

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244829 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437934**

(22) Data zgłoszenia: **2021.05.24**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.11.28 BUP 48/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.03.11 WUP 11/2024**

(51) MKP:

C09J 7/38 (2018.01)

C09J 133/08 (2006.01)

C08F 2/02 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**AGNIESZKA KOWALCZYK, Szczecin, PL
AGATA KARAŚKIEWICZ, Szczecin, PL
KONRAD GZIUT, Szczecin, PL
MATEUSZ WEISBRODT, Police, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Monika Wielecka, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania bezrozpuszczalnikowego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego

PL 244829 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezrozpuszczalnikowego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego ze spoiw klejowych.

Kleje samoprzylepne charakteryzuje kleistość (zdolność do przywierania do powierzchni) w temperaturze pokojowej już pod niewielkim naciskiem, nawet ludzkiego kciuka. Znajdują one szerokie zastosowanie jako taśmy jedno- i dwustronnie klejące, folie, etykiety czy maty samoprzylepne w wielu gałęziach przemysłu. Mogą być aplikowane na różnego rodzaju powierzchnie, tj. metalowe, ceramiczne i z tworzyw sztucznych. Występują jako kleje rozpuszczalnikowe, bezrozpuszczalnikowe (termotopliwe) oraz dyspersje wodne. Najczęściej otrzymywane są z elastomerów (kopolimerów akrylanowych) oraz dodatków zwiększających kleistość (np. estrów kalafonii).

W opisie wynalazku US4145321 ujawniono sposób otrzymywania kompozycji klejowej o małej zawartości części lotnych (tj. < 20% wag.) (rozpuszczalników organicznych bądź wody), z której otrzymuje się kleje samoprzylepne, będące produktem reakcji ciekłego polibutadienu i bezwodnika maleinowego modyfikowanego lepiszczem zwiększającym kleistość oraz związkami sieciującymi (blokowanymi poliaminami). Z opisu wynalazku EP0807674 znany jest sposób otrzymywania rozpuszczalnikowych klejów samoprzylepnych, o podwyższonej odporności termicznej z kopolimerów akrylanowych zawierających grupy hydroksylowe lub karboksylowe modyfikowanych kopolimerami styrenu i bezwodnika maleinowego w ilości 0,1–15% wag. Kopolimery akrylanowe mogą być otrzymywane w wyniku klasycznych metod polimeryzacji (w rozpuszczalniku organicznym), natomiast kopolimery styren-bezwodnik maleinowy na drodze polimeryzacji w rozpuszczalniku organicznym w podwyższonej temperaturze lub też w obecności nasyconych alkoholi I- lub II-go rzędowych zawierających od 1 do 18 atomów węgla w cząsteczce (dodawanych w celu częściowej estryfikacji bezwodnika maleinowego). W opisie patentowym US6254985 ujawniono z kolei sposób otrzymywania klejów samoprzylepnych z dyspersji wodnych, przy czym kompozycja monomerów akrylanowych do polimeryzacji zawiera także nienasycone monomery z grupą karboksylową lub bezwodniki kwasowe (w tym bezwodnik kwasu maleinowego; w ilości 0 do 10% wag.). Z opisu wynalazku US2005/0276973 znany jest sposób otrzymywania poliakrylanowych klejów samoprzylepnych zawierających kopolimery akrylanowe oraz lepiszcze (spoiwo) otrzymane przez modyfikację żywic terpenowych m.in. bezwodnikiem maleinowym. W sposobie kopolimer akrylanowy otrzymywany jest w konwencjonalnym procesie polimeryzacji rozpuszczalnikowej lub emulsyjnej. Natomiast w opisie wynalazku US7985819 ujawniono sposób otrzymywania kopolimerów styrenu i bezwodnika maleinowego o obniżonej zawartości nieprzereagowanego styrenu i bezwodnika maleinowego, przez co możliwe jest zastosowanie takiego kopolimeru w inżynierii biomedycznej, kosmetyce czy biotechnologii. Reakcja pomiędzy składnikami zachodzi w zakresie temperatur 55–100°C pod wpływem inicjatorów rodnikowych (nadtlenków lub wodoronadtlenków). W opisie tym nie ma odniesienia do zastosowań tych kopolimerów w produkcji klejów samoprzylepnych. Z kolei w opisie wynalazku US2015/0073093 ujawniono sposób otrzymywania kompozycji polimerowej o wysokiej adhezji do różnych podłoży i dużej stabilności termicznej, przy czym jeden ze składników to komercyjne kopolimery estrów kwasu (met)akrylowego i bezwodnika kwasowego (w tym bezwodnika maleinowego) szczepione poliamidami. W opisie tym nie ma informacji o zastosowaniu technologii UV do otrzymania tych kopolimerów. W opisie wynalazku EP2812406 ujawniono sposób otrzymywania klejów samoprzylepnych z kopolimerów akrylanowych zawierających w łańcuchu monomery sieciujące (w tym bezwodnik maleinowy) oraz estrów kalafonii, z tym że kopolimery akrylanowe z monomerami sieciującymi otrzymywane są poprzez polimeryzację emulsyjną bądź w rozpuszczalniku organicznym. W opisie tym nie ma informacji o zastosowaniu technologii UV. Natomiast z opisu wynalazku US2003/0130369 znany jest sposób polimeryzacji polegający na dwuetapowej metodzie polimeryzacji kompozycji składników wrażliwych na promieniowanie UV i fotoinicjatorów rodnikowych. W pierwszym etapie sposobu prowadzi się naświetlanie w zakresie promieniowania UV-A a w drugim – w zakresie promieniowania UV-C. Kompozycja monomerów zawiera 50–100% wag. estrów kwasu akrylowego i alkoholi alifatycznych zawierających od 1 do 14 atomów węgla w cząsteczce oraz 0–50% wag. kopolimeryzującego monomeru (w tym bezwodnika maleinowego) a także fotoinicjator rodnikowy (ujawnione są podstawione acetofenony, α -ketole, aromatyczne chlorki sulfonylu, triazyny oraz oligomeryczne fotoinicjatory) w ilości 0,01 ÷ 5 cz. wag./100 cz. wag. kompozycji monomerów. W innej wersji tego wynalazku mieszanina monomerów może zawierać także wielofunkcyjne akrylany (jak di- oraz triakrylan), s-triazyny lub benzofenon i jego pochodne. W pierwszym etapie polimeryzacji w zakresie promieniowania UV-A (emitowanego z żarówek

