

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201891781** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2019.03.29

(51) Int. Cl. *C08G 63/08* (2006.01)
C09J 5/06 (2006.01)
C09J 167/04 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2017.03.01

(54) **ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТНЫЙ ТЕРМОПЛАВКИЙ КЛЕЙ С СОПОЛИМЕРОМ НА
ОСНОВЕ ЛАКТИДА**

(31) 16158479.2

(32) 2016.03.03

(33) EP

(86) PCT/EP2017/054782

(87) WO 2017/149019 2017.09.08

(71) Заявитель:
ПУРАК БИОКЕМ БВ (NL)

(72) Изобретатель:
Шекенс Крис Франсуа Хуберт, Брам
Кевин Бернардус, Веркерк Эсси
Рихарда Анна (NL)

(74) Представитель:
Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к термоплавкому клею, содержащему сополимер, включающий первый блок и второй блок, в котором первый блок представляет собой аморфный сополимер молочной кислоты и дополнительного полимеризуемого мономера, и второй блок представляет собой полимер полимолочной кислоты, выбранный из поли-L-молочной кислоты (L-ПМК) и поли-D-молочной кислоты (D-ПМК), причем первый блок имеет среднечисленную молекулярную массу по меньшей мере 0,5 кг/моль, а второй блок имеет среднечисленную молекулярную массу по меньшей мере 1 кг/моль. Изобретение также относится к применению указанного полимера в термоплавком клее. Предпочтительно термоплавкий клей также содержит 0,5-20% (мас.) в пересчете на массу сополимера звена полимолочной кислоты (ЗПМК), стереохимия которого противоположна стереохимии второго блока в сополимере. Было обнаружено, что химически инертный термоплавкий клей по изобретению сочетает хорошую клеящую способность с хорошей стабильностью при хранении, которая является результатом низкой текучести в естественных условиях, и в некоторых воплощениях короткое время схватывания. Кроме того, в основе клея, по меньшей мере частично, лежат полимеры, которые можно получить из возобновляемых источников.

A1

201891781

201891781

A1

ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТНЫЙ ТЕРМОПЛАВКИЙ КЛЕЙ С СОПОЛИМЕРОМ НА ОСНОВЕ ЛАКТИДА

Изобретение относится к химически инертному термоплавному клею со специфическим сополимером на основе лактида. Изобретение также относится к применению специфического сополимера на основе лактида в термоплавном клее и к способу склеивания субстратов при использовании термоплавного клея, содержащего специфический сополимер на основе лактида.

В тексте данной заявки термин «термоплавный клей» относится к композиции термопластичного полимера, которую нагревают с получением жидкости с вязкостью, обеспечивающей текучесть, и после нанесения на субстрат охлаждают с получением твердого вещества. После того как термоплавный клей затвердевает при охлаждении до температуры ниже своей температуры плавления или ниже температуры его перехода в твердое состояние, образуется клеевое соединение между субстратом и клеевым материалом. Поскольку по существу не образуется химических связей между клеем и субстратом, на который наносят клей, термоплавный клей можно назвать химически инертным термоплавным клеем.

Термоплавные клеи часто применяют для соединения вместе двух субстратов с сохранением двух субстратов в фиксированном положении друг относительно друга. Термоплавные клеи также применяют в изделиях, которые содержат нетканый слой для связывания вместе нетканого слоя и слоя полимерной пленки. Термоплавные клеи также применяют для склеивания упаковочных конструкций, например, сумок, коробок, картонных пакетов, футляров и поддонов для сборки упаковки, закрывания упаковки или одновременно того и другого. Их также применяют в качестве клеев, склеивающих при надавливании, для лент и этикеток.

Химически инертный термоплавный клей должен соответствовать ряду требований, чтобы быть пригодным для коммерческого применения.

В первую очередь, как будет очевидно, клеящая способность клея при использовании должна быть хорошей. Нарушение склеивания может привести, например, к открыванию упаковки, что неприемлемо как во время, так и после производства.

Кроме того, термоплавные клеи обычно поставляют в виде гранул или пластинок, которые будут расплавлять перед применением. Эти гранулы должны быть стабильны при

хранении. То есть гранулы не могут склеиваться друг с другом в слишком высокой степени, так как это затруднит соответствующее обращение с ними. Для получения указанного свойства важно, чтобы термоплавкий клей не проявлял текучести при комнатной температуре.

Еще одним важным свойством термоплавкого клея является время схватывания, то есть время, необходимое, чтобы клей образовал связывание с субстратом. Время схватывания является важным для коммерческого применения, так как оно определяет время, необходимое для сжатия вместе двух субстратов с находящимся между ними клеем. Время схватывания может составлять порядка секунд.

