



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110799613 A

(43)申请公布日 2020.02.14

(21)申请号 201880043624.8

(22)申请日 2018.06.27

(30)优先权数据

62/527,190 2017.06.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.12.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/039709 2018.06.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/005932 EN 2019.01.03

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 佐藤忍 工藤进平

格雷格·A·帕特诺德

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 孙微 孙进华

(51)Int.Cl.

G09J 133/08(2006.01)

权利要求书3页 说明书17页

(54)发明名称

干湿表面粘合剂

(57)摘要

本发明公开了一种压敏粘合剂,所述压敏粘合剂包含反应混合物的聚合产物,所述反应混合物包含:(a1)一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体;(a2)一种或多种亲水性单体;和(b)非反应性离子表面活性剂。还提出了包含此类粘合剂的制品以及用于制备此类粘合剂和此类制品的方法。

1. 一种压敏粘合剂,其包含反应混合物的反应产物,所述反应混合物包含(a)可聚合组分(a1)一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体,当在没有其它共聚单体的情况下聚合时,得到 $T_g$ 小于约 $10^{\circ}\text{C}$ 的聚合物或共聚物;和(a2)一种或多种亲水性非酸性共聚单体或一种或多种亲水性酸性共聚单体;(b)一种或多种非反应性离子表面活性剂;

其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和所述一种或多种亲水性共聚单体以约1:1至约1.5:1的重量比存在,并且基于所述表面活性剂加(a1)(甲基)丙烯酸酯单体和(a2)亲水性共聚单体的总重量计,所述表面活性剂以约10重量%至约30重量%存在。

2. 根据权利要求1所述的粘合剂,其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体选自自由丙烯酸正丁酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸己酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸2-甲基丁酯、丙烯酸4-甲基-2-戊酯、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、丙烯酸2-辛酯、包含(甲基)丙烯酸仲烷基酯的结构异构体的单体以及它们的混合物组成的组中。

3. 根据权利要求1所述的粘合剂,其中所述一种或多种亲水性非酸性共聚单体选自自由N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、叔辛基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基甲基丙烯酰胺、正辛基丙烯酰胺以及它们的混合物组成的组中。

4. 根据权利要求1所述的粘合剂,其中所述一种或多种亲水性酸性共聚单体选自自由烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸以及它们的混合物组成的组中。

5. 根据权利要求1所述的粘合剂,其中所述表面活性剂选自自由硫酸铵盐或硫酸钠盐和磷酸铵盐或磷酸钠盐组成的组中。

6. 根据权利要求1所述的粘合剂,其中所述反应混合物还包含选自自由光引发剂和热引发剂组成的组中的一种或多种引发剂。

7. 根据权利要求6所述的粘合剂,其中所述一种或多种引发剂选自自由安息香醚、取代的安息香醚、芳族磺酰氯和光活性氧化物组成的组中。

8. 根据权利要求7所述的粘合剂,其中所述一种或多种引发剂选自自由氢过氧化物和过氧化物组成的组中。

9. 根据权利要求7所述的粘合剂,其中基于所述可共聚单体的重量计,所述一种或多种引发剂的量为约0.005重量%至约1重量%。

10. 根据权利要求1所述的粘合剂,其中所述反应混合物还包含选自自由卤代烃、硫化物以及它们的混合物组成的组中的一种或多种链转移剂。

11. 根据权利要求10所述的粘合剂,其中所述反应混合物包含每100份总单体约0重量份至约10重量份的链转移剂。

12. 一种热熔融压敏粘合剂,包含具有流动温度的湿粘压敏粘合剂和包封所述湿粘压敏粘合剂的热塑性封装材料,所述热塑性封装材料的熔融温度低于所述湿粘压敏粘合剂的流动温度,其中所述压敏粘合剂包含反应混合物的反应产物,所述反应混合物包含:(a)可聚合组分(a1)一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体,当在没有其它共聚单体的情况下聚合时,得到 $T_g$ 小于约 $10^{\circ}\text{C}$ 的聚合物或共聚物;和(a2)一种或多种亲水性非酸性共聚单体或一种或多种亲水性酸性共聚单体;和(b)一种或多种非反应性离子表面活性剂;

其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和所述一种或多种亲水性共聚单体以约1:1至约1.5:1的重量比存在,并且基于所述表面活性剂加(a1)(甲基)丙烯酸酯单体和(a2)亲

水性共聚单体的总重量计,所述表面活性剂以约10重量%至约30重量%存在。

13. 一种制品,其包括:基材;以及施加至所述基材的表面的热熔融压敏粘合剂,所述热熔融压敏粘合剂包括具有流动温度的压敏粘合剂和具有熔融温度的热塑性材料的混合物,所述热塑性材料的熔融温度低于所述压敏粘合剂的流动温度,所述压敏粘合剂包含反应混合物的反应产物,所述反应混合物包含(a)可聚合组分(a1)一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体,当在没有其它共聚单体的情况下聚合时,得到 $T_g$ 小于约 $10^{\circ}\text{C}$ 的聚合物或共聚物;和(a2)一种或多种亲水性非酸性共聚单体或一种或多种亲水性酸性共聚单体;和(b)一种或多种非反应性离子表面活性剂;

其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和所述一种或多种亲水性共聚单体以约1:1至约1.5:1的重量比存在,并且基于所述表面活性剂加(a1)(甲基)丙烯酸酯单体和(a2)亲水性共聚单体的总重量计,所述表面活性剂以约10重量%至约30重量%存在。

14. 一种用于制备压敏粘合剂的方法,所述方法包括以下步骤:

(1) 制备无溶剂反应混合物,所述无溶剂反应混合物包含(a)可聚合组分(a1)一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体,当在没有其它共聚单体的情况下聚合时,得到 $T_g$ 小于约 $10^{\circ}\text{C}$ 的聚合物或共聚物;和(a2)一种或多种亲水性非酸性共聚单体或一种或多种亲水性酸性共聚单体;和(b)一种或多种非反应性离子表面活性剂,

其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和所述一种或多种亲水性共聚单体以约1:1至约1.5:1的重量比存在,并且基于所述表面活性剂加(a1)(甲基)丙烯酸酯单体和(a2)亲水性共聚单体的总重量计,所述表面活性剂以约10重量%至约30重量%存在;以及

(2) 使所述反应混合物反应以使所述可聚合组分聚合以产生所述压敏粘合剂。

15. 一种用于制备热熔融压敏粘合剂的方法,所述方法包括以下步骤:

(1) 制备无溶剂反应混合物,所述无溶剂反应混合物包含(a)可聚合组分(a1)一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体,当在没有其它共聚单体的情况下聚合时,得到 $T_g$ 小于约 $10^{\circ}\text{C}$ 的聚合物或共聚物;和(a2)一种或多种亲水性非酸性共聚单体或一种或多种亲水性酸性共聚单体;和(b)一种或多种非反应性离子表面活性剂,

其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和所述一种或多种亲水性共聚单体以约1:1至约1.5:1的重量比存在,并且基于所述表面活性剂加(a1)(甲基)丙烯酸酯单体和(a2)亲水性共聚单体的总重量计,所述表面活性剂以约10重量%至约30重量%存在;

(2) 在热塑性封装材料中包封所述可聚合组合物;以及

(3) 将所述经包封的可聚合组合物暴露于辐射,所述辐射的量足以使所述可聚合组分聚合并形成具有流动温度的所述压敏粘合剂,

其中所述热塑性包装材料的熔融温度低于所述压敏粘合剂的流动温度。

16. 一种用于制备热熔融压敏粘合剂的方法,所述方法包括以下步骤:

(1) 制备预聚物浆料,所述预聚物浆料包含(a)可聚合组分(a1)一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体,当在没有其它共聚单体的情况下聚合时,得到 $T_g$ 小于约 $10^{\circ}\text{C}$ 的聚合物或共聚物;和(a2)一种或多种亲水性非酸性共聚单体或一种或多种亲水性酸性共聚单体;(b)任选地,基于预聚物浆料的总重量计,约10重量%至约30重量%的反应性离子表面活性剂;和(c)一种或多种光引发剂;

