



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114072477 B

(45) 授权公告日 2024.04.16

(21) 申请号 201980098187.4

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

(22) 申请日 2019.07.18

专利代理人 封新琴

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114072477 A

(51) Int.CI.

C09J 4/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.02.18

C09J 133/08 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.01.05

(56) 对比文件

CN 109415600 A, 2019.03.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2019/096517 2019.07.18

CN 107043607 A, 2017.08.15

CN 101080472 A, 2007.11.28

审查员 尹巍巍

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/007847 EN 2021.01.21

权利要求书1页 说明书9页

(73) 专利权人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 杨森 曲朝晖

(54) 发明名称

丙烯酸粘合剂组合物

(57) 摘要

本公开涉及一种丙烯酸粘合剂组合物，所述丙烯酸粘合剂组合物包含：A) 由单体混合物聚合而成的聚合物，所述单体混合物包含 (a) 40重量% - 90重量% 的丙烯酸C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub>烷基酯；(b) 3重量% - 15重量% 的(甲基)丙烯酸甲酯；(c) 0.1重量% - 5重量% 的具有至少一个酮基或醛基的烯键式不饱和化合物；(d) 0重量% - 2重量% 的烯键式不饱和酸；(e) 0重量% - 30重量% 的其他烯键式不饱和单体；其中百分比基于所述单体混合物的总重量计，以及B) 具有至少两个酰肼官能团的聚酰肼化合物，所述酰肼官能团通过交联反应与所述酮基或醛基反应。

1. 一种压敏粘合剂组合物,所述压敏粘合剂组合物包含:

A) 由单体混合物聚合而成的聚合物,所述单体混合物包含

(a) 40重量%-90重量%的丙烯酸C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>烷基酯;

(b) 3重量%-15重量%的(甲基)丙烯酸甲酯;

(c) 0.1重量%-5重量%的具有至少一个酮基或醛基的烯键式不饱和化合物;

(d) 0.20重量%-2重量%的烯键式不饱和酸;

(e) 大于0至30重量%的其他烯键式不饱和单体,其为丙烯酸乙酯、磷官能单体和(甲)

基)丙烯酰胺的组合,或者为丙烯酸乙酯和(甲基)丙烯酰胺的组合;

其中百分比基于所述单体混合物的总重量计,

以及B)具有至少两个酰肼官能团的聚酰肼化合物,所述酰肼官能团通过交联反应与所述酮基或醛基反应。

2. 如权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述单体混合物中丙烯酸C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>烷基酯的量为65重量%至90重量%。

3. 如权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述丙烯酸C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>烷基酯选自由丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸2-丙基庚酯组成的组。

4. 如权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述具有至少一个酮基或醛基的烯键式不饱和化合物选自由乙酰乙酰基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯和双丙酮丙烯酰胺组成的组。

5. 如权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述单体混合物中所述具有至少一个酮基或醛基的烯键式不饱和化合物的量为0.1重量%至2重量%。

6. 如权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述烯键式不饱和酸选自由磺酸和羧酸组成的组。

7. 如权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中具有至少两个通过交联反应与所述酮基或醛基反应的酰肼官能团的所述聚酰肼化合物为草酸二酰肼、丙二酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、戊二酸二酰肼;己二酸二酰肼、癸二酸二酰肼;单烯键式不饱和二羧酸二酰肼;碳酸二酰肼;芳族二酰肼;三酰肼,及它们的混合物或任何子集。

8. 如权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述聚酰肼化合物的量使得肼官能团的比率为每1当量的所述具有至少一个酮基或醛基的烯键式不饱和化合物的酮或醛官能团在0.02当量和5当量之间。

9. 一种自粘合制品,所述自粘合制品包括背衬材料和如权利要求1至8中任一项所述的压敏粘合剂组合物。

10. 如权利要求9所述的自粘合制品,其中所述背衬材料是纸、金属箔或聚合物膜。

## 丙烯酸粘合剂组合物

### 技术领域

[0001] 本公开涉及一种丙烯酸粘合剂组合物,特别是丙烯酸压敏粘合剂组合物。

### 背景技术

[0002] 近年来,聚合物包装(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)或其他塑料类型)的使用由于其重量轻和良好的抗断裂性而增加。由于改进的防潮性和外观,压敏薄膜标签也越来越多地与聚合物包装系统一起使用,并且需要回收此类包装材料的能力。粘合性(剥离性能)和内聚力(剪切性能)是压敏粘合剂(PSA)产品最关键的性能。在现有技术中,有一些压敏粘合剂产品具有良好的粘合性,但其内聚力并不令人满意。或者,也有一些具有良好内聚力的压敏粘合剂产品,但其粘合性并不令人满意。需要具有平衡的粘合性和内聚力的压敏粘合剂产品。