lub lamp fluorescencyjnych, o dawce mniej niż 50 mW/cm^2) preferowane jest uzyskanie konwersji monomerów na poziomie do 75%. Natomiast w drugim etapie (gdzie źródłem światła są średniociśnieniowe lampy rtęciowe bądź lasery ekscymerowe, a dawka UV wynosi więcej niż 2 mW/cm^2) – konwersja nieprzereagowanych monomerów dochodzi do 99%. W innej odsłonie tego wynalazku prowadzi się fotopolimeryzację mieszaniny monomerów do konwersji rzędu 5% w pierwszym etapie, a po aplikacji tak otrzymanego produktu na docelowe podłoże i użyciu osłon chroniących przed dostępem tlenu, dalej prowadzi się fotopolimeryzację/fotosieciowanie. W opisie wynalazku nie ma informacji o użyciu estrów kwasu metakrylowego ani innych dodatków reagujących z bezwodnikiem maleinowym jako składników kompozycji do fotopolimeryzacji, a sam sposób jej prowadzenia jest wyłącznie dwuetapowy. Zaznaczono natomiast, że może to być sposób otrzymywania klejów samoprzylepnych. Z publikacji A. Karaśkiewicz i in. „Kopolimery bezwodnika maleinowego i (met)akrylanów modyfikowane składnikami pochodzenia naturalnego jako kompozycje klejowe do wytwarzania plastrów medycznych”, VI Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, streszczenia, Szczecin 10 maja 2021, 34–35 znane są syropy poliakrylanowe wytworzone przez fotoindukowaną polimeryzację w masie monomerów akrylanowego, metakrylanowego i bezwodnika maleinowego, które to syropy następnie modyfikuje się związkami pochodzenia naturalnego w postaci alkoholi terpenowych. Podczas polimeryzacji w masie wykorzystywano jako fotoinicjator związek z grupy tlenków acylofosfiny. Otrzymane kleje wykazywały się niską adhezją i ulegały zniszczeniu kohezyjnemu, co wskazuje na niską gęstość usieciowania.

