

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380103158.1

[51] Int. Cl.

*C08F 220/18 (2006.01)*

*C08L 33/06 (2006.01)*

*C09J 133/06 (2006.01)*

*C08G 18/00 (2006.01)*

*C08F 290/06 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100334121C

[22] 申请日 2003.10.31

[21] 申请号 200380103158.1

[30] 优先权

[32] 2002.11.14 [33] DE [31] 10252978.7

[86] 国际申请 PCT/EP2003/012116 2003.10.31

[87] 国际公布 WO2004/044021 德 2004.5.27

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.12

[73] 专利权人 罗曼有限合伙公司

地址 德国纽威德市

[72] 发明人 汉斯约格·安德 君特·霍尔

[56] 参考文献

EP0413301A1 1991.2.20

US5646221A 1997.7.8

EP0039797A1 1981.11.18

审查员 冯 奕

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司

代理人 南 霆

权利要求书 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

具有改善粘性的化学惰性压敏粘合剂及其制备方法和应用

[57] 摘要

本发明涉及一种改善对极性和半极性基底具有的粘合性的化学惰性压敏粘合剂，及其制备方法和应用，尤其是用于制备对极性和半极性基底具有强初期粘性(粘着性)的压敏胶带。

1、一种聚合物合成物，可以由聚合以下物质而制备：

a) 1 ~ 50wt % 的具有采列维季诺夫氢的极性(甲基)丙烯酸酯，所述极性(甲基)丙烯酸酯选自包括(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羟丁酯和其它(甲基)丙烯酸与二官能团醇的反应产物、PEG(甲基)丙烯酸酯、PPG(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 2-氨乙酯、(甲基)丙烯酸 3-氨丙酯、和(甲基)丙烯酸 4-氨丁酯、以及(甲基)丙烯酸与三或多官能团醇的反应产物、及其具有至少含有一个活性氢的末端羟基、氨基、尿烷或硫基的乙氧化、丙氧化、和丁氧化产物的组，

b) 50 ~ 99wt % 的非极性(甲基)丙烯酸酯，其选自包括单官能团醇或胺与(甲基)丙烯酸的转化产物及其混合物的组；

c) 在二、三或更多官能团的(甲基)丙烯酸酯，或与采列维季诺夫氢反应、并选自包括单、二和聚环氧化物、单、二和聚氮丙啶和三聚氰胺及其衍生物的组的多官能团化合物，或两种或多种上述化合物的混合物存在下，a) ~ c) 中所示的重量百分比合计达 100wt %，

d) 加入相对于组分 a) ~ c) 的总和的 0.05 ~ 5wt % 的引发剂，以及

e) 相对于组分 a) ~ d) 的总量最多为 90wt % 的液态化学惰性介质。

2、根据权利要求 1 所述的聚合物合成物，其特征在于所述极性(甲基)丙烯酸酯不含有羧基。

3、根据上述任意一项权利要求中的聚合物合成物，其特征在于极性(甲基)丙烯酸酯选自(甲基)丙烯酸羟基酯的组。

4、根据权利要求1或2中任意一项的聚合物合成物，其特征在于极性(甲基)丙烯酸酯选自(甲基)丙烯酸氨基酯的组。

5、根据权利要求1中的聚合物合成物，其特征在于非极性(甲基)丙烯酸酯为丙烯酸或甲基丙烯酸与单价醇或胺的酯化或酰胺化产物。

6、根据权利要求5的聚合物合成物，其特征在于非极性(甲基)丙烯酸酯选自烷基(甲基)丙烯酰胺的组。

7、根据权利要求6的聚合物合成物，其特征在于非极性(甲基)丙烯酸酯为丙烯酸或甲基丙烯酸与具有6~15个C原子的单羟基醇的转化产物。

8、根据权利要求6的聚合物合成物，其特征在于非极性(甲基)丙烯酸酯为丙烯酸或甲基丙烯酸与具有6~10个C原子的单羟基醇的转化产物。

9、根据权利要求7或8的聚合物合成物，其特征在于非极性(甲基)丙烯酸酯选自包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异癸酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯的组。

10、根据权利要求1中的聚合物合成物，其特征在于二、三或更多官能团的(甲基)丙烯酸酯选自包括(甲基)丙烯酸与二醇、三醇或多元醇的转化产物，类乙烯醚或其混合物，以及(甲基)丙烯酸酯化的聚酯和(甲基)丙烯酸酯化的聚氨酯的组。

