

(51) МПК
G09F 3/02 (2006.01)
G09F 3/10 (2006.01)
C09J 9/00 (2006.01)
C09J 7/21 (2018.01)
C09J 7/22 (2018.01)
C09J 7/28 (2018.01)
C09J 7/38 (2018.01)
B31D 1/02 (2006.01)
B65C 1/02 (2006.01)
B65C 3/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C09F 3/02 (2018.08); *C09J 9/00* (2018.08); *C09J 7/21* (2018.08); *C09J 7/243* (2018.08); *C09J 7/245* (2018.08);
C09J 7/28 (2018.08); *C09J 7/38* (2018.08); *B31D 1/027* (2018.08); *B65C 1/02* (2018.08); *B65C 3/02* (2018.08);
C09J 2201/606 (2018.08); *C09J 2203/326* (2018.08); *C09J 2203/334* (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2017131055, 05.02.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 05.02.2016

Дата регистрации:
 15.01.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 05.02.2015 US 62/112,216

(45) Опубликовано: 15.01.2019 Бюл. № 2

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 05.09.2017

(86) Заявка РСТ:
 US 2016/016774 (05.02.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2016/127056 (11.08.2016)

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

(72) Автор(ы):
 ЯНКО Павел (NL)

(73) Патентообладатель(и):
 АВЕРИ ДЕННИСОН КОРПОРЕЙШН
 (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: WO 2014138166 A2, 12.09.2014. WO
 2005103178 A1, 03.11.2005. EA 011898 B1,
 30.06.2009. RU 2461074 C2, 10.09.2012. EP
 0529546 A1, 03.03.1993.

(54) ЭТИКЕТОЧНЫЕ УЗЛЫ ДЛЯ НЕБЛАГОПРИЯТНОЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

(57) Реферат:

Группа изобретений относится к этикеточной промышленности и может быть использована для транспортных средств, принадлежностей транспортных средств, потребительских и промышленных товаров и электронных компонентов. Этикеточный узел содержит лицевой слой, образующий первую и противоположную вторую поверхности, и двухстадийный адгезив, находящийся на первой стадии в форме чувствительного к давлению

адгезива (PSA), а после термопреобразования - в форме постоянного, нечувствительного к давлению адгезива. Адгезив имеет температуру преобразования 80-240°C и включает в себя полимер на основе акриловой цепи. Материал лицевого слоя выбран из поливинилхлорида (ПВХ), поли(этилентерефталата) (ПЭТ), полиолефинов, полiamидов, синтетического текстиля, синтетических кож, бумаги, стекловолокна, поливинилиденфторида (ПВДФ),

R U 2 6 7 7 1 5 5 C 1

металлической фольги, керамики, натуральной
кожи и их комбинаций. 4 н. и 15 з.п. ф-лы, 2 табл., 10 ил.

R U 2 6 7 7 1 5 5 C 1

R U 2 6 7 7 1 5 5 C 1

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) RU (11) 2 677 155⁽¹³⁾ C1

(51) Int. Cl.
G09F 3/02 (2006.01)
G09F 3/10 (2006.01)
C09J 9/00 (2006.01)
C09J 7/21 (2018.01)
C09J 7/22 (2018.01)
C09J 7/28 (2018.01)
C09J 7/38 (2018.01)
B31D 1/02 (2006.01)
B65C 1/02 (2006.01)
B65C 3/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C09F 3/02 (2018.08); *C09J 9/00* (2018.08); *C09J 7/21* (2018.08); *C09J 7/243* (2018.08); *C09J 7/245* (2018.08);
C09J 7/28 (2018.08); *C09J 7/38* (2018.08); *B31D 1/027* (2018.08); *B65C 1/02* (2018.08); *B65C 3/02* (2018.08);
C09J 2201/606 (2018.08); *C09J 2203/326* (2018.08); *C09J 2203/334* (2018.08)

(21)(22) Application: 2017131055, 05.02.2016

(24) Effective date for property rights:
05.02.2016

Registration date:
15.01.2019

Priority:

(30) Convention priority:
05.02.2015 US 62/112,216

(45) Date of publication: 15.01.2019 Bull. № 2

(85) Commencement of national phase: 05.09.2017

(86) PCT application:
US 2016/016774 (05.02.2016)

(87) PCT publication:
WO 2016/127056 (11.08.2016)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B.Spasskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i
Partnery"

(72) Inventor(s):
JANKO, Pavel (NL)

(73) Proprietor(s):
AVERY DENNISON CORPORATION (US)

(54) LABEL UNITS FOR UNFAVORABLE ENVIRONMENT

(57) Abstract:

FIELD: vehicle equipment and accessories.

SUBSTANCE: group of inventions relates to the label industry and can be used for vehicles, vehicle accessories, consumer and industrial goods and electronic components. Label unit contains a face layer that forms the first and opposite second surfaces, and a two-stage adhesive, which is in the first stage in the form of a pressure-sensitive adhesive (PSA), and after thermal conversion – in the form of a permanent, pressure-insensitive adhesive. Adhesive has a

conversion temperature of 80–240 °C and includes an acrylic chain based polymer. Material of the face layer is selected from poly(vinyl chloride) (PVC), poly(ethylene terephthalate) (PET), polyolefins, polyamides, synthetic textiles, synthetic leather, paper, fiberglass, polyvinylidene fluoride (PVDF), metal foil, ceramics, natural leather, and combinations thereof.

EFFECT: label units for an unfavorable environment are proposed.

19 cl, 2 tbl, 10 dwg

R U 2 6 7 7 1 5 5 C 1

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[0001] Настоящее изобретение относится к этикеточным узлам для использования в неблагоприятной окружающей среде, и в частности для таких применений, в которых желательна постоянная связь между этикеткой и подложкой.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Этикетки используются во многих применениях, например, для предоставления информации о продукте или компоненте. Эта информация может включать в себя инструкции для использования продукта, информацию о поставщике или изготовителе, и/или информацию о безопасности. В некоторых применениях локальные или

национальные законы могут требовать, чтобы этикетки, содержащие такую информацию, были надежно прикреплены к продукту и были хорошо видны.

[0003] Зачастую в этих и других применениях продукт или компонент и соответствующая этикетка (этикетки) подвергаются воздействию неблагоприятных условий окружающей среды. Например, нахождение на открытом воздухе может

привести к тому, что этикетка (этикетки) будет подвергаться воздействию дождя, влаги и низких температур. Высокие температуры представляют особую проблему, поскольку многие этикетки разлагаются или отделяются от поверхности, к которой они были приклеены. Высокие температуры обычно являются результатом воздействия солнечного света и/или нагрева от соседних источников тепла, таких как, например,

производственное оборудование и двигатели транспортных средств.

[0004] Хотя известны адгезивы, которые могут выдерживать высокие температуры, во многих случаях такие адгезивы являются относительно дорогостоящими. В дополнение к этому, нанесение таких адгезивов может быть затруднено.

[0005] Кроме того, может быть трудным прикрепить или достичь долгосрочного присоединения этикетки к некоторым поверхностям. Хотя могут использоваться вязкие и/или толстые клейкие покрытия для того, чтобы справиться с трудностями приклеивания этикетки к неровной или шероховатой поверхности, такие адгезивы могут быть неподходящими при воздействии неблагоприятной окружающей среды и в частности высоких температур. Например, многие адгезивы имеют тенденцию течь или «исчезать» под воздействием высоких температур.

[0006] Соответственно, существует потребность в этикеточных узлах, которые могли бы прикрепляться к широкому спектру поверхностей и которые также могли бы выдерживать воздействие неблагоприятной окружающей среды и в частности высоких температур.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0007] Трудности и недостатки, связанные с предыдущими подходами, решаются в настоящем изобретении следующим образом.

[0008] В одном аспекте настоящее изобретение предлагает этикеточный узел, содержащий лицевой слой, образующий первую поверхность и противоположно направленную вторую поверхность. Указанный этикеточный узел также содержит двухстадийное адгезив, расположенный по меньшей мере на одной из первой поверхности и второй поверхности. Двухстадийное адгезив на первой стадии находится первоначально в форме чувствительного к давлению адгезива (PSA), а после перехода во вторую стадию это адгезив находится в форме постоянного, нечувствительного к давлению адгезива.

[0009] В другом аспекте настоящее изобретение предлагает способ маркировки изделия. Этот способ включает в себя этап, на котором обеспечивают изделие, имеющее наружную поверхность. Этот способ также включает в себя этап, на котором

обеспечивают этикеточный узел, включающий в себя (i) лицевой слой, образующий первую поверхность и противоположно направленную вторую поверхность, и (ii) двухстадийный адгезив, расположенный по меньшей мере на одной из первой поверхности и второй поверхности. Двухстадийный адгезив на первой стадии находится

5 первоначально в форме чувствительного к давлению адгезива (PSA), а после перехода во вторую стадию указанный адгезив находится в форме постоянного, нечувствительного к давлению адгезива. Указанный способ также включает в себя этап, на котором приклеивают адгезив этикеточного узла к наружной поверхности изделия.

10 [0010] В другом аспекте настоящее изобретение предлагает маркированное изделие, содержащее изделие, имеющее наружную поверхность, и этикеточный узел. Этикеточный узел включает в себя (i) лицевой слой, образующий первую поверхность и противоположно направленную вторую поверхность, и (ii) двухстадийный адгезив, расположенный по меньшей мере на одной из первой поверхности и второй поверхности.

15 Двухстадийный адгезив на первой стадии находится первоначально в форме чувствительного к давлению адгезива (PSA), а после перехода во вторую стадию указанный адгезив находится в форме постоянного, нечувствительного к давлению адгезива.

20 [0011] Как будет понятно далее, описанный в настоящем документе предмет изобретения может иметь другие отличающиеся варианты осуществления, и некоторые его детали могут быть модифицированы в различных отношениях, не отступая от заявленного предмета изобретения. Соответственно, чертежи и описание должны рассматриваться как иллюстративные, а не ограничивающие.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

25 [0012] Фиг.1 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения.

[0013] Фиг.2 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла в соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения.

30 [0014] Фиг.3 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла в соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения.

[0015] Фиг.4 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла в соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения.

[0016] Фиг.5 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла в соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения.

35 [0017] Фиг.6 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла в соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения.

[0018] Фиг.7 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла в соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения.

40 [0019] Фиг.8 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла в соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения.

[0020] Фиг.9 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла в соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения.

[0021] Фиг.10 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла в соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения.

45 ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

[0022] Настоящее изобретение предлагает множество этикеточных узлов, которые адаптированы для использования в неблагоприятных условиях. Этикетки содержат лицевой или «лицевой пленочный» слой и слой или область двухстадийного адгезива,

а также optionalный герметизирующий слой, покрывающий клейкий слой. Optionalный слой праймера может быть использован между лицевым слоем и адгезивом. Тот же самый или другой слой праймера может быть использован на противоположной стороне лицевого слоя, например, для печати на ней. Одно или более optionalных поверхностных покрытий может также использоваться на наружной поверхности лицевого слоя. Каждый из данных компонентов этикеточных узлов описывается более подробно в настоящем документе. Настоящее изобретение также предлагает различные способы маркировки изделий и маркированные изделия.

Этикеточные узлы

10 Лицевые слои

[0023] Широкий спектр материалов и комбинаций материалов может использоваться для лицевого слоя (слоев) этикеточных узлов. В большинстве случаев любой материал, который является подходящим для использования в этикетке и который может выдержать 10 минут нагрева при 90°C без какого-либо видимого или механического разрушения, может потенциально использоваться в качестве материала лицевого слоя в этикеточных узлах по настоящему изобретению. Неограничивающие примеры материалов, которые могут использоваться в лицевых слоях, включают в себя поли(винилхлорид) (ПВХ), поли(этилентерефталат) (ПЭТ), различные полиолефины, в том числе полиэтилен и полипропилен, полиамиды, синтетический текстиль, синтетическую кожу, бумагу, стекловолокно, поливинилиденфторид (ПВДФ), металлическую фольгу, такую как фольга из алюминия и нержавеющей стали, керамику, натуральную кожу, а также их комбинации. Во многих применениях этикеточные узлы по настоящему изобретению являются полезными в качестве защитных «перекрывающих» пленок, которые приклеиваются поверх фирменных знаков или поверхностей с нанесенным на них текстом для того, чтобы защитить и сохранить подстилающую поверхность и/или текст. В таких применениях лицевой слой (слои) является прозрачным или, по существу, прозрачным.

[0024] Репрезентативный, но неисключительный список полиолефинов, подходящих для использования в качестве лицевого слоя, включает в себя полиэтилен, полипропилен, 30 полибутен (например, поли-1-бутен), сополимеры этилена (такие как линейный полиэтилен низкой плотности и другие сополимеры этилена и другого мономера или мономеров, например, гексена, бутена, октена и т.д.), сополимеры пропилена, сополимеры бутилена, а также их совместимые смеси. Для целей настоящего изобретения 35 два полимерных материала рассматриваются как «совместимые», если они способны существовать в тесной и постоянной физической связи без проявления грубых симптомов разложения полимера. Смесь полимеров, которая является гетерогенной на макроскопическом уровне, рассматривается как несовместимая.

[0025] В одном варианте осуществления лицевой материал представляет собой один экструдированный слой сшитого полиолефина или смеси полиолефинов. Например, 40 может использоваться лицевой материал из сшитого линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE - linear low density polyethylene).

