



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107531612 B

(45) 授权公告日 2022.02.01

- (21) 申请号 201680027943.0  
(22) 申请日 2016.01.25  
(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107531612 A  
(43) 申请公布日 2018.01.02  
(30) 优先权数据  
62/135,867 2015.03.20 US  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.11.14  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2016/014662 2016.01.25  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02016/153592 EN 2016.09.29  
(73) 专利权人 汉高知识产权控股有限责任公司  
地址 德国杜塞尔多夫  
(72) 发明人 L·斯里哈 E·N·西尔弗伯格  
S·M·伯德齐 A·D·梅萨纳  
J·G·伍兹 B·史蒂文斯  
(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002  
代理人 于辉  
(51) Int.Cl.  
C07C 69/54 (2006.01)  
C08G 65/26 (2006.01)  
C08G 65/28 (2006.01)  
C08G 65/40 (2006.01)  
C08G 63/16 (2006.01)  
C08G 63/08 (2006.01)  
C08G 63/68 (2006.01)  
C08G 63/12 (2006.01)  
C08G 64/04 (2006.01)  
C08G 64/16 (2006.01)  
C08G 64/02 (2006.01)  
C08G 67/00 (2006.01)  
C08F 220/06 (2006.01)  
C08F 220/30 (2006.01)  
C08F 220/38 (2006.01)  
C09D 4/04 (2006.01)  
C09D 4/06 (2006.01)  
C09D 133/08 (2006.01)  
C09D 133/10 (2006.01)  
C09J 133/08 (2006.01)  
C08F 2/48 (2006.01)  
C08F 2/50 (2006.01)  
(56) 对比文件  
CN 1727320 A, 2006.02.01  
CN 102149731 A, 2011.08.10  
CN 103755842 A, 2014.04.30  
CN 102149731 A, 2011.08.10  
CN 103755842 A, 2014.04.30  
CN 1796421 A, 2006.07.05  
US 3429852 A, 1969.02.25  
WO 2011160639 A1, 2011.12.29  
审查员 高思淼

权利要求书7页 说明书16页 附图1页

### (54) 发明名称

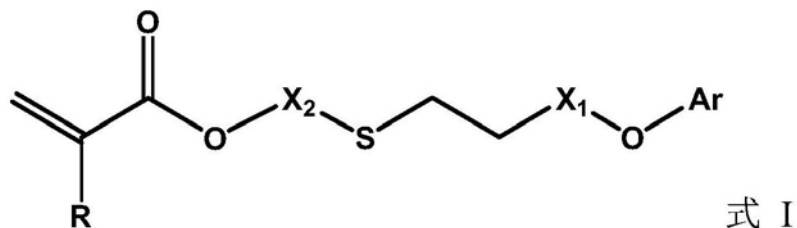
用于UV可固化的压敏粘合剂中的聚合物光引发剂或可聚合的光引发剂

### (57) 摘要

本发明公开了紫外 (UV) 反应性的光引发剂。所述光引发剂可以聚合成聚合物的主链以用于UV可固化的热熔压敏粘合剂中。优选的聚合物主链是基于丙烯酸的聚合物。所述光引发剂对UVC

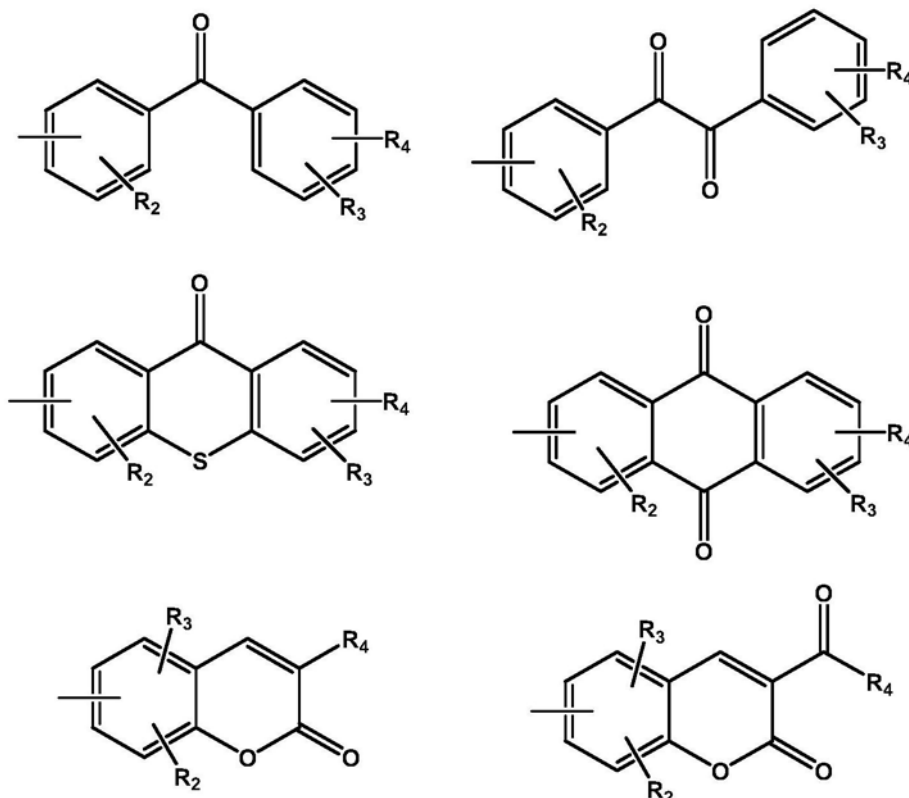
非常敏感,并具有优异的热熔粘度稳定性,所述热熔粘度稳定性比现有的光引发剂高出多倍。本发明的光引发剂的特点在于芳基酮通过醚键连接到允许所述光引发剂聚合的各种连接体序列上。

1. 具有如下式I所定义的结构的光引发剂:



其中:

Ar选自:



其中:

$R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 相互独立地是:具有1-20个碳原子的直链烷基;具有1-20个碳原子的支化烷基;具有1-20个碳原子的环烷基;具有1-20个碳原子的亚烷基氧基;具有1-20个碳原子的烯基;具有6-30个碳原子的芳基;或含有选自N、O和S的杂原子的具有1-20个碳原子的烷基;羰基;H;F;Cl;Br;I;OR;NR<sub>2</sub>;或SR,其中OR、NR<sub>2</sub>或SR中的R是具有1-20个碳原子的烷基、具有6-30个碳原子的芳基或具有5-30个碳原子的杂芳基中的一种,所述杂芳基含有至少一个选自N、O和S的杂原子;

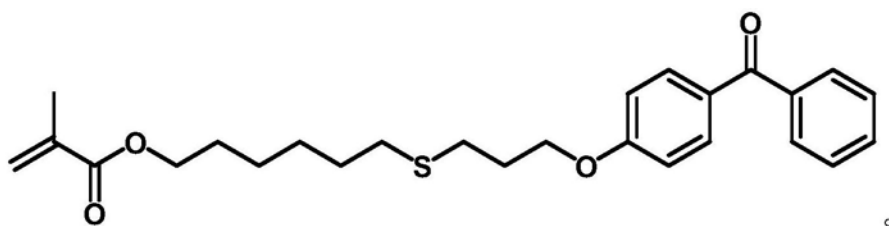
$X_1$ 是任选存在的,如果存在,其是以下基团之一:CH<sub>2</sub>;具有1-20个碳原子的直链亚烷基;具有1-20个碳原子的支化亚烷基;具有1-20个碳原子的亚环烷基;在任意位置处含有至少一个选自N、O和S的杂原子、羰基、酯及其混合物的具有1-20个碳原子的直链亚烷基;在任意位置处含有至少一个选自N、O和S的杂原子、羰基、酯及其混合物的具有1-20个碳原子的支化亚烷基;或在任意位置处含有至少一个选自N、O和S的杂原子、羰基、酯及其混合物的具有1-20个碳原子的亚环烷基;

$X_2$ 是以下基团之一：具有1-20个碳原子的直链亚烷基；具有1-20个碳原子的支化亚烷基；具有1-20个碳原子的亚环烷基；在任意位置处含有至少一个选自N、O和S的杂原子、羰基、酯及其混合物的具有1-20个碳原子的直链亚烷基；在任意位置处含有至少一个选自N、O和S的杂原子、羰基、酯及其混合物的具有1-20个碳原子的支化亚烷基；或在任意位置处含有至少一个选自N、O和S的杂原子、羰基、酯及其混合物的具有1-20个碳原子的亚环烷基；且