11、根据权利要求10的聚合物合成物，其特征在于(甲基)丙烯酸酯化的聚酯为-OH末端的聚酯型多元醇与(甲基)丙烯酸的转化产物，或

含有羧基的聚酯型多元醇与含有羟基基团的(甲基)丙烯酸酯的反应产物。

12、根据权利要求 10 的聚合物合成物，其特征在于(甲基)丙烯酸酯化的聚氨酯为具有氨基或羟基末端的(甲基)丙烯酸酯与二异氰酸酯或聚异氰酸酯的转化产物。

13、根据权利要求 1 中的聚合物合成物，其特征在于该聚合物合成物进一步含有与采列维季诺夫氢反应、并选自包括单、双和聚异氰酸酯的组的化合物。

14、用于制备根据上述任意一项权利要求的聚合物合成物的方法，其特征在于包括无溶剂地进行的、或在水中或有机惰性溶剂中进行的聚合反应。

15、根据权利要求 1~13 中任意一项的聚合物合成物作为粘合剂或密封剂的用途。

16、根据权利要求 1~13 中任意一项的聚合物合成物用于制备压敏胶带的用途。

## 具有改善粘性的化学惰性压敏粘合剂及其制备方法和应用

### 技术领域

本发明涉及一种抗化学试剂和操作助剂、并同时对极性和半极性基底尤其对玻璃具有改善粘性的压敏粘合剂。更具体地，本发明涉及化学惰性的压敏粘合剂的制备及其应用，尤其涉及对如玻璃、金属、聚碳酸酯和类似材料的极性和半极性基底具有高初期粘性(粘着性)的压敏胶带的制备。

### 背景技术

压敏胶带的粘着性取决于应用该压敏胶带的基底。对于如玻璃或金属的具有极性表面的基底，用目前常规使用的纯丙烯酸酯基压敏胶带能够达到约 25 ~ 30N/25mm 的值被认为是高数值。使用如聚乙烯或聚丙烯的非极性表面的基底，高于 15N/25mm 的数值已经被认为是高值。目前常规使用的基于纯丙烯酸的压敏胶带对具有非极性表面的基底的粘性在 5 ~ 12N /25mm 的范围内。

在工业生产过程中广泛使用对极性基底具有高粘性的压敏胶带。用于此压敏胶带的压敏粘合剂通常由聚丙烯酸酯或聚丙烯酸酯与树脂(增粘剂)的混合物组成。通过如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丁基丙烯酸等的酯的单丙烯酸酯、或这些酸的混合物的自由基聚合以制备丙烯酸酯。在溶剂中通过热活化、或在固态中(in mass)通过经高能量的照射(UV 或 EB 处理)活化而进行聚合。

为了获得高初期粘合力(粘着性),优选使用丙烯酸。此处通过丙烯酸的强极性羧基与极性或半极性基底的相互作用(偶极-偶极作用,氢桥的形成)带来强粘性。

然而,使用丙烯酸以获得对极性表面的高初期粘合力又有严重的缺点。这些粘合剂由于丙烯酸的强极性的特性从而对极性和半极性溶剂具有强亲和力。该粘合剂长期暴露于极性或半极性溶剂通常会导致由于膨胀(内聚破坏 cohesive failure)、或因粘合剂和基底表面之间的隔层内的溶剂迁移而导致粘合剂从基底表面脱落(粘合失效 adhesive failure)引起的胶粘接合失败。

含丙烯酸的压敏粘合剂的另一缺点是丙烯酸与反应化合物的强反应性。具体地,在化合物玻璃和化合物玻璃制品的制备过程中,其中利用基于含异氰酸酯的聚合物的铸塑树脂,异氰酸酯基团与压敏粘合剂中的丙烯酸发生反应。由于通过以下反应而引起二氧化碳的形成从而导致不期望的气泡的形成证明了该反应:  $R_1-NCO + R_2-COOH \rightarrow R_1-NH-CO-R_2 + CO_2$ 。重要的是,可见部位的胶粘接合中的这种气泡的形成不仅能够影响结构元素的官能能力,而且出于美学的原因也是不期望的。

## 发明内容

因此,本发明的任务是提供一种具有高粘性同时对化学影响和湿气惰性的压敏粘合剂。同时,该粘合剂与含异氰酸酯的化合物接触时不应该发生可见的反应。

基于(甲基)丙烯酸酯和丙烯酸酯的共聚物的压敏粘合剂解决了本发明的任务。通过如丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 3-羟丙酯、丙烯酸 4-

