



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106459302 B

(45)授权公告日 2019.11.19

(21)申请号 201580033466.4

M·范穆伊德

(22)申请日 2015.06.02

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 祁丽 于辉

申请公布号 CN 106459302 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(51)Int.CI.

C08F 220/18(2006.01)

(30)优先权数据

C08F 220/14(2006.01)

14173603.3 2014.06.24 EP

C08F 220/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 220/32(2006.01)

2016.12.21

C08F 8/14(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C09J 7/38(2018.01)

PCT/EP2015/062194 2015.06.02

C09J 133/08(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

(56)对比文件

W02015/197318 EN 2015.12.30

CN 1910247 A, 2007.02.07,

(73)专利权人 汉高股份有限及两合公司

CN 101821332 A, 2010.09.01,

地址 德国杜塞尔多夫

CN 102952503 A, 2013.03.06,

(72)发明人 O·德穆兰 J·范赫伦

审查员 程晓奕

权利要求书3页 说明书9页

(54)发明名称

的用途。

可紫外固化的丙烯酸系共聚物

(57)摘要

本发明涉及一种可紫外固化的丙烯酸系共聚物的制备方法。所述方法包括将包含下述的单体混合物聚合以形成丙烯酸系共聚物：(i)40-95重量%的至少一种(甲基)丙烯酸酯单体，(ii)5-60重量%的至少一种可共聚单体，其中所述单体选自其均聚物具有高于-30℃的玻璃化转变温度的那些，和(iii)任选存在的0.5-20重量%的至少一种具有选自由羟基和羧基组成的组的官能团的可共聚的官能单体。所述方法包括使所述丙烯酸系共聚物与至少一种包含可紫外固化的官能团的单体在催化剂存在下反应，以形成所述可紫外固化的丙烯酸系共聚物。还涉及由此形成的可紫外固化的丙烯酸系共聚物、包含所述可紫外固化的丙烯酸系共聚物的粘合剂组合物，包含所述可紫外固化的丙烯酸系共聚物的粘合剂片的制造方法，和所述可紫外固化的丙烯酸系共聚物

1. 一种可紫外固化的丙烯酸系共聚物的制备方法, 其包括:

(a) 将单体混合物在溶剂中聚合以形成丙烯酸系共聚物, 所述单体混合物包含

(i) 40-95重量%的至少一种(甲基)丙烯酸酯单体,

(ii) 5-60重量%的至少一种可共聚单体, 其中所述单体选自其均聚物具有高于-30℃的玻璃化转变温度的那些, 和

(iii) 任选存在的0.5-20重量%的至少一种具有选自由羟基和羧基组成的组的官能团的可共聚的官能单体,

将溶剂蒸发, 使所述丙烯酸系共聚物中的剩余溶剂含量小于1重量%; 和

(b) 使所述丙烯酸系共聚物与至少一种包含可紫外固化的官能团的单体在催化剂存在下反应, 以形成所述可紫外固化的丙烯酸系共聚物。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述单体混合物包含

(i) 至少45重量%的所述至少一种(甲基)丙烯酸酯单体; 和/或

(ii) 小于或等于94重量%的所述至少一种(甲基)丙烯酸酯单体。

3. 根据权利要求2所述的方法, 其中所述单体混合物包含至少50重量%的所述至少一种(甲基)丙烯酸酯单体。

4. 根据权利要求2所述的方法, 其中所述单体混合物包含小于或等于80重量%的所述至少一种(甲基)丙烯酸酯单体。

5. 根据权利要求4所述的方法, 其中所述单体混合物包含小于或等于70重量%的所述至少一种(甲基)丙烯酸酯单体。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法, 其中所述至少一种(甲基)丙烯酸酯单体

(i) 选自其均聚物具有低于或等于-30℃的玻璃化转变温度的那些; 和/或

(ii) 为(甲基)丙烯酸烷基酯。

7. 根据权利要求6所述的方法, 其中所述(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基中的碳原子数在3至20的范围内。

8. 根据权利要求7所述的方法, 其中所述(甲基)丙烯酸烷基酯选自由丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己酯和它们的任意混合物组成的组。

9. 根据权利要求1至5任一项所述的方法, 其中单体混合物包含

(i) 至少10重量%的所述至少一种可共聚单体; 和/或

(ii) 小于或等于59重量%的所述至少一种可共聚单体。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其中单体混合物包含至少20重量%的所述至少一种可共聚单体。

11. 根据权利要求9所述的方法, 其中单体混合物包含小于或等于50重量%的所述至少一种可共聚单体。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中单体混合物包含小于或等于40重量%的所述至少一种可共聚单体。