С другой стороны, поскольку часть время схватывания должно быть очень коротким, клей должен обладать некоторым временем открытой выдержки. Время открытой выдержки – это время после нанесения клея при высокой температуре, во время которого клей еще обладает свойствами текучести. Это интервал времени после нанесения клея на несущий субстрат, во время которого можно наносить покрывающий субстрат, получая при этом хорошее склеивание.

Еще одним свойством, которое может быть желательным для термоплавких клеев, является некоторая степень биоразлагаемости. Когда термоплавкий клей используют в производстве деталей, которые должны будут перерабатываться в отходы, важно, что клей может разлагаться в пределах тех же временных рамок, что и остальная деталь. Это свойство может иметь особенно важное значение, если термоплавкий клей используют в производстве упаковочного материала.

Кроме того, предпочтительно, что термоплавкий клей по меньшей мере частично получают из возобновляемых источников.

В уровне техники существует потребность в химически инертном термоплавком клее, который сочетает хорошую эффективность склеивания с хорошей стабильностью при хранении, являющейся результатом низкой текучести в естественных условиях, и в некоторых воплощениях короткое время схватывания, при этом клей по меньшей мере частично выполнен на основе полимеров, которые можно получить из возобновляемых источников.

В настоящем изобретении предложен термоплавкий клей, который демонстрирует желательные свойства.

В настоящем изобретении предложен термоплавкий клей, содержащий сополимер, содержащий первый блок и второй блок, где

- первый блок является аморфным сополимером молочной кислоты и дополнительного полимеризуемого мономера, а

- второй блок является полимером полимолочной кислоты, выбранным из поли-L-молочной кислоты (L-ПМК) и поли-D-молочной кислоты (D-ПМК),

причем первый блок имеет среднечисленную молекулярную массу по меньшей мере 0,5 кг/моль, а второй блок имеет среднечисленную молекулярную массу по меньшей мере 1 кг/моль.

Молочную кислоту в блок-сополимере по настоящему изобретению можно получить из возобновляемых источников. Кроме того, полимолочная кислота является биоразлагаемой, и, в зависимости от природы других мономеров в сополимере, и от других компонентов в термоплавкой композиции, можно получить биоразлагаемую композицию. Кроме того, термоплавкий клей, содержащий сополимер по настоящему изобретению, сочетает хорошую клеящую способность с хорошей стабильностью при хранении, являющуюся результатом низкой текучести в естественных условиях, и может иметь короткое время схватывания. Наличие сополимера, состоящего из двух блоков вместо двух отдельных полимеров, имеет дополнительное преимущество, состоящее в том, что указанный сополимер из двух блоков можно производить путем синтеза в одном реакционном сосуде. Дополнительные преимущества по настоящему изобретению и его специфические воплощения станут понятны из последующего описания.

Ниже настоящее изобретение будет обсуждено более подробно ниже.

В сополимере, используемом в настоящем изобретении, первый блок является аморфным блоком, а второй блок является кристаллическим блоком. Когда блок-сополимер используют в термоплавкой композиции, сочетание аморфного и кристаллического блоков дает привлекательные свойства. Более конкретно, считают, что аморфный блок обеспечивает в продукте гибкость, а кристаллический блок обеспечивает хорошую стабильность при текучести в естественных условиях, термостабильность и прочность.

Первый блок в блок-сополимере является аморфным сополимером молочной кислоты и дополнительного полимеризуемого мономера.

Подходящие дополнительные полимеризуемые мономеры представляют собой мономеры, которые могут вступать в полимеризацию с молочной кислотой (или лактидом) с образованием полимера. Примеры подходящих мономеров включают гликолевую кислоту, янтарную кислоту, триэтиленгликоль, капролактон и другие

циклические сложные эфиры, такие как гликолид. Применение капролактона считают предпочтительным, так как с ним получили хорошие результаты.

Молочная кислота в первом блоке может быть D-молочной кислотой, L-молочной кислотой и их комбинацией. Применение L-молочной кислоты может быть предпочтительным с точки зрения ее широкой доступности.

В одном из воплощений первый блок содержит 10-90 % (масс.) мономера, полученного из молочной кислоты, и 90-10 % (масс.) дополнительного полимеризуемого мономера. Сочетания более чем одного вида дополнительного полимеризуемого мономера тоже возможны. Может оказаться предпочтительным, когда первый блок содержит 25-75 % (масс.) мономера, полученного из молочной кислоты, и 75-25 % (масс.) дополнительного полимеризуемого мономера.