其中所述一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和所述一种或多种亲水性共聚单体以约1:1

至约1.5:1的重量比存在,基于所述表面活性剂加(a1) (甲基)丙烯酸酯单体和(a2)亲水性共聚单体的总重量计,所述表面活性剂以约10重量%至约30重量%存在,并且基于所述反应混合物的总重量计,所述光引发剂以约0.04重量%存在;

(2) 将所述预聚物浆料混合,直到光引发剂溶解;

(3) 将所述预聚物浆料暴露于具有包括350nm的光谱的UV-A光,直到浆料具有被认为适于涂覆的足够粘度;

(4) 如果未在步骤(1)加入,则加入另外0.1重量%的至少一种光引发剂以及基于所述表面活性剂加(a1) (甲基)丙烯酸酯单体和(a2)亲水性共聚单体的总重量计约10重量%至约30重量%的反应性离子表面活性剂,并且将它们混合直到所述光引发剂溶解以产生浆料;

(5) 任选地使用凹口棒,将所述所得浆料涂覆在任选地包含聚酯的两个剥离衬垫之间;以及

(6) 任选地从两侧将所述经涂覆的浆料暴露于具有包括350nm的光谱的UV-A光,任选地提供至少1440毫焦耳/平方厘米的近似总能量。

## 干湿表面粘合剂

### [0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年6月30日提交的美国临时专利申请62/527,190的权益,该专利申请的公开内容以引用方式全文并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及压敏粘合剂,并且更具体地讲涉及在聚合物基体内掺入亲水性共聚单体和非反应性离子表面活性剂的非乳液、无溶剂丙烯酸酯基压敏粘合剂。该粘合剂表现出对湿表面和干表面两者的良好粘性和强效粘附性的特性。

### 背景技术

[0004] 有效附着到湿或潮湿表面的压敏粘合剂(所谓的“湿粘”粘合剂)可用于选定的工业、商业和消费应用中。在医药和其他医疗领域中,湿粘粘合剂通常用于将诸如胶带、绷带、敷料和盖布之类的制品附着到潮湿皮肤表面(如伤口或易于变湿的身体区域)。湿粘粘合剂也可用于室外或外部应用,例如路面(如沥青路面、水泥和混凝土路面)以及船舶和汽车的涂层和表面。湿粘粘合剂也用于暴露于水分(由于冷凝或经受水或冰浸渍而引起)的食品容器和其他产品的标签上。

[0005] (甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂为用于许多条带和标签应用的具有吸引力的材料。(甲基)丙烯酸酯因其光学透明度、抗氧化性和固有的粘性性质而著称。固有粘性(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂(即,不需要添加剂诸如增粘树脂以提供期望的粘性的材料)通常主要由非叔醇的丙烯酸酯单体配制。此类单体的示例包括丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异癸酯以及丙烯酸十二烷基酯。对于需要室温粘性的应用,通常使用(甲基)丙烯酸酯单体,该(甲基)丙烯酸酯单体在聚合时生成具有小于约0°C的玻璃化转变温度( $T_g$ )的均聚物。然而,此类(甲基)丙烯酸酯聚合物在本质上是疏水的(即,与水的溶解度小于1重量%),并且在不改性的情况下通常不适合用作湿粘粘合剂。

[0006] 使(甲基)丙烯酸酯聚合物更亲水的一种手段是使(甲基)丙烯酸酯单体与亲水性酸性共聚单体(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 $\beta$ -羧乙酯、衣康酸、丙烯酸磺乙酯等)共聚。添加微量的这些亲水性酸性共聚单体(例如,约1重量%至约15重量%,优选地1重量%至10重量%)也可增强所得PSA的内部或内聚强度。然而,这种增强的聚合物强度可使所得共聚物的粘性减少。使用亲水性酸性共聚单体可产生这样的粘合剂组合物:其将在包含金属阳离子的表面(如混凝土)上交联并表现出性能下降。另选地,为了改善包含金属阳离子的表面上的性能,亲水性酸性共聚单体可用亲水性非酸性单体替换,所述亲水性非酸性单体选自N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、叔辛基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基甲基丙烯酰胺、正辛基丙烯酰胺以及它们的混合物组成的组中。在较高酸性或非酸性共聚单体含量下,(甲基)丙烯酸酯共聚物可明显失去其粘性并且变得高度亲水。当暴露于水时,水分有助于将这些高酸性、低粘性组合物转化成粘性材料,该粘性材料适合作为用于许多医疗应用中的湿粘粘合剂。当水蒸发时,这些粘合剂失去其压敏粘性。此类组

合物也可用作水溶性或水分散性粘合剂。水分散性或水溶性(甲基)丙烯酸酯共聚物可被配制成可再浆化粘合剂,该可再浆化粘合剂用于拼接干纸辊并且被设计成在发生纸材回收操作时失去粘合剂完整性并完全降解。

[0007] 美国专利6,855,386 (Daniels等人)公开了包含(甲基)丙烯酸酯共聚物、亲水性酸性共聚单体和非反应性、非离子增塑剂的反应产物的湿粘粘合剂。

[0008] 当制备基于具有高含量酸性或非酸性共聚单体的(甲基)丙烯酸酯共聚物的湿粘粘合剂时,有必要提供一种克服粘合剂的玻璃状性质的手段。虽然此类体系在存在表面水分的情况下会产生粘结,但它们具有以下缺点:为相对低粘性体系,在存在水的情况下需要花一定时间形成粘结。在存在水的情况下此类粘合剂发生粘结所需的时间比施加粘合剂所需的时间更长。此外,这些体系在不存在水分的情况下不会发生强效或快速粘结。解决此类粘合剂的刚度的一种手段是掺入非反应性非离子增塑剂,例如美国专利6,855,386 (Daniels等人)中所述。这些体系具有以下缺点:当浸入水中时,增塑剂可能从粘合剂中移出。此外,将高含量的非反应性增塑剂掺入到粘合剂中可能稀释粘合剂聚合物缠结,产生具有固有低剪切强度的粘合剂。

[0009] 解决与高酸性共聚单体粘合剂相关的刚度的另一种手段是掺入反应剂,反应剂将用作增塑剂以降低粘合剂 $T_g$ 和模量。美国专利5,397,614 (Patnode等人)公开了碱分散性压敏粘合剂组合物,该组合物基于包含(甲基)丙烯酸酯共聚单体、丙烯酸 $\beta$ -羧乙酯共聚单体和环氧乙烷丙烯酸酯共聚单体的三元共聚物体系。环氧乙烷丙烯酸酯单体用作被掺入聚合物主链中的增塑剂。用金属盐中和该体系以控制粘性和分散性水平。然而,这些粘合剂不具有湿粘特性,并且仅用于具有亲水性酸性共聚单体的体系中。

[0010] 美国专利8,030,395 (Tseng等人)公开了一种乳液丙烯酸酯压敏粘合剂,该粘合剂在胶乳粘结剂中利用0.1份至2份的反应性离子表面活性剂。存在低含量的反应性离子型表面活性剂以提供制备乳液丙烯酸酯粘合剂的能力。这些粘合剂不具有有效的湿粘特性。

[0011] 需要具有良好的干粘附性和湿粘附性、良好粘性和稳定性的新颖湿粘压敏粘合剂。还需要使用增塑剂的湿粘组合物,所述增塑剂在粘合剂基体中固有地比先前公开的非反应性非离子增塑剂更稳定。

