



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102388015 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201080016111. 1

C07C 69/96(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 03. 30

C08F 220/18(2006. 01)

(30) 优先权数据

C09D 133/08(2006. 01)

09157168. 7 2009. 04. 02 EP

C09J 133/08(2006. 01)

C08F 220/06(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 220/30(2006. 01)

2011. 10. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/054202 2010. 03. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/112505 DE 2010. 10. 07

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 V·韦斯科夫 F·N·温德林

H·温瑟 M·鲁克保罗 D·伍尔夫

U·杜斯特伍德 U·利希特

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 马慧 钟守期

(56) 对比文件

JP 特开 2006-327986 A, 2006. 12. 07, 权利要求第 1-6 项, 说明书第 24-27 段, 实施例 1.

EP 1213306 A2, 2002. 06. 12, 说明书第 8、35、40-48 段.

EP 1213306 A2, 2002. 06. 12, 说明书第 8、35、40-48 段.

JP 特开 2006-327986 A, 2006. 12. 07, 权利要求第 1-6 项, 说明书第 24-27 段, 实施例 1.

US 5248805 A, 1993. 09. 28, 说明书第 7-8 栏.

US 2587437 A, 1952. 02. 26, 说明书第 1 栏第 1 行至第 6 栏第 20 行.

审查员 吴洪雨

(51) Int. Cl.

C07C 68/02(2006. 01)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

聚合物水分散体的用途。

制备辐射敏感的、可自由基聚合的有机化合物溶液的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备辐射敏感的、可自由基聚合的有机化合物溶液的方法, 其中使一种具有酰卤基团的第一起始化合物与一种具有醇羟基基团的第二起始化合物在一种溶剂或溶剂混合物中彼此发生酯化反应。所述溶剂是一种或多种在常压 (1bar) 下沸点低于 150℃ 的酮, 或所述溶剂混合物包含至少 50 重量% 的所述酮。所述两种起始化合物中的一种具有至少一个辐射敏感基团, 所述两种起始化合物中的另一种具有至少一个烯键式不饱和的、可自由基聚合的基团。本发明还涉及相应的辐射敏感的、可自由基聚合的有机化合物溶液, 以及其用于生产辐射交联的、可自由基共聚的共聚物的用途, 特别是用于热熔压敏胶粘剂或

1. 一种制备辐射敏感的、可自由基聚合的有机化合物溶液的方法,其中

a) 一种第一起始化合物,其具有一个酰卤基团,和

b) 一种第二起始化合物,其具有一个醇羟基基团

在一种溶剂或溶剂混合物中彼此发生酯化反应;并且

其中所述溶剂选自一种或多种在大气压力下沸点低于 150℃的酮,或者所述溶剂混合物基于溶剂的量计,包含至少 50 重量%的所述酮;并且

所述两种起始化合物中的一种具有至少一个辐射敏感基团,所述两种起始化合物中的另一种具有至少一个烯键式不饱和的、可自由基聚合的基团;

所述酯化反应在至少一种有机叔胺的存在下进行;并且

其中在反应过程中生成的有机卤化铵在反应之后通过加水而分离,所加入的水的量为可形成基本饱和的有机卤化铵水溶液,其中水的用量最多比理论上形成饱和水溶液所需要的用量多不超过 10 重量%;并将该饱和水溶液与有机相分离。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述溶剂或溶剂混合物不含芳香烃。

3. 权利要求 1 的方法,所述有机叔胺的用量为化学计量。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述第一起始化合物具有一个氯甲酸酯基团和一个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团,所述第二起始化合物具有一个醇羟基基团和一个苯酮基团。

5. 权利要求 1 的方法,其中在所述饱和水溶液分离后,有机相溶液中剩余的铵盐残留部分通过降温进行沉淀并分离。

6. 权利要求 1-5 之一的方法,其中所用的酮溶剂中的至少一部分是从先前制备过程中回收的循环利用的含水酮。

7. 权利要求 1-5 之一的方法,其中过量的胺用酸中和除去和/或蒸馏除去。

制备辐射敏感的、可自由基聚合的有机化合物溶液的方法

[0001] 本发明涉及一种制备辐射敏感的、可自由基聚合的有机化合物溶液的方法，其中使一种具有酰卤基团的第一起始化合物和一种具有醇羟基的第二起始化合物在一种低沸点酮的溶剂或溶剂混合物中彼此发生酯化反应。本发明还涉及相应的辐射敏感的、可自由基聚合的有机化合物的溶液，以及其用于制备可辐射固化材料的用途，更特别是用于制备可辐射交联的经自由基共聚的共聚物，例如，热熔压敏胶粘剂或聚合物水分散体的用途。

[0002] 可紫外交联的聚丙烯酸酯及其作为热熔压敏胶粘剂（热熔 PSA）的用于描述于 EP 377199A、EP 655465A 和 EP 1213306A。这种可紫外交联的聚丙烯酸酯包含一种通过自由基共聚反应引入到聚合物链中的光引发剂。合适的可共聚光引发剂单体描述于 EP 377191A。光引发剂单体包含一个酯基，更特别是一个碳酸酯基，作为光反应部分与可聚合部分之间的连接。为了制备，将一种合适的酰卤用一种合适的羟基化合物酯化。酯化作用在一种胺的存在下进行，这种胺优选过量使用，从而消耗在形成卤化氢铵盐时生成的酸。胺和铵盐必须被可靠地分离出来，因为它们不利于之后的共聚反应和共聚物的应用。例如，即使是非常少量残留的胺也会导致共聚物变黄，这对应用的可能性，特别是对作为透明薄膜的胶粘剂的应用可能性会产生不利影响。最简单的除去铵盐的方法是用洗涤。前提是水和酯化反应中所使用有机溶剂之间存在有效的相分离。非常合适的溶剂是芳香烃，例如甲苯或二甲苯，因为它们与水具有有效的相分离。而且，过量的芳香烃易于循环利用并可以在以后的合成中再次使用，因为循环利用的溶剂是无水的因此不存在酰氯水解的风险。较高沸点烃，如二甲苯的另一优点是，例如，过量的低沸点胺（如三乙胺）可通过蒸馏容易地分离除去。

[0003] 芳香烃本身非常适合作为制备光引发剂单体的溶剂，然而，也的确具有缺点，例如，其残留量会存留在之后制备的共聚物中和之后制备的终产物中，例如在热熔 PSA 中，并且对残留挥发物的整体水平（VOC 含量）具有不可忽视的影响。然而，在接近最终用户的多种应用中，期望具有极低的 VOC 含量。例如，在作为机车内部的胶粘带的应用中，如在作为捆绑电缆捆束的胶粘带（电缆捆束带）或作为固定装饰部件（trim part）的双面胶粘带的应用中，粘合剂部分上过量的 VOC 含量可导致所谓的雾化，也即在屏幕和窗户上形成不想要的沉积物。此外，在特定的应用中，例如在与皮肤直接接触的贴膏中，期望完全不存在芳香烃。

