

ZBIGNIEW CZECH

Chemitec

Industrie Str. 23, D-56593 Horhausen, Niemcy

## Sieciovanie samoprzylepnych poliakrylanowych wodnych klejów dyspersyjnych

### CROSS-LINKING OF ACRYLATE PRESSURE SENSITIVE ADHESIVES DISPERSIONS

**Summary** — This review presents general characteristics of water-based acrylate pressure sensitive adhesive dispersions (properties, applications, monomers used for synthesis). Detailed discussion has been given of cross-linking processes of such adhesives using chemical agents (unsaturated monomers, monomers with functional groups, other non-acryl monomers, multifunctional propyleneimines, metal acetylacetonates and organic acid salts). Cross-linking of pressure sensitive adhesives under UV radiation was also discussed, concentrating mainly on the types of radical photoinitiator types used (conventional or unsaturated — capable of participating in the polymerization), as well as photoinitiators capable of participating in the addition process. UV sources were described, with special attention to excimer lasers.

**Key words:** acrylate pressure sensitive adhesives, water-based dispersion adhesives, cross-linking monomers, radiation induced cross-linking, photoinitiators.

Kleje samoprzylepne (*Pressure Sensitive Adhesives*, PSA) są to kleje, które po odparowaniu rozpuszczalnika (kleje rozpuszczalnikowe), wody (kleje dyspersyjne) bądź po ochłodzeniu (kleje termotopliwe, nazywane też w literaturze fachowej *hotmelts*) tworzą na podłożu samoprzylepną warstwę polimeru organicznego.

#### OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA WODNYCH DYSPERSYJNYCH KLEJÓW POLIAKRYLANOWYCH

Poliakrylanowe kleje samoprzylepne opatentowano po raz pierwszy w 1932 r. w USA, a pierwsze kleje dyspersyjne pojawiły się na rynku amerykańskim w połowie lat czterdziestych.

Poliakrylanowe wodne kleje dyspersyjne stanowią jedną z głównych grup poliakrylanowych klejów samoprzylepnych; ich udział w produkcji materiałów samoprzylepnych waha się od kilkunastu do kilkudziesięciu procent. W 1994 r. wyprodukowano w Europie ok. 225 tysięcy ton klejów samoprzylepnych, w tym 20% produkcji stanowiły samoprzylepne kleje poliakrylanowe, a wśród nich 47% przypadało na kleje rozpuszczalnikowe, 38% na kleje dyspersyjne i 15% na kleje bezrozpuszczalnikowe (termotopliwe) [1].

Zastosowanie poliakrylanowych wodnych klejów dyspersyjnych do produkcji wszelkiego rodzaju materiałów samoprzylepnych, oprócz aspektów ekologicz-

nych, jest również uzasadnione względami ekonomicznymi, kleje takie są bowiem zdecydowanie tańsze (2,5—3,5 euro/kg polimeru) od klejów zarówno rozpuszczalnikowych, jak i termotopliwych (odpowiednio 5—8 i 3,5—5 euro/kg polimeru).

Do najważniejszych producentów wodnych samoprzylepnych poliakrylanowych klejów dyspersyjnych zalicza się następujące firmy: BASF, Dow, Rohm & Haas, UCB oraz Rhône-Poulenc.

Podstawowe parametry charakteryzujące te kleje to: zawartość stałego polimeru (40—70% mas.), lepkość (40—3000 Pa·s) oraz średnica zdyspergowanych cząstek polimeru (50—2000 nm) [2].

Do syntezy omawianych klejów używa się typowych akrylanów i metakrylanów oraz monomerów funkcyjnych, a także innych monomerów nieakrylanowych. W tabeli 1 zestawiono ważniejsze monomery stosowane do syntezy wodnych poliakrylanowych dyspersyjnych klejów samoprzylepnych oraz (dla porównania) klejów rozpuszczalnikowych i termotopliwych. W tabeli tej podano również wartości temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) homopolimerów, otrzymanych z tych monomerów; wartości te są istotne w doborze składu mieszaniny monomerów. Temperatura zeszklenia kleju samoprzylepnego jest wypadkową  $T_g$  monomerów wyjściowych. Można ją obliczyć na podstawie zależności podanej przez Foxa [3] albo wyznaczyć doświadczalnie. Wartości  $T_g$  klejów sa-

moprzylepnych powinny mieścić się w przedziale od  $-20^{\circ}\text{C}$  do  $-60^{\circ}\text{C}$ .

**Tabela 1.** Monomery stosowane w syntezie poliakrylanowych klejów dyspersyjnych, rozpuszczalnikowych i termotopliwych oraz wartości temperatury zeszklenia ich homopolimerów

**Table 1.** Monomers used in synthesis of dispersion, solvent-based and thermofusible polyacrylate adhesives, and glass transition temperatures of their homopolymers

Rodzaj monomeru	Typ kleju samoprzylepnego			$T_g, ^{\circ}\text{C}$
	dyspersyjny	termotopliwy	rozpuszczalnikowy	
Akrylan butylu	***	***	***	-54
Akrylan 2-etyloheksylu	***	***	***	-70
Akrylan metylu	**	*	***	+6
Metakrylan metylu	***	—	—	+105
Kwas akrylowy	**	***	***	+106
Kwas metakrylowy	***	—	—	+228
Akrylonitryl	**	—	—	+97
Akryloamid	*	*	*	+205
Octan winylu	***	—	**	+32
Styren	***	—	—	+100

Liczba gwiazdek określa przydatność danego monomeru do syntezy określonego typu kleju

Omawiane wodne kleje poliakrylanowe stosuje się do produkcji różnych wyrobów samoprzylepnych, m.in. taśm klejących, plastrów, etykiet, folii dekoracyjnych, folii ochronnych lub elektrod medycznych.