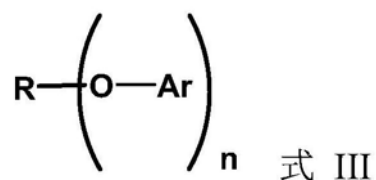
R是 $\text{CH}_3$ 。

2. 根据权利要求1所述的光引发剂，其中所述酯是碳酸酯。

3. 根据权利要求1所述的光引发剂，其中所述光引发剂是：

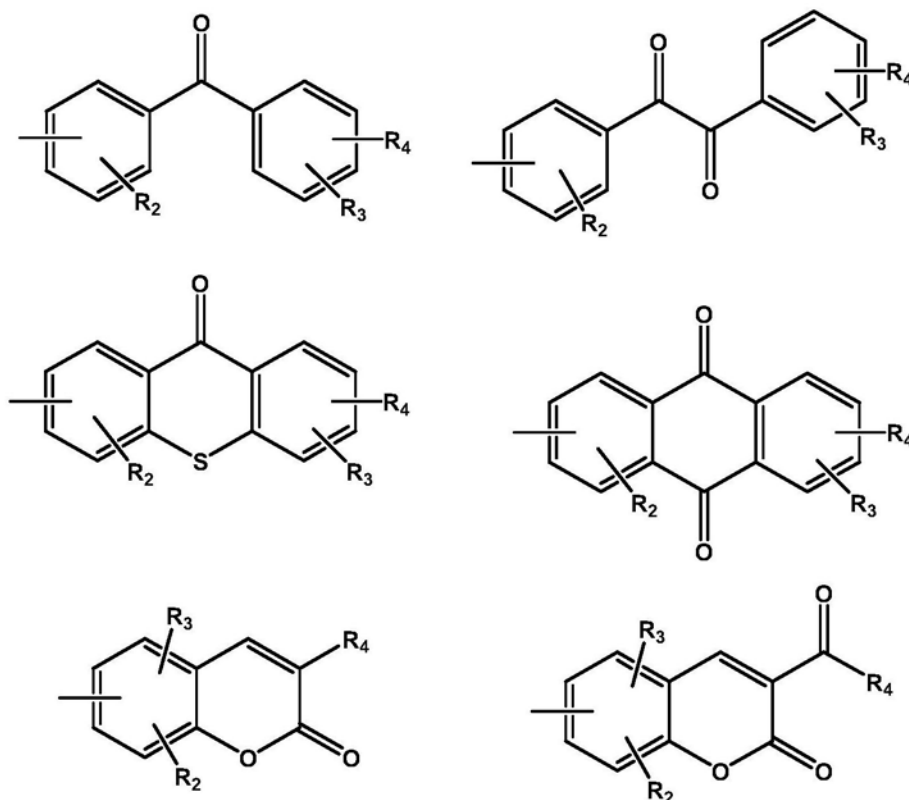


4. 具有如下式III所定义的结构的光引发剂：



其中：

Ar选自：



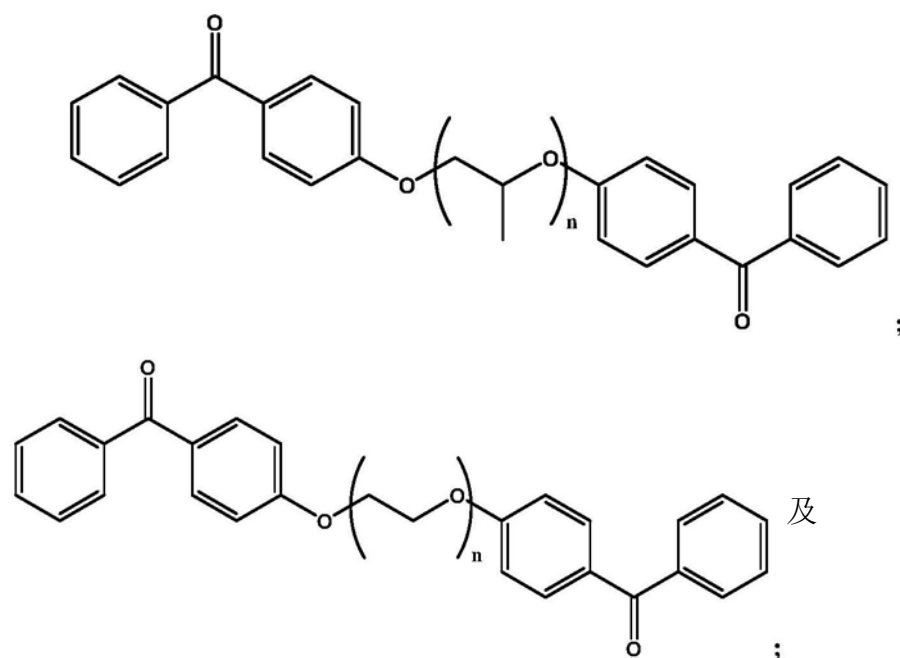
其中：

$R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 相互独立地是：具有1-20个碳原子的直链烷基；具有1-20个碳原子的支化烷基；具有1-20个碳原子的环烷基；具有1-20个碳原子的亚烷基氧基；具有1-20个碳原子的烯基；具有6-30个碳原子的芳基；或含有选自N、O和S的杂原子的具有1-20个碳原子的烷基；羰基；H；F；Cl；Br；I；OR； $NR_2$ ；或SR，其中OR、 $NR_2$ 或SR中的R是具有1-20个碳原子的烷基、具有6-30个碳原子的芳基或具有5-30个碳原子的杂芳基中的一种，所述杂芳基含有至少一个选自N、O和S的杂原子，

$n$ 为1-10；且

R是二价或多价聚合物主链，其选自：直链、支化或超支化聚乙二醇；直链、支化或超支化聚丙二醇；直链、支化或超支化聚四氢呋喃；直链、支化或超支化聚酯多元醇；直链、支化或超支化聚碳酸酯多元醇；和直链、支化或超支化聚己内酯多元醇。

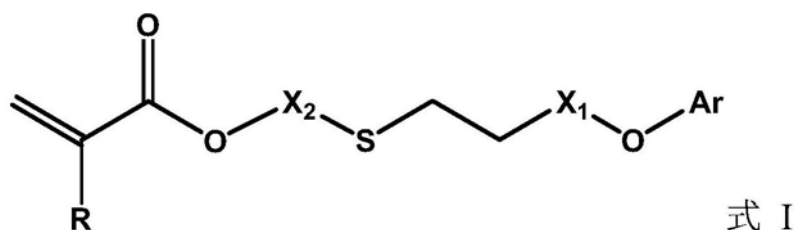
5. 根据权利要求4所述的光引发剂，其中所述光引发剂选自：



其混合物，其中 $n$ 值为1-300。

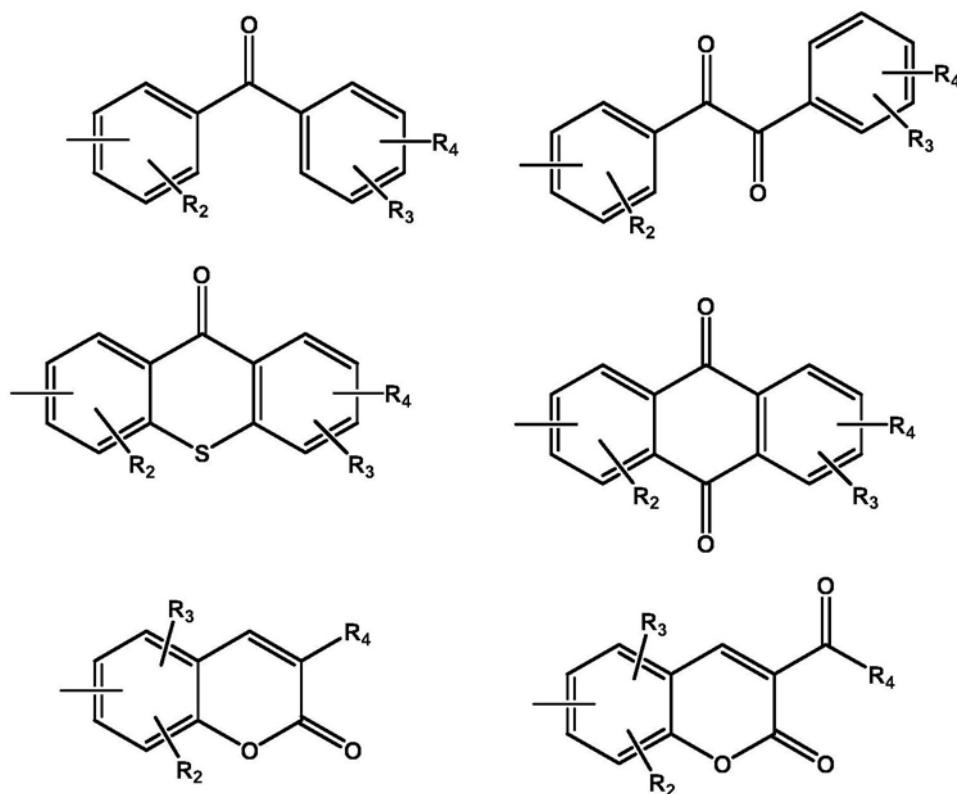
6. 紫外光可固化的聚合物，其包含：

丙烯酸聚合物，其是多个一种或多种丙烯酸单体和一种或多种各自独立地具有以下式I的结构的光引发剂的反应产物，



其中：

Ar选自：



其中：

$R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 相互独立地是：具有1-20个碳原子的直链烷基；具有1-20个碳原子的支化烷基；具有1-20个碳原子的环烷基；具有1-20个碳原子的亚烷基氧基；具有1-20个碳原子的烯基；具有6-30个碳原子的芳基；或含有选自N、O和S的杂原子的具有1-20个碳原子的烷基；羰基；H；F；Cl；Br；I；OR；NR<sub>2</sub>；或SR，其中OR、NR<sub>2</sub>或SR中的R是具有1-20个碳原子的烷基、具有6-30个碳原子的芳基或具有5-30个碳原子的杂芳基中的一种，所述杂芳基含有至少一个选自N、O和S的杂原子；

$X_1$ 是任选存在的，如果存在，其是以下基团之一：CH<sub>2</sub>；具有1-20个碳原子的直链亚烷基；具有1-20个碳原子的支化亚烷基；具有1-20个碳原子的亚环烷基；在任意位置处含有至少一个选自N、O和S的杂原子、羰基、酯及其混合物的具有1-20个碳原子的直链亚烷基；在任意位置处含有至少一个选自N、O和S的杂原子、羰基、酯及其混合物的具有1-20个碳原子的支化亚烷基；或在任意位置处含有至少一个选自N、O和S的杂原子、羰基、酯及其混合物的具有1-20个碳原子的亚环烷基；

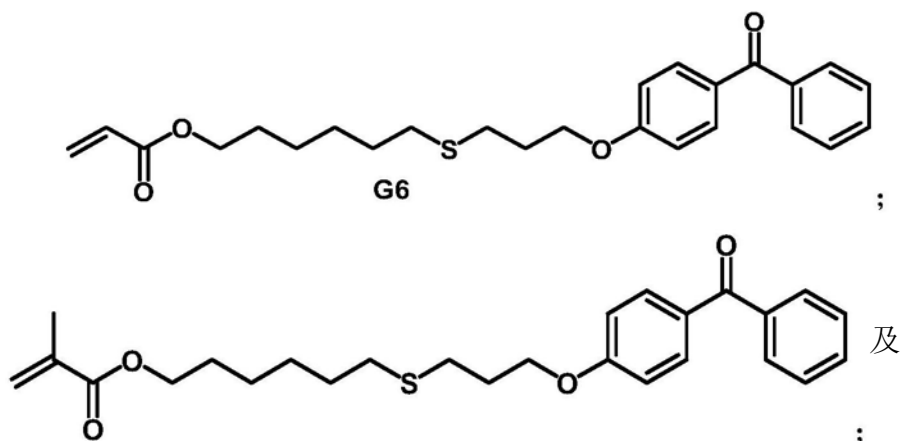
$X_2$ 是以下基团之一：具有1-20个碳原子的直链亚烷基；具有1-20个碳原子的支化亚烷基；具有1-20个碳原子的亚环烷基；在任意位置处含有至少一个选自N、O和S的杂原子、羰基、酯及其混合物的具有1-20个碳原子的直链亚烷基；在任意位置处含有至少一个选自N、O和S的杂原子、羰基、酯及其混合物的具有1-20个碳原子的支化亚烷基；或在任意位置处含有至少一个选自N、O和S的杂原子、羰基、酯及其混合物的具有1-20个碳原子的亚环烷基；且

R是H或CH<sub>3</sub>，

其中所述丙烯酸聚合物在暴露于紫外光下时能够通过所述光引发剂基团交联。

7. 根据权利要求6所述的紫外光可固化的聚合物，其中基于用于聚合以得到所述丙烯酸聚合物的丙烯酸酯单体的总摩尔数，光引发剂的存在量为0.1-10摩尔%。

8. 根据权利要求6所述的紫外光可固化的聚合物,其中所述光引发剂选自:



其混合物。

9. 根据权利要求6所述的紫外光可固化的聚合物,其中所述丙烯酸单体选自:丙烯酸、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、2-氯乙基乙烯基醚、丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、及其混合物。

10. 紫外光可固化的聚合物,其包含:

丙烯酸聚合物,其是多个一种或多种丙烯酸单体和一种或多种根据权利要求4所述的光引发剂的反应产物,其中所述丙烯酸聚合物在暴露于紫外光下时能够通过所述光引发剂基团交联。

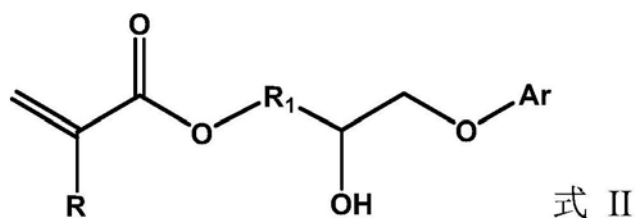
11. 紫外光可固化的热熔压敏粘合剂,其包含:

丙烯酸聚合物,其是多个一种或多种丙烯酸单体和一种或多种根据权利要求1所述的光引发剂的反应产物,其中所述丙烯酸聚合物在暴露于紫外光下时能够通过所述光引发剂基团交联,和任选存在的增粘剂。