[0004] 同样地，在可辐射固化涂层材料的许多应用中，例如在纸张、金属或塑料上的清漆和树脂涂层的固化中、或在印刷油墨和液体油墨的干燥中，使挥发部分的量最小是非常重要的。这些部分可能影响覆盖层或涂层可达到的最终硬度，或者可能出现不期望的颜色变化，例如变黄。从涂层中扩散或迁移到周围环境也可能导致问题。特别是当涂层或它们周围的材料接触食物时，期望具有非常低水平的、或者不存在对健康不利的组分，例如芳香烃。

[0005] 因此，本发明的一个目的是提供一种制备包含酯基的可自由基聚合光引发剂单体的替代方法，在所述制备方法中，尽可能地，一方面不需要使用芳香烃作为溶剂，另一方面可以像使用芳香烃时一样可靠地分离除去胺和铵盐，并且用这种光引发剂单体直接或间接生产的终产物具有极低的 VOC 含量。

[0006] 出乎意料地发现,这个目的可以通过使用在大气压力(1bar)下沸点低于 150℃的酮溶剂来实现。这是出乎意料的,因为在不知道本发明时,这些酮由于其自身的物理性质,显得并不适合用于所期望的目的。这些酮——其中一些可与水混溶——与烃相比经常与水表现出较差的相分离,因此有机相和水相的有效分离似乎是不可靠的。一些有机铵盐可溶于酮,因此将其从有机相中分离看似是有问题的。酮至少部分地可与水混溶。例如,最高达 12.5 重量%的水可以溶解在甲基乙基酮中。这使之看起来很难再次利用用过的溶剂,因为含水会导致酰卤水解。此外,如果溶剂的沸点(例如甲基乙基酮为 80℃)低于待分离的胺(例如三乙胺为 89℃),则过量胺的残留物就不能用蒸馏的方法从溶剂中除去。然而,这些使酮看起来如此不合适的缺点已被克服。

[0007] 本发明提供一种制备辐射敏感的、可自由基聚合的有机化合物溶液的方法,其中

[0008] a) 一种第一起始化合物,其具有酰卤基团,和

[0009] b) 一种第二起始化合物,其具有醇羟基基团

[0010] 在一种溶剂或溶剂混合物中彼此进行酯化,并且,

[0011] 其中所述溶剂包含一种或多种在大气压力(1bar)下沸点低于 150℃的酮,或者所述溶剂混合物基于溶剂的量计包含至少 50 重量%的所述酮。

[0012] 所述两种起始化合物中的一种具有至少一个辐射敏感的基团,所述两种初始化合物中的另一种具有至少一个烯键式不饱和的、可自由基聚合的基团。

[0013] 有时使用“(甲基)丙烯酸酯”和类似表述作为“丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯”的简写。

[0014] 辐射敏感的、可自由基聚合的有机化合物在下文中简称为可聚合光引发剂。所述可聚合光引发剂可以通过自由基共聚反应引入共聚物的聚合物链中。可聚合光引发剂优选具有以下基础结构:

[0015] A-X-B

[0016] 其中 A 是一个一价的有机基团,优选具有一个苯酮基团作为其辐射敏感基团,

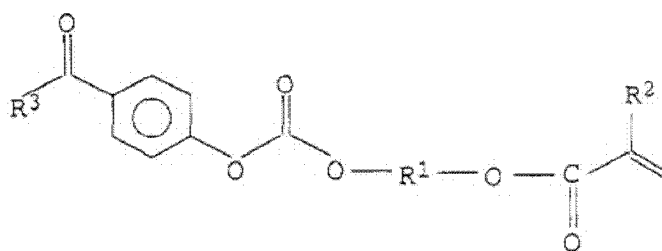
[0017] X 是一个酯基,选自 $-O-C(=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 和 $-O-(C=O)-O-$, 并且

[0018] B 是一个一价的有机基团,其包含一个烯键式不饱和的、可自由基聚合的基团。优选的基团 A 为包含至少一个衍生自苯酮的结构元素的基团,更具体地衍生自苯乙酮或二苯甲酮。优选的基团 B 包含至少一个,优选仅丙烯酸或甲基丙烯酸基团。

[0019] 所述烯键式不饱和基团可以直接与基团 X 连接。辐射敏感基团也可以直接与基团 X 连接。或者,在烯键式不饱和基团和基团 X 之间,或在辐射敏感基团与基团 X 之间,可各自存在一个间隔基团。所述间隔基团的分子量可以为,例如,最高达 500,更特别是最高达 300 或 200g/mol。

[0020] 合适的光引发剂的实例包括具有苯乙酮或二苯甲酮结构单元的化合物,描述于例如 EP 377191A 或 EP 1213306A。一种优选的 X 基团是碳酸酯基团 $-O-(C=O)-O-$ 。优选的可聚合光引发剂是下式化合物:

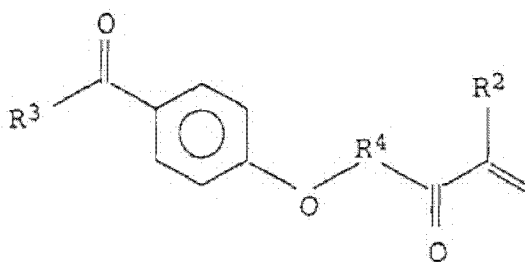
[0021]



[0022] 其中 R^1 是一个具有最高达 30 个碳原子的有机基团, R^2 是一个氢原子或一个甲基, R^3 是一个取代或未取代的苯基或是一个 C1-C4 烷基。 R^1 更优选地是一个亚烷基, 更特别地是一个 C2-C8 亚烷基。 R^3 更优选地是一个甲基或一个苯基, 非常优选是一个苯基。

[0023] 其他的适合作为可共聚光引发剂的苯乙酮衍生物和二苯甲酮衍生物为例如下式的物质:

[0024]



[0025] 其中 R^2 和 R^3 具有上述定义, R^4 可以是一个单键或是 $(-CH_2-CH_2-O)_n$, 其中 n 是一个 1 到 12 的整数。

[0026] 用于制备可聚合光引发剂的第一起始化合物具有一个酰卤基团。优选一个酰氯基团, 更优选一个氯甲酸酯基团 $Cl-C(=O)-O-$ 。第二起始化合物具有一个醇羟基。它可以是脂肪族或芳香族的, 更特别地是酚羟基。所述可共聚光引发剂优选为碳酸酯。它们可以通过使氯代碳酸酯与醇反应制备。在一个优选实施方案中, 第一起始材料具有一个氯甲酸酯基团和一个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团, 第二起始材料具有一个醇羟基基团和一个苯酮基团。起始材料可通过已知方法制备; 综述见于例如 EP 377191A。

[0027] 根据本发明, 可聚合光引发剂在一种溶剂或溶剂混合物中通过酯化反应制备。所述溶剂或溶剂混合物包含一种或多种在标准大气压 (1bar) 下沸点低于 150°C , 优选低于 130°C 的酮, 或者所述溶剂混合物基于溶剂的量计包含至少 50 重量%的所述酮。溶剂的沸程优选为 50°C 至低于 150°C , 更优选 60°C 至 120°C 。优选沸点在 50°C 至低于 130°C 范围内的二烷基酮。根据本发明制备的可聚合光引发剂在溶液中的含量优选为 5 重量%至 85 重量%, 优选 20 重量%至 60 重量%。合适的酮通常具有低于 150g/mol 的分子量。实例包括丙酮、甲基乙基酮 (MEK, 2-丁酮) 或甲基异丁基酮 (MIBK)。特别优选 MEK 和 MIBK。这些酮或者这些酮的混合物更优选作为唯一的溶剂。或者, 它们可以与其他溶剂的混合物形式存在。在这种溶剂混合物的情况下, 酮部分基于溶剂的总量计至少为 50 重量%, 优选至少 80 重量%, 更优选至少 95 重量%。极特别优选地, 溶剂中单独地仅包含甲基乙基酮或者甲基异丁基酮。

