 30,000      | 10000+   | 79                 | 108    | 25      | 34     |  |
| H12         | MNP-13 | 2.5                | 80:20    | 30,000      | 10000+   | 85                 | 103    | 27      | 34     |  |
| H13         | MNP-12 | 5                  | 60:40    | 5000        | 10000+   | 82                 | 104    | 29      | 44     |  |
| H14         | MNP-12 | 2.5                | 60:40    | 5000        | 10000+   | 90                 | 96     | 26      | 40     |  |
| CE-H3       | MNP-5  | 5                  | 100:0    | -           | 10000+   | 72                 | 106    | 26      | 30     |  |
| CE-H4       | MNP-5  | 2.5                | 100:0    | -           | 10000+   | 77                 | 118    | 26      | 28     |  |

40 [0099] Специалистам в данной области будет очевидно, что в описанном изобретении можно сделать различные изменения и модификации, без выхода за рамки данного изобретения.

#### Формула изобретения

45 1. Отверждаемый под давлением клей, содержащий акрилатный полимер и поверхности-модифицированные наночастицы, где поверхности-модифицированные наночастицы содержат:

(а) наночастицу, имеющую кремниевую поверхность;

- (б) полимерную силановую поверхностино-модифицирующую группу, и
- (в) не полимерную силановую поверхностино-модифицирующую группу;

где полимерная силановая поверхностино-модифицирующая группа и не полимерная силановая поверхностино-модифицирующая группа ковалентно связаны с кремниевой поверхностью наночастицы, при этом

акрилатный полимер имеет в составе продукт реакции одного или нескольких метакрилатных мономеров и, как минимум, один мономер винилкарбоновой кислоты, при этом метакрилатные мономеры включают в себя первый метакрилатный мономер, где алкильная группа первого метакрилатного мономера содержит от 4 до 18 атомов углерода включительно, а также

винилкарбоновая кислота выбирается из группы, состоящей из акриловой и метакриловой кислот.

2. Отвреждаемый под давлением клей по п. 1, отличающийся тем, что акрилатный полимер содержит от 2 до 10 массовых процентов винилкарбоновой кислоты, исходя из общей массы мономеров винилкарбоновой кислоты и мономеров метакрилата.

3. Отвреждаемый под давлением клей по п. 1, отличающийся тем, что акрилатный полимер содержит от 0,5 до 1,5 массовых процентов винилкарбоновой кислоты, исходя из общей массы мономеров винилкарбоновой кислоты и мономеров метакрилата.

4. Отвреждаемый под давлением клей по п. 1, отличающийся тем, что полимерная силановая поверхностино-модифицирующая группа состоит из повторяющихся метакрилатных звеньев.

5. Отвреждаемый под давлением клей по п. 4, в отличающейся тем, что полимерная силановая поверхностино-модифицирующая группа дополнителью имеет повторяющиеся звенья винил карбоновой кислоты.

25 6. Отвреждаемый под давлением клей по п. 5, отличающейся тем, что акрилатный полимер содержит  $W_{AP}$  массовых процентов винилкарбоновой кислоты, исходя из общей массы мономеров винилкарбоновой кислоты и мономеров метакрилата акрилатного полимера, а полимерная силановая поверхностино-модифицирующая группа содержит  $W_{OS}$  массовых процентов винилкарбоновой кислоты, исходя из общей массы мономеров винилкарбоновой кислоты и мономеров метакрилата акрилатного полимера полимерной силановой поверхностино-модифицирующей группы, а отношение  $W_{OS}/W_{AP}$  находится между 0,8 и 1,2 включительно.

35 7. Отвреждаемый под давлением клей по п. 5, отличающейся тем, что акрилатный полимер содержит  $W_{AP}$  массовых процентов винилкарбоновой кислоты, исходя из общей массы мономеров винилкарбоновой кислоты и мономеров метакрилата акрилатного полимера, а полимерная силановая поверхностино-модифицирующая группа содержит  $W_{OS}$  массовых процентов винилкарбоновой кислоты, исходя из общей массы мономеров винилкарбоновой кислоты и мономеров метакрилата акрилатного полимера полимерной силановой поверхностино-модифицирующей группы, а отношение  $W_{OS}/W_{AP}$  менее 0,5 или более 2.

40 8. Отвреждаемый под давлением клей по п. 1, отличающейся тем, что полимерная силановая поверхностино-модифицирующая группа состоит из не менее 10 повторяющихся звеньев.

45 9. Отвреждаемый под давлением клей по п. 1, отличающейся тем, что полимерная силановая поверхностино-модифицирующая группа состоит из не более чем 200 повторяющихся звеньев.

10. Отвреждаемый под давлением клей по п. 1, отличающейся тем, что не полимерное

силановое поверхностно-модифицирующее вещество состоит из как минимум одного триалкоксиалкил силана и триалкоксиарил силана.

11. Отверждаемый под давлением клей по п. 1, отличающийся тем, что отношение молярного процента не полимерного поверхностно-модифицирующего вещества к

5 полимерному поверхностно-модифицирующему веществу находится между 95:5 и 50:50 включительно.