[0026] В другом варианте осуществления лицевой материал содержит унитарный соэкструдат: множество соэкструдируемых слоев полимерных материалов, обычно термопластичных полимеров и/или смесей полимеров, склеенных друг с другом, по существу, в постоянном состоянии. Наружный слой данного унитарного соэкструдата содержит сшитый полиолефин или смесь полиолефинов, как было описано выше. Другой слой или слой данного соэкструдата представляют собой полимеры, выбираемые в соответствии с одним или более желательными свойствами, например, прочностью,

модулем, стоимостью и т.д. Репрезентативный, но неэксклюзивный список полимерных материалов, подходящих в качестве другого слоя или слоев лицевого материала, включает в себя полиолефины, полиэстеры, нейлоны, полистиролы, акрилонитрилбутадиеновые каучуки, другие экструдируемые термопласти, а также их

5 совместимые смеси.

[0027] Многослойный лицевой материал может быть приготовлен посредством одновременного экструдирования множества термопластичных зарядов, по меньшей мере один из которых является сшиваемым полиолефином или смесью полиолефинов и служит наружным слоем лицевого материала. Может использоваться любой

10 подходящий известный тип головки для соэкструдирования.

[0028] В зависимости от конкретных полимерных материалов, используемых для формирования соэкструдируемого лицевого материала в некоторых вариантах осуществления выгодно одновременно экструдировать один или более зарядов

15 материала, которые становятся «связывающими» слоями между соэкструдируемыми слоями. В частности, когда два слоя материала недостаточно склеиваются или связываются друг с другом при соэкструдировании, «связывающий» слой соэкструдируется между данными двумя слоями для того, чтобы удерживать их вместе, по существу, в постоянном унитарном состоянии. Например, нейлон 6 и полиэтилен

20 могут соэкструдироваться для того, чтобы сформировать, по существу, постоянный, унитарный соэкструдат, посредством одновременного экструдирования нейлона 6, полиэтилена и полимера, имеющего хорошее сродство к обоим материалам, такого как модифицированный полиэтилен или сополимер этилена и винилацетата. Такой полимер становится «связывающим» слоем между нейлоном 6 и слоями полиэтилена. В большинстве случаев выбор материала «связывающего» слоя зависит по меньшей

25 мере частично от различных свойств соединяемых материалов, в том числе, например, полярную или неполярную природу материалов, модуль, реологические свойства и т.д.

[0029] Как в однослойных, так и в многослойных вариантах осуществления, описанных выше, лицевой материал обычно сшивается обычным образом после экструдирования. Во многих вариантах осуществления сшивка достигается посредством 30 облучения электронным лучом. Множество других электронных ускорителей известно и может использоваться для сшивки наружного слоя полиолефина.

[0030] В другом варианте осуществления лицевой материал содержит множество соэкструдируемых слоев полимерного материала, включая наружный слой из термостойкого полимера, такого как нейлон 6, полиметилпентен, полиэтилентерефталат,

35 полибутилентерефталат, сополиэстеры (такие как кристаллизующийся сополиэстер KODAR THERMX 6761, продаваемый компанией Eastman Chemical Co.), полиамиды, полиимиды и другие полимеры, имеющие достаточно высокую точку плавления или точку стеклования. Другие экструдируемые слои полимерного материала выбираются по их физическим свойствам (например, прочности, модулю и т.д.) и/или стоимости.

40 Неограничивающие примеры таких полимерных материалов включают в себя полиолефины, полиэстеры, нейлоны, полистиролы, акрилонитрилбутадиеновые каучуки, другие экструдируемые термопласти, а также их совместимые смеси.

[0031] Соэкструдируемый полимерный пленочный лицевой материал

45 приготавливается обычным образом посредством одновременного экструдирования двух или более зарядов полимерного материала, по меньшей мере один из которых является термостойким, через подходящую экструзионную головку. Один или более «связывающих» слоев могут быть включены в соэкструдируемый лицевой материал по мере необходимости для того, чтобы гарантировать адгезию между слоями, как

описано выше.

[0032] В некоторых вариантах осуществления выгодно включать один или более наполнителей в один или более слоев лицевого материала для того, чтобы улучшить или придать желательные свойства лицевому материалу. Например, такие наполнители, 5 как карбонат кальция, слюда, тальк, диоксид титана, оксид алюминия и т.п., могут быть включены в расплав предварительно экструдированного полимерного материала для того, чтобы придать пленке непрозрачность, прочность и/или другие свойства. Включение различных наполнителей в экструдируемые полимерные пленки описывается в патенте США № 4713273.

10 [0033] Также следует иметь в виду, что в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения выгодно подвергать экструдированные полимерные пленки горячей вытяжке перед сшивкой для того, чтобы обеспечить ориентацию пленки в направлении обработки в машине(MDO - machine direction orientation). Один полезный пример такой горячей вытяжки можно найти в патенте США № 4713273. В других 15 приложениях выгодно подвергать экструдированные полимерные пленки двухосной ориентации перед сшивкой. Двухосная ориентация термопластичных пленок, как MDO, является известной. Растворение экструдированных пленок может улучшить механические свойства лицевого материала, в том числе его модуль и прочность.

20 [0034] Во многих вариантах осуществления настоящего изобретения лицевой слой (слои) этикеточных узлов согласно настоящему изобретению должны показывать низкие свойства усадки, хорошую стойкость к ультрафиолету, хорошие ультрафиолетовые флексографические свойства, хорошие ультрафиолетовые офсетные свойства, хорошую пригодность для печати термопереносом, относительно высокую 25 стойкость к химическим чистящим веществам и в частности стойкость к нанесению кислотных агентов, охладителей и т.п. Для тех применений, в которых этикетка (этикетки) будет использоваться вместе с текстилем, лицевой слой (слои) должен обладать стойкостью к моющим средствам, сухим чистящим агентам, соленой воде, а также стойкостью к износу.

30 [0035] Лицевой слой (слои) этикеточного узла обычно имеет полную толщину от около 10 мкм до около 400 мкм, и в частности от 20 мкм до 200 мкм. Как правило, лицевой слой (слои) этикеток для автомобильных и текстильных применений имеет толщину от 50 мкм до 250 мкм, а для этикеток для электронных приложений - от 20 мкм до 150 мкм. Однако следует понимать, что настоящее изобретение включает в себя также использование толщин лицевого слоя меньших и/или больших, чем данные 35 репрезентативные толщины.

Двухстадийные адгезивы

40 [0036] Различные этикеточные узлы настоящего изобретения используют одно или более двухстадийных адгезивов. Как правило, адгезив (вещества) расположено на лицевом слое (слоях) в форме слоя или одной или более областей. Двухстадийные адгезивы на первой стадии находятся первоначально в форме чувствительного к давлению адгезива (PSA - pressure sensitive adhesive), а после перехода во вторую стадию находятся в форме постоянного, нечувствительного к давлению адгезива.

45 [0037] Во многих вариантах осуществления двухстадийные адгезивы, используемые в настоящем изобретении, включают в себя (i) загущающий компонент, который может быть основан на акриле или не на акриле или может включать в себя комбинации акрилатов и неакрилатов, (ii) один или более структурных разбавителей, (iii) один или более получаемых радикальным присоединением разбавителей и (iv) одну или более добавок, таких как (a) сшивающие средства, (b) катализаторы, такие как

термокатализаторы и основные катализаторы, (с) фотоинициаторы, включая радикальные фотоинициаторы, ультрафиолетовые радикальные фотоинициаторы, а также фотоинициаторы типа I и типа II, (д) фотосенсибилизаторы, включая красители, и (е) стабилизаторы или технологические вспомогательные вещества. Краткий обзор 5 для данных трех главных компонентов (i) - (iii) приведен в следующей Таблице 1.

Таблица 1: Представительный список главных компонентов клейких композиций

Получаемые радикальным присоединением разбавители	Загущающие компоненты	Структурные разбавители
10 ACE Изостеарилакрилат Гептадецилакрилат Дициклопентадиенакрилат Тетрагидрофуранакрилат OXE-10	EB14-24 EB14-15 EB14-16 EB14-04 EB14-02 EB14-03	S-21 S-28 Epon 828 Epon 834 A-186 A-187
	OXE-30	M112, карбонатный много-атомный спирт EP-10
	S-100	Desmolux D100
	Феноксиэтилакрилат	Desmolux D200
	Уретанакрилат (менее чем 2000 Дальтон)	Desmodur N3200
	Акриловый макромер (менее чем 10000 Дальтон)	Desmodur N100
20 V2100 Cycloalphatic V2100 PAMA	EB14-29 EB14-33 EB14-40 EB14-41	Desmodur N3300 Олигомер РРО (менее чем 5000 Дальтон) TMPO
	Алкоксилированный тетрагидрофуранакрилат	Уретанакрилат (больше чем 2000 Дальтон) Олигомер РEO (менее чем 5000 Дальтон)
	Гидроксиэтилакрилат	Акрилатный макромер (больше чем 10000 Дальтон) 2EH окситан Олигомер РРО (больше чем 5000 Дальтон)
		Дифункциональный окситан AS-2549 JRL4-128A JRL4-128B JRL4-128C
25 30 JRL4-128A JRL4-128B JRL4-128C MJZ4-87-1 (EHA-VA-MA-S100)		Триметилолпропантиакрилат (TMPTA) Трипропиленгликольдиакрилат (TPGDA) Этоксилированный (3 моль) бисфенол А диакрилат Этоксилированный (3 моль) триметилолпропантиакрилат Глицидиловый эфир диакрилата бисфенола А
	MW1-65 (EHA-MA-S100)	
	MW1-69 (EHA-MA-E1020-S100)	
	MW1-91 (EHA-VA-MA)	
	MW1-93 (EHA-VA-MA-GMA) - наилучший=MW1-101	
35 40	MW1-94 (Акрилированный MW1-93)	

[0038] Подробности данных различных компонентов описываются в настоящем документе.

Загущающие компоненты

[0039] Загущающие компоненты в широком смысле образованы в настоящем 45 документе как имеющие молекулярную массу (Mw) по меньшей мере 25000 Дальтон. Загущающий компонент (компоненты) может присутствовать в композициях по настоящему изобретению в количестве 10-90 мас.%, в некоторых вариантах осуществления 20-80 мас.%, и в других вариантах осуществления 30-70 мас.%,

альтернативно 5-70 мас.%, альтернативно 40-60 мас.%, альтернативно 30-50 мас.%, альтернативно 5-15 мас.%, альтернативно 10-15 мас.%, или 80 мас.%. Загущающие компоненты могут быть загущающими компонентами на основе акрила или загущающими компонентами не на основе акрила. Могут использоваться их

5 комбинации, потенциально с другими компонентами. Загущающие компоненты могут иметь молекулярные массы (Mw) 5000-1000000, в некоторых вариантах осуществления 15000-250000, и в других вариантах осуществления 15000-100000, альтернативно 1000-500000, в некоторых версиях 1000-100000, и в других версиях 1000-50000, или альтернативно 18000-70000.

10 [0040] В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения конкретные загущающие компоненты на основе акрила могут использоваться следующим образом. Следует понимать, что настоящее изобретение включает в себя использование соответствующих мономеров метакрилата, олигомеров метакрилата, или компонентов, заменяющих или дополняющих любой из отмеченных мономеров акрилата, олигомеров

15 акрилата или компонентов.

[0041] MJZ4-87-1: Загущающий компонент. Этот загущающий компонент представляет собой статистический акриловый сополимер со среднечисловой молекулярной массой (Mn) 50000 (индекс полидисперсности (PDI - polydispersity index) 3,5, статистический сополимер), состоящий из 55 мас.% 2-этилгексилакрилата, 25 мас.% винилацетата, 18

20 мас.% метилакрилата и 2 мас.% AdditolTM S-100.

[0042] MW1-65: Загущающий компонент. Этот загущающий компонент представляет собой статистический акриловый сополимер с Mn 50000 (PDI 3,5, статистический сополимер), состоящий из 50 мас.% 2-этилгексилакрилата, 48 мас.% метилакрилата и 2 мас.% AdditolTM S-100.

25 [0043] MW1-69: Загущающий компонент. Этот загущающий компонент представляет собой статистический акриловый сополимер с Mn 50000 (PDI 3,5, статистический сополимер), состоящий из 44,9 мас.% 2-этилгексилакрилата, 43,1 мас.% метилакрилата, 10,2 мас.% ElvaciteTM 1020 (pMMA) и 1,8 мас.% AdditolTM S-100.

[0044] MW1-91: Загущающий компонент. Этот загущающий компонент представляет собой статистический акриловый сополимер с Mn 50000, PDI 3,5, статистический сополимер, состоящий из 56,1 мас.% 2-этилгексилакрилата, 25,5 мас.% винилацетата и 18,4 мас.% метилакрилата.

[0045] MW1-93 (наилучший пример синтеза - MW1-101). Этот загущающий компонент представляет собой статистический акриловый сополимер с Mn 50000, PDI 3,5, статистический сополимер, состоящий из 55 мас.% 2-этилгексилакрилата, 25 мас.% винилацетата, 18 мас.% метилакрилата и 2 мас.% глицидилэтакрилата.

[0046] MW1-94: Загущающий компонент. Этот загущающий компонент представляет собой аддукт акриловой кислоты и MW1-93, содержащий 98 мас.% MW1-93 и 2 мас.% глицидилметакрилата, а также катализатор из хрома (3+).

40 [0047] Подробные составы для некоторых загущающих компонентов, представленных в Таблице 1, показаны в следующей Таблице 2.

