



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102007191 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 28

(21) 申请号 200980113243. 3

C08L 33/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 07

C09J 133/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 220/18 (2006. 01)

61/044, 748 2008. 04. 14 US

C08L 33/10 (2006. 01)

12/337, 185 2008. 12. 17 US

审查员 乌兰

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 10. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/039756 2009. 04. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02009/129087 EN 2009. 10. 22

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 科德尔·M·哈迪 约翰·W·弗兰克

曾启明

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

C09J 133/08 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

(甲基)丙烯酸 2-辛酯粘合剂组合物

(57) 摘要

本发明描述了一种压敏粘合剂组合物,所述压敏粘合剂组合物包含(甲基)丙烯酸 2-辛酯、(甲基)丙烯酸共聚物和可选的交联剂。所述粘合剂组合物可以衍生自可再生资源并且提供良好的剥离、剪切和高温稳定性。

1. 一种包含共聚物的粘合剂组合物,所述共聚物为以下物质的反应产物:

- 1) 30 重量%至小于 90 重量%的(甲基)丙烯酸 2-辛酯;
- 2) 0.5 重量%至 20 重量%的(甲基)丙烯酸共聚单体;和
- 3) 其它单体,

其中所述(甲基)丙烯酸 2-辛酯为 2-辛醇与丙烯酸的反应产物,其中所述 2-辛醇具有 1.0×10^{-14} 或更高的 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 比率。

2. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述其它单体包括选自丙烯酸正辛酯的单体。

3. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其还包含增粘剂。

4. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其还包含增塑剂。

5. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其还包含交联剂。

6. 根据权利要求 5 所述的粘合剂组合物,其中所述交联剂选自过氧化物、多官能氮丙啶、异氰酸酯、噁唑和环氧化合物。

7. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述(甲基)丙烯酸共聚单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸以及它们的组合。

8. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述共聚物含有 60 重量%至小于 90 重量%的(甲基)丙烯酸 2-辛酯、0.5 重量%至 10 重量%的(甲基)丙烯酸和 10 重量%至 39.5 重量%的(甲基)丙烯酸丁酯。

9. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述共聚物基本上由 60 重量%至小于 90 重量%的(甲基)丙烯酸 2-辛酯、0.5 重量%至 10 重量%的(甲基)丙烯酸和 10 重量%至 39.5 重量%的(甲基)丙烯酸丁酯组成。

10. 一种粘合剂制品,其包括根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物和背衬。

11. 根据权利要求 10 所述的粘合剂制品,其中所述背衬选自聚烯烃、聚苯乙烯、聚酯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚氨酯、聚(偏二氟乙烯)、纤维素和纤维素衍生物。

12. 一种粘合剂组合物,其包含交联的根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物。

13. 一种共聚物,其包含下列物质的反应产物:

- 1) (甲基)丙烯酸 2-辛酯;
- 2) 0.5 重量%至 20 重量%的(甲基)丙烯酸共聚单体;和
- 3) 至少 10 重量%的其它单体,

其中所述(甲基)丙烯酸 2-辛酯为 2-辛醇与丙烯酸的反应产物,其中所述 2-辛醇具有 1.0×10^{-14} 或更高的 $^{14}\text{C}/\text{C}$ 比率。

(甲基)丙烯酸 2-辛酯粘合剂组合物

[0001] 本专利申请要求 2008 年 4 月 14 日提交的临时申请 No. 61/044748 的优先权。

背景技术

[0002] 压敏粘合剂 (PSA) 已知具有包括下列各项的性质：(1) 干粘性和持久粘性，(2) 不超过手指压力下的粘附，(3) 足够的粘附到粘附体或基底上的能力，以及 (4) 足够从粘附体上干净地除去的粘合强度。已发现的可很好地用作 PSA 的材料包括设计并配制以表现出所需粘弹特性的聚合物，所述粘弹特性可实现所期望的粘着力、剥离粘合力与剪切保持力的平衡。PSA 通过通常在室温（例如 20℃）下发粘来表征。PSA 不仅仅因为组合物具有粘性或能够附着到某种表面上而包含这些组合物。

[0003] 已发现仅有限数量的一类聚合物可用作 PSA。在这些聚合物类别中的是天然橡胶和合成橡胶、(甲基)丙烯酸类聚合物、硅氧烷、嵌段共聚物和烯烃。已证明丙烯酸类聚合物尤其可用。丙烯酸类 PSA 在很多情况下是由丙烯酸异辛酯或丙烯酸 2-乙基己酯制备。施加至多种表面时，这些粘合剂具有许多期望的属性，例如高剥离附着力。

[0004] 此外，丙烯酸类 PSA 一般衍生自石油给料。油价的增加以及同时增加的石油衍生产品的价格，已导致许多粘合剂产品的价格和供应不稳定。希望用衍生自可再生能源（例如植物）的那些置换全部或部分的石油基给料，因为这些材料相对便宜，并因此在经济上和社会上都是有益的。因此，对这些衍生自植物的材料的需要已变得日益显著。

发明内容

[0005] 本发明提供了衍生自可再生资源的粘合剂组合物。具体地讲，本发明提供部分地衍生自植物材料的粘合剂组合物。这种材料与石油基给料相比通常具有较高的碳-14 同位素组成。在一些实施例中，本发明还提供了粘合剂制品，其中基底或背衬也衍生自可再生资源。压敏粘合剂组合物包含 (甲基)丙烯酸 2-辛酯 / (甲基)丙烯酸共聚物以及可任选的交联剂。在此所用的 (甲基)丙烯酸酯或 (甲基)丙烯酸包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯。可以将粘合剂组合物直接挤出、涂布或喷雾到将结合至另一基底或表面的基底或表面上。