13. 根据权利要求1至5任一项所述的方法, 其中所述可共聚单体选自由(甲基)丙烯酸烷基酯、醋酸乙烯酯、苯乙烯和它们的任意混合物组成的组。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中所述(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基中的碳原子数在1至20的范围内。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述(甲基)丙烯酸烷基酯选自由(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯和它们的任意混合物组成的组。

16. 根据权利要求1至5任一项所述的方法,其中所述单体混合物包含

(i) 至少1重量%的所述至少一种可共聚的官能单体;和/或

(ii) 小于或等于10重量%的所述至少一种可共聚的官能单体。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述单体混合物包含至少1.5重量%的所述至少一种可共聚的官能单体。

18. 根据权利要求16所述的方法,其中所述单体混合物包含小于或等于7重量%的所述至少一种可共聚的官能单体。

19. 根据权利要求1至5任一项所述的方法,其中所述至少一种可共聚的官能单体选自由(甲基)丙烯酸羟烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯的乙氧基化和/或丙氧基化衍生物、其与内酯的加合物、丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸 β -羧乙酯、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸和它们的任意混合物组成的组。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述(甲基)丙烯酸羟烷基酯是丙烯酸羟乙基酯。

21. 根据权利要求19所述的方法,其中所述(甲基)丙烯酸羟烷基酯的烷基中的碳原子数在1至20的范围内。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中所述(甲基)丙烯酸羟烷基酯选自由(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、(甲基)丙烯酸羟丁基酯、(甲基)丙烯酸羟戊基酯、(甲基)丙烯酸羟庚基酯、(甲基)丙烯酸羟壬基酯、(甲基)丙烯酸羟癸基酯、它们的异构体、它们的乙氧基化和/或丙氧基化衍生物、它们与内酯的加合物;二乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯和它们的任意混合物组成的组。

23. 根据权利要求1至5任一项所述的方法,其中所述单体混合物包含下述或由下述组成:

a) 丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯;或

b) 丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯。

24. 根据权利要求1至5任一项所述的方法,其中所述包含可紫外固化的基团的单体为包含乙烯基和环氧基的单体。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中所述包含可紫外固化的基团的单体为环氧官能化的丙烯酸酯。

26. 根据权利要求24所述的方法,其中所述包含可紫外固化的基团的单体为(甲基)丙烯酸的缩水甘油酯。

27. 根据权利要求1至5任一项所述的方法,其中所述丙烯酸系共聚物的玻璃化转变温度在-60°C至20°C的范围内。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中所述丙烯酸系共聚物的玻璃化转变温度在-30°C至10°C的范围内。

29. 可根据权利要求1至28任一项所述的方法获得的可紫外固化的丙烯酸系共聚物。

30. 粘合剂组合物,其包含权利要求29所述的可紫外固化的丙烯酸系共聚物和光引发剂。

31. 根据权利要求30所述的粘合剂组合物,其为压敏粘合剂(PSA)或热熔粘合剂组合物。

32. 粘合剂片的制备方法,所述方法包括

i) 将权利要求30或31所述的粘合剂组合物涂布到基材上,以在基材表面上形成所述粘合剂组合物的层;和

ii) 用紫外光照射所述粘合剂组合物的层以形成所述粘合剂片。

33. 根据权利要求29所述的可紫外固化的丙烯酸系共聚物用作粘合剂的用途。

34. 根据权利要求29所述的可紫外固化的丙烯酸系共聚物用作压敏粘合剂或热熔粘合剂的用途。

可紫外固化的丙烯酸系共聚物

[0001] 本发明涉及可紫外固化的丙烯酸系共聚物以及其制造方法。本发明还涉及包含所述可紫外固化的丙烯酸系共聚物的粘合剂组合物，包含所述可紫外固化的丙烯酸系共聚物的粘合剂片的制造方法，和所述可紫外固化的丙烯酸系共聚物的用途。

[0002] 压敏粘合剂("PSA")通常涉及一种在室温下呈具有主动和/或持久发粘的基本上干燥形式(不含溶剂和/或水)的粘合剂。其在仅仅接触时即可稳固地粘合至各种不同的表面，而不需要大于手指或手部压力、热和化学活化。在使用时，将一层或多层PSA施加至基材或背板以形成粘合剂带或粘合剂片。

[0003] 典型的压敏粘合剂配制物为丙烯酸系，可包括烷基酯单体和官能单体(如丙烯酸)的共聚物，并且可使用例如铝或钛螯合物作为催化剂进行交联。这些粘合剂可进一步增粘，以改进在不同类型基材上的粘合性。然而，对于通常使用丙烯酸系溶液的大多数图形和工业粘合剂带应用，其通常伴随有抗劣化性和抗老化性的损伤。