Warstwę kleju samoprzylepnego, najczęściej naniesioną na odpowiedni nośnik, charakteryzuje się na podstawie przylepności (ang. *tack*)<sup>\*)</sup>, adhezji (siły klejącej) rozumianej jako przyczepność do sklejaných powierzchni oraz kohezji, która jest miarą wytrzymałości wewnętrznej warstwy kleju samoprzylepnego [4].

#### SIECIOWANIE WODNYCH DYSERSYJNYCH KLEJÓW POLIAKRYLANOWYCH CZYNNIKAMI CHEMICZNYMI

Kohezja warstwy kleju, obok adhezji i przylepności, decyduje o przeznaczeniu gotowego wyrobu samoprzylepnego, dlatego też jest ona uważana za najbardziej krytyczny parametr dyspersyjnych klejów samoprzylepnych [5]. Można ją zwiększyć w wyniku sieciowania.

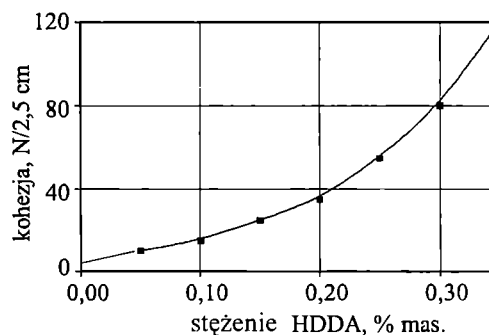
#### Monomery sieciujące

##### Monomery wielonienasycone

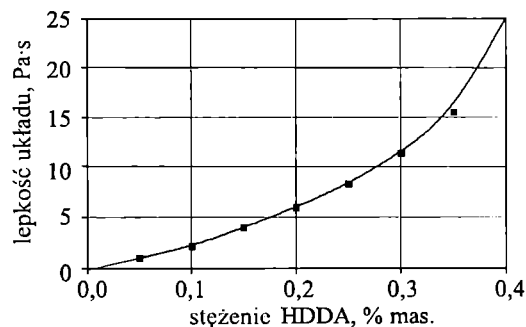
Dodatek monomeru wielonienasyconego stosuje się w praktyce w układach dyspersyjnych o niewielkiej lepkości początkowej. Wprowadza się go do układu reakcyjnego w trakcie polimeryzacji. Sieciowanie zachodzi

nawet wówczas, gdy stężenie takiego monomeru jest bardzo małe, tj. wynosi 0,01—1,0% mas. w stosunku do masy polimeru. Otrzymany dyspersyjny klej samoprzylepny jest usieciowany tylko w niewielkim stopniu i ma właściwości umożliwiające zastosowanie go do produkcji materiałów samoprzylepnych [6].

Dodatek diakrylanu 1,6-heksanodiolu (HDDA) wynoszący 0,05—0,35% mas. w stosunku do masy polimeru znacznie zwiększa kohezję kleju samoprzylepnego (rys. 1) [7], jednak w obszarze większych stężeń HDDA następuje niekontrolowany wzrost lepkości i tym samym żelowanie kleju (rys. 2) [7].



Rys. 1. Wpływ stężenia HDDA na kohezję kleju w temp.  $20^{\circ}\text{C}$   
Fig. 1. Effect of HDDA content on cohesion at  $20^{\circ}\text{C}$



Rys. 2. Zależność lepkości kleju samoprzylepnego od stężenia HDDA

Fig. 2. PSA viscosity dependence on HDDA content

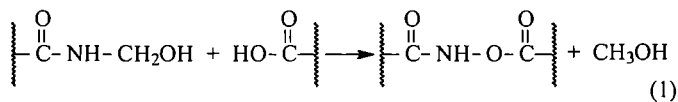
#### Monomery z grupami funkcyjnymi

Sieciowanie za pomocą monomerów zawierających grupy funkcyjne następuje podczas syntezy kleju wskutek reakcji ich reaktywnych grup funkcyjnych z grupami karboksylowymi kwasu akrylowego lub innego kwasu nienasyconego [1]. Przykłady takich monomerów stanowią:

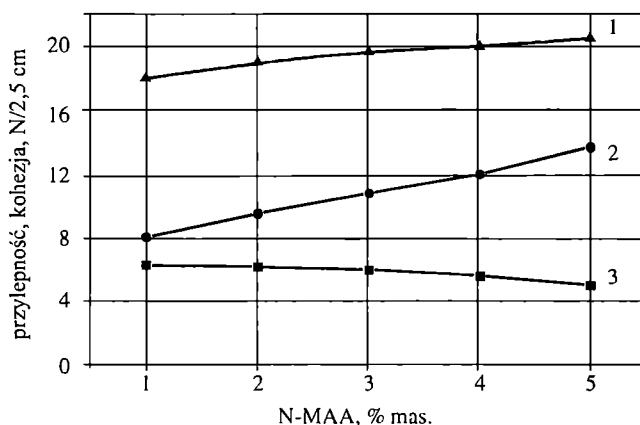
- N-hydroksymetyloakryloamid (N-MAA),
- N-(izobutoksymetylo)akryloamid (I-BMA)
- N-(1-metoksykarbonylo-1-metoksy)-metyloakryloamid (MAGME).