[0006] 本发明还提供了包括设置在支承件或背衬上的上述压敏 (甲基)丙烯酸系粘合剂的层的粘合剂制品（例如带材等）。支承件可以为防粘基底或衬垫以提供所谓的无基材胶带，在该胶带中暴露的粘合剂可以被设置为与基底或表面接触，并且随后可将防粘衬垫从粘合剂剥离掉以暴露用于粘合至另一基底或表面的粘合剂的另一部分。粘合剂制品可以提供为带材或粘合剂薄片，其可以通过诸如将粘合剂组合物挤出、涂布或喷雾到背衬层上之类的多种已知方法中的任一种制备。压敏 (甲基)丙烯酸类粘合带或薄片可以层合到表面或基底上。带材或薄片还可以被冲切成任何所需的形状。

[0007] 当与 (甲基)丙烯酸辛酯的其它异构体（例如 (甲基)丙烯酸正辛酯和 (甲基)丙烯酸异辛酯）相比时，衍生自 (甲基)丙烯酸 2-辛酯的本发明粘合剂组合物提供了可比的粘合特性。

具体实施方式

[0008] 粘合剂组合物包含

[0009] a) 一种共聚物,其包含:

[0010] 1) 30 至小于 90 重量%的(甲基)丙烯酸 2-辛酯,优选为 60 至小于 90 重量%;

[0011] 2) 0.5 至 20 重量%的羧酸官能性共聚单体,优选为(甲基)丙烯酸;

[0012] 3) 其它单体,以及

[0013] b) 可选的交联剂。

[0014] 可以通过常规技术从 2-辛醇和(甲基)丙烯酸酯衍生物(例如酯、酸和卤酐)制备(甲基)丙烯酸 2-辛酯。2-辛醇可以通过用氢氧化钠处理衍生自蓖麻油的蓖麻酸(或其酯或卤酐),之后将其从副产品癸二酸中蒸馏出而制备。

[0015] 可以与(甲基)丙烯酸酯和羧酸官能性单体共聚的其它单体的例子包括: C_1-C_{10} (甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸苯基酯;丙烯酸正辛酯,例如丙烯酸-2-乙基己酯和(甲基)丙烯酸 6-甲基庚酯;还包括:N-乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯酰胺、 α -烯烃、乙烯基醚、烯丙基醚、苯乙烯和其它芳族乙烯基化合物、马来酸酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、N-乙烯基己内酰胺,以及取代的(甲基)丙烯酰胺,例如 N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-羟乙基(甲基)丙烯酰胺、N-辛基(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基(甲基)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 N-乙基-N-二羟乙基(甲基)丙烯酰胺。

[0016] 可共聚的混合物还可任选地包含链转移剂以控制所得聚合物的分子量。可用的链转移剂的例子包括但不限于选自四溴化碳、醇、硫醇以及它们的混合物那些链转移剂。当存在时,优选的链转移剂为巯基乙酸异辛酯与四溴化碳。基于 100 重量份的总单体混合物,聚合混合物还可包含最多约 0.5 重量份(pbw)的链转移剂,通常约 0.01 至约 0.5 重量份,优选为约 0.05 至约 0.2 重量份。

[0017] 在本发明的操作中,共聚物可以通过以下技术聚合,包括(但不限于)常规技术溶剂聚合、乳液聚合、无溶剂型本体聚合,以及辐射聚合(包括使用紫外光、电子束和 γ 辐射的工艺)。单体混合物可以包含聚合引发剂,尤其是热引发剂或光引发剂类型,并且是以有效聚合共聚单体的量。

[0018] 在制备用于本发明的(甲基)丙烯酸酯粘合剂聚合物中,可用的引发剂是当暴露于热或光时产生激发单体混合物(共)聚合的自由基的引发剂。可以采用浓度范围为每 100 重量份单体组合物约 0.0001 至约 3.0 重量份,优选约 0.001 至约 1.0 重量份,并且更优选约 0.005 至约 0.5 重量份的这些引发剂。

[0019] 一种典型乳液聚合法的进行方式是,在加热情况下(通常温度为 50 至 95°C)搅拌水、单体、表面活性剂、引发剂和任选的其它添加剂。认为单体移入表面活性剂胶束内,并在那里聚合成聚合体微粒。

[0020] 一种典型溶液聚合法的进行方式是,向反应容器中加入单体、合适的溶剂和可选的链转移剂,加入自由基引发剂,用氮气吹扫,并保持反应容器为高温(通常为约 40 至 100°C),直到反应完成,通常需耗时约 1 至 20 小时,这取决于批量大小和温度。溶剂的例子是甲醇、四氢呋喃、乙醇、异丙醇、丙酮、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯和乙二醇烷基醚。可以单独使用这些溶剂或使用它们的混合物。

[0021] 合适的引发剂包括(但不限于):选自偶氮化合物的那些,例如 VAZO 64(2,2'-偶氮二(异丁腈))、VAZO 52(2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈))和 VAZO 67(2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈)),得自 E. I. du Pont de Nemours Co.;过氧化物,例如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰;以及它们的混合物。优选的油溶性热引发剂是(2,2'-偶氮二-(2-甲基丁腈))。当使用引发剂时,按压敏粘合剂中 100 重量份的单体组分计,引发剂可以占约 0.05 至约 1 重量份,优选占约 0.1 至约 0.5 重量份。