Таблица 2: Подробные составы загущающих компонентов, используемых в клейких композициях

45 Компонент	Главная цепь	Композиция					Структура	Молекулярная масса		
		Мономер 1	Мономер 2	Мономер 3	Мономер 4	Функциональ- ность		Mw	Mn	PDI
AS-2549	Акрило- вая	51% 2ЕНА	45% ВА			4%-я кислота	Случайная	380961	61545	6,19

5	Kh4-67	Акриловая	25% 2EHA	72% EOEOEA			3% эпоксида	п-телехелатная	60441	20043	3,02
	Kh4-46	Акриловая	25% 2EHA	72% EOEOEA			3%-ый спирт	Случайная	36747	13301	2,76
	Kh4-105	Акриловая	25% 2EHA	72% EOEOEA			3%-ый спирт	п-телехелатная	Неприменимо		
	Kh4-37	Акриловая	50% BA	50% EOEOEA			нет	Случайная	54424	17337	3,14
	EB13-84	Акриловая	79% BA	20% tBA			1%-ый спирт	Каплевидная	80987	53591	1,51
10	LRK3-33	Акриловая	79% BA	20% tBA			1%-ый спирт	Каплевидная	83000	37700	2,20
	LRK3-44	Акриловая	80% BA	20% tBA			0,4%-ый спирт	Случайная	81300	42960	1,89
	PP81-56	Акриловая	79% BA	20% tBA			1%-ый спирт	Каплевидная	71000	37400	1,90
	PP81-67	Акриловая	80% BA	20% tBA			0,4%-ый спирт	Случайная	63500	35240	1,80
	KH4-18	Акриловая	78% BA	19% tBA			1,1%-ый спирт	Случайная	83726	58704	1,43
15	4240	PPO					Спирт	Телехелатная	4000		
	D2000	PPO					первичный амин	Телехелатная	2000		
	EB14-24	Акрилат	48,22%BA	48.22% tBA			3,56%-ый спирт	п-телехелатная	54300	38100	1,43
	EB14-15	Акрилат	90,1%-ый бутилакрилат				9,1% эпоксида	п-телехелатная	129800	48500	2,68
	EB14-16	Акрилат	45,05% BA	45,05% tBA			9,1% эпоксида	п-телехелатная	164400	48500	3,39
20	EB14-04	Акрилат	40% BA	40% tBA			20% эпоксида	Случайная	44700	19700	2,27
	EB14-02	Акрилат	80% BMA				20% эпоксида	Случайная	Неприменимо		
	EB14-03	Акрилат	80% BA				20% эпоксида	Случайная	Неприменимо		
	M112	карбонат					Спирт	Телехелатная			
	EB13-97	Акрилат	80% BA				20% эпоксида	Случайная	40800	12300	3,32
25	EB14-22	Акрилат	96,44% BA				3,56%-ый спирт	п-телехелатная	60700	36000	1,69
	EB14-28	Акрилат	48,22%BA	48,22% tBA			3,56%-ый спирт	п-телехелатная	27300	18700	1,46
	EB14-29	Акрилат	48,22%BA	48,22% tBA			3,56%-ый спирт	п-телехелатная	Неприменимо		
	EB14-33	Акрилат	90,9% BA				9,1% эпоксида	п-телехелатная	Неприменимо		
	EB14-40	Акрилат	48,22%BA	48,22% tBA			3,56%-ый спирт	п-телехелатная	Неприменимо		
30	EB14-41	Акрилат	48,56%BA	48,56% tBA			2,88% спирта	п-телехелатная	Неприменимо		
	Уретанакрилат (Mw > 2000)	Уретан									
	Акрилат-ный макро-мер (Mw > 10000)	Акрилат									
	Олигомер PPO (Mw > 5000)	PPO									
	MJZ4-87-1	Акриловая	55% 2-EHA	25%-ый винилацетат	18%-ый метилакрилат	2% S-100	2% эпоксида	Статистический	50000	175000	3,5
45	MW1-65	Акриловая	50% 2-EHA	48%-ый метилакрилат	2% S-100		2% эпоксида	Статистический	50000	175000	3,5
	MW1-69	Акриловая	44,9% 2-EHA	43,1%-ый метилакрилат	10,2% Elvacite 1020	1,8% S-100	1,8% эпоксида	Случайная	50000	175000	3,5
	MW1-91	Акриловая	56,1% 2-EHA	25,5%-ый винилацетат	18,4%-ый метилакрилат		нет	Случайная	50000	175000	3,5
	MW1-93	Акриловая	55% 2-EHA	25%-ый винилацетат	18%-ый метилакрилат	2%-ый глицидилметакрилат	2% эпоксида	Статистический	50000	175000	3,5

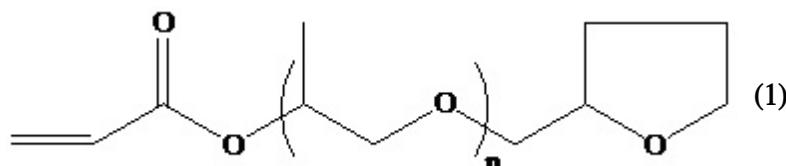
MW1-94	Акрилат	98% MW1-93	2%-ая акриловая кислота			2%-ый акрилат	Случайная	50000	175000	3,5
--------	---------	------------	-------------------------	--	--	---------------	-----------	-------	--------	-----

[0048] Сокращения в предыдущей Таблице 2 означают следующее: ВА: бутилакрилат; 2-ЕНА: 2-этилгексилакрилат; тВА: трет-бутилакрилат; ЕОЕОЕА: этоксизетоксиэтилакрилат; РРО: полипропиленоксид, ВМА: бутилметакрилат.

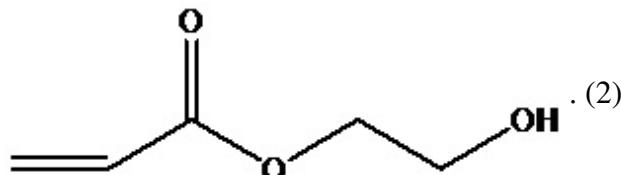
5 Получаемые радикальным присоединением разбавители

[0049] Получаемые радикальным присоединением разбавители представляют собой мономеры на основе акрила, имеющие молекулярную массу (Mw) обычно меньше чем 25000 и/или обычно имеющие вязкость ниже 25000 сПз при 25 °C. Получаемые радикальным присоединением разбавители периодически упоминаются в настоящем документе как активные или реакционноспособные разбавители. Получаемые радикальным присоединением разбавители присутствуют в композициях по настоящему изобретению в количестве 10-80 мас.%, в некоторых вариантах осуществления 50-70 мас.%, альтернативно 10-60 мас.%, альтернативно 5-70 мас.%, альтернативно 0-40 мас.%, в других вариантах осуществления 30-40 мас.% или альтернативно 7-25 мас.%. Получаемые радикальным присоединением разбавители могут включать в себя мономер (мет)акрилата и в некоторых версиях имеют полную молекулярную массу Mw меньше чем 10000 Дальтон. Примеры полезных получаемых радикальным присоединением разбавителей в настоящем документе включают в себя ACE, изостеарилакрилат, гептадецилакрилат, дициклопентадиенакрилат, тетрагидрофуранакрилат, алcoxилированный тетрагидрофуранакрилат, гидроксизтилакрилат, феноксизтилакрилат, уретанакрилат (Mw <2000), OXE-10, OXE-30, S-100, V2100, Cycloaliphatic V2100 и РАМА. Многие из данных компонентов описываются более подробно в настоящем документе посредством Примеров. Примеры нескольких получаемых радикальным присоединением разбавителей подробно описываются ниже.

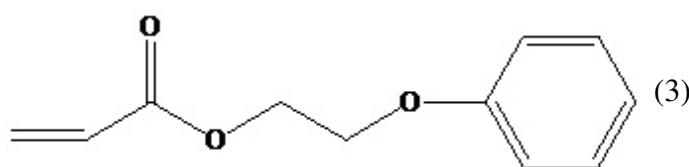
25 [0050] Алcoxилированный тетрагидрофуранакрилат представляет собой маловязкий монофункциональный мономер, доступный от компании Sartomer под названием CD-611, где n не раскрывается, и который показан ниже как формула (1):



[0051] Гидроксизтилакрилат: Этот получаемый радикальным присоединением разбавитель показан ниже как формула (2):



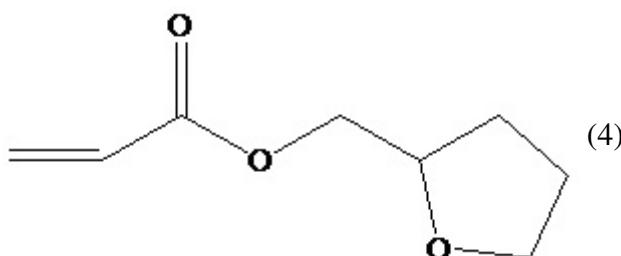
40 [0052] Феноксизтилакрилат: Этот получаемый радикальным присоединением разбавитель показан ниже как формула (3):



Этот маловязкий монофункциональный мономер является доступным от компании Sartomer под названием SR339.

[0053] Тетрагидрофурфурилакрилат (THFA или тетрагидрофуранакрилат): Этот

получаемый радикальным присоединением разбавитель показан ниже как формула (4). Этот маловязкий монофункциональный мономер является доступным от компании Sartomer под названием SR285.



Структурные разбавители

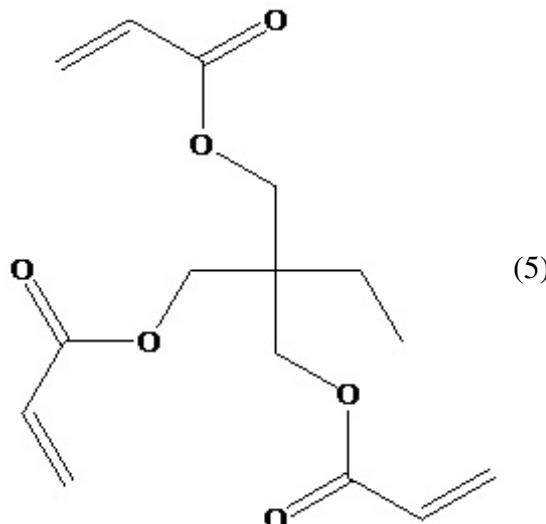
[0054] Структурные разбавители могут присутствовать в композициях по настоящему изобретению в количестве 5-80 мас.%, альтернативно 5-50 мас.%, в некоторых вариантах осуществления 10-50 мас.%, альтернативно 5-40 мас.%, альтернативно 10-30 мас.%,

15 альтернативно 20-40 мас.%, альтернативно 65-95 мас.%, альтернативно 75-85 мас.%, альтернативно 75-95 мас.%, альтернативно 7-25 мас.%, альтернативно 45-65 мас.%, альтернативно 45-60 мас.%, альтернативно 75-85 мас.%, и альтернативно 15-20 мас.%. Структурные разбавители периодически упоминаются в настоящем документе как структурные компоненты. Различные структурные разбавители и их подробности

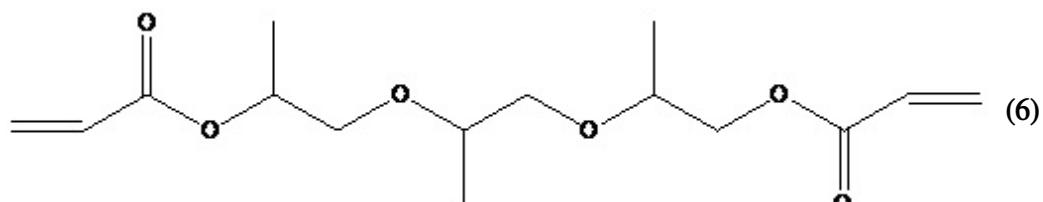
20 описываются в настоящем документе посредством примеров.

[0055] Различные структурные разбавители включают в себя следующее:

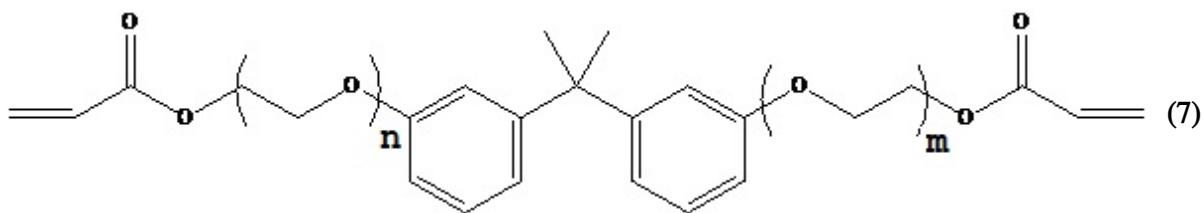
Триметилолпропантриакрилат (TMPTA). Этот мономер является доступным от компании Sartomer под названием SR351 и показан ниже как формула (5):



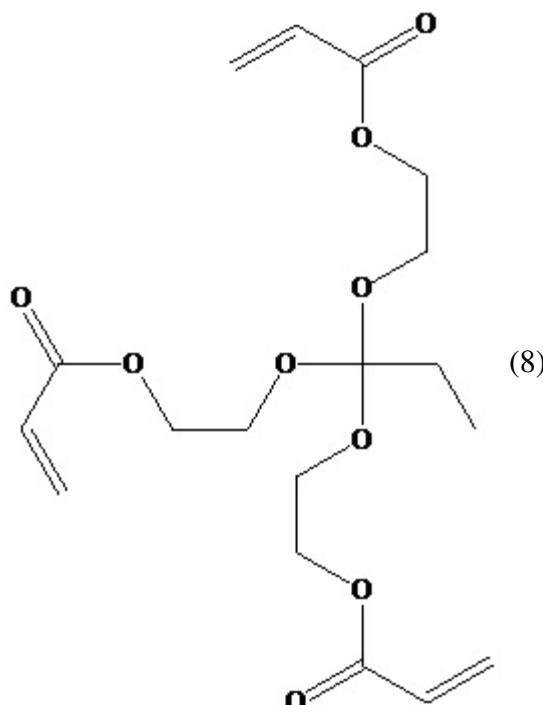
[0056] Трипропиленгликольдиакрилат, доступный от компании Sartomer под названием SR306 и показанный ниже как формула (6):



[0057] Этоксилированный (3 моль) бисфенол А диакрилат. Этот мономер доступен от компании Sartomer под названием SR349, где n+m=3, и показан ниже как формула (7):

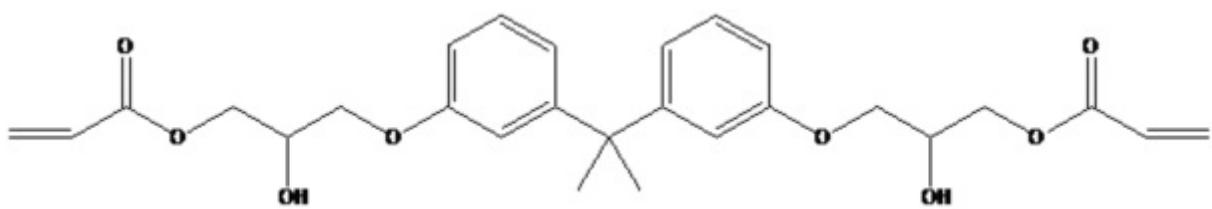


[0058] Этоксилированный (3 моль) триметилолпропантриакрилат, показанный ниже как формула (8):



Этот мономер доступен от компании Sartomer под названием SR454.