[0003] 因此,本领域强烈需要替代的压敏粘合剂组合物,其具有期望的性能,诸如改进的粘合性和/或内聚力或平衡的粘合性和内聚力。

### 发明内容

[0004] 本公开提供了一种新型压敏粘合剂组合物,其具有期望的性能,诸如改进的粘合性和/或内聚力或平衡的粘合性和内聚力。

[0005] 在第一方面,本公开提供一种压敏粘合剂组合物,所述压敏粘合剂组合物包含:

[0006] A)由单体混合物聚合而成的聚合物,所述单体混合物包含

[0007] (a)40重量%-90重量%的丙烯酸C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>烷基酯;

[0008] (b)3重量%-15重量%的(甲基)丙烯酸甲酯;

[0009] (c)0.1重量%-5重量%的具有至少一个酮基或醛基的烯键式不饱和化合物;

[0010] (d)0重量%-2重量%的烯键式不饱和酸;

[0011] (e)0重量%-30重量%的其他烯键式不饱和单体;

[0012] 其中百分比基于所述单体混合物的总重量计,

[0013] 以及B)具有至少两个酰肼官能团的聚酰肼化合物,所述酰肼官能团通过交联反应与所述酮基或醛基反应。

[0014] 在第二方面,本公开提供一种自粘合制品,所述自粘合制品包含背衬材料和压敏粘合剂组合物,所述压敏粘合剂组合物包含:

[0015] A)由单体混合物聚合而成的聚合物,所述单体混合物包含

[0016] (a)40重量%-90重量%的丙烯酸C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>烷基酯;

[0017] (b)3重量%-15重量%的(甲基)丙烯酸甲酯;

[0018] (c)0.1重量%-5重量%的具有至少一个酮基或醛基的烯键式不饱和化合物;

[0019] (d)0重量%-2重量%的烯键式不饱和酸;

[0020] (e)0重量%-30重量%的其他烯键式不饱和单体;

[0021] 其中百分比基于所述单体混合物的总重量计,

[0022] 以及B) 具有至少两个酰肼官能团的聚酰肼化合物,所述酰肼官能团通过交联反应与所述酮基或醛基反应。

[0023] 应理解,前面的一般性描述和以下的详细描述均仅为示例性和解释性的,而非对如所要求保护的本发明的限制。

## 具体实施方式

[0024] 除非另外定义,否则本文所用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域中的普通技术人员通常所理解相同的含义。此外,本文所提及的所有公开案、专利申请、专利以及其他参考文献均以引用的方式并入。

[0025] 如本文所公开,术语“组合物”、“配制物”或“混合物”是指不同组分的物理共混物,其是通过用物理方式简单地混合不同组分来获得。

[0026] 如本文所公开,术语“玻璃化转变温度”( $T_g$ )可以通过各种技术测量,包括例如差示扫描量热法(“DSC”)或通过使用Fox方程进行的计算。

[0027] 在全文中,词段“(甲基)丙烯酰基”是指“甲基丙烯酰基”和“丙烯酰基”。例如,(甲基)丙烯酸是指甲基丙烯酸和丙烯酸两者,(甲基)丙烯酸甲酯是指甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯两者,并且(甲基)丙烯酰胺是指甲基丙烯酰胺和丙烯酰胺两者。

[0028] 本文中的“水性”组合物或分散体意指分散在水性介质中的颗粒。本文中的“水性介质”意指水和按介质重量计0重量%到30重量%的一种或多种水混溶性化合物,如例如,醇、二醇、二醇醚、二醇酯等。

[0029] 本公开提供了一种压敏粘合剂组合物,所述压敏粘合剂组合物包含:

[0030] A) 由单体混合物聚合而成的聚合物,所述单体混合物包含

[0031] (a) 40重量%-90重量%的丙烯酸C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>烷基酯;