[0028] 出乎意料地发现, 无论酰卤是否对水解敏感, 都不一定要在完全无水的条件下操作。这使得更特别地可以使用并非完全无水的溶剂或溶剂混合物。因此, 至少一部分用过的酮溶剂可以作为从先前的制备过程中回收的——例如通过共沸蒸馏——循环利用的含

水酮。这样,例如,甲基乙基酮中可以包含最高达饱和极限的水(大约 12.5 重量%),例如至少 1 重量%或至少 5 重量%的水。

[0029] 起始化合物优选以等摩尔比例使用,然而可选地,也可以使用过量最高达 10 到 30mol%的一种起始化合物。起始化合物优选在一种碱性非亲核性胺的存在下进行酯化。通常而言,在一种碱性非亲核性胺的存在下引入羟基化合物在溶剂中的溶液或悬浮液,然后加入酰卤。胺的实例包括三乙胺、4-二甲基氨基吡啶、咪唑、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、聚乙烯基吡啶、N,N'-二甲基丙烯基脲或者 N,N'-二甲基乙烯基脲。特别优选的是有机叔胺,更特别是式 NR_3 的胺,其中 R 是一个具有 1 至 10 个,优选 2 至 4 个碳原子的烷基。

[0030] 胺的用量优选基本为化学计量的,即胺的用量与酰卤的用量是等摩尔的,然而也可以,可选地,使用过量最高达 5mol%或最高达 10mol%的胺。在搅拌下逐滴加入酰卤化合物(可选地为在反应介质溶剂当中的溶液的形式)。酯化反应优选在 0 至 100℃的温度下进行,优选 10 至 50℃。然后例如在 10 至 50℃下搅拌 1 至 48 小时,优选 1 至 20 小时,之后,将形成的铵盐和所有过量的胺在加入水或稀盐酸后通过相分离的方法分离出来。过量的胺也可以用蒸馏的方法除去。

[0031] 为了避免可自由基聚合的反应物和产物过早聚合,优选在反应混合物中加入一种常用的稳定剂。这种合适的稳定剂的实例包括对苯二酚、氢醌单甲醚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、对亚硝基苯酚、2,2,6,6-四甲基哌啶氧自由基(TEMPO)和/或酚噻嗪。并且,已经证实,在酰基化过程中在反应混合物中通入氧气或通入氧气含量 1-20%的空气是极有益的。

[0032] 出乎意料地显示出,尽管纯的酮溶剂和水的相分离较差、酮和水具有部分混溶性、而且有机铵化合物在酮中具有部分溶解性,但是在酯化反应中形成的有机铵化合物可以很好地完全从光引发剂的酮溶液中分离出来。已发现特别有利的是在反应后通过加入水而使反应期间生成的有机卤化铵分离,所述水的加入量为能形成基本饱和的有机卤化铵的水溶液,然后将此饱和水溶液与有机相分离。水的用量经计算一方面不超过形成饱和水溶液所需要的用量,或不会大量超过理论上需要的用量,即不超过 10 重量%,优选不超过 5 重量%。并且,另一方面,水的用量应该尽可能足够使所有或者几乎所有的卤化铵(即至少 90 重量%,优选至少 95 重量%)进入溶液。在这种情况下,饱和的铵盐水溶液与有机相形成了有效的相分离并且可以很容易地分离除去。

[0033] 残留在有机相溶液中的小部分卤化铵可以用低温沉淀的方法分离除去。为此目的,有机相的温度被降到室温以下直到卤化铵可以从有机相中结晶的程度。优选冷却到 0℃或更低,更优选 -5℃或更低或是 -10℃或更低。可以用过滤的方法分离沉淀的盐。

[0034] 胺优选仅以化学计量量使用。然而,如果反应后存在过量残留的胺,它们可以用酸中和转化成铵盐,然后用上文所述的方法分离除去,和/或残留的胺可通过蒸馏除去,例如以共沸物的形式。通过特别是结合多种方法,可以将胺除至可以避免最终产物因痕量胺而变黄的程度(所述最终产物使用可共聚光引发剂制备),所述多种方法例如(i)使用化学计量的胺来很大幅度地避免过量胺,(ii)转化为铵盐并将其分离,以及(iii)蒸馏纯化。

[0035] 本发明还提供上述可共聚光引发剂的溶液用于制备可辐射固化材料的用途,更特别是制备基于可辐射交联的、可自由基共聚的共聚物的可辐射固化材料的用途。本发明可用于,例如,制备可辐射固化的热熔 PSA、可辐射固化的聚合物水分散体、可辐射固化的涂层

材料、可辐射固化的漆料、可辐射固化的印刷油墨、可辐射固化的液体油墨、可辐射固化的丝网印刷材料、以及食品包装上可辐射固化的表面涂层。

[0036] 特别优选的是用于制备热熔 PSA 或制备聚合物水分散体,例如制备可 UV 固化的胶粘剂或制备可 UV 固化的涂层材料。所述共聚物优选为聚丙烯酸酯共聚物。聚丙烯酸酯共聚物是一种可通过丙烯酸单体的自由基加成聚合获得的聚合物,术语丙烯酸单体也视为包括甲基丙烯酸单体和其他可共聚单体。优选地,聚丙烯酸酯共聚物包含至少 40 重量%,更优选至少 60 重量%,非常优选至少 80 重量%的(甲基)丙烯酸 C1-C10 烷基酯。更特别是可提及(甲基)丙烯酸 C1-C8 烷基酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯和(甲基)丙烯酸-2-乙基己基酯。所述聚丙烯酸酯共聚物可以在 UV 光下交联。光引发剂与聚丙烯酸酯连接。经过用高能光,更特别是 UV 光进行辐射,光引发剂可引发聚合物交联,这优选通过使光引发剂与空间邻近的聚合物链发生化学接枝反应而进行。更特别地,交联可以通过使光引发剂的羰基嵌入邻近的 C-H 键并形成 -C-C-O-H 部分而进行。所述聚丙烯酸酯共聚物中优选包含 0.0001 到 1mol,更优选 0.0002 到 0.1mol,非常优选 0.0003 到 0.01mol 的光引发剂或者连接至聚合物上的起光引发剂作用的分子基团。基于每 100g 的聚丙烯酸酯共聚物计。