Grupa N-hydroksymetyloakryloamidowa w N-MAA reaguje z grupami karboksylowymi poliakrylanu z wydzielaniem metanolu i utworzeniem usieciowanego produktu:

<sup>\*)</sup> Wg autora synonim „przylepność” nie oddaje w pełni omawianej tutaj właściwości kleju samoprzylepnego.



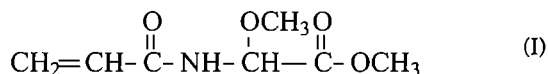
Wpływ stężenia *N*-hydroksymetyloakryloamidu na przylepność oraz kohezję powstającego dyspersyjnego kleju samoprzylepnego przedstawia rys. 3.



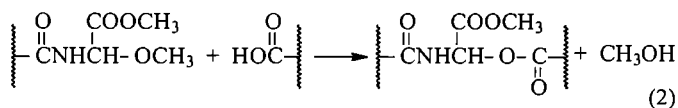
Rys. 3. Wpływ stężenia *N*-hydroksymetyloakryloamidu (*N*-MMA) na kohezję oraz przylepność kleju samoprzylepnego (gramatura — 60 g/m<sup>2</sup>, temperatura sieciowania 125 °C)  
Fig. 3. Influence of *N*-hydroxymethylacryloamid content on cohesion and tack of PSA (bulk density — 60 g/m<sup>2</sup>, temperature of cross-linking — 125 °C)

Jak wynika z tego rysunku, wzrost stężenia *N*-MAA nieco zmniejsza przylepność kleju, natomiast kohezja kleju, zwłaszcza w temp. 70 °C, ulega zwiększeniu.

Ze względu na obecność w MAGME [wzór (I)] różnych grup funkcyjnych, monomer ten może reagować



już w temperaturze pokojowej poprzez grupę metyloestrową z grupami aminowymi, a w podwyższonej temperaturze — poprzez grupę metoksylową — z grupami karboksylowymi łańcucha poliakrylanowego [równanie



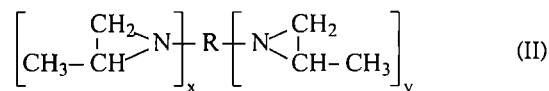
(2)]. Umożliwia to reakcję sieciowania klejów samoprzylepnych w szerokim zakresie temperatury.

#### Wielofunkcyjne propylenoiminy

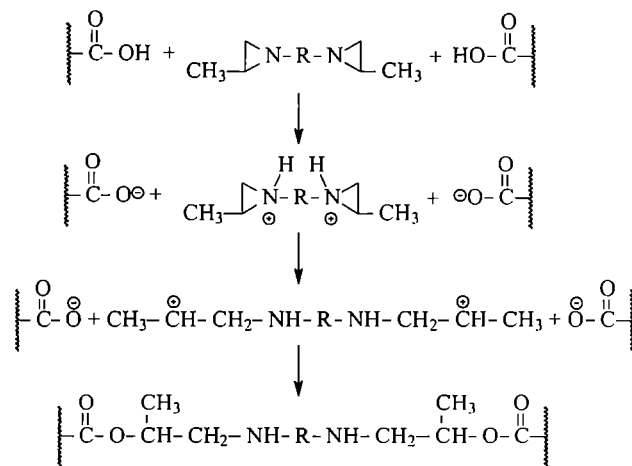
Wzrost kohezji wodnych dyspersyjnych klejów poliakrylanowych można również osiągnąć stosując jako związki sieciujące organiczne pochodne etylenoiminy (produkty handlowe „XAMA-2” i „XAMA-7” firmy Stahl) oraz propylenoiminy („Vernetzer VN” firmy Chemitec) [8].

Wielofunkcyjne organiczne propylenoiminy, znane jako wielofunkcyjne 2-metylo-azyrydiny, tworzą nową

grupę niezwykle reaktywnych nukleofilowych systemów sieciujących; zawierają one niestabilny trójczłonowy pierścień z jednym atomem azotu [wzór (II)].