## 发明内容

[0012] 本发明提供了基于(甲基)丙烯酸酯共聚物的新型压敏粘合剂组合物(其提供令人惊讶的性能)、包含此类粘合剂制剂的制品,以及用于制备此类粘合剂制剂的方法。

[0013] 本发明的粘合剂组合物包含反应混合物的反应产物,所述反应混合物包括:(a) 选择的可聚合组分(即某些(甲基)丙烯酸酯单体和某些亲水性共聚单体), (b) 高比例的选择的非反应性表面活性剂, (c) 任选的引发剂和 (d) 任选的链转移剂,全部如本文所述。本发明的粘合剂中的可聚合组分包括(a1) (甲基)丙烯酸酯共聚单体和(a2) 亲水性非酸性或亲水性酸性单体(例如,N,N-二甲基丙烯酰胺(nDMA)、丙烯酸等),以及,任选地,在一些实施方案中(a3) 其它共聚单体。可用的表面活性剂包括用于生产乳液丙烯酸酯粘合剂类型的非反应性离子表面活性剂。

[0014] 令人惊讶地发现,如果此类可聚合组分(即(a1) (甲基)丙烯酸酯单体和(a2) 亲水性共聚单体),当以约1:1至约1.5:1的(a1):(a2)重量比存在时,在非反应性离子表面活性

剂以至少约10重量% (按基于表面活性剂加 (a1) (甲基) 丙烯酸酯单体和 (a2) 亲水性共聚单体的总重量的重量计) 至约30重量%的含量存在下在组合物中聚合, 提供了具有湿和干粘合性以及良好粘性的稳定的粘合剂组合物。因此, 这些新型组合物提供迄今未达到且令人惊讶的性能特性组合, 从而实现令人惊讶的、迄今未达到的优点。

[0015] 简而言之, 在一个方面, 本发明是一种压敏粘合剂, 其包含反应混合物的反应产物, 所述反应混合物包含 (a) 可聚合组分 (a1) 一种或多种 (甲基) 丙烯酸酯单体, 当在没有其它共聚单体的情况下聚合时, 得到 $T_g$ 小于约 $10^{\circ}\text{C}$ 的聚合物或共聚物; 和 (a2) 一种或多种亲水性非酸性单体或一种或多种亲水性酸性单体; 和 (b) 一种或多种非反应性离子表面活性剂;

[0016] 其中一种或多种 (甲基) 丙烯酸酯单体和一种或多种亲水性单体以约1:1至约1.5:1的重量比存在且表面活性剂以约10重量%至约30重量% (按基于表面活性剂加 (a1) (甲基) 丙烯酸酯单体和 (a2) 亲水性共聚单体的总重量的重量计) 存在。已发现此类粘合剂组合物令人惊讶地很好地附着到湿基材表面。

[0017] 有利的是, 本发明的压敏粘合剂具有亲水性特征, 但不具有本领域中通常描述的常见问题—对于干表面的低粘性和较差粘附性。本发明的新型粘合剂提供对湿表面和干表面两者的快粘性、高粘性或可接受的良好粘性 (即, 分别小于60mm或小于250mm的ASTM D3121滚球粘性值) 以及高粘附性或可接受的良好粘附性 (即, 对表面分别大于10N/25mm或大于5N/25mm的 $90^{\circ}$ 剥离粘附力)。

[0018] 在本发明的另一个方面, 提供了一种热熔融压敏粘合剂, 其中热熔融压敏粘合剂包括具有流动温度的湿粘压敏粘合剂和包封所述湿粘压敏粘合剂的热塑性封装材料, 热塑性封装材料的熔融温度低于湿粘压敏粘合剂的流动温度, 其中所述粘合剂包含可聚合组合物的反应产物, 所述可聚合组合物包含: (a) 可聚合组分 (a1) 一种或多种疏水性 (甲基) 丙烯酸酯单体, 当在没有其它共聚单体的情况下聚合时, 得到 $T_g$ 小于约 $10^{\circ}\text{C}$ 的聚合物或共聚物; (a2) 一种或多种亲水性酸性或亲水性非酸性单体; 和 (b) 一种或多种非反应性离子表面活性剂;

[0019] 其中一种或多种 (甲基) 丙烯酸酯单体和一种或多种亲水性单体以约1:1至约1.5:1的重量比存在且表面活性剂以约10重量%至约30重量% (按基于表面活性剂加 (a1) (甲基) 丙烯酸酯单体和 (a2) 亲水性共聚单体的总重量的重量计) 存在。

[0020] 在本发明的另一个方面, 提供了一种制品, 其中该制品包括: 基材; 以及在所述基材的至少一部分表面上的热熔融压敏粘合剂, 所述热熔融粘合剂包括具有流动温度的压敏粘合剂和具有熔融温度的热塑性材料的混合物, 该热塑性材料的熔融温度低于压敏粘合剂的流动温度, 所述压敏粘合剂包含反应混合物的反应产物, 该反应混合物包含 (a) 可聚合组分 (a1) 一种或多种 (甲基) 丙烯酸酯单体, 当在没有其它共聚单体的情况下聚合时, 得到 $T_g$ 小于约 $10^{\circ}\text{C}$ 的聚合物或共聚物; 和 (a2) 一种或多种亲水性酸性单体或一种或多种亲水性非酸性单体; 和 (b) 一种或多种非反应性离子表面活性剂;

[0021] 其中一种或多种 (甲基) 丙烯酸酯单体和一种或多种亲水性单体以约1:1至约1.5:1的重量比存在且表面活性剂以约10重量%至约30重量% (按基于表面活性剂加 (a1) (甲基) 丙烯酸酯单体和 (a2) 亲水性共聚单体的总重量的重量计) 存在。

[0022] 在本发明的另一个方面, 一种用于制备压敏粘合剂的方法包括以下步骤:

[0023] (1) 制备无溶剂反应混合物,所述无溶剂反应混合物包含(a)可聚合组分(a1)一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体,当在没有其它共聚单体的情况下聚合时,得到 $T_g$ 小于约 $10^\circ\text{C}$ 的聚合物或共聚物;以及(a2)一种或多种亲水性酸性或非酸性单体;和(b)一种或多种非反应性离子表面活性剂;

[0024] 其中一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和一种或多种亲水性单体以约1:1至约1.5:1的重量比存在且表面活性剂以约10重量%至约30重量%(按基于表面活性剂加(a1)(甲基)丙烯酸酯单体和(a2)亲水性共聚单体的总重量的重量计)存在;以及

[0025] (2) 使所述反应混合物反应以使所述可聚合组分聚合以产生所述压敏粘合剂。

[0026] 在本发明的另一个方面,一种用于制备热熔融压敏粘合剂的方法包括以下步骤:

[0027] (1) 制备无溶剂反应混合物,所述无溶剂反应混合物包含(a)可聚合组分(a1)一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体,当在没有其它共聚单体的情况下聚合时,得到 $T_g$ 小于约 $10^\circ\text{C}$ 的聚合物或共聚物;和(a2)一种或多种亲水性酸性单体或一种或多种非酸性单体;和(b)一种或多种非反应性离子表面活性剂;

[0028] 其中一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和一种或多种亲水性单体以约1:1至约1.5:1的重量比存在且表面活性剂以约10重量%至约30重量%(按基于表面活性剂加(a1)(甲基)丙烯酸酯单体和(a2)亲水性共聚单体的总重量的重量计)存在;以及

[0029] (2) 在热塑性封装材料中包封所述可聚合混合物;以及

[0030] (3) 将经包封的可聚合混合物暴露于辐射,辐射的量足以使可聚合混合物聚合并形成很好地粘附到湿基材表面和干基材表面的压敏粘合剂,所述压敏粘合剂具有流动温度,

[0031] 其中所述热塑性包装材料的熔融温度低于所述压敏粘合剂的流动温度。

[0032] 在本发明的另一个方面,一种用于制备热熔融压敏粘合剂的方法包括以下步骤:

[0033] (1) 制备预聚物浆料,所述预聚物浆料包含(a)可聚合组分(a1)一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体,当在没有其它共聚单体的情况下聚合时,得到 $T_g$ 小于约 $10^\circ\text{C}$ 的聚合物或共聚物;和(a2)一种或多种亲水性非酸性共聚单体或一种或多种亲水性酸性共聚单体;(b)任选地约10重量%至约30重量%(按基于所述表面活性剂加(a1)(甲基)丙烯酸酯单体和(a2)亲水共聚单体的总重量的重量计)的反应性离子表面活性剂;和(c)一种或多种光引发剂;