[0037] 此外,聚丙烯酸酯共聚物中可以额外包含的非丙烯酸酯单体包括,例如,具有至多 20 个碳原子的羧酸的乙烯基酯、具有至多 20 个碳原子的乙烯基芳香族化合物、烯键式不饱和和腈、乙烯基卤化物、包含 1-10 个碳原子的醇的乙烯基醚、包含 2-8 个碳原子和 1 或 2 个双键的脂肪烃、或者这些单体的混合物。合适的乙烯基芳香族化合物的实例包括乙烯基甲苯、 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,以及优选的苯乙烯。腈的实例为丙烯腈和甲基丙烯腈。乙烯基卤化物为氯-、氟-或溴-取代的烯键式不饱和化合物,优选为氯乙烯或偏二氯乙烯。乙烯基醚包括,例如,乙烯基甲基醚或乙烯基异丁基醚。优选包含 1-4 个碳原子的醇的乙烯基醚。具有 2-8 个碳原子和两个烯键双键的烃包括丁二烯、异戊二烯和氯丁二烯。其他合适的单体也包括,特别是,具有羧酸、磺酸或膦酸基团的单体。优选羧酸基团。实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸或富马酸。其他单体,例如,也可以是(甲基)丙烯酰胺和包含羟基的单体,特别是(甲基)丙烯酸 C1-C10 羟烷基酯。还可提及苯氧乙基乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、以及氨基(甲基)丙烯酸酯例如 2-氨基乙基(甲基)丙烯酸酯。除双键之外还带有其他官能团的单体可能具有例如提高对基底的胶粘力的效果,所述其他官能团例如异氰酸酯基、氨基、羟基、酰胺基或缩水甘油基。

[0038] 聚丙烯酸酯共聚物的 K 值优选为 30-80,更优选为 40-60,在四氢呋喃中测试(1% 浓度溶液,21℃)。Fikentscher 的 K 值是聚合物的分子量和粘度的量度。聚丙烯酸酯共聚物的玻璃化转变温度(Tg)优选为 -60 至 +10℃,更优选为 -55 至 0℃,非常优选为 -55 至 -10℃。玻璃化转变温度可以用常规方法测定,如差示热分析法或差示扫描量热法(参见例如 ASTM3418/82,中点温度)。

[0039] 聚丙烯酸酯共聚物可通过使单体组分共聚而制得,这使用常规聚合引发剂以及,如果需要,还使用调节剂在常规温度下以本体形式、乳液形式(例如在水或液体烃中)或溶液形式进行。优选地,聚丙烯酸酯共聚物通过在水中进行乳液聚合或使单体在有机溶剂中,更特别地在沸程为 50-150℃的有机溶剂中进行聚合而制得,可使用常规量的聚合引发剂,

通常为 0.01 重量%到 10 重量%，更特别地为 0.1 重量%到 4 重量%，基于单体的总重量计。

[0040] 共聚物的制备可以在 20–150℃ 的温度下，优选 70–120℃ 的温度下，在 0.1–100bar 的压力（绝对压力）下，优选 0.3 到 10bar 的压力下，在基于单体计 0.01 重量%至 10 重量%的作为聚合引发剂的过氧化物或偶氮引发剂的存在下，并且在基于单体计 0 重量%至 200 重量%、优选 5 重量%至 25 重量%的惰性溶剂的存在下进行，也即通过溶液聚合或本体聚合进行。反应优选在连续减压过程中进行，这通过例如将压力从大气压力（1bar）降低到 500mbar（绝对压力）而实现。溶剂的实例为烃，醇如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和异丁醇，酮如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮，乙酸乙酯，腈如乙腈和苯甲腈，或是所述溶剂的混合物。

[0041] 在一个优选的实施方案中，聚合中使用的溶剂与制备本发明可共聚光引发剂时使用的溶剂相同，即一种或多种在大气压力（1bar）下沸点低于 150℃ 的酮。

[0042] 合适的聚合引发剂的实例包括偶氮化合物、酮过氧化物和烷基过氧化物，例如，酰基过氧化物，例如过氧化苯甲酰、过氧化二月桂酰、过氧化二癸酰、过氧化异壬酰；烷基酯，例如叔戊酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化马来酸叔丁酯、过氧化异壬酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔戊酯；二烷基过氧化物，例如二枯基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物；以及过氧化二碳酸酯。作为引发剂，还可以使用偶氮引发剂，例如 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二（异丁酸甲酯）或 2,2'-偶氮二（2,4-二甲基异戊腈）。

[0043] 为进行聚合，也可以在反应混合物中加入聚合调节剂，即降低聚合程度的化合物，用量是例如 0.1 至 0.8 重量份，基于 100 重量份的待聚合的单体。适合的是例如具有硫醇基的化合物，实例为硫醇例如巯基乙醇、叔丁基硫醇、巯基丁二酸、乙基己基巯基乙酸酯、3-巯基丙基三甲氧基硅烷或十二烷基硫醇。在一个实施方案中不使用分子量调节剂。

[0044] 本发明还提供一种制备聚合物水分散体的方法，其中

[0045] (i) 提供一种上述的可聚合光引发剂的溶液，然后

[0046] (ii) 使所述溶液中存在的辐射敏感的、可自由基聚合的有机化合物，与不同的可自由基聚合的单体在一种水相的存在下通过乳液共聚或悬浮聚合发生自由基共聚反应，生成可辐射交联的共聚物，聚。

[0047] 聚合物优选通过乳液聚合以乳液聚合物的形式制备。使用乳化剂和 / 或保护胶体或稳定剂作为表面活性物质进行乳液聚合反应。优选仅使用乳化剂作为表面活性物质，其分子量和保护胶体不同，通常低于 2000g/mol。优选使用阴离子或非离子乳化剂作为表面活性物质。常用的乳化剂为，例如，乙氧基化脂肪醇（EO 度：3 到 50，烷基：C₈ 到 C₃₆）、乙氧基化单-、二-和三烷基苯酚（EO 度：3 到 50，烷基：C₄ 到 C₉）、以及以下物质的碱金属盐和铵盐：烷基硫酸酯（烷基：C₈ 到 C₁₂）、乙氧基化烷醇（EO 度：4 到 30，烷基：C₁₂ 到 C₁₈）、乙氧基化烷基酚（EO 度：3 到 50，烷基：C₄ 到 C₉）、烷基磺酸（烷基：C₁₂ 到 C₁₈）、烷基芳基磺酸（烷基：C₉ 到 C₁₈）。市售的合适乳化剂产品为，例如，**Dowfax**[®] 2A1、**Emulan**[®] NP50、**Dextrol**[®] OC 50、Emulgator 825、Emulgator 825S、**Emulan**[®] OG、**Texapon**[®] NS0、**Nekanil**[®] 904S、**Disponil**[®] FES 77、**Lutensol**[®] AT 18、Steinapol VSL、以及 Emulphor NPS 25。

[0048] 可以用水溶性引发剂来引发乳液聚合反应。本发明的一个优选实施方案使用一种或多种引发剂，引发剂的总量小于 0.4pphm（每一百份单体中的份数；每一百重量份单体中

