

Sieciowalna promieniowaniem UV kompozycja polimerowa

Przedmiotem wynalazku jest sieciowalna promieniowaniem UV kompozycja polimerowa zawierająca fotoreaktywne kopolimery (met)akrylanowe i kationowy fotoinicjator. Sieciowane kationowo kopolimery poliakrylanowe, szczególnie w postaci klejów samoprzylepnych charakteryzują się dużą wytrzymałością wewnętrzną (kohezją), wysoką lepnością oraz wysoką adhezją do różnorodnych substratów, takich jak metale, szkło, drewno, materiały ceramiczne oraz do szerokiej gamy tworzyw sztucznych.

Z patentu japońskiego JP 1186876 znane są sieciowane UV polimery akrylanowe zawierające grupy epoksydowe z zastosowaniem komercyjnie dostępnych fotoinicjatorów kationowych. Z patentu japońskiego JP 2008-208149 znane są sieciowane UV kopolimery akrylanowe zawierające 1,3-epoksypropan (tlenek trójmetylenu) jako rozcieńczalnik fotoreaktywny. Z patentów japońskich JP 19940816 oraz JP 1996060127 znane są sieciowane UV polimery akrylanowe zawierające wielofunkcyjne poliole oraz grupy hydroksylowe. Z opisu patentowego WO 2011/112643 znane są sieciowane kationowo promieniowaniem UV poliakrylanowe kleje samoprzylepne na bazie alkilo(met)akrylanów zawierające grupy funkcyjne w postaci grup epoksydowych lub/i grup 1,3-epoksypropanowych oraz fotoinicjator kationowy. Jako fotoinicjator kationowy stosowane są pochodne tioksantonu zbudowane z kationu tioksantonowego oraz anionu sześćciofluoroantymonowego. Fotoinicjatory kationowe i ich zastosowanie do sieciowania kationowego fotoreaktywnych polimerów znane jest i praktykowane od wielu lat w przemyśle fotoreaktywnych klejów i tworzyw sztucznych (Fotochemia Polimerów Teoria i Zastosowanie, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2003). Typowe komercyjne fotoinicjatory kationowe zbudowane są na bazie soli, które zawierają kationy arylojdiodoniowe, arylo Diazoniowe, triarylosulfoniowe oraz nienukleofilowe aniony: BF_4^- , BF_6^- , AsF_6^- oraz SbF_6^- . Z opisu polskiego zgłoszenia patentowego P 401200 znana jest sieciowalna promieniowaniem UV kompozycja polimerowa zawierająca fotoreaktywne kopolimery (met)akrylanowi, które stanowią produkt reakcji 50 do 95 % wagowych alkilanowych monomerów (met)akrylanowych, zawierających od 1 do 12 atomów węgla w łańcuchu bocznym grupy alkilowej z 5 do 50 % wagowych monomerów zawierających grupy epoksydowe i z 0 do 20 % wagowych monomerów (met)akrylanowych zawierających grupy hydroksylowe, przy czym stężenie wszystkich monomerów fotoreaktywnego kopolimeru (met)akrylanowego wynosi 100 % wagowych

oraz kationowe fotoinicjatory. W kompozycji tej jako kationowy fotoinicjator stanowi pochodna 2-metylobenzotiazolu. Stężenie kationowego fotoinicjatora wynosi od 0,1 % wagowych do 10,0 wagowych w odniesieniu do całkowitej masy fotoreaktywnego kopolimeru (met)akrylanowego.

Zadaniem proponowanego wynalazku jest synteza nowych fotoreaktywnych kopolimerów poliakrylanowych z zastosowaniem pochodnych 2,3,3-trimetyloindoleniny jako fotoinicjatorów kationowych w procesie sieciowania fotoreaktywnych kopolimerów akrylanowych przy użyciu promieniowania ultrafioletowego (UV).