12. 根据权利要求11所述的紫外光可固化的热熔压敏粘合剂,其中存在至少一种增粘剂,所述至少一种增粘剂包含松香酯、萜烯酚、氢化松香的酯、合成烃、及其混合物。

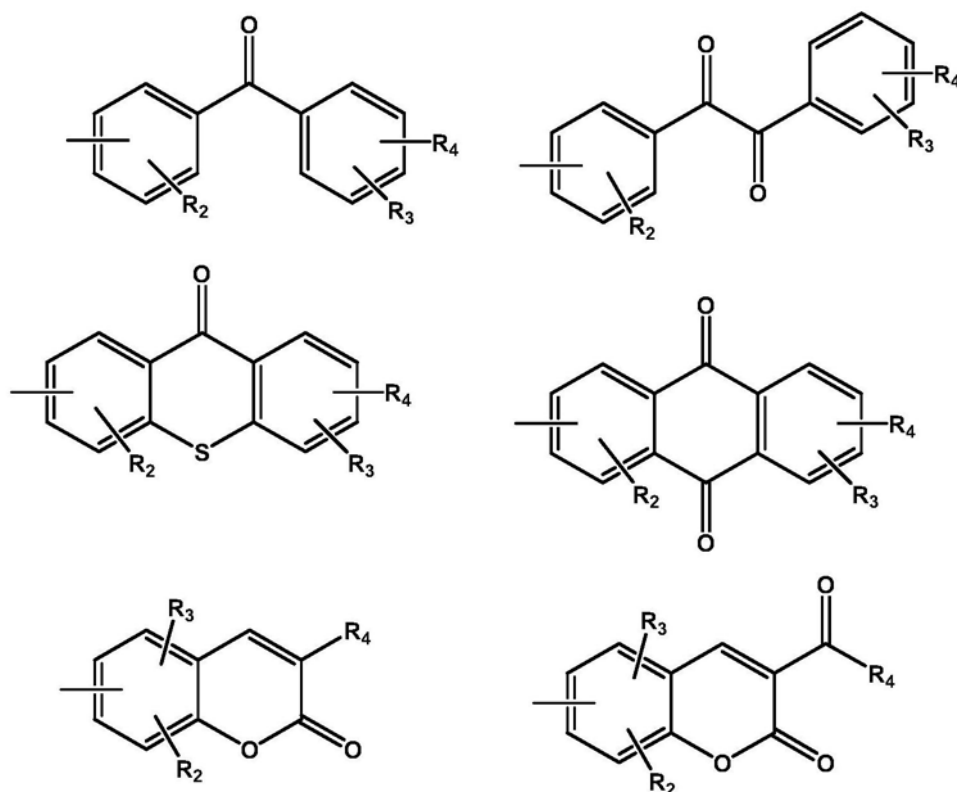
13. 紫外光可固化的热熔压敏粘合剂,其包含:

丙烯酸聚合物,其是多个一种或多种丙烯酸单体和一种或多种具有如下式II所定义的结构的光引发剂的反应产物,其中所述丙烯酸聚合物在暴露于紫外光下时能够通过所述光引发剂基团交联,和任选存在的增粘剂,



其中:

Ar选自:



其中:

$R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 相互独立地是:具有1-20个碳原子的直链烷基;具有1-20个碳原子的支化烷基;具有1-20个碳原子的环烷基;具有1-20个碳原子的亚烷基氧基;具有1-20个碳原子的烯基;具有6-30个碳原子的芳基;或含有选自N、O和S的杂原子的具有1-20个碳原子的烷基;羰基;H;F;Cl;Br;I;OR;NR<sub>2</sub>;或SR,其中OR、NR<sub>2</sub>或SR中的R是具有1-20个碳原子的烷基、具有6-30个碳原子的芳基或具有5-30个碳原子的杂芳基中的一种,所述杂芳基含有至少一个选自N、O和S的杂原子;

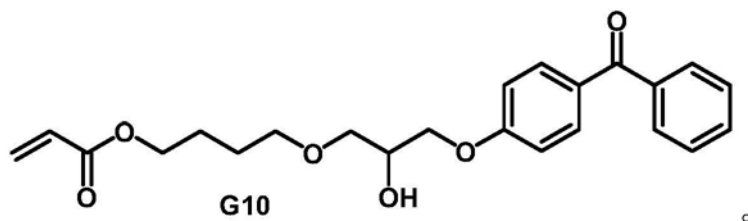
$R_1$ 是以下基团之一:具有1-20个碳原子的直链亚烷基;具有1-20个碳原子的支化亚烷基;具有1-20个碳原子的亚环烷基;在任意位置处含有至少一个选自N、O和S的杂原子、羰基、酯及其混合物的具有1-20个碳原子的直链亚烷基;在任意位置处含有至少一个选自N、O和S的杂原子、羰基、酯及其混合物的具有1-20个碳原子的支化亚烷基;在任意位置处含有至少一个选自N、O和S的杂原子、羰基、酯及其混合物的具有1-20个碳原子的亚环烷基;聚醚;聚己内酯;或聚碳酸酯;且

R是H或CH<sub>3</sub>。

14. 根据权利要求13所述的光引发剂,其中所述酯是碳酸酯。

15. 根据权利要求13所述的紫外光可固化的热熔压敏粘合剂,其中基于用于聚合以得到所述丙烯酸聚合物的丙烯酸酯单体的总摩尔数,根据式II的光引发剂的存在量为0.1-10摩尔%。

16. 根据权利要求13所述的紫外光可固化的热熔压敏粘合剂,其中所述光引发剂是:



17. 紫外光可固化的热熔压敏粘合剂,其包含:

丙烯酸聚合物,其是多个一种或多种丙烯酸单体和一种或多种根据权利要求4所述的光引发剂的反应产物,其中所述丙烯酸聚合物在暴露于紫外光下时能够通过所述光引发剂基团交联,和任选存在的增粘剂。

18. 紫外光可固化的热熔压敏粘合剂,其包含根据权利要求6所述的紫外光可固化的聚合物,和任选存在的增粘剂。



## 用于UV可固化的压敏粘合剂中的聚合物光引发剂或可聚合的光引发剂

### 技术领域

[0001] 本发明一般性地涉及压敏粘合剂,更具体而言,涉及用于紫外可固化的热熔压敏粘合剂中的可聚合的光引发剂或聚合物光引发剂。

### 背景技术

[0002] 紫外(UV)可固化的压敏粘合剂已经被成功用于标签和胶带多年。通常,压敏粘合剂(PSA)是基于聚丙烯酸酯的PSA。聚丙烯酸酯具有优于其他粘合剂的多种优点,因为它们对环境丰富的紫外光、氧气和臭氧具有高度的稳定性。合成和天然橡胶粘合剂通常含有双键,这使得这些粘合剂对上述环境影响不稳定。聚丙烯酸酯的其他优点包括其在相对较宽的温度范围内的透明度和可使用性。

[0003] 聚丙烯酸酯PSA通常通过丙烯酸单体的自由基聚合在溶剂溶液中制备,然后使用涂布棒由溶液施加到基材上。在去除溶剂后,将其在基材上干燥。粘合剂的内聚强度是指粘合剂分子之间的键接强度,而粘合强度是指粘合剂与基材之间的粘结强度。为了增加其内聚强度,聚合物通常在有限程度上交联。通过暴露于热源或紫外光源下进行交联或固化。所述的这种溶剂方法是相当昂贵的,并且通常来讲,所述溶剂不再循环利用,导致有机溶剂的高消耗和高的环境负担。此外,以高的粘合剂施加速率制造PSA带而不在粘合剂层中产生气泡是非常困难的。一种补救方法是使用热熔方法将粘合剂施加到基材上。在该方法中,将PSA从熔体施加到背衬材料上。

[0004] 热熔压敏粘合剂(HMPA)是结合热熔粘合剂的加工优点和压敏粘合剂的性质的热塑性组合物。热熔粘合剂在室温下为固体,在升高的温度下熔融,并易于在基材上涂布。热熔粘合剂不含水或任何溶剂。它们在冷却时恢复其固体形式,以在基材上形成永久粘性固体涂层,其在接触时会粘附到另一基材上。这些组合物通常被施加到各种基材上,如纸、织物、金属、和塑料膜,然后将其转化成大量不同的产品,特别是压敏粘合剂带和标签。这些压敏粘合剂产品具有广泛应用,在汽车工业中被用于紧固或密封,在制药工业中被用于绷带或透皮药物递送系统,以及在包装行业中被用于密封、粘合或标签。

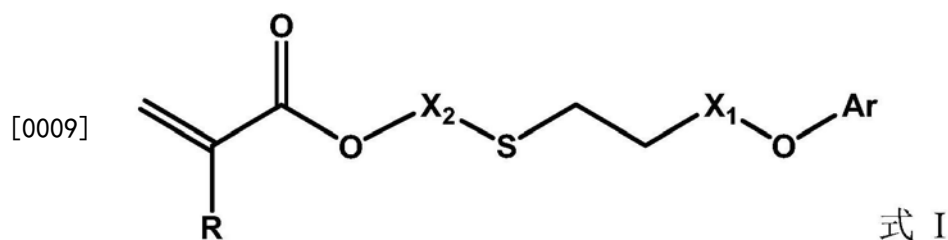
[0005] 非常低分子量的聚合物将产生具有足够流动性的热熔压敏粘合剂,然而所得粘合剂缺乏内聚强度。非常高分子量的聚合物提供更好的内聚强度,但是它们在175°F至356°F的常见施加温度下通常太粘稠,不能容易地涂布在基材上。实现可用的热熔压敏粘合剂需要平衡这两个相互竞争的问题。为了避免不期望的粘度问题,已经用各种官能团、光引发剂(其在暴露于UV辐射下进行可控的交联反应)制备了中等分子量的聚合物。以这种方式,通过提供足够的交联可以提高丙烯酸PSA的内聚;然而,在施加时仍然存在热熔粘度和稳定性的问题。这种不稳定性表现为HMPA在加热时热熔体中粘度的急剧升高。所述粘度不稳定性可由聚合物主链上不相容的官能团或聚合物中诸如氨基甲酸酯键等不稳定键引起。在短时间内粘度的快速增加会降低将HMPA施加到基材上的能力,因此典型HMPA的适用期非常低。

[0006] 期望产生可以聚合成HMPA中聚合物主链的光引发剂,并将提供足够的交联能力,同时保持HMPA在典型可用温度下的热熔体粘度稳定性。

## 发明内容

[0007] 一般来说,本发明提供了用UV可固化的光引发剂官能化的丙烯酸酯聚合物,其具有非常好的热熔粘度稳定性,并显示出良好的UV交联性。在大多数情况下,所述热熔粘度稳定性比现有技术的光引发剂高10倍。

[0008] 在一个实施方案中,本发明是具有如下式I所定义的结构的光引发剂:



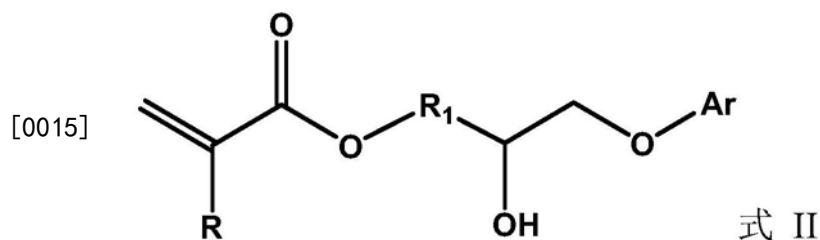
[0010] 其中Ar为芳基酮部分;