[0032] (b) 3重量%-15重量%的(甲基)丙烯酸甲酯;

[0033] (c) 0.1重量%-5重量%的具有至少一个酮基或醛基的烯键式不饱和化合物;

[0034] (d) 0重量%-2重量%的烯键式不饱和酸;

[0035] (e) 0重量%-30重量%的其他烯键式不饱和单体;

[0036] 其中百分比基于所述单体混合物的总重量计,

[0037] 以及B) 具有至少两个酰肼官能团的聚酰肼化合物,所述酰肼官能团通过交联反应与所述酮基或醛基反应。

[0038] 优选地,丙烯酸C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>烷基酯选自丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸2-丙基庚酯。更优选地,丙烯酸C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>烷基酯是丙烯酸2-乙基己酯。

[0039] 优选地,单体混合物中丙烯酸C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>烷基酯(a)的量可以不小于50重量%、不小于60重量%、不小于65重量%、不小于70重量%,但不大于90重量%,优选但不大于85重量%,更优选但不大于80重量%。更优选地,丙烯酸C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>烷基酯的量为单体混合物的65重量%至90重量%。

[0040] 单体(甲基)丙烯酸甲酯(b)可以是丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸甲酯。

[0041] 优选地,单体混合物中(甲基)丙烯酸甲酯(b)的量可以不小于3重量%,优选不小于4重量%,更优选不小于5重量%,甚至更优选不小于6重量%,还更优选不小于8重量%;但不大于15重量%,优选不大于13重量%,更优选不大于12重量%,甚至更优选不大于11重

量%，还更优选不大于10重量%。

[0042] 具有至少一个酮基或醛基的烯键式不饱和化合物(c)是例如丙烯醛、甲基丙烯醛、在烷基中具有1至20个，优选1至10个碳原子的乙烯基烷基酮、甲酰基苯乙烯、在烷基中具有一个或两个酮基或醛或一个醛和一个酮基的(甲基)丙烯酸烷基酯，所述烷基优选总共包含3至10个碳原子，示例是(甲基)丙烯酰氧基烷基丙醛，如DE-A 2 722 097中所述。此外，还合适的是N-氧化烷基(甲基)丙烯酰胺，诸如例如从美国专利第4,228,007号、DE-A 2 061 213或DE-A 2 207 209中已知的。

[0043] 特别优选乙酰乙酰基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯和尤其是双丙酮丙烯酰胺(DAAM)。

[0044] 单体混合物中单体(c)的量为0.1重量%至5重量%，优选0.1重量%至2重量%，并且更优选0.2重量%至1重量%。

[0045] 烯键式不饱和酸(d)可以是磺酸、磷酸或优选羧酸。合适的示例包括马来酸、富马酸和衣康酸，或者优选丙烯酸和/或甲基丙烯酸。优选地，烯键式不饱和酸(d)是丙烯酸。

[0046] 优选地，单体混合物中烯键式不饱和酸(d)的量可以不小于0.1重量%，优选不小于0.15重量%，更优选不小于0.20重量%，甚至更优选不小于0.25重量%，但不大于5重量%，优选不大于4重量%，更优选不大于3重量%，甚至更优选不大于2重量%，还更优选不大于1重量%。

[0047] 其他烯键式不饱和单体(e)可以是任何种类。合适的示例包括除单体(a)或单体(b)之外的(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>至C<sub>18</sub>烷基酯、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基芳族化合物或磷官能单体。除单体(a)或单体(b)之外的(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>至C<sub>18</sub>烷基酯的优选示例包括丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸正丁酯。乙烯基芳族化合物的优选示例包括苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯。磷官能单体可以包括含磷的(甲基)丙烯酸酯，诸如(甲基)丙烯酸磷酸乙酯、(甲基)丙烯酸磷酸丙酯、(甲基)丙烯酸磷酸丁酯，其盐和其混合物； $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}_1-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ，其中R=H或CH<sub>3</sub>，R<sub>1</sub>=烷基并且n=2-6，诸如均可购自Solvay的SIPOMER PAM-100、SIPOMER PAM-200和SIPOMER PAM-300；(甲基)丙烯酸磷酸烷基酯，诸如(甲基)丙烯酸磷酸乙二醇酯、(甲基)丙烯酸磷酸二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸磷酸三乙二醇酯、(甲基)丙烯酸磷酸丙二醇酯、(甲基)丙烯酸磷酸二丙二醇酯、(甲基)丙烯酸磷酸三丙二醇酯、其盐和其混合物。