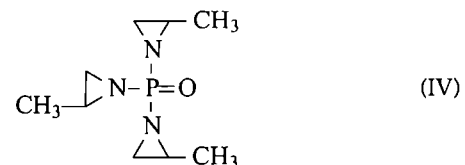
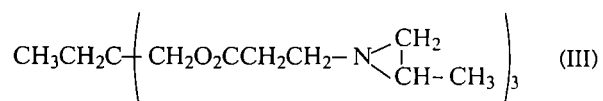


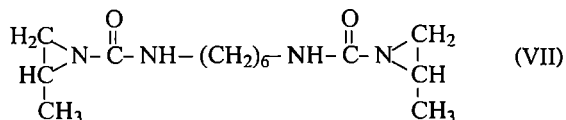
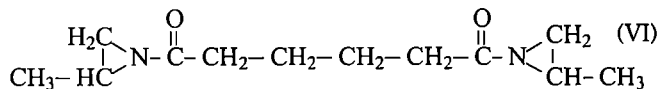
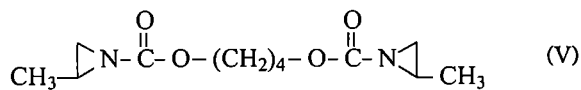
Siaciowanie omawianych klejów związkami o wzorze ogólnym (II) następuje w wyniku reakcji grup karboksylowych jednostek kwasu akrylowego w łańcuchu polimeru z propylenoiminą wg schematu A:



Wielofunkcyjne propylenoiminy są wprawdzie znane od ponad 40 lat, jednak do sieciowania klejów samoprzylepnych stosuje się je od stosunkowo niedawna i z reguły postępowanie takie jest chronione przez wiele patentów oraz „know-how” poszczególnych firm zajmujących się technologią klejów, a także produkcją wyrobów samoprzylepnych. Na początku lat 80. uaktywniła się w tej branży firma 3M, która na podstawie doskonale opracowanych patentów uniemożliwiła w praktyce innym firmom szersze zastosowanie tej grupy związków chemicznych jako związków sieciujących.

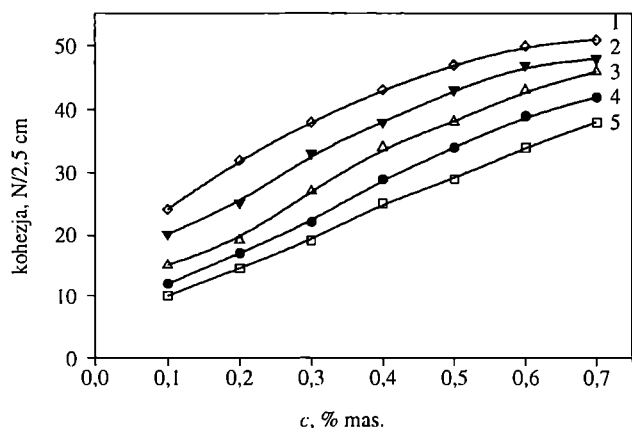
Spośród wielu różnorodnych wielofunkcyjnych propylenoimin zostały zbadane niektóre z dostępnych na rynku tego typu związków sieciujących, mianowicie „Vernetzer VN” firmy Chemitec, stanowiący 1,1,1-tris-[2-(*N*-propylenoimino)etylokarbonyloksy-metyleno]propan o wzorze (III), „MAPO” firmy Nippon Shokubai, czyli tri-(*N*-propylenoimino)tlenek fosforu o wzorze (IV) oraz wybrane propylenoiminy takie jak bis(*N*-propyleno-





imino)dimrówczan-1,4-butanodiolu (V), 1,1'-adypilo-bis(2-metylo-azyrydyna) (VI) oraz 1,6-di-(N'-propyleno-ureido) heksan (VII).

Kohezję (mierzoną w temp. 70°C) sieciowanych za pomocą tych związków klejów samoprzylepnych ilustruje rys. 4. Jak z niego wynika, wszystkie zbadane propylenoiminy zwiększają kohezję sieciowanych nimi kle-



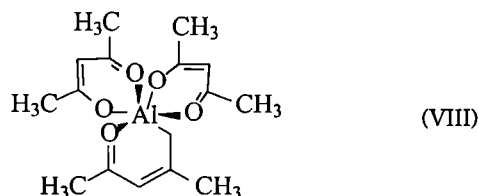
Rys. 4. Zależność kohezji kleju samoprzylepnego od stężenia (c) wybranych propylenoimin o wzorach: krzywa 1 — (III), 2 — (V), 3 — (IV), 4 — (VI), 5 — (VII) [1]

Fig. 4. Effect of tested propylene imines content (c) on cohesion of PSA, curves: 1 — structure (III), 2 — (V), 3 — (IV), 4 — (VI), 5 — (VII) [1]

jów samoprzylepnych. Najlepsze wyniki daje „Vernetzer VN” (krzywa 1).

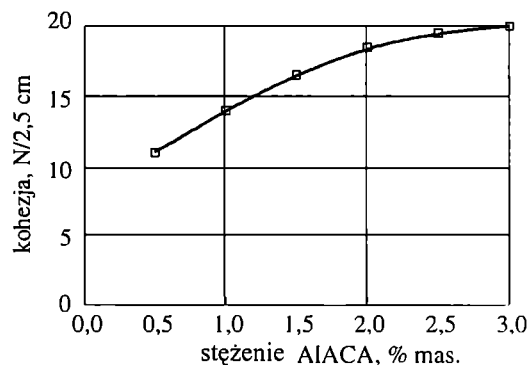
#### Acetyloacetoniany metali

Do sieciowania poliakrylanowych wodnych dyspersyjnych klejów samoprzylepnych stosuje się również niektóre acetyloacetoniany metali np. acetyloacetonian



glinu (AlACA) o wzorze (VIII), acetyloacetonian cyrkonu oraz acetyloacetonian żelaza. Praktyczne znaczenie w technologii takich klejów ma AlACA, przede wszystkim ze względu na kolor (nie zabarwia kleju) oraz polepszenie właściwości usieciowanego kleju.