的重量份),更特别地不大于 0.3pphm,例如从 0.1 或从 0.2 到 0.3pphm。水溶性引发剂的实例有过氧二硫酸的铵盐或碱金属盐,例如过氧二硫酸钠、过氧化氢或有机过氧化物,例如叔丁基过氧化氢。同样适合作为引发剂的是已知为还原-氧化(redox)引发剂体系的那些。Redox 引发剂体系由至少一种通常是无机的还原剂和一种有机或无机氧化剂组成。氧化组分包括,例如,上述用于乳液聚合的引发剂。还原组分包括,例如,亚硫酸的碱金属盐,例如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠;亚硫酸的碱金属氢盐,例如亚硫酸氢钠,亚硫酸氢盐与脂肪族醛和酮的加成化合物例如丙酮亚硫酸氢盐;或还原剂,例如羟基甲烷亚磺酸及其盐,或抗坏血酸。所述 redox 引发剂体系可以与可溶性金属化合物一起使用,所述可溶性金属化合物的金属组分能够以多种价态存在。常用的 redox 引发剂体系的实例为抗坏血酸/硫酸亚铁(ii)/过氧二硫酸钠、叔丁基过氧化氢/亚硫酸氢钠、叔丁基过氧化氢/羟基甲烷亚磺酸钠。各组分,例如还原组分,也可以是混合物:例如,羟基甲烷亚磺酸的钠盐与亚硫酸氢钠的混合物。也可以在乳液聚合中使用两种或更多种不同的引发剂。

[0049] 聚合介质中可以仅由水组成或者由水与可与水混溶的液体如甲醇的混合物组成。优选只使用水。乳化聚合可以分批操作的形式进行,也可以进料过程——包括分阶段或梯度程序——的形式进行。优选使用进料过程,其中将聚合批料的一部分作为初始进料引入,加热到聚合温度,并且部分地聚合,然后将剩余的聚合批料在保持聚合的同时连续地、阶段性地、或以一种浓度梯度加入聚合区域。在聚合中,起始进料也可包含聚合物种子,以便例如更有效地设定粒径。

[0050] 乳液聚合生成的聚合物水分散体的固体含量通常为 15 重量%到 75 重量%,优选 20 重量%到 70 重量%,或是 40 重量%到 70 重量%。在一个实施方案中,分散体或压敏胶粘剂包含至少 60 重量%的分散聚合物。为了使得固体含量能达到 > 60 重量%,应设定双模态或多模态的粒径,因为否则粘度会变得过高并且分散不再具有可操作性。新一批的颗粒的制备可以通过例如在乳液聚合之前或期间加入种子、加入过量的乳化剂或加入细乳液而实现。与低粘度和高固体含量有关的另一个优点是改善了高固体含量时的涂层性能。可以在任意需要的时间点制备一批或多批新的颗粒。特定的时间点取决于为达到低粘度所需的目标粒径分布。

[0051] 根据本发明通过乳液聚合制备的共聚物优选以水分散体的形式使用。水分散体中分散的聚合物颗粒的平均粒径优选为 100 到 500nm。颗粒在分散体中的粒径分布可以为单模态、双模态或多模态的。在单模态粒径分布的情况下,水分散体中分散的聚合物颗粒的平均粒径优选小于 500nm。在双模态或多模态粒径分布的情况下,粒径也可以最高达 1000nm。这里,平均粒径指的是粒径分布的 d_{50} 数,也即所有颗粒的重质量的 50 重量%具有小于 d_{50} 数的颗粒直径。粒径分布可以使用分析超速离心机通过已知方法测定(W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185(1984),1025-1039 页)。

[0052] 根据本发明通过乳液聚合制备的聚合物分散体的一个优点在于可以用简单的方法提供可 UV 交联的、不含残留挥发性芳香烃并且整体具有非常低分率的挥发性有机化合物(VOC)的分散体。制备光引发剂单体时使用的酮溶剂的残留物可以简单地通过共沸蒸馏从水分散体中除去。

[0053] 本发明还提供一种制备热熔压敏胶粘剂的方法,其中

[0054] (i) 提供一种上述的可共聚光引发剂的溶液,并且

[0055] (ii) 将所述溶液中存在的辐射敏感的、可自由基聚合的有机化合物,在一种有机溶剂中与不同的可自由基聚合的单体发生自由基共聚反应,生成可辐射交联的共聚物,优选生成可辐射交联的聚丙烯酸酯,并且,

[0056] (iii) 除去所述有机溶剂。

[0057] 需要将残留的挥发物,尤其是将未反应的单体和溶剂残留物减到最少。为分离溶剂(蒸发除去溶剂,同时保留聚丙烯酸酯熔体),可使用非常多的技术方法,例如釜式蒸馏、使用降膜蒸发器、条式脱挥或者在挤出机中进行残留物脱挥。原则上有许多方法可用于使残留挥发物与聚合物熔体分离。例如,使用条式脱挥或在脱挥挤出机中处理产物能够从相对高粘度的聚合物熔体中经济地脱去挥发组分。一种优选的从聚丙烯酸酯熔体中消除残留挥发物的方法描述于 EP 655465A。在这种方法中,挥发性部分在减压下蒸发除去,并且在蒸馏接近结束时,在减压条件下,将一种夹带剂例如水蒸气、氮气、氩气或 CO₂ 强制通入热的聚丙烯酸酯熔体中(例如,在高于 100℃ 的温度下),同时将熔体用泵循环。之后,夹带剂与残留挥发物一起脱离。一种特别有利的夹带剂是水蒸气。

[0058] 本发明的热熔 PSA 适合用于制备热熔 PSA 涂层,例如用于标签、胶粘带和薄膜。所述标签可以例如由纸或塑料例如聚酯、聚烯烃或 PVC 制成。胶粘带或薄膜也可以由上述塑料制成。为制造涂层,可以将热熔 PSA——优选以熔体形式——涂在目标基底上,也即预先通过合适的方法除去溶剂,优选使其残留含量降低至小于 0.5 重量%,基于聚丙烯酸酯共聚物计。之后所述组合物可以以熔体形式,也即通常在 80 至 160℃ 的温度下,涂在上述示例类型的基底上。优选的涂层厚度为,例如,1 至 200 微米,更优选 2 至 80,非常优选 5 至 80 微米。然后可用高能辐射,优选 UV 光,照射可在 UV 光下交联的聚丙烯酸酯共聚物,从而进行交联。通常而言,为此目的,将涂覆的基底置于传送带上,然后将传送带传送通过辐射光源,例如 UV 灯。聚合物的交联程度取决于照射的时间和强度。辐射能的总量优选为 100 至 1500mJ/cm² 的辐射表面积。所制得的涂覆基底可以优选地用作自粘制品,例如标签、胶粘带或保护膜。制得的经 UV 交联的热熔 PSA 涂层具有良好的性能,例如良好的粘性和高的内部强度,并且显著地具有非常低分率的挥发性有机化合物(VOC),更特别是不含芳香烃。

[0059] 此外,根据本发明制备的共聚物还可以作为可 UV 交联的组合物而用于制造涂层、遮盖物和浸渍体系(impregnated system),更特别地用于制备压敏胶粘剂、压敏胶粘薄膜、压敏胶粘带、压敏胶粘标签和压花箔。这些组合物可以常规方法使用,例如铺展、喷涂、辊轧、刮涂或灌注,如果需要可以在升高的温度下,通常在 20–180℃ 的温度下进行,从而施加至常规基底,例如纸、纸板、木头、玻璃、金属、金属箔和聚合物薄膜,例如增塑的 PVC、聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚酯,或者铝和铜。而且,还可以涂布无纺布、纤维、皮革和纺织织物。这种共聚物也可以施加至基底例如纸上,从而例如以转印应用的方式生产压敏标签,这通过首先将共聚物施加至具有非粘性涂层的载体材料上,例如硅化纸上,然后,在使用可 UV 交联组合物的情况下,使它们经受照射,然后例如层压到纸上而进行。在移除硅化纸后,如果需要,可再次照射胶粘层。可以使用的 UV 光源为常规光源,例如辐射输出为 80 至 240 瓦特/cm 的中压汞灯。这种压敏胶粘产品可以以常规形式转化和/或改性。