Sieciowalna promieniowaniem UV kompozycja polimerowa, według wynalazku, zawierające fotoreaktywne kopolimery (met)akrylanowi, które stanowią produkt reakcji 50 do 95 % wagowych alkilanowych monomerów (met)akrylanowych, zawierających od 1 do 12 atomów węgla w łańcuchu bocznym grupy alkilowej z 5 do 50 % wagowych monomerów zawierających grupy epoksydowe i z 0 do 20 % wagowych monomerów (met)akrylanowych zawierających grupy hydroksylowe, przy czym stężenie wszystkich monomerów fotoreaktywnego kopolimeru (met)akrylanowego wynosi 100 % wagowych oraz kationowy fotoinicjator. Istota wynalazku jest to, że kationowy fotoinicjator stanowi pochodna 2,3,3-trimetyloindoleniny o wzorze 1, gdzie n wynosi 1 albo 6. Stężenie kationowego fotoinicjatora wynosi od 0,1 % wagowych do 10% wagowych w odniesieniu do całkowitej masy fotoreaktywnego kopolimeru (met)akrylanowego. Korzystnie (met)akrylan alkilowy zawierający od 1 do 12 atomów węgla w łańcuchu bocznym grupy alkilowej stanowi (met)akrylan metylu, (met)akrylan etylu, (met)akrylan propylu, (met)akrylan butylu, (met)akrylan pentylu, (met)akrylan heksylu, (met)akrylan heptylu, (met)akrylan oktylu, (met)akrylan izooktylu, (met)akrylan 2-etyloheksylu, (met)akrylan 2-metyloheptylu, (met)akrylan nonylu, (met)akrylan decylu i/lub (met)akrylan dodecylu. Zastosowanie (met)akrylanów alkilowych, zawierających od 1 do 3 atomów węgla w łańcuchu bocznym grupy alkilowej do syntezy poliakrylanowych klejów samoprzylepnych bądź folii poliakrylanowych, umożliwia wzrost ich kohezji. Zastosowanie (met)akrylanów alkilowych zawierających od 4 do 12 atomów węgla w łańcuchu bocznym grupy alkilowej do syntezy polimerów pozwala na regulowanie właściwości adhezyjnych kompozycji klejowej, takich jak tack oraz adhezja, a w przypadku folii polimerowych na poprawę elastyczności oraz wydłużenia względnego. Korzystnie monomery zawierające grupy epoksydowe stanowi (met)akrylan glicydyli, eter alliloglicydylowy lub 4-winylo-1-cykloheksyleno-1,2-epoksyd. Składnik ten jest

niezbędny, ponieważ sieciowanie fotoreaktywnych poliakrylanowych klejów samoprzylepnych przebiega według mechanizmu kationowego. Korzystnie (met)akrylan zawierający grupy hydroksylowe stanowi (met)akrylan 2-hydroksyetylu, (met)akrylan 1-hydroksypropylu, (met)akrylan 2-hydroksypropylu lub (met)akrylan 4-hydroksybutylu. Dodatek tych monomerów może zwiększyć dodatkowo kohezję kopolimerów akrylanowych. Fotoreaktywne polimery akrylanowe, a w szczególności poliakrylanowe kleje samoprzylepne, mogą być sieciowane jako kleje rozpuszczalnikowe syntetyzowane w temperaturze wrzenia takich rozpuszczalników organicznych jak: octan etylu, aceton, benzyna o temperaturze wrzenia pomiędzy 60 a 95°C, toluen, n-hexan, n-heptan oraz metyloetyloketon. Najbardziej efektywnymi rozpuszczalnikami w reakcji polimeryzacji są octan etylu, aceton oraz metyloetyloketon.

Zastosowanie efektywnych kationowych fotoinicjatorów w postaci pochodnych 2,3,3-trimetyloindoleniny do sieciowania poliakrylanowych klejów samoprzylepnych umożliwia otrzymanie produktów samoprzylepnych charakteryzujących się doskonałymi właściwościami adhezyjnymi oraz mechanicznymi, a mianowicie dużej kleistości (tacku), wysokiej adhezji oraz wysokiej kohezji. Do uzyskania ww. pożądanych właściwości wystarczy już niewielkie stężenie fotoinicjatorów kationowych rzędu 0,1 % wag. w odniesieniu do masy akrylanowego kopolimeru fotoreaktywnego. Zaletą rozwiązania jest to, że zastosowanie nowych pochodnych 2,3,3-trimetyloindoleniny jako fotoinicjatora kationowego w procesie sieciowania promieniowaniem UV kopolimerów akrylanowych umożliwiło także otrzymanie elastycznych folii poliakrylanowych o dłuższym wydłużeniu względnym niż dla typowych folii polietylenowych. W przypadku wytwarzania folii na bazie (met)akrylanów stosuje się zazwyczaj większe stężenia fotoinicjatorów kationowych na bazie pochodnych 2,3,3-trimetyloindoleniny, dochodzące nawet do 10 % wag. w odniesieniu do masy kopolimeru.