AlACA nie zawiera reaktywnych grup alkoksylo- wych, jest więc odporny na działanie wilgoci. Natomiast obecne w nim grupy acetyloacetonowe powodują, że AlACA wykazuje tendencję do wtórnego sieciowania, co pogarsza adhezję kleju samoprzylepnego, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze. AlACA jest słabo rozpuszczalny w typowych rozpuszczalnikach organicznych; w praktyce stosuje się 3–5-proc. roztwory AlACA w octanie etylu albo w toluenie.



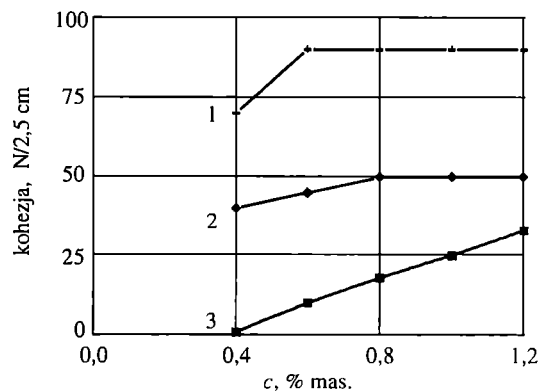
Rys. 5. Wpływ stężenia (c) AlACA na kohezję w temp. 70°C dyspersyjnego kleju poliakrylanowego (gramatura — 60 g/m<sup>2</sup>) [1]

Fig. 5. Effect of AlACA content on cohesion of polyacrylic dispersion adhesive (60 g/m<sup>2</sup>) at 70°C [1]

Rysunek 5 przedstawia wpływ stężenia AlACA na kohezję dyspersyjnego kleju poliakrylanowego.

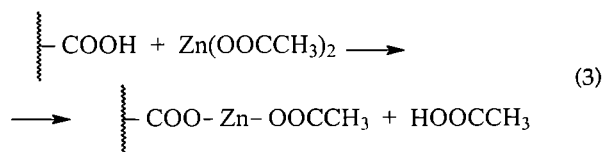
#### Sole kwasów organicznych

Spośród soli kwasów organicznych najczęściej do sieciowania wodnych dyspersyjnych klejów poliakrylanowych stosuje się octan cynku (ZnAc). Reakcja sieciowa-



Rys. 6. Wpływ stężenia (c) octanu cynku, gramatury kleju oraz temperatury na kohezję poliakrylanowego kleju dyspersyjnego; gramatura kleju: 1 — 30 g/m<sup>2</sup>, 2 — 120 g/m<sup>2</sup>, 3 — 30 g/m<sup>2</sup>, temperatura: krzywe 1, 2 — 20°C, krzywa 3 — 70°C Fig. 6. Effect of zinc acetate concentration (c), adhesive bulk density and temperature on cohesion of polyacrylic dispersion: bulk density: 1 — 30 g/m<sup>2</sup>, 2 — 120 g/m<sup>2</sup>, 3 — 30 g/m<sup>2</sup>, temperature: 1, 2 — 20°C, 3 — 70°C

nia przebiega tu kosztem grup karboksylowych polimeru akrylanowego:



Do sieciowania używa się wodnego 20-proc. roztworu ZnAc, w ilości 0,05—5,0% mas. stałego ZnAc w przeliczeniu na masę polimeru. Kohezję dyspersyjnego kleju samoprzylepnego usieciowanego różnymi ilościami octanu cynku przedstawia rys. 6 [1].

### SIECIOWANIE POD WPŁYWEM PROMIENIOWANIA UV

Metoda sieciowania poliakrylanowych klejów samoprzylepnych pod wpływem promieniowania UV znana była (na etapie prac laboratoryjnych) już w połowie lat 80. W połowie lat 90. na rynku pojawiły się sieciowane promieniami ultrafioletowymi samoprzylepne poliakrylanowe kleje termotopliwe. Poliakrylanowe dyspersyjne kleje samoprzylepne sieciowane promieniowaniem UV charakteryzują się dużą kohezją, przylepnością i adhezją, dobrą odpornością termiczną oraz odpornością na warunki atmosferyczne.

Sieciowane promieniowaniem UV dyspersyjne kleje samoprzylepne stosuje się do wytwarzania etykiet samoprzylepnych, jedno- oraz dwustronnych taśm klejących, folii dekoracyjnych i ochronnych oraz wszelkiego rodzaju plastrów medycznych.

Sieciowanie takie przeprowadza się za pomocą specjalnych lamp UV o różnej mocy. Może się ono odbywać w atmosferze powietrza.

Zakres promieniowania ultrafioletowego leży pomiędzy 100 a 400 nm i dzieli się na następujące obszary: UV-A: 315—400 nm, UV-B: 280—315 nm, UV-C: 100—280 nm.