[0004] 制造压敏粘合剂配制物的现有技术方法涉及使用溶剂。由于来自立法压力的驱动，需要无溶剂的高性能压敏粘合剂。此外，期望以单程涂布厚粘合剂带，从而减少浪费以及提高生产力。

[0005] 考虑到上述，存在对以下的需要：改进的可紫外固化的丙烯酸系共聚物和其制造方法以及包括所述改进的可紫外固化的丙烯酸系共聚物的粘合剂组合物，以解决一个或多个上述问题。

[0006] 本发明通过提供一种可紫外固化的丙烯酸系共聚物及其制备方法来满足该需要，所述可紫外固化的丙烯酸系共聚物显示出良好的粘合性能，同时基本上不含溶剂。

[0007] 在第一方面，本发明因此涉及一种可紫外固化的丙烯酸系共聚物的制备方法。所述方法包括

[0008] (a) 将单体混合物聚合以形成丙烯酸系共聚物，所述单体混合物包含

[0009] (i) 40-95重量%的至少一种(甲基)丙烯酸酯单体，

[0010] (ii) 5-60重量%的至少一种可共聚单体，其中所述单体选自其均聚物具有高于-30°C的玻璃化转变温度的那些，和

[0011] (iii) 任选存在的0.5-20重量%的至少一种具有选自由羟基和羧基组成的组的官能团的可共聚的官能单体；和

[0012] (b) 在催化剂存在下，使所述丙烯酸系共聚物与至少一种包含可紫外固化的官能团的单体反应，以形成所述可紫外固化的丙烯酸系共聚物。

[0013] 以上百分比基于全部单体混合物，即为相对于所述单体混合物总重量的重量%。

[0014] 在第二方面，本发明涉及可根据第一方面的方法获得的可紫外固化的丙烯酸系共聚物。

[0015] 在第三方面，本发明涉及粘合剂组合物，优选压敏粘合剂(PSA)或热熔粘合剂组合物，其包含第二方面的可紫外固化的丙烯酸系共聚物和光引发剂。

[0016] 在第四方面，本发明涉及一种粘合剂片的制备方法。所述方法包括

[0017] i) 将根据第三方面的粘合剂组合物涂布到基材上，以在所述基材表面上形成所述

粘合剂组合物的层；和

[0018] ii) 用紫外光照射所述粘合剂组合物的层以形成所述粘合剂片。

[0019] 在第五方面，本发明涉及根据第一方面的可紫外固化的丙烯酸系共聚物用作粘合剂、优选压敏粘合剂或热熔粘合剂的用途。

[0020] 本文中使用的“一种或多种”是指至少一种且包含1、2、3、4、5、6、7、8、9或更多种的所指物质。类似地，“至少一种”表示一种或多种，即1、2、3、4、5、6、7、8、9或更多种。

[0021] 本文中使用的“约”是指其涉及的数值的±20%、优选±10%。因此，“约200”是指200±40，优选200±20。

[0022] 有利地，在此公开的可紫外固化的丙烯酸系共聚物可用于制造高性能的粘合剂片。在此已经证明，与现有技术的紫外压敏粘合剂如 AcResin® 相比，本发明的粘合剂片的性能显著更高。使用紫外光固化所述可紫外固化的丙烯酸系共聚物以制造粘合剂片，并且不需要常规制造方法中使用的烘干机。通过使用在此公开的方法，可使用单程涂布/固化制造厚粘合剂带，与使用多程的现有技术的制造方法相比，这是一种改进。所述单程涂布/固化转化为生产力提高，制造时更低的能量需求，和降低的废料产生，所有这些转化为节约成本。此外，显著降低溶剂或二氧化碳排放。在有些情况下，已经实现可忽略的或几乎零水平的溶剂和/或二氧化碳产生。