[0048] 丙烯酸乙酯的量为10重量%至30重量%。优选地，单体混合物中丙烯酸乙酯的量可以不小于10重量%，不小于12重量%，不小于15重量%，不小于16重量%，但不大于30重量%，优选但不大于25重量%，更优选但不大于20重量%。更优选地，丙烯酸乙酯的量为15重量%至20重量%。

[0049] 含磷官能单体的量可以是0.01重量%至2重量%。优选地，单体混合物中含磷官能单体的量可以不小于0.02重量%，不小于0.04重量%，不小于0.06重量%，不小于0.08重量%，但不大于2重量%，优选但不大于1重量%，更优选但不大于0.5重量%，更优选但不大于0.3重量%。更优选地，含磷官能单体的量为0.06重量%至0.3重量%。

[0050] (甲基)丙烯酰胺的量可以不小于0.01重量%，优选不小于0.05重量%，更优选不小于0.10重量%，甚至更优选不小于0.15重量%，但不大于4重量%，优选不大于3重量%，更优选不大于2重量%，甚至更优选不大于1重量%，还更优选不大于0.5重量%。

- [0051] 在一个优选实施方案中,聚合物A)通过乳液聚合制备,并且因此是乳液聚合物。
- [0052] 在乳液聚合的情况下,使用合适的表面活性剂体系和/或保护性胶体,或稳定剂。
- [0053] 合适的表面活性剂体系的示例是本领域已知的那些并且包括阴离子、非离子、阳离子或两性乳化剂及其混合物。阴离子表面活性剂的示例包括但不限于烷基硫酸盐、乙氧基化醇的硫酸盐、芳基磺酸盐、乙氧基化醇的磷酸盐、磺基琥珀酸盐、乙氧基化烷基酚的硫酸盐和磺酸盐,以及它们的混合物。非离子表面活性剂的示例包括但不限于乙氧基化醇、乙氧基化烷基酚及它们的混合物。阳离子表面活性剂的示例包括但不限于乙氧基化脂肪胺。基于单体的总重量计,表面活性剂的典型重量为0.1重量%至5.0重量%,并且更优选0.3重量%至5.0重量%,并且最优选0.5重量%至3.0重量%。表面活性剂通过本领域公知的常规方法使用。在一个实施方案中,制备PSA的方法包括在聚合反应之前将单体混合物与表面活性剂体系乳化。
- [0054] 表面活性剂商品名的示例为AEROSOL® A-102、Disponil®FES 77、Dowfax™ 2A1、Abex®2535和RHODACAL®DS-4。
- [0055] 乳液聚合的水溶性引发剂是例如过二硫酸的铵盐和碱金属盐,例如过二硫酸钠、过硫酸铵、过氧化氢,或有机过氧化物,例如叔丁基氢过氧化物。
- [0056] 已知的还原-氧化(氧化还原)引发剂体系也是合适的。
- [0057] 氧化还原引发剂体系由至少一种(通常是无机的)还原剂和一种有机或无机氧化剂组成。
- [0058] 氧化组分包括例如上文已提及的乳液聚合引发剂。
- [0059] 还原组分包括例如亚硫酸的碱金属盐,诸如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠;二亚硫酸的碱金属盐,诸如二亚硫酸钠;与脂族醛和酮的亚硫酸氢盐加成化合物,诸如丙酮亚硫酸氢盐;或还原剂,诸如羟基甲亚磺酸及其盐,或抗坏血酸。氧化还原引发剂体系可与可溶性金属化合物一起使用,所述可溶性金属化合物的金属组分能够以多种价态存在。
- [0060] 常规氧化还原引发剂体系的示例包括抗坏血酸/硫酸铁(II)/过二硫酸钠、叔丁基氢过氧化物/二亚硫酸钠和叔丁基氢过氧化物/羟基甲亚磺酸钠。单独的组分,例如还原组分,也可以是混合物,例如羟基甲亚磺酸钠盐与二亚硫酸钠的混合物。
- [0061] 这些化合物大多以水溶液的形式使用,较低的浓度取决于分散体中可接受的水量,而较高的浓度取决于相应化合物在水中的溶解度。基于溶液,浓度通常为0.1重量%至30重量%,优选0.5重量%至20重量%,特别优选1.0重量%至10重量%。
- [0062] 基于待聚合的单体,引发剂的量通常为0.1重量%至10重量%,优选0.3重量%至5重量%。两种或更多种不同的引发剂也可用于乳液聚合。
- [0063] 乳液聚合通常处于30°C至130°C,优选60至95°C进行。聚合介质可由单独的水或水与水混溶性液体诸如甲醇的混合物组成。优选地,仅使用水。乳液聚合可以作为间歇操作或以进料方法的形式进行,包括分段或梯度程序。优选进料方法,其中将聚合混合物的一部分作为初始进料引入并加热至聚合温度,开始该初始进料的聚合,然后将聚合混合物的剩余部分通常通过两个或多个空间分离的进料流供应至聚合区,所述进料流中的一个或多个包含直链或乳化形式的单体,该添加是连续、分阶段或在浓度梯度下进行的,并且在所述添加过程中保持聚合。为了例如更有效地设定粒度,还可以在聚合的初始进料中包括聚合物品种。