[0022] 在典型的光聚合方法中,可以在存在光聚合引发剂(即,光引发剂)的情况下用紫外(UV)线照射单体混合物。优选的光引发剂可以商品名 IRGACURE 和 DAROCUR 从 Ciba Speciality Chemical Corp. (Tarrytown, NY) 购得并且包括 1-羟基环己基苯基甲酮(IRGACURE 184)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙-1-酮(IRGACURE 651)、二(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基氧化膦(IRGACURE 819)、1-[4-(2-羟乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(IRGACURE 2959)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮(IRGACURE 369)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮(IRGACURE 907)和 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(DAROCUR 1173)。特别优选的光引发剂是 IRGACURE 819、184 和 2959。

[0023] 还可以采用如下方法制备聚合物:无溶剂型聚合法,例如在美国专利 No. 4,619,979 和 4,843,134 中描述连续自由基聚合法;在美国专利 No. 5,637,646 中描述的使用间歇式反应器的基本绝热聚合法;以及在美国专利 No. 5,804,610 中描述的描述用于聚合包装的预粘合剂组合物的方法。

[0024] 包装材料由当与基料共聚物或增塑压敏粘合剂组合物混合时基本上不会不利地影响所需的压敏粘合剂特性的材料制成。由压敏粘合剂和包装材料的混合物制备的热熔融涂布的压敏粘合剂与单独由压敏粘合剂制备的热熔融涂布的压敏粘合剂相比具有改善的压敏粘合剂特性。

[0025] 包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反应所需的波长下可充分透过紫外线辐射的膜材料。如美国专利 No. 4,181,752 所述,聚合反应可通过暴露于紫外线(UV)辐射而实现。在一个优选的实施例中,使用发射光谱大于 60%(优选大于 75%)、波长在 280 至 400 纳米(nm)范围内的紫外黑灯,并采用介于约 0.1 至约 25mW/cm²

[0026] 之间的辐射强度,来实现聚合反应。在另一个优选的无溶剂型聚合法中,本发明的压敏粘合剂根据美国专利 No. 4,181,752 中描述的技术(在此以引用方式并入)通过光引发的聚合法制备。将共聚单体和光引发剂在没有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,以获得可涂布的浆料。作为另外一种选择,将单体和光引发剂在没有溶剂的情况下混合并且部分地聚合以制备浆料。随后向浆料中加入增塑剂以制备可涂布的混合物用于进一步聚合。在另一方法中,可以将单体和增塑剂与触变剂(例如热解法亲水性二氧化硅)混合以实现可涂布的厚度。随后将交联剂和任何其它成分加入预聚合的浆料或增稠的增塑单体混合物中。作为另外一种选择,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。

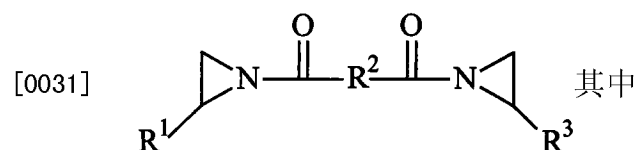
[0027] 将所得组合物涂布到基底(其可透过紫外线辐射)上并且在惰性(即,无氧气)气氛中如氮气气氛中通过暴露于紫外线辐射来聚合。适合的基底的实例包括防粘衬垫(如硅氧烷防粘衬垫)和条带背衬(其可以为涂底漆或未涂底漆的纸张或塑料)。还可以通过

用几乎完全透过紫外线辐射的塑料薄膜覆盖可聚合涂层,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薄膜来实现充分的惰性气氛。或者,作为覆盖可聚合涂层的替代方法,如美国专利 No. 4, 303, 485 所描述,可在可聚合浆料中加入可氧化锡化合物来增加浆料的抗氧化性。其中,紫外线光源在 280nm 和 400nm 之间(更优选为 300nm 和 400nm 之间)优选地具有 90% 的发射率,在 351nm 处发射率最大。

[0028] 可以制备第一组分聚合物(如通过溶液聚合,然后分离)。在交联之前,在制备中使用的任何残余的单体和/或溶剂都可以通过诸如蒸馏、真空蒸发等之类的常规技术移除,以使残留量降低至小于 2 重量%。可以在存在适合的溶剂(例如不与单体的酸或酯官能团反应的乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃)的情况下进行聚合反应。

[0029] 为了增加聚(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂的粘合强度,可将可选的交联剂掺入粘合剂组合物中。两种主要类型的化学交联剂为示例性的。第一交联添加剂为热交联剂,例如多官能氮丙啶、异氰酸酯、**噁唑**和环氧化合物。氮丙啶交联剂的一个例子是 1,1'-(1,3-亚苯基二羰基)-二-(2-甲基氮丙啶)(CAS 号 7652-64-4)。其它双酰胺交联剂在 U. S. 6, 893, 718 (Melancon 等人)中有所描述,将其以引用的方式并入本文中。常用的多官能异氰酸酯交联剂是三羟甲基丙烷甲苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯和本领域中已知的其它物质。可以将这种化学交联剂在聚合反应之后加入溶剂型 PSA 中,并在烘箱干燥涂布的粘合剂期间热活化该化学交联剂。