[0060] 在一个实施方案中,使用根据本发明制备的共聚物来制备胶粘剂组合物。胶粘剂组合物的溶剂或分散介质可以仅由水组成,或者由水和可与水混溶的液体如甲醇或乙醇的混合物组成。优选只使用水。聚合物分散体或胶粘剂组合物的 pH 值优选设置为大于 4.5,

更特别地在 5 到 9.5 之间。胶粘剂组合物可以仅由溶剂和聚合物组成。然而,胶粘剂组合物也可以包含其他的添加剂,例如填料、染料、流动控制剂、增稠剂(优选缔合增稠剂)、消泡剂、颜料、润湿剂或增粘剂(粘性树脂)。为了提高表面湿润度,胶粘剂中可以包含湿润助剂,例如脂肪醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、壬基酚乙氧基化物、聚氧乙烯、聚氧丙烯或者十二烷基磺酸钠。添加剂的用量通常为 0.05 至 5 重量份,更特别地为 0.1 至 3 重量份,基于每 100 重量份的聚合物(固体)计。

[0061] 本发明的胶粘剂组合物优选为一种压敏胶粘剂(PSA),也即其特别是在 UV 交联之后具有压敏胶粘性质。PSA 是一种粘弹性胶粘剂,其固化薄膜在室温(20℃)在干燥状态下能保持持久的粘性和胶粘性。轻微施加压力就可以将其立即结合至基底上。本发明的胶粘剂组合物可用于制造自粘制品。这些制品至少部分地被 PSA 覆盖。在一个实施方案中,这种自粘制品在结合之后还可被再次移除。这些自粘制品可以为,例如,薄片、带或标签。本发明的自粘带适合很多领域的应用,例如作为单面或双面胶粘带、作为无载体体系或作为贴膏或衬片。合适的载体材料的实例包括纸、聚合物薄膜、金属箔或织物载体。本发明的自粘带可以为在一侧或两侧上涂覆的上述物质的带。本发明的自粘标签可以由纸或热塑薄膜制成的标签。合适的热塑薄膜包括,例如,聚烯烃薄膜(例如聚乙烯、聚丙烯)、聚烯烃共聚物、聚酯薄膜(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯)或聚乙酸酯。这些热塑聚合物薄膜的表面优选电晕处理。标签的一侧涂覆胶粘剂。自粘制品的优选基底是纸和聚合物薄膜。优选的自粘制品是胶粘带。这些制品的至少一个表面至少部分地涂覆有本发明的胶粘剂组合物。胶粘剂可以用常规方法施用至物品上,例如刮涂或铺展。施用率优选为 1 到 120g 固体/m²,更优选为 30 到 80g 固体/m²。在施用后通常跟随一个干燥步骤来移除水和/或溶剂,以及一个通过 UV 光照射交联的步骤。可有利地施用自粘制品的基底可为,例如,金属、木材、玻璃、纸或塑料。这些自粘制品尤其适合应用于包装表面、硬纸盒、塑料包装、书本、窗、机动车体、机车部位或电缆。

[0062] 本发明的胶粘剂组合物可以有利地用于电缆束工业中以制造自粘带。根据应用领域的需要,可以使用具有纺织织物、无纺布或由多种材料制成的薄膜的制品。这种胶粘带可以安装在机车的所有区域中,例如引擎室或是机车内部。在电缆捆绑中,这些胶粘剂可以提供保护以避免不想要的与 PVC 绝缘芯的相互作用。所用电缆捆带的载体优选为纺织织物、无纺布、薄膜、纸、毡、泡沫或共挤出材料。

[0063] 本发明的胶粘剂组合物还可以有利地用于制造自粘带以用于医药产品,例如贴膏,衬片和绷带。示例性的适合医药产品的载体有例如,聚丙烯、聚乙烯或聚酯的薄膜,例如棉花、粘胶、粘胶醋酸酯(viscose acetate)或粘胶纤维(viscose staple)的纺织织物,以及例如粘胶或聚酯的无纺布,以及其他混纺物。

[0064] 为制造织物胶粘带,可将本发明的胶粘剂组合物施用至织物载体材料上,例如纺织粘胶纤维织物、具有丙烯酸酯涂层的粘胶纤维织物、纺织聚酯织物、缝编的聚酯无纺布、喷水固结的聚酯无纺布、单侧研光的纺粘无纺布、具有脱模剂涂层的无纺布、通过部分熔融在反侧表面固结的针刺毡、或热固结的无纺布。适合制造可自我卷绕的胶粘带的载体为带状载体,其由例如一种热固结的无纺布组成并且一侧涂有本发明的胶粘剂组合物,此无纺布的基重可以为 10-50g/m²,带的厚度为 0.15 到 0.40mm,拉伸强度为 10-35N/cm,断裂伸长率为 40%-75%,并且胶粘剂涂层由本发明的可以在紫外辐射下交联的丙烯酸酯胶粘剂

组成。然而,也可以使用具有更高基重的无纺布,一个实例是用于捆绑电缆束的胶粘带,其包含一种由聚丙烯组成的热固结的纺粘无纺布载体,例如,其无纺布重量为 60–100g/m²,例如,无纺布厚度为 400 到 600 微米,例如,长丝密度为 2 分特至 7 分特,例如,拉伸强度为 200N/(5cm) 至 270N/(5cm),例如,断裂伸长率为 55%至 85%。用作载体的无纺布中可由例如聚丙烯或聚酯纤维制成。涂覆面优选为较光滑的面,使得胶粘带作为机车工业中的电缆捆束带时具有需要的消音质量。由于具有低 VOC 含量并且不存在雾化,这些共聚物可以有利地作为涂层或胶粘剂而用于对 VOC 敏感的领域中,例如作为贴膏和衬片用于医药领域中,用于机车内部,用作电缆捆束带或用作双面胶粘带。

[0065] 本发明的辐射敏感化合物的溶液也可以有利地用于涂层材料的 UV 固化,例如用于可辐射固化表面涂层的薄层的固化。涂覆可以在所有常规用于所述目的的基底上进行,例如在纸、木材、纺织基底、塑料或金属上进行。另一个应用领域是印刷油墨和丝网印刷材料的干燥和 / 或固化,特别是用于罐、管和金属封盖的表面涂层或表面设计。由于固化之后挥发部分的含量大大降低并且不含芳香烃,对于其中物质向涂层附近的基底材料的扩散和迁移需要最小化或消除的那些应用而言具有特别的优点,例如在与食物接触的涂覆包装材料的情况下。