羟丁酯、PEG 丙烯酸酯、丙烯酸 2-氯乙酯、丙烯酸 3-氯丙酯、丙烯酸 4-氯丁酯的极性丙烯酸酯，或对应于上述化合物的(甲基)丙烯酸酯而实现了本发明的压敏粘合剂的期望的高粘性。丙烯酸酯中能够与基底形成氢桥的极性基团对于实现高粘性是重要的。这些极性基团特别是羟基、氨基和硫醇基，以及少部分为脲基、尿烷和亚氨基，也就是，通常的具有至少一个采列维季诺夫(Tserevitinov)氢的丙烯酸酯。

术语“采列维季诺夫氢”的含义是指可用 Tschugaeff 和 Tserevitinov 发现的方法通过在丁醚或其它醚中使用甲基碘化镁的转化确定的所谓的活化氢。羧基、羟基、氨基和亚氨基和硫醇基中的与活性 N-、O-或 S-结合的活性氢，以及 H-酸性烃的活性氢都属于采列维季诺夫氢，在某些情况下，可以通过 Tschugaeff 和 Tserevitinov 的方法定量这些活性氢。

根据本发明，优选极性(甲基)丙烯酸酯不含有羧基、并选自(甲基)丙烯酸羟基酯的组。

根据本发明，通过使用非极性丙烯酸酯和/或(甲基)丙烯酸酯实现了压敏粘合剂在柔软度和可加工性方面的必要的一致性。例如，丙烯酸和单羟基醇的酯化产物、以及使用甲基丙烯酸时形成的对应产物适于此目的。根据本发明，优选使用 C<sub>4</sub>-C<sub>15</sub>醇的产物，尤其优选 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>醇的转化产物。

为了获得压敏粘合剂的内力(内聚力)，可以在聚合过程中向丙烯酸酯和/或(甲基)丙烯酸酯混合物中加入交联剂。一方面，该交联剂可以是二元、三元或多元醇的丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酯、或类乙烯醚(以下也被称为双官能团、三官能团或多官能团的(甲基)丙烯酸酯)，

或其混合物。另一方面，通过异氰酸酯、环氧化物、氮丙啶、金属络合物或其它与 Tserevitionov 氢原子反应的多官能团化合物、或其混合物，聚合后包括极性丙烯酸酯的聚合物也可以被交联。照例，含有交联剂的(甲基)丙烯酸酯与 H-酸性化合物反应的化合物的混合物也是可能的。

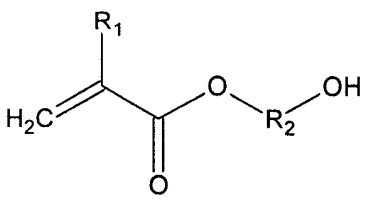
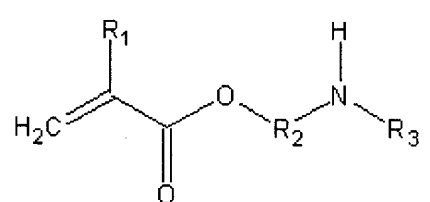
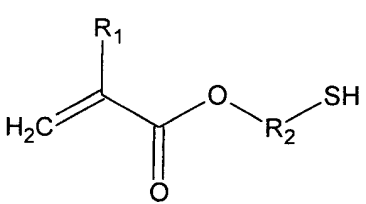
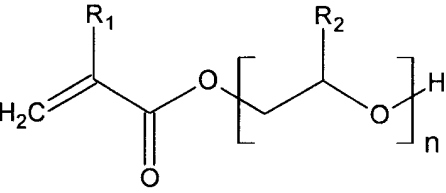
通过在粘合剂聚合物的以后应用所需的软度和内力强度，以及如耐热性、耐低温性、粘性等的其它参数测定本发明的聚合物合成物的制备中的交联度和交联类型。

可以由以下物质制备本发明的粘合剂：

- a) 1 ~ 50wt % 的具有采列维季诺夫氢的极性(甲基)丙烯酸酯，
- b) 50 ~ 99wt % 的非极性(甲基)丙烯酸酯，
- c) 最高 10wt % 的单、三个或更多官能团的(甲基)丙烯酸酯、或与采列维季诺夫氢反应的多官能团化合物，组分 a) ~ c) 的重量百分比合计达 100wt %，
- d) 相对于组分 a) ~ c) 的总和的 0.05 ~ 5wt % 的引发剂，
- e) 相对于组分 a) ~ d) 的总和最多为 90wt % 的液态化学惰性介质。

a) 中的“具有采列维季诺夫氢的极性(甲基)丙烯酸酯”的含义是丙烯酸或甲基丙烯酸与二、三或多官能团的醇的反应产物，及其具有含至少一个活性氢的末端羟基、氨基、硫醇基或杂环基的乙氧基化、丙氧基化、和丁氧基化产物。照例，也可以使用这些化合物的混合物用于本发明的此目的。表 1 中列出了一些工艺上重要的化合物的例子。