Считают особенно предпочтительным, когда первый блок содержит 25-75 % (масс.) мономера, полученного из L-молочной кислоты, и 75-25 % (масс.) капролактона.

Первый блок имеет среднечисленную молекулярную массу по меньшей мере 0,5 кг/моль. Если молекулярная масса первого блока слишком низкая, в термоплавких клеях не получают предпочтительных свойств полимера. Может оказаться предпочтительным, когда среднечисленная молекулярная масса первого блока составляет по меньшей мере 1 кг/моль, в частности, по меньшей мере 2 кг/моль, более конкретно, по меньшей мере 5 кг/моль. Верхний предел молекулярной массы первого блока будет зависеть от вязкости конечного полимера, которую нужно поддерживать в контролируемом диапазоне. В качестве среднего арифметического массы можно указать 40 кг/моль. Может оказаться предпочтительным, когда среднечисленная молекулярная масса первого блока составляет не более 30 кг/моль, в частности, не более 20 кг/моль.

Первый блок является аморфным полимером. В контексте данного описания, аморфный полимер является полимером, энтальпия плавления которого составляет не более 2,0 Дж/г. Ее можно определить методом ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия). Предпочтительно, когда аморфный сополимер в блок-сополимере имеет энтальпию плавления не более 1,0 Дж/г, поскольку считают, что более низкая степень кристалличности, что очевидно из более низкой энтальпии плавления, предотвращает охрупчивание клея и придает термоплавкому клею более хорошую клеящую способность. Энтальпию плавления первого блока можно определить после синтеза первого блока или, для существующего полимера, путем синтеза блока-реплики.

Второй блок в блок-сополимере является полимерным блоком полимолочной кислоты, выбранным из блока поли-L-молочной кислоты (L-ПМК) и блока поли-D-молочной кислоты (D-ПМК).

В контексте данного описания, термин полимерный блок полимолочной кислоты (ПМК) относится к полимерному блоку, содержащему по меньшей мере 80 % (масс.) мономеров молочной кислоты, в частности, по меньшей мере 90 % (масс.), более конкретно, по меньшей мере 95 % (масс.) мономеров молочной кислоты. Полимерный блок полимолочной кислоты всегда имеет более высокое содержание молочной кислоты, чем первый блок сополимера, как правило, по меньшей мере на 10 % (масс.) выше, в пересчете на массу всего сополимера, в частности, по меньшей мере на 15 % (масс.) выше.

В контексте данного описания, блок поли-L-молочной кислоты (L-ПМК) определяют как ПМК, в которой по меньшей мере 90% мономеров молочной кислоты являются мономерами L-молочной кислоты, в частности, по меньшей мере 95 %, более конкретно, по меньшей мере 98 %. И наоборот, в контексте данного описания блок поли-D-молочной кислоты (D-ПМК) определяют как ПМК, в которой по меньшей мере 90% мономеров молочной кислоты являются мономерами D-молочной кислоты, в частности, по меньшей мере 95 %, более конкретно, по меньшей мере 98 %. Для технического результата, достигаемого в настоящем изобретении, более высокие процентные доли являются предпочтительными, так как они дадут повышение кристалличности блока ПМК, что вносит вклад в привлекательные свойства термоплавкого клея.

Второй блок имеет среднечисленную молекулярную массу по меньшей мере 1 кг/моль. Если молекулярная масса первого блока слишком низкая, предпочтительные свойства полимера в термоплавких клеях не получают. Может оказаться предпочтительным, когда среднечисленная молекулярная масса второго блока составляет по меньшей мере 2 кг/моль.

Верхний предел молекулярной массы второго блока обусловлен молекулярной массой всего полимера. В целом, масса второго блока будет составлять не более 50 кг/моль, в частности, не более 30 кг/моль, в некоторых воплощениях не более 10 кг/моль.

Массовое отношение первого блока в сополимере ко второму блоку в сополимере обычно таково, что второй блок составляет 10-90 % (масс.) от общей массы первого блока и второго блока, в частности, 15-80 % (масс.). Может оказаться предпочтительным, когда второй блок составляет 20-60 % (масс.) от общей массы полимера, в некоторых воплощениях 25-40 % (масс.).