Do sieciowania omawianych klejów stosuje się promieniowanie UV-A o długości fali od 315 do 400 nm. Promieniowanie UV o długości fali krótszej od 200 nm powoduje powstawanie ozonu i jest absorbowane przez tlen. Z kolei promieniowanie UV-C pomiędzy 100 a 280 nm uważane jest za szkodliwe biologicznie.

Mechanizm sieciowania promieniowaniem UV w zależności od rodzaju użytego fotoinicjatora oraz monomerów może być kationowy lub rodnikowy [9—11]. W praktyce, do sieciowania ultrafioletem poliakrylanowych dyspersyjnych klejów samoprzylepnych stosuje się prawie wyłącznie systemy sieciujące rodnikowo.

Szybkość inicjowanej promieniami UV reakcji sieciowania kleju zależy od dopasowania fotoinicjatora do rodzaju stosowanego źródła promieniowania ultrafioletowego.

Spektrum absorpcyjne fotoinicjatora oraz spektrum emisyjne źródła UV powinny możliwie dokładnie się nakładać. Ważnym elementem jest także ilość energii emitowanej

przez źródło UV oraz odległość naświetlanej warstwy kleju samoprzylepnego od lampy UV. Pochłaniana przez sieciowaną warstwę kleju ilość energii promieniowania UV jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu odległości lampy od naświetlanej powierzchni.

Znaczne zapotrzebowanie na fotoreaktywne kleje samoprzylepne o dużej kohezji wymusiło syntezę nowych i modyfikację znanych już fotoinicjatorów. Postęp w tej dziedzinie jest wyraźny. Wprowadzony do układu samoprzylepnego fotoinicjator ulega rozpadowi, tworząc wolne rodniki zdolne do reakcji z wiązaniami nienasyconymi polimeru. Wywołana w ten sposób rodnikowa reakcja łańcuchowa prowadzi do usieciowania kleju.

### Typy fotoinicjatorów rodnikowych

#### Fotoinicjatory konwencjonalne

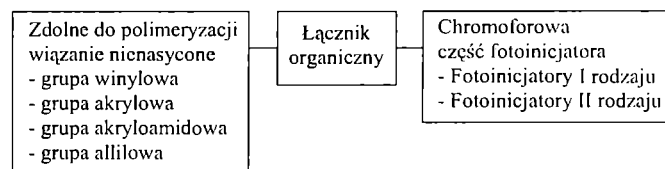
Konwencjonalne fotoinicjatory rodnikowe są przeważnie ketonami aromatycznymi, zawierającymi charakterystyczne podstawniki przy atomach węgla sąsiadujących z grupą karbonylową. Wyróżnia się dwie następujące grupy fotoinicjatorów konwencjonalnych:

— W fotoinicjatorach I rodzaju rodniki tworzą się w wyniku rozpadu wzbudzonej cząsteczki w stanie tripletowym. W zależności od mechanizmu reakcji rozpadu, fotoinicjatory takie dzielą się na  $\alpha$ - oraz  $\beta$ -fotodysocjujące. W przypadku inicjatorów  $\alpha$ -fotodysocjujących, w przeciwieństwie do  $\beta$ -fotodysocjujących, w zasadzie nie następuje dalszy rozpad pierwotnych rodników. Do typowych fotoinicjatorów I rodzaju zalicza się benzoinę oraz chlorowcowane ketony.

— W fotoinicjatorach II rodzaju tworzenie wolnych rodników następuje na drodze międzycząsteczkowego przeniesienia atomu wodoru od koinicjatora na wzbudzoną cząsteczkę inicjatora w stanie tripletowym. Rodnikiem inicjującym jest rodnik powstały z koinicjatora. Najbardziej znane fotoinicjatory II rodzaju to benzofenon i jego pochodne.

#### Fotoinicjatory nienasycone zdolne do reakcji polimeryzacji

Budowę nienasyconych fotoinicjatorów zdolnych do reakcji polimeryzacji przedstawia schemat B:



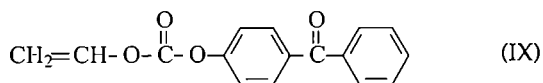
Schemat B

Zgodnie ze schematem B rozróżnia się następujące rodzaje nienasyconych fotoinicjatorów:

- fotoinicjatory zawierające grupy akryloiloksylo-
- we,
- fotoreaktywne pochodne akryloamidu

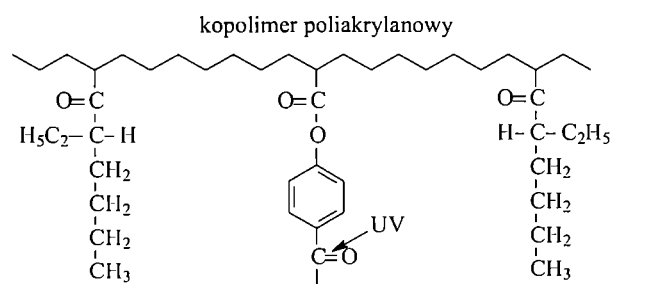
— fotoinicjatory z grupami winyloksykarbonylowymi.

Jednym z najważniejszych fotoinicjatorów zawierających grupy akroiloilksylowe jest 4-akryloilksylobenzofenon (ABP) o wzorze (IX) stosowany do produkcji klejów do celów medycznych (patent koncernu 3M) [12].