[0034] 其中一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和一种或多种亲水性单体以约1:1至约1.5:1的重量比存在,所述表面活性剂以约10重量%至约30重量%(按基于表面活性剂加(a1)(甲基)丙烯酸酯单体和(a2)亲水性共聚单体的总重量的重量计)存在,并且所述光引发剂以基于所述反应混合物的总重量计约0.04重量%存在;

[0035] (2) 将所述预聚物浆料混合,直到光引发剂溶解;

[0036] (3) 将所述预聚物浆料暴露于具有包括350nm的光谱的UV-A光,直到浆料具有被认为适于涂覆的足够粘度;

[0037] (4) 如果未在步骤(1)加入,则加入另外0.1重量%的至少一种光引发剂和约10重量%至约30重量%(按基于表面活性剂加(a1)(甲基)丙烯酸酯单体和(a2)亲水性共聚单体的总重量的重量计)的反应性离子表面活性剂(例如,以优化链转移特性),并且将它们混合直到光引发剂溶解并且所述反应混合物充分混合以产生浆料;

[0038] (5) 任选地使用凹口棒,将所述所得浆料涂覆在任选地包含聚酯的两个剥离衬垫

之间;以及

[0039] (6) 任选地从两侧将所述经涂覆的浆料暴露于具有包括350nm的光谱的UV-A光,任选地提供至少1440毫焦耳/平方厘米的近似总能量。

[0040] 粘合剂及用于形成它们的方法可用于制备多种可用的粘合剂制品,诸如条带、道路标记、标签、贴片等。

[0041] 术语表

[0042] 如本申请中所用,以下术语和首字母缩略词具有指定的含义。

[0043] “压敏粘合剂(Pressure-sensitive adhesive)”或“压敏粘合剂(pressure sensitive adhesive)”或“PSA”是指具有以下特性的粘弹性材料:(1)干粘性和永久粘性,(2)在不超过指压下即可粘附,以及(3)足以保持到基材上的能力。

[0044] “湿粘粘合剂”是指当粘附到已用水淹没的基材时,表现出压敏粘合剂特性的材料。湿粘粘合剂在干燥条件下通常可能显示或可能不显示压敏粘合剂特性。本发明的粘合剂为湿粘粘合剂,并且在干燥条件下确实显示压敏粘合剂特性。

[0045] “热熔融粘合剂”是指被加热至室温或环境温度以上以增加流动或润湿粘附体的趋势,从而在冷却至环境温度时导致粘结的材料。热熔融粘合剂可能表现出或可能不表现出一定程度的压敏特征。

[0046] “高粘性”是指如使用ASTM D3121通过滚球测试所测量的小于60mm的粘合剂粘性值。

[0047] “良好粘性”是指如使用ASTM D3121通过滚球测试所测量的小于250mm的粘合剂粘性值。

[0048] “高粘附性”是指如使用Aikoh Engineering RZ-100型推拉力计测量的大于10N/25mm的对NAKAICHI™Pre Stone Mini Red混凝土连锁块90°剥离粘附力。

[0049] “良好粘附性”是指如使用Aikoh Engineering RZ-100型推拉力计测量的大于5N/25mm的对NAKAICHI™Pre Stone Mini Red混凝土连锁块90°剥离粘附力。

[0050] “(甲基)丙烯酸酯单体((Meth)acrylate monomers)”或“(甲基)丙烯酸酯单体((meth)acrylate ester monomers)”为非叔醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,该醇优选地具有4至12个碳原子,并且任何以“(甲基)丙烯酰基”开头的术语类似地旨在包括“丙烯酰基”和“甲基丙烯酰基”。

[0051] “亲水性酸性共聚单体”或“亲水性非酸性共聚单体”为具有羧酸、磺酸或磷酸官能团的水溶性烯键式不饱和的自由基反应性单体,并且可与(甲基)丙烯酸酯单体共聚。

[0052] “非反应性离子表面活性剂”是指具有带离子官能团的亲水性基团、疏水基团以及任选的聚环氧烷基团的化合物。

### 具体实施方式

[0053] 一般来讲,本发明的湿粘压敏粘合剂包含反应混合物的反应产物,所述反应混合物包含(a)可聚合组分(a1)一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体,当在没有其它共聚单体的情况下聚合时,得到 $T_g$ 小于约10°C的聚合物或共聚物;和(a2)一种或多种亲水性非酸性单体或一种或多种酸性共聚单体;和(b)一种或多种非反应性离子表面活性剂;

[0054] 其中一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和一种或多种亲水性单体以约1:1至约1.5:

1的重量比存在且表面活性剂以约10重量%至约30重量% (按基于表面活性剂加(a1) (甲基)丙烯酸酯单体和(a2)亲水性共聚单体的总重量的重量计)存在。

[0055] 在一些实施方案中,粘合剂将包含反应混合物的反应产物,该反应混合物还包含(c)任选的引发剂和(d)任选的链转移剂中的一种或两种。

[0056] 在一些实施方案中,粘合剂将包含反应混合物的反应产物,该反应混合物基本上由(a)此类可聚合化合物和(b)此类表面活性剂组成。在一些实施方案中,粘合剂将包含反应混合物的反应产物,该反应混合物基本上由以下组成:(a)此类可聚合化合物,(b)此类表面活性剂,(c)一种或多种任选的引发剂,和(d)一种或多种任选的链转移剂。

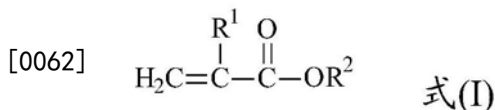
[0057] (a)可聚合组分

[0058] 本发明的粘合剂由包含选择的可聚合组分的反应混合物形成,所述反应混合物包括(a1)一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体和(a2)一种或多种亲水性非酸性共聚单体或一种或多种亲水性酸共聚单体。更详细地描述可聚合组分。

[0059] (a1) (甲基)丙烯酸酯单体

[0060] 本发明的粘合剂包含至少一种选自由非叔烷基醇的(甲基)丙烯酸酯的不饱和单体,其烷基基团优选地包含4至12个,更优选地4至8个碳原子;以及它们的混合物组成的组中。(甲基)丙烯酸酯单体可以包含小比例的双官能度或多官能度,但是优选地是基本上完全单官能的以最小化不期望的胶凝或交联。

[0061] 优选的(甲基)丙烯酸酯单体具有以下通式(I):



[0063] 其中R<sup>1</sup>为H或CH<sub>3</sub>,后者对应于(甲基)丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸酯单体的情况;R<sup>2</sup>广义上选自直链或支链的烃基并且可包含一个或多个杂原子,并且烃基中的碳原子数目优选地为4至12,并且更优选地为4至8。

[0064] 可用于本发明的(甲基)丙烯酸酯单体的例示性示例包括丙烯酸正丁酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸己酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸2-甲基-丁酯、丙烯酸4-甲基-2-戊酯、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、丙烯酸2-辛酯。另外合适的示例为包含仲烷基(甲基)丙烯酸酯的结构异构体及其混合物的单体,如美国专利9,102,774(Clapper等人)中所述。特别优选的示例为丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯以及它们的混合物。

[0065] (a2)亲水性共聚单体

[0066] 如本领域的技术人员已知的,使用共聚单体来改善所得粘合剂的内聚力。优选地,选择(甲基)丙烯酸酯单体和亲水性共聚单体,并按比例使用,以产生具有约20°C或更低,更优选地约10°C或更低的T<sub>g</sub>的聚合产物,以提供所需的干粘附性。根据本发明,使用亲水性共聚单体,通常是非酸性共聚单体,来改善所得粘合剂的吸水性能,以改善湿粘粘附性,并改善离子表面活性剂与组合物的其它组分的相容性。当粘合剂可以暴露于含有金属阳离子的表面(例如混凝土)时,亲水性非酸性共聚单体是优选的,当使用亲水性酸性共聚单体时,这会导致性能下降。