表 1: 工艺上重要的具有活性氢的(甲基)丙烯酸酯的例子

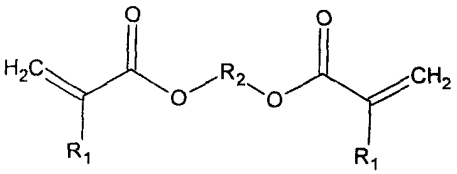
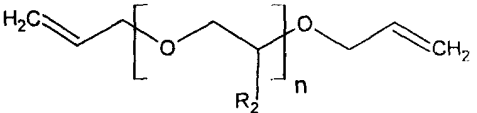
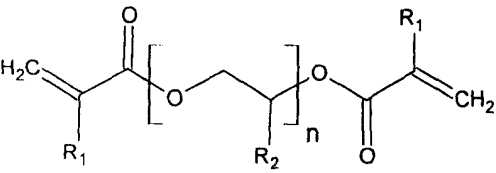
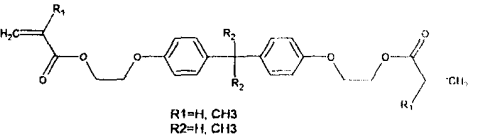
|                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p> <math>R_1 = \text{CH}_3, \text{H}</math><br/> <math>R_2 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8</math> </p> <p>(甲基)丙烯酸羟烷酯</p>  |  <p> <math>R_1 = \text{CH}_3, \text{H}</math><br/> <math>R_2 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8</math><br/> <math>R_3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9</math> </p> <p>(甲基)丙烯酸氨烷酯</p> |
|  <p> <math>R_1 = \text{CH}_3, \text{H}</math><br/> <math>R_2 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8</math> </p> <p>(甲基)丙烯酸硫烷酯</p> |  <p> <math>R_1 = \text{CH}_3, \text{H}</math><br/> <math>R_2 = \text{CH}_3, \text{H}</math><br/> <math>n = 1-15</math> </p> <p>PEG/PPG(甲基)丙烯酸酯</p>                                                                                                                           |

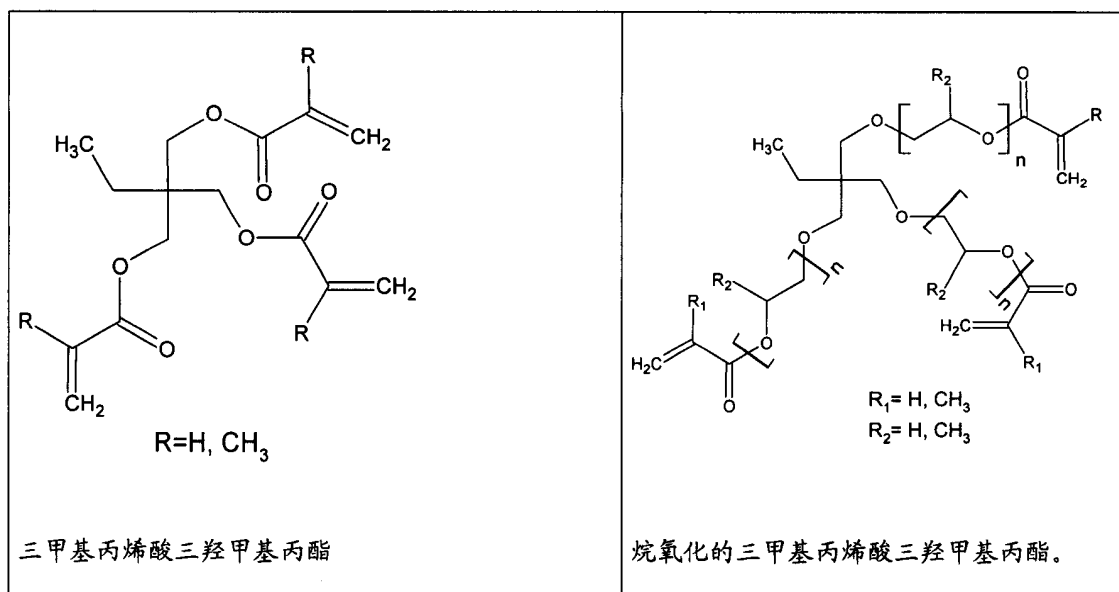
b) 中的非极性(甲基)丙烯酸酯的含义为单官能团的醇或胺与丙烯酸或甲基丙烯酸及其混合物的转化产物。该类的工艺上重要的代表物质是(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异癸酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯、烷基(甲基)丙烯酰胺。而且, 如果由于粘合剂聚合物的特殊要求所需, 仍可以向本发明的(甲基)

