

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680032431.X

[51] Int. Cl.

C09J 7/02 (2006.01)

G09F 3/10 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 9 月 3 日

[11] 公开号 CN 101258213A

[22] 申请日 2006.9.8

[21] 申请号 200680032431.X

[30] 优先权

[32] 2005.9.9 [33] US [31] 60/715,689

[86] 国际申请 PCT/US2006/034799 2006.9.8

[87] 国际公布 WO2007/030583 英 2007.3.15

[85] 进入国家阶段日期 2008.3.5

[71] 申请人 艾利丹尼森公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 M·亚蒙 C·J·布莱克威尔

F·F·盖莫 P·卡尔

S·R·拉詹 P·A·哈曼

R·K·小威廉斯

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 赵蓉民 路小龙

权利要求书 3 页 说明书 29 页 附图 1 页

[54] 发明名称

含有(甲基)丙烯酸酯树脂可固化胶粘剂的热收缩薄膜

[57] 摘要

热收缩标签,其包括:(A)热收缩薄膜,其包括至少一种热塑性聚合物;和(B)可固化胶粘剂,其包括(1)至少一种氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂,每个树脂分子平均大约 1 至大约 1.6 个(甲基)丙烯酸酯基团,(2)至少一种增粘剂,和(3)至少一种光引发剂,其中该薄膜在 135℃ 下的极限收缩率为至少 15%,并且该胶粘剂具有足够的预固化粘性,其中未固化胶粘剂的环形粘着力为至少 4.3g/cm²。该热收缩标签用于高速工业生产过程,例如饮料容器贴标。

1. 热收缩标签，其包括：

(A) 热收缩薄膜，其包括至少一种热塑性聚合物；和

(B) 可固化胶粘剂，其包括

(1) 至少一种氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂，其具有每个树脂分子平均大约 1 至大约 1.6 个(甲基)丙烯酸酯基团；

(2) 至少一种增粘剂；和

(3) 至少一种光引发剂；

其中所述薄膜在 135℃下的极限收缩率为至少 15%，并且所述胶粘剂具有足够的预固化粘性，其中未固化胶粘剂的环形粘着力为至少 4.3 g/cm²。

2. 根据权利要求 1 所述的标签，其中所述薄膜是多层薄膜，其包括芯层和至少一个表层。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的标签，其中所述薄膜被单轴定向。

4. 根据前述权利要求中任何一项所述的标签，其中所述薄膜被双轴定向。

5. 根据前述权利要求中任何一项所述的标签，其中所述光引发剂包括自由基光引发剂。

6. 根据前述权利要求中任何一项所述的标签，其中所述氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂是用多元醇和有机聚异氰酸酯制备的。

7. 根据权利要求 6 所述的标签，其中所述多元醇包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、或任意前述多元醇的混合物。

8. 根据前述权利要求中任何一项所述的标签，其中所述增粘剂包括烃树脂、脲-醛缩合树脂、或任意前述树脂的混合物。

9. 热收缩标签，其包括：

(A) 热收缩薄膜，其包括

(1) 芯层，其具有上下表面并且包括下述物质的混合物：(a) 至少一种低分子量树脂或松香，其数均分子量在 5,000 以下并且软化点为 10-180°C，和 (b) 至少一种间规聚丙烯或环烯烃共聚物；

(2) 第一表层，其位于所述芯层的上表面之上；和

(3) 第二表层，其位于所述芯层的下表面之下；和

(B) 可固化胶粘剂，其包括

(1) 至少一种氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂，其具有每个树脂分子中平均大约 1 至大约 1.6 个(甲基)丙烯酸酯基团；

(2) 至少一种增粘剂；和

(3) 至少一种光引发剂；

其中所述薄膜被定向以及在 135°C 下的极限收缩率为至少 25%，并且所述胶粘剂具有足够的预固化粘性，其中未固化胶粘剂的环形粘着力为至少 4.3 g/cm²。

10. 根据权利要求 9 所述的标签，其中所述薄膜在纵向上被单轴定向。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的标签，其中成分(A)(1)(a)的所述低分子量树脂或松香包括至少一种多萜。

12. 根据权利要求 9 至 11 中任一项所述的标签，其中所述第一表层的组成与所述第二表层的组成相同。

13. 根据权利要求 9 至 12 中任一项所述的标签，其中所述芯层进一步包括至少一种聚丙烯均聚物、至少一种聚丙烯共聚物、或任意前述聚合物的混合物。

14. 根据权利要求 13 所述的标签，其中所述聚丙烯均聚物和聚丙烯共聚物被核化。

15. 根据权利要求 9 至 14 中任一项所述的标签，其中所述薄膜以 4.6-5.4:1 的拉伸比例和在 108-118℃的拉伸温度下在纵向上被定向。

16. 根据权利要求 9 至 15 中任一项所述的标签，其中所述薄膜以 5.5-6.5:1 的拉伸比例和在 116-126℃的拉伸温度下在纵向上被定向。

17. 根据权利要求 9 至 16 中任一项所述的标签，其中所述氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂是用多元醇和有机聚异氰酸酯制备的。