[0059] Диакрилат диглицидилового эфира бисфенола А, показанный ниже как формула (9):



Этот мономер доступен от компании Cytec под названием Ebecryl 600.

[0060] Радикальные структурные компоненты включают в себя один или более отверждаемых материалов, включающих в себя гомополимер, имеющий $T_g > 0^\circ\text{C}$. Такие подходящие компоненты включают в себя триметилолпропантриакрилат (ТМРТА), этоксилированный (x моль) бисфенол А диакрилат, этоксилированный (x моль) триметилолпропантриакрилат и диакрилат диглицидилового эфира бисфенола А. Значение x составляет от 1 до 10, в некоторых вариантах осуществления от 1 до 5, и в других вариантах осуществления 3.

[0061] В некоторых вариантах осуществления могут также использоваться размыкающие кольца структурные компоненты. Подходящие размыкающие кольца структурные компоненты включают в себя S-21, S-28, Epon 828, Epon 834, Silquest® A-186 и Silquest® A-187. Также полезными являются эпоксиды, окситаны, ангидриды и

лактами.

[0062] Катионным образом полимеризующиеся мономеры включают в себя содержащие эпоксигруппу материалы, алкилвиниловые простые эфиры, циклические эфиры, стирол, дивинилбензол, винилтолуол, N-виниловые соединения, 1-алкилолефены 5 (альфа-олефины), лактамы и циклические ацетали.

[0063] Содержащие эпоксигруппу материалы, которые могут быть отверждены или полимеризованы посредством системы катализатора по настоящему изобретению, являются материалами, которые подвергаются катионной полимеризации и включают в себя 1,2-, 1,3-, и 1,4-циклические эфиры (также обозначаемые как 1,2-, 1,3- и 1,4- 10 эпоксиды). 1,2-циклические эфиры являются полезными в некоторых версиях настоящего изобретения.

[0064] Циклические эфиры, которые могут полимеризоваться в соответствии с настоящим изобретением, включают в себя эфиры, описанные в публикации Frisch and Reegan, *Ring-Opening Polymerizations*, Vol. 2 (1969). Подходящие 1,2-циклические эфиры 15 представляют собой мономерные и полимерные типы эпоксидов. Они могут быть алифатическими, циклоалифатическими, ароматическими или гетероциклическими и обычно имеют эпоксидную эквивалентность от 1 до 6, и в некоторых вариантах осуществления от 1 до 3. Особенно полезными являются 1,2-эпоксиды алифатического, циклоалифатического и глицидилэфирного типа, такие как пропиленоксид, 20 эпихлоргидрин, оксид стирола, винилциклогексеноксид, винилциклогексендиоксид, глицидол, бутадиеноксид, диглицидиловый эфир бисфенола А, циклогексеноксид, 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилат, 3,4-эпокси-6-метилциклогексилметил-3,4-эпокси-6-метилциклогексанкарбоксилат, бис(3,4-эпокси-6-метилциклогексилметил)адипат, дициклопентадиендиоксид, эпоксидированный 25 полибутадиен, 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир, полиглицидиловый эфир резольной или новолачной фенолформальдегидной смолы, диглицидиловый эфир резорцина, а также эпоксидные кремнийорганические материалы, например, диметилсилоксаны, имеющие циклоалифатические эпоксидные или глицидилэфирные группы.

[0065] Большое разнообразие коммерческих эпоксидных смол перечислено в 30 публикациях Lee, Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, (1967) и P. Bruins, *Epoxy Resin Technology*, (1968). Представителями 1,3 - и 1,4-циклических эфиров, которые могут полимеризоваться в соответствии с настоящим изобретением, являются окситан, 3,3-бис(хлорметил)окситан и тетрагидрофуран.

[0066] В частности, легкодоступные циклические эфиры включают в себя 35 пропиленоксид, окситан, эпихлоргидрин, тетрагидрофуран, оксид стирола, оксид циклогексена, оксид винилциклогексена, глицидол, оксид октилена, фенилглицидиловый эфир, оксид 1,2-бутана, диглицидиловый эфир бисфенола А (например, Epon 828 и DER 331), диоксид винилциклогексена (например, ERL-4206), 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилат (например, ERL-4221), 3,4-эпокси-6-метилциклогексилметил-3,4-эпокси-6-метилциклогексанкарбоксилат (например ERL-4201), бис(3,4-эпокси-6-метилциклогексилметил)адипат (например, ERL-4299), алифатический эпоксид, модифицированный полипропиленгликолем (например, ERL-4050 и ERL-4052), диоксид дипентена (например, ERL-4269), эпоксидированный полибутадиен (например, Oxiron 2001), кремнийорганический эпоксид (например, Syl-45 Kem 90), диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола (например, Araldite RD-2), полиглицидиловый эфир фенолформальдегидного новолака (например, DER-431, Epi-Rez 521 и DER-438), диглицидиловый эфир резорцина (например, Koroxite), полигликольдиэпоксид (например DER-736), полиакрилатэпоксид (например, Eprocryl

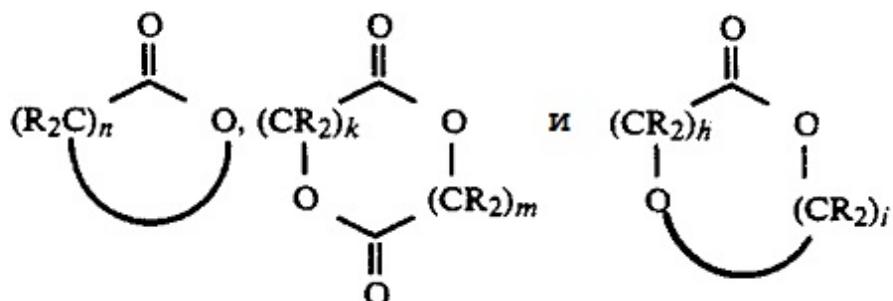
U-14), модифицированный уретаном эпоксид (например, QX3599), многофункциональные гибкие эпоксиды (например, Flexibilizer 151) и смеси перечисленного, а также их смеси с известными соотвердителями, вулканизаторами или отвердителями (см. упомянутую выше публикацию Lee, Neville and Bruins). Представителями соотвердителей или

5 отвердителей, которые могут использоваться, являются ангидриды кислот, такие как метилнадикангирид, диангидрид циклопентантетракарбоновой кислоты, пиromеллитовый ангидрид, цис-1,2-циклогександикарбоновый ангидрид, а также их смеси.

[0067] Катионным образом полимеризующиеся мономеры, полезные в настоящем изобретении, включают в себя, не ограничиваясь этим, содержащие эпоксигруппу материалы, алкилвиниловые простые эфиры, циклические эфиры, стирол, дивинилбензол, винилтолуол, N-виниловые соединения, цианатные эфиры, 1-алкены (альфа-олефины), лактамы и циклические ацетали.

[0068] Дополнительные катионным образом полимеризующиеся мономеры
15 описываются в американском патенте № 5252694, начиная с колонки 4, строка 30, и
заканчивая колонкой 5, строка 34. Конкретные мономеры данного класса включают
в себя EPON® 828, EPON® 1001F и ряд ERL циклоалифатических эпоксидных мономеров,
таких как ERL-4221® или ERL-4206®. Особенno полезными мономерами являются
20 мономеры ряда ERL из-за своих более низких температур отверждения.

[0069] Некоторые лактоны могут быть полезными в настоящем изобретении. Лактоны, которые могут использоваться в качестве сомономеров в настоящем изобретении, включают в себя лактоны, показанные ниже формулами (10) - (12):

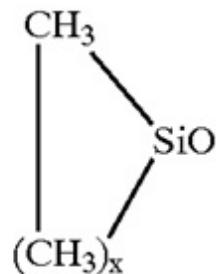
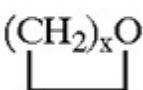


(10)	(11)	(12)
------	------	------

35 где n равно 4 или 5, h , i , k и m независимо равны 1 или 2, и каждый R независимо
выбран из H или гидрокарбила, содержащего вплоть до 12 атомов углерода.
Конкретными лактонами являются те, в которых R представляет собой водород или
метил, и в некоторых вариантах осуществления особенно полезными лактонами
являются ϵ -капролактон, d -валеролактон, гликолид(1,4-диоксан-2,5-дион), 1,5-диоксепан-
40 2-он и 1,4-диоксан-2-он.

[0070] Дополнительным классом разбавителя, который может использоваться в настоящем изобретении, является разбавитель мономера размыкания кольца. Такой разбавитель является также нереагирующем с другими реагентами при используемых условиях свободнорадикальной полимеризации и способен переносить размыкание кольца после формирования акрилатного полимера во время стадии отверждения. Такие разбавители размыкания кольца содержат, без ограничений, лактоны, лактамы, циклические эфиры и циклические силоксаны, представленные следующими общими формулами, показанными ниже как (13) - (16):

5



10

(13)

(14)

(15)

(16)

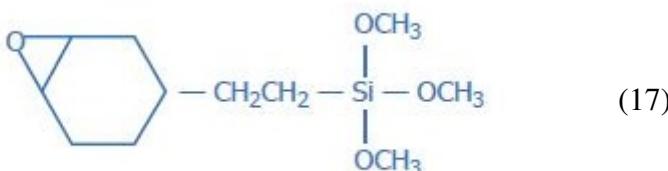
[0071] В формулах (13) - (16), x может изменяться, например, от 3 до 11, и в некоторых версиях от 3 до 6 групп алкилена.

[0072] Патент США № 5082922 описывает использование мономеров размыкания кольца в качестве разбавителей при формировании без растворителей полимеров из этиленненасыщенных мономеров. Однако, этот патент описывает одностадийную реакцию мономеров вместе с разбавителем размыкания кольца. Это отличается от двухстадийной стратегии некоторых способов настоящего изобретения, которые предусматривают начальное формирование полимера из этиленненасыщенных мономеров с последующим отверждением разбавителя в присутствии сформированного таким образом полимера. Упомянутый патент предусматривает использование таких условий реакции, как температуры по меньшей мере 150°C, которые обеспечивают протекание обеих реакций в одной стадии.

[0073] Полезные мономерные разбавители размыкания кольца включают в себя, не ограничиваясь этим, бутиrolактон, валеролактон, капролактон, метилбутиrolактон, бутиrolактам, валеролактам, капролактам и силоксаны.

[0074] Силоксановым мономером размыкания кольца является Siloquest® A-186, который действует как размыкающий кольцо отвержденный структурный компонент, так же, как силановый функциональный структурный компонент в ходе реакции конденсации силан-силан. Siloquest® A-186 (бета(3,4-эпоксициклогексил) этилтриметоксисилан) имеет следующую формулу (17):

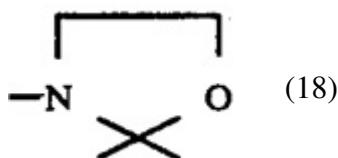
35



бета-(3,4-эпоксициклогексил) этилтриметоксисилан

[0075] В то время как реакция полимеризации может быть проведена в присутствии нереакционноспособного растворителя, она может преимущественно происходить при существенном отсутствии растворителя. В некоторых вариантах осуществления растворитель присутствует в количестве до около 10 мас.%, и предпочтительно не более 5 мас.% по общей массе реагентов. Растворитель может быть удален из продукта стадии реакции разбавителя (например, посредством нагревания). Примерные нереакционноспособные растворители включают в себя кетоны, спирты, сложные эфиры и углеводородные растворители, такие как этилацетат, толуол и ксиол.