Молекулярная масса сополимера, как правило, составляет от 2 до 100 кг/моль. Если молекулярная масса сополимера слишком низкая, термопластичный клей с хорошими свойствами не получают. Если молекулярная масса сополимера слишком высокая, вязкость композиции может оказаться слишком высокой для хорошей обрабатываемости. Может оказаться предпочтительным, когда молекулярная масса полимера находится в диапазоне 5-75 кг/моль, в частности, 5-50 кг/моль, более конкретно 10-30 кг/моль.

Сополимер может содержать дополнительные блоки, которые не являются ни аморфным сополимером молочной кислоты и дополнительного полимеризуемого мономера со среднечисленной молекулярной массой 2-20 кг/моль, ни полимером полимолочной кислоты, выбранным из поли-L-молочной кислоты (L-ПМК) и поли-D-молочной кислоты (D-ПМК) со среднечисленной молекулярной массой 1-10 кг/моль. Поскольку считают, что такие дополнительные блоки не вносят вклад в технический результат изобретения, предпочтительно, когда сополимер построен на по меньшей мере 60 % (масс.) из первых блоков и вторых блоков, в частности на по меньшей мере 70 % (масс.), более конкретно на по меньшей мере 80 % (масс.), еще более конкретно на по меньшей мере 90 % (масс.). Особенно предпочтительно, когда сополимер состоит из первого и второго блоков, как описано выше.

Блок-сополимер, используемый в настоящем изобретении, является термопластичным. В контексте данного описания, термин термопластичный полимер относится к полимеру, который является твердым при комнатной температуре, становится мягким, пластичным или жидким выше специфической температуры и возвращается в твердое состояние ниже указанной температуры, причем указанные стадии нагревания и охлаждения можно повторять.

В контексте данного описания, термин «молекулярная масса» относится к среднечисленной молекулярной массе M_n , которая является статистически средней молекулярной массой всех полимерных цепей в образце и определяется следующим образом:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

где M_i является молекулярной массой цепи, а N_i – число цепей, имеющих указанную молекулярную массу. M_n можно предсказать по механизму полимеризации и определить с помощью методов, которые определяют число молекул в образце заданной массы; например, коллигативные методы, такие как количественное определение

концевых групп. Если M_n используют для оценки молекулярно-массового распределения, равное количество молекул находится с каждой стороны M_n в этом распределении. В контексте данного описания M_n определяют методом относительной гель-проникающей хроматографии (ГПХ) при использовании хлороформа в качестве растворителя и подвижной фазы, а полистирола – в качестве образца сравнения. Детектирование осуществляют с помощью показателя преломления.

Молекулярную массу полимера можно определять во время или после синтеза. Когда в наличии есть только целый полимер, можно провести обратный анализ исходной структуры с помощью масс-спектрометрии (МС), ЯМР, ЖХ в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) и ГПХ.

Блок-сополимер можно получить путем последовательной полимеризации, где на первой стадии мономеры, из которых получают первый или второй блок, объединяют в условиях полимеризации с образованием полимерного блока. Затем мономеры, из которых получают другой блок, добавляют в полимерный блок в условиях полимеризации, что приводит к образованию другого полимерного блока, находящегося в соединении с первым полученным блоком. Может оказаться предпочтительным, когда начинают с синтеза аморфного блока. Было обнаружено, что вязкость сополимера, содержащего первый и второй блок (связанных друг с другом химически), меньше, чем вязкость смеси отдельных первого и второго полимерных блоков (не связанных друг с другом химически). Это имеет преимущество, состоящее в том, что сополимер можно изготовить в менее сложном оборудовании, чем смесь первого и второго полимерных блоков.

Поскольку первый и второй блоки создают из полимеров, которые известны в уровне техники, в рамках компетенции специалиста в данной области техники выбрать условия полимеризации, подходящие для образования соответствующих блоков. Подходящие добавки, такие как ингибиторы катализаторы, тоже известны в уровне техники.

В одном из воплощений, сополимер, описанный выше, объединяют в композиции термоплавкого клея со звеном полимолочной кислоты (ЗПМК), которое имеет стереохимию, которая противоположна стереохимии по меньшей мере одного второго блока в сополимере. Другими словами, если второй блок является L-ПМК блоком, ЗПМК является D-ПМК звеном. Наоборот, если второй блок является D-ПМК блоком, ЗПМК является L-ПМК звеном.

Было обнаружено, что добавление такого дополнительного звена полимолочной кислоты приводит к уменьшению времени схватывания, что является преимуществом во многих воплощениях.

ЗПМК, если используют, добавляют в количестве 0,5-20 % (масс.), в пересчете на массу всего блок-сополимера.