丙烯酸酯混合物中加入少量的可通过自由基聚合的其它单体，如乙烯基化合物。

c) 中的双、三或多官能团的(甲基)丙烯酸酯的含义是通过多元醇与甲基丙烯酸反应而获得的化合物。表 2 中列出了一些工艺上重要的该类化合物。

表 2: 工艺上含有相对较多的官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物的例子

|                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p> <math>R_1 = \text{H}, \text{CH}_3</math><br/> <math>R_2 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_6\text{H}_{12}</math> </p> <p>二(甲基)丙烯酸烷酯</p> |  <p> <math>R_1 = \text{H}, \text{CH}_3</math><br/> <math>R_2 = \text{H}, \text{CH}_3</math><br/> <math>n = 2-15</math> </p> <p>二乙烯醚</p> |
|  <p> <math>R_1 = \text{H}, \text{CH}_3</math><br/> <math>R_2 = \text{H}, \text{CH}_3</math><br/> <math>n = 2-15</math> </p> <p>二(甲基)丙烯酸烷氧酯</p>                                       |  <p> <math>R_1 = \text{H}, \text{CH}_3</math><br/> <math>R_2 = \text{H}, \text{CH}_3</math> </p> <p>乙氧化的二酚二(甲基)丙烯酸酯</p>               |



此外, 根据上述 c) 中的定义, 甲基丙烯酸化聚酯、和甲基丙烯酸化聚氨酯家族的化合物被认为属于“高价的含甲基丙烯酸酯的化合物”类。甲基丙烯酸化聚酯是大多数低聚源的 OH 末端的聚酯型多元醇与甲基丙烯酸反应的产物, 或同样以低聚形式的含羧基的聚酯型多元醇与含 OH 基团的甲基丙烯酸酯反应的产物。甲基丙烯酸化聚氨酯是氨基末端的、或羟基末端的甲基丙烯酸酯与二、三或聚异氰酸酯(如 1, 6-亚己基二异氰酸酯、2, 4-或 2, 6-甲代亚苯基二异氰酸酯、异佛乐酮二异氰酸酯)的转换产物, 其脲-、缩二脲、或含异佛乐酮的衍生物, 或源自单体化合物的双体和三体化合物。

根据 c) 的与 Tserevitinov 氢原子反应的化合物的含义是环氧化物、异氰酸酯、氰酸酯、吡丙啶、金属螯合物、或其它能够与 C-H 酸性化合物化学成键的本领域技术发展水平所对应的化合物。

根据 d) 的引发剂的含义是在热能或高能辐射的作用下, 能够分解为自由基并且能够引发无自由基聚合的化合物。该引发剂的例子是氮化合物、过氧化物、芳香族  $\alpha$  羟基酮、芳基磷化合物、以及类似的自由基引发剂。

根据 e) 的液态化学惰性介质的含义是能够剥离、或乳化或分散被形成的聚合物的液态化合物。酯、酮、醇、烃、脂环族物质、芳香族物质、水或这些化合物的混合物属于这类物质。

可以在有机溶剂(溶液聚合)和水(乳液聚合)中、也可以通过紫外线或电子束无溶剂地进行本发明的聚合物化合物的制备。此处,通过已知的方式制备和处理本发明的聚合物。

在含有溶剂的方法中,在液态的化学惰性介质(根据 e)的组分)中,由具有 Tserevitinov 氢原子的甲基丙烯酸酯、非极性甲基丙烯酸酯和引发剂(根据 a)、b)、d)的组分)通过已知的方法制备聚合物(溶液聚合)。此处,获得具有 10~70wt% 的典型固体含量的粘合剂聚合物溶液。该溶液与根据 c)的与 Tserevitinov 氢原子反应的化合物反应。随后,可以根据现有技术的水平在具有下游烘干通道的涂覆设备上加工该溶液,从而获得网状的粘合剂或密封剂。