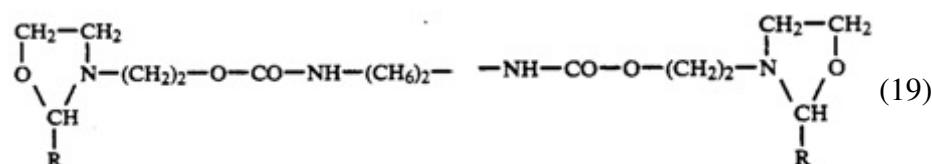
[0076] Оксазолины или оксазолидины, полезные в настоящем изобретении, включают в себя соединения, которые имеют следующие формулы (18) - (19):



(18)

5

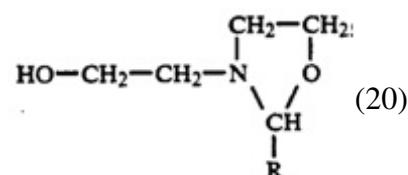
и



(19)

10

где R представляет собой разветвленный, насыщенный, алифатический углеводородный радикал, содержащий 5-8 атомов углерода. Другой подходящий оксазолин показан ниже формулой (20):



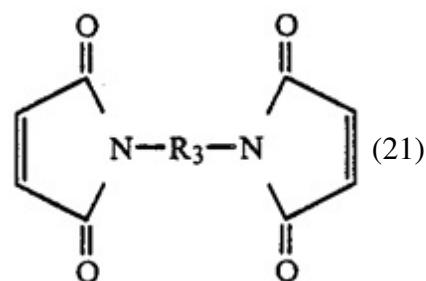
(20)

15

где R представляет собой разветвленный, насыщенный, алифатический углеводородный радикал, содержащий 5-8 атомов углерода.

[0077] Смеси оксазолидинов, полезные в настоящем документе, обычно имеют вязкость меньше чем 8000, и в некоторых версиях меньше чем 6500 мПа·с при 23°C, и таким образом являются подходящими в качестве не содержащих растворителя отвердителей для полимерных прекурсоров, содержащих изоцианатные группы. В комбинации с полимерными прекурсорами, содержащими изоцианатные группы, они являются подходящими для производства однокомпонентных систем без растворителя или с низким содержанием растворителя, которые, в свою очередь, являются подходящими в качестве связующих веществ для высококачественных красок, композиций покрытия или герметизирующих композиций. Данные системы обычно отверждаются после нанесения под воздействием атмосферной влаги. Полимерные прекурсоры, содержащие изоцианатные группы, которые являются подходящими для производства данных систем, включают в себя описанные органические полизоцианаты или изоцианатные форполимеры, см., например, патент США № 4002601. В целом оксазолины, полезные в настоящем документе, описываются в патенте США № 5189176.

[0078] В некоторых вариантах осуществления могут использоваться бисмалеимиды. Бисмалеимиды, которые могут использоваться в настоящем изобретении, являются органическими соединениями, содержащими две группы малеимида, и обычно получаются из малеинового ангидрида и диаминов. Бисмалеимиды могут быть описаны общей формулой (21) следующим образом:



(21)

45

где R³ представляет собой двухвалентную ароматическую или алициклическую

органическую группу. В некоторых версиях полезные бисмалеимины получаются из ароматических диаминов и в частности являются бисмалеимиидами, в которых R^3 представляет собой ароматический радикал с конденсированными ядрами. Примеры таких бисмалеимиидов включают в себя 2,2-бис(4-аминофенокси-4-фенил)

⁵ пропанбисмалеимид, 4,4'-бис(3-аминофенокси) дифенилсульфонбисмалеимид, 1,4-бис (3-аминофенилизопропилен) бензолбисмалеимид и бис(4-аминофенил) метанбисмалеимид. Бисмалеимины могут использоваться отдельно или в виде смесей.

[0079] Также возможно использовать бисмалеимины, в которых вплоть до 50% групп малеимида были заменены замещенными группами малеимида, такими как ¹⁰ метилмалеимины или галомалеимины, или группами надимида, метилнадимида или изомалеимида. Части групп малеимида могут также быть заменены сукцинимидом, фталимидом или замещенными группами фталимида и сукцинимида.

[0080] Бисмалеимид может быть приготовлен посредством многих известных способов из малеинового ангидрида и диаминов, и многие из них являются легкодоступными из ¹⁵ коммерческих источников.

[0081] Как было отмечено ранее, в некоторых аспектах настоящего изобретения один или более компонентов композиций, такие как загущающие компоненты, могут быть неакриловыми загущающими компонентами. Может использоваться широкий спектр неакриловых компонентов. Неограничивающие примеры включают в себя ²⁰ полиолефины, ароматические поливинилы, полиуретаны, поликарбонаты, полиэстеры, полизэфиры, а также их комбинации, потенциально с одним или более другими агентами и/или компонентами. Одним конкретным неограничивающим примером ароматического поливинила является полистирол.

[0082] Различные добавки и инициаторы являются полезными с адгезивами и ²⁵ композициями настоящего изобретения. Периодически в настоящем документе используется термин «отвердитель». Этот термин относится к агенту (агентам) или стимулу, который способствует или вызывает полимеризацию полимера (полимеров) в композиции по настоящему изобретению. Таким образом, термин «отвердитель» включает в себя одиночный агент, одиночный стимул, множество агентов, множество ³⁰ стимулов, комбинации агентов, комбинации стимулов, а также комбинации одного или более агентов с одним или более стимулами. Как правило, отвердитель (отвердители) является поддающимся активированию, то есть активируемым, по меньшей мере одним из излучения, тепла, влаги, давления, ультразвука, воздействия химических реагентов, а также их комбинаций. Как правило, использующийся в настоящем документе термин ³⁵ «отвердитель» относится к катализаторам и/или фотоинициаторам. Однако следует понимать, что этот термин может включать в себя широкий спектр других агентов (а также стимулов).

[0083] Термокатализаторы. Катализаторы в настоящем документе могут быть ⁴⁰ внешними или внутренними. Катализаторы могут использоваться в количестве 0-10 мас.%, 0,1-10 мас.%, 0-5 мас.%, 0,1-5 мас.%, 0-4 мас.%, 0,1-4 мас.%, 0-2 мас.%, 0,1-2 мас.% или 0,01-2 мас.%. Подходящие катализаторы включают в себя блокированные сильные кислотные катализаторы, которые основаны на кислотах, состоящих из, например, трифторметансульфоновой кислоты (трифтоновой кислоты), динонилнафтилсульфоновой кислоты (DSA), динонилнафтилдиндисульфоновой ⁴⁵ кислоты (DDSA), гексафторфосфата и гексафторида сурьмы-аммония (кислоты Льюиса), и являются доступными от компании King Industries, например, как K-Pure[®] CXC 1615 (диэтиламиновая соль трифторметансульфоновой кислоты), Nacure[®] 155 (блокированный

кислотный катализатор на основе DNNSDA), K-Pure[®] CXC 1612 (гексафторид сурьмы-аммония), Nacure[®] Super-A218 (цинковая соль трифторметансульфоновой кислоты), K-Pure[®] CXC 1738 (гексафторфосфат аммония) и K-Pure[®] CXC 1614 (аммонийтрифторметансульфоновая кислота).

[0084] Основные катализаторы могут быть первичными, вторичными или третичными аминами. Подходящим первичным диамином является диаминодифенилсульфон. Другие основания включают в себя имидизолы и кетимины. Подходящие имидизолы включают в себя 2-метилимидизол, 2-этил-4-метилимидизол, 2 фенилимидизол. Список имидольных отвердителей можно найти в патентной заявке США № 2009/0194320, в параграфе [0045]. Латентным основным отвердителем является дициандиамид [DICY].

[0085] Фотоинициаторы. Фотоинициаторы включают в себя радикальные фотоинициаторы и ультрафиолетовые радикальные фотоинициаторы. Фотоинициаторы могут присутствовать в композициях по настоящему изобретению в количестве 0-10 мас.%, 0,01-10 мас.%, 2-5 мас.% или 1-3 мас.%.

[0086] Радикальные фотоинициаторы. Термоинициаторы включают в себя трет-бутилперокси-2-этилгексаноат, трет-бутилпероксипивалат, трет-амилперокси-2-этилгексаноат, перекись бензоила, трет-амилпероксибензоат, трет-бутилпероксиацетат, а также азосоединения, продаваемые под торговой маркой Vazo, такие как, например, Vazo 52, Vazo 67 и Vazo 88.

[0087] Ультрафиолетовые радикальные фотоинициаторы. Фотоинициаторы, которые являются подходящими в настоящем изобретении, включают в себя фотоинициаторы типа I и типа II.

[0088] Фотоинициаторы типа I определяются как по существу подвергающиеся реакции разложения мономолекулярных связей при облучении, приводящей к образованию свободных радикалов. Подходящие фотоинициаторы типа I выбираются из группы, состоящей из эфиров бензоина, кеталей бензила, α -диаллокси-ацетофенононов, α -гидроксиалкилфенононов и оксидов ацилфосфина. Подходящие фотоинициаторы типа I являются коммерчески доступными, например, как Esacure 100 KIP от компании

Lamberti Spa, Галларате, Италия, или как Irgacure 651 от компании Ciba-Geigy, Лаутерталь, Германия.

[0089] В большинстве случаев соединения фотоинициаторов типа I, подходящие для настоящего изобретения, выбираются из группы, состоящей из эфиров бензоина, кеталей бензила, α -диаллокси-ацетофенононов, α -гидроксиалкилфенононов и оксидов ацилфосфина.

[0090] Фотоинициаторы типа II определяются как по существу подвергающиеся бимолекулярной реакции, в которой фотоинициаторы взаимодействуют в возбужденном состоянии со вторым соединением, действующим в качестве со-инициатора, образуя свободные радикалы. Подходящие фотоинициаторы типа II выбираются из группы, содержащей бензофеноны, тиоксантоны и титаноцены. Подходящие со-инициаторы

предпочитительно выбираются из группы, состоящей из аминофункциональных мономеров, олигомеров или полимеров, на основании чего аминофункциональные мономеры и олигомеры используются в некоторых вариантах осуществления. Могут использоваться первичные, вторичные и третичные амины, на основании чего третичные амины используются в некоторых вариантах осуществления. Подходящие

фотоинициаторы типа II являются коммерчески доступными, например, как Esacure TZT от компании Lamberti Spa, Галларате, Италия, или как 2- или 3-метилбензофон от компании Aldrich Co., Милуоки, Висконсин, США. Подходящие аминовые со-инициаторы являются коммерчески доступными, например, как GENOMER[®] 5275 от

компании Rahn AG, Цюрих, Швейцария.

[0091] Конкретные примеры соединений фотоинициаторов типа II включают в себя бензофеноны и тиоксантоны. В одном конкретном варианте осуществления со-инициирующие соединения, такие как амины, могут присутствовать и могут

5 взаимодействовать с соединениями фотоинициаторов типа II.

[0092] Сшивающие агенты. Сшивающие агенты, полезные в настоящем документе, включают в себя активируемые излучением сшивающие агенты, которые выбираются из группы, состоящей из альдегидов, кетонов, хинонов, тиоксантонов и s-триазинов. Также возможно использование металлохелатных сшивающих катализаторов.

10 Сшивающие агенты могут присутствовать в композициях настоящего изобретения в количестве 2-95 мас.%, 0-4 мас.%, 0,01-4 мас.%, 0,01-2 мас.%, 0-2 мас.%, 0,01-1 мас.%, 0-1 мас.%, 0,01-0,5 мас.% или 0-0,5 мас.%.

[0093] Фотосенсибилизаторы. Каждый сенсибилизатор имеет свой собственный 15 характерный отклик в спектре видимого и ультрафиолетового излучения, так что они могут использоваться в комбинации для расширения светового отклика и/или увеличения скорости отклика при освещении.

[0094] Фотосенсибилизаторы могут использоваться в композициях настоящего изобретения в количестве 0-15 мас.%, 0,01-15 мас.%, 0-10 мас.%, 0,01-10 мас.%, 0-5 мас.%, 0,01-5 мас.%, 0-2 мас.%, 0,01-2 мас.%, 0-1 мас.% и 0,01-1 мас.%. Фотосенсибилизаторы 20 могут представлять собой сенсибилизирующие красители.

[0095] Иллюстративными сенсибилизирующими красителями являются красители 25 следующих категорий: дифенилметан, ксантен, акридин, метин и полиметин, тиазол, тиазин, азин, аминокетон, порфирин, окрашенные ароматические полициклические углеводороды, п-замещенные аминостирилсодержащие соединения тиоксантенонов и аминотриарилметаны.

[0096] Стабилизаторы и добавки для улучшения технологических свойств. Возможно 30 использование нескольких категорий стабилизаторов и добавок для улучшения технологических свойств, включая масла/воски, антиоксиданты, фотосенсибилизаторы, модификаторы реологии, наполнители, радикальные структурные компоненты,

структурные компоненты размыкания кольца, эпоксигруппы, окситаны, ангидриды, лактамы, лактоны, оксазолины, изоцианаты, бисмалеимиды и азодиоксиды.

Стабилизаторы и добавки для улучшения технологических свойств используются в композициях по настоящему изобретению в количестве 0-10 мас.%, 0,1-10 мас.%, 0-4 мас.%, 0,1-4 мас.%, 0-3 мас.% и 0,1-3 мас.%.

35 В некоторых вариантах осуществления может быть полезным использование азодиоксида в качестве стабилизатора. Примером этого является стабилизатор, коммерчески доступный от компании Hampford Research Inc., Стратфорд, Коннектикут, под обозначением UVTS-52. UVTS-52 является термически обратимым азодиоксидом. Предположительно UVTS-52 (CAS 34122-40-2) представляет собой 1,4,4-триметил-2,3-диазабицикло-[3,2,2]- non-2-ен-2,3-диоксид.