18. 根据权利要求 17 所述的标签，其中所述多元醇包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、或任意前述多元醇的混合物。

19. 根据权利要求 17 所述的标签，其中所述多元醇包括二元醇并且所述聚异氰酸酯包括二异氰酸酯。

20. 根据权利要求 9 至 19 中任一项所述的标签，其中所述增粘剂包括烃树脂、脲-醛缩合树脂、或任意前述树脂的混合物。

21. 根据权利要求 9 至 20 中任一项所述的标签，其中所述光引发剂包括自由基光引发剂。

含有(甲基)丙烯酸酯树脂可固化胶粘剂的热收缩薄膜

技术领域

【0001】本发明涉及热收缩薄膜和可固化(甲基)丙烯酸酯基胶粘剂的结合，其用于各种工业应用中，包括标签和胶带工业。

背景技术

【0002】热收缩薄膜用来包封物件，用于保护和/或识别目的。持续需求这样的热收缩薄膜，其结合优良的收缩性能和其他物理特性，以满足各种应用的要求。

【0003】胶粘剂用于密封、涂敷和附着，并且因此具有广泛的工业应用。可固化胶粘剂可提供能耗、环境安全和职业安全遵从性的优点，并且与高速工业过程相容。目前商业上可利用的能量可固化胶粘剂，其与热收缩薄膜一起使用，用于物件例如饮料容器的卷绕贴标（贴标签），通常极粘，应用到薄膜上需要高温，可能引起薄膜不期望的预收缩，并且通常形成具有不良外观的标签。

发明内容

【0004】本发明结合热收缩薄膜和可固化(甲基)丙烯酸酯基胶粘剂，其中该组合物用于容器的贴标，尤其在高速生产过程中。在本发明的一方面，该薄膜结合了高收缩率和低收缩张力以及高模量和低密度。可固化胶粘剂结合了优良的预固化铺展性和粘性，其具有良好的固化后剥离性和剪切型粘合强度。在本发明的一方面，该薄膜和胶粘剂的结合提供具有上好外观的热收缩标签，其具有顾客吸引力，这是由于该薄膜和粘合缝具有高贴合性。另外，由于该组成薄膜的低密度，该热收缩标签在致密材料如聚对苯二甲酸乙二酯的再循环中具有相容性。该薄膜和胶粘剂的本发明组合物尤其用于容器例如瓶子的高速贴

标, 该高速贴标采用在卷绕贴标机上连续的转筒进料薄膜方法。

【0005】本发明涉及热收缩标签, 其包括: (A) 热收缩薄膜, 其包括至少一种热塑性聚合物; 和 (B) 可固化胶粘剂, 其包括 (1) 至少一种氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂, 每个树脂分子中平均大约 1 至大约 1.6 个(甲基)丙烯酸酯基团, (2) 至少一种增粘剂, 和 (3) 至少一种光引发剂, 其中该薄膜在 135℃下的极限收缩率为至少 15%, 并且该胶粘剂具有足够的预固化粘性, 其中未固化胶粘剂的环形粘着力 (loop tack) 为至少 4.3 g/cm²。

【0006】在本发明的一个实施方式中, 热收缩标签包括: (A) 热收缩薄膜, 其包括 (1) 芯层, 其具有上下表面, 并且包括下述物质的混合物: (a) 至少一种低分子量树脂或松香, 其数均分子量在 5,000 以下并且软化点为 10-180℃, 和 (b) 至少一种间规聚丙烯或环烯烃共聚物, (2) 第一表层, 其位于该芯层的上表面之上, 和 (3) 第二表层, 其位于该芯层的下表面之下, 和 (B) 可固化胶粘剂, 其包括 (1) 至少一种氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂, 每个树脂分子中平均大约 1 至大约 1.6 个(甲基)丙烯酸酯基团, (2) 至少一种增粘剂, 和 (3) 至少一种光引发剂, 其中该薄膜被定向并且在 135℃下的极限收缩率为至少 25%, 该胶粘剂具有足够的预固化粘性, 其中未固化胶粘剂的环形粘着力为至少 4.3 g/cm²。