В данном воплощении изобретения, если количество ЗПМК меньше 0,5 % (масс.) в пересчете на массу всего блок-сополимера, уменьшения времени схватывания композиции обычно не получают. С другой стороны, если количество ЗПМК выше 20 % (масс.), его присутствие может начать влиять на свойства композиции, что приводит, например, к слишком высокой вязкости при низком сдвиге.

Может оказаться предпочтительным, когда ЗПМК присутствует в количестве 1-10 % (масс.) блок-сополимера.

Как указано выше, ЗПМК имеет стереохимию, обратную стереохимии второго блока в сополимере. Хотя как L-ПМК, так и D-ПМК являются подходящими вариантами для второго блока сополимера с технической точки зрения, может оказаться предпочтительным, когда второй блок сополимера является L-ПМК, а ЗПМК является D-ПМК. Это из-за того, что L-ПМК получают из L-молочной кислоты, которая имеет более высокую доступность на рынке по сравнению с D-молочной кислотой. Поскольку второго блока в композиции будет больше, чем ЗПМК, применение L-ПМК для второго блока и D-ПМК для ЗПМК является предпочтительным.

L-ПМК определяют как ПМК, в которой по меньшей мере 90% мономеров молочной кислоты являются мономерами L-молочной кислоты, в частности, по меньшей мере 95%, более конкретно, по меньшей мере 98%. D-ПМК определяют как ПМК, в которой по меньшей мере 90% мономеров молочной кислоты являются мономерами D-молочной кислоты, в частности, по меньшей мере 95%, более конкретно, по меньшей мере 98%. Для достижения технического результата настоящего изобретения предпочтительными являются более высокие процентные доли.

ЗПМК обычно имеет среднечисленную молекулярную массу по меньшей мере 0,75 кг/моль. Если M_n дополнительного полимера молочной кислоты слишком низкая, можно не получить в желаемой степени технический результат, состоящий в снижении времени схватывания.

ЗПМК, если присутствует, предпочтительно имеет M_n в диапазоне от 0,75 до 10 кг/моль. Когда M_n второго дополнительного полимера молочной кислоты слишком высокая, это может затруднить обеспечение гомогенности дополнительного полимера

молочной кислоты в композиции клея. Кроме того, вязкость конечного продукта может становиться слишком высокой. С другой стороны, M_n выше нижнего предела 0,75 кг/моль, может способствовать снижению времени схватывания композиции. Может оказаться предпочтительным, когда ЗПМК имеет M_n в диапазоне от 1,5 до 7,5 кг/моль.

ЗПМК, которое можно использовать в композиции по настоящему изобретению, может находиться в форме L-ПМК или D-ПМК полимера. Возможно также, однако, что ЗПМК присутствует в полимере, который также включает другие звенья. Например, L-ПМК звено может присутствовать в качестве блока в полимере, который также содержит блоки полимера молочной кислоты, который содержит менее 90% звеньев одного типа стереохимии. Примером такого блока является блок, полученный путем полимеризации мезо-лактида (который содержит 50 % мономера L-молочной кислоты и 50 % мономера D-молочной кислоты).

Как правило, ЗПМК присутствует в полимере, который содержит по меньшей мере 70 % (масс.) мономеров, полученных из молочной кислоты, в ЗПМК или в полимере, который не является ЗПМК. Может оказаться предпочтительным, когда ЗПМК присутствует в полимере, который содержит по меньшей мере 80 % (масс.) мономеров, полученных из молочной кислоты, в частности, по меньшей мере 90 % (масс.).

В одном из воплощений, ЗПМК присутствует в полимере, из которого состоит по меньшей мере 80 % (масс.), в частности, по меньшей мере 90 % (масс.).

Термоплавкая композиция может содержать добавки, известные в уровне техники для добавления в композиции термоплавкого клея. Подходящие добавки включают вещества для повышения клейкости, которые улучшают клеящую способность композиции, пластификаторы для снижения $T_{ст}$ (температуры стеклования) композиции, воски для способствования улучшению времени схватывания и уменьшения вязкости, масла для регулирования вязкости, наполнители для придания объема композиции, стабилизаторы, такие как антиокислители, для повышения стабильности композиции, красителя, модификаторы реологических свойств для регулирования текучести и т.д..

Эти компоненты и их воздействие известны в уровне техники и не требуют более подробного обсуждения.

Композицию клея можно изготовить путем объединения различных ингредиентов в жидкой фазе.

В одном из воплощений, на первой стадии обеспечивают блок-сополимер в жидкой фазе, и дополнительные компоненты композиции, например, дополнительную полимолочную кислоту, если присутствуют, и, если используют, один или более из

дополнительных компонентов, описанных выше, добавляют туда либо в твердом состоянии, либо в жидкой фазе с образованием жидкой композиции.