[0064] 在自由基水乳液聚合过程中将引发剂添加到聚合容器中的方式是技术人员已知的。其可以全部包含在聚合容器的初始进料中,或者以其在自由基水乳液聚合过程中消耗的速率连续或分阶段引入。在每种特定情况下,这将取决于引发剂体系的化学性质和聚合温度。优选在初始进料中包括一部分,并将剩余部分以其消耗的速率供应至聚合区。

[0065] 为了去除残留单体,通常也在实际乳液聚合结束后,即在单体转化率为至少95%之后添加引发剂。

[0066] 在进料过程中,可以从顶部、通过侧面或从底部通过反应器底板将单独的组分添加到反应器中。

[0067] 在乳液聚合的情况下,获得固体含量通常为15重量%至75重量%,优选40重量%至75重量%的水性聚合物分散体。

[0068] 对于高反应器空间/时间产率,优选具有尽可能高固体含量的分散体。为了能够实现固体含量>60重量%,应设定双峰或多峰粒度,因为否则粘度变得太高并且分散体不能再处理。生产新一代颗粒可以例如通过添加晶种(EP 81083)、通过添加过量的乳化剂或添加微乳液来进行。与高固体含量下的低粘度相关的另一个优点是改善了高固体含量下的涂布行为。可以在任何时间点产生一种或多种新一代粒子。其受以低粘度为目标的粒度分布的引导。

[0069] 由此制备的聚合物优选以其水分散体的形式使用。

[0070] 聚合物分散体的pH值优选调节至大于4.5的pH值,特别是5和9之间的pH值。

[0071] 聚合物或聚合物的玻璃化转变温度优选为-60°C至-30°C,特别优选-55°C至-30°C,并且非常特别优选-50°C至-35°C。

[0072] 玻璃化转变温度可以通过常规方法测定,诸如差示热分析或差示扫描量热法(参见,例如,ASTM 3418/82,中点温度)。

[0073] 化合物B)是具有至少两个酰肼官能团的聚酰肼化合物。聚酰肼化合物的具体示例包括但不限于草酸二酰肼、丙二酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、戊二酸二酰肼;己二酸二酰肼、癸二酸二酰肼;单烯键式不饱和二羧酸二酰肼,诸如马来酸二酰肼、富马酸二酰肼、衣康酸二酰肼;碳酸10聚酰肼,诸如碳酸二酰肼;芳香族二酰肼,诸如邻苯二甲酸二酰肼、对苯二甲酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼;三酰肼,诸如1,2,4-丁烷三碳酰肼、1,1,4-丁烷三碳酰肼、1,2,5-戊烷三碳酰肼、1,3,6-己烷三碳酰肼、1,3,7-庚烷三碳酰肼、或I-羟基-1,2,4-丁烷三碳酰肼,以及它们的混合物或任何子集。在一个实施方案中,聚酰肼包括己二酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼、癸二酸二酰肼、双(氨基脲)及其混合物。在另一个实施方案中,聚酰肼是己二酸二酰肼。

