[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08K 5/13 (2006.01)
C09J 133/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02814367.1

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1238411C

[22] 申请日 2002.7.5 [21] 申请号 02814367.1
[30] 优先权
[32] 2001.7.18 [33] DE [31] 10134261.6
[86] 国际申请 PCT/EP2002/007489 2002.7.5
[87] 国际公布 WO2003/010231 德 2003.2.6
[85] 进入国家阶段日期 2004.1.16
[71] 专利权人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 R·芬克 K-H·舒马赫
U·迪斯特瓦尔德 U·埃哈特
H·迈尔
审查员 叶 楠

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

含有稳定剂的可 UV 交联的热熔胶

[57] 摘要

本发明涉及一种组合物，其包含：可熔融加工的基本上不含水和溶剂的聚丙烯酸酯；和一种抗氧化剂，其含有至少一个芳族羟基并完全由氢、碳和氧原子组成。

1、一种可 UV 交联的热熔胶组合物，其包含:

- 可熔融加工的不含水和溶剂的可 UV 交联的聚丙烯酸酯，它由至少 40 重量%的丙烯酸 C_1-C_{18} 烷基酯或甲基丙烯酸 C_1-C_{18} 烷基酯组成，其中所述聚丙烯酸酯具有 30-80 的 K 值，该值是于 21℃在四氢呋喃中按照 1%浓度溶液测定的，和
- 一种抗氧化剂，其含有至少一个芳族羟基并完全由氢、碳和氧原子组成，和
- 光引发剂。

2、根据权利要求 1 的组合物，其还含有增粘剂、其它稳定剂和增塑剂。

3、根据权利要求 1 的组合物，其中聚丙烯酸酯由多于 60 重量%的丙烯酸类单体组成。

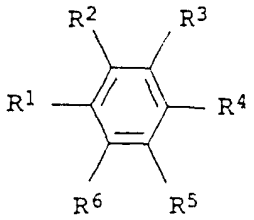
4、根据权利要求 1 或 3 的组合物，其中聚丙烯酸酯的玻璃化转变温度是-55℃至-10℃。

5、根据权利要求 1-3 任一项的组合物，其中所述聚丙烯酸酯具有 40-60 的 K 值，该值是于 21℃在四氢呋喃中按照 1%浓度溶液测定的。

6、根据权利要求 1-3 任一项的组合物，其中在芳族羟基的两个邻位上有 C_1-C_6 烷基。

7、根据权利要求 1-3 任一项的组合物，其中抗氧化剂还含有醚基团。

8、根据权利要求 1-3 任一项的组合物，其中抗氧化剂包括具有下式的化合物:



III

其中，基团 R^1 至 R^6 中的至少一个是羟基，和

基团 R^1 至 R^6 中的至少一个是下式 IIIa 或 IIIb 的醚基团，

-O-X IIIa

或

$$-Y-O-X \qquad IIIb$$

其中 X 是单价烃基，它是未取代的或被羟基取代，或是未间隔的或被酯或其它醚基团间隔，并具有至多 1000g/mol 分子量，

和 Y 是二价烃基，它是未取代的或被羟基取代，或是未间隔的或被酯或其它醚基团间隔，并具有至多 500g/mol 分子量，和

R^1 至 R^6 中的其它基团各自独立地是氢原子或 C_1-C_6 烷基。

9、根据权利要求 1-3 任一项的组合物，其中抗氧化剂的含量是 0.005-0.1 重量份，基于 100 重量份聚丙烯酸酯计。

10、根据权利要求 1-3 任一项的组合物，它处于熔融态。

11、根据权利要求 1-10 任一项的组合物作为热熔压敏粘合剂的用途。

12、一种生产涂层的方法，包括:

a）使根据权利要求 1-9 任一项的组合物于 60-200℃熔融，

b）将该组合物作为熔体涂覆到基材上，和

c）然后将其暴露于 100-1500mJ/cm^2 的辐射能量下，从而进行交联。

13、根据权利要求 12 的方法，其中所生产的涂层是热熔压敏粘合剂涂层。

14、根据权利要求 12 的方法，其中在步骤 a）之后且在步骤 b）之前将该组合物以熔体形式在 60-160℃下储存。

15、根据权利要求 12 或 14 的方法，其中所述至少一个步骤在需氧条件下进行，即在大气氧存在下进行。

含有稳定剂的可 UV 交联的热熔胶

本发明涉及一种组合物，其包含:

- 可熔融加工的基本上不含水和溶剂的聚丙烯酸酯，和
- 一种抗氧化剂，其含有至少一个芳族羟基并完全由氢、碳和氧原子组成。

可 UV 固化的聚合物及其作为胶粘剂例如作为热熔压敏胶粘剂（PSA）的用途是公知的，例如 DE-A-2 411 169、EP-A-246 848、DE-A-4 037 079 或 DE-A-3 844 444。

稳定的热熔 PSA 描述在专利申请 DE-A-10008295 中，在本申请的优先权日时还未公开。

用于热熔胶粘剂的聚合物在室温下是固体，并以熔体形式在较高温度下涂在所需的基质上。

所需的聚合物通常以流体状态提供（来自罐槽车），并保持在该状态下直至它们随后加工。

在所需的温度下，可以发生热诱导的交联，特别是在空气中。所以希望加入能特别在需氧条件下发挥作用的有效稳定剂。

特别是，稳定剂必须不会影响随后用作胶粘剂时的性能。

在这方面的一个具体问题在于可 UV 交联的聚合物，它包含光引发剂用于随后的 UV 交联。稳定剂可能会损害光引发剂的活性，即阻止或减弱随后所需的 UV 交联，和可能导致不利的性能，例如在胶粘剂膜中的粘合不足。

因此，我们已经发现在开头定义的组合物、其作为热熔压敏胶粘剂的用途以及将所述胶粘剂涂到适宜基质上的方法。

本发明的组合物包含聚丙烯酸酯。

它是通过丙烯酸类单体（理解为包括甲基丙烯酸类单体）在存在或不存在共聚单体下进行自由基聚合获得的加聚物。

聚丙烯酸酯优选由至少 40 重量%、特别优选至少 60 重量%、非常特别优选至少 80 重量%的（甲基）丙烯酸 C_1-C_{18} 烷基酯组成。

可以特别提到（甲基）丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯，例如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己基酯。

所述聚丙烯酸酯优选用紫外光交联。对于 UV 交联，本发明的组合物可以含有加入其中的光引发剂。或者，光引发剂可以连接在聚丙烯酸酯上。

通过暴露于高能量光、特别是紫外光，光引发剂使聚合物交联，优选通过光引发剂与空间邻近的聚合物链之间的化学接枝反应来进行。交联可以特别通过使光引发剂的羰基插入相邻 C-H 键形成-C-C-O-H 基团来进行。

本发明的组合物含有优选 0.0001-1 摩尔、特别优选 0.0002-0.1 摩尔、非常特别优选 0.0003-0.01 摩尔的光引发剂或用作光引发剂并与聚合物连接的那些基团，以 100g 聚丙烯酸酯计。

光引发剂包括例如苯乙酮、二苯甲酮、苯偶姻醚、苄基二烷基缩酮或它们的衍生物。

优选，光引发剂连接在聚丙烯酸酯上。

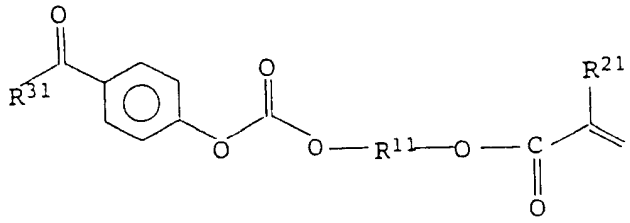
特别优选，光引发剂已经通过自由基共聚被引入聚合物链中。为此，光引发剂优选包含丙烯酸或甲基丙烯酸基团。

合适的可共聚的光引发剂是苯乙酮衍生物或二苯甲酮衍生物，它们含有至少一个、优选一个烯属不饱和基团。烯属不饱和基团优选是丙烯酸或甲基丙烯酸基团。

烯属不饱和基团可以直接连接在苯乙酮或二苯甲酮衍生物的苯环上。一般来说，在苯环和烯属不饱和环之间有间隔基。

间隔基可以含有例如至多 100 个碳原子。

合适的苯乙酮衍生物或二苯甲酮衍生物例如描述在 EP-A-346 734、EP-A-377199（权利要求 1）、DE-A-4 037 079（权利要求 1）和 DE-A-3 844 444（权利要求 1）中，其内容引入本文供参考。优选的苯乙酮衍生物和二苯甲酮衍生物是式 I 的那些：



I

其中 R^{11} 是具有至多 30 个碳原子的有机基团，R^{21} 是氢原子或甲基，R^{31} 是取代或未取代的苯基或 C_1-C_4 烷基。

特别优选的是，R^{11} 是亚烷基，特别是 C_2-C_8 亚烷基。

特别优选的是，R^{31} 是甲基或苯基。

其它可组成聚丙烯酸酯的单体是例如含至多 20 个碳原子的羧酸的乙烯基酯，含至多 20 个碳原子的乙烯基芳族化合物，烯属不饱和腈，乙烯基卤，含 1-10 个碳原子的醇的乙烯基醚，含 2-8 个碳原子和 1 或 2 个双键的脂族烃，或这些单体的混合物。