附图说明

【0007】图 1 是本发明热收缩多层薄膜的截面图。

具体实施方式

【0008】本发明涉及热收缩标签, 其包括: (A) 热收缩薄膜, 其包括至少一种热塑性聚合物; 和 (B) 可固化胶粘剂, 其包括 (1) 至少一种氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂, 每个树脂分子平均大约 1 至大约 1.6 个(甲基)丙烯酸酯基团, (2) 至少一种增粘剂, 和 (3) 至少一种光引发剂, 其中该薄膜在 135℃下的极限收缩率为至少 15%, 并且该胶粘剂具有足够的预固化粘性, 其中未固化胶粘剂的环形粘着力为至少 4.3 g/cm², 如本文下述。该热收缩薄膜 (A) 可以是单层薄膜或多

层薄膜。在本发明的一个实施方式中，该热收缩薄膜是多层薄膜，其包括芯层和至少一个表层，如本文下述。本发明所述的热收缩薄膜可在纵向（machine direction）、横向（transverse direction）或两个方向上拉伸或定向，其中该纵向是在薄膜制备过程中该薄膜前进的方向，并且该横向是正交于该纵向或与该纵向垂直。在本发明的几个实施方式中，该热收缩薄膜在纵向上单轴定向或者在纵向和横向上双轴定向。

【0009】在一个实施方式中，热收缩标签包括：（A）热收缩薄膜，其包括（1）芯层，其具有上下表面并且包括下述物质的混合物：（a）至少一种低分子量树脂或松香，其数均分子量在 5,000 以下并且软化点为 10-180℃，和（b）至少一种间规聚丙烯或环烯烃共聚物，（2）第一表层，其位于该芯层的上表面之上，和（3）第二表层，其位于该芯层的下表面之下，和（B）可固化胶粘剂，其包括（1）至少一种氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂，每个树脂分子平均大约 1 至大约 1.6 个(甲基)丙烯酸酯基团，（2）至少一种增粘剂，和（3）至少一种光引发剂，其中该薄膜被定向以及在 135℃下的极限收缩率为至少 25%，并且该胶粘剂具有足够的预固化粘性，其中未固化胶粘剂的环形粘着力为至少 4.3 g/cm²，如本文下述。如本文所使用，术语“位于……之上(overlying)”和“位于……之下(underlying)”是指第一层例如表层可与第二层例如芯层直接接触，或者一个或多个中间层例如一个或多个粘结层可位于第一和第二层之间。

【0010】在本发明的一个实施方式中，热收缩性薄膜是单层薄膜，其具有上表面和下表面，并且可固化胶粘剂（B）部分或全部应用到该薄膜上表面或下表面的前缘和后缘，其适合卷绕贴标过程。在另一个实施方式中，热收缩薄膜是多层薄膜，其包括芯层，其具有上下表面、位于该芯层上表面之上的第一表层和位于该芯层下表面之下的第二表层，其中该胶粘剂部分或全部应用到第一表层或第二表层的前缘和后缘。该胶粘剂在第一或第二表层的应用一般取决于每个表层的组成和其预期的印刷、粘合或者既印刷又粘合的用途。

【0011】在本发明的几个实施方式中，该热收缩薄膜是具有两个表层的多层薄膜，其中该两个表层具有相同的组成或不同的组成。

薄膜热塑性聚合物

【0012】本发明所述的热收缩薄膜包括至少一种热塑性聚合物。该热塑性聚合物包括聚烯烃类，例如，举例来说，聚丙烯类或聚乙烯类；低分子量树脂或松香例如，举例来说，多萜类；烯-不饱和羧酸或羧酸衍生物共聚物，例如，举例来说，乙烯-丙烯酸共聚物和乙烯-醋酸乙烯酯共聚物和离子交联聚合物，例如乙烯-甲基丙烯酸共聚物的钠和锌盐；苯乙烯聚合物和共聚物，例如，举例来说，聚苯乙烯类和苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚氯乙烯类、聚碳酸酯类、聚酰胺类、含氟聚合物、聚乙烯醇类和烯-乙烯醇聚合物；聚酯类，例如，举例来说，聚对苯二甲酸乙二酯类、纤维素类、聚砒类、聚氨酯类、聚丙烯腈类；不饱和羧酸酯聚合物，例如，举例来说，聚丙烯酸酯类；和任意前述热塑性聚合物的混合物。