Wynalazek ilustrują bliżej poniższe przykłady syntezy nowych fotoreaktywnych kompozycji polimerowych zawierających fotoreaktywne kopolimery (met)akrylanowe oraz kationowe fotoinicjatory na bazie pochodnych 2,3,3-trimetyloindoleniny. Przykłady 1-4 obrazują otrzymywanie klejów samoprzylepnych, a przykłady 5-6 obrazują otrzymywanie folii.

W celu zbadania podstawowych właściwości usieciowanych klejów samoprzylepnych, takich jak: tack, adhezja oraz kohezja, otrzymane w wyniku polimeryzacji kleje samoprzylepne powlekano o gramaturze 60 g/m² na folię poliestrową, a następnie suszono

10 min w kanale suszącym w temperaturze 105°C w celu odparowania rozpuszczalnika z warstwy kleju samoprzylepnego. Otrzymaną warstwę samoprzylepną kleju poliakrylanowego sieciowano promieniowaniem UV się pod lampą UV Aktiprint-mini 18-2 przy różnych natężeniach promieniowania UV, które mierzono specjalnym integratorem UV.

Właściwości uzyskanego materiału samoprzylepnego w postaci poliestrowej folii samoprzylepnej o gramaturze 60 g/m² testowano na adhezję do stali wg. międzynarodowej normy AFERA 4001 mierzonej w 20°C, tack (kleistość) do stali wg. międzynarodowej normy AFERA 4105 oraz kohezję w temperaturze 20°C oraz 70°C wg. międzynarodowej normy AFERA 4012. Otrzymane wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 1.

W przypadku zastosowania kationowych fotoinicjatorów na bazie pochodnych 2,3,3-trimetyloindoleniny do sieciowania fotoreaktywnych kopolimerów (met)akrylanowych przeznaczonych do wytwarzania folii (met)akrylanowych badano wydłużenie względne usieciowanych UV filmów polimerowych (tabela 2).

Przykład 1 (poliakrylanowy klej samoprzylepny)

W znajdującym się w łaźni olejowej reaktorze o pojemności 1 l zaopatrzonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr oraz wkraplacz umieszcza się 200 g rozpuszczalnika octanu etylu. Octan etylu ogrzewa się do wrzenia, a następnie do wrzącego octanu etylu wkrapla się w ciągu 2 h 200 g mieszaniny złożonej z 100 g akrylanu 2-etyloheksylu (50 % wag.), 100 g akrylanu glicydylu (50 % wag.), oraz 0,2 g inicjatora azowego AIBN (0,1 % wag.). Proces polimeryzacji prowadzi się przez 4 h, otrzymując rozpuszczalnikowy kopolimer akrylanowy o 50 % wag. zawartości polimeru oraz o lepkości 14,5 Pa·s, mierzonej w temperaturze 23°C na wiskozymetrze Rheomat RM 189. Do tak otrzymanego roztworu samoprzylepnego kleju poliakrylanowego dodaje się 0,2 g (0,1 % wag.) fotoinicjatora kationowego 2,3,3-trimetyloindoleniny dla n=1 z anionem jodoniowym. Otrzymany roztwór polimeru powleka się za pomocą rakla na folii poliestrowej, następnie suszy w suszarce przez 10 min w temperaturze 105°C, a następnie sieciuje 8 s pod lampą UV przy natężeniu 500 mJ/cm². Otrzymaną warstwę kleju samoprzylepnego o gramaturze 60 g/m² bada się wg. międzynarodowych norm AFERA na tack, adhezję oraz kohezję.