[0030] 双酰胺交联剂可以是由下式表示的化合物



[0032] R^1 和 R^3 独立地选自 H 和 C_nH_{2n+1} , 其中

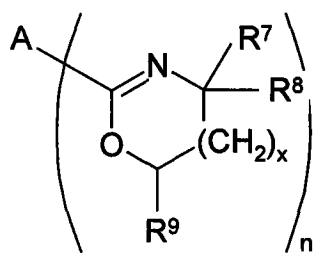
[0033] n 是从 1 到 5 的整数,

[0034] R^2 是二价基,选自苯基、取代苯基、三嗪和 $-C_mH_{2m}-$ (其中 m 是 1 至 10 的整数)以及它们的组合。

[0035] 可用于本发明的多官能**噁唑**交联剂为每个分子含有两个或多个基团的那些,选自 2-**噁唑**啉、2-**噁唑**酮以及它们的组合。优选的 1,3-**噁唑**基杂环化合物 (1,3-oxazyl heterocyclic compound) 为 1,3-**噁唑**啉,并且尤其优选的 1,3-**噁唑**啉为 2-苯基-2-**噁唑**啉。二**噁唑**啉通常衍生自多元羧酸,这种多元羧酸包括(但不限于)芳酸;例如,间苯二甲酸、对苯二甲酸、5-叔丁基间苯二甲酸、均苯三甲酸、1,2,4,5-苯四羧酸和 2,6-萘二羧酸。优选的多元羧酸包括间苯二甲酸、对苯二甲酸和均苯三甲酸。

[0036] 可用于本发明的多官能 1,3-**噁唑**基杂环化合物可以通过多元羧酸对应的酯和链烷醇胺的反应方便地制备。包括二**噁唑**啉的聚(1,3-**噁唑**基杂环)化合物的非限制性例子为具有由下列式 I 表示的核心的一些:

[0037]



[0038] 其中A选自以下物质组成的组：具有1至20个碳原子的环状或无环脂族部分或取代的环状或无环脂族部分，或由具有6至20个碳原子的芳族（芳基）一或多核或脂族取代的芳基残基，以及由包括约2至200,000个重复单元的聚合物或低聚物残基；

[0039] R^7 独立地表示H、 CH_3 、 CH_2CH_3 或 C_6H_5 ；

[0040] R^8 和 R^9 独立地表示H或 CH_3 ，优选 R^7 和 R^9 两者不都为 CH_3 ；

[0041] x表示0或1的整数。

[0042] n为2或更大的整数，优选2或3。

[0043] 可用的多官能**噁唑啉**交联剂包括（但不限于）4,4'-5,5'-四氢-2,2'-二**噁唑啉**（即2,2'-双（2-**噁唑啉**））；2,2'-(链烷二基)双[4,5-二氢**噁唑啉**]，例如2,2'-(1,4-丁二基)双[4,5-二氢**噁唑啉**]和2,2'-(1,2-乙二基)双[4,5-二氢**噁唑啉**]；2,2'-(亚芳基)双[4,5-二氢**噁唑啉**]，例如2,2'-(1,4-亚苯基)双[4,5-二氢**噁唑啉**]；2,2'-(1,5-萘)双[4,5-二氢**噁唑啉**]和2,2'-(1,8-萘)双[4,5-二氢**噁唑啉**]；磺酰基、氧基、硫基或烯基双2-(亚芳基)[4,5-二氢**噁唑啉**]，例如磺酰基双2-(1,4-亚苯基)双[4,5-二氢**噁唑啉**]，氧基双2-(1,4-亚苯基)双[4,5-二氢**噁唑啉**]，硫基双2-(1,4-亚苯基)双[4,5-二氢**噁唑啉**]和亚甲基双2-(1,4-亚苯基)双[4,5-二氢**噁唑啉**]；2,2',2''-(亚芳基三[4,5-二氢**噁唑啉**]，例如2,2',2''-(1,3,5-亚苯基三[4,5-二氢**噁唑啉**]；2,2',2'',2'''-(亚芳基四[4,5-二氢**噁唑啉**]，例如2,2',2'',2'''-(1,2,4,5-亚苯基四[4,5-二氢**噁唑啉**]以及具有**噁唑啉**端基的低聚和聚合物材料。

[0044] 通常，选择（甲基）丙烯酸共聚单体和交联剂的相对量，以便交联剂官能团（例如酰胺、**噁唑啉**、异氰酸酯或环氧官能团）的当量数与羧酸基团的当量数的比率小于或等于约0.1。更通常地是，酰胺基团的当量数与羧酸基团的当量数的比率小于约0.05，通常会介于0.0001和0.05之间。最通常地是，交联剂官能团的当量数与羧酸基团的当量数的比率会介于0.0001和0.05之间。

[0045] 在另一个实施例中，可以采用依靠自由基进行交联反应的化学交联剂。将试剂（例如过氧化物）作为自由基源。当充分受热时，这些前体将生成导致聚合物交联反应的自由基。常用的自由基生成试剂是过氧化苯甲酰。仅需要少量的自由基产生剂，但比起双酰胺和异氰酸酯试剂需要的那些，自由基产生剂通常需要更高的温度以完成交联反应。第二种类型的交联添加剂是通过高强度紫外（UV）光活化的光敏交联剂。用于（甲基）丙烯酸PSA的两种常用光敏交联剂为二苯甲酮和共聚芳族酮单体，如在美国专利No. 4,737,559(Kellen等人)中所述。可后加入溶液聚合物并被紫外光活化的另一种光交联剂为三嗪，例如，2,4-二（三氯甲基）-6-（4-甲氧基苯基）-s-三嗪。这些交联剂由从诸如中压汞灯或紫外黑灯之类的来源生成的紫外光活化。