[0067] 可用的亲水性非酸性共聚单体的例示性示例包括但不限于N,N-二甲基丙烯酰胺、

N,N-二乙基丙烯酰胺、叔辛基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基甲基丙烯酰胺和正辛基丙烯酰胺。

[0068] 通常,由其制备本发明的粘合剂的反应混合物包含重量比为约1:1至约1.5:1的(甲基)丙烯酸酯单体和亲水性非酸性单体。

[0069] 在一些实施方案中,可以使用亲水性酸性共聚单体代替亲水性非酸性共聚单体,特别是当粘合剂将不暴露于包含金属阳离子的表面时。

[0070] 所使用的亲水性共聚单体可以包含小比例的双官能度或多官能度,但是优选地是基本上完全单官能的以最小化不期望的胶凝或交联。

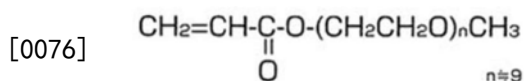
[0071] 可用的亲水性酸性共聚单体的例示性示例包括但不限于选自烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸以及它们的混合物的那些。此类化合物的例示性示例包括选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、丙烯酸β-羧乙酯、甲基丙烯酸2-磺乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、乙烯基膦酸等以及它们的混合物的那些。由于它们在增强(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂中的可用性和有效性,特别优选的亲水性酸性单体为烯键式不饱和羧酸。丙烯酸β-羧乙酯可为优选的亲水性酸性共聚单体。当与一种或多种其他亲水性酸性单体组合使用时,丙烯酸可为优选的亲水性酸性共聚单体以满足本发明的其他标准:良好的湿粘附性和干粘附性以及良好的粘性。

[0072] 可以使用可与(甲基)丙烯酸酯单体和亲水性酸性单体共聚的微量单体。此类单体的示例包括(甲基)丙烯酰胺、乙烯基酯和N-乙烯基内酰胺。

### [0073] (a3) 其它共聚单体

[0074] 解决与高酸性共聚单体粘合剂相关的刚度的另一种手段是掺入反应剂,反应剂将用作增塑剂以降低粘合剂T<sub>g</sub>和模量。环氧乙烷丙烯酸酯单体用作被掺入聚合物主链中的增塑剂。聚丙烯酸烷二醇酯还将起到降低聚合物主链的T<sub>g</sub>并降低T<sub>g</sub>和模量的作用。例示性示例为:

[0075] MPE-550A甲氧基聚丙烯酸乙二醇酯:(大阪有机化学工业(Osaka Organic Chemical Industry))



### [0077] (b) 非反应性离子表面活性剂

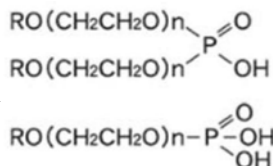
[0078] 已发现,当如上所述的可聚合组分在非反应性离子表面活性剂的存在下聚合时,得到表现出令人惊讶的性质的有利组合物。

[0079] 可用于本文的非反应性离子表面活性剂包括具有亲水性基团和疏水性基团的化合物。可用于本发明的非反应性离子表面活性剂包括具有聚(环氧烷)结构但基本上不含乙烯基官能团的离子表面活性剂。可用的离子官能团的例示性示例包括硫酸和磷酸的铵盐或钠盐。用于本发明的材料的一些示例包括以HITENOL™LA-10、LA-12、LA-16、NF-08和NF-17得自日本东京的第一工业制药株式会社(Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd, Tokyo, Japan)的聚(氧乙烯)烷基醚硫酸铵,以及以PLYSURF™A208F得自第一工业制药株式会社的聚(氧乙烯)烷基醚磷酸盐。据信这些非反应性离子表面活性剂具有以下结构:

[0080] 聚(氧乙烯)烷基醚硫酸铵  $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3\text{M}$

[0081]  $\text{M:Na, NH}_4$

[0082] 聚(氧乙烯)烷基醚磷酸盐



[0083] 用于本发明的反应混合物通常包含约10重量%至约30重量% (按基于所述表面活性剂加(a1) (甲基)丙烯酸酯单体和(a2)亲水共聚单体的总重量的重量计)的一种或多种非反应性离子表面活性剂。相比之下,此类材料通常在本领域中以低得多的比例(例如,1重量%至3重量%)使用。如果在反应混合物中使用过量比例的表面活性剂,则所得粘合剂可趋于不止具有所需的单一均匀相。

[0084] 可以在所述限制内选择湿粘粘合剂组合物中每种共聚单体的比率和类型以优化性能。

[0085] (c) 引发剂

[0086] 任选地加入一种或多种自由基引发剂以有助于(a1) (甲基)丙烯酸酯共聚单体和(a2)亲水性共聚单体的共聚。

[0087] 如本领域的技术人员将理解,所使用引发剂的可用类型的选择取决于聚合工艺。可用于使可聚合混合物单体聚合的光引发剂包括安息香醚,诸如安息香甲醚或安息香异丙醚;取代的安息香醚,如2-甲基-2-羟基苯丙酮;芳族磺酰氯,如2-萘磺酰氯;以及光活性氧化物,如1-苯基-1,1-丙二酮-2-(邻乙氧基羰基)脞。适用于许多实施方案中的可商购获得光引发剂的示例为IRGACURE™651(2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮,购自汽巴-嘉基公司(Ciba-Geigy Corporation))。

[0088] 合适热引发剂的例示性示例包括AIBN(即2,2'-偶氮双(异丁腈));氢过氧化物,诸如叔丁基氢过氧化物;以及过氧化物,诸如过氧化苯甲酰和过氧化环己烷。

[0089] 一般来讲,光引发剂以基于反应混合物中的可共聚单体的总重量计约0.005重量%至约1重量%的量存在。

[0090] (d) 链转移剂

[0091] 任选地,该组合物也可包含一种或多种链转移剂以控制聚合组合物的分子量。链转移剂是调控自由基聚合的物质,并且通常在本领域中是已知的。合适的链转移剂的例示性示例包括:卤代烃,诸如四溴化碳;硫化物,诸如月桂基硫醇、丁硫醇、乙硫醇、巯基乙酸异辛酯(IOTG)、巯基乙酸2-乙基己酯、巯基丙酸2-乙基己酯、2-巯基咪唑、2-巯基乙醚以及它们的混合物。

[0092] 可用的链转移剂的量取决于聚合的反应产物的期望最终分子量和链转移剂的类型。链转移剂通常以每100份总可聚合组分(即,(a1) (甲基)丙烯酸酯单体加(a2)亲水性共聚单体加如果有的话(a3)其它单体)约0重量份至约10重量份,并且优选地约0重量份至约0.5重量份的量使用。

[0093] 无溶剂反应方法

[0094] 无溶剂聚合方法,诸如美国专利4,619,979(Kotnour等人)和4,843,134(Kotnour等人)中所述的连续自由基聚合方法;美国专利5,637,646(Ellis)中所述的使用间歇式反应器的基本绝热的聚合方法;以及美国专利5,804,610(Hamer等人)中所述的用于使经封装的可聚合混合物聚合所述的方法也可用来制备本发明的粘合剂。

[0095] 在该后一种方法的一个优选的实施方案中,约0.1g至约500g的反应混合物由封装材料完全围绕。在一些实施方案中,约3g至约100g的反应混合物由封装材料围绕。在本发明的其它实施方案中,反应混合物基本上仅由封装材料围绕。在还有其它实施方案中,反应混合物被设置在片材的表面上,或封装材料的一对两个基本上平行的片材之间。在本发明的另一个实施方案中,可聚合混合物基本上或完全由封装材料的中空外形(其长度与横截面积的平方根之比为至少约30:1)围绕。