[0023] 在第一方面，本发明涉及一种可紫外固化的共聚物的制备方法。所述方法包括将单体混合物聚合以产生丙烯酸系共聚物作为第一步，所述混合物包含

[0024] (i) 40–95重量%的至少一种(甲基)丙烯酸酯单体，

[0025] (ii) 5–60重量%的至少一种可共聚单体，其中所述单体选自其均聚物具有高于-30°C的玻璃化转变温度的那些，和

[0026] (iii) 任选存在的0.5–20重量%的至少一种具有选自由羟基和羧基组成的组的官能团的可共聚的官能单体。

[0027] 在丙烯酸系单体混合物中，至少一种(甲基)丙烯酸酯单体的量在约40重量%至约95重量%的范围内。在优选的实施方式中，在丙烯酸系单体混合物中，至少一种(甲基)丙烯酸酯单体为至少约45重量%，如至少约50重量%、约55重量%、约60重量%、约65重量%、约70重量%、约75重量%、约80重量%、约85重量%、约90重量%或约94.5重量%。在进一步优选的实施方式中，在丙烯酸系单体混合物中，至少一种(甲基)丙烯酸酯单体为小于或等于约94重量%，如小于或等于约90重量%、约85重量%、约80重量%、约75重量%、约70重量%、约65重量%、约60重量%、约55重量%、约50重量%或约45重量%。在更优选的实施方式中，在丙烯酸系单体混合物中，至少一种(甲基)丙烯酸酯单体在约45重量%至约94重量%的范围内，如约45重量%至约80重量%、约45重量%至约70重量%、约50重量%至约94重量%、约45重量%至约80重量%、或约50重量%至约70重量%。在更优选的实施方式中，所述单体混合物可包含至少约45重量%、优选至少约50重量%的至少一种(甲基)丙烯酸酯单体；和/或小于或等于94重量%、优选小于或等于80重量%、更优选小于或等于70重量%的至少一种(甲基)丙烯酸酯单体。全部给出的量均相对于所述单体混合物的总重量。

[0028] 在优选的实施方式中，至少一种(甲基)丙烯酸酯单体选自其均聚物具有低于或等于约-30°C、如小于或等于约-40°C、小于或等于约-50°C或小于或等于约-60°C的玻璃化转变温度的那些。

[0029] 所述Tg可根据已知的方法来测定。其可例如根据ASTM E 1356-08, 使用在Mettler的DSC823e仪器上以10°C/min的加热速率进行的测量来测定。用氮气以50ml/min的流速吹扫DSC且样品质量为10mg。从热-流-温度温谱图, 以变化的拐点或中点估算Tg。

[0030] 所述至少一种(甲基)丙烯酸酯单体可以是(甲基)丙烯酸烷基酯。优选地, 所述(甲基)丙烯酸烷基酯中的烷基的碳原子数在3至20的范围内, 如5至20、10至20、15至20、3至15、3至10、3至5、5至8、6至10或8至15。例如, 所述(甲基)丙烯酸烷基酯可选自由丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己酯和它们的任意混合物组成的组。在更优选的实施方式中, (甲基)丙烯酸烷基酯为丙烯酸2-乙基己酯。

[0031] 在丙烯酸系单体混合物中, 所述至少一种可共聚单体以约5重量%至约60重量%的范围存在。在优选的实施方式中, 丙烯酸系单体混合物包含至少约10重量%、如至少约15重量%、约20重量%、约25重量%、约30重量%、约35重量%、约40重量%、约45重量%、约50重量%或约55重量%的至少一种可共聚单体。在优选的实施方式中, 丙烯酸系单体混合物包含至少约10重量%、优选至少约20重量%的至少一种可共聚单体。在优选的实施方式中, 在丙烯酸系单体混合物中, 所述至少一种可共聚单体为小于或等于约59.5重量%, 如小于或等于约59重量%、约55重量%、约50重量%、约45重量%、约40重量%、约35重量%、约30重量%、约25重量%、约20重量%、约15重量%或约10重量%。在更优选的实施方式中, 在所述单体混合物中, 所述至少一种可共聚单体为在约10重量%至约59重量%的范围内, 如约10重量%至约50重量%、约10重量%至约40重量%、约20重量%至约59重量%、约20重量%至约50重量%、或约20重量%至约40重量%。在最优选的实施方式中, 所述单体混合物中可包含至少约10重量%、优选至少约20重量%; 和/或小于或等于59重量%、优选小于或等于50重量%、更优选小于或等于40重量%的量的至少一种可共聚单体。全部给出的量均相对于所述单体混合物的总重量。

[0032] 在各种实施方式中, 所述至少一种可共聚单体为选自由(甲基)丙烯酸烷基酯、醋酸乙烯酯、苯乙烯和它们的任意混合物组成的组。优选地, 所述(甲基)丙烯酸烷基酯中的烷基的碳原子数在1至20的范围内, 如5至20、10至20、15至20、1至15、1至10、1至5、5至8、6至10或8至15。在一些实施方式中, 所述(甲基)丙烯酸烷基酯为选自由(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯和它们的任意混合物组成的组。