[0046] 可用的多异氰酸酯包括脂族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯和芳族二异氰酸酯，

以及它们的混合物。多种这类二异氰酸酯为市售的。适合的二异氰酸酯的代表性例子包括六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMHDI)、间和对四甲基二甲苯二异氰酸酯 (TMXDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、萘二异氰酸酯 (NDI)、苯二异氰酸酯、异佛乐酮二异氰酸酯 (IPDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、双(4-异氰酸酯基环己基)甲烷 (H_{12} MDI) 等,以及它们的混合物。可用的多异氰酸酯还包括上述列出的单体多异氰酸酯的衍生物。这些衍生物包括(但不限于)含缩二脲基团的多异氰酸酯,例如以商品名 DESMODUR N-100 得自 Bayer Corp. (Pittsburgh, Pa) 的六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 的缩二脲加合物;含异氰酸酯基团的多异氰酸酯,例如以商品名 DESMODUR N-3300 得自 Bayer Corp. (Pittsburgh, Pa) 的含异氰酸酯基团的多异氰酸酯;以及含聚氨酯基团、异氰酸酯二聚体基团、碳二亚胺基团、尿基甲酸酯基团等的多异氰酸酯等。如果需要,可以加入少量的一种或多种具有三个或更多个异氰酸酯基团的多异氰酸酯,以影响交联的程度。优选的多异氰酸酯包括脂族二异氰酸酯及其衍生物,IPDI 最优选。

[0047] 诸如单烯键不饱和单烷氧基、二烷氧基和三烷氧基硅烷化合物(包括(但不限于)甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(得自 Gelest, Inc. (Tullytown, Pa.))、乙烯基二甲乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷等)的可水解的、可自由基共聚的交联剂也是可用的交联剂。也可以使用高能量电磁辐射例如 γ 或电子束辐射来实现交联。在这种情况下,可以不需要交联剂。

[0048] 可以让可聚合的混合物中包含其它添加剂或在配混或涂布时加入其它添加剂以改变压敏粘合剂的特性。这种添加剂包括颜料、增粘剂、填充剂(例如玻璃或聚合物泡或珠)(其可以为膨胀或不膨胀的)、疏水性或亲水性二氧化硅、碳酸钙、玻璃或合成纤维、发泡剂、韧化剂、增强剂、阻燃剂、抗氧化剂和稳定剂。以足够的量加入添加剂以获得所需的最终特性。

[0049] 如果使用其它添加剂,则基于总粘合剂聚合物的干重,最多约 40 重量%,优选低于 30 重量%,更优选低于 5 重量%将是合适的。

[0050] 可以将本领域中常用于赋予或增强压敏粘合剂组合物粘性的多种树脂(或合成)材料用作增粘剂(即,增粘树脂)。例子包括松香、甘油或季戊四醇的松香酯、加氢的松香、聚萘烯树脂(例如聚合的 β -萘烯)、苯并呋喃茚树脂、“C5”和“C9”聚合的石油馏分等。

[0051] 此类粘性调节剂的使用在本领域是通用的,如 Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, Second Edition, D. Satas, ed., Van Nostrand Reinhold, New York, N. Y., 1989(《压敏粘合剂技术手册》, D. Satas 编辑, Van Nostrand Reinhold (New York, N. Y.), 1989 年第二版)中所述。加入所需数量的增粘树脂以获得期望的粘着水平。适合的市售增粘剂的例子包括合成酯树脂(例如以商品名 FORAL 85 得自 Hercules Inc. (Wilmington, Del.) 的那些)和脂族/芳族烃树脂(例如以商品名 ESCOREZ 2000 得自 Exxon Chemical Co. (Houston, Tex.) 的那些)。这通常通过向每 100 重量份的丙烯酸酯共聚物中加入 1 重量份至约 300 重量份的增粘树脂来实现。选择增粘树脂从而得到具有足够粘性程度的丙烯酸酯共聚物,以保持所得组合物在包括剪切和剥离附着力的压敏粘合剂特性上平衡。如在本领域中已知的,不是所有的增粘树脂都以相同的方式与丙烯酸酯共聚物相互作用;因此,需要一些微量实验来选择正确的增粘树脂并且以实现最佳的粘合性能。这种微量实验完全在粘合剂领域中技术人员的能力范围内。

[0052] 所选择的用于本发明可聚合组合物的增塑剂具有一系列特性。一般来讲,增塑剂可以是液体或固体,具有一系列分子量和结构,与基料共聚物相容,为单体或聚合物,为非挥发性的和非反应性的。另外,固体和液体的、单体和聚合物的混合物以及增塑剂的其它组合都可用于本发明。

[0053] 一般来讲,液体增塑剂可容易地与基料共聚物混合和/或可以选择液体增塑剂与共聚单体混溶以用于使用本体聚合法制备的增塑压敏粘合剂组合物。另外,可以将液体增塑剂直接递送到非粘性基料共聚物或递送到已涂布基料共聚物的膜上,并且通常被快速吸收以激活压敏粘合剂特性。