[0011]  $X_1$ 是任选存在的,如果存在,其是以下基团之一:  $CH_2$ ;直链烷基;支化烷基;环烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的直链烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的支化烷基;或在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的环烷基;

[0012]  $X_2$ 是以下基团之一:直链烷基;支化烷基;环烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的直链烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的支化烷基;或在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的环烷基;且

[0013] R是H或 $CH_3$ 。

[0014] 在一个实施方案中,本发明是具有如下式II中所定义的结构的光引发剂:

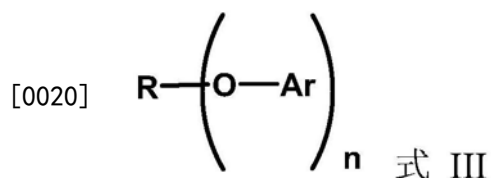


[0016] 其中:Ar是芳基酮部分;

[0017]  $R_1$ 是以下基团之一:直链烷基;支化烷基;环烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的直链烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的支化烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的环烷基;聚醚;聚己内酯;或聚碳酸酯;且

[0018] R是H或 $CH_3$ 。

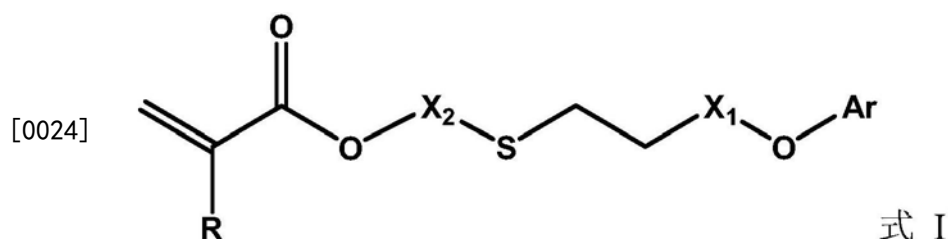
[0019] 在一个实施方案中,本发明是具有如下式III中所定义的结构的光引发剂:



[0021] 其中:Ar是芳基酮部分,n为1-10;且

[0022] R是二价或多价聚合物主链,其选自:直链、支化或超支化聚乙二醇;直链、支化或超支化聚丙二醇;直链、支化或超支化聚四氢呋喃;直链、支化或超支化聚酯多元醇;直链、支化或超支化聚碳酸酯多元醇;和直链、支化或超支化聚己内酯多元醇。

[0023] 在一个实施方案中,本发明是一种紫外光可固化的聚合物,其包含:丙烯酸聚合物,其是多个一种或多种丙烯酸单体和多个一种或多种具有式I结构的光引发剂的反应产物,其中所述丙烯酸聚合物在暴露于紫外光下时能够通过所述光引发剂基团交联;并且其中所述式I具有以下结构



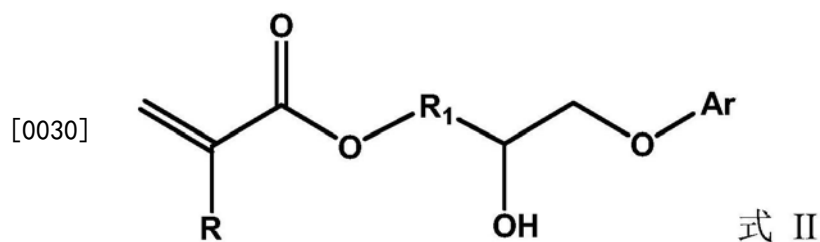
[0025] 其中:Ar是芳基酮部分;

[0026]  $\text{X}_1$ 是任选存在的,如果存在,其是以下基团之一: $\text{CH}_2$ ;直链烷基;支化烷基;环烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的直链烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的支化烷基;或在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的环烷基;

[0027]  $\text{X}_2$ 是以下基团之一:直链烷基;支化烷基;环烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的直链烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的支化烷基;或在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的环烷基;且

[0028] R是H或 $\text{CH}_3$ 。

[0029] 在一个实施方案中,本发明是一种紫外光可固化的聚合物,其包含:丙烯酸聚合物,其是多个一种或多种丙烯酸单体和多个一种或多种具有式II结构的光引发剂的反应产物,其中所述丙烯酸聚合物在暴露于紫外光下时能够通过所述光引发剂基团交联;并且其中所述式II具有以下结构:



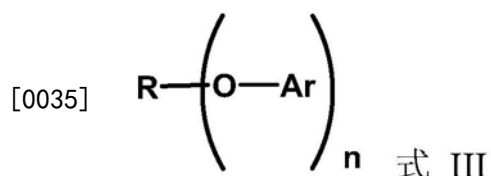
[0031] 其中:Ar是芳基酮部分;

[0032]  $\text{R}_1$ 是以下基团之一:直链烷基;支化烷基;环烷基;在任意位置处含有至少一个杂

原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的直链烷基；在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的支化烷基；在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的环烷基；聚醚；聚己内酯；或聚碳酸酯；且

[0033] R是H或CH<sub>3</sub>。

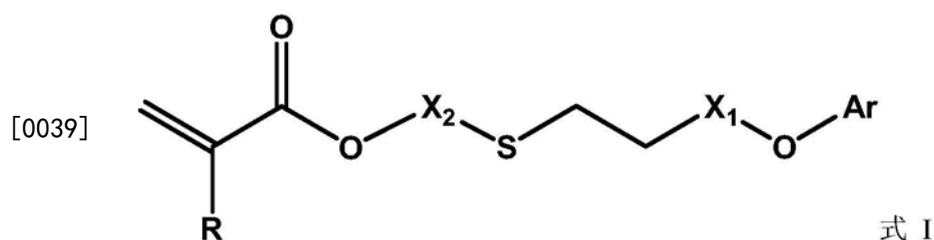
[0034] 在一个实施方案中，本发明是一种紫外光可固化的聚合物，其包含：丙烯酸聚合物，其是多个一种或多种丙烯酸单体和多个一种或多种具有式III结构的光引发剂的反应产物，其中所述丙烯酸聚合物在暴露于紫外光下时能够通过所述光引发剂基团交联；并且其中所述式III具有以下结构：



[0036] 其中：Ar是芳基酮部分，n为1-10；且

[0037] R是二价或多价聚合物主链，其选自：直链、支化或超支化聚乙二醇；直链、支化或超支化聚丙二醇；直链、支化或超支化聚四氢呋喃；直链、支化或超支化聚酯多元醇；直链、支化或超支化聚碳酸酯多元醇；和直链、支化或超支化聚己内酯多元醇。

[0038] 在一个实施方案中，本发明是一种紫外光可固化的热熔压敏粘合剂，其包含：丙烯酸聚合物，其是多个一种或多种丙烯酸单体和多个一种或多种具有式I结构的光引发剂的反应产物，其中所述丙烯酸聚合物在暴露于紫外光下时能够通过所述光引发剂基团交联，和任选存在的增粘剂；并且其中所述式I具有以下结构



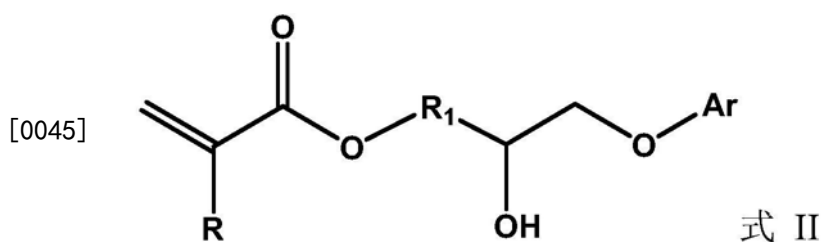
[0040] 其中：Ar是芳基酮部分；

[0041] X<sub>1</sub>是任选存在的，如果存在，其是以下基团之一：CH<sub>2</sub>；直链烷基；支化烷基；环烷基；在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的直链烷基；在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的支化烷基；或在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的环烷基；

[0042] X<sub>2</sub>是以下基团之一：直链烷基；支化烷基；环烷基；在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的直链烷基；在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的支化烷基；或在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的环烷基；且

[0043] R是H或CH<sub>3</sub>。

[0044] 在一个实施方案中，本发明是一种紫外光可固化的热熔压敏粘合剂，其包含：丙烯酸聚合物，其是多个一种或多种丙烯酸单体和多个一种或多种具有式II结构的光引发剂的反应产物，其中所述丙烯酸聚合物在暴露于紫外光下时能够通过所述光引发剂基团交联，和任选存在的增粘剂；并且其中所述式II具有以下结构

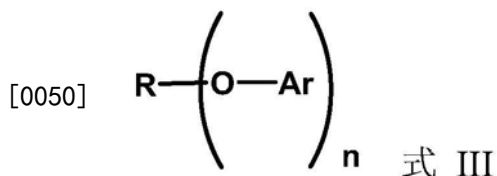


[0046] 其中:Ar是芳基酮部分;

[0047]  $R_1$ 是以下基团之一:直链烷基;支化烷基;环烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的直链烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的支化烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的环烷基;聚醚;聚己内酯;或聚碳酸酯;且

[0048] R是H或 $CH_3$ 。

[0049] 在一个实施方案中,本发明是一种紫外光可固化的热熔压敏粘合剂,其包含:丙烯酸聚合物,其是多个一种或多种丙烯酸单体和多个一种或多种具有式III结构的光引发剂的反应产物,其中所述丙烯酸聚合物在暴露于紫外光下时能够通过所述光引发剂基团交联,和任选存在的增粘剂;并且其中所述式III具有以下结构



[0051] 其中:Ar是芳基酮部分,n为1-10;且

[0052] R是二价或多价聚合物主链,其选自:直链、支化或超支化聚乙二醇;直链、支化或超支化聚丙二醇;直链、支化或超支化聚四氢呋喃;直链、支化或超支化聚酯多元醇;直链、支化或超支化聚碳酸酯多元醇;和直链、支化或超支化聚己内酯多元醇。

[0053] 根据优选实施方案的详细说明,本发明的这些和其他特征以及优点将对于本领域技术人员变得更加明显。伴随详细说明的附图描述如下。

## 附图说明

[0054] 图1示出了含有不是根据本发明的对照光引发剂的丙烯酸聚合物和含有根据本发明的光引发剂的相同聚合物的热熔粘度随时间的变化,各自在两个不同的温度下。

[0055] 优选实施方案

[0056] 在本说明书和权利要求中,适用下述缩写。热熔压敏粘合剂(HMPA);压敏粘合剂(PSA);克(g);毫克(mg);百万分之一(ppm);毫摩尔(mmol);升(L);毫升(ml);华氏(F);摄氏(C);紫外(UV);紫外C(UVC);芳基酮部分(Ar);术语丙烯酸聚合物通常是指由丙烯酸类单体的反应形成的聚合物或共聚物,除非另有说明。

[0057] “烷基”或“烷烃”是指在链状碳原子之间仅含有单键的烃链或基团。烷烃可以是直链烃链或支化烃基。所述烷烃可以是环状的。所述烷烃可以含有1-20个碳原子,优选1-10个碳原子,更优选1-6个碳原子。在一些实施方案中,所述烷烃可以被取代。示例性烷烃包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、正丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、叔戊基、异己基和癸基。

[0058] “烯基”或“烯烃”是指在链状碳原子之间含有一个或多个双键的烃链或基团。所述烯基可以是直链烃链或支化烃基。所述烯烃可以是环状的。所述烯烃可以含有1-20个碳原子,优选1-10个碳原子,更优选1-6个碳原子。所述烯烃可以是烯丙基。所述烯烃可以含有一个或多个共轭的双键。在一些实施方案中,所述烯烃可以被取代。

