

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **219719**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **394675**

(51) Int.Cl.  
**C09J 7/02 (2006.01)**  
**C09J 11/08 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **27.04.2011**

(54)

**Sposób modyfikacji poliakrylanowych klejów samoprzylepnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**05.11.2012 BUP 23/12**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**30.06.2015 WUP 06/15**

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET  
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,  
Szczecin, PL  
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JAN ZAWADIAK, Gliwice, PL  
ADAM ANDRZEJ MAREK, Ruda Śląska, PL  
ZBIGNIEW CZECH, Dobra, PL  
AGNIESZKA KOWALCZYK, Szczecin, PL  
BARBARA HEFCZYK, Tarnowskie Góry, PL  
MONIKA ŁĄGIEWCZYK, Cychry, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Renata Zawadzka**

**PL 219719 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji poliakrylanowych klejów samoprzylepnych zawierających w swojej strukturze grupy karboksylowe.

Z opisu patentowego US nr 4 861 843 znany jest sposób wytwarzania jonomerów otrzymanych na drodze modyfikacji karboksylowanych polipropylenów poprzez reakcję z organicznymi kwasami karboksylowanymi oraz związkami wyłapującymi wolne rodniki. Sieciowanie otrzymanych w ten sposób jonomerów następuje poprzez zastosowanie związków metaloorganicznych metali wielowartościowych.

Z europejskiej publikacji EP nr 0 318 115 znany jest sposób wytwarzania karboksylowanych polimerów na bazie polipropylenu z organicznymi kwasami karboksylowymi i ich zastosowanie do produkcji jonomerów.

Z międzynarodowej publikacji zgłoszenia WO nr 2010/069 800 znane są kleje samoprzylepne na bazie mieszaniny kauczuku naturalnego i poliakrylanów modyfikowane olefinami na bazie polipropylenu.

Poliakrylanowe kleje samoprzylepne zbudowane na bazie typowych alkiloakrylanów, hydroksyloakrylanów oraz kwasu akrylowego są za bardzo polarne i nie wykazują tym samym odpowiednio wysokiej adhezji do niskoenergetycznych substratów, takich jak polietylen, czy polipropylen. W celu polepszenia adhezji kleju do polietylenu oraz polipropylenu stosuje się do modyfikacji kleju poliolefiny, przeważnie w postaci polietylenów, polipropylenów lub polibutadienów. Tego typu poliakrylanowe kleje samoprzylepne modyfikowane poliolefinami wykazują wprawdzie dostateczną adhezję do powierzchni niskoenergetycznych, charakteryzują się jednak migracją niezwiązanej chemicznie poliolefiny, jak również brakiem odpowiednio wysokiej kohezji w podwyższonych temperaturach.

Celem wynalazku jest opracowanie nowego sposobu modyfikacji klejów pozwalającego na usunięcie powyższych niedogodności.

Sposób modyfikacji poliakrylanowych klejów samoprzylepnych, według wynalazku, zawierających w swojej strukturze grupy karboksylowe, charakteryzuje się tym, że do poliakrylanowego kleju dodaje się karboksylowane polipropyleny i związek sieciujący reagujący z grupami karboksylowymi.

Istota wynalazku polega na tym, że występowanie grup karboksylowych, zarówno w kleju samoprzylepnym, jak i w polipropylenie w obecności związków sieciujących reagujących z grupami karboksylowymi pozwala na chemiczne wbudowanie podczas procesu sieciowania polipropylenów.

Stosuje się karboksylowane polipropyleny charakteryzujące się liczbą kwasową pomiędzy 12 a 30.

Jako związki sieciujące reagujące z grupami karboksylowymi stosuje się chelaty metali, wielofunkcyjne propylenoiminy, wielofunkcyjne izocyjaniany i/lub żywice aminowe.

Korzystnie, poliakrylanowe kleje samoprzylepne wytwarza się na drodze polimeryzacji rodnikowej monomerów alkiloakrylanowych, hydroksyloakrylanów i nienasyconych kwasów karboksylowych.

Korzystnie, jako nienasycone kwasy karboksylowe stosuje się kwas akrylowy, metakrylowy, winylooctowy,  $\beta$ -akryloilooksypropionowy, maleinowy, fumarowy, itakonowy i/lub trichloroakrylowy.