[0066] 本发明的一个应用领域是制造可辐射固化的涂料组合物。已发现可辐射固化组合物在工业中具有广泛应用,尤其是作为用于表面的高级涂层材料。可辐射固化组合物为这样的制剂,其包含烯键式不饱和聚合物或预聚物,并且——如果合适在物理干燥步骤之后——通过暴露于高能辐射而固化,例如通过 UV 光照射。

[0067] 可辐射固化涂层组合物的合适可固化组分为,例如,烯键式不饱和氨基甲酸酯 (A)、单烯键式不饱和活性稀释剂 (B)、或者,通常地,具有多于一个,优选最少两个,可自由基聚合的基团的多官能可聚合化合物 (C)。这些物质可以单独使用或者结合使用。合适的组分 (A), (B), 和 (C) 以及其结合物叙述于例如 WO 2008/155352 中。烯键式不饱和氨基甲酸酯 (A) 的实例为每个分子具有两个或更多个烯键式不饱和双键的脂肪族或脂环族氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯、它们的聚合物、低聚物或预聚物。合适的单烯键式不饱和活性稀释剂 (B) 的实例为具有至少一个脂环族或至少一个杂环基团的化合物,实例为丙烯酸或甲基丙烯酸与环烷醇或双环烷醇的酯,所述环烷醇或双环烷醇具有 3 到 20 个碳原子,优选 5 到 10 个碳原子,并且可选地被 C₁ 到 C₄ 烷基取代。环烷醇和双环烷醇的实例为环戊醇、环己醇、环辛醇、环十二烷醇、4- 甲基环己醇、4- 异丙基环己醇、4- 叔丁基环己醇 (优选顺式构型)、二氢双环戊二烯醇、异冰片和降冰片醇。优选异冰片、环己醇和 4- 叔丁基环己醇。具有杂环基团的活性稀释剂为,例如, α , β - 烯键式不饱和羧酸 (优选丙烯酸或甲基丙烯酸) 与单官能醇生成的单官能酯,所述单官能醇具有至少一个在环中含有一个或两个氧原子的饱和 5 元或 6 元的杂环作为结构单元。所述 5 元或 6 元饱和杂环优选衍生自四氢呋喃、四氢吡喃、1,3- 二氧戊环、1,3- 或 1,4- 二氧杂环己烷。特别优选的是三羟甲基丙烷单缩甲醛丙烯酸酯、丙三醇单缩甲醛丙烯酸酯、4- 四氢吡喃基丙烯酸酯、异冰片基丙烯酸酯、2- 四氢吡喃基甲基丙烯酸酯、四氢糠基丙烯酸酯,以及其混合物。合适的多官能化合物 (C) 为例如多官能 (甲基) 丙烯酸酯,其带有多于 1 个,优选 2 到 10 个,更优选 2 到 6 个或 2 到 4 个或 2 到 3 个 (甲基) 丙烯酸酯基团,优选丙烯酸酯基团,实例为 (甲基) 丙烯酸与相应的至少二羟基多元醇生成的酯。多元醇为,例如,至少二羟基的多元醇、聚醚醇或聚酯醇或聚丙烯酸

酯多元醇,其平均 OH 官能度至少为 2,优选为 3 到 10。多官能可聚合化合物 (C) 的实例为乙二醇二丙烯酸酯、1,2- 丙二醇二丙烯酸酯、1,3- 丙二醇二丙烯酸酯、1,4- 丁二醇二丙烯酸酯、1,3- 丁二醇二丙烯酸酯、1,5- 戊二醇二丙烯酸酯、1,6- 己二醇二丙烯酸酯、1,8- 辛二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,1-、1,2-、1,3- 和 1,4- 环己烷二甲醇二丙烯酸酯、1,2-、1,3- 或 1,4- 环己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷五丙烯酸酯或双三羟甲基丙烷六丙烯酸酯、季戊四醇基三丙烯酸酯或季戊四醇基四丙烯酸酯、丙三醇二丙烯酸酯或丙三醇三丙烯酸酯,以及以下物质的二丙烯酸酯和多丙烯酸酯:糖醇,例如山梨醇、甘露醇、双甘油、苏糖醇、赤藻糖醇、阿东糖醇(核糖醇)、阿拉伯糖醇(阿糖醇)、木糖醇、己六醇(半乳糖醇)、麦芽糖醇或异麦芽酮糖醇,或者摩尔量在 134 到 1178 之间的聚-1,3- 丙二醇、聚酯多元醇、聚醚醇、摩尔量在 106 到 898 之间的聚乙二醇;以及环氧(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯或聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯。优选的多官能可聚合化合物 (C) 为乙二醇二丙烯酸酯、1,2- 丙二醇二丙烯酸酯、1,3- 丙二醇二丙烯酸酯、1,4- 丁二醇二丙烯酸酯、1,6- 己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、聚酯多元醇丙烯酸酯、聚醚醇丙烯酸酯,还有一重到二十重,优选三重到十重乙氧基化、丙氧基化或混合乙氧基化和丙氧基化,更特别地仅乙氧基化的新戊二醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷或季戊四醇的(甲基)丙烯酸酯,例如,一重到二十重烷氧基化,更优选乙氧基化的三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯。

[0068] 可辐射固化涂层组合物可包含的本发明制备的光引发剂的量为,例如 0.1 重量%至 10 重量%,基于化合物 (A)、(B) 和 (C) 的总量计。此外,也可存在 0 重量%至 10 重量%,优选 0.1 重量%至 10 重量%的至少一种 UV 稳定剂 (E)、0 重量%至 5 重量%,优选 0.1 重量%至 5 重量%的合适的自由基清除剂 (F)、还有 0 重量%至 10 重量%,优选 0.1 重量%至 10 重量%的其他常规涂料添加剂 (G),各种基于化合物 (A)、(B) 和 (C) 的总量计。合适的稳定剂 (E) 包含,例如,常用的 UV 吸收剂,例如草酰苯胺、三嗪和苯并三唑(后者可作为 **Ciba-Spezialitäten-chemie** 的产品 **Tinuvin[®]** 购得),以及二苯甲酮。合适的自由基清除剂 (F) 的实例为空间位阻胺,例如 2,2,6,6-四甲基哌啶、2,6-二叔丁基哌啶或其衍生物,例如二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯。常规涂层添加剂 (G) 可以为,例如,抗氧化剂、活化剂(促进剂)、填料、颜料、染料、抗静电剂、阻燃剂、增稠剂、触变剂、表面活性剂、粘度调节剂、塑化剂或螯合剂。增稠剂为,例如,经自由基(共)聚合的(共)聚合物,常规有机和无机增稠剂例如羟甲基纤维素或膨润土。螯合剂可以为,例如,乙二胺乙酸及其盐,以及 β -二酮。填料包括,例如,硅酸盐(其可通过水解四氯化硅制得,例如 Degussa 生产的 **Aerosil[®]**)、硅藻土、滑石、硅酸铝、硅酸镁、碳酸钙等。

[0069] 本发明的涂层材料适用于涂覆基底例如木材、纸、织物、皮革、无纺布、塑料表面、玻璃、陶器、矿物建筑材料,例如成型水泥砖和纤维水泥板、或是涂覆或未涂覆的金属,优选塑料或金属,更特别地以薄膜和箔的形式,更优选金属。这种涂料组合物可更特别地用于机车表面整修或大车辆表面修饰和飞行器领域中的底漆、底漆-表面涂料、有色面漆和清漆材料。更特别地,本发明的涂层材料可用作或用于机车的清漆和面漆材料(一种或多种)。进一步优选的应用领域是罐涂料和卷线涂料。