[0096] 封装材料由在与粘合剂组合时基本上不会不利地影响期望的粘合特性的材料制成。在一些实施方案中,选择封装材料使得与单独由粘合剂制备的热熔融涂覆的粘合剂相比,由粘合剂和封装材料的混合物制得的所得热熔融涂覆的粘合剂表现出改善的粘合特性。

[0097] 封装材料优选地在粘合剂的加工温度(即在其下粘合剂流动的温度或流动温度)或低于粘合剂的加工温度熔融。封装材料的熔点或熔融温度优选地为约200°C或更低,优选地为约170°C或更低。在一个典型优选的实施方案中,熔点在约90°C至约150°C的范围内。封装材料可以是柔韧的热塑性聚合物膜。封装材料优选地选自乙烯-乙酸乙烯酯膜、乙烯-丙烯酸膜、聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚丁二烯膜或离聚物膜。在一个优选的实施方案中,封装材料是乙烯-丙烯酸膜或乙烯-乙酸乙烯酯膜。

[0098] 封装材料的量取决于材料的类型和所需的最终特性。封装材料的量通常在反应混合物和封装材料的总重量的约0.5%至约20%的范围内。优选地,封装材料的量为约2重量%至约15重量%,并且更优选地为约3重量%至约5重量%。如将理解,封装材料可包含增塑剂、稳定剂、染料、香料、填料、增滑剂、防粘连剂、阻燃剂、抗静电剂、微波受体、导热颗粒、导电颗粒和/或其他材料,以提高膜的柔韧性、可操纵性、可视性或其它有用特性,只要它们不会不利地影响粘合剂的期望特性即可。

[0099] 封装材料应该适用于所使用的聚合方法。例如,对于光聚合,有必要使用在进行聚合所需的波长下对紫外线辐射充分透明的膜材料。

[0100] 透射能量可选自紫外辐射、可见辐射、热辐射或热传导。透射能量优选为紫外辐射或热传导。优选地,至少约80%的预粘合剂被转化为粘合剂;更优选地,至少约90%的预粘合剂被转化为粘合剂。

[0101] 热聚合可通过将经封装的组合物在约40°C至约100°C的温度下浸入热交换介质中持续足以使组合物聚合的时间来实现。热交换介质可为强制或冲击的气体或液体,诸如水、全氟化液体、甘油或丙二醇。热聚合所需的热量也可由金属台板、加热的金属辊或微波能量提供。

[0102] 聚合发生的温度取决于引发剂的活化温度。例如,使用可商购获自杜邦公司(DuPont Company)的引发剂VAZO™64的聚合可以在约65°C下进行,而也购自杜邦公司(DuPont Company)的VAZO™52可以在约45°C下使用。

[0103] 优选在适当的液体热交换介质中在受控温度下进行聚合。合适的液体热交换介质为水,加热到所需的反应温度。也可使用可商购获得的传热流体。有关热聚合的附加信息可见于PCT公开W095/29770,题为“Thermal Free-Radical Adhesives,Curing Method and Articles Made Thereby(热自由基粘合剂、其固化方法和由其制得的制品)”。

[0104] 聚合也可如美国专利4,181,752(Martens等人)中所述通过暴露于紫外线(UV)辐

射来实现。在一个优选的实施方案中,使用UV黑光进行聚合,该UV黑光的超过60%并且优选地超过75%的发射光谱为约280至约400nm,其强度为约0.1至约25mW/cm<sup>2</sup>。

[0105] 在光聚合期间,有利的是通过在经封装的可聚合混合物周围吹冷空气、通过使经封装的可聚合混合物在冷却板上运行或通过聚合期间将经封装的可聚合混合物浸在水浴或传热流体中来控制温度。优选地,将经封装的可聚合混合物浸在水温为约5°C至90°C、优选地低于约30°C的水浴中。对水或流体进行搅拌有助于避免反应期间产生热点。

[0106] 经封装的聚合湿粘粘合剂组合物可用于制备可涂覆的热熔融粘合剂(通过将粘合剂及其封装材料引入容器中来制备,在该容器中粘合剂及其封装材料被熔融)。该热熔融粘合剂可用于形成压敏粘合剂片材(通过将熔融粘合剂及其封装材料涂覆到片材材料或另一种合适基材上来形成)。片材优选选自胶带背衬或剥离衬垫。优选地,聚合的粘合剂通过下述方法进行热熔融涂覆:将经封装的粘合剂放于一定温度下的热熔融涂布机中,该温度足以熔融经封装的粘合剂,并充分混合以形成涂覆到基材上的可涂覆的混合物。该步骤可在加热式挤出机、收集槽式熔化器、按需即时熔融式设备或手持式热熔粘合剂枪中方便地完成。

[0107] 对于这些实施方案中的任一者,可涂覆热熔融粘合剂然后可从膜模头中递送出来,随后使出来的粘合剂接触移动的塑料幅材或其他合适的基材。相关的涂覆方法涉及从膜模头挤出可涂覆热熔融粘合剂和共挤出背衬材料,并且将该层叠产品冷却,形成粘合剂条带。其他形成方法涉及直接将可涂覆热熔融粘合剂接触快速移动的塑料幅材或其他合适的预成形基材。通过这种方法,使用具有柔性模唇的模头(例如旋转杆模头)将粘合剂共混物施加至移动的预成形幅材。在通过这些连续方法中的任何方法形成之后,通过利用直接方法(例如,冷却辊或水浴)和间接方法(例如,空气或气体喷射)这两种方法骤冷,可将所得粘合剂膜或层硬化。

[0108] 经封装的粘合剂组合物还可包含有效量的交联剂,该交联剂可在粘合剂已被热熔融涂覆后活化(例如,通过暴露于光化辐射如紫外光或电子束)以实现进一步反应。通常,基于100份的(甲基)丙烯酸酯单体和亲水性酸性共聚单体计,交联剂的量的范围为约0.01至约5.0份。交联剂可以在热熔融涂覆之前或期间加入聚合的粘合剂中,或者其可加入可聚合混合物中。当加入可聚合混合物中时,交联剂可作为单独的物质完好地保持在粘合剂中,或者其可以与单体共聚。优选地在热熔融涂覆后引发交联反应,并且该交联反应优选地由紫外线辐射或电离辐射诸如 $\gamma$ 辐射或电子束辐射(就电离辐射来说,使用单独的交联剂是任选的)引发。可在反应之后并在热熔融涂覆之前加入的优选交联剂包括多官能(甲基)丙烯酸酯(如1,6-己二醇二丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)和取代的三嗪(如2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-s-三嗪和2,4-双(三氯甲基)-6-(3,4-二甲氧基苯基)-s-三嗪),如美国专利4,329,384(Vesley等人)和4,330,590(Vesley)中所述。另一类优选的交联剂为不含邻位芳羟基基团的可共聚的单烯键式不饱和芳酮共聚单体,诸如美国专利4,737,559(Kellen等人)中所公开的那些。具体示例包括对丙烯酰氧基二苯甲酮、对丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮、对-N-(甲基丙烯酰氧基乙基)-氨基甲酰基乙氧基二苯甲酮、对丙烯酰氧基苯乙酮、邻丙烯酰胺基苯乙酮、丙烯酸酯化的蒽醌等等。

[0109] 另一类合适的交联剂为在PCT专利公布WO 97/07161(Stark等人)和在美国专利5,407,971(Everaerts等人)中所述的多官能可辐射活化交联剂。这些交联剂的示例为1,5-双

(4-苯甲酰基苯甲酰氧基)戊烷。同样合适的还有夺氢型羰基类化合物(诸如蒽醌、二苯甲酮以及它们的衍生物),如美国专利4,181,752中所公开的那些。

[0110] 丙烯酸酯共聚物可通过暴露于来自例如中压汞弧灯的紫外线辐射来交联。优选的是,通过紫外线辐射活化的交联剂主要通过用于聚合的能量波长不同的能量波长活化。例如,低强度黑光可用于聚合并且汞弧灯可用于后续交联。