Modyfikowane w ten sposób poliakrylanowe rozpuszczalnikowe kleje samoprzylepne powleka się na dehezyjnej silikonowanej folii (taśmy transferowe w postaci filmów klejowych), folii poliestrowej (jednostronne taśmy samoprzylepne) lub na silikonowanym papierze dehezyjnym, a następnie po usieciowaniu transferuje na właściwy nośnik, którym może być folia polimerowa, włóknina lub pianka polimerowa (dwustronne materiały samoprzylepne). W kanale suszącym zachodzi jednocześnie odparowanie rozpuszczalnika oraz proces sieciowania. Otrzymany usieciowany poliakrylanowy film samoprzylepny stosowany jest do otrzymywania transferowych (bežnośnikowych) taśm samoprzylepnych. Po powleczeniu usieciowanego filmu klejowego metodą transferową na odpowiednim nośniku można otrzymać wysokowartościowe jednostronne lub dwustronne taśmy samoprzylepne.

Zaletą wynalazku jest to, że eliminuje niedogodności klejów znanych ze stanu techniki niemodyfikowanych, czyli stosunkowo niską adhezję do powierzchni niskoenergetycznych substratów, co pozwala na ich praktyczne zastosowanie.

Zastosowanie karboksylowanych propylenów do modyfikacji poliakrylanowych klejów samoprzylepnych umożliwia otrzymanie produktów samoprzylepnych w postaci dwustronnych, jednostronnych oraz transferowych taśm samoprzylepnych, charakteryzujących się doskonałymi właściwościami adhezyjnymi do niskoenergetycznych substratów, takich jak polietylen oraz polipropylen oraz bardzo wysoką kohezją w podwyższonych temperaturach. Zastosowanie, w trakcie modyfikacji poliakrylano-

wego kleju samoprzylepnego, związku sieciującego reagującego z grupami karboksylowymi, ułatwia wbudowanie karboksylovanego polipropylenu w strukturę kleju, co uniemożliwia jego migrację z kleju samoprzylepnego w trakcie aplikacji.

Wynalazek ilustrują bliżej poniższe przykłady 1–6. Właściwości uzyskanego w ten sposób materiału samoprzylepnego testowano na adhezję mierzoną w 20°C do polietylenu (PE) oraz polipropylenu (PP) wg międzynarodowej normy AFERA 4001 oraz na kohezję, mierzoną na stali w temperaturach 20°C oraz 70°C wg międzynarodowej normy AFERA 4012. Otrzymane wyniki pomiarów, w tym również kleju niemodyfikowanego, przedstawiono w tabeli.

#### Przykład 1

Do rozpuszczalnikowego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego zbudowanego z 85% wag. akrylanu butylu, 10% wag. akrylanu 2-hydroksyetylu oraz 5% wag. kwasu akrylowego dodano 5% wag., w odniesieniu do masy polimeru, karboksylovanego polipropylenu o liczbie kwasowej 12,4. Po homogenizacji, do zmodyfikowanego w ten sposób kleju samoprzylepnego dodano 0,5% wag., w odniesieniu do masy polimeru, wielofunkcyjnej propylenoiminy Trazidin VN (firma Tramac/Japonia), powlekano o gramaturze 60 g/m<sup>2</sup> na foli poliestrowej, a następnie suszono 15 min w temperaturze 120°C.

#### Przykład 2

Do rozpuszczalnikowego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego zbudowanego z 90% wag. akrylanu 2-etyloheksyłu oraz 10% wag. kwasu β-akryloilooksypropionowego dodano 30% wag., w odniesieniu do masy polimeru, karboksylovanego polipropylenu o liczbie kwasowej 27,8. Po homogenizacji, do zmodyfikowanego w ten sposób kleju samoprzylepnego dodano 1,5% wag., w odniesieniu do masy polimeru, acetyloacetonianu glinu AIACA (firma Wacker/Niemcy), powlekano o gramaturze 60 g/m<sup>2</sup> na foli poliestrowej, a następnie suszono 15 min w temperaturze 120°C.

#### Przykład 3

Do rozpuszczalnikowego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego zbudowanego z 70% wag. akrylanu butylu, 27% wag. akrylanu metylu oraz 3% wag. kwasu maleinowego dodano 10% wag., w odniesieniu do masy polimeru, karboksylovanego polipropylenu o liczbie kwasowej 20,6. Po homogenizacji, do zmodyfikowanego w ten sposób kleju samoprzylepnego dodano 3% wag. diizocyjanianu izoformonu (firma Evonik/Niemcy), powlekano o gramaturze 60 g/m<sup>2</sup> na foli poliestrowej, a następnie suszono 15 min w temperaturze 120°C.