[0033] 所述至少一种可共聚的官能单体可存在或不存在, 即其是单体混合物中的任选存在组分。当存在时, 在单体混合物中, 至少一种可共聚的官能单体的量在约0.5重量%至约20重量%的范围内。在优选的实施方式中, 在所述混合物中, 至少一种可共聚的官能单体可以为至少约1重量%、如至少约1.5重量%、约2重量%、约2.5重量%、约5重量%、约7重量%、约10重量%、约12重量%、约15重量%或约18重量%。例如, 丙烯酸系单体混合物可包含至少约1重量%、优选至少约1.5重量%的至少一种可共聚的官能单体。在进一步优选的实施方式中, 在丙烯酸系单体混合物中, 至少一种可共聚的官能单体为小于或等于约20重量%、如小于或等于约18重量%、约15重量%、约12重量%、约10重量%、约7重量%、约6重量%、约5重量%、约4重量%、约3重量%或约2重量%。例如, 丙烯酸系单体混合物可包含小于或等于10重量%、优选小于或等于7重量%的至少一种可共聚的官能单体。在进一步优选的实施方式中, 在丙烯酸系单体混合物中, 至少一种可共聚的官能单体为在约1重量%至约10重量%的范围内, 如约1重量%至约7重量%、约1.5重量%至约10重量%、或约1.5重量%

至约7重量%。在某些实施方式中，单体混合物可任选包含至少约1重量%、优选至少约1.5重量%的至少一种可共聚的官能单体；和/或小于或等于10重量%、优选小于或等于7重量%的至少一种可共聚的官能单体。全部给出的量均相对于所述单体混合物的总重量。

[0034] 在优选的实施方式中，至少一种可共聚的官能单体为选自由(甲基)丙烯酸羟烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯的乙氧基化和/或丙氧基化衍生物、其与内酯的加合物、(甲基)丙烯酸、 β -羧乙基(甲基)丙烯酸酯、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸羟乙基酯和它们的任意混合物组成的组。

[0035] 优选地，所述(甲基)丙烯酸羟烷基酯中的烷基的碳原子数在1至20的范围内，如5至20、10至20、15至20、1至15、1至10、1至5、5至8、6至10或8至15。在更优选的实施方式中，(甲基)丙烯酸羟烷基酯为选自由(甲基)丙烯酸羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、(甲基)丙烯酸羟丁基酯、(甲基)丙烯酸羟戊基酯、(甲基)丙烯酸羟庚基酯、(甲基)丙烯酸羟壬基酯、(甲基)丙烯酸羟癸基酯、它们的异构体、它们的乙氧基化和/或丙氧基化衍生物、它们与内酯的加合物；二乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯和它们的任意混合物组成的组。

[0036] 在最优选的实施方式中，所述单体混合物为丙烯酸系单体的混合物。例如，其可包含以下物质或由以下物质组成：丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯。在替代的最优选的实施方式中，丙烯酸系单体的混合物以下物质或由以下物质组成：丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯。

[0037] 丙烯酸系单体的混合物可通过自由基聚合来聚合以形成丙烯酸系共聚物。示例性的聚合引发剂包括有机偶氮化合物或过氧化合物。适合的聚合引发剂是现有技术广泛已知的，且容易获得。示例性的化合物为联异丁酰基过氧化物、过氧新癸酸异丙苯酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧新癸酸酯、叔戊基过氧新癸酸酯、二(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、二(2-乙基己基)过氧化二碳酸酯、过氧化二苯甲酰、叔丁基过氧基-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧异丁酸酯、1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷、叔戊基过氧化-2-乙基己基碳酸酯、叔丁基过氧基-3,5,5-三甲基己酸酯、2,2-二(叔丁基过氧基)丁烷、叔丁基过氧新癸酸酯、二正丁基过氧二碳酸酯、二鲸蜡基过氧二碳酸酯、二肉豆蔻基过氧二碳酸酯、叔戊基过氧新戊酸酯、叔丁基过氧新戊酸酯、二(3,5,5-三甲基己酰基)过氧化物、叔丁基过氧异丙基-碳酸酯、叔丁基过氧基-2-乙基己基碳酸酯、叔丁基过氧乙酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、二叔戊基过氧化物、过氧化二异丙苯、叔丁基过氧化异丙苯、过氧化二月桂酰、过氧化二癸酰、2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈)、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧)己烷、1,1,3,3-四甲基丁基过氧-2-乙基己酸酯、叔戊基过氧化-2-乙基己酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3、二异丙苯单氢过氧化物、氢过氧化异丙苯、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物和叔丁基氢过氧化物。在优选的实施方式中，所述聚合引发剂包含或由2,2'-偶氮二异丁腈(AZDN)组成。

[0038] 根据本发明的方法进一步包含使丙烯酸系共聚物与至少一种包含可紫外固化的官能团的单体在催化剂存在下反应以形成可紫外固化的丙烯酸系共聚物的第二步骤。

[0039] 在优选的实施方式中，包含可紫外固化的基团的单体为包含乙烯基和环氧基的单体，优选为环氧官能化的(甲基)丙烯酸酯，更优选(甲基)丙烯酸的缩水甘油酯。其它实例包括，但不限于，甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酰氯、甲基丙烯酰基氯、甲

