

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233640**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422590**

(51) Int.Cl.

**C08J 5/18 (2006.01)**

**C08L 63/10 (2006.01)**

**C09J 7/22 (2018.01)**

(22) Data zgłoszenia: **21.08.2017**

(54)

**Sposób wytwarzania folii polimerowej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**25.02.2019 BUP 05/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**29.11.2019 WUP 11/19**

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET  
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,  
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ZBIGNIEW CZECH, Dobra Szczecińska, PL  
AGNIESZKA KOWALCZYK, Szczecin, PL  
KAROLINA MOZELEWSKA, Lubiesz, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzech. pat. Monika Wielecka**

**PL 233640 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania folii polimerowej. Folia powstaje w wyniku sieciowania termicznego kompozycji polimerowej zawierającej grupy oksiranowe. Folia może być stosowana jako nośnik dwustronnych taśm samoprzylepnych.

Z opisu wynalazku EP0030285 znane są powłoki polimerowe na bazie sieciowanych promieniowaniem powłok polimerowych zawierających w strukturze wiązania podwójne, a wśród nich na bazie uretanoakrylanów sieciowanych najpierw promieniowaniem UV lub wiązką elektronów, a następnie promieniowaniem cieplnym lub gorącym powietrzem. Opis w rozwiązaniu EP1085065 opisuje powłoki polimerowe sieciowane UV na bazie uretano(met)akrylanów zawierających grupy (met)akrylanowe. Z opisu wynalazku KR100815383 znane są utwardzalne UV kompozycje klejowe oparte na uretanoakrylanach, fotoreaktywnych akrylanach, zawierających termicznie reagujące związki sieciujące. Opis wynalazku CN103740261 donosi o foliach polimerowych otrzymanych na drodze sieciowania UV kompozycji zawierających heksafunkcjonalne uretanoakrylany, difunkcjonalne uretanoakrylany, monomery, ditlenek tytanu oraz fotoinicjator. Z polskiego zgłoszenia patentowego P.410495 znane są folie na bazie kompozycji składającej się z uretanoakrylanów, wielofunkcyjnych (met)akrylanów, nienasyconych kwasów karboksylowych oraz rodnikowych fotoinicjatorów. Z amerykańskiego patentu US8513354 znane są termoplastyczne folie polimerowe zawierające skrobię oraz jej pochodne, plastyfikatory oraz polimery zawierające grupy epoksydowe. Zgłoszenie patentowe WO 1992020754 opisuje kleje na bazie fotoreaktywnych epoksydów mogących tworzyć powłoki polimerowe. Z publikacji „Physical Properties of UV-cured Epoxy Nanocomposite Films” autorów E. H. Lee oraz D. S. Kim znane są sieciowane kationowo folie polimerowe na bazie epoksydów.

Sposób wytwarzania folii polimerowej, według wynalazku, polegający na sieciowaniu termicznym, powleczonej na dehezyjnym nośniku, kompozycji zawierającej grupy oksiranowe, charakteryzuje się tym, że homogenizuje się od 40 do 70% wagowych żywicy epoksydowej, od 28 do 59,7% wagowych rozpuszczalnikowego polimeru akrylanowego, zawierającego grupy epoksydowe oraz hydroksylowe, w przeliczeniu na zawartość polimeru oraz od 0,3 do 5% wagowych termicznego utwardzacza, przy czym stężenie wszystkich komponentów wynosi 100% wagowych. Jako rozpuszczalnikowy polimer akrylanowy stosuje się 50% roztwór polimeru w octanie etylu, będący produktem reakcji polimeryzacji rodnikowej w octanie etylu mieszaniny monomerów składającej się z od 40 do 60% wagowych alkiloakrylanu, od 20 do 40% wagowych hydroksyakrylanu i od 20 do 40% wagowych monomeru zawierającego grupę oksiranową. Jako termiczny utwardzacz stosuje się wielofunkcyjne oksazole zawierające nienasycone pięciocłonowe pierścienie. Sieciowanie prowadzi się w kanale suszącym przez 10–20 minut w temperaturze od 110 do 150°C, w wyniku czego powstaje folia polimerowa.

Jako żywice epoksydowe stosuje się 3,4-epoksycykloheksyloheksylometylo-3,4-epoksycykloheksano węglan, bis(3,4-epoksycykloheksylometylo)adypinian, ditlenek winylocykloheksenu, glicydyłowe etery bisfenolu A lub poli(glicydylo etery) bazujące na butenie-1,4-diolu.