Przykład 2 (poliakrylanowy klej samoprzylepny)

W znajdującym się w łaźni olejowej reaktorze o pojemności 1 l zaopatrzonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr oraz wkraplacz umieszcza się 200 g

ropuszczalnika octanu etylu. Octan etylu ogrzewa się do wrzenia, a następnie do wrzącego octanu etylu wkrapla się w ciągu 1,5 h 200 g mieszaniny złożonej z 190 g akrylanu butylu (95 % wag.), 10 g metakrylanu glicydylu (5 % wag.), oraz 0,2 g inicjatora azowego AIBN (0,1 % wag.). Proces polimeryzacji prowadzi się przez 3 h, otrzymując rozpuszczalnikowy kopolimer akrylanowy o 50 % wag. zawartości polimeru oraz o lepkości 8,7 Pa·s, mierzonej w temperaturze 23°C na wiskozymetrze Rheomat RM 189. Do tak otrzymanego roztworu samoprzylepnego kleju poliakrylanowego dodaje się 20 g (10 % wag.) fotoinicjatora kationowego 2,3,3-trimetyloindoleniny dla n=6 z anionem jodoniowym. Otrzymany roztwór polimeru powleka się za pomocą rakla na foli poliestrowej, następnie suszy w suszarce przez 10 min w temperaturze 105°C, a następnie sieciuje 10 s pod lampą UV przy natężeniu 800 mJ/cm². Otrzymaną warstwę kleju samoprzylepnego o gramaturze 60 g/m² bada się wg. międzynarodowych norm AFERA na tack, adhezję oraz kohezję. Otrzymane właściwości badanych w ten sposób materiałów samoprzylepnych zamieszczono w tabeli 1.

Przykład 3 (poliakrylanowy klej samoprzylepny)

W znajdującym się w łaźni olejowej reaktorze o pojemności 1 l zaopatrzonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr oraz wkraplacz umieszcza się 200 g rozpuszczalnika złożonego ze 100g octanu etylu oraz 100 g acetonu. Mieszaninę rozpuszczalników ogrzewa się do wrzenia, a następnie wkrapla się w ciągu 3 h 200 g mieszaniny złożonej z 80 g akrylanu butylu (40 % wag.), 80 g akrylanu izooktylu (40 % wag.), 20 g eteru alliloglicydylowego (10 % wag.), 20 g akrylanu 2-hydroksyetylu (10 % wag.) oraz 0,2 g inicjatora azowego AIBN (0,1 % wag.). Proces polimeryzacji prowadzi się przez 2,5 h, otrzymując rozpuszczalnikowy kopolimer akrylanowy o 50 % wag. zawartości polimeru oraz o lepkości 6,6 Pa·s, mierzonej w temperaturze 23°C na wiskozymetrze Rheomat RM 189. Do tak otrzymanego roztworu samoprzylepnego kleju poliakrylanowego dodaje się 40 g (20 % wag.) fotoinicjatora kationowego 2,3,3-trimetyloindoleniny dla n=1 z anionem jodoniowym. Otrzymany roztwór polimeru powleka się za pomocą rakla na foli poliestrowej, następnie suszy w suszarce przez 10 min w temperaturze 105°C, a następnie sieciuje 16 s pod lampą UV przy natężeniu 900 mJ/cm². Otrzymaną warstwę kleju samoprzylepnego o gramaturze 60 g/m² bada się wg. międzynarodowych norm AFERA na tack, adhezję oraz kohezję. Otrzymane właściwości badanych w ten sposób materiałów samoprzylepnych zamieszczono w tabeli 1.

Przykład 4 (poliakrylanowy klej samoprzylepny)

W znajdującym się w łaźni olejowej reaktorze o pojemności 1 l zaopatrzonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr oraz wkraplacz umieszcza się 200 g rozpuszczalnika złożonego ze 100 g octanu etylu oraz 100 g metyloetyloketonu. Mieszaninę rozpuszczalników ogrzewa się do wrzenia, a następnie wkrapla się w ciągu 1 h 200 g mieszaniny złożonej z 80 g akrylanu heptylu (40 % wag.), 400 g akrylanu dodecyłu (20 % wag.), 40 g 4-winylo-1-cyklohyksyleno-1,2-epoksydu (20 % wag.), 40 g akrylanu 4-hydroksybutylu (20 % wag.) oraz 0,2 g inicjatora azowego AIBN (0,1 % wag.). Proces polimeryzacji prowadzi się przez 5 h, otrzymując rozpuszczalnikowy kopolimer akrylanowy o 50 % wag. zawartości polimeru oraz o lepkości 7,3 Pa·s, mierzonej w temperaturze 23°C na wiskozymetrze Rheomat RM 189. Do tak otrzymanego roztwóru samoprzylepnego kleju poliakrylanowego dodaje się 6 g (3 % wag.) fotoinicjatora kationowego 2,3,3-trimetyloindoleniny dla n=6 z anionem jodoniowym. Otrzymany roztwór polimeru powleka się za pomocą rakla na foli poliestrowej, następnie suszy w suszarce przez 10 min w temperaturze 105°C, a następnie sieciuje 6 s pod lampą UV przy natężeniu 700 mJ/cm². Otrzymaną warstwę kleju samoprzylepnego o gramaturze 60 g/m² bada się wg. międzynarodowych norm AFERA na tack, adhezję oraz kohezję. Otrzymane właściwości badanych w ten sposób materiałów samoprzylepnych zamieszczono w tabeli 1.