[0074] 聚酰肼交联剂的有效量使得肼官能团的比率为每1当量的具有至少一个酮基或醛基的烯键式不饱和化合物的酮或醛官能团在约0.02当量和约5当量之间,或每1当量的具有至少一个酮基或醛基的烯键式不饱和化合物的酮或醛官能团在约0.1当量和约3当量之间,或每1当量的具有至少一个酮基或醛基的烯键式不饱和化合物的酮或醛官能团在约0.2当量到约1当量之间。

[0075] 聚酰肼化合物B)可以在该方法的任何点添加。在一个实施方案中,其在乳液反应之后添加。

[0076] B)的重量分数优选为0.05至2,特别是0.05至1,并且非常优选0.1至0.7重量份/

100重量份聚合物A),更优选0.1至0.3重量份/100重量份聚合物A)。

[0077] 聚合物A)或聚合物的水分散体可以以简单的方式与化合物B)混合。所得混合物在储存时是稳定的。

[0078] 压敏粘合剂(PSA)可以仅由聚合物或由聚合物A)和化合物B)的水分散体组成。

[0079] PSA可以包含其他添加剂:增稠剂、消泡剂、润湿剂、机械稳定剂、颜料、填料、冻融剂、中和剂、增塑剂、增粘剂(增粘树脂)、粘合促进剂,以及它们的组合。增粘剂的示例是天然树脂,诸如松香及其通过歧化或异构化、聚合、二聚和/或氢化形成的衍生物。它们可以以其盐的形式(具有例如单价或多价抗衡离子(阳离子))或优选以其酯化的形式存在。用于酯化的醇可以是一元的或多元的。示例是甲醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2,3-丙硫醇和季戊四醇。

[0080] 还使用烃树脂,例如非氢化脂族C5树脂、氢化脂族C5树脂、芳族改性C5树脂、萜烯树脂、氢化C9树脂及它们的组合。

[0081] 越来越多地用作增粘剂的其他化合物包括具有低摩尔重量的聚丙烯酸酯。这些聚丙烯酸酯优选具有小于30,000的重均分子量MW。优选地,聚丙烯酸酯由至少60重量%,特别是至少80重量%的(甲基)丙烯酸C1-C8烷基酯组成。

[0082] 优选的增粘剂是天然或化学改性的松香。松香主要由枞酸或其衍生物组成。

[0083] 根据100重量份的聚合物(固体/固体),增粘剂以重量计的量优选为5至100重量份,特别优选10至50重量份。

[0084] 基于粘合剂组合物的总重量,PSA可包含0至5重量%的增稠剂。本文包括并公开0至5重量%的所有个别值和子范围。例如,中和剂的重量%可以是0、0.5重量%或1重量%的下限到1重量%、3重量%或5重量%的上限。示例性增稠剂包括但不限于ACRYSOL<sup>TM</sup>、UCAR<sup>TM</sup>和CELOSIZE<sup>TM</sup>,它们可从The Dow Chemical Company, Midland, Michigan商购获得。

[0085] 基于粘合剂组合物的总重量,PSA可以包含0至2重量%的中和剂。本文包括并公开0至2重量%的所有个别值和子范围。例如,中和剂的重量%可以是0、0.3重量%或0.5重量%的下限到0.5重量%、1重量%或2重量%的上限。中和剂通常用于控制pH值以提供配制的压敏粘合剂组合物的稳定性。中和剂的示例包括但不限于氨水、水性胺和其他水性无机盐。

[0086] PSA用于生产自粘合制品,诸如标签、胶带或粘合片,例如保护膜。

[0087] 自粘合制品通常由背衬组成,该背衬具有施加到一侧或两侧,优选施加到一侧的粘合剂层。

[0088] 背衬材料可以包括例如纸、金属箔、优选由聚烯烃制成的聚合物膜,所述聚烯烃包括可以双轴或单轴取向的聚乙烯和聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯或聚酰胺。