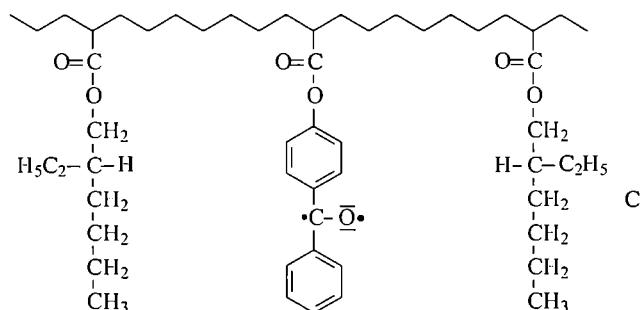


non (ABP) o wzorze (IX) stosowany do produkcji klejów do celów medycznych (patent koncernu 3M) [12].

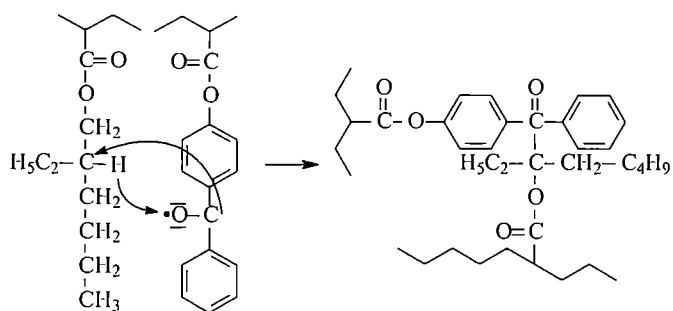
Sieciowanie promieniowaniem UV klejów samoprzylepnych w obecności ABP przebiega wg mechanizmu przedstawionego na schemacie C.



powstawanie rodników



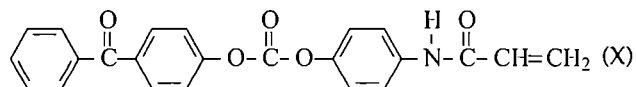
międzycząsteczkowa reakcja z asymetrycznym atomem węgla reszty akrylanu 2-etyloheksylu



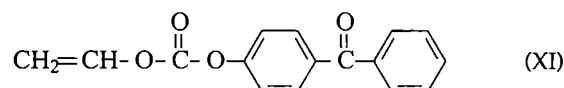
Schemat C

Fotoreaktywne pochodne amidu kwasu akrylowego charakteryzują się stosunkowo małą rozpuszczalnością w typowych monomerach akrylanowych, co w poważny sposób utrudnia ich zastosowanie jako fotoinicjatorów.

W ograniczonym zakresie do reakcji kopolimeryzacji jest zdolny 4-(4'-akrylamido-fenoksykarbonyloksy)benzofenon o wzorze (X) [13].



Trzecią grupę fotoinicjatorów nienasyconych stanowią związki chemiczne zawierające grupy winyloksykarbonylowe, połączone z grupami chromoforowymi, takimi jak ugrupowania benzofenonu, acetofenonu, dibenzoilu, benzoiny, alkilofenonów, ketonu fenylowocykloheksyloвого, fluorenonu, antrachinonu czy też tiokszantonu [14]. Wykazują one dużą fotoreaktywność w zakresie promieniowania ultrafioletowego od 290 do 400 nm, są stabilne podczas składowania oraz charakteryzują się dużą odpornością termiczną.

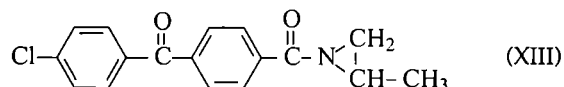
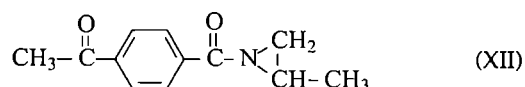


Tego typu fotoinicjatory np. (4-winyloksykarbonyloksy)benzofenon o wzorze (XI) otrzymano w wyniku reakcji pomiędzy odpowiednimi fotoreaktywnymi związkami wyjściowymi a mrówczanem winylu w obecności zasadowego katalizatora w temp. do 100°C [14].

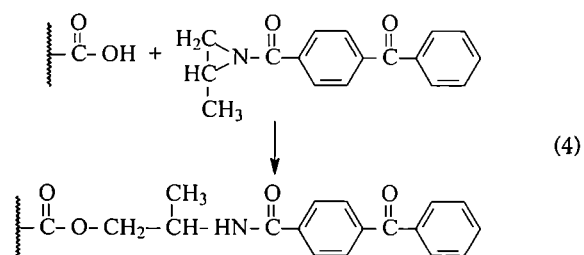
#### Fotoinicjatory zdolne do reakcji addycji

Nową generacją fotoinicjatorów, przeznaczonych do sieciowania promieniowaniem UV poliakrylanowych klejów samoprzylepnych są fotoinicjatory addycyjne [15]. Zawierają one zarówno grupy fotoreaktywne, jak i grupy chemiczne, zdolne do reakcji addycji z grupami funkcyjnymi polimeru.