基丙烯酸、丙烯酸和它们的任意混合物。在更优选的实施方式中，包含可紫外固化的基团的单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0040] 根据本发明的组合物可任选包含链转移剂。在这点上，可使用技术人员已知的硫醇和卤代甲烷。优选地，所述组合物包含十二烷基硫醇。在更优选的实施方式中，基于丙烯酸系单体的总重量，所述组合物含有0.1至1重量%、最优选0.3至0.7重量%的转移剂。

[0041] 根据本发明的组合物可进一步任选包含用于使丙烯酸基团稳定的抑制剂。示例性的化合物为4-甲氧基苯酚(MEHQ)和吩噻嗪。在优选的实施方式中，包含MEHQ。在更优选的实施方式中，基于组合物的总重量，包含1至1000ppm、最优选200至700ppm的量的抑制剂。

[0042] 加聚/聚合可通过在催化剂存在下的缩聚反应来进行。本文中使用的术语“缩聚”是指通过组分(单体)之间的化学反应形成聚合物。其通常伴随有小分子，即分子量低于约800g/mol的化合物如水和二氧化碳的消除。可使用的催化剂的实例包括，但不限于，乙酰丙酮金属和/或它们的水合物，如乙酰丙酮锌、乙酰丙酮铜(II)、乙酰丙酮铬、乙酰丙酮钠、乙酰丙酮钴、乙酰丙酮铁和它们的任意混合物。在更优选的实施方式中，所述催化剂包含乙酰丙酮锌水合物或由乙酰丙酮锌水合物组成。

[0043] 在优选的实施方式中，所述方法进一步包含提供丙烯酸系单体在适合溶剂中的混合物并在使所述丙烯酸系共聚物与至少一种包含可紫外固化的基团的单体反应之前将溶剂蒸发的步骤，其中在蒸发溶剂后，所述丙烯酸系共聚物中的剩余溶剂含量优选小于1重量%。

[0044] 取决于存在的单体类型，可使用不同的溶剂。适合的溶剂的实例包括，但不限于，醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯、异丙醇、乙二醇醚、乳酸烷基酯和它们的任意混合物。在优选的实施方式中，所述溶剂包含醋酸或由醋酸乙酯组成。

[0045] 所述溶剂可通过将热和/或真空施加至混合物来除去。例如，取决于使用的溶剂，不同的加热温度和/或真空设定可能是适合的，并且是技术人员已知的。术语“真空”定义为气体状态，其中容器(例如烧瓶)内部的压力以及颗粒密度低于容器外部的周围大气压；或气体压力低于300毫巴。选择加热温度低于组合物会经历任何化学变化的温度，例如分解或进一步反应的温度。在优选的实施方式中，蒸发溶剂，以使丙烯酸系共聚物混合物中的剩余溶剂含量小于1重量%，如小于0.9重量%、0.8重量%、0.7重量%、0.6重量%、0.5重量%、0.4重量%、0.3重量%、0.2重量%或0.1重量%。

[0046] 丙烯酸系共聚物的玻璃化转变温度优选低于室温。在优选的实施方式中，其在约-60°C至约20°C的范围内，如约-50°C至约20°C、约-30°C至约20°C、约-10°C至约20°C、约0°C至约20°C、约-60°C至约10°C、约-60°C至约0°C、约-60°C至约-10°C、约-60°C至约-30°C、约-60°C至约-40°C或约-30°C至约0°C。在更优选的实施方式中，丙烯酸系共聚物的玻璃化转变温度在约-30°C至约10°C的范围内。在最优选的实施方式中，所述范围为0°C至10°C。

[0047] 包含可紫外固化的基团的单体可以在聚合物上产生相对于聚合物中重复单元的数量具有约1mol%至约2.5mol%范围内、如约1mol%至约2mol%、约1mol%至约1.5mol%、约1.25mol%至约2.5mol%、约1.5mol%至约2.5mol%、约1.75mol%至约2.5mol%、或约2mol%至约2.5mol%的可紫外固化的官能团的可紫外固化的丙烯酸系共聚物的浓度使用。在更优选的实施方式中，可紫外固化的丙烯酸系共聚物上的可紫外固化的官能团的浓度相对于聚合物中的重复单元的数量为约1.25mol%至约1.75mol%。

[0048] 在第二方面,本发明涉及可根据第一方面的方法获得的可紫外固化的丙烯酸系共聚物。在另一方面,本发明涉及粘合剂组合物,优选压敏粘合剂(PSA)或热熔粘合剂组合物,其包含第二方面的可紫外固化的丙烯酸系共聚物和光引发剂。