W znanych ze stanu techniki rozwiązaniach problemem było uzyskanie spoiwa kleju samoprzylepnego zawierającego bezwodnik maleinowy, jako monomer sieciujący, bez zastosowania rozpuszczalników oraz w wyniku jednoetapowej polimeryzacji inicjowanej promieniowaniem UV.

Sposób wytwarzania bezrozpuszczalnikowego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że fotopolimeryzacji w masie poddaje się mieszaninę $6 \div 84,1\%$ wagowych monomerów akrylanowych zawierających od 1 do 18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, $12,9 \div 20\%$ wagowych monomerów metakrylanowych zawierających od 1 do 18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym i $3 \div 20\%$ wagowych bezwodnika maleinowego w obecności $0,1 \div 5$ części wagowych fotoinicjatora rodnikowego na 100 części wagowych mieszaniny monomerów. Przygotowaną mieszaninę monomerów wraz z fotoinicjatorem rodnikotwórczym umieszcza się w reaktorze szklanym, zapatrzonym w mieszadło mechaniczne, termoparę, układ dozujący gaz inerty oraz wkraplacz (opcjonalnie). Opcjonalnie można wkraplać część mieszaniny do uprzednio umieszczonej części mieszaniny w reaktorze. Fotopolimeryzację w masie prowadzi się z wykorzystaniem naświetlania średniociśnieniową lampą rtęciową UV-A o długości fali 320–380 nm. Następnie do utworzonego syropu polimerowego dodaje się 1 lub 2 mole hydroksyakrylanu, w postaci akrylanu 2-hydroksyetylu, akrylanu 3-hydroksypropylu lub akrylanu 4-hydroksybutylu w przeliczeniu na 1 mol użytego bezwodnika maleinowego i prowadzi reakcję estryfikacji włączonego w strukturę kopolimeru oraz wolnego bezwodnika maleinowego, obecnych w wytworzonym syropie polimerowym. Proces estryfikacji prowadzi się w temperaturze $6 \div 90^\circ\text{C}$ mieszając składniki przez $3 \div 6$ godzin i ma on na celu otwarcie pierścienia bezwodnika maleinowego, przez co łańcuch kopolimeru (met)akrylanowego w syropie polimerowym jest wzbogacony o wiszące wiązania nienasycone zdolne do fotosieciowania na etapie naświetlania filmu klejowego, a estry powstałe w wyniku reakcji niezwiązanego bezwodnika maleinowego, obecnego w syropie, również są wzbogacone o dodatkowe wiązanie nienasycone, zdolne do fotosieciowania, przez co ogólnie zwiększa się gęstość usieciowania filmu polimerowego. Dodaje się po $1 \div 5$ części wagowych fotoinicjatora rodnikowego oraz $0 \div 5$ części wagowych wielofunkcyjnego akrylanu, oba na 100 części wagowych syropu polimerowego. Fotoinicjatory rodnikowe dodaje się po raz drugi w celu fotopolimeryzacji nieprzereagowanych monomerów (akrylanowych, metakrylanowych oraz bezwodnika maleinowego czy jego nienasyconych estrów powstałych podczas procesu estryfikacji) na etapie naświetlania filmu klejowego w celu utworzenia wyrobu samoprzylepnego. Natomiast opcjonalny dodatek wielofunkcyjnych akrylanów ma zwiększyć gęstość usieciowania filmu klejowego, przez co zwiększyć jego kohezję. Składniki miesza się, powleka na nośnik i naświetla się za pomocą średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie UV-A, UV-B i UV-C o długości fali 230–380 nm uzyskując filmy klejowe o gramaturze od $15\text{--}120 \text{ g/m}^2$. Jako fotoinicjatory rodnikotwórcze (dodawane za pierwszym i za drugim razem), rozpoczynające reakcję fotopolimeryzacji w wyniku wzbudzenia cząsteczek i ich fotolizy na odpowiednie rodniki, stosuje się korzystnie α -hydroksyfenony i/lub tlenki acylofosfiny. W sposobie dawka promieniowania UV-A podczas fotopolimeryzacji wynosi mniej niż 30 mW/cm^2 ,