Дополнительный полимер молочной кислоты, если используют, предпочтительно добавляют в жидкой фазе при относительно высокой температуре в условиях перемешивания, которые обеспечивают быстрое смешивание компонентов.

Может оказаться предпочтительным, когда блок-сополимер и, если присутствует, ЗПМК, описанное выше, смешивают вместе для получения по меньшей мере 50 % (масс.) химически инертного термоплавкого клея, предпочтительно по меньшей мере 60 % (масс.), более конкретно, по меньшей мере 70 % (масс.), еще более конкретно, по меньшей мере 80 % (масс.). В некоторых воплощениях, термоплавкий клей по меньшей мере на 90 % (масс.) состоит из блок-сополимера и, если присутствует, ЗПМК, или даже по меньшей мере на 95 % (масс.).

Настоящее изобретение также относится к применению композиции химически инертного термоплавкого клея по изобретению для связывания субстратов вместе. Таким образом, изобретение относится также к способу расположения субстратов в фиксированном положении относительно друг друга, включающему стадии нанесения количества композиции химически инертного термоплавкого клея, описанного выше, в жидкой форме на поверхность первого субстрата, нанесение поверхности второго субстрата на количество композиции химически инертного термоплавкого клея и охлаждение сборки субстратов и композиции химически инертного термоплавкого клея до температуры ниже температуры плавления композиции химически инертного термоплавкого клея.

Композиции термоплавкого клея по данному изобретению подходят для склеивания широкого ряда субстратов. Подходящие субстраты включают картонные или бумажные субстраты, возможно снабженные слоем полимерного покрывающего материала, например, полиолефина, более предпочтительно полиэтилена или полилактида. Подходящие субстраты также включают пластмассы, в частности, например, предметы из полиолефинов или полимолочной кислоты, текстиля, фольги, используемой в упаковке, например, фольги, используемой в упаковке цветов или растений, а также ковровые покрытия. Подходящие субстраты также включают металлическую фольгу.

В одном из воплощений, субстраты являются частью упаковки.

Благодаря потенциальной биоразлагаемости, композиция клея по изобретению особенно привлекательна для применения при склеивании субстратов, которые сами являются биоразлагаемыми, например, субстратов на основе целлюлозы, таких как бумага

и картон, и биоразлагаемых пластмассовых субстратов, таких как субстраты, содержащие полимеры полимолочной кислоты.

Специалисту должно быть ясно, что различные воплощения настоящего изобретения могут быть объединены, если они не являются взаимоисключающими.

Настоящее изобретение проиллюстрировано с помощью следующего примера, который не является ограничивающим.

Пример 1: синтез и свойства полимера

Сополимеры, содержащие первый блок аморфного полимера ϵ -капролактон/молочная кислота и второй блок поли-L-молочной кислоты, синтезировали следующим образом.

В реакционном сосуде количества L-лактида (коммерчески доступен от Corbion Purac под торговым наименованием Puralact B3, степень оптической чистоты > 95 %) и ϵ -капролактона (доступен от Perstorp UK) смешивали при комнатной температуре с 1-гексадеканолом, используемым в качестве инициатора полимеризации, и 0,20 % (масс.) антиокислителя Irgafos 126 (BASF). Сосуд повторно продували азотом. Реакционную смесь нагревали до 160°C со скоростью около 5°C/мин. Когда вследствие расплавления твердых веществ становилось возможным перемешивание, смесь перемешивали при от 150 до 200 об./мин. Когда температура смеси достигала 160°C, добавляли 50 ppm (млн долей) гексаната этилолова (II) в качестве катализатора. Температура возрастала до 180°C при скорости примерно 5°C/мин. Когда температура достигала 180°C, достигалась температура реакции. Этот момент времени устанавливали как $t=0$.

При $t=2$ ч и $t=3,5$ ч добавляли дополнительное количество 50 ppm катализатора. Реакцию продолжали при постоянном перемешивании с максимальной скоростью 400 об./мин. Реакцию продолжали в течение 4 часов при 180°C, и затем в течение ночи при 160°C. В результате получали синтез первого блока, состав которого подтверждали методами ГПХ, ЖХ и ДСК анализа.