[0097] Пластификаторы - масла и воски. Подходящие пластификаторы включают в 40 себя пластифицирующие масла, такие как минеральное масло, а также олефиновые олигомеры и низкомолекулярные полимеры, или гликольбензоаты, а также растительные и животные масла и производные таких масел. Полученные из нефти масла, которые могут использоваться, являются относительно высококипящими материалами,

45 содержащими лишь незначительную долю ароматических углеводородов. В этой связи ароматические углеводороды должны в некоторых вариантах осуществления составлять менее чем 30 мас.%, и более конкретно менее чем 15 мас.% масла. Альтернативно масло может быть полностью неароматическим. Подходящие олигомеры, включаемые в

качестве пластификаторов, могут быть полипропиленами, полибутенами, гидрированным полизопреном, гидрированным бутадиеном и т.п., имеющими средние молекулярные массы от около 100 до около 10000 г/моль. Подходящие растительные и животные масла включают в себя сложные эфиры глицерина и обычных жирных 5 кислот (например, стеариновой, олеиновой, линолевой, линоленовой), а также продукты их полимеризации. Другие пластификаторы могут использоваться при том условии, что они имеют подходящую совместимость. Было найдено, что Nyflex® 222B, нафтено- 10 минеральное масло, производимое компанией Nynas Corporation, также является подходящим пластификатором. Как будет понятно, пластификаторы обычно 15 использовались для уменьшения вязкости клейкой композиции в целом без существенного уменьшения прочности адгезии и/или рабочей температуры адгезива. Выбор пластификатора может быть полезным в составе для конкретных конечных целей (например, для применения в мокром состоянии). Из-за экономики, связанной с производством и материальными затратами, поскольку пластификаторы обычно имеют 20 более низкую стоимость чем другие материалы, включаемые в состав, такие как полимеры и повышающие клейкость смолы, количество пластификатора в адгезиве должно быть максимизировано исходя из соображений стоимости.

[0098] Воски в количестве от 0 мас.% до 20 мас.% или 0,1-20 мас.%, или 0,1-15 мас.%, 20 также могут использоваться и используются в клейких композициях для того, чтобы уменьшить вязкость расплава адгезивов без заметного уменьшения их характеристик адгезивного связывания. Данные воски также используются для того, чтобы уменьшить время схватывания композиции без влияния на температурные характеристики.

[0099] Примеры полезных восков включают в себя следующие.

[00100] Может использоваться низкомолекулярный (100-6000 г/моль) полиэтилен, 25 имеющий значение твердости в соответствии со способом образования ASTM D-1321 от около 0,1 до 120 и температуры размягчения в соответствии со способом образования ASTM от около 66°C до 120°C.

[00101] Могут использоваться нефтяные воски, такие как парафин, имеющий точку плавления от около 130°F до 170°F, и микрокристаллический воск, имеющий точку 30 плавления в соответствии со способом образования ASTM D 127-60 от около 135°F до 200°F.

[00102] Потенциально может использоваться атактический полипропилен, имеющий температуру размягчения по кольцу и шару от около 120°C до 160°C.

[00103] Может использоваться катализированный металлоценом воск на основе 35 пропилена под названием «Licocene», продаваемый компанией Clariant International, Ltd., Мюттенц, Швейцария.

[00104] Потенциально может использоваться катализированный металлоценом воск или одноточечно катализированный воск, такой как, например, воски, описанные в патентах США № 4914253 и № 6319979, а также в патентных документах WO 97/33921 40 и WO 98/03603.

[00105] Могут использоваться парафины, микрокристаллические воски, воск 45 полиэтилена, воск полипропилен, побочный продукт воска полиэтилена, синтетический воск, получаемый посредством полимеризации моноксида углерода и водорода, такой как воск Фишера-Тропша, окисленный воск Фишера-Тропша, функционализированный воск, а также их смеси.

[00106] Полиолефиновые воски. Используемый в настоящем документе термин «полиолефиновый воск» относится к тем полимерным или длинноцепочечным сущностям, которые состоят из олеиновых мономерных блоков. Данные материалы

являются коммерчески доступными от компании Westlake Chemical Co. под торговой маркой «Epolene».

[00107] Материалы, которые используются в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения, имеют температуру размягчения по кольцу и шару от 200°F до 350°F. Должно быть понятно, что каждый из данных восков является твердым при комнатной температуре. Другие полезные вещества включают в себя гидрогенизованные животные, рыбные и растительные жиры и масла, такие как гидрогенизованный жир, сало, соевое масло, хлопковое масло, касторовое масло, менхадиновое масло, жир печени трески и т.д., которые являются твердыми при температуре окружающей среды за счет их гидрогенизации, также были признаны полезными в плане их функционирования в качестве эквивалента воскового материала. Данные гидрогенизованные материалы часто упоминаются в промышленности адгезивов как «животные или растительные воски».

[00108] Антиоксиданты. Адгезив также обычно включает в себя от около 0,1% до 5% стабилизатора или антиоксиданта. Стабилизаторы, которые являются полезными в клейких композициях настоящего изобретения, включаются для того, чтобы помочь защитить упомянутые выше полимеры и тем самым всю клейкую систему от эффектов термической и окислительной деградации, которая обычно происходит во время производства и применения адгезива, а также при обычном воздействии на конечный продукт окружающей среды. Такая деградация обычно проявляется ухудшением внешнего вида, физических свойств и технических характеристик адгезива. В некоторых вариантах осуществления особенно полезным антиоксидантом является Irganox 1010, тетракис(метилен(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксигидроциннамат)метан, производимый компанией Ciba-Geigy. Применимые стабилизаторы также включают в себя высокомолекулярные стерически затрудненные фенолы и многофункциональные фенолы, такие как серо- и фосфорсодержащие фенолы. Стерически затрудненные фенолы известны специалистам в данной области техники и могут быть охарактеризованы как производные фенола, которые также содержат стерически громоздкие радикалы в непосредственной близости от их фенольной гидроксильной группы. В частности, третичные бутильные группы обычно находятся на бензольном кольце по меньшей мере в одном из орто-положений относительно фенольной гидроксильной группы. Присутствие данных стерически громоздких замещающих радикалов около гидроксильной группы служит для замедления ее частоты растяжения и, соответственно, для понижения ее реакционной способности. Это стерическое затруднение таким образом придает производному фенола свои свойства стабилизации. Репрезентативные стерически затрудненные фенолы включают в себя:

1,3,5- trimetil-2,4,6-tris(3-5-di-tret-butil-4-gidrokxisibenzil)bензол;
пентаэритриттетракис-3(3,5-di-tret-butil-4-gidrokxisifenil)пропионат;

н-октадецил-3(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат;

4,4'-метиленбис(4-метил-6-третбутилфенол);

4,4'-тиобис(6-трет-бутил-орто-крезол);

2,6-ди-трет-бутилфенол;

6- (4-гидроксифенокси)-2,4-бис(н-октилтио)-1,3,5-триазин;

2,4,6-трис(4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутил-фенокси)-1,3,5-триазин;

ди-н-октадецил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилфосфонат;

2-(н-октилтио)этил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензоат;

сорбитгекса-(3,3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-фенил) пропионат.

[00109] Характеристики данных стабилизаторов могут быть дополнительно улучшены

посредством использования в сочетании с данным (1) синергистов, таких как, например, как сложные эфиры и фосфиты тиодипропионата; и (2) хелатирующих агентов и дезактиваторов металлов, таких как, например, этилендиаминтетрауксусная кислота, ее соли и дисалицилалпропилендимимин.

5 [00110] Ингибиторы, защищающие от воздействия ультрафиолетовых лучей. Антиоксиданты могут использоваться, чтобы замедлить окислительное воздействие на клейкую композицию, которое может привести к потере адгезионной и когезионной прочности клейкой композиции. Полезные антиоксиданты включают в себя, не ограничиваясь этим, амины, такие как N-N'-ди-бета-нафтил-1,4-фенилендиамин, 10 доступный как AGERITE D, фенолы, такие как 2,5-ди-(трет-амил)гидрохинон, доступный как SANTOVAR A от компании Monsanto Chemical Co., тетракис[этилен-3-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)пропионат]метан, доступный как IRGANOX 1010 от компании Ciba-Geigy Corp., и 2-2'-метиленбис(4-метил-6-трет-бутилфенол), доступный как ANTIOXIDANT 2246, а также дитиокарбаматы, такие как дитиодибутилкарбамат цинка.

15 [00111] Модификаторы реологии. Модификаторы реологии могут быть добавлены для того, чтобы изменить тиксотропные свойства композиции. Подходящие модификаторы реологии включают в себя воск полиамида, пирогенный кремнезем, добавки для регулирования потока, реактивные разбавители, противоосаждающие вещества, альфа-олефины, силиконовые органические сополимеры с концевыми 20 гидроксильными группами, включая, но не ограничиваясь этим, сополимеры полипропиленоксида и диметилсилоксана с гидроксильными группами, а также их комбинации.

25 [00112] Наполнители. Наполнители могут использоваться для того, чтобы придать прочность или уменьшить общую стоимость. Полезные наполнители в настоящем документе включают в себя тригидроксид алюминия, гидроксид кальция, расширяемые микросфераe, продаваемые под торговым названием Expancel[®], сажу, диоксид титана или покрытые никелем стеклянные сферы.

30 [00113] В некоторых версиях настоящего изобретения в адгезиве присутствуют наполнитель, модификатор реологии и/или пигмент. Они могут выполнять несколько функций, таких как изменение реологии адгезива желательным образом, поглощение влаги или масел из адгезива или из подложки, на которую оно нанесено, и/или способствование когезионному, а не адгезионному разрушению. Другие примеры таких материалов включают в себя карбонат кальция, оксид кальция, тальк, каменноугольную смолу, текстильные волокна, стеклянные частицы или волокна, арамидную пульпу, 35 борные волокна, углеродные волокна, минеральные силикаты, слюду, порошкообразный кварц, бентонит, волластонит, каолин, коллоидный диоксид кремния, аэрогель кремнезема или металлические порошки, такие как алюминиевый порошок или железный порошок. Среди них особенно полезными являются карбонат кальция, тальк, оксид кальция, коллоидный диоксид кремния и волластонит, по отдельности или в некоторой 40 комбинации, поскольку они часто поддерживают желаемый режим когезионного разрушения.

45 [00114] Описание полезных чувствительных к давлению адгезивов и их свойств может быть найдено в публикации Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 13. Wiley-Interscience Publishers (New York, 1988). Дополнительное описание полезных чувствительных к давлению адгезивов и их характеристик может быть найдено в публикации Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 1, pp. 476-546, Wiley-Interscience Publishers, 2nd Ed. (New York, 1985).

[00115] Клейкий слой обычно наносится с плотностью покрытия от около 10 г/м²

до около 50 г/м². Для применений, в которых этикетки используются в качестве защитных покрывающих пленок, может использоваться плотность клейкого покрытия от 10 г/м² до 20 г/м² и в частности 15 г/м². Для применений, в которых этикетки 5 используются в качестве моющихся этикеток, может использоваться плотность клейкого покрытия от 20 г/м² до 30 г/м². Для применений, в которых этикетки используются в качестве вулканизируемых этикеток, может использоваться плотность клейкого покрытия от 20 г/м² до 40 г/м². Понятно, что настоящее изобретение включает в себя 10 использование плотностей клейкого покрытия меньше и/или больше, чем данные репрезентативные значения.

Поверхностные покрытия

[00116] Прозрачное полимерное защитное поверхностное покрытие или покрывающий слой могут присутствовать в этикетках согласно настоящему изобретению. Защитное поверхностное покрытие или покрывающий слой обеспечивает этикетке желательные свойства до и после того, как этикетка прикрепляется к подложке. Наличие прозрачного слоя поверхностного покрытия поверх слоя печати может в некоторых вариантах осуществления обеспечить дополнительные свойства, такие как антистатические свойства, жесткость и/или атмосферостойкость, а поверхностное покрытие может предохранять слой печати от, например, атмосферного воздействия, 20 солнца, износа, влаги, воды и т.д. Прозрачный слой поверхностного покрытия может улучшать свойства основного слоя печати для того, чтобы обеспечить более глянцевое и богатое изображение. Защитный прозрачный слой также может быть спроектирован так, чтобы он был стойким к истиранию, стойким к излучению (например, 25 ультрафиолетовому), химически стойким, термически стойким, защищая тем самым этикетку и в частности слой печати от разрушения вследствие таких причин. Защитное наружное покрытие может также содержать антистатики или антиблокирующие агенты для того, чтобы обеспечить более легкое обращение, когда этикетки наносятся на контейнеры или другие изделия с высокими скоростями. Защитный слой может быть 30 нанесен на слой печати посредством методик, известных специалисту в данной области техники. Полимерная пленка может быть осаждена из раствора, нанесена как заранее подготовленная пленка (ламинирована на слой печати), и т.д.

[00117] Когда прозрачное поверхностное покрытие или покрывающий слой присутствует, он может иметь однослойную или многослойную структуру. Толщина защитного слоя обычно находится в диапазоне от около 12,5 до около 125 мкм, и в 35 одном варианте осуществления от около 25 до около 75 мкм. Примеры слоев поверхностного покрытия описываются в патенте США № 6106982.

[00118] Защитный слой может содержать полиолефины, термопластичные полимеры этилена и пропилена, полиэстеры, полиуретаны, полиакрилы, полиметакрилы, эпоксиды, гомополимеры винилацетата, со- или терполимеры, иономеры, а также их смеси.