a czas naświetlania od 5 do 60 minut. Jako monomery akrylanowe stosuje się estry kwasu akrylowego, których homopolimery charakteryzują się temperaturą zeszklenia niższą niż 0°C (najlepiej w zakresie -7 ÷ -20°C) (znane w technologii klejów samoprzylepnych, zgodnie z „Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology” (Donatas Santas, N. Y., 1989 r.). Korzystnie jako monomery akrylanowe stosuje się akrylan metylu, akrylan etylu, akrylan n-butylu, akrylan n-pentylu, akrylan n-heksylu, akrylan n-heptylu, akrylan n-oktylu, akrylan nonylu, akrylan cykloheksylu, akrylan 2-etyloheksylu i/lub akrylan izooktylu. Jako monomery metakrylanowe stosuje się estry kwasu metakrylowego, których homopolimery charakteryzują się temperaturą zeszklenia wyższą niż 0°C (najlepiej w zakresie 20 ÷ 100°C) (znane w technologii klejów samoprzylepnych, zgodnie z „Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology” (Donatas Santas, N. Y., 1989 r.). Korzystnie jako monomery metakrylanowe stosuje się metakrylan metylu, metakrylan etylu, metakrylan n-butylu, metakrylan laurylu i/lub metakrylan stearylu. Korzystnie jako wielofunkcyjne akrylany stosuje się akrylany z dwoma, trzema lub więcej wiązaniami nienasyconymi (tzw. polifunkcyjne akrylany) np. akrylan 1,6-heksanodiolu, triakrylan trimetylopropanu, uretanoakrylany i/lub epoksyakrylany.

Okazało się, iż można uzyskać bezrozpuszczalnikowe spoiwa klejowe, a z nich poliakrylanowe kleje samoprzylepne, zdolne do fotosieciowania poprzez zmieszanie syropu metakrylanowego (roztworu kopolimeru metakrylany – bezwodnik maleinowy w nieprzereagowanych monomerach) i hydroksyakrylanów ewentualnie przy dodatku wielofunkcyjnych akrylanów oraz dodatkowej porcji fotoinicjatora rodnikowego, a następnie powleczeniu na nośnik i sieciowaniu promieniowaniem UV. Zaletą rozwiązania jest możliwość uzyskania bezrozpuszczalnikowych klejów sieciowanych promieniowaniem ultrafioletowym w sposób szybki (w ciągu kilkudziesięciu minut, a nie kilku godzin jak w przypadku klasycznej metody otrzymywanych klejów bezrozpuszczalnikowych), ekologiczny (bez użycia rozpuszczalników), energooszczędny oraz ze 100-tu procentowym wykorzystaniem wszystkich monomerów i dodatkowych związków użytych do otrzymania kompozycji klejowej.

Wynalazek jest bliżej przedstawiony w poniższych przykładach wykonania. Otrzymane według przykładów syropy polimerowe zostały zbadane pod kątem lepkości (przy użyciu wiskozymetru Brookfield'a) oraz konwersji monomerów (metodą termograwimetryczną, polegającą na określeniu suchej masy próbki po ogrzewaniu przez 2 h w temperaturze 110°C w wagosuszarce). Natomiast wytworzone kleje samoprzylepne poddaje się badaniom podstawowych właściwości samoprzylepnych, tj. adhezji do podłoża stalowego pod kątem 180° wg normy AFERA 5001, kleistości wg normy AFERA 5015 oraz kohezji w 20°C wg AFERA 5012.