[0059] “烷氧基”是指结构-OR,其中R是烷基。

[0060] “炔基”或“炔基”是指在链状碳原子之间含有一个或多个三键的烃链或基团。所述炔基可以是直链烃链或支化烃基。所述炔基可以是环状的。所述炔基可以含有1-20个碳原子,优选1-10个碳原子,更优选1-6个碳原子。所述炔基可以含有一个或多个共轭的三键。在一些实施方案中,所述炔基可以被取代。

[0061] “芳基”或“Ar”是指单环或多环芳基。所述环可以通过键连接或稠合。所述芳基可以含有6至约30个碳原子;优选6-12个碳原子,在一些实施方案中为6个碳原子。示例性的芳基包括苯基、联苯基和萘基。在一些实施方案中,所述芳基是被取代的。

[0062] “酯”是指结构R-C(O)-O-R',其中R和R'独立地选自于具有或不具有杂原子的烷基。所述烷基可以是取代的或未取代的。

[0063] “卤素”或“卤化物”是指选自于氟、氯、溴和碘的原子。

[0064] “杂”是指结构中的一个或多个杂原子。示例性的杂原子独立地选自于N、O和S。

[0065] “杂芳基”是指单环或多环芳香环体系,其中结构中的一个或多个环原子是杂原子。示例性的杂原子独立地选自于N、O和S。所述环可以通过键连接或稠合。所述杂芳基可以含有5至约30个碳原子;优选5-12个碳原子,在一些实施方案中为5-6个碳原子。示例性的杂芳基包括呋喃基、咪唑基、嘧啶基、四唑基、噻吩基、吡啶基、吡咯基、噻唑基、异噻唑基、恶唑基、异恶唑基、噻唑基、喹啉基和异喹啉基。在一些实施方案中,所述杂芳基是被取代的。

[0066] “烷基”是指含有碳和氢原子的基团。所述烷基可以是直链、支化或环状基团。所述烷基可以是烷基、烯基、炔基或芳基。在一些实施方案中,所述烷基是被取代的。

[0067] “(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0068] “聚醚”是指在聚合物主链中含有多个醚基团(每个醚基团包含与两个烷基连接的氧原子)的聚合物。所述聚醚链中的重复单元可以相同或不同。示例性的聚醚包括均聚物如聚甲醛、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚环氧丁烷、聚四氢呋喃,以及共聚物如聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷),和EO封端的聚氧化丙烯。

[0069] “聚酯”是指含有多个酯键的聚合物。聚酯可以是直链或支化的。

[0070] “聚合物”是指比低聚物具有更大链长和分子量的任何聚合产物。聚合物的聚合度可以是约20至约25000。本文所用的聚合物包括低聚物和聚合物。

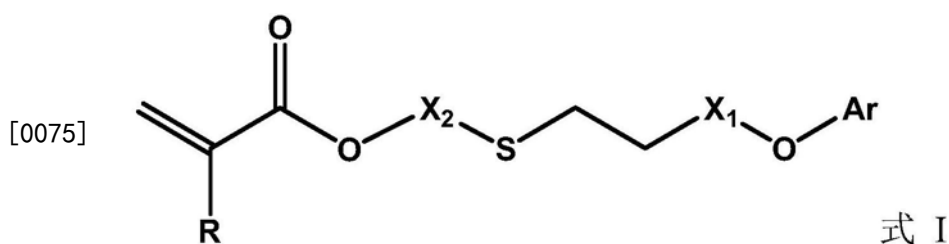
[0071] “取代的”是指在分子的任何可能位置上存在一个或多个取代基。有用的取代基是不显著减少所公开的反应机制的那些基团。示例性的取代基包括,例如,H、卤素、(甲基)丙烯酸酯、环氧、氧杂环丁烷、脲、氨基甲酸酯、N<sub>3</sub>、NCS、CN、NCO、NO<sub>2</sub>、NX<sup>1</sup>X<sup>2</sup>、OX<sup>1</sup>、C(X<sup>1</sup>)<sub>3</sub>、C(卤素)<sub>3</sub>、COOX<sup>1</sup>、SX<sup>1</sup>、Si(OX<sup>1</sup>)<sub>1</sub>X<sup>2</sup><sub>3-i</sub>、烷基、烷氧基;其中X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>分别独立地包含H、烷基、烯基、炔基或芳基,并且I是0-3的整数。

[0072] 本发明涉及用于UV可固化的压敏粘合剂(PSA),更具体而言热熔压敏粘合剂(HMPSA)的聚合或可聚合的光引发剂的制备。本发明通过提供用具有热熔融稳定性且具有良好UV可交联性的侧链UV光引发剂官能化的丙烯酸酯聚合物来解决这些问题。用于本发明

的聚丙烯酸酯包括宽范围的丙烯酸聚合物。优选地,适用于本发明的丙烯酸聚合物通过凝胶渗透色谱法或通过相对粘度测量的重均分子量在10,000至1,000,000,更优选50,000至600,000的范围内。所述聚丙烯酸酯可以由任何丙烯酸单体形成,示例性地包括丙烯酸、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、2-氯乙基乙烯基醚、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)。

[0073] 在一个实施方案中,本发明的光引发剂具有式I或式II的结构。这些光引发剂可以聚合成如本文所述的聚丙烯酸酯的聚合物主链,随后与其他聚丙烯酸酯主链交联。在另一个实施方案中,所述光引发剂具有根据式III的结构,这些全部包括它们自己的聚合物主链。优选地,式III的光引发剂进一步与聚丙烯酸酯结合,并且也可与聚丙烯酸酯交联。下面将充分描述本发明的光引发剂的各种实施方案。

[0074] 在一个实施方案中,根据本发明的光引发剂具有以下结构式(式I):



[0076] 其中:

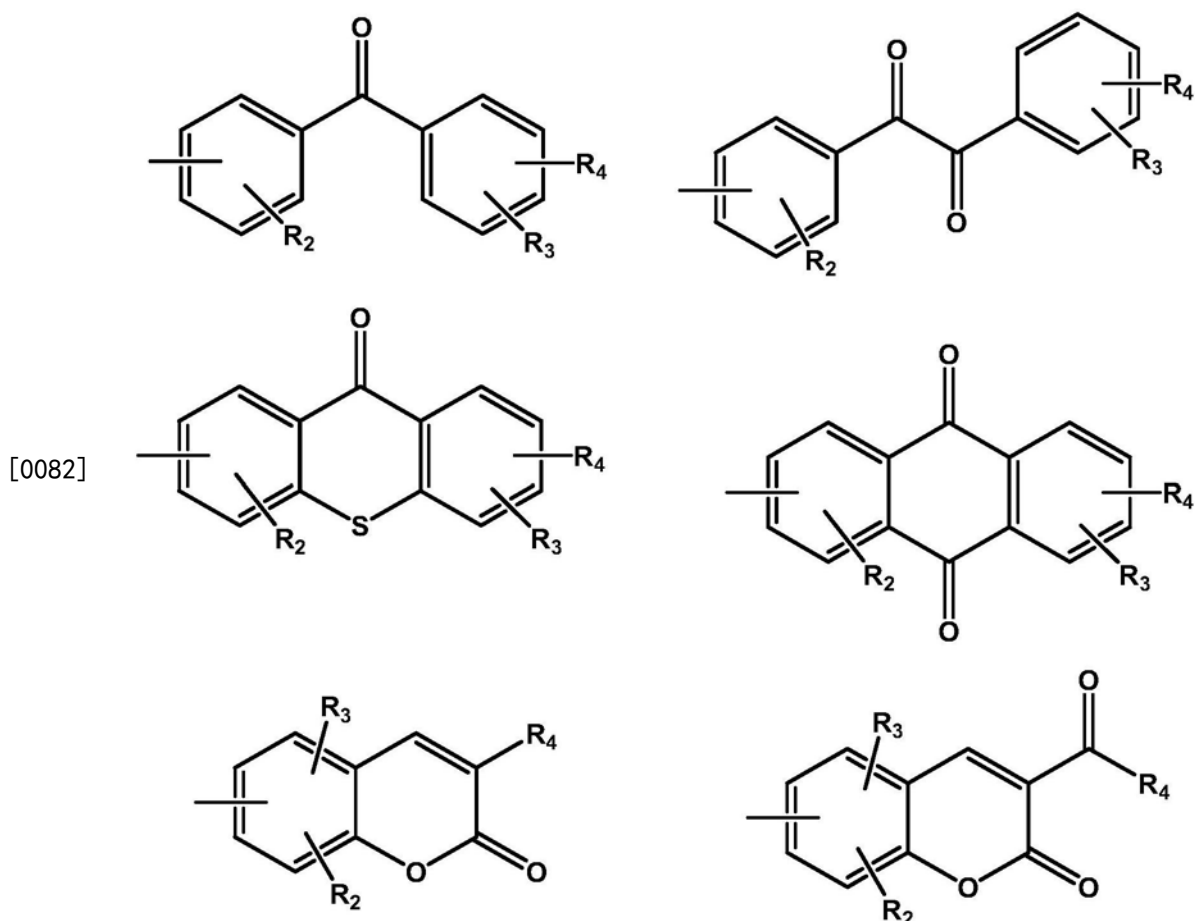
[0077] Ar是芳基酮部分;

[0078]  $X_1$ 是任选存在的,如果存在,其是以下基团之一: $CH_2$ ;直链烷基;支化烷基;环烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的直链烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的支化烷基;或在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的环烷基;

[0079]  $X_2$ 是以下基团之一:直链烷基;支化烷基;环烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的直链烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的支化烷基;或在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的环烷基;且

[0080] R是H或 $CH_3$ 。

[0081] 当上式I中不存在 $X_1$ 时,Ar键接到氧上,而该氧又通过 $-CH_2-CH_2-$ 连接键接到硫醇上。特别优选的芳基酮部分包括其中Ar选自以下基团的那些:



[0083] 其中：

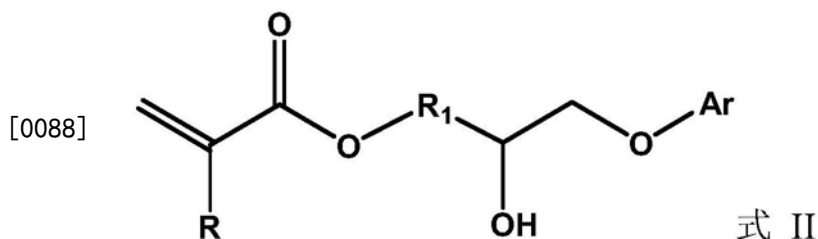
[0084]  $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 相互独立地是：直链烷基；支化烷基；环烷基；亚烷基氧基；烯基；芳基；或含有杂原子的烷基；羰基；H；F；Cl；Br；I；OR； $NR_2$ ；或SR，其中OR、 $NR_2$ 或SR中的R是烷基、芳基或杂芳基中的一种。

[0085] 根据式I的上述含硫化物的芳基酮丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯可以通过羟基官能化硫醇与4-烯氧基芳基酮的硫醇-烯的点击反应，随后对羟基进行丙烯酸化获得。这些4-烯氧基芳基酮又可以通过4-羟基芳基酮的烷基化或乙烯基化得到。可以使用的烷基化剂的几个实例包括但不限于烯丙基溴(氯)、巴豆基溴(氯)、4-溴(氯)-1-丁烯、5-溴(氯)-1-戊烯、6-溴(氯)-1-己烯、7-溴(氯)-1-庚烯、8-溴(氯)-1-辛烯、9-溴(氯)-1-壬烯。这些烯烃官能卤化物可商购获得。