Przykład 5 (folia poliakrylanowa)

W znajdującym się w łaźni olejowej reaktorze o pojemności 1 l zaopatrzonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr oraz wkraplacz umieszcza się 200 g octanu etylu. Octan etylu ogrzewa się do wrzenia, a następnie do wrzącego octanu etylu wkrapla się w ciągu 2 h 200 g mieszaniny złożonej z 60 g akrylanu butylu (30 % wag.), 60 g metakrylanu butylu (30 % wag.), 60 g metakrylanu glicydylu (30 % wag.), 20 g metakrylanu hydroksyetylu (10 % wag.) oraz 0,2 g inicjatora azowego AIBN (0,1 % wag.). Proces polimeryzacji prowadzi się przez 5 h, otrzymując rozpuszczalnikowy kopolimer akrylanowy o 50 % wag. zawartości polimeru oraz o lepkości 11,8 Pa·s, mierzonej w temperaturze 23°C na wiskozymetrze Rheomat RM 189. Do tak otrzymanego roztwóru polimeru akrylanowego dodaje się 4 g (2 % wag.) fotoinicjatora kationowego 2,3,3-trimetyloindoleniny dla n=6 z anionem jodoniowym. Otrzymany roztwór polimeru powleka się za pomocą rakla na foli poliestrowej, następnie suszy w suszarce przez 10 min w temperaturze 105°C, a następnie sieciuje 10 s pod lampą UV przy natężeniu 1000

mJ/cm². Otrzymaną warstwę polimeru o gramaturze 100 g/m² poddaje się badaniu na wydłużenie względne. Wyniki badań otrzymanych w ten sposób folii poliakrylanowych zamieszczono w tabeli 2.

Przykład 6 (folia poliakrylanowa)

W znajdującym się w łaźni olejowej reaktorze o pojemności 1 l zaopatrzonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr oraz wkraplacz umieszcza się 150 g octanu etylu oraz 50 g n-heksanu. Mieszaninę rozpuszczalników ogrzewa się do wrzenia, a następnie wkrapla się do niej w ciągu 1,5 h 200 g mieszaniny złożonej z 120 g metakrylanu decylu (60 % wag.), 50 g akrylanu metylu (25 % wag.), 30 g akrylanu glicydydu (15 % wag.) oraz 0,2 g inicjatora azowego AIBN (0,1 % wag.). Proces polimeryzacji prowadzi się przez 3 h, otrzymując rozpuszczalnikowy kopolimer akrylanowy o 50 % wag. zawartości polimeru oraz o lepkości 9,1 Pa·s, mierzonej w temperaturze 23°C na wiskozymetrze Rheomat RM 189. Do tak otrzymanego roztworu polimeru akrylanowego dodaje się 3 g (1,5 % wag.) fotoinicjatora kationowego 2,3,3-trimetyloindoleniny dla n=1 z anionem jodoniowym. Otrzymany roztwór polimeru powleka się za pomocą rakla na folii poliestrowej, następnie suszy w suszarce przez 10 min w temperaturze 105°C, a następnie sieciuje 12 s pod lampą UV przy natężeniu 1200 mJ/cm². Otrzymaną warstwę polimeru o gramaturze 100 g/m² poddaje się badaniu na wydłużenie względne. Wyniki badań otrzymanych w ten sposób folii poliakrylanowych zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 1

Fotoreaktywny klej samoprzylepny	Tack [N]	Adhezja [N]		
		Kohezja [N]		
		20°C	20°C	70°C
przykład 1	15,1	16,4	80	15
przykład 2	6,7	8,3	120	40
przykład 3	7,7	9,1	120	40
przykład 4	12,0	13,2	120	40

Tabela 2

Fotoreaktywny klej samoprzylepny	Wydłużenie względne [%]
przykład 5	43
przykład 6	92
Polietylen	17