Przykład I

W znajdującym się w łaźni wodnej reaktorze szklanym zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, termometr oraz układ dozujący gaz inertny (azot) umieszcza się mieszaninę monomerów, tj. 85 g akrylanu butylu (84,1% wag.), 13 g metakrylanu butylu (12,9% wag.) i 3 g bezwodnika maleinowego (3% wag.) wraz z fotoinicjatorem rodnikowym w postaci α -hydroksyalkilofenonu, tj. 2 g Omnirad 127 (2 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów). Przed procesem naświetlenia nad mieszaniną składników przepuszcza się gaz obojętny przez 10 min. Po tym czasie włącza się źródło promieniowania UV, tj. punktową lampę średniociśnieniową Honle VG UVAHAND 250 GS, i prowadzi proces naświetlania przez 15 min. przy natężeniu promieniowania 30 mW/cm^2 , utrzymując temperaturę pokojową (dzięki zastosowaniu łaźni wodnej z wodą i lodem). Tak otrzymany syrop polimerowy charakteryzuje się konwersją monomerów rzędu 56% wag. i lepkością 5 Pa·s. Do 100 g otrzymanego roztworu dodaje się następnie 7,09 g hydrksyakrylanu – akrylanu 2-hydroksyetylu (tj. w przeliczeniu to 2 mole hydroksyakrylanu na 1 mol użytego do reakcji bezwodnika maleinowego). Uzyskaną mieszaninę poddaje się estryfikacji w temp. 60°C przez 6 h. Po reakcji kompozycję klejową modyfikuje się jeszcze poprzez dodatek fotoinicjatora rodnikowego Omnirad 184 w ilości 1 cz. wag./100 cz. wag. syropu polimerowego. Uzyskaną w ten sposób kompozycję klejową aplikuje się na folię poliestrową (uzyskując film klejowy o gramaturze 15 g/m^2) i sieciuje za pomocą średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie w zakresie 230–380 nm przy dawce promieniowania UV 1 J/cm^2 . Wyniki badań właściwości samoprzylepnych uzyskanych filmów klejowych zestawiono w tabeli 1.

Przykład II

W znajdującym się w łaźni wodnej reaktorze szklanym zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, termometr oraz układ dozujący gaz inertny (azot) umieszcza się mieszaninę monomerów, tj. 40 g akrylanu butylu i 20 g akrylanu 2-etyloheksylu (razem 60% wag.), 20 g metakrylanu etylu (20% wag.) i 20 g bezwodnika maleinowego (20% wag.) wraz z fotoinicjatorem rodnikowym w postaci tlenku acylofosfiny Omnirad TPO (0,1 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów). Przed procesem naświetlenia nad

mieszaniną składników przepuszcza się gaz obojętny przez 10 min. Po tym czasie włącza się źródło promieniowania UV, tj. punktową lampę średniociśnieniową Honle VG UVAHAND 250 GS, i prowadzi proces naświetlania przez 60 min. przy natężeniu promieniowania 10 mW/cm^2 , utrzymując temperaturę pokojową (dzięki zastosowaniu łaźni wodnej z wodą i lodem). Tak otrzymany syrop polimerowy charakteryzuje się konwersją monomerów rzędu 73% wag. i lepkością $15 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Do 100 g otrzymanego roztworu dodaje się następnie 28,8 g hydroksyakrylanu – akrylanu 4-hydroksybutylu (tj. w przeliczeniu to 1 mol hydroksyakrylanu na 1 mol użytego do reakcji bezwodnika maleinowego). Uzyskaną mieszaninę poddaje się estryfikacji w temp. 90°C przez 3 h. Po reakcji kompozycję klejową modyfikuje się jeszcze poprzez dodatek fotoinicjatora rodnikowego Omnirad 127 w ilości 2 cz. wag./100 cz. wag. syropu polimerowego. Uzyskaną w ten sposób kompozycję klejową aplikuje się na folię poliesterową (uzyskując film klejowy o gramaturze 60 g/m^2) i sieciuje za pomocą średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie w zakresie 230–380 nm przy dawce promieniowania UV 2 J/cm^2 . Wyniki badań właściwości samoprzylepnych uzyskanych filmów klejowych zestawiono w tabeli 1.