合适的乙烯基芳族化合物的例子包括乙烯基甲苯，α-和对-甲基苯乙烯，α-丁基苯乙烯，4-正丁基苯乙烯，4-正癸基苯乙烯，和优选苯乙烯。腈类的例子包括丙烯腈和甲基丙烯腈。

乙烯基卤是被氟、氯或溴取代的烯属不饱和化合物，优选乙烯基氯和偏二氯乙烯。

乙烯基醚的例子包括乙烯基甲基醚和乙烯基异丁基醚。优选含 1-4 个碳原子的醇的乙烯基醚。

含 2-8 个碳原子和 2 个烯属双键的烃包括丁二烯、异戊二烯和氯丁二烯。

其它合适的单体特别包括含有羧酸、磺酸或膦酸基团的单体。羧酸基团是优选的。可以提到的例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸和富马酸。

其它单体包括例如含羟基的单体，特别是（甲基）丙烯酸 C_1-C_{10} 羟烷基酯，以及（甲基）丙烯酰胺。

此外，可以提到苯氧基乙基二醇单（甲基）丙烯酸酯，丙烯酸缩水甘

油酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯，氨基（甲基）丙烯酸酯例如（甲基）丙烯酸2-氨基乙基酯。

除了双键之外还带有其它官能团例如异氰酸酯、氨基、羟基、酰胺或缩水甘油基的单体能促进与基材的粘合。

聚丙烯酸酯优选具有30-80的K值，特别优选40-60，该值是在四氢呋喃中测定的（1%浓度溶液，21℃）。

根据Fikentscher的K值是衡量加聚物的分子量和粘度的手段。

加聚物的玻璃化转变温度（Tg）优选是-60℃至10℃，特别优选-55℃至0℃，非常特别优选-55℃至-10℃。

聚丙烯酸酯的玻璃化转变温度可以通过常规方法例如差示热分析或差示扫描量热法测定（参见例如ASTM 3418/82，中点温度）。

聚丙烯酸酯可以通过单体组分用常规聚合引发剂和在适宜时使用调节剂进行共聚来制备，聚合反应在常规温度下在本体、乳液（例如在水或液体烃中）或溶液中进行。新共聚物优选通过单体在溶液中聚合来制备，特别是在沸程为50-150℃、优选60-120℃的溶剂中，使用常规量的聚合引发剂，该用量一般是基于单体总重量计的0.01-10重量%，优选0.1-4重量%。合适的溶剂特别包括醇类，例如甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇，正丁醇和异丁醇，优选异丙醇和/或异丁醇；以及烃类，例如甲苯，和特别是沸程为60-120℃的石油溶剂油。还可以使用酮类，例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮；和酯类，例如乙酸乙酯，以及所述类型的溶剂的混合物，优选异丙醇和/或异丁醇含量为基于所用溶剂混合物计的5-95重量%、特别是10-80重量%、优选25-60重量%的混合物。

在溶液聚合的情况下，合适的聚合引发剂的例子包括偶氮化合物，酮过氧化物，和烷基过氧化物。

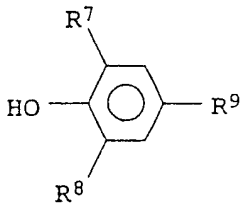
在溶液中聚合之后，溶剂可以按照需要进行减压分离，在例如100-150℃范围内的高温下操作。然后，聚合物可以在无溶剂阶段中使用，即作为熔体使用。在一些情况下，还有利的是通过本体聚合来制备新型可UV交联的加聚物，即不使用溶剂。在这种情况下，可以间歇或连续地操作，例如US-A-4 042 768所述。

在本发明组合物中使用的聚丙烯酸酯是基本上不含水和溶剂的。溶剂例如有机溶剂和/或水的残余量低于 2 重量份是可容许的，特别是低于 1 重量份，特别优选低于 0.5 重量份，非常特别优选低于 0.2 重量份，基于 100 重量份聚丙烯酸酯计。

除了聚丙烯酸酯之外，本发明的组合物还包括一种抗氧化剂，其含有至少一个芳族羟基，特别是与苯基连接的羟基，并完全由氢、碳和氧原子组成。特别是，可以存在 1-3 个这种羟基。