[0054] 尽管在一定程度上使用更具挑战,但固体增塑剂可以有利地用于期望控制基料共聚物的增塑作用的应用、工艺或制品中。例如,如果基料共聚物和增塑剂组分两者均为固体并且为非粘性的,则在熔融配混之前可以容易地传送并处理可热熔融加工的压敏粘合剂组合物。一旦加热到固体增塑剂的熔融温度或玻璃化转变温度,基料共聚物就会被增塑并且混合物呈现出压敏粘合剂特性。

[0055] 另外,增塑剂可以具有一系列分子量和结构。也就是说,增塑剂在本质上可以为聚合物型的或单体的。通常,单体增塑剂衍生自低分子量的酸或醇,随后分别用单官能醇或单官能酸将低分子量的酸或醇酯化。这些的例子为一元酸和多元酸(multibasic acid)的酯,例如肉豆蔻酸异丙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯、己二酸二丁酯、癸二酸二丁酯等。可用的聚合物型增塑剂为非丙烯酸类的并且通常衍生自阳离子或自由基可聚合的、缩合可聚合的或开环可聚合的单体,以制备低分子量聚合物。这些聚合物型增塑剂的例子包括诸如聚氨酯、聚脲、聚乙烯醚、聚醚、聚酯等之类的材料。如本申请中所用的“非丙烯酸的”指聚合物型增塑剂包含小于约 20 重量%的任何(甲基)丙烯酸单体。

[0056] 另外,可用的增塑剂为非反应性的,从而抑制与基料共聚物的共聚单体发生共聚。因此,一般不使用具有丙烯酸酯官能团、甲基丙烯酸酯官能团、苯乙烯官能团或其它烯键式不饱和、自由基反应性官能团的增塑剂。

[0057] 尤其可用的增塑剂包括重均分子量为约 150 至约 5,000,优选约 150 至约 1,500 的聚环氧烷,例如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚乙二醇;烷基或芳基官能化的聚环氧烷,例如 PYCAL 94(聚环氧乙烷的苯基醚,可从 ICI Chemicals 商购获得);苯甲酰官能化的聚醚,例如 BENZOFLEX 400(二苯甲酸聚丙二醇酯,可从 Velsicol Chemicals 商购获得)和聚环氧乙烷的一甲基醚;单体己二酸酯,例如己二酸二辛酯、己二酸二丁氧基乙氧基乙酯和己二酸二丁氧基丙氧基丙酯;聚合物己二酸酯,如聚酯己二酸酯;柠檬酸酯例如柠檬酸乙酰基三正丁基酯、邻苯二甲酸酯例如邻苯二甲酸丁苄酯、1,2,4-苯三酸酯、癸二酸酯、聚酯,例如已知商品名为 Paraplex(得自 C. P. Hall Co.)的那些;磷酸酯,例如已知商品名为 Santicizer 的那些(得自 Ferro),例如二磷酸-2-乙基己基二苯酯和磷酸-叔丁基苯基二苯酯;戊二酸酯,例如 Plasthall 7050(得自 C. P. Hall Co. 的二烷基二醚戊二酸酯);以及它们的混合物。

[0058] 增塑剂可以每 100 重量份的共聚物约 1 至 100 重量份的量使用。最优选地,相对于共聚物的重量,增塑剂以高达 10 重量%增塑剂的量存在。

[0059] 压敏粘合剂组合物可以施加至任何适合的基底,该任何适合的基底可以是薄片、纤维或成形制品。然而,优选的基底为用于压敏粘合剂产品的那些。

[0060] 本发明还提供了粘合剂制品,该粘合剂制品包括设置在背衬或适合的基底上的固化粘合剂组合物。除了多种传统的压敏粘合剂制品(例如带材、标签、贴花、无基材胶带以及其它制品)外,压敏粘合剂制品可用于装饰性制品、光控制和光学制品。

[0061] 可用作用于本发明的粘合剂制品的柔性支承件或背衬的合适材料包括(但不限于)聚烯烃(例如聚乙烯、聚丙烯(包括全同立构聚丙烯)、聚苯乙烯)、聚酯(包括聚(对苯二甲酸乙二酯))、聚氯乙烯、聚(对苯二甲酸丁二酯)、聚(己内酰胺)、聚乙烯醇、聚氨酯、聚(偏氟乙烯)、纤维素和纤维素衍生物(例如醋酸纤维素和玻璃纸)等。可用于本发明的市售背衬材料包括牛皮纸(得自 Monadnock Paper, Inc.);纺粘聚(乙烯)和聚(丙烯),例如 Tyvek™ 和 Typar™(得自 DuPont, Inc.);以及由聚(乙烯)和聚(丙烯)得到的多孔膜,例如 Teslin™(得自 PPG Industries, Inc.) 和 Cellguard™(得自 Hoechst-Celanese)。

[0062] 用作可用于粘合组合物的常规条带背衬的柔性背衬材料的典型例子包括由纸、塑料膜,例如聚丙烯、聚乙烯、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二酯或聚乳酸),醋酸纤维素、乙基纤维素、它们的共聚物以及它们的衍生物制成的那些。可使用由共混聚合物或多片层构成的膜。背衬也可以用织物(诸如由合成或天然材料丝线形成的织造物,例如棉、尼龙、人造丝、玻璃、陶瓷材料等)或非织造织物(例如天然纤维、合成纤维或它们的共混物的气纺纤网)来制备。背衬还可以用金属、金属化聚合物薄膜或陶瓷片状材料制成,可以制成通常所知的用于压敏粘合剂组合物(诸如标签、条带、招牌、覆盖件、标记等)的任何制品的形状。