[0086] 在本发明中用于硫醇-烯点击反应的羟基官能硫醇是可变化的，并可以包括但不限于直链或支化硫醇，且它们可以含有脂族、芳族或脂环族主链，其任选地被杂原子中断，或者可以含有一个或多个羰基、酯或碳酸酯链接。可以使用的适用羟基官能硫醇的一些非限制性实例包括：2-巯基-1-乙醇、3-巯基-1-丙醇、1-巯基-2-丙醇、4-巯基-1-丁醇、6-巯基-1-丁醇、8-巯基-1-辛醇、11-巯基-1-十一烷醇、9-巯基-1-壬醇、(11-巯基十一烷基)六(乙二醇)、(11-巯基十一烷基)四乙二醇、巯基乙酸的羟烷基酯和3-巯基丙酸。含有杂原子的羟基官能硫醇的其他实例包括具有HS-PEG-OH结构的聚乙二醇(PEG)基团，如可从Creative PEG works获得的PBL-8080、8081、8082、8083、8084。它们的分子量范围为1000至10,000。



[0087] 在本发明的另一个实施方案中,所述光引发剂具有以下结构式(式II):



[0089] 其中:

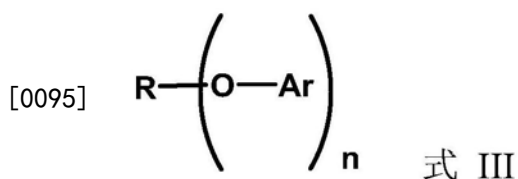
[0090] Ar是芳基酮部分;

[0091] R<sub>1</sub>是以下基团之一:直链烷基;支化烷基;环烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的直链烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的支化烷基;在任意位置处含有至少一个杂原子、羰基、酯、碳酸酯及其混合物的环烷基;聚醚;聚己内酯;或聚碳酸酯;且

[0092] R是H或CH<sub>3</sub>。

[0093] 根据式II的这些羟基官能芳基酮丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯可以通过在催化下4-羟基芳基酮与缩水甘油基官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的反应来获得。可用于与4-羟基芳基酮反应的缩水甘油基官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的一些非限制性实例包括但不限于丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、和丙烯酸4-羟基丁酯缩水甘油醚,其可商购获得。

[0094] 在本发明的另一个实施方案中,根据本发明的光引发剂具有以下结构式(式III):



[0096] 其中:

[0097] Ar是芳基酮部分,n为1-10;且

[0098] R是二价或多价聚合物主链,其选自:直链、支化或超支化聚乙二醇;直链、支化或超支化聚丙二醇;直链、支化或超支化聚四氢呋喃;直链、支化或超支化聚酯多元醇;直链、支化或超支化聚碳酸酯多元醇;和直链、支化或超支化聚己内酯多元醇。式III中的Ar基团可以是侧基、端基或其混合。利用式III所形成的HMPSA在组合丙烯酸聚合物和根据式III的聚合物光引发剂后可以是星形的芯聚合物。

[0099] 本发明的另一个实施方案涉及包含上述光引发剂的UV可固化的丙烯酸聚合物,其中,当所述光引发剂在UVC固化交联之前是根据式I或II的光引发剂时,所述光引发剂通过共价链接聚合成丙烯酸聚合物的主链。对于式III光引发剂,将丙烯酸聚合物与所述光引发剂聚合物组合,然后通过UVC固化该混合物,所述光引发剂通过H提取和自由基重组反应交联所述丙烯酸聚合物链。本发明的另一方面涉及包含具有上述光引发剂的丙烯酸聚合物的UV可交联热熔压敏粘合剂。优选地,基于用于聚合以得到所述丙烯酸酯聚合物的丙烯酸酯单体的总摩尔数,根据本发明的光引发剂在所述丙烯酸聚合物中的存在量为0.1-10mol%,更优选为0.2-5.0mol%。根据本发明的粘合剂可用于制造如上所述的制品,例如包含粘合剂的工业和医用胶带以及制品。本发明的HMPSA组合物可以应用于各种基材,仅作为示例性

地例如,纸、织物、金属、塑料膜、泡沫、箔、玻璃、天然橡胶、合成橡胶、木材、胶合板和其他基材。随后,可将所述基材转化成大量不同的产品和制品,特别是压敏粘合剂带和标签。优选地,本发明的热熔压敏粘合剂以20-150克/平方米的水平施加到基材上。这些压敏粘合剂产品具有广泛的应用领域。例如,在汽车工业中,它们被用于紧固或密封。在医药行业中,例如,被用于绷带、纱布包装、外科手术带、和透皮药物递送系统中。在包装和邮寄行业中,例如被用于密封、粘合和标签等。

[0100] 所述HMPSA在室温下通常是固体。在使用之前将其加热至熔融或流体状态。熔融的HMPSA可以通过任何方式施加到基材上,包括通过辊、狭槽孔、喷雾或挤出涂布等方法。本发明的HMPSA的固化优选使用UVC辐射来实现,将所述组合物转化为具有高内聚力和高粘附性的弹性体粘合剂所需的量取决于辐射的强度、光引发剂的量、粘合剂层的厚度、辐射源和粘合剂膜之间的距离、以及环境因素。任何UVC辐射源都是适用的。

[0101] 一般来说,PSA和HMPSA在配制物中包括一种或多种增粘剂,以增加其与低能量表面如聚乙烯或聚丙烯表面的粘合特性。在丙烯酸压敏粘合剂中最常用的增粘剂包括松香酯、萜烯酚、氢化松香的酯、合成烃及其组合。优选的增粘剂是氢化松香的酯,因为它们具有高水平的粘性、抗氧化性、和对后聚合交联中使用的UV辐射的有限干扰。例如但非限制性的,适用的增粘剂的三个实例是可从Pinova<sup>®</sup>获得的Foral<sup>®</sup> 85和Foral<sup>®</sup> 105和可从Arakawa获得的Pensel GA-100。Foral<sup>®</sup> 85增粘剂由Pinova<sup>®</sup>描述为热塑性树脂,其是高度氢化的精制木质树脂的甘油酯。Foral<sup>®</sup> 105增粘剂由Pinova<sup>®</sup>描述为热塑性树脂,其是高度氢化的精制木质树脂的季戊四醇酯。Pensel GA-100由Arakawa描述为松香酯的季戊四醇酯。

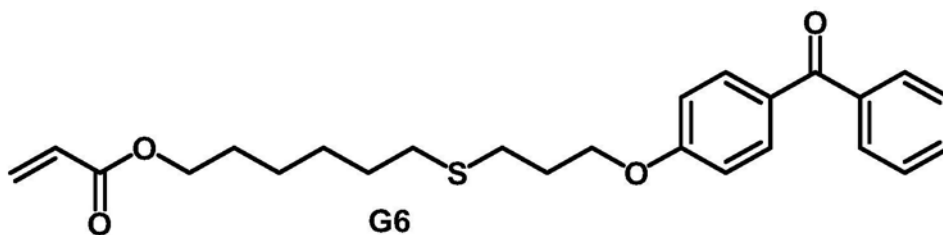
[0102] 增粘剂通常的添加量为每100份干燥聚合物5-50份,优选每100份干燥聚合物为10-40份。在增粘剂与聚合物光引发剂组合之前,将聚合物中的溶剂剥离。应该注意的是,添加增粘剂可能具有不希望的效果,例如提高体系的玻璃化转变温度( $T_g$ )和降低内聚强度。上面列出的增粘剂对于增粘本发明的丙烯酸共聚物是非常有用的。特定的增粘树脂和/或所用的量将取决于丙烯酸共聚物。

[0103] 所述PSA和HMPSA可以在它们的配制物中任选地包括一种或多种添加剂和添加剂的组合。所述添加剂包括,例如:光协同剂、紫外光吸收剂、受阻胺光稳定剂、粘合促进剂、填料、增粘剂、增塑剂、流动助剂、润湿助剂、流变改性剂、染料、颜料、成核剂、抗氧化剂及其组合。基于干燥聚合物的总重量,所述添加剂的存在量可以具有宽泛的可变范围,每种添加剂为0.05至100重量%。

[0104] 根据本发明的光引发剂的合成

[0105] 在第一系列中将描述合成根据本发明的式I的光引发剂的几种方法,该引发剂在本说明书和权利要求书中将被标记为G6。制备G6及其甲基丙烯酸酯形式的方法如下所述。通过质子核磁共振(<sup>1</sup>H NMR)和液相色谱-质谱(LC-MS)分析证实,所述光引发剂G6具有以下结构:

[0106]

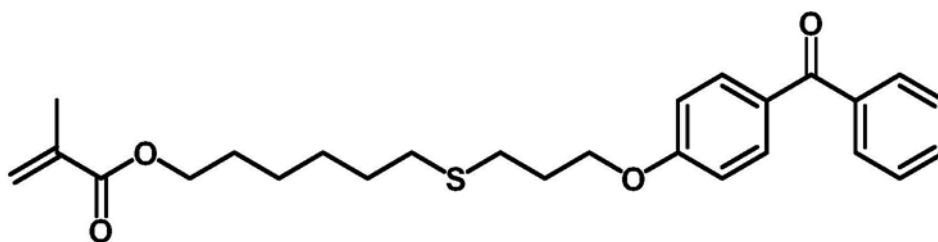


[0107] 将下述组分添加到配有机械搅拌器、氮气入口和回流冷凝管的2L四颈烧瓶中：230.7g (968mmol) 4-烯丙氧基二苯甲酮和136.5g (1016mmol) 6-巯基己醇的420ml甲苯溶液。将混合物加热至60℃，将氮气鼓泡通过该溶液45分钟。然后加入1.59g (9.68mmol) 偶氮二异丁腈(AIBN)，再将氮气鼓泡约15分钟。停止鼓泡，将混合物在氮气氛下在80℃下搅拌约2小时，然后在氮气下回流2小时。然后加入367mg (1000ppm) 甲基氢醌，将所得混合物再回流30分钟。冷却后，再加入420ml甲苯，并将混合物在氮气下用冰水混合浴进一步冷却至0-5℃。一旦将温度降至约5℃，加入127.4g (1258mmol) 三乙胺和催化量的200mg 4-二甲基氨基吡啶(DMAP)。然后使用注射器分批加入105.2g (1162mmol) 丙烯酰氯，保持混合物的温度为5-18℃。在最后加入丙烯酰氯后，将混合物缓慢温热至室温并搅拌过夜。然后加入500ml 1:1的乙酸乙酯:庚烷溶液，短暂搅拌后静置。使用抽滤滤出沉淀物，用另外250ml 1:1的乙酸乙酯:庚烷洗涤滤饼。然后，向有机层中加入500ppm的甲基氢醌，使用旋转蒸发器蒸发溶剂，得到黄色液体光引发剂G6，352g，收率为85%。