[0111] 这些步骤可在线进行,也就是说,可以将可聚合混合物用封装材料包围、聚合、热熔涂覆以形成条带,并且任选地交联,或者这些步骤可在单独的时间和地点单个进行。例如,经封装的预聚物混合物可在一个时间进行聚合,并且在另一个时间进行挤出和交联。

[0112] 在另一种优选的本体聚合方法中,通过在美国专利4,181,752中所述技术的光引发聚合方法制备本发明的湿粘(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂。将(甲基)丙烯酸酯单体、亲水性酸性共聚单体、增塑剂和光引发剂在不存在溶剂的情况下混合在一起并且部分地聚合至约500厘泊至约50,000厘泊范围内的粘度,以获得可涂覆的浆料。另选地,可以将(甲基)丙烯酸酯单体、亲水性酸性共聚单体、增塑剂与触变剂(例如热解法亲水性二氧化硅)混合以实现可涂覆的厚度。随后将交联剂和任何其他成分加入预聚物浆料中。另选地,可以在预聚合之前将这些成分(除了交联剂之外)直接加入单体混合物中。

[0113] 将所得组合物涂覆到基材(其可透过紫外线辐射)上并且在惰性(即,无氧气)气氛中(如氮气气氛中)通过暴露于紫外线辐射来聚合。合适基材的示例包括剥离衬垫(如硅烷剥离衬垫)和条带背衬(其可以为涂底漆或未涂底漆的纸张或塑料)。还可以通过用基本上透过紫外线辐射的塑料膜覆盖可聚合涂层的层,并且如上述专利中所述的使用紫外灯在空气中照射穿透那层膜来实现充分地惰性气氛。另选地,代替覆盖可聚合涂层,可以将可氧化的锡化合物加入可聚合的浆料中以增加浆料对氧气的耐受性,如美国专利4,303,485中所述。紫外线光源的90%发射优选在约280nm至约400nm处(更优选在约300nm至约400nm处),其中最大发射在约351nm处。

[0114] 可聚合混合物也可包含交联剂或交联剂的组合,以增强粘合剂的剪切强度。可用的交联剂包括取代的三嗪如2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-s-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(3,4-二甲氧基苯基)-s-三嗪以及在美国专利4,329,384和4,330,590中公开的发色团取代的卤代-s-三嗪。其他可用的交联剂包括多官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、1,2-乙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯和1,12-十二烷醇二丙烯酸酯。在(甲基)丙烯酸酯官能之间具有不同分子量的各种其他交联剂也是可用的。一般来讲,交联剂以基于单体的合并重量计约0.005重量%至约1重量%的量存在。

[0115] 其它添加剂

[0116] 如将理解,反应混合物中可以包含其它添加剂,或者在配混或涂覆时可以加入其它添加剂以改变粘合剂的特性。此类添加剂或填料包括颜料、玻璃或聚合物气泡或小珠(可以是膨胀的或不膨胀的)、纤维、增强剂、疏水性或亲水性二氧化硅、增韧剂、阻燃剂、抗氧化剂、细磨的聚合物颗粒(诸如聚酯、尼龙和聚丙烯)和稳定剂。添加剂的加入量足以获得所需的最终特性。

[0117] 提供对湿表面和干表面两者的良好粘性和良好粘附性的本发明湿粘压敏粘合剂可用于许多工业、商业和消费应用中。例如,这些对湿表面和干表面两者的良好粘性以及良

好粘附性的粘合剂可用于医疗应用,例如粘附至干燥皮肤表面和潮湿皮肤表面(如伤口或易于变湿的身体区域)的胶带、绷带、敷料和盖布。另外,这些对湿表面和干表面两者的良好粘性以及良好粘附性的粘合剂也可用于室外或外部应用,例如用于道路材料,例如道路表面诸如沥青路面,以及用于道路标记带、交通管制标牌以及船舶或汽车的涂层和表面。此外,暴露于水分(由于冷凝或经受水或冰浸渍而引起)的食品容器和其他产品的标签也可用对湿表面和干表面两者良好粘性和良好粘附性的粘合剂涂覆。

[0118] 实施例

[0119] 本发明通过下面的实施例进一步说明,这些实施例并非意图限制本发明的范围。在这些实施例中,除非另外指出,否则所有的份数、比率和百分比均按重量计。下面的测试方法用来评估和表征实施例中所制备的粘合剂组合物。除非另外指出或描述,否则所有的材料均商购获自例如威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemicals (Milwaukee, Wisconsin))。

[0120] 描述中使用了若干缩写和单位,包括以下项:

缩写	含义
Hr	小时
Kg	千克
Min	分钟
ml	毫升
Mm	毫米
mW	毫瓦
Cm	厘米
N	牛顿
Nm	纳米
2EHA	丙烯酸 2-乙基己酯
B-CEA	丙烯酸 $\beta$ -羧乙酯
nnDMA	N,N-二甲基丙烯酰胺
IOA	丙烯酸异辛酯
IRG 651	IRGACURE™ 651, 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮光引发剂, 购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corporation, Florham Park, New Jersey)
[0121] NF-08	得自日本国第一工业制药株式会社(Dai ichi Kogyo Seiyaku Co)的聚(氧乙烯)烷基醚硫酸铵
NF-17	得自日本国第一工业制药株式会社(Dai ichi Kogyo Seiyaku Co)的聚(氧乙烯)烷基醚硫酸铵
LA-12	得自日本国第一工业制药株式会社(Dai ichi Kogyo Seiyaku Co)的聚(氧乙烯)烷基醚硫酸铵
LA-16	得自日本国第一工业制药株式会社(Dai ichi Kogyo Seiyaku Co)的聚(氧乙烯)烷基醚硫酸铵
A208N	得自日本国第一工业制药株式会社(Dai ichi Kogyo Seiyaku Co)的聚(氧乙烯)烷基醚磷酸盐
MPE-550A	得自大阪有机化学工业公司(Osaka Organic Chemical Industry)的甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯
UCON™ 50-HB400	得自陶氏化学公司(Dow Chemical)的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的无规共聚物
UCON™ 75-H1400	得自陶氏化学公司(Dow Chemical)的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的无规共聚物
UCON™ 75-H450	得自陶氏化学公司(Dow Chemical)的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的无规共聚物

[0122] 测试方法

[0123] 对干燥联锁混凝土块的90°剥离粘附力

[0124] 将所指示的粘合剂组合物的25mm条带样品层合到电晕处理的50微米厚的PET膜上,将其附接到干燥联锁块(水可渗透的联锁块“Pre Stone”Mini Red (200mm×200mm×30mm,每块2.3kg重量),购自日本群馬县前桥市的中市有限公司(Nakaichi Co.,Ltd., Maebashi-city, Gunma, Japan)),并用2千克重量辊以约30.5厘米/分钟的速度向下轧制一道次。通过下列步骤使用RZ-100型推拉力计(日本大阪的爱光工程株式会社(Aikoh Engineering Co.,Ltd.,Osaka, Japan))测量90°剥离粘附力:使用#880纤维胶带(明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul Minnesota))将三角夹附接到粘合剂样品的自由端,将推拉力计附接到三角夹(该三角夹已附接到粘合剂样品),并且以90°的角度和大约

10mm/s的速率拉动样品远离联锁混凝土块。以牛顿为单位记录读数,并且所报告的数据为多次重复测试的平均值。

[0125] 如通过本方法所测量,认为在5N/dm或更高范围内的剥离粘附力对于本公开的干粘粘合剂是可接受的良好粘附力。认为大于10N/dm的剥离粘附力对于本公开为“高粘附力”。

[0126] 对湿联锁混凝土块的90°剥离粘附力

[0127] 如下制备湿联锁块:

[0128] a) 将30mm厚Pre Stone Mini Red联锁混凝土块完全浸没在盛有20°C水的容器中,调理1小时。

[0129] b) 将块从浸没中取出,并将其置于包含20°C水的容器中的一定深度处,使得混凝土块的底部15mm浸没于水中。顶部15mm未浸入水中。

[0130] c) 用纸巾擦拭混凝土块的顶表面以从表面除去多余的水,以产生制备的湿块。

[0131] 如此制备湿块之后,将所指示的粘合剂的25mm条带层合到电晕处理的50微米厚PET膜上,将其附接到湿联锁块的顶部表面,并且用2kg重量辊以大约30.5cm/min的速度向下轧制一道次。

[0132] 用聚乙烯膜将装有联锁块、水和所粘附的粘合剂样品的容器覆盖并密封以保留水分,直到进行剥离测试。间隔时间在下文中报告为停留时间。

[0133] 通过下列步骤使用RZ-100型推拉力计(爱光工程株式会社(Aikoh Engineering Co.,Ltd.))测量90°剥离粘附力:使用#880纤维胶带将三角夹附接到粘合剂样品的自由端,将推拉力计附接到三角夹(该三角夹已附接到粘合剂样品),并且以90°的角度和大约10mm/s的速率拉动样品远离联锁混凝土块。以牛顿为单位记录读数,并且所报告的数据为多次重复测试的平均值。

[0134] 如通过本方法所测量,认为在5N/dm或更高范围内的剥离粘附力对于湿粘粘合剂是可接受的良好粘附力。认为大于10N/dm的剥离粘附力为“高粘附力”。

[0135] 滚球粘性测试

[0136] 将凹口棒涂覆在50微米厚PET膜上的300mm指定粘合剂条带(2.54厘米宽)平放,粘合剂涂覆侧朝上。使用1.11cm直径钢球,按照ASTM D3121滚球粘性测试来测量粘性。结果记录为钢球以mm计的行进距离。60mm或更小的行进距离被定义为高粘性。250mm或更小的行进距离被定义为良好粘性。对于一些应用,可能优选对应于30mm或更小,或甚至10mm或更小行进距离的较高粘性。

[0137] 实施例1-13、比较例C1-C4

[0138] 粘合剂组合物制备如下。

[0139] 对于每个实施例或比较例,将(甲基)丙烯酸酯单体、亲水性非酸性或酸性共聚单体、非反应性离子表面活性剂、附加单体和0.04%光引发剂(IRGACURE™651)按表1中所示的量装入玻璃瓶中,并且加以搅拌直到光引发剂溶解并且获得均匀的混合物。经由通过瓶盖中的开口插入的管将氮气引入混合物中并剧烈鼓泡至少3分钟,从混合物中除去氧气。将氮气流量降低至观察不到气泡的水平,并且将瓶的内容物轻轻混合并暴露于UV-A光,直到形成具有认为适于涂覆的粘度的预粘合剂浆料。目标粘度为3000至8000厘泊。

[0140] 然后停止供应氮气并打开瓶以将空气注入瓶中。

[0141] UV-A光源为黑光荧光灯,其峰值发射在350纳米处,并且其超过60%的发射光谱在约280nm至约400nm的范围内。

[0142] 接着,将另外0.1重量%的IRGACURE™651光引发剂加入预粘合剂浆料中,并且加以混合直到光引发剂溶解。

[0143] 然后如下涂覆所得的预粘合剂浆料:

[0144] 使用具有大于两个支承层的组合厚度的大约400微米间隙设置的凹口棒在两个50微米厚、硅氧烷涂覆的聚酯膜之间涂覆预粘合剂浆料。使用峰值发射在350纳米处的UV-A黑光荧光灯从两侧均等地照射经涂覆的组合物,以提供1440毫焦耳/平方厘米的近似总能量。(顶部侧:720毫焦耳/平方厘米,底部侧:720毫焦耳/平方厘米)。

[0145] 使用购自电子仪器与技术公司(Electronic Instrumentation&Technology)(弗吉尼亚州斯特林市的电子仪器与技术有限公司(Electronic Instrumentation and Technology,LLC,Sterling, Virginia))的UR 365CH型UV积分辐射计以1.0米/分钟的幅材速度确定总UV-A能量。然后使用辐射计幅材速度和能量来计算在预粘合剂浆料固化期间使用的幅材速度下的总能量暴露。

[0146] 表1列出了相应制剂的各组分和以每种示例性组合物的重量份计的量。所有数据均以份数表示,其表示为制剂的%。

[0147]

实施例	(a1)/(a2) 重量比率	组分(a1)		组分(a2)		表面活性剂 (b)						组分(a3)			增塑剂		
		IOA	2EHA	2CEA	nmDMA	NF-08	NF-17	LA-10	LA-12	LA-16	A208N	MPE-550A	UCON™ 50-HB 400	UCON™ HB H1400	UCON™ 75- 75-H 450		
1	1.14:1	--	40	--	35	20	--	--	--	--	10	--	--	--	--		
2	1.14:1	--	40	--	35	--	20	--	--	--	10	--	--	--	--		
3	1.14:1	--	40	--	35	--	--	20	--	--	10	--	--	--	--		
4	1.14:1	--	40	--	35	--	--	--	20	--	10	--	--	--	--		
5	1.14:1	--	40	--	35	10	--	--	--	--	10	--	--	--	--		
6	1.14:1	--	40	--	35	--	10	--	--	--	10	--	--	--	--		
7	1.14:1	--	40	--	35	--	--	10	--	--	10	--	--	--	--		
8	1.33:1	40	--	--	30	--	--	--	30	--	--	--	--	--	--		
9	1.14:1	--	40	--	35	--	--	--	--	20	--	--	--	--	--		
10	1:1	--	40	40	--	--	20	--	--	--	--	--	--	--	--		
11	1:1	--	40	40	--	--	--	--	20	--	--	--	--	--	--		
12	1:1	--	40	--	40	--	20	--	--	--	--	--	--	--	--		
13	1.5:1	--	50	--	33	--	17	--	--	--	--	--	--	--	--		
C1	1.06:1	--	36	34	--	--	--	--	--	--	--	30	--	--	--		
C2	1.14:1	--	40	--	35	--	--	--	--	--	10	--	--	--	20		
C3	1.14:1	40	--	--	35	--	--	--	--	--	10	--	20	--	--		
C4	1.76:1	--	51	--	29	--	20	--	--	--	--	--	--	--	--		

[0148] 然后针对干块、湿块(在20分钟和60分钟停留时间)和滚球粘性来评估所得的粘合剂组合物,得到表2中所示的结果。

实施例	从干块剥离 (N/25mm) 60 分钟停留	从湿块剥离 (N/25mm)		滚球粘性(mm)
		20 分钟停留	60 分钟停留	
1	8.7	17.0	30.0	35
2	6.1	18.0	16.0	59
3	8.3	21.0	30.0	14
4	5.3	16.0	12.0	81
5	8.0	3.8	7.0	78
6	5.6	2.5	5.4	93
7	8.4	6.8	8.6	30
[0149] 8	6.7	15.0	15.0	150
9	5.0	5.3	13.0	58
10	5.0	5.0	7.0	27
11	6.0	3.0	5.0	53
12	6.2	15.8	25.2	240
13	5.0	6.8	10.2	40
C1	30.0	0.9	1.8	18
C2	21.0	0.2	0.1	20
C3	6.3	1.5	0.5	37
C4	3.0	0.8	0.8	45

[0150] 数据表明,使用至少10重量%的非反应性离子表面活性剂(按基于表面活性剂加(a1) (甲基) 丙烯酸酯单体和(a2) 亲水性共聚单体的总重量的重量计)并将其添加到(甲基) 丙烯酸酯单体与亲水性酸性或非酸性单体的比率为1:1至1.5:1的聚合物体系中,提供了具有初始湿粘附性和干粘附性与良好粘性的组合的粘合剂。数据表明,当非反应性离子表面活性剂以小于10重量%的量存在时,未实现初始湿粘性能。