实施例

[0070] 实施例 1(本发明) :可聚合光引发剂

[0071] 在经稀空气 (氧气分率 6%) 部分惰性化的反应装置中装入 700kg 的 4- 羟基二苯甲酮。在稀空气持续地通入反应装置的同时, 泵入 2250kg 的甲基乙基酮 (MEK, 新鲜的或是从之前批次中回收的) 和 375kg 的三乙胺。用 175g 的 2,2,6,6- 四甲基哌啶氧自由基 (TEMPO) 稳定这一批料。之后, 在 40℃ 的内部温度下计量加入 737kg 丙烯酰基氧丁基氯甲酸酯, 然后继续搅拌 20 小时。之后, 计量加入 1030kg 5% 浓度的盐酸。将下部水相分离除去, 包含有价值的产物的有机相用 150g TEMPO 稳定。为除去残留三乙胺和水, 蒸馏除去存在的一部分溶剂。之后用 2.5kg 氢醌单甲醚的 MEK 溶液进行稳定, 然后用甲基乙基酮稀释到所需的浓度。将反应器的所含物冷却到 -10℃ 然后通过一个过滤器排出。这样获得了一种含量为 35 重量% 的可聚合光引发剂的甲基乙基酮溶液, 产率为约 93% (基于 4- 羟基二苯甲酮计)。

[0072] 共聚物和热熔 PSA 的制备 :

[0073] 将下列成分在甲基乙基酮中进行自由基共聚, 制备了一种共聚物溶液 :

[0074] 初始进料 :15.5kg 甲基乙基酮

[0075] 进料 1 :79.5kg 丙烯酸正丁酯

[0076] 4.2kg 丙烯酸

[0077] 0.6kg 实施例 1 的光引发剂 (在甲基乙基酮中的溶液, 大约 35% 浓度)

[0078] 进料 2 :0.1kg 自由基引发剂

[0079] 这些成分在 81℃ 的温度下进行聚合, 组分经过 4 小时的过程进料。

[0080] 共聚物的 K 值 :48-52。

[0081] 将共聚物溶液中的溶剂蒸发制得热熔 PSA。

[0082] 实施例 2 (非本发明, 现有技术)

[0083] 以实施例 1 中的方法制备了一种可聚合光引发剂、一种共聚物溶液和一种热熔 PSA, 不同在于光引发剂在邻二甲苯中制备, 而不是在甲基乙基酮中制备, 并且使用光引发剂的邻二甲苯溶液制备了共聚物溶液 (大约 35% 浓度)。

[0084] 性质 :

[0085] 根据实施例 1 和实施例 2 制备的热熔 PSA 的性质概述于表 1 中。

[0086] 表 1

[0087]

	实施例 1	实施例 2
VOC 含量	160ppm	240ppm
挥发性芳香烃含量	0ppm	70ppm
黄度指数 ¹⁾	50	80

[0088] ¹⁾ 铂钴色号 (HAZEN 色号), 根据 DIN EN ISO 6271-1

[0089] 实施例 3 : 电缆捆束带

[0090] 本发明的电缆捆束带可例如如下生产。使用一个旋转杆喷嘴, 将根据实施例 1 制备的本发明的可 UV 交联的丙烯酸酯热熔胶粘剂以 50m/min 的速率应用在无纺织物载体上

(例如 Maliwatt, 基重 80g/m^2 , 线密度 22, 购自 Cottano)。可以用多种方法进行涂覆。在一个变化方案中, 例如, 在 90 到 110°C 的温度下将胶粘剂以 80g/m^2 用直接涂覆法涂在无纺织物上, 并对底部涂覆轴进行温度调节。在另一个方案中, 将胶粘剂以 50g/m^2 涂在带子上然后在可调节温度的层压台中在 80°C 于 8bar 的压力下转移到无纺织物载体上。这个方案可以特别方便地控制胶粘剂在载体材料上的固定, 避免胶粘剂发生不允许的透印。在该单元进一步的带处理过程中, 带有涂层的无纺织物载体在 UV 灯下交联 (例如, 用 6 个各自为 120W/cm 的中压汞灯)。交联程度可以通过 UV 剂量来调节, 使得可分别设定技术性能 (包括粘结强度和展开力)。涂覆和照射过的无纺织物载体可以在卷芯机中缠绕在芯上, 缠绕至所需的长度, 然后在自动切割机中转变为所需的宽度。

[0091] 这种胶粘带显著地具有相当低的挥发性有机化合物含量, 更特别地不含挥发性芳香烃。

[0092] 实施例 4: 衬片

[0093] 本发明的衬片可例如如下生产。用旋转杆喷嘴向每单位面积的密度为 56g/m^2 的聚烯烃衬片薄膜载体上, 以 80m/min 的速度施用一种根据实施例 1 制备的本发明的可 UV 交联的丙烯酸酯热熔胶粘剂, 用量为 38g/m^2 , 温度为 145°C 。可以通过对底部涂覆轴进行热调节而获得对载体足够的固定力。涂覆的材料用紫外光照射而交联, 例如用四个各为 120W/cm 的中压汞灯。交联程度可以通过 UV 剂量来调节, 从而可分别设定相应的技术性能 (包括粘结强度和展开力)。将涂覆的薄膜与硅化纸层压, 卷成一捆, 然后进一步处理形成胶粘带卷轴。

[0094] 这种衬片显著地具有相当低的挥发性有机化合物含量, 尤其是不含挥发性芳香烃。

[0095] 实施例 5: 可自我卷绕的电缆捆束带

[0096] 本发明的可自我卷绕的电缆捆束带可例如如下生产。将根据实施例 1 制备的本发明的可 UV 交联的丙烯酸酯热熔胶粘剂以 80g/m^2 涂在基重量为 40g/m^2 , 厚度为 0.3mm 的聚丙烯纺粘无纺布材料上。或者也可以使用聚酯纺粘无纺布。在涂覆后, 载体能够以低张力自我卷绕。当胶粘带用于捆束电缆束时, 通过施用压花图案, 可进一步改善抑制噪声的效果。可以选择胶粘剂的交联程度以及涂覆和转化的缠绕参数, 以使胶粘带不会阻塞。

[0097] 这种胶粘带显著地具有相当低的挥发性有机化合物含量, 尤其是不含挥发性芳香烃。

[0098] 实施例 6: 可自我卷绕的通用胶粘带

[0099] 本发明的可自我卷绕的通用胶粘带可例如如下生产。将根据实施例 1 制备的本发明的可 UV 交联的丙烯酸酯热熔胶粘剂以 90g/m^2 涂在基重为 50g/m^2 , 厚度为 0.5mm 的聚丙烯纺粘无纺材料上。或者也可以使用聚酯纺粘无纺布。在涂覆后, 载体以低张力自我卷绕。

[0100] 这种胶粘带显著地具有相当低的挥发性有机化合物含量, 尤其是不含挥发性芳香烃。