[0063] 使用改进的适合特殊基底的常规涂布技术将上述粘合剂组合物涂布在基底上。例如,可以通过诸如辊涂、刷涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂、展涂、线涂、凹版印刷涂布、刮粉刀涂布和模具涂布之类的方法将这些组合物施加至多种固体基质上。通过这些多种多样的涂覆方法,可以将这些组合物按照不同厚度涂覆在基质上,从而使得这些组合物得到更广泛的应用。

[0064] 涂层厚度将根据多种因素而变化,例如特殊应用、涂层制剂和基底性质(例如它的吸光度、孔隙度、表面粗糙度、织、化学组成等)。设想为 2 至 250 微米(干厚),优选为约 10 至 200 微米的涂层厚度。可涂布的粘合剂组合物可以为用于后续涂布的任何期望的浓度,通常为 30 至 70 重量%固体,更通常地介于 65 和 35 重量%固体之间,剩余的为溶剂或水。可以通过进一步稀释粘合剂组合物,或者通过局部干燥来达到所需浓度。

[0065] 柔性支承件或背衬也可以包括防粘涂布基底。提供粘附转印条带时,通常采用这种基底。防粘涂布基底的例子在本领域中是熟知的。以举例的方式,它们包括涂覆硅氧烷的牛皮纸等。本发明的条带还可掺入低粘合背胶(LAB)和/或底漆。通常,在涂覆粘合剂之前,将底漆涂敷到同一条带背衬表面作为粘合剂,而将 LAB 施加到与承载压敏粘合剂的表面相背的条带背衬表面。LAB 和底漆在本领域中是已知的。

[0066] 实例

[0067] 这些实例仅仅是用于示例性目的,无意于限制权利要求书的范围。除非另外指明,实例和说明书其余部分中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。除非另外指明,所用溶剂和其它试剂均得自 Sigma-Aldrich Chemical Company(Milwaukee, Wisconsin)。

[0068] 缩写表

缩写或商品名	描述
2-OA	丙烯酸 2-辛酯
IOA	丙烯酸异辛酯
BA	丙烯酸丁酯
MAA	甲基丙烯酸
2-EHA	丙烯酸 2-乙基己酯
AA	丙烯酸
[0069] DS-10	Rhodacal DS-10, 十二烷基苯磺酸钠, 从 Rhodia Corporation (Courbevoie, France) 商购获得
VAZO 64	可从 DuPont (Wilmington, DE) 商购获得的偶氮二(异丁腈)自由基引发剂
B-212	双酰胺交联剂, 1,1'-间苯二酰基-双(2-甲基氮丙啶) (CAS 号 7652-64-4), 将其溶于甲苯中形成 5 重量%的双酰胺溶液。
PLA	可从 BIAx International, Inc. (Wingham, Ontario) 商购获得的具有 41 微米 (1.6 密耳) 厚度的聚乳酸薄膜。

[0070] 测试方法

[0071] 剥离粘接强度测试

[0072] 除了使用玻璃基底代替不锈钢之外,所使用的剥离粘接强度测试方法与测试方法 ASTM D3330-78 相似。通过在带材上滚动 2 千克 (4.5 磅) 的辊,将两条 1.3 厘米 (0.5 英寸) 的样品带材带粘附到玻璃板上。使粘合的组件在室温下保持约一分钟,并且使用 IMASS 滑动 / 剥离测试器 (3M90 型,从 Instrumentors Inc. (Strongsville, OH) 商购获得),以 229 厘米 / 分钟 (90 英寸 / 分钟) 的速率测试 180° 剥离粘附力。剥离力以盎司 / 0.5 英寸测量并转换为牛顿 / 分米 (N/dm)。对样品进行三次测定,取平均值。除非另外指定,该测试在 23°C 和 50% 的相对湿度下操作。

[0073] 剪切强度测试

[0074] 所用的剪切强度测试方法与测试方法 ASTM D-3654-78、PSTC-7 相同。将宽 1.3 厘米 (0.5 英寸) 的样品带材带粘附到不锈钢钢板上,并在钢板上将其切割为 1.3 厘米乘 1.3 厘米 (0.5 英寸乘 0.5 英寸) 的正方形。用 2 千克 (4.5 磅) 的砝码从粘附部分上滚过。将 1,000 克重的砝码附接到每个样品上,一直悬挂到所述样本失效为止。对样品进行三次测定,取测得的失效时间的平均值。除非另外指定,该测试在 23°C 和 50% 的相对湿度下操作。

[0075] 制备实例: 丙烯酸 2-辛酯

[0076] 在一个典型的制备过程中,对 2-辛醇 (268.51 克, 2.1 摩尔)、AA (183.75 克, 2.6 摩尔)、对-甲苯磺酸一水合物 (5.00 克, 26 毫摩尔)、甲苯 (250 克) 和吩噻嗪 (1.0 克) 的混合物进行加热,使其回流。使用 Dean Stark 蒸馏阱将水从甲苯 / 水共沸物中分离出来。

在回流 6 小时之后,在蒸馏阱中共收集到 37 毫升的水。用 1 摩尔的含水氢氧化钠 (200 毫升) 洗涤反应混合物,并在减压下将其浓缩。在减压 (65 至 67°C, 2mmHg) 下蒸馏剩下的油,得到无色油产物 (产量为 248.6 克)。