Tego rodzaju fotoinicjatory zawierające grupy propylenoiminowe otrzymano w wyniku reakcji propylenoimininy z odpowiednimi fotoreaktywnymi chlorkami kwasów karboksylowych [16]. Są to m.in. 4-(N-propylenokarbamoilo)acetofenon (4-PCA) o wzorze (XII) i 4-chloro-4'-(N-propylenokarbamoilo)benzofenon o wzorze (XIII).



Związki te wbudowują się w łańcuchach polimeru wskutek reakcji aktywnych grup fotoinicjatora z grupami karboksylowymi kleju:



## Źródła promieniowania

Jak już wspomniano, tylko promieniowanie ultrafioletowe UV-A o długości fali od 315 do 400 nm znajduje praktyczne zastosowanie w reakcji sieciowania klejów samoprzylepnych.

Źródła promieniowania UV można podzielić na następujące grupy [17]:

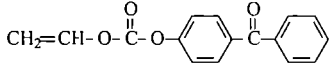
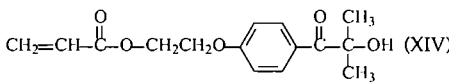
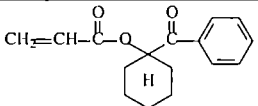
- spektralne lampy UV,
- monochromatyczne lampy UV (lampy ekscymerowe),
- lasery UV.

promieniowania emitowanego przez typowe lasery ekscymerowe w zależności od stosowanych gazowych środowisk jest następująca [18]: ArCl — 170 nm, ArF — 193 nm, KrCl — 222 nm, KrF — 248 nm, XeCl — 308 nm, XeF — 351 nm. Długość fali emitowanego promieniowania UV mieści się więc w przedziale 170—351 nm. Krótkie, liczone w nanosekundach, czasy ekspozycji pozwalają na osiąganie promieniowania UV dużej mocy, rzędu megawatów.

W tabeli 2 zestawiono fotoinicjatory absorbujące światło ultrafioletowe emitowane przez laser ekscymerowy XeF o długości fali 351 nm.

**Tabela 2.** Fotoinicjatory, stosowane do sieciowania klejów samoprzylepnych za pomocą laserów ekscymerowych (laser XeF,  $\lambda = 351$  nm)

**Table 2.** Photoinitiators used for curing PSAs with application of excimer lasers (XeF laser,  $\lambda = 351$  nm)

Nazwa handlowa	Nazwa chemiczna	Wzór chemiczny	Długość fali odpowiadająca maksymalnej absorpcji, nm
ABP	4-akryloiloksybenzofenon	 (IX)	350
ZLI 3331	keton 4-[(2-akryloiloksyetyloksy-fenylowo]-2-hydroksyizopropylowy	 (XIV)	351
PAC	akrylan (1-benzoilo)cykloheksylu	 (XV)	353

Gdy stosuje się monochromatyczne lampy oraz lasery UV, za sieciowanie klejów samoprzylepnych odpowiedzialna jest tylko jedna charakterystyczna długość fali emitowanej przez te źródła promieniowania.

Monochromatyczne lampy ekscymerowe (brak promieniowania IR) nie powodują obciążenia termicznego naświetlanej warstwy kleju samoprzylepnego. Sposób pracy lamp UV może być stały albo pulsacyjny. Emitowane przez lampy ekscymerowe promieniowanie UV o długości fali 308 nm jest w praktyce przydatne do sieciowania klejów samoprzylepnych w ograniczonym zakresie, ponieważ kleje poliakrylanowe słabo przepuszczają fale UV o długości < 300 nm.

Bardziej wydajne od lamp ekscymerowych są ekscymerowe lasery UV. Pierwszy laser ekscymerowy skonstruowano w 1975 roku. Charakteryzował się on dużą mocą emitowanego promieniowania. Lasery takie znalazły największe zastosowanie w przemyśle elektronicznym, fotograficznym, fotochemicznym oraz w chemii i technologii polimerów [18].

Lasery ekscymerowe są to bardzo intensywne pulsujące źródła światła, zawierające jako środowisko mieszaniny gazów szlachetnych z halogenami. Długość fali

Przydatność wymienionych w tabeli 2 fotoinicjatorów do sieciowania omawianych klejów promieniowaniem emitowanym przez lasery ekscymerowe UV zbadano w przypadku klejów o gramaturze 60 oraz 120 g/m<sup>2</sup>. Stężenie fotoinicjatorów wynosiło 1,0% mas. w odniesieniu do masy polimeru. Kohezję otrzymanych produktów badano w temp. 70°C (rys. 7). Do sieciowania zastosowano laser ekscymerowy UV Typ LPX 210 firmy Lambda-Physik (Getynga, Niemcy) o następującej charakterystyce [19]:

- długość fali emitowanego promieniowania UV — 351 nm,
- maksymalna energia emitowanego promieniowania — 320 mJ,
- czas trwania impulsu — 30 ns,
- maksymalna częstotliwość emitowanych impulsów — 100 Hz.

Z rysunku 7 można odczytać, że największą kohezję charakteryzuje się klej naświetlany w obecności akrylanu (1-benzoilo)cykloheksylu (PAC) jako inicjatora (krzywe 1 i 4), przy czym większą kohezję mają cieńsze warstwy kleju samoprzylepnego (por. krzywe 1—3 i 4—6) [20].