优选的抗氧化剂在至少一个芳族羟基的两个邻位上具有 C_1-C_6 烷基，优选叔丁基。

这种抗氧化剂的具体例子是下式的那些：



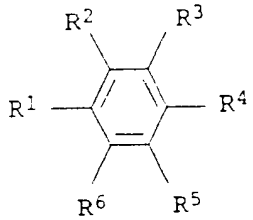
II

其中 R^7、R^8 和 R^9 独立地是 C_1-C_6 烷基。特别优选 R^7 和 R^8 是叔丁基，R^9 是 C_1-C_4 烷基；非常特别优选 R^9 是甲基。特别优选其中 R^7 和 R^8 是叔丁基且 R^9 是甲基的化合物（可从 Raschig GmbH 作为 Ralox BHT 获得）。

进一步优选这样的抗氧化剂，其含有至少一个醚基团。例如，可以存在 1-6 个醚基团。

特别合适的醚基团是烷氧基，特别是 C_1-C_4 烷氧基，特别优选甲氧基。烷氧基优选直接与芳环体系连接，特别是与苯基连接，特别优选与还连接有上述羟基的苯基连接。

所以，优选的抗氧化剂包括具有下式的化合物：



III

其中，基团 R^1 至 R^6 中的至少一个、优选一个是羟基，和

基团 R^1 至 R^6 中的至少一个、优选一个是下式 IIIa 或 IIIb 的醚基团，

-O-X IIIa

或

-Y-O-X IIIb

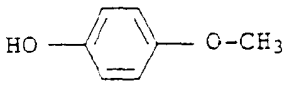
其中 X 是单价烃基，它是未取代的或被羟基取代，或是未间隔的或被酯或其它醚基团间隔，并具有至多 1000g/mol 分子量，

和 Y 是二价烃基，它是未取代的或被羟基取代，或是未间隔的或被酯或其它醚基团间隔，并具有至多 500g/mol 分子量，和

R^1 至 R^6 中的其余基团各自独立地是氢原子或 C_1-C_6 烷基。

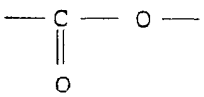
优选的是这样的式 IIIa 醚基团，其中 X 是烷基，特别是 C_1-C_4 烷基，特别优选甲基，在这种情况下 IIIa 对应于烷氧基，特别是甲氧基（见上）。在这种情况下，R^1 至 R^6 中的仅仅一个基团是羟基，1 或 2 个基团是烷氧基，特别是甲氧基，R^1 至 R^6 中的其余基团各自独立地是氢原子或 C_1-C_6 烷基，包括特别是叔丁基（优选位于羟基的邻位）。

例如是以下化合物：



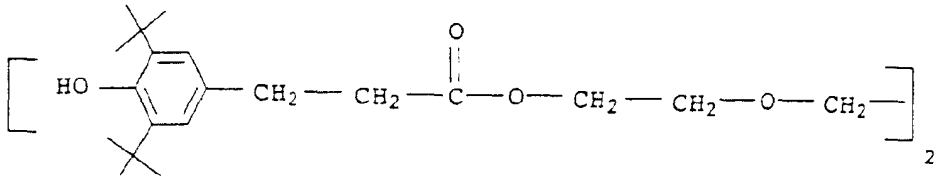
甲氧基苯酚（MeHQ）

醚基 IIIb 的优选情况是这样的醚基，其中 Y 是亚烷基，特别是 C_2-C_6 亚烷基，其被下面的酯基间隔：



和 X 是烷基芳基，烷基也可以被醚或酯基间隔，芳基可以被羟基或烷基、特别是 C_1-C_6 烷基取代。

在这种情况下，例如是以下化合物：



来自 Ciba Geigy 的 Irganox ®245

非常特别优选这样的抗氧化剂，除了芳族羟基之外，它还含有醚基团，并在至少一个芳族羟基的邻位上有 2 个 C_1-C_6 烷基取代基，特别是 2 个叔丁基。

抗氧化剂优选含有分子量低于 1500g/mol、特别是 1000g/mol 的低分子量化合物。但是，具有适宜的羟基和在需要时具有醚基团的聚合物抗氧化剂也是合适的。

还可以使用不同抗氧化剂的混合物。

除了聚丙烯酸酯和抗氧化剂之外，本发明的组合物还可以在适宜时含有其它添加剂，例如增粘剂，如松香酯，其它稳定剂，和增塑剂。

抗氧化剂在本发明组合物中的含量优选是 0.001-3 重量份，特别优选 0.005-2 重量份，非常特别优选 0.005-0.1 重量份，特别是 0.01-0.08 重量份，基于 100 重量份聚丙烯酸酯计。