12. Отверждаемый под давлением клей по п. 11, отличающийся тем, что отношение молярного процента не полимерного поверхностно-модифицирующего вещества к полимерному поверхностно-модифицирующему веществу находится между 80:20 и 60:

10 40 включительно.

13. Отверждаемый под давлением клей по п. 1, отличающийся тем, что полимерное поверхностно-модифицирующее вещество имеет функциональную группу, способную к образованию перекрестных связей с акрилатным полимером.

14. Отверждаемый под давлением клей по п. 13, отличающийся тем, что

15 функциональная группа содержит группу, выделяющую водород.

15. Отверждаемый под давлением клей в соответствии с п. 14, отличающийся тем, что группа, выделяющая водород, содержит бензофенон.

16. Отверждаемый под давлением клей по п. 1, отличающийся тем, что дополнительно содержит отвердитель.

20 17. Отверждаемый под давлением клей по п. 1, содержащий от 5 до 20 массовых частей, включительно, поверхностно-модифицированных наночастиц на 100 массовых частей акрилатного полимера.

18. Отверждаемый под давлением клей по п. 1, отличающийся тем, что дополнительно содержит усилитель клейкости.

25 19. Способ подготовки отверждаемого под давлением клея, состоящий из

(i) воздействия на смесь первого метакрилатного мономера, винилкарбоновой кислоты, первого фотокатализатора и поверхностно-модифицированных наночастиц ультрафиолетового излучения спектра «А», достаточного для частичной полимеризации первого метакрилатного мономера и винил карбоновой кислоты с образованием

30 частично полимеризованной смеси;

(ii) добавления отвердителя и второго фотокатализатора к частично полимеризованной смеси для образования покрытия;

(iii) нанесения покрытия на подложку, и

(iv) воздействия на подложку ультрафиолетового излучения спектра А для

35 образования клея, отверждаемого под давлением, где поверхностно-модифицированные наночастицы содержат:

(a) наночастицу, имеющую кремниевую поверхность;

(b) полимерную силановую поверхностно-модифицирующую группу, имеющую молекулярную массу, как минимум, 1000 граммов на моль, и

40 (c) не полимерную силановую поверхностно-модифицирующую группу, имеющую молекулярную массу не более 500 граммов на моль,

где полимерная силановая поверхностно-модифицирующая группа и не полимерная силановая поверхностно-модифицирующая группа, ковалентно связаны с кремниевой поверхностью наночастицы.

45 20. Способ по п. 19, отличающийся тем, что полимерное поверхностно-модифицирующее вещество имеет функциональную группу, способную к образованию перекрестных связей с акрилатным полимером.

21. Способ по п. 20, дополнительно состоящий из воздействия на отверждаемый под

давлением клей УФ-излучения спектра «С» с целью связывания полимерного поверхностно-модифицирующего вещества с акрилатным полимером.