Jako alkiloakrylan stosuje się akrylan etylu, butylu, 2-etyloheksylu, heksylu i/lub oktylu. Jako monomer zawierający grupę oksiranową stosuje się metakrylan glicydyłu, akrylan glicydyłu oraz alliloglicydyloeter.

Jako hydroksyakrylan stosuje się akrylan 2-hydroksyetylu, 2-hydroksypropylu, 3-hydroksypropylu lub 4-hydroksybutylu.

Otrzymana według wynalazku folia charakteryzuje się doskonałą przezroczystością, doskonałą elastycznością oraz bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi na rozrywanie. Zaletą otrzymanej folii jest dobra adhezja do polimerów na bazie poliakrylanów, kauczuków, silikonów, poliuretanów, poliestrów, polieterów oraz kopolimerów etylenu i octanu winylu (EVA) bez konieczności aktywowania jej powierzchni oraz odporność na zmienne warunki atmosferyczne jak również wysoka odporność termiczna dochodząca nawet do 160-200°C.

Wynalazek opisują bliżej poniższe przykłady wykonania. Podane procenty wagowe odnoszą się do całkowitej masy termicznie utwardzanej kompozycji. Otrzymane według przykładów folie zbadano na wydłużenie względne wg. międzynarodowej normy AFERA 4014, a na właściwości mechaniczne na zrywanie wg międzynarodowej normy AFERA 5004. Wyniki badań wydłużenia względnego w 20°C oraz właściwości mechanicznych folii wytworzonych według poniższych przykładów przedstawiono w tabeli.

### Przykład 1

Kompozycję otrzymaną na drodze homogenizacji 40 g (40% wag.) żywicy epoksydowej 3,4-epoksycykloheksylometylo-3,4-epoksycykloheksenowęglanu (ERL 4221 firmy Union Carbide),

114 g (57% wag. polimeru) 50% roztworu w octanie etylu polimeru składającego się z 40% wag. akrylanu butylu, 40% wag. akrylanu 2-hydroksypropylu oraz 20% wag. metakrylanu glicydylu i 3 g (3% wag.) 4,4'-5,5'-tetrahydro-2,2'-bisoksazolu powleczono o gramaturze 90 g/m<sup>2</sup> za pomocą rakla na dehezyjnym papierze silikonowanym firmy Laufenberg o gramaturze 90 g/m<sup>2</sup>. Następnie tak otrzymaną warstwę kompozycji suszono w kanale suszącym 10 minut w temperaturze 150°C.

#### Przykład 2

Kompozycję otrzymaną na drodze homogenizacji 70 g (70% wag.) żywicy epoksydowej bis(3,4-epoksykloheksylometylo) adypinan (ERL 4299 firmy Union Carbide), 56 g (28% wag. polimeru) 50% roztworu w octanie etylu polimeru składającego się z 60% wag. akrylanu 2-etyloheksylu, 20% wag. akrylanu 2-hydroksyetylu oraz 20% wag. akrylanu glicydylu i 2 g (2% wag.) 2,2'-bisfenylo [4,5-dihydrooksazolu] powleczono o gramaturze 120 g/m<sup>2</sup> za pomocą rakla na dehezyjnym papierze silikonowanym firmy Laufenberg o gramaturze 120 g/m<sup>2</sup>. Następnie tak otrzymaną warstwę kompozycji suszono w kanale suszącym 20 minut w temperaturze 110°C.

#### Przykład 3

Kompozycję otrzymaną na drodze homogenizacji 65 g (65% wag.) żywicy epoksydowej diglicydyloeteru bisfenolu A (DEN 431, firmy Dow), 60 g (30% wag. polimeru) 50% roztworu w octanie etylu polimeru składającego się z 50% wag. akrylanu heksylu, 30% wag. akrylanu 4-hydroksybutylu oraz 20% wag. eteru alliloglicydylowego (AGE) i 5 g (5% wag.) 2,2'-(1,4-fenyleno)bis[4,5-dihydrooksazolu] powleczono o gramaturze 150 g/m<sup>2</sup> za pomocą rakla na dehezyjnej fluorosilikonowanej folii dehezyjnej firmy Silicon Nature o gramaturze 100 g/m<sup>2</sup>. Następnie tak otrzymaną warstwę kompozycji suszono w kanale suszącym 15 minut w temperaturze 120°C.