[0049] 可使用的光引发剂的实例包括,但不限于,二苯甲酮、甲基-2-苯甲酰基苯甲酸酯、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-羟基-环己基-苯基-酮、氧苯基乙酸2-[2-氧-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]-乙酯和氧苯基乙酸2-[2-羟基-乙氧基]-乙酯的混合物、乙基-2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基亚膦酸酯和二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦,和它们的任意混合物。在更优选的实施方式中,所述光引发剂包含二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦或由二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦组成。

[0050] 在另一方面,本发明涉及粘合剂片的制备方法。所述方法包括将第二方面的粘合剂组合物涂布到基材上以在所述基材表面上形成所述粘合剂组合物的层;和用紫外光照射所述粘合剂组合物的层以形成粘合剂片。

[0051] 在优选的实施方式中,涂布步骤在低于约140°C,如低于约120°C、110°C、100°C或90°C的温度下进行。在更优选的实施方式中,在约100°C至约120°C范围内的温度下,将可紫外固化的丙烯酸系共聚物的混合物涂布到所述基材上。

[0052] 用紫外光照射可紫外固化的丙烯酸系共聚物的层,以形成粘合剂片。在优选的实施方式中,存在光引发剂。在用紫外光照射时,将所述可紫外固化的丙烯酸系共聚物固化以形成粘合剂片。

[0053] 在另一方面,本发明涉及根据第二方面的可紫外固化的丙烯酸系共聚物在粘合剂制造中的用途。优选,所述粘合剂为压敏粘合剂或热熔粘合剂。

[0054] 由此制备的粘合剂或由其形成的粘合剂片具有潜在的应用,例如用于高性能粘合剂或功能性涂料。与溶剂基压敏粘合剂相比,在此公开的粘合剂或粘合剂片是有利的,因为不需要热干燥,由此省去了干燥时间而转化为生产力的提高。此外,根据现有技术的溶剂基丙烯酸系产品可能仅被涂布至不超过40至50g/m²。这可能导致无效的干燥。这进一步表示需要多程工艺以形成厚层,其可能导致废料增加和生产力损失。在此公开的方法中不存在该限制。

[0055] 在下文中参考具体实施方式更详细地描述本发明,即由丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯;或丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯形成可紫外固化的丙烯酸系共聚物。然而,应理解,本发明不局限于此类实施方式,但可容易地改变使用其它单体、催化剂、溶剂和光引发剂。这些替代实施方式也包括在本发明的范围内。

实施例

[0056] 实施例1和2:可紫外固化的丙烯酸系共聚物的合成

[0057] 在720份醋酸乙酯中使660份丙烯酸2-乙基己酯、120份甲基丙烯酸、258份丙烯酸甲酯和400份丙烯酸乙酯共聚合,通过4小时的全部单体延迟处理,制备丙烯酸系共聚物。同时,添加4.77份AZDN引发剂(VAZO 64)和10.8份十二烷基硫醇(链转移剂)。在添加后,将混合物保持在回流温度下2h,以确保完全转化。通过气相色谱测定,剩余单体浓度为1%以下。

[0058] 通过在类似的方法中使用不同的单体混合物,获得第二丙烯酸系共聚物。所述混

合物的组成示出在表1中。

[0059]

	组成1(质量%)	组成2(质量%)
AZDN引发剂	0.33	0.33
N-十二烷基硫醇	0.75	0.75
丙烯酸2-乙基己酯	45,88	-
丙烯酸丁酯	-	45,88
甲基丙烯酸	8,36	8,36
丙烯酸甲酯	17,98	17,98
丙烯酸乙酯	27,77	27,77

[0060] 在第二步骤中,通过使用加热和真空的组合,从混合物中除去醋酸乙酯。通过气相色谱测定,剩余溶剂含量为1重量%以下。

[0061] 在第三步骤中,将甲基丙烯酸缩水甘油酯(1,5mol%)与1000ppm的MEHQ抑制剂和1000ppm的乙酰丙酮锌水合物催化剂一起添加至所述丙烯酸系共聚物。通过滴定剩余的环氧官能团监控反应,当转化率大于90%时,视为反应完成。

[0062] 在第四步骤中,用作为光引发剂的2%的二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(TPO)配制可紫外固化的共聚物。

[0063] 然后,如下所述,涂布完全配制的热熔粘合剂,并固化。通过内聚性和粘合性测量来表征最终产品。

[0064] 在实施例1中制备的配制的可紫外固化的丙烯酸系共聚物的内聚性和粘合性测量。

[0065] 通过下述方法,进行它们的粘合性、粘性和内聚性的粘合性质测试。

[0066] 测试样品制备:

[0067] 通过粘合剂转移制备用于此的PSA结果的全部条带。在剥离纸(Loparex Poly Slik 111/120, Apeldoorn, The Netherlands, 卷号W03180672)上施加未固化的液态PSA组合物。使用Gardco Automatic Drawdown Machine, 30cm行程,以最低的速度(约1.5m/min), 使用Braive Instruments可调的Bird施加器,通常在25至130μm设定下,在100°C下进行施加。使用功率为200瓦/厘米的UV-Fusion灯BF9(H-bulb),将所述组合物在变速的传送带上紫外固化,其速度取决于粘合剂的厚度。通过使用照度计(puck),测量UV-A、B和C剂量以及校正输送带速度下的辐照度,测试所述灯的输出功率。

[0068]

	mJ/cm ²	mW/cm ²
A	873	1982
B	921	2105
C	156	361

[0069] 使用2kg的硬橡胶辊的两次重复行程,对于组成1,使用50μM厚的白色PVC膜,和对于组成2,使用50μM厚的PET膜,层压冷却的膜。将层压体切割成2.5cm乘以约17.5cm的条。

[0070] 在保持在23+2°C、50+5%的相对湿度下的恒温/恒湿控制室中,进行全部室温性能测试。

[0071] 剥离试验

[0072] 将如上所述制备的条带施加到由不锈钢(SST)、玻璃和其它材料制成的测试板上。根据EN 1939,在Instron机器上,在施加后20分钟,进行剥离试验。以N/25mm报告结果。

[0073] 抗剪切性

[0074] 抗剪切性是粘合剂的内聚性或内部强度的量度。其基于将粘合剂带沿与其已经在确定压力下粘附至的表面平行的方向,从标准平面拉开所需的力的值。其依据在固定载荷下,从不锈钢测试板拉开标准面积的涂布粘合剂的片材所需要的时间来测量。

[0075] 在已施加至不锈钢板的条带上进行测试,以使各条带的6.25mm乘以6.25mm部分与所述板牢固地接触,但所述条带一个末端部分是自由的。将条带粘附的板保持在架上,以使所述板相对于所述架形成178度的角。将1kg法码连接到延长的条带自由端。该测试可在不同温度下进行。以下报道结果。

[0076] SAFT测试

[0077] SAFT也是粘合剂的内聚性或内部强度的量度。该测试为剪切试验的变型,也描述在例如ASTM D-4498-95中,使用相同的结构,但在此将其放置在以恒定速率加热的烘箱内。以1°C/分钟的加热速率,从室温开始,进行测试。记录法码掉落时的温度。如果所述法码在210°C下仍然悬挂着,则停止测试,并记录该值。

[0078] 环形初粘性测试

[0079] 该测试方法是用来测定压敏粘合剂的粘性性质。

[0080] 该测试方法适用于在与另一表面接触时迅速形成可测量强度的粘合的那些粘合剂。这些方法涉及使压敏粘合剂的环以其背面与不锈钢表面接触,唯一施加的力为所述压敏制品本身的重量。然后,将压敏制品从所述基材移开,通过记录装置测定将压敏制品从被粘物移开的力。根据Finat测试方法第9号,在Instron机器上,在施加后20分钟,进行环形初粘性测试。以N/25mm报告结果。

[0081]

产品	单位	组成1	组成2
涂层重量	g/m ²	30	65
剪切力70°C,1kg/英寸 ²	min	>10000	>10000
SAFT,1kg/英寸 ²	°C	210	210
剥离180°钢1分钟	N/25mm	-	22,9
剥离180°钢20分钟	N/25mm	-	19,6
剥离180°钢24h	N/25mm	-	27,3
钢上的环形初粘性	N/25mm	-	22,7
剥离180°玻璃1分钟	N/25mm	12.6	-
剥离180°玻璃20分钟	N/25mm	17.6	-
剥离180°玻璃24h	N/25mm	16.5	-
玻璃上的环形初粘性	N/25mm	18.7	-

[0082] 在具有组成1的粘合剂已经在70°C下在烘箱中的防粘衬里上储存1周和2周后,重复剥离和环形初粘性测量。

[0083]

在70°C下结构老化7天		
产品	单位	组成1
剥离 180°玻璃 20分钟	N/25mm	15.0
剥离 180°玻璃 24h	N/25mm	14.0
玻璃上的环形初粘性	N/25mm	19.7

在70°C下结构老化14天		
产品	单位	组成1
剥离 180°玻璃 20分钟	N/25mm	15.3
剥离 180°玻璃 24h	N/25mm	14.6
玻璃上的环形初粘性	N/25mm	17.0