本发明的组合物适合于生产涂层；特别是适合作为热熔压敏胶粘剂，并相应地用于生产在例如标签、胶粘带和片材上的热熔 PSA 涂层。标签可以例如从纸张或合成材料例如聚酯、聚烯烃或 PVC 制成。胶粘带或片材可以相似地由上述合成材料制成。

为了生产涂层，本发明的组合物可以优选以熔体形式涂到待涂覆的基材上。

为此，该组合物优选在 60-200℃、特别是 90-160℃下加热，使得该组合物成为熔体形式。

熔体可以按照需要在例如 60-160℃、特别是 80-140℃的高温下运输或储存几天，例如一周，不会出现任何热交联。

然后，该组合物作为熔体、即一般在 80-160℃的温度下涂覆到例如上述基材上。

优选的膜厚度例如是 2-200 微米，特别优选 5-80 微米，非常特别优选 10-80 微米。

在可 UV 交联的聚丙烯酸酯的情况下，涂覆后的基材可以然后暴露于高能辐射、优选紫外光下，从而进行交联。

为此，涂覆后的基材通常放置在传送带上，使传送带通过辐射源例如UV灯。

聚合物的交联度取决于暴露的时间和强度。

辐射能量优选总共为100-1500mJ/cm^2（使用UV Power Puck测量UV总剂量）的暴露面积。

上述加热熔融、高温运输或储存、涂覆和暴露于辐射能量之下中的至少一个操作是在需氧条件下进行，即在大气氧存在下进行。

所得的涂覆后的基材可以优选用作自粘型制品，例如标签、胶粘带或保护性片材。

所得的可UV交联的热熔压敏胶粘剂涂层具有良好的性能，例如良好的粘合和高内部强度。尽管存在抗氧化剂，但是聚丙烯酸酯保持能用紫外光交联。

抗氧化剂防止了氧诱导和/或热诱导的聚丙烯酸酯交联；聚丙烯酸酯即使在需氧条件下储存时也是稳定的。

在以下实施例中，acResin® DS 3532（一种可UV交联的聚丙烯酸酯，来自BASF公司，基于丙烯酸乙基己基酯和式I的光引发剂，玻璃化转变温度为-60℃）在每种情况下与0.02重量%的Irganox®245（一种稳定剂，来自Ciba-Geigy）、Ralox BHT（来自Raschig GmbH）和4-甲氧基苯酚（MeHQ）以及参比抗氧化剂“苯酚磷酸酯” Irganox 1222混合，该组合物在空气气氛下于140℃调节。热诱导的交联过程在K值的基础上监测，和从流动性目测：没有加入的参比样品在仅仅48小时后交联，参比抗氧化剂“苯酚磷酸酯”（Irganox 1222）也是如此。加入本发明的抗氧化剂Irganox 245和特别是加入MeHQ和非常特别是2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚（Ralox BHT），使得热交联过程显著减慢。

储存时间，天	K值(无添加剂)	K值[+0.02重量%的Irganox 1222]，参比抗氧化剂	K值[+0.02重量%的Irganox 245]	K值[+0.02重量%MeHQ]	K值[+0.02重量%Ralox BHT]
0	54.3	53.0	53.0	54.5	46.9
2	胶凝	胶凝	53.1	54.3	47.2
4	胶凝	胶凝	54.2	54.9	47.3
8	胶凝	胶凝	胶凝	54.8	47.1
10	胶凝	胶凝	胶凝	54.5	47.1
12	胶凝	胶凝	胶凝	55.3	47.3
14	胶凝	胶凝	胶凝	56.1	47.7
15	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝	48.5
16	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝	49.0
17	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝	胶凝

将acResin® DS 3532涂覆(20g/m^2)到背衬材料(Hostaphan RN 36)上，然后通过260-280nm波长的紫外光交联（IST-CK发射仪，H谱4.2mJ/cm UV-C剂量）。所达到的交联度基于剪切强度检测（按照FINAT FTM 8：10分钟接触时间，25x25mm结合区域，1kg负载，测量时间直到负载结合失败）。用另外含有0.02 %Ralox BHT的组合物进行相同的程序。

acResin DS 3532	剪切强度，25x25mm，1kg， 10分钟接触时间 [小时]
无添加	约100，粘合断裂
添加0.02重量%Ralox BHT	约100，粘合断裂

粘合断裂方式也表明粘合的高水平，即高的交联度，和与之相关的粘合剂膜中的高内部强度。

粘合断裂方式是指裂纹不在粘合剂膜内出现，而是在基材/粘合剂膜的边界出现，所以在基材上没有粘合剂的残余物。