在基于水的方法中,用水乳化具有 Tserevitinov 氢原子的甲基丙烯酸酯、非极性甲基丙烯酸酯和引发剂(根据 a)~c)的组分)。为此,益额外使用本领域技术人员已知的分散或乳化剂。以公知的方法将反应混合物转换为具有 10~70wt% 固体含量的聚合物分散液或乳化液。可以以类似于基于溶剂的聚合物的方法处理该分散液,从而形成网状的密封剂和粘合剂。

在无溶剂的方法中,以公知的方法由组分 a)~c)制备聚合物浆。优选组分 c)为二、三或更高官能团的甲基丙烯酸酯。随后,通过高能照射在具有下游干燥设备的涂覆设备上加工聚合物浆获得粘合剂和密封剂。

本发明的聚合物组合物可以被用作粘合剂或密封剂。优选地, 进一步加工本发明的聚合物组合物获得压力灵敏的胶带。使用该借助本发明的聚合物制备的压力灵敏胶带, 测定对具有极性表面的基底的初始粘度达 50N/25mm, 对具有非极性表面的基底的初始粘度达 20N/25mm。

## 具体实施方式

### 1、 基于溶剂制备化学惰性粘合剂

在 450 重量份的乙酸乙酯中溶解 250 重量份的甲基丙烯酸异癸酯和 250 重量份的丙烯酸 2-羟乙酯, 同时引入氮气并搅拌, 加热直至沸腾。随后, 在 1 小时内向上述混合物中加入溶解于 50 重量份的乙酸乙酯中的 5 重量份的偶氮异丁腈。加入引发剂后, 通过回流, 将反应混合物放置 5 小时。冷却后, 获得具有 50wt% 固体含量的粘合剂溶液。残留的单体含量最多达 2.5wt%。

向该粘合剂溶液中加入 10 重量份的 10% 的钛螯合物异丙醇溶液。延展该溶液形成 0.2mm 厚度的薄膜。溶剂挥发后, 将该膜在 90℃ 下干燥 10 分钟。获得压力灵敏的薄膜。

### 2、 化学惰性粘合剂的无溶剂制备

将 250 重量份的甲基丙烯酸异癸酯和 250 重量份的丙烯酸 2-羟乙酯与 5 重量份的 Irgacur819(CIBA Spezialitätenchemie)和 2.5 重量份的二丙烯酸三丙二醇酯混合。于载带薄膜(PET)上刮涂 0.5mm 厚的薄层之后, 通过 UV 灯(80W/cm)在氮环境中干燥上述薄层 1 分钟。

获得压力灵敏的粘合膜。转换率达到 98%。

3、 基于溶剂制备粘合剂

将 250 重量份的甲基丙烯酸异癸酯、150 重量份的丙烯酸 2-乙基己酯、50 重量份的丙烯酸 2-羟乙酯和 50 重量份的丙烯酸溶解于 450 重量份的乙酸乙酯中。以类似于实施例 1 的方法聚合并加工。

粘合剂溶液的固体含量达 50-wt%，残留的单体含量最多达 2.5wt%。干燥后，获得压力灵敏粘合膜。

4、 粘合剂的无溶剂制备

混合 250 重量份的甲基丙烯酸异癸酯、200 重量份的丙烯酸 2-羟乙酯、50 重量份的丙烯酸、5 重量份的 Irgacure819(CIBA Spezialitatenchemie)和 2.5 重量份的二丙烯酸三丙二醇酯。以类似于实施例 2 的方法进行加工。

获得压力灵敏的粘合膜。转换率达到 98%。

5、 粘合剂对反应性铸塑树脂的抗性的检测

将粘合膜用于铝片，并且在粘合膜边缘覆盖异氰酸酯层 (HDI)，从而异氰酸酯与粘合剂和铝基底都接触。观察样品 24 小时。

| 例子 | 形成 CO <sub>2</sub> | 对玻璃的粘性 | 对 AL 的粘性 |
|----|--------------------|--------|----------|
| 1  | 无                  | 优良     | 优良       |
| 2  | 无                  | 优良     | 优良       |

|        |        |    |    |
|--------|--------|----|----|
| 3 (对照) | 10 分钟后 | 优良 | 优良 |
| 4 (对照) | 10 分钟后 | 优良 | 优良 |

本发明的粘合剂的特征在于其对活性物质的高抗性。同时，与常规(含丙烯酸的)的粘合剂相比，本发明的粘合剂对极性基底的粘性并没有受到损害。