[0108] 在合成光引发剂G6的可选方法中，可以使用上述中间体硫醇-烯加合物的酯交换反应，其是在加入三甲胺和DMAP之前的产物。向配备有外部加热、磁力搅拌、热探针、氮气入口、具有Dean-Stark分水器的冷凝器的100ml圆底烧瓶中加入：5g (13mmol) 如上制备的中间体硫醇-烯加合物和30ml庚烷。然后，加入4.03g (39.87mmol) 丙烯酸乙酯在30ml庚烷中的溶液，将混合物在搅拌下加热。一旦反应温度接近60℃，则加入0.29g (0.1mmol) 钛酸四异丙酯催化剂。将如此获得的混浊混合物在搅拌下于氮气氛下加热蒸馏。将烧瓶蒸气管用棉包裹以促进蒸馏。蒸馏在92℃左右的罐温度下开始，且温度在约4小时内逐渐升温至约97.1℃。持续加热另外一小时，总共5小时至98.3℃。酯交换反应结束，将反应烧瓶冷却至10℃，导致在底部附近收集浅黄色油状物。将澄清的液体倾析，并将淡黄色油状物用庚烷洗涤两次，每次洗涤20ml，每次搅拌10分钟。将浅色油重新溶解在20ml乙酸乙酯中，并将所得透明液体用水洗涤两次，每次洗涤10ml。分离有机层，用无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥约30分钟。将干燥的液体通过Whatman滤纸重力过滤，得到无色液体，然后在旋转蒸发仪中蒸发溶剂，得到光引发剂G6。

[0109] 在另一个合成方法中，所述光引发剂G6甲基丙烯酸酯形成如下，结构由<sup>1</sup>H NMR和LC-MS分析得到确认：

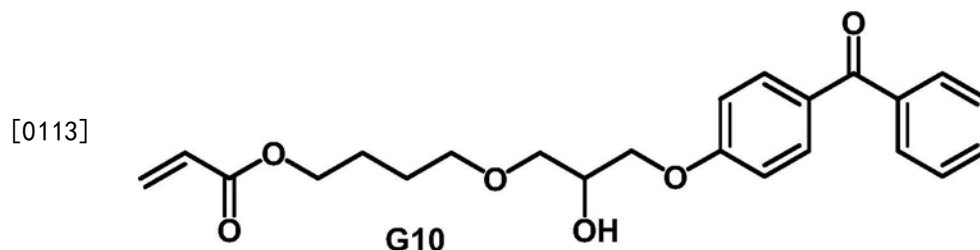
[0110]



[0111] 将下述物质加入到配有机械搅拌器、氮气入口和回流冷凝器的2L四颈烧瓶中：

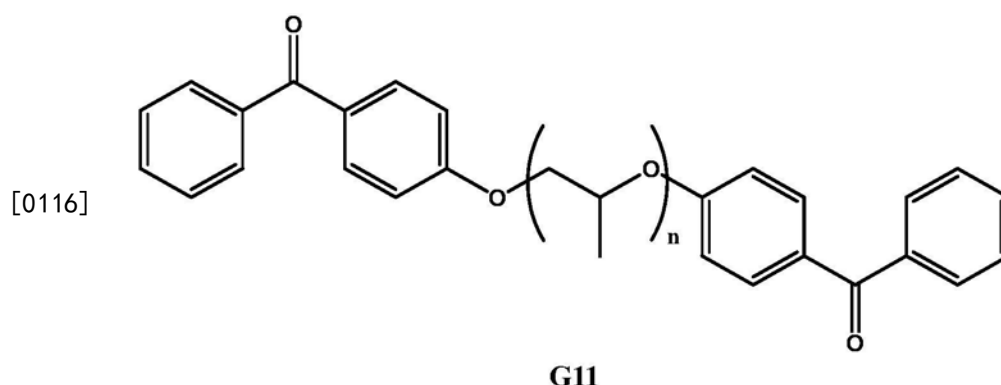
140g (587mmol) 4-烯丙氧基二苯甲酮和82.8g (616mmol) 6-巯基己醇在250ml甲苯中的溶液。将混合物加热至60℃,将氮气鼓泡通过溶液45分钟。然后,加入964mg (5.87mmol) AIBN,并将氮气进一步鼓泡约15分钟。停止鼓泡,将混合物在氮气氛下在80℃下搅拌约2小时,然后在氮气下回流2小时。然后,加入367mg (1000ppm) 甲基氢醌,将所得混合物再回流30分钟。冷却后,加入另外100ml甲苯和5.6g (29mmol) 对甲苯磺酸 (PTSA),将混合物回流共沸除去水约4小时。冷却至室温后,缓慢加入约220ml的饱和 $\text{NaHCO}_3$ 水溶液,其通过将20g  $\text{NaHCO}_3$ 与200ml水混合制成,并搅拌30分钟。然后,加入400ml乙酸乙酯并搅拌。使层分离后,将有机层用无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 干燥约30分钟。然后加入另外100mg的甲基氢醌,蒸发溶剂,得到甲基丙烯酸酯化的G6光引发剂,为橙色液体,233g,收率为89%。

[0112] 根据本发明的另一种光引发剂如下所述进行合成。该光引发剂是根据上述式II的实例,在本说明书和权利要求中被标记为G10。其结构通过 $^1\text{H}$ NMR和LC-MS分析证实。



[0114] 将下述组分加入到配有磁力搅拌器和氮气入口的250ml三颈烧瓶中:18.9g (95mmol) 4-羟基二苯甲酮和催化量的0.37g (6mmol) KOH。将该混合物用氮气冲洗5分钟。然后,加入18.52g (92mmol) 丙烯酸4-羟基丁酯缩水甘油醚和2000ppm甲基氢醌,将混合物加热至80℃。当温度达到约70℃时,混合物变成橙色均质液体。将该反应在80℃下进一步搅拌约9小时。然后,在冷却至室温后,加入200ml乙酸乙酯,有机层用70ml 10% KOH水溶液洗涤一次,然后用水洗涤2次。使用旋转蒸发器蒸发溶剂,得到粘稠橙色液体的羟基官能二苯甲酮丙烯酸酯G10,33g,收率88%。

[0115] 在下一系列中,如下所述制备了根据本发明的式III的光引发剂的两个实例。第一个是标记为G11的聚丙二醇 (PPG) 二苯甲酮衍生物,其结构通过 $^1\text{H}$  NMR分析确认。

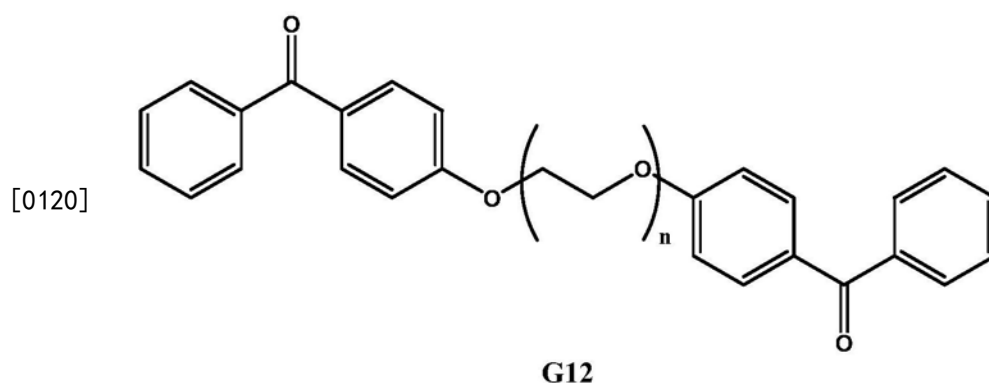


[0117] 将下述组分加入到配有机械搅拌器和氮气入口的1L四颈烧瓶中:50g 425Mn聚丙二醇 (118mmol) 在500ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中的溶液。将混合物在氮气氛下用冰水混合物浴冷却至0-5℃。然后,加入29.99g (356mmol) 三乙胺,搅拌15分钟。在30分钟的时间内,缓慢滴加甲磺酰氯 31g (308mmol) 在50ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中的溶液。将混合物缓慢温热至室温并搅拌4小时。使用旋转蒸发器蒸发 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 。然后加入500ml乙酸乙酯,所得溶液用水洗涤数次,然后用无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 干燥

约30分钟。蒸发溶剂,得到黄色油状物的相应PPG甲磺酸盐,63g,收率93%。该结构通过<sup>1</sup>H NMR分析确认。

[0118] 向配有磁力搅拌器和氮气入口的250mL烧瓶中加入下述物质:35.86g (181mmol) 4-羟基二苯甲酮在250ml 二甲基亚砜(DMSO)中的溶液。将10.15g (181mmol) KOH的50%甲醇溶液加入到烧瓶中,将混合物加热至80℃。然后,立刻加入49.89g (86.2mmol) PPG甲磺酸酯在75ml DMSO中的溶液,并将反应在100℃下搅拌过夜。冷却至室温后,加入150ml 10%的KOH水溶液,搅拌15分钟。产物用500ml乙酸乙酯萃取。有机层用100ml 10%的KOH水溶液洗涤一次,用水洗涤,然后用无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥约30分钟。溶剂蒸发得到PPG二苯甲酮衍生物,为棕色油状物,51g,收率为86%。

[0119] 根据式III的第二种光引发剂是如下所示的被标记为G12的聚乙二醇二苯甲酮衍生物。其如下所述进行合成,通过<sup>1</sup>H NMR分析确认了中间产物和最终产物的结构。

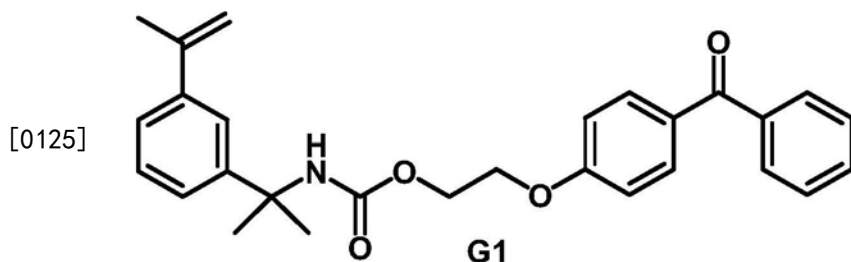


[0121] 将下述物质加入到配有氮气入口和磁力搅拌棒的500ml四颈烧瓶中:35g 400Mn聚乙二醇(87.5mmol)在300ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中的溶液。将混合物用冰水混合浴冷却至0-5℃。搅拌15分钟后,加入22.14g三乙胺(218mmol)。然后,在30分钟内滴加23.05g (201mmol) 甲磺酰氯。将混合物缓慢温热至室温并进一步搅拌过夜。蒸发CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,加入300ml 2:1乙酸乙酯:庚烷混合物。使用Whatman滤纸将盐重力过滤,然后将其用另外100ml的2:1乙酸乙酯:庚烷混合物洗涤。使用旋转蒸发器蒸发溶剂,得到中间体PEG甲磺酸酯,39g,产率为80%。

[0122] 将下述物质加入到配有磁力搅拌棒的500ml烧瓶中:26.8g (135mmol) 4-羟基二苯甲酮的250ml DMSO溶液。向其中加入7.64g (136mmol) 50%的KOH的甲醇溶液。将混合物在80℃下搅拌约30分钟。然后立即加入35.6g (64mmol) PEG甲磺酸甲酯在50ml DMSO中的溶液,将混合物在100℃下搅拌24小时。冷却至室温后,加入100ml 10%的KOH水溶液,搅拌15分钟。产物用200ml乙酸乙酯萃取两次。有机层用100ml的10%的KOH水溶液洗涤,然后用水洗涤两次。用无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥后,蒸发溶剂,得到PEG二苯酮G12,为棕色油状物,收率为84%。