#### Przykład 4

Kompozycję otrzymaną na drodze homogenizacji 40 g (40% wag.) żywicy epoksydowej glicerynopoliglicydyloeteru (EPON 812 firmy Shell Chemical), 119,4 g (59,7% wag. polimeru) 50% roztworu w octanie etylu polimeru składającego się z 20% wag. akrylanu 2-etyloheksylu oraz 20% wag. akrylanu etylu, 20% wag. akrylanu 3-hydroksypropylu oraz 40% wag. metakrylanu glicydylu i 0,3 g (0,3% wag.) tiobis 2-(1,4-fenyleno)bis[4,5-dihydrooksazolu] powleczono o gramaturze 75 g/m<sup>2</sup> za pomocą rakla na dehezyjnym papierze silikonowanym firmy Laufenberg o gramaturze 95 g/m<sup>2</sup>. Następnie tak otrzymaną warstwę kompozycji suszono w kanale suszącym 13 minut w temperaturze 130°C.

#### Przykład 5

Kompozycję otrzymaną na drodze homogenizacji 48,5 g (48,5% wag.) żywicy epoksydowej ditlenek winylocykloheksenu (ERL 0400 firmy Union Carbide), 100 g (50% wag. polimeru) 50% roztworu w octanie etylu polimeru składającego się z 40% wag. akrylanu oktylu, 30% wag. akrylanu 2-hydroksypropylu oraz 30% wag. metakrylanu glicydylu i 1,5 g (1,5% wag.) 2,2',2'',2'''-[1,2,4,5-fenylenotetra(4,5-dihydrooksazolu)] powleczono o gramaturze 60 g/m<sup>2</sup> za pomocą rakla na dehezyjnym papierze silikonowanym firmy Laufenberg o gramaturze 95 g/m<sup>2</sup>. Następnie tak otrzymaną warstwę kompozycji suszono w kanale suszącym 17 minut w temperaturze 140°C.

Tabela

Folia polimerowa według przykładu	Wydłużenie względne [%]	Wytrzymałość mechaniczna na zrywanie [MPa]
1	29	2,4
2	33	2,0
3	25	3,3
4	51	1,4
5	38	2,2

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania folii polimerowej, polegający na sieciowaniu termicznym, powleczonej na dehezyjnym nośniku, kompozycji zawierającej grupy oksiranowe, **znamienny tym**, że homogenizuje się od 40 do 70% wagowych żywicy epoksydowej, od 28 do 59,7% wagowych rozpuszczalnikowego polimeru akrylanowego w przeliczeniu na zawartość polimeru oraz od 0,3 do 5% wagowych termicznego utwardzacza, przy czym stężenie wszystkich komponentów wynosi 100% wagowych, zaś jako rozpuszczalnikowy polimer akrylanowy stosuje się 50% roztwór polimeru w octanie etylu, będący produktem reakcji polimeryzacji rodnikowej w octanie etylu mieszaniny monomerów składającej się z od 40 do 60% wagowych alkiloakrylanu, od 20 do 40% wagowych hydroksyakrylanu i od 20 do 40% wagowych monomeru zawierającego grupę oksiranową, a jako termiczny utwardzacz stosuje się wielofunkcyjne oksazole zawierające nienasycone pięciocłonowe pierścienie, przy czym sieciowanie prowadzi się w kanale suszącym przez 10-20 minut w temperaturze od 110 do 150°C, w wyniku czego powstaje folia polimerowa.
2. Sposób wytwarzania folii polimerowej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako żywice epoksydowe stosuje się 3,4-epoksycykloheksyloheksylometylo-3,4-epoksycykloheksano węglan, bis(3,4-epoksycykloheksylometylo) adypinan, ditlenek winylocykloheksenu, glicydyłowe etery bisfenolu A lub poli(glicydylo etery) bazujące na butenie-1,4-diolu.
3. Sposób wytwarzania folii polimerowej według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako alkiloakrylan stosuje się akrylan etylu, butylu, 2-etyloheksylu, heksylu i/lub oktylu.
4. Sposób wytwarzania folii polimerowej według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako hydroksyakrylan stosuje się akrylan 2-hydroksyetylu, 2-hydroksypropylu, 3-hydroksypropylu lub 4-hydroksybutylu.
5. Sposób wytwarzania folii polimerowej według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako monomer zawierający grupę oksiranową stosuje się metakrylan glicydyłu, akrylan glicydyłu oraz alliloglicydyloeter.