Przykład III

W znajdującym się w łaźni wodnej reaktorze szklanym zaopatrzonym w mieszałdo mechaniczne, termometr oraz układ dozujący gaz inertny (azot) umieszcza się mieszaninę monomerów, tj. 25 g akrylanu izooktylu i 45 g akrylanu butylu (razem 73,7% wag.), 15 g metakrylanu metylu (15,8% wag.) i 10 g bezwodnika maleinowego (10,5% wag.) wraz z fotoinicjatorem rodnikowym w postaci mieszaniny tlenków acylofosfiny Omnirad 2022 w ilości 2 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów. Przed procesem naświetlenia nad mieszaniną składników przepuszcza się gaz obojętny przez 10 min. Po tym czasie włącza się źródło promieniowania UV, tj. punktową lampę średniociśnieniową Honle VG UVAHAND 250 GS, i prowadzi proces naświetlania przez 5 min. przy natężeniu promieniowania 15 mW/cm^2 , utrzymując temperaturę pokojową (dzięki zastosowaniu łaźni wodnej z wodą i lodem). Tak otrzymany syrop polimerowy charakteryzuje się konwersją monomerów rzędu 40% wag. i lepkością $4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Do 100 g otrzymanego roztworu dodaje się następnie 13 g hydroksyakrylanu – akrylanu 3-hydroksypropylu (tj. w przeliczeniu to 1 mol hydroksyakrylanu na 1 mol użytego do reakcji bezwodnika maleinowego). Uzyskaną mieszaninę poddaje się estryfikacji w temp. 80°C przez 5 h. Po reakcji kompozycję klejową modyfikuje się jeszcze poprzez dodatek fotoinicjatora rodnikowego Omnirad 184 w ilości 5 cz. wag./100 cz. wag. syropu polimerowego oraz wielofunkcyjnym akrylanem – triakrylanem trimetylopropanu w ilości 5 cz. wag./100 cz. wag. syropu polimerowego. Uzyskaną w ten sposób kompozycję klejową aplikuje się na folię poliesterową (uzyskując film klejowy o gramaturze 90 g/m^2) i sieciuje za pomocą średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie w zakresie 230–380 nm przy dawce promieniowania UV $0,5 \text{ J/cm}^2$. Wyniki badań właściwości samoprzylepnych uzyskanych filmów klejowych zestawiono w tabeli 1.