[0123] 如G11和G12所示的根据式III的光引发剂优选包括1-300个可聚合单元,意味着在G11和G12的结构式中,n等于1-300。

[0124] 在US 7,745,505中已经描述了不是根据本发明的光引发剂G1对照物的合成,其描述通过引用并入本文。



[0126] 含有根据本发明的光引发剂的聚合物的合成

[0127] 引入根据本发明的光引发剂G6的丙烯酸聚合物如下制备。制备含有丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸、光引发剂G-6、乙酸乙酯溶剂和2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)聚合引发剂的单体混合物。将一部分加入到适当的容器中,并在搅拌下加热至回流。将余下部分在一定时间内加入容器。整个加入的单体和引发剂的重量比如下:丙烯酸2-乙基己酯:丙烯酸丁酯:丙烯酸甲酯:丙烯酸:光引发剂:AIBN为17.7:55:25.5:1:0.52:0.33。然后,将材料保持回流适当长的时间,如本领域技术人员已知的那样。在保持期结束时,以0.23的重量比加入第二引发剂叔戊基过氧化新戊酸酯,并将该批次保持回流以消耗掉剩余的单体。将内容物冷却至室温。所得聚合物的固体含量为50%,Brookfield粘度为2775厘泊(cP),转子#2,转速为20转/分钟(rpm)。所得聚合物的相对粘度为2.62,使用2.2%的乙酸乙酯参比溶液。如本领域技术人员已知的,可用于本发明的丙烯酸聚合物的形成可以使用众所周知的聚合技术如自由基聚合、阴离子聚合和阳离子聚合技术通过溶液、乳液或本体聚合方法进行。使用的丙烯酸单体可以包括,例如,丙烯酸、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、2-氯乙基乙烯基醚、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)及其混合物。所述单体的比率可以在宽范围内变化以形成可用于本发明的丙烯酸聚合物。优选地,本发明中使用的丙烯酸聚合物的重均分子量为10,000至1,000,000,更优选50,000至600,000。

[0128] 使用类似的配方合成了带有根据本发明的光引发剂G-10的丙烯酸聚合物。所得到的聚合物为51.25%固体,Brookfield粘度为2575厘泊(cP),转子#2,转速为20转/分钟(rpm)。所得聚合物的相对粘度为2.5,使用2.2%的乙酸乙酯参比溶液。

[0129] 如上所述制备了含有不是根据本发明的对照光引发剂G1的丙烯酸类聚合物,以形成含有G6的聚合物,只是G1直接代替G6。所得聚合物为51.12%固体,Brookfield粘度为2150厘泊(cP),转子#2,转速为20转/分钟(rpm)。所得聚合物的相对粘度为2.44,使用2.2%的乙酸乙酯参比溶液。

[0130] 通过将丙烯酸聚合物加光引发剂与增粘剂Foral® 105以每100份干燥聚合物20份增粘剂的比例组合,制备了具有所选光引发剂的丙烯酸聚合物。这是用含有G6和G1的聚合物进行的。

[0131] 实验数据

[0132] 热熔粘度稳定性

[0133] 在两个温度下,将含有不是根据本发明的对照G1的丙烯酸聚合物的热熔粘度稳定性与含有G6的丙烯酸类聚合物进行比较。选择的温度为275°F (135°C) 和325°F (162.7°C)。在Brookfield Thermocel热熔粘度计中,使用10.5克每个粘合剂样品测试所述粘度。每30

分钟测试一次粘度,直至确定粘度最小值。此后,每小时测量一次粘度,直至测试终止。数据对时间为0的初始粘度进行归一化。结果示于图1中,其示出了归一化粘度对以天数计的时间函数。虚线是在325℃下含有对照G1或含有根据本发明的G6的聚合物的数据。实线是在275℃下含有G1或G6的聚合物的数据。随着测试温度升高,粘度的变化更快。在两个温度下,G6聚合物的粘度比对照G1聚合物低得多。在325°F下,对照G1聚合物的粘度翻倍的时间约为0.20天;然而对于根据本发明的G6聚合物,该时间为3.2天。粘度稳定性增加了将近16倍。在275°F的较低温度下,G1聚合物的粘度在1.6天内翻倍;然而,G6聚合物在相同时间内仅增加约0.1。在该较低温度下,G6粘合剂的粘度在4.25天后仅增加15%,此时测试停止。在该较低的温度下,G6比对照G1粘合剂显著地具有更高的热熔粘度稳定性。总之,与相同聚合物中的对照光引发剂G1相比,含有根据本发明的G6光引发剂的聚合物具有显著更高的热熔粘度稳定性。

#### [0134] 粘合数据

[0135] 将含有G1或G6光引发剂的丙烯酸聚合物与增粘剂Foral® 105以100份聚合物干重对20份增粘剂的比例组合。将具有增粘剂的聚合物涂覆在基材上,然后UVC固化,然后测试在UVC固化之前和之后的剪切和剥离强度。使用辐射计EIT Power Puck计算UVC固化曝光量。将所述粘合剂涂覆到防粘衬里(release liner)上,暴露于UVC,然后转移到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的背衬基材上,或者在暴露于UVC之前将其直接涂覆到PET膜上。切割1"宽×4"长的条并将其施加到目标基材上。剪切强度根据Pressure Sensitive Tape Counsel PSTC-7或ASTM D3654使用4.4磅/平方英寸(psi)负荷测量。剥离强度用PSTC 101或ASTM D3330测定。结果示于下表1中。结果表明,对照G1光引发剂和根据本发明的光引发剂G6在有和没有UVC曝光交联的情况下都具有相似的剪切和剥离强度结果。

#### [0136] 表1

[0137]	丙烯酸酯聚合物中的PI	增粘剂(20:100)	0mJ/cm <sup>2</sup> UVC		50mJ/cm <sup>2</sup> UVC	
			剪切(4.4 psi-hr)	剥离(ozf/in)	剪切(hr)	剥离(ozf/in)
	G-1 (对照)	Foral® 105	0.1	98	>40	32
	G-6(本发明)	Foral® 105	0.1	92	>40	28

[0138] 丙烯酸PSA的粘合性能可以通过改变丙烯酸聚合物和PSA配制物中的单体或单体比例来调整。下表2显示了在施加于高密度聚乙烯基材的PET背衬基材上含有光引发剂G1、G6或G10的PSA的粘合数据。G6和G10都是根据本发明的,而G1是不根据本发明的对照光引发剂。数据再次表明,所述光引发剂在高密度聚乙烯基材上都产生大致相同的剪切和剥离强度。然而,与G1相比,根据本发明的光引发剂G6和G10在热熔粘度稳定性方面远优于G1。与G1相比,G6和G10在275°F或325°F下都具有更长的粘度翻倍时间。此外,G6光引发剂比G1和G10更具反应性,因为它需要更低的UVC剂量来固化。

#### [0139] 表2

[0140]	光引发剂	剪切(4.4psi-hr)	HDPE剥离(ozf/in)	UVC剂量 mJ/cm <sup>2</sup>	粘度(翻倍所用的天数)	
					275° F	325° F
	G1(对照)	30	38	40	1.6	0.2
	G6	32	39	30	> 7	3.2
	G10	32	36	40	na	2.9

[0141] 总之,根据本发明制备的光引发剂能够直接替代现有的光引发剂并表现出更好的特性。具体而言,与先前的光引发剂相比,本发明的光引发剂具有高出10倍或更大的热熔粘度稳定性。此外,与先前可获得的光引发剂相比,本发明的引发剂在许多情况下都具有略好的UVC反应性。本发明的光引发剂有望在所有类型的HMPSA应用中得到广泛的应用。优选地,所述光引发剂与丙烯酸聚合物一起使用以形成HMPSA,其可以用于形成本领域技术人员已知的各种制品。

[0142] 已经根据相关法律标准描述了前述发明,因此本说明是示例性的而不是限制性的。对所公开的实施方案的变化和修改对于本领域技术人员来说可以是显而易见的,并且落在本发明的范围内。因此,本发明提供的法律保护范围只能通过研究所附权利要求来确定。



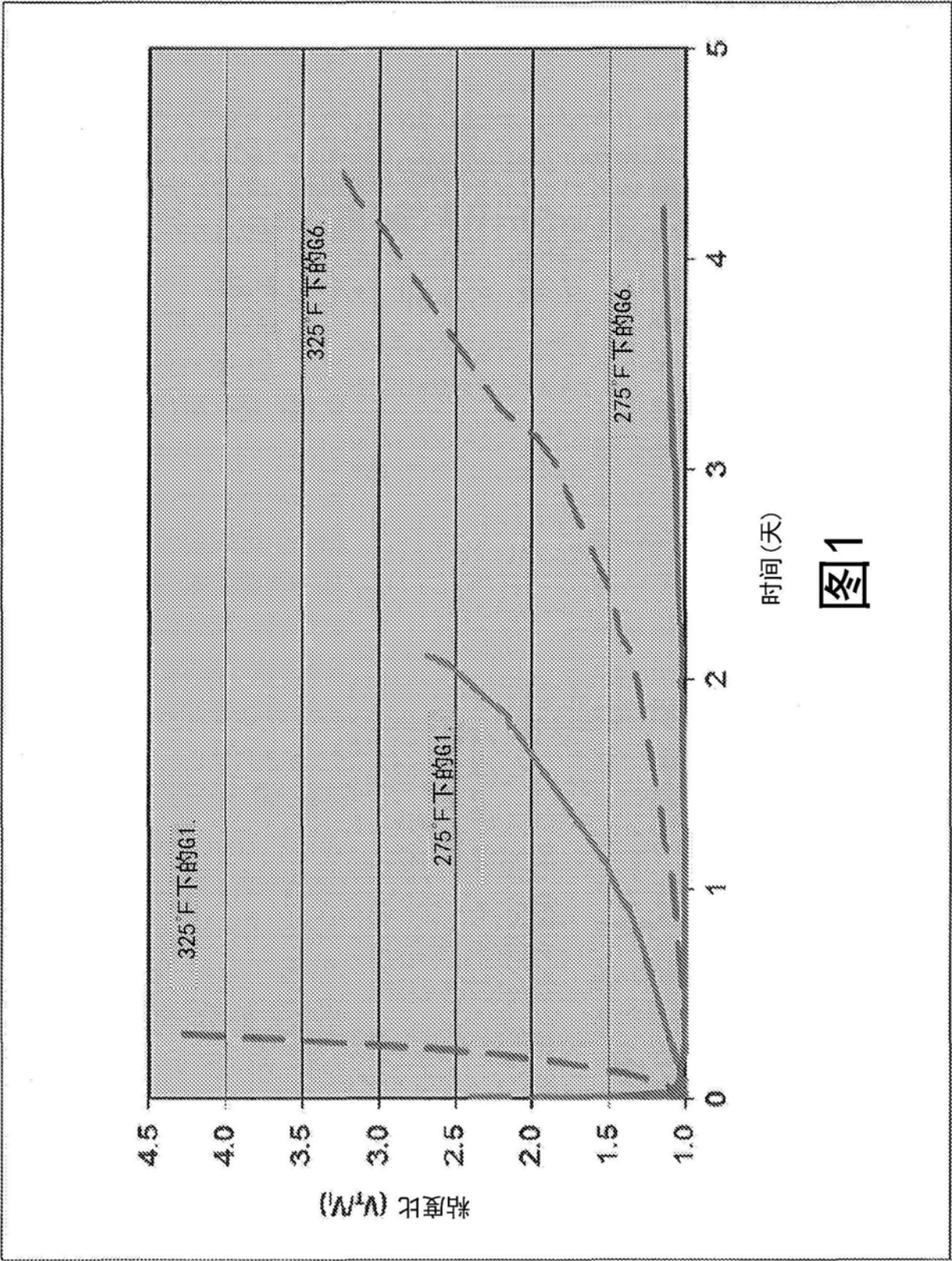


图1

图1