[0089] 本公开提供了一种包含背衬材料和本文公开的压敏粘合剂组合物的自粘合制品。

[0090] 为了在背衬材料上产生粘合剂层,可以常规地涂覆背衬材料。常规施用率为例如5至50g/m<sup>2</sup>(固体,无水)。

[0091] 所包含的涂覆基材例如用作自粘合制品,诸如标签、胶带或片材,例如保护膜。为了后续使用,基材(例如标签)的PSA涂覆侧可以覆盖有离型纸,诸如硅化纸。

[0092] 本发明的自粘合制品具有良好的性能,特别是改进的粘合性和内聚力和/或改进

的粘合性/内聚力平衡。

[0093] 实施例

[0094] 现将在以下实例中描述本发明的一些实施方案,其中除非另外说明,否则所有份数和百分比均以重量计。

[0095] 原材料:

[0096] 表1:原材料

材料	说明	供应商
AEROSOL A-102	阴离子表面活性剂	Cytec Solvay Group
RHODACAL DS-4	阴离子表面活性剂	Cytec Solvay Group
BRUGGOLITE FF6 M	还原剂	Brüggemann Chemical U.S., Inc.
SURFYNOL 420	非离子动态润湿剂	Evonik Industries
ACRYSOL RM-2020	流变改性剂/增稠剂	The Dow Chemical Company
[0097]	未指定的化学品	化学品
		Sinoreagent Company
丙烯酸 2-乙基己酯 (“EHA”)、丙烯酸乙酯 (“EA”)、丙烯酸丁酯 (“BA”)、甲基丙烯酸甲酯 (“MMA”)、丙烯酸 (“AA”)、丙烯酰胺 (AM)	丙烯酸乳液单体	The Dow Chemical Company
PEM	甲基丙烯酸 2-(膦酰氧基)乙酯含磷单体	The Dow Chemical Company
[0098]	DAAM	双丙酮丙烯酰胺
	ADH	己二酸二酰肼

[0099] 乳液聚合程序

[0100] 通常,根据本公开的乳液混合物如下制备。向配备有冷凝器、机械搅拌器、温控热电偶和引发剂和单体入口的四升五颈反应器中进料675g去离子 (“DI”) 水,并在温和的N<sub>2</sub>流下加热至88°C。在单独的容器中,单体乳液通过混合275g去离子水、10g RHODACAL DS-4、

12g AEROSOL A-102、2.5g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和1,672g单体混合物来制备,所述单体混合物包含丙烯酸2-乙基己酯(“2-EHA”)、丙烯酸丁酯(“BA”)、丙烯酸乙酯(“EA”)、甲基丙烯酸甲酯(“MMA”)、丙烯酸(“AA”)、AM、PEM和DAAM中的至少一种。

[0101] 接下来,将Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和过硫酸铵(“APS”)于40g去离子水中的混合物的溶液添加到反应器中。在添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和APS的溶液后,立即将单体乳液进料到反应器中。进料进行80分钟。

[0102] 在单体乳液添加完成后,将反应混合物冷却至60℃,然后在30分钟内通过两个分开的管道逐渐添加叔丁基氢过氧化物(70%) (“t-BHP”) (9.2g在32g去离子水中) 和6.8g还原剂(诸如来自Brüggemann Chemical US Company, Chadds Ford, Pennsylvania (“FF6”) 的BRUGGOLITE FF6 M) 于34.5g去离子水中的溶液。在进料完成后,将反应冷却至室温。然后将获得的组合物通过325目滤布过滤以制备用于后续评估工作的组合物。

[0103] 压敏粘合剂配制物

[0104] 除非另有说明,否则基于总乳液计,所有样品都用润湿剂,诸如0.3% (湿/湿) 获自Evonik Industries的Surfynol 420润湿剂(“420”)轻轻地配制,以改善实验室连续涂布的润湿。还添加了ADH。然后使用增稠剂,诸如来自Dow Chemical Company, Midland, Michigan 的ACRYSOL RM-2020 (“RM-2020”),将粘度调节至约600cps (Brookfield, RVDV, 30rpm, 63#), 并且使用氨水将最终pH调节至7.0至7.5。

[0105] 实验室连续涂布

[0106] 聚丙烯(“PP”)膜(厚度为60微米)在层压之前通过电晕处理进行预处理。将配制的粘合剂以基于干重17g/m<sup>2</sup>的量涂覆到剥离衬垫上并在105℃下干燥2分钟。在40℃下,在40psi压力下,将PE膜与压敏粘合剂涂覆的剥离衬片层压在一起。