#### Przykład 4

Do rozpuszczalnikowego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego zbudowanego z 60% wag. akrylanu butylu, 30% wag. akrylanu 2-hydroksyetylu oraz 7% wag. kwasu akrylowego oraz 3% wag. kwasu β-akryloilooksypropionowego dodano 15% wag., w odniesieniu do masy polimeru, karboksylovanego polipropylenu o liczbie kwasowej 19,7. Po homogenizacji, do zmodyfikowanego w ten sposób kleju samoprzylepnego dodano 5% wag., w odniesieniu do masy polimeru, żywicy aminowej Cymel 303 (firma Cytec/USA), powlekano o gramaturze 60 g/m<sup>2</sup> na foli poliestrowej, a następnie suszono 15 min w temperaturze 120°C.

#### Przykład 5

Do rozpuszczalnikowego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego zbudowanego z 50% wag. akrylanu izooktylu, 43% wag. akrylanu butylu oraz 7% wag. kwasu akrylowego dodano 15% wag., w odniesieniu do masy polimeru, karboksylovanego polipropylenu o liczbie kwasowej 14,5 oraz 10% wag. karboksylovanego polipropylenu o liczbie kwasowej 27,8. Po homogenizacji, do zmodyfikowanego w ten sposób kleju samoprzylepnego dodano 0,1% wag., w odniesieniu do masy polimeru, wielofunkcyjnej iminy Neocryl CX-100 (firma ICF Anglia), powlekano o gramaturze 60 g/m<sup>2</sup> na foli poliestrowej, a następnie suszono 15 min w temperaturze 120°C.

#### Przykład 6

Do rozpuszczalnikowego poliakrylanowego kleju samoprzylepnego zbudowanego z 70% wag. akrylanu butylu, 20% wag. akrylanu etylu, 7% wag. kwasu akrylowego oraz 3% wag. kwasu trichloroakrylowego dodano 35% wag., w odniesieniu do masy polimeru, karboksylovanego polipropylenu o liczbie kwasowej 14,5. Po homogenizacji, do zmodyfikowanego w ten sposób kleju samoprzylepnego dodano 0,3% wag., w odniesieniu do masy polimeru, acetyloacetonianu tytanu TIACA (Firma Du-Point/USA) oraz 0,7% wag. żywicy aminowej Luwipal 044 (firma BASF/Niemcy), powlekano o gramaturze 60 g/m<sup>2</sup> na foli poliestrowej, a następnie suszono 15 min w temperaturze 120°C.

Tabela

| Klej wg przykładu                   | Adhezja [N] |      | Kohezja [N] |      |
|-------------------------------------|-------------|------|-------------|------|
|                                     | PE          | PP   | 20°C        | 70°C |
| 1                                   | 8,1         | 10,0 | 90          | 30   |
| 1 (bez dodatku karboksylowanego PP) | 6,0         | 8,2  | 90          | 28   |
| 2                                   | 12,7        | 13,8 | 90          | 40   |
| 2 (bez dodatku karboksylowanego PP) | 9,0         | 10,2 | 90          | 35   |
| 3                                   | 9,3         | 10,6 | 90          | 34   |
| 3 (bez dodatku karboksylowanego PP) | 6,9         | 8,1  | 90          | 30   |
| 4                                   | 10,4        | 11,1 | 90          | 36   |
| 4 (bez dodatku karboksylowanego PP) | 7,6         | 8,4  | 90          | 30   |
| 5                                   | 11,8        | 12,6 | 90          | 40   |
| 5 (bez dodatku karboksylowanego PP) | 6,4         | 7,9  | 90          | 35   |
| 6                                   | 13,3        | 15,1 | 90          | 40   |
| 6 (bez dodatku karboksylowanego PP) | 5,9         | 7,4  | 90          | 32   |

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikacji poliakrylanowych klejów samoprzylepnych zawierających w swojej strukturze grupy karboksylowe polegający na dodaniu poliolefiny, **znamienny tym**, że do poliakrylanowego kleju dodaje się karboksylowane polipropyleny i związek sieciujący reagujący z grupami karboksylowymi.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się karboksylowane polipropyleny charakteryzujące się liczbą kwasową pomiędzy 12 a 30.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki sieciujące reagujące z grupami karboksylowymi stosuje się chelaty metali, wielofunkcyjne propylenoiminy, wielofunkcyjne izocyjaniiny i/lub żywice aminowe.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poliakrylanowe kleje samoprzylepne wytwarza się na drodze polimeryzacji rodnikowej monomerów alkiloakrylanowych, hydroksyloakrylanów i nienasyconych kwasów karboksylowych.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako nienasycone kwasy karboksylowe stosuje się kwas akrylowy, metakrylowy, winylooctowy,  $\beta$ -akryloilooksypropionowy, maleinowy, fumarowy, itakonowy i/lub trichloroakrylowy.