5

10

15

20

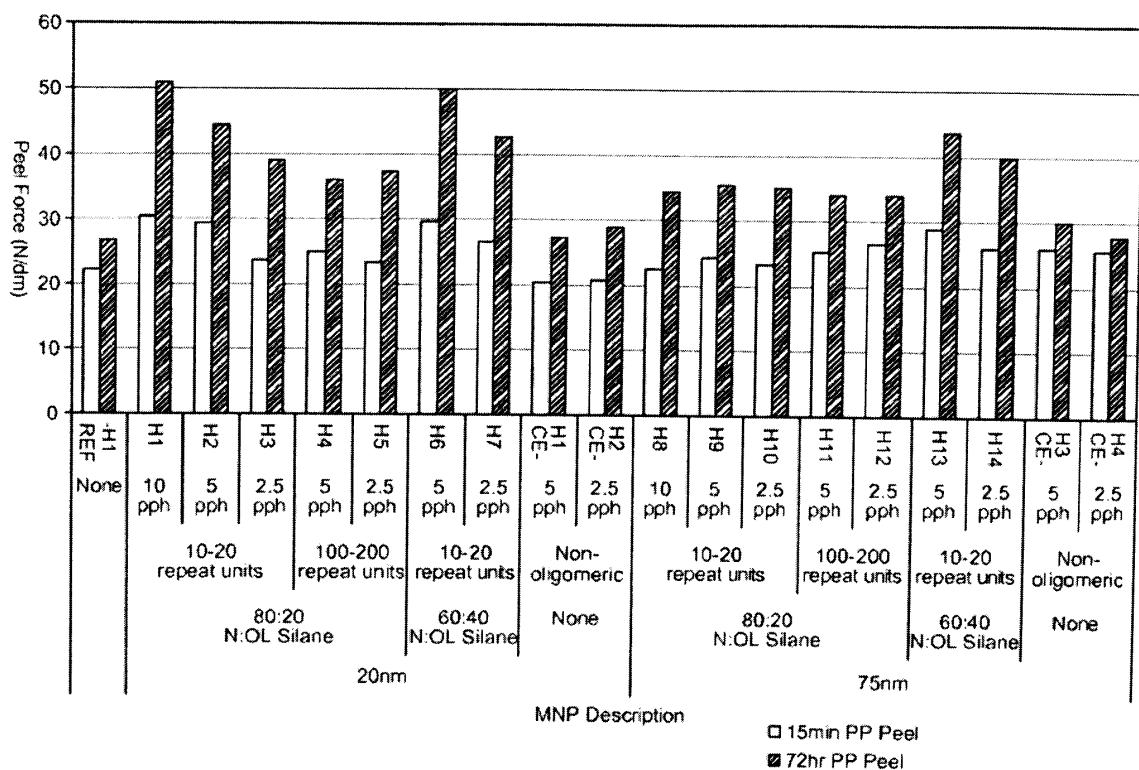
25

30

35

40

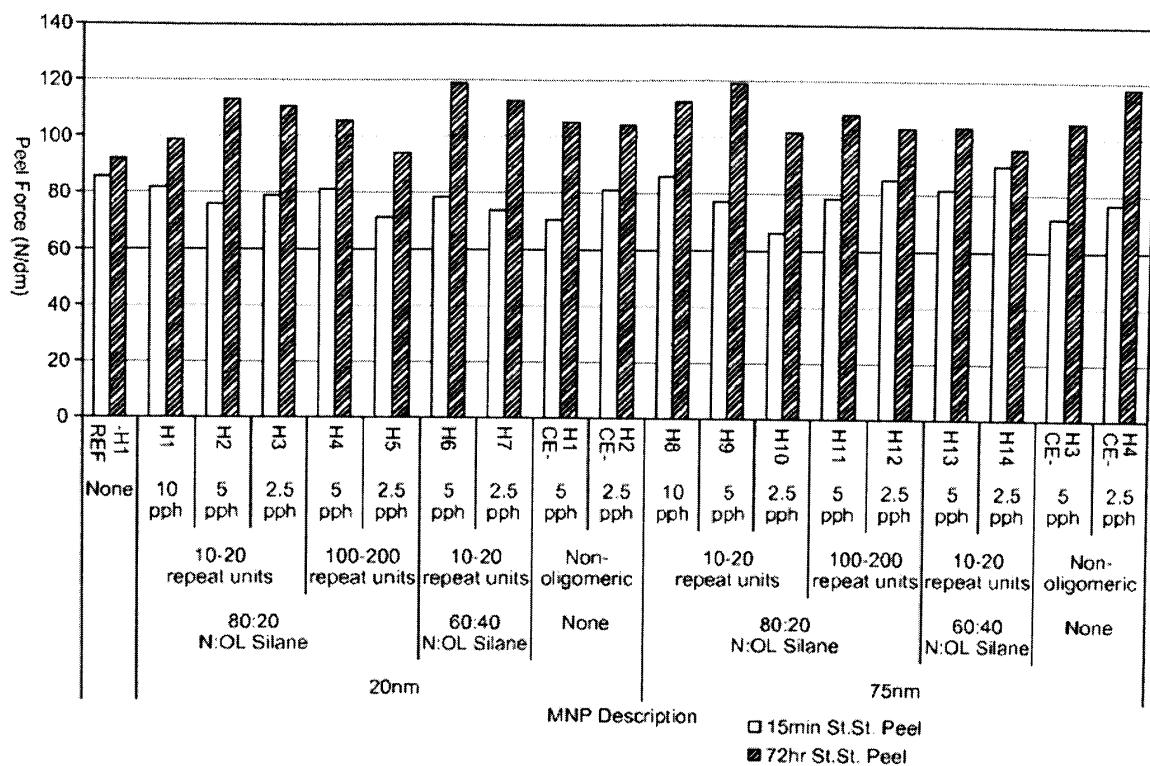
45



### Описание MNP

|                     |  |
|---------------------|--|
| Peel Force (N/dm)   | Сила отслаивания (Н/дм)                |
| pph                 | частей на сотню                        |
| repeat units        | повторяющихся звеньев                  |
| Non-oligomeric      | Не олигомерные                         |
| None                | Нет                                    |
| nm                  | нм                                     |
| Silane              | Силан                                  |
| 15 min St. St. Peel | 15 минутное отслаивание от нерж. стали |
| 72 hr St. St. Peel  | 72 часовое отслаивание от нерж. стали  |

ФИГ. 1



### Описание MNP

|                     |  |
|---------------------|--|
| Peel Force (N/dm)   | Сила отслаивания (Н/дм)                |
| pph                 | частей на сотню                        |
| repeat units        | повторяющихся звеньев                  |
| Non-oligomeric      | Не олигомерные                         |
| None                | Нет                                    |
| nm                  | нм                                     |
| Silane              | Силан                                  |
| 15 min St. St. Peel | 15 минутное отслаивание от нерж. стали |
| 72 hr St. St. Peel  | 72 часовое отслаивание от нерж. стали  |

ФИГ. 2