Для синтеза второго блока добавляли дополнительное количество лактидного мономера и регулировали концентрацию катализатора, гексаната этилолова (II), до 150 ppm. Температуру реакции поддерживали на уровне 160°C. Через 2,5 часа добавляли 225 ppm дезактиватора катализатора ADK STAB AX-71. Смеси давали прореагировать в течение 30 минут при от 300 до 400 об./мин. Через 30 минут в течение 1 часа подводили вакуум для удаления избытка свободного мономера и азота из продукта. Затем вакуум снимали и добавляли 1,0 % (масс.) термического стабилизатора Stabaxol I. Смесь

выдерживали в течение 30 минут при 300-400 об./мин. Затем продукт извлекали из реакционного сосуда и давали ему охлаждаться до комнатной температуры. ДСК анализ проводили по следующей программе на приборе TA Q-серии DSC 2000: -50°C, 10°C/мин до 180°C, -10°C/мин до -50°C, 10°C/мин до 180°C.

Состав и свойства различных полимеров, полученных описанным выше способом, представлены в Таблице 1 ниже:

Таблица 1

образец	размер аморфн. блока (Mn, кг/моль)	Содерж. лактида в аморфном блоке (% (масс.))	размер ПМК блока (Mn, кг/моль)	Tст (°C)	Tпл (°C)	Tк (°C)	Энтальпия плавления (Дж/г)
1	9	60	3,5	4,8	134,4	98,1	10,5
2	12	50	4	-19,3	122,8	н/о	9,7
3	14	50	6	-16,2	138,0	81,6	15,0

Пример 2: Композиции клея и испытания

Композиции были выполнены из следующих исходных материалов.

В качестве термопластичной смолы использовали блок-сополимер капролактона и молочной кислоты, содержащий первый блок массой 12 кг/моль с массовым отношением мономеров 50:50 капролактон:L-молочная кислота, и второй блок L-ПМК массой 4 кг/моль. Молекулярная масса сополимера Mn составляла 16 кг/моль. Полимер получали с помощью способа, описанного в Примере 1.

Кроме того, в качестве ЗПМК использовали D-ПМК (инициированную цетиловым спиртом) с Mn 2,0 кг/моль. Mn определяли с помощью хроматографических методов.

Получали три композиции, а именно композицию А, которая содержала сополимер без ЗПМК, и композиции В и С, обе из которых содержали сополимер и различные количества ЗПМК. Все композиции получали путем смешивания термопластичной смолы с ЗПМК в жидкой фазе до получения гомогенной смеси путем перемешивания.

Композиции испытывали согласно неавтоматизированному способу следующим образом. Полосу тестируемой композиции клея длиной 50 мм наносили при 165°C на субстрат из гофрированного картона перпендикулярно гофрированной структуре картона. В течение одной секунды картон сворачивали, тем самым нанося второй субстрат, и прикладывали умеренное давление в месте соединения. По истечении специфического

времени схватывания давление снимали и разрывали связь. Затем оценивали связь для проверки того, был ли достигнут по меньшей мере 50 %-ный разрыв волокон и не осталось ли остатков клея. Это испытание многократно повторяли для установления времени схватывания, то есть самого короткого времени, при котором был получен 50 %-ный разрыв волокон. При ограничении эксперимента пределами 1 секунды времени схватывания, тест для подтверждения повторяли трижды. Небольшие отклонения считались приемлемыми, поскольку тест проводили в неавтоматическом режиме.

Таблица 2

	Сополимер (% (масс.))	ПМК (% (масс.))	Время схватывания (с)
А	100	-	30-40
В	99,0	1,0	15-20
С	97,0	3,0	5-8

Как видно из Таблицы 2, композиции В и С, которые содержат ЗПМК, демонстрируют время схватывания, которое по существу лучше, чем время схватывания композиции А. Композиция С, в которой содержание ЗПМК немного больше, чем в композиции В, имела время схватывания, которое еще меньше.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Термоплавкий клей, содержащий сополимер, включающий первый блок и второй блок, в котором

- первый блок представляет собой аморфный сополимер молочной кислоты и дополнительного полимеризуемого мономера, и

- второй блок представляет собой полимер полимолочной кислоты, выбранный из поли-L-молочной кислоты (L-ПМК) и поли-D-молочной кислоты (D-ПМК),

причем первый блок имеет среднечисленную молекулярную массу по меньшей мере 0,5 кг/моль, а второй блок имеет среднечисленную молекулярную массу по меньшей мере 1 кг/моль.

2. Термоплавкий клей по п. 1, в котором дополнительный полимеризуемый мономер выбран из гликолевой кислоты, янтарной кислоты, триэтиленгликоля, капролактона и других мономеров в виде циклических сложных эфиров и их смесей, в частности, капролактона.