Przykład IV

W znajdującym się w łaźni wodnej reaktorze szklanym zaopatrzonym w mieszałdo mechaniczne, termometr oraz układ dozujący gaz inertny (azot) umieszcza się mieszaninę monomerów, tj. 70 g akrylanu butylu i 10 g akrylanu etylu (razem 67,8% wag.), 18 g metakrylanu laurylu (15,2% wag.) i 20 g bezwodnika maleinowego (17% wag.) wraz z fotoinicjatorem rodnikowym w postaci mieszaniny tlenków acylofosfiny hydroksyketonów Omnirad 2021 w ilości 0,5 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów. Przed procesem naświetlenia nad mieszaniną składników przepuszcza się gaz obojętny przez 10 min. Po tym czasie włącza się źródło promieniowania UV, tj. punktową lampę średniociśnieniową Honle VG UVAHAND 250 GS, i prowadzi proces naświetlania przez 5 min. przy natężeniu promieniowania 10 mW/cm^2 , utrzymując temperaturę pokojową (dzięki zastosowaniu łaźni wodnej z wodą i lodem). Tak otrzymany syrop polimerowy charakteryzuje się konwersją monomerów rzędu 80% wag. i lepkością $12 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Do 100 g otrzymanego roztworu dodaje się następnie 23 g hydroksyakrylanu – akrylanu 2-hydroksyetylu (tj. w przeliczeniu to 1 mol hydroksyakrylanu na 1 mol użytego do reakcji bezwodnika maleinowego). Uzyskaną mieszaninę poddaje się estryfikacji w temp. 90°C przez 6 h. Po reakcji kompozycję klejową modyfikuje się jeszcze poprzez dodatek fotoinicjatora rodnikowego Omnirad TPOL w ilości 3 cz. wag./100 cz. wag. syropu polimerowego oraz wielofunkcyjnym akrylanem – diakrylanem 1,6-heksanodiolu w ilości 3 cz. wag./100 cz. wag. syropu polimerowego. Uzyskaną w ten sposób kompozycję klejową aplikuje się na folię poliesterową (uzyskując film klejowy o gramaturze 120 g/m^2) i sieciuje za pomocą średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie w zakresie 230–380 nm przy dawce promieniowania UV $1,5 \text{ J/cm}^2$. Wyniki badań właściwości samoprzylepnych uzyskanych filmów klejowych zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Film klejowy wg przykładu	Adhezja [N/25 mm]	Kleistość [N]	Kohezja w 20°C [h]
I	9,8	10,8	54
II	8,6	11,5	68
III	10,4	8,5	72
IV	12,8	11,0	72

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezrozpuszczalnikowego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego, **znamienny tym**, że fotopolimeryzacji w masie poddaje się mieszaninę 60÷84,1% wagowych monomerów akrylanowych zawierających od 1 do 18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, 12,9÷20% wagowych monomerów metakrylanowych zawierających od 1 do 18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym i 3÷20% wagowych bezwodnika maleinowego w obecności 0,1÷5 części wagowych fotoinicjatora rodnikowego na 100 części wagowych mieszaniny monomerów, przy czym fotopolimeryzację w masie prowadzi się z wykorzystaniem naświetlania średniociśnieniową lampą rtęciową UV-A o długości fali 320–380 nm, następnie do utworzonego syropu polimerowego dodaje się 1 lub 2 mole hydroksyakrylanu w postaci akrylanu 2-hydroksyetylu, akrylanu 3-hydroksypropylu lub akrylanu 4-hydroksybutylu w przeliczeniu na 1 mol użytego bezwodnika maleinowego i prowadzi reakcję estryfikacji w temperaturze 60÷90°C mieszając składniki przez 3÷6 godzin, po czym dodaje się 1÷5 części wagowych fotoinicjatora rodnikowego oraz 0÷5 części wagowych wielofunkcyjnego akrylanu, oba na 100 części wagowych syropu polimerowego, miesza się, powleka na nośnik i naświetla się za pomocą średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie UV-A, UV-B i UV-C o długości fali 230–380 nm uzyskując filmy klejowe o gramaturze od 15–120 g/m², przy czym jako fotoinicjator rodnikowy stosuje się α -hydroksyfenony i/lub tlenki acylofosfiny, zaś dawka promieniowania UV-A podczas fotopolimeryzacji wynosi mniej niż 30 mW/cm², a czas naświetlania od 5 do 60 minut.
2. Sposób wytwarzania bezrozpuszczalnikowego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako monomery akrylanowe stosuje się akrylan metylu, akrylan etylu, akrylan n-butylu, akrylan n-pentylu, akrylan n-heksylu, akrylan n-heptylu, akrylan n-oktylu, akrylan nonylu, akrylan cykloheksylu, akrylan 2-etyloheksylu i/lub akrylan izooktylu.
3. Sposób wytwarzania bezrozpuszczalnikowego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako monomery metakrylanowe stosuje się metakrylan metylu, metakrylan etylu, metakrylan n-butylu, metakrylan laurylu i/lub metakrylan stearylu.
4. Sposób wytwarzania bezrozpuszczalnikowego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wielofunkcyjne akrylany stosuje się akrylan 1,6-heksanodiolu, triakrylan trimetylopropanu, uretanoakrylany i/lub epoksyakrylany.