[0107] 应用测试

[0108] 性能测试可以在粘合剂层压材料在受控环境(22℃-24℃, 50-60%相对湿度)测试实验室中调节5天之后进行。

[0109] 剥离强度测试:按照FINAT 1号测试方法对玻璃和高密度聚乙烯(HDPE)测试板进行90°剥离强度测试。在测试之前,将样品条(不用蜡配制)施加到测试板上,停留时间为20分钟和一天。

[0110] 内聚力/剪切性测试:FINAT 8号测试方法用于玻璃测试板上的抗剪切性测试。

[0111] 失效模式记录在测试值后面:“AF”表示粘合失效,“AFB”表示与背衬粘合失效,“MF”表示混合失效,并且“CF”表示内聚失效。说明性实施例(“IE”)和比较实施例(“CE”)详述于下表1中。表1详述了IE和CE实施例的组合物的配制物和PSA特性。

[0112] 表1.比较实施例和发明实施例的配制物和PSA性能

	CE1	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	CE2	Tg 过高，使用 BA 作为 CE3	CE3	CE4	CE5 (Tg 过高)	CE6	CE7
EHA	71.5	71.6	71.6	71.6	71.6	71.5	71.5	30	30	90.1	60.6	78.6	69.85
EA	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	60.1			18.5	18.5	18.5
BA	0	0	0	0	0	0	0	0	60.1	0	0	0	0
MMA	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	20	2	9
AA	1	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	2
AM	0	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
DAAM	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
PEM	0	0	0	0	0	0.1	0.1	0	0	0	0	0	0
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
APS	100%	100%	100%	74%	74%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
ADH	0	0.125	0.175	0.125	0.175	0.125	0		0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
线性 Tg (°C)	-41.1	-41.7	-41.7	-41.7	-41.7	-41.7	-41.7	-21.7	-38.6	-50.6	-25.4	-52.1	-38.7
剪切 DT 1min, 1*1*1kg, 玻璃	67CF	44AF	50AF	> 200	> 200	81AF	25CF		19CF	16CF		3CF	92CF
90 度剥离 (N/英寸 2)													
HDPE, 室温, 20min, CTR	4.5AF	5.2AF	5.3AF	5.3AF	5.8AF	5.4AF	6.2AF		5.6AF	5.5AF		7.2AF	4.3AF
HDPE, 室温, 1 天, CTR	4.8AF	6.1AF	5.7AF	5.8AF	6.1AF	6.2AF	6.7AF		7.1AF	6.4AF		7.5AF	5.1AF
玻璃, 室温, 20min, CTR	6.6AF	6.9AF	7.4AF	6.6AF	5.7AF	6.7AF	7.3AF		7.6AF	5.3AF		8.9CF	6.4AF
玻璃, 室温, 1 天, CTR	7.2AF	9.7AF	9.4AF	7.6AF	6.7AF	8.1AF	8.4AF		9.5AF	6.5AF		10.2CF	7.3AF

[0113]

[0114] 与CE1的配制物相比, IE1至IE5的配制物给出了更好的HDPE剥离。IE1、IE2和IE5的配制物给出了更好的1天玻璃剥离。IE1至IE5的剪切性能为粘合失效, 其意指内聚力优于粘合性。IE3和IE4的配制物产生>200hr的剪切性, 这比CE1和CE2好很多。

[0115] 与CE2的配制物相比, IE5的配制物给出更高的剪切性和略微更低的HDPE剥离。1天玻璃剥离是相当的。

[0116] 与在单体混合物中包含30% EHA的CE3配制物相比, IE1至IE5的配制物给出了更好的剪切性能。

[0117] 如果单体混合物中的EA含量过高, Tg就会过高。如果单体混合物中的MMA含量过高, Tg将非常高。Tg的增加会导致聚合物变硬, 润湿性降低, 并且粘合性能很可能会下降。太高的Tg聚合物不具有足够的适形性以表现出足够的压敏粘合性, 尤其是在低表面能表面上。

[0118] 与配制物CE3和CE4相比, IE4的配制物在玻璃和HDPE上给出了更好的剪切性和相似或更好的粘合性。虽然CE6给出了良好的粘合性但剪切性能(内聚力)太低, 而CE7给出了足够的剪切性但粘合性低于IE1至IE5的所有发明专利实施例。CE6和CE7都具有比本发明专利实施例更差的粘附性/内聚力平衡。