[0077] 溶液聚合和乳液聚合

[0078] 2-OA 与其它单体的溶液共聚和乳液共聚通过将表 1 中示出的材料在玻璃广口瓶中掺混,用氮气吹扫 5 分钟并密封该广口瓶完成。将广口瓶置于设置为 70°C 的耐洗牢度试验仪中,保持 20 个小时。使用具有 RV-4 轴的 Brookfield 粘度计测定溶液聚合物的粘度。

[0079] 表 1

实例	组合物	粘度 (厘泊)
1	14g 2-OA、2.8g AA、23.2g BA、60g 乙酸乙酯、0.088g Vazo 64	11200
2	18g 2-OA、1g AA、1g MAA、16g IOA、4g 2-EHA、60g 乙酸乙酯、0.088g Vazo 64	1100
3	22g 2-OA、2g AA、16g 2-EHA、60g 乙酸乙酯、0.088g Vazo 64	1100
4	26g 2-OA、2g MAA、12g BA、60g 乙酸乙酯、 0.088g Vazo 64	1080
[0080] 5	30g 2-OA、2g AA、8g 2-EHA、60g 乙酸乙酯、0.088g Vazo 64	920
6	34g 2-OA、0.4g AA、5.6g BA、60g 乙酸乙酯、0.088g Vazo 64	1360
7	67g 水、0.11g Na ₂ HPO ₄ 、0.611g DS - 10、43.43g 2-OA、 9.153g BA、1.615g MAA、0.016g CBr ₄ 、0.081g K ₂ S ₂ O ₈	未测试
8	67g 水、0.11g Na ₂ HPO ₄ 、0.611g DS - 10、21.68g 2-OA、 30.89g BA、1.615g MAA、0.016g CBr ₄ 、0.081g K ₂ S ₂ O ₈	未测试
C1	34g IOA、0.4g AA、5.6g BA、60g 乙酸乙酯 0.088g Vazo 64	15800

[0081] 在聚合反应期间,乳液聚合物 (实例 7 和实例 8) 出现一定程度的凝聚,所以未对这些样品进行定量测试。然而需注意,乳液样品在经蒸发去除水分后具有压敏粘合剂功能。

[0082] 带材样品的制备和测试

[0083] 要制备带材样品,需将表 1 中实例 1、2、4、5 和 6 的 10.0 克溶液与对应量的 B-212 化学交联剂一起置于瓶中。表 2 示出制剂中 B-212 的量,该量在 0 和 0.3 重量%之间变化。使用刮刀式涂胶机将所得溶液涂布到 PLA 膜上。设置刮刀高度在聚酯之上 102 至 127 微米

(4 至 5 密耳),以便当干燥时得到约 25 微米(1 密耳)厚的涂层。使涂布溶液风干 2 分钟,以除去溶剂。随后将带涂层的 PLA 薄片粘到薄的刚性板上,并置于 70℃的烘箱中保持 5 分钟。将样品从烘箱中移出后,将防粘衬垫设置到粘合剂上以保护涂层。在测试之前将带涂层的膜在常温 / 恒湿 (23℃ /50%相对湿度)空间中平衡 24 小时。使用上述测试方法对带材进行测试;数据列于表 2 中。

[0084] 表 2

实例	B-212 交联剂*	剥离粘接强度 (盎司/0.5 英寸)	剪切粘接强度 (分 钟)	剥离粘接强度 (牛顿/分米)
1-A	0.0g	48.5	2.7	106
1-B	0.3g	29	264.7	63
[0085] 2-A	0.0g	46.8	1.9	102
2-B	0.3g	27.1	22.3	59
4-B	0.3g	25.2	18.2	55
5-B	0.3g	26.8	43	58
6-B	0.3g	22	6.7	48

[0086] 热稳定性样品的制备和测试

[0087] 要制备热稳定性测试样品,需将实例 6 和实例 C1 的 10g 溶液聚合物与对应量的 B-212 化学交联剂一起置于瓶中。使用刮刀式涂胶机将该溶液涂布到硅氧烷防粘衬垫上。设置刮刀高度在衬垫之上 254 微米(10 密耳)。使涂布溶液风干 5 分钟,以除去溶剂。随后将带涂层的膜粘到薄的铝板上,并置于 150℃的烘箱中保持 2 分钟。在测试之前允许涂布的粘合剂在常温 / 恒湿 (CT/CH) 空间中平衡 24 小时。为确定降解起始温度,使用 TA 仪器 TGA2950 热解重量分析仪 (TA Instruments Inc. (New Castle, DE)) 分析粘合剂样品 (大约 30 至 65 毫克)。样品以 10℃ /min 的速率经受从室温至 500℃的温度斜坡。随后从样品重量对温度的图线确定降解的起始点 (使用 TA 仪器通用分析软件计算)。热解重量测试法也可用来比较每种粘合剂在 150℃和 175℃时的热稳定性。在这个实验中,以 200℃ / min 的升温速率将样品的温度从室温升至预期设定温度 (150℃或 175℃),并使样品在该设定温度下保持 3.5 小时。监控样品重量,并基于样品的原始重量确定样品在 3.5 小时后所损失的重量。数据示于表 3 中;在 150℃收集的数据为两次具有性质上相似结果的实验的平均值。

[0088] 表 3

[0089]

实例	B-212 (重量%)	重量损失 (150℃, 3.5 小时后) (%)	重量损失 (175℃, 3.5 小时后) (%)	降解起始温度 (℃)
6 - TGA	0.1	0.45	1.61	320
C1 - TGA	0.1	0.80	2.29	349