[00119] Прозрачный защитный слой может содержать поглотители ультрафиолетовых лучей и/или другие светостабилизаторы. К полезным поглотителям ультрафиолетовых лучей относятся стерически затрудненные аминовые поглотители, доступные от компании Ciba Specialty Chemical под торговой маркой «Tinuvin». Светостабилизаторы, которые могут использоваться, включают в себя стерически затрудненные аминовые светостабилизаторы, доступные от компании Ciba Specialty Chemical под торговыми 40 марками Tinuvin 111, Tinuvin 123, (бис-1-октилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) себацинат; Tinuvin 622, (полимер диметилсукцината с 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинэтанолом); Tinuvin 770 (бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)себацинат); 45

и Tinuvin 783. Дополнительные светостабилизаторы включают в себя стерически затрудненные аминовые светостабилизаторы, доступные от компании Ciba Specialty Chemical под торговой маркой «Chemassorb», в частности Chemassorb 119 и Chemassorb 944. Концентрация поглотителя ультрафиолетовых лучей и/или светостабилизатора 5 находится в диапазоне вплоть до около 2,5 мас.%, и в одном варианте осуществления от около 0,05 мас.% до около 1 мас.%.

Герметизирующие слои

[00120] Этикеточные узлы по настоящему изобретению могут при необходимости содержать один или более герметизирующих слоев. Герметизирующий слой (слои) 10 обычно покрывает клейкий слой или область (области) и удаляется для того, чтобы открыть адгезив перед использованием или нанесением этикетки на подложку или интересующую поверхность.

[00121] Для герметизирующего слоя может использоваться широкий спектр материалов, таких как, не ограничиваясь этим, отбеленный пергамин (BG), полиэстеры, 15 такие как поли(этилентерефталат) (ПЭТ), полипропилен (ПП), полукаландранные крафт-материалы (SCK - semi-calendered kraft), и в частности покрытые глиной материалы SCK, а также бездревесные крафт-материалы (HF - wood-free kraft). Также могут использоваться однокомпонентные и многокомпонентные герметики и герметизирующие узлы.

20 [00122] Понятно, что различные этикеточные узлы по настоящему изобретению могут быть обеспечены в форме без герметизирующих слоев, в которой используется нелипкое или частично липкое адгезив, и которая становится липкой перед нанесением этикетки. Не содержащая герметизирующих слоев конструкция также может быть обеспечена в форме самонаматывающейся конструкции, в которой лицевая или печатная 25 сторона имеет разделительный слой на наружной поверхности.

Праймеры

[00123] Этикеточные узлы согласно настоящему изобретению при необходимости могут содержать один или более слоев или областей материалов праймера. Праймеры 30 обычно располагаются между лицевым слоем и адгезивом. Однако праймеры также могут быть нанесены на противоположную сторону лицевого слоя.

[00124] Может быть использован практически любой подходящий материал праймера. В некоторых вариантах осуществления праймер находится в форме ускорителя адгезии или барьера покрытия. Также могут использоваться чернильные праймеры.

[00125] Полезные праймеры могут быть прозрачными или непрозрачными, и 35 праймеры могут быть основанными на растворителе или основанными на воде. В одном варианте осуществления праймеры являются отверждаемыми излучением (например, ультрафиолетовым). Праймер может содержать лак и разбавитель. Лак может состоять из одного или более полиолефинов, полиамидов, полиэстеров, сополимеров полиэстера, полиуретанов, полисульфонов, поливинилидихлорида, 40 сополимеров малеинового ангидрида и стирола, сополимеров стирола и акрилонитрила, иономеров на основе натриевых или цинковых солей или этиленметакриловой кислоты, полиметилметакрилатов, акриловых полимеров и сополимеров, поликарбонатов, полиакрилонитрилов, сополимеров винилацетата и этилена, а также смесей двух или более из перечисленного. Примеры разбавителей, которые могут использоваться, 45 включают в себя спирты, такие как этанол, изопропиловый спирт и бутанол; сложные эфиры, такие как этилацетат, пропилацетат и бутилацетат; ароматические углеводороды, такие как толуол и ксилол; кетоны, такие как ацетон и метилэтилкетон; алифатические углеводороды, такие как гептан; а также их смеси. Соотношение лака и разбавителя

зависит от вязкости, требуемой для нанесения праймера, причем выбор такой вязкости находится в пределах компетенции специалистов.

[00126] Слой (слои) или область (области) праймера, если они используются, обычно имеют полную толщину от 0,5 мкм до 3 мкм. Однако следует понимать, что толщины за пределами данного диапазона также могут использоваться в этикеточных узлах настоящего изобретения.

[00127] Праймер (праймеры), если они используются, обычно наносятся на лицевой слой посредством обычных методик, таких как совместная экструзия или распыление.

[00128] Фиг.1 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла в соответствии с настоящим изобретением. Этикетка 100A содержит лицевой слой 10, слой 20 праймера, клейкий слой 30 и герметизирующий слой 40. Лицевой слой 10 образует внешнюю поверхность 12.

[00129] Фиг.2 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла в соответствии с настоящим изобретением. Этикетка 100B содержит лицевой слой 10, слой 20 праймера, клейкий слой 30 и герметизирующий слой 40. Этикетка 100B также содержит поверхностное покрытие 50, расположенное на лицевом слое 10. Поверхностное покрытие 50 образует внешнюю поверхность 52.

[00130] Фиг.3 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла 100C в соответствии с настоящим изобретением. Этикетка 100C содержит лицевой слой 10, слой 20 праймера и клейкий слой 30. Лицевой слой 10 образует внешнюю поверхность 12.

[00131] Фиг.4 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла 100D в соответствии с настоящим изобретением. Этикетка 100D содержит лицевой слой 10, слой 20 праймера и клейкий слой 30. Этикетка 100D также содержит поверхностное покрытие 50, расположенное на лицевом слое 10. Поверхностное покрытие 50 образует внешнюю поверхность 52.

[00132] Фиг.5 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла 100E в соответствии с настоящим изобретением. Этикетка 100E содержит лицевой слой 10, клейкий слой 30 и герметизирующий слой 40. Лицевой слой 10 образует внешнюю поверхность 12.

[00133] Фиг.6 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла 100F в соответствии с настоящим изобретением. Этикетка 100F содержит лицевой слой 10, клейкий слой 30 и герметизирующий слой 40. Этикетка 100F также содержит поверхностное покрытие 50. Поверхностное покрытие 50 образует внешнюю поверхность 52.

[00134] Фиг.7 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла 100G в соответствии с настоящим изобретением. Этикетка 100G содержит лицевой слой 10 и клейкий слой 30. Лицевой слой 10 образует внешнюю поверхность 12.

[00135] Фиг.8 представляет собой схематическое поперечное сечение этикеточного узла 100H в соответствии с настоящим изобретением. Этикетка 100H содержит лицевой слой 10 и клейкий слой 30. Этикетка 100H также содержит поверхностное покрытие 50. Поверхностное покрытие 50 образует внешнюю поверхность 52.

[00136] Настоящее изобретение также включает в себя использование множественных массивов и/или комбинаций этикеточных узлов. Например, фиг.9 изображает поперечное сечение этикеточного узла 200A, включающего в себя две ранее описанные этикетки 100A, которые располагаются так, чтобы они охватывали и/или включали в себя один или более электронных компонентов 80 (или любых других компонентов или деталей, которые должны быть защищены, таких как, например, моющихся меток), которые

могут быть, например, радиочастотными метками (RFID - Radio Frequency IDentification), известными в данной области техники. Следует иметь в виду, что перед герметизацией компонента 80 герметизирующие слои 40 этикеток 100A удаляются для того, чтобы тем самым открыть клейкие слои 30.

5 [00137] Фиг.10 изображает другой этикеточный узел 200B, включающий в себя описанный ранее этикеточный узел 100A, который используется вместе с лицевым слоем 10 для того, чтобы включать в себя и/или охватывать электронный блок 80, который может быть, например, компонентом RFID.

10 [00138] Детали компонентов RFID, их работа и их производство описываются в одном или более из следующих патентов США: № 7298266, № 7212127, № 7225992, № 7088248, № 8289165, № 8068028, № 8593256 и № 7786868.

[00139] Понятно, что настоящее изобретение включает в себя широкий спектр вариаций этикеточных узлов 200A, 200B, и включает в себя, например, практически любую комбинацию этикеток 100A-100H, а также их вариации.

15 Способы

[00140] Этикеточные узлы по настоящему изобретению включают в себя один или более слоев или областей упомянутого двухстадийного адгезива, который первоначально находится в форме PSA. Как правило, этикетки присоединяются к интересующей поверхности посредством контакта PSA с этой поверхностью. Липкая клейкая 20 поверхность приклеивает этикетку и удерживает этикетку в желаемом положении или месте на поверхности. Сила контакта или давление могут быть приложены к этикетке для того, чтобы способствовать адгезии к поверхности.

[00141] После подходящего размещения этикетки на интересующей поверхности к ней приложено тепло, чтобы тем самым преобразовать двухстадийный адгезив в 25 постоянный, нечувствительный к давлению адгезив. Хотя конкретная температура (температуры), необходимая для преобразования адгезива, зависит от химии адгезива и других факторов, для многих клейких систем используется температура преобразования по меньшей мере 80°C, в конкретных вариантах осуществления по меньшей мере 120°C, в некоторых вариантах осуществления по меньшей мере 150°C, 30 и в конкретных вариантах осуществления по меньшей мере 180°C. В конкретных применениях температура преобразования может составлять около 240°C.

[00142] В некоторых применениях нагревание выполнено в комбинации с контактом адгезива этикеточного узла с наружной поверхностью изделия или другой интересующей поверхностью. Интервал времени для такого контакта при нагревании составляет, 35 например, от около 1 с до около 200 с. Такие интервалы времени могут быть и более длительными, например 10 мин или дольше.

[00143] Во многих применениях желательно подвергать нанесенную этикетку и 40 поверхность операции ламинации, в которой тепло и давление одновременно приложены к этикетке и ее адгезиву. Репрезентативные продолжительности ламинации могут составлять от около 0,5 с до около 10 с, причем во многих применениях используется продолжительность ламинации около 1-3 с. Репрезентативные давления ламинации составляют обычно от 1 фунта на кв.дюйм до около 100 фунтов на кв.дюйм, с типичными давлениями ламинации от 5 фунтов на кв.дюйм до около 20 фунтов на кв.дюйм. Следует иметь в виду, что способы настоящего изобретения включают в себя также использование температур, интервалов времени, и давлений, отличающихся от описанных в настоящем документе значений.

[00144] Этикетки по настоящему изобретению могут использоваться в огромном количестве приложений. Например, данные этикетки могут присоединяться к

компонентам транспортных средств, принадлежащим транспортным средствам, потребительским товарам, промышленным товарам и электронным компонентам. Неограничивающие примеры компонентов транспортных средств включают солнцезащитные козырьки, ремни безопасности, внутренние компоненты, такие как 5 пластиковые панели и детали, покрытые тканями, внешние компоненты кузова, такие как панели кузова, которые могут быть окрашены, компоненты двигателя и аксессуары для двигателя, такие как масляные фильтры и шланги, а также этикетки для шин, и особенно для нанесения на шины до вулканизации. Различные этикетки могут также присоединяться к широкому спектру других изделий, подлежащих вулканизации.

10 Неограничивающие примеры принадлежностей транспортных средств включают в себя детские сиденья и напольные коврики. Неограничивающие примеры потребительских товаров включают в себя обувь, и особенно обувные языки, текстиль или одежду, такие как предметы одежды и ткани, а также постельные принадлежности и одеяла. Неограничивающие примеры промышленных товаров включают в себя 15 барабаны и контейнеры, такие как используемые для хранения и/или транспортировки материалов, электрические компоненты, такие как трансформаторы, преобразователи и двигатели, а также трубопроводы, такие как пластиковые трубы и стальные или металлические трубы. Неограничивающие примеры электронных блоков включают в себя источники питания, батареи, монтажные платы, а также рамки и корпуса. Понятно, 20 что настоящее изобретение включает в себя и другие маркированные изделия.

[00145] Многие другие выгоды станут несомненно очевидными из будущего применения и развития этой технологии.

[00146] Все патенты, заявки, стандарты, и изделия, отмеченные в настоящем документе, тем самым включаются в него посредством ссылки во всей их полноте.

25 [00147] настоящее изобретение включает в себя все работоспособные комбинации описанных в настоящем документе особенностей и аспектов. Таким образом, например, если одна особенность описана в связи с одним вариантом осуществления, а другая особенность описана в связи с другим вариантом осуществления, то подразумевается, что настоящее изобретение включает в себя также варианты осуществления, имеющие 30 комбинацию этих особенностей.

[00148] Как было описано выше, настоящее изобретение решает многие проблемы, связанные с предшествующими стратегиями, этикетками, системами и/или устройствами. Однако следует понимать, что различные изменения в деталях, материалах и компоновках компонентов, которые были описаны и проиллюстрированы в настоящем 35 документе для того, чтобы объяснить природу настоящего изобретения, могут быть сделаны специалистом в данной области техники без отступления от принципов и рамок настоящего изобретения, выраженных в прилагаемой формуле изобретения.