3. Термоплавкий клей по любому из предшествующих пунктов, в котором первый блок содержит 10-90 % масс., предпочтительно 25-75 % масс., мономера, полученного из молочной кислоты, и 90-10 % масс., предпочтительно 75-25 % масс., дополнительного полимеризуемого мономера.

4. Термоплавкий клей по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение между первым блоком в сополимере и вторым блоком в сополимере является таким, что второй блок составляет 10-90 % масс. от общей массы первого блока и второго блока, в частности 15-80 % масс., более конкретно 20-60 % масс., еще более конкретно 25-40 % масс., при этом среднечисленная молекулярная масса первого блока предпочтительно составляет по меньшей мере 1 кг/моль, более конкретно по меньшей мере 2 кг/моль, еще более конкретно по меньшей мере 5 кг/моль и предпочтительно не более 20 кг/моль, а среднечисленная молекулярная масса второго блока предпочтительно составляет 1-10 кг/моль.

5. Термоплавкий клей по любому из предшествующих пунктов, в котором сополимер имеет среднечисленную молекулярную массу в диапазоне 2-70 кг/моль, в частности, 5-50 кг/моль, более конкретно, 5-30 кг/моль.

6. Термоплавкий клей по любому из предшествующих пунктов, который дополнительно содержит 0,5-20 % масс. в пересчете на массу сополимера звена полимолочной кислоты (ЗПМК), которое имеет стереохимию, противоположную стереохимии второго блока в сополимере.

7. Термоплавкий клей по п. 6, в котором ЗПМК, если присутствует, имеет M_n в диапазоне от 0,75 до 10 кг/моль.

8. Термоплавкий клей по любому из предшествующих пунктов, в котором сополимер и ЗПМК, если присутствует, совместно составляют по меньшей мере 50 % масс. клея, предпочтительно по меньшей мере 60 % масс., более конкретно по меньшей мере 70 % масс., еще более конкретно по меньшей мере 80 % масс..

9. Способ производства термоплавкого клея по любому из предшествующих пунктов, включающий стадии объединения и смешивания сополимера и, если присутствует, ЗПМК, с образованием жидкой композиции.

10. Способ расположения субстратов в фиксированном положении по отношению друг к другу, включающий стадии нанесения количества химически инертного термоплавкого клея по любому из предшествующих пунктов в жидкой форме на поверхность первого субстрата, нанесение поверхности второго субстрата на количество композиции химически инертного термоплавкого клея и охлаждение сборки из субстратов и композиции химически инертного термоплавкого клея до температуры ниже температуры плавления композиции химически инертного термоплавкого клея.

11. Применение в химически инертном термоплавком клее сополимера, содержащего первый блок и второй блок, в котором

- первый блок представляет собой аморфный сополимер молочной кислоты и дополнительного полимеризуемого мономера, и

- второй блок представляет собой полимер полимолочной кислоты, выбранный из поли-L-молочной кислоты (L-ПМК) и поли-D-молочной кислоты (D-ПМК),

при этом первый блок имеет среднечисленную молекулярную массу по меньшей мере 0,5 кг/моль, а второй блок имеет среднечисленную молекулярную массу по меньшей мере 1 кг/моль.

12. Применение по п. 11, в котором дополнительный полимеризуемый мономер выбран из гликолевой кислоты, янтарной кислоты, триэтиленгликоля, капролактона и других мономеров в виде циклических сложных эфиров и их смесей, в частности, капролактона, причем первый блок предпочтительно содержит 10-90 % масс., предпочтительно 25-75 % масс., мономера, полученного из молочной кислоты, и 90-10 % масс., предпочтительно 75-25 % масс., дополнительного полимеризуемого мономера.

13. Применение по п. 11 или 12, в котором соотношение между первым блоком в сополимере и вторым блоком в сополимере таково, что второй блок составляет 10-90 % масс., в частности 15-80 % масс., более конкретно 20-60 % масс., еще более конкретно 25-40 % масс., общей массы первого блока и второго блока, при этом среднечисленная молекулярная масса первого блока предпочтительно составляет по меньшей мере 1 кг/моль, более конкретно по меньшей мере 2 кг/моль, еще более конкретно по меньшей мере 5 кг/моль и предпочтительно не более 20 кг/моль, а среднечисленная молекулярная масса второго блока предпочтительно составляет 1-10 кг/моль, и при этом сополимер имеет среднечисленную молекулярную массу в диапазоне 2-70 кг/моль, в частности 5-50 кг/моль, более конкретно 5-30 кг/моль.