(57) Формула изобретения

40 1. Этикеточный узел, содержащий:

лицевой слой, образующий первую поверхность и противоположно направленную вторую поверхность;

двуухстадийный адгезив, расположенный по меньшей мере на одной из первой 45 поверхности и второй поверхности, при этом двухстадийный адгезив выполнен с

возможностью нахождения на первой стадии первоначально в форме чувствительного к давлению адгезива (PSA), а после термопреобразования во вторую стадию - нахождения в форме постоянного, нечувствительного к давлению адгезива,

в котором двухстадийный адгезив имеет температуру преобразования в диапазоне

от 80 до 240°C и включает в себя полимер на основе акриловой цепи и в котором материал лицевого слоя выбран из группы, состоящей из поли(винилхлорида) (ПВХ), поли(этилентерефталата) (ПЭТ), полиолефинов, полиамидов, синтетического текстиля, синтетических кож, бумаги, стекловолокна, 5 поливинилиденфторида (ПВДФ), металлической фольги, керамики, натуральной кожи, а также их комбинаций.

2. Этикеточный узел по п. 1, дополнительно содержащий:

слой праймера, расположенный между лицевым слоем и двухстадийным адгезивом.

3. Этикеточный узел по п. 1, дополнительно содержащий:

10 герметизирующий слой, расположенный на двухстадийном адгезиве.

4. Этикеточный узел по п. 1, в котором двухстадийный адгезив расположен на второй поверхности лицевого слоя, дополнительно содержащий:

поверхностное покрытие, расположенное на первой поверхности лицевого слоя.

5. Этикеточный узел по п. 1, в котором лицевой слой является первым лицевым слоем

15 и этикеточный узел дополнительно содержит:

второй лицевой слой, образующий первую поверхность и противоположно направленную вторую поверхность;

компонент, расположенный между первым лицевым слоем и вторым лицевым слоем,

в котором материал второго лицевого слоя выбран из группы, состоящей из поли

20 (винилхлорида) (ПВХ), поли(этилентерефталата) (ПЭТ), полиолефинов, полиамидов, синтетического текстиля, синтетических кож, бумаги, стекловолокна, поливинилиденфторида (ПВДФ), металлической фольги, керамики, натуральной кожи, а также их комбинаций.

6. Этикеточный узел по п. 5, дополнительно содержащий:

25 второй двухстадийный адгезив, расположенный по меньшей мере на одной из первой поверхности и второй поверхности второго лицевого слоя, при этом второй двухстадийный адгезив на первой стадии находится первоначально в форме чувствительного к давлению адгезива (PSA), а после термопреобразования во вторую стадию указанный адгезив находится в форме постоянного, нечувствительного к 30 давлению адгезива,

при этом двухстадийный адгезив имеет температуру преобразования в диапазоне от 80 до 240°C и включает в себя полимер на основе акриловой цепи.

7. Этикеточный узел по п. 6, дополнительно содержащий:

слой праймера, расположенный между вторым лицевым слоем и вторым

35 двухстадийным адгезивом.

8. Этикеточный узел по любому из пп. 5-7, в котором компонент является электронным компонентом, предпочтительно радиочастотной меткой (RFID).

9. Этикеточный узел по любому из пп. 1-8, в котором двухстадийный адгезив включает в себя 10-90% предварительно полимеризованного полимера на основе акриловой цепи.

40 10. Этикеточный узел по п. 9, в котором предварительно полимеризованный полимер на основе акриловой цепи имеет молекулярную массу (Mw) от 5000 до 1000000.

11. Этикеточный узел по любому из пп. 1-10, в котором температура преобразования приложена в течение интервала времени от 1 с до 10 мин, предпочтительно в течение интервала времени от 1 до 200 с.

45 12. Способ маркировки изделия, включающий в себя этапы, на которых:

обеспечивают изделие, имеющее наружную поверхность;

обеспечивают этикеточный узел по любому из пп. 1-11;

приклеивают адгезив этикеточного узла к наружной поверхности изделия,

при этом приклеивание выполняют посредством контакта адгезива этикеточного узла с наружной поверхностью изделия или контакта адгезива этикеточного узла с наружной поверхностью изделия с последующим преобразованием адгезива во вторую стадию.

⁵ 13. Способ по п. 12, в котором преобразование выполняют посредством нагревания адгезива до температуры в диапазоне от 80 до 240°C.

14. Способ по п. 13, в котором нагревание выполняют в комбинации с контактом адгезива этикеточного узла с наружной поверхностью изделия.

¹⁰ 15. Способ по п. 14, в котором контакт выполняют в течение интервала времени в диапазоне от 1 с до 10 мин.

16. Способ по п. 14, в котором нагревание и давление одновременно прикладывают к этикеточному узлу в течение интервала времени от 0,5 до 10 с, предпочтительно от 1 до 3 с.

¹⁵ 17. Способ по п. 16, в котором давление составляет от 0,0069 МПа (1 фунта на кв.дюйм) до 0,69 МПа (100 фунтов на кв.дюйм), предпочтительно от 0,034 МПа (5 фунтов на кв.дюйм) до 0,14 МПа (20 фунтов на кв.дюйм).

²⁰ 18. Изделие, маркированное посредством способа по любому из пп. 12-17, в котором изделие выбрано из группы, состоящей из компонентов транспортных средств, принадлежностей транспортных средств, потребительских товаров, промышленных товаров и электронных компонентов.

19. Маркированное изделие, содержащее:

изделие, имеющее наружную поверхность; и
этикеточный узел по любому из пп. 1-11,

²⁵ 20. при этом изделие выбрано из группы, состоящей из компонентов транспортных средств, принадлежностей транспортных средств, потребительских товаров, промышленных товаров и электронных компонентов.

30

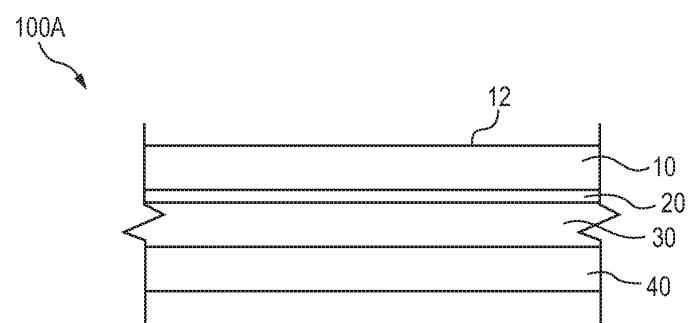
35

40

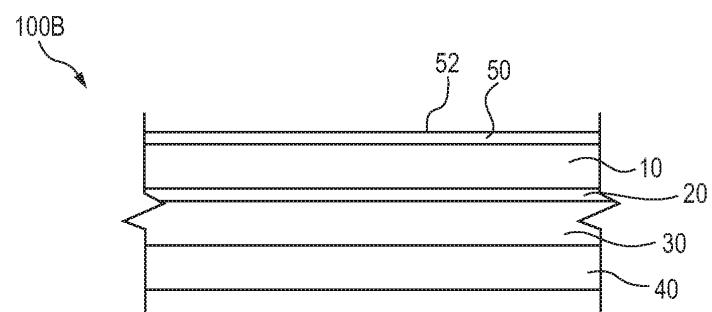
45

544324

1/5

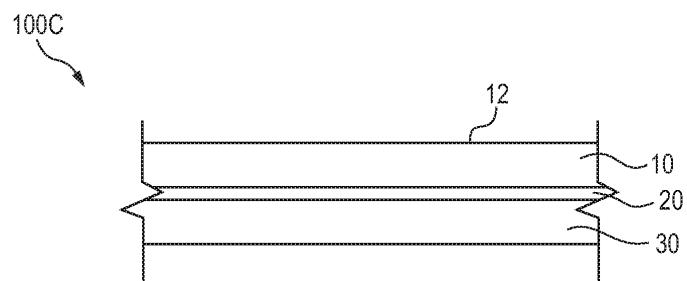


ФИГ. 1

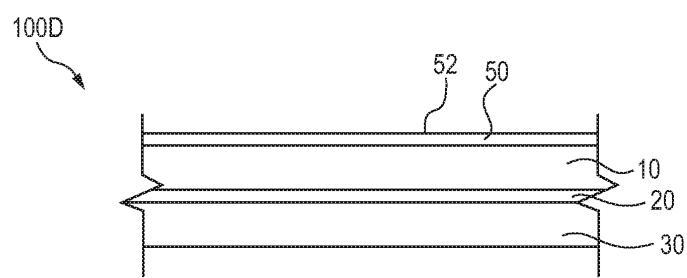


ФИГ. 2

2/5

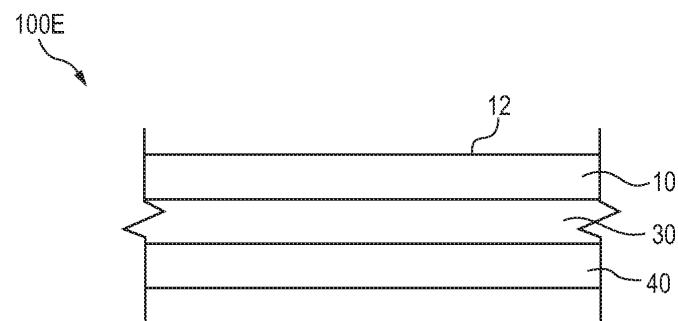


ФИГ. 3

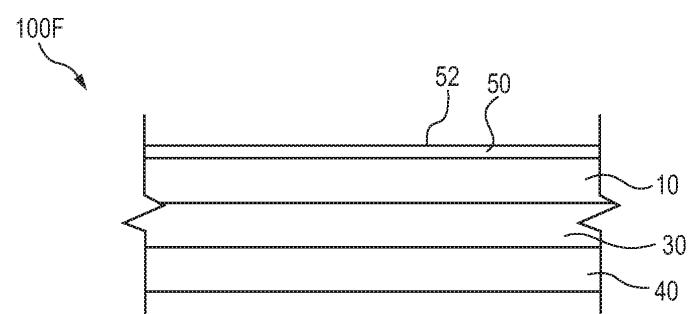


ФИГ. 4

3/5

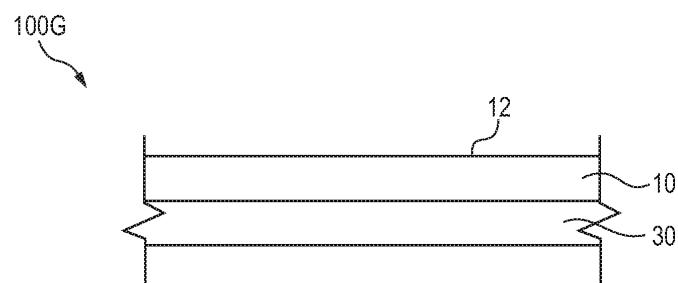


ФИГ. 5

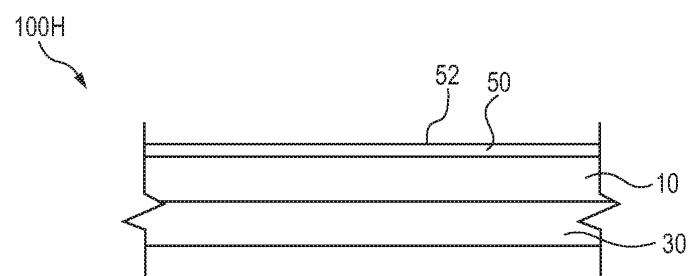


ФИГ. 6

4/5

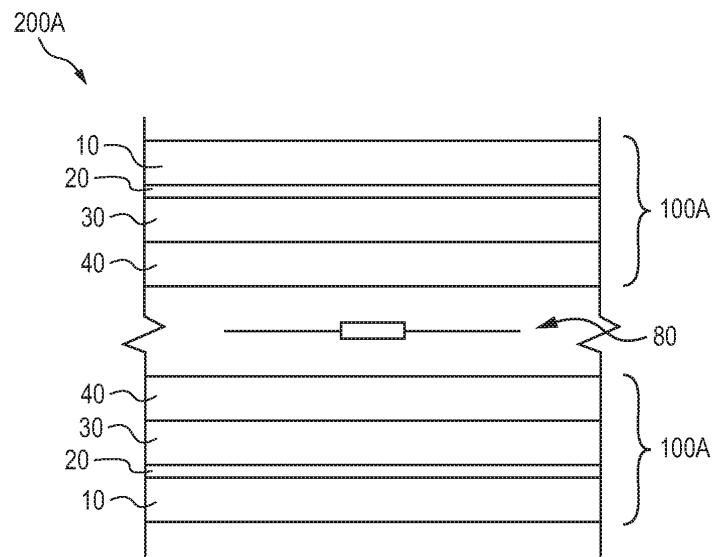


ФИГ. 7

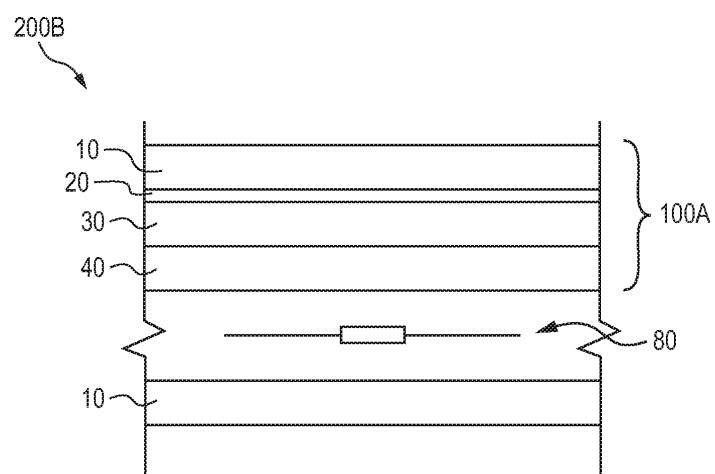


ФИГ. 8

5/5



ФИГ. 9



ФИГ. 10