薄膜芯层

【0013】本发明所述的热收缩薄膜可以是多层薄膜，其包括芯层和至少一个表层。在本发明的一个实施方式中，该芯层包括至少一种热塑性聚合物。在另一个实施方式中，该芯层包括至少一种聚烯烃。聚烯烃类包括烯烃的均聚物或共聚物，其是具有一个或多个碳碳双键的脂肪族烃类。烯烃类包括：烯类，其包括 1-烯类，也被称为 α -烯烃类，例如，举例来说 1-丁烯，和在碳链的非末端碳原子上具有碳碳双键的内烯类，例如，举例来说 2-丁烯；具有一个或多个碳碳双键的环烯烃类，例如，举例来说，环己烯和降冰片二烯；和非环状多烯类，其是具有两个或多个碳碳双键的非环状脂肪烃类，例如，举例来说，1,4-丁二烯和异戊二烯。聚烯烃类包括从单一烯单体制成的烯均聚物，例如，举例来说，聚丙烯均聚物；从至少一种烯单体和一种或多种另外的烯烃单体制成的烯共聚物，其中列在第一位的烯是该共聚物的主要成分，例如，举例来说，丙烯-乙烯共聚物和丙烯-乙烯-丁二烯共聚物；从单一环状烯烃单体制成的环状烯烃均聚物；和从至少一种环状烯烃单体和一种或多种另外的烯烃单体制成的环状烯烃共聚物，其中列在第一位的环状烯烃是该共聚物的主要成分；和任意前述烯烃聚合物的混合物。在一个实施方式中，该芯层包括聚烯烃共聚物，其包括烯共聚

物，例如，举例来说，丙烯- α -烯烃共聚物。在另一个实施方式中，该芯层包括聚烯烃类的混和物，其包括丙烯- α -烯烃共聚物和聚丙烯或聚丁烯均聚物。

【0014】还是在本发明另一实施方式中，该芯层包括下述物质的混合物：(a) 至少一种低分子量树脂或松香，其数均分子量在 5,000 以下并且软化点为 10-180°C，和 (b) 至少一种间规聚丙烯或环烯烃共聚物。

低分子量树脂或松香

【0015】该低分子量树脂或松香可具有在 5,000 以下、或 3,000 以下或 1,000 以下的数均分子量并且，如 ASTM 方法 D36 所测，范围在 10-180°C、或 50-180°C、或 60-160°C 或 130-150°C 的环球软化点。该低分子量树脂或松香可以是天然的、合成的或其混合物。天然和/或合成树脂或松香包括从石油或煤焦油或植物中得到的烃类树脂、从植物中得到的并且包括 C₂₀ 树脂羧酸的松香、改性植物松香和任意前述树脂或松香的混合物。该改性植物松香包括氢化松香、脱氢松香、歧化松香、多元醇的松香酯和任意前述改性松香的混合物。该烃类树脂包括脂肪族树脂、芳香族树脂和其混和物。芳香族烃类树脂可以通过芳香单体的聚合或者芳香单体与至少一种其它芳香单体或烯烃共聚而制备。芳香族烃类树脂包括聚苯乙烯树脂、苯乙烯共聚物树脂、聚茛树脂和茛-苯并呋喃树脂。该脂肪族烃类树脂可以通过烯烃（具有一个或多个碳碳双键的脂肪族烃类）的聚合或共聚而制备并且可以是不饱和的、通过氢化而饱和的、或两者的混合物。脂肪族烃类树脂包括多萜类（多萜树脂）。

【0016】在一个实施方式中，该低分子量树脂或松香包括至少一种多萜、至少一种氢化多萜或其混和物。该多萜包括一种或多种萜烯烃类的均聚物和/或共聚物，其一般衍生自植物精油。多萜树脂是一类众所周知的树脂状物质，其通过萜烯烃类的聚合或共聚得到，所述萜烯烃类包括无环萜烯、单环萜烯、双环萜烯、和任意前述萜的混合物。萜烯烃类包括萜烯、蒎烯、二聚戊烯、萜品烯类、萜品醇类、萜品油烯、松节油（terpentine）、萜蒸馏馏分或级分、松油脂（terpentine）

和任意前述萜烯烃的混合物。在一个实施方式中，该芯层的多萜包括氢化多萜，其也可有效地改进该薄膜的特性。包括多萜在内的树脂或松香的氢化可使用惰性溶剂中的负载金属催化剂进行，例如，举例来说，如在美国专利 5,213,744 中所述，在环己烷中的硅藻土载镍。

【0017】低分子量树脂或松香一般包括至少一种树脂或松香与载体树脂例如诸如聚丙烯或核化聚丙烯的混和物，所述载体树脂能提供所得薄膜以增强的硬化作用、增加的模量和增强的强度，以及充当可降低该薄膜的收缩力或张力的致密成分（densifying component）。低分子量树脂或松香与载体树脂的混合重量比范围可分别为 10-90:10-90、或 20-60:40-80、或 60-90:10-40，如美国专利 5,213,744 中所述。有用的低分子量树脂和松香包括氢化多萜类，其包括在 190 °C 下熔体指数为 8-15 g/10min 的那些氢化多萜。商业上可利用的氢化多萜的实例是来自 Exxon Mobil 的 Exxelor PA609A，其熔体指数为 11 g/10min（ASTM D1238）并且密度为 0.975 g/cm³（ASTM D1505）。商业上可利用的多萜的实例是来自 Exxon Mobil 的 Exxelor PA609N，其熔体指数为 11 g/10min 并且密度为 0.975 g/cm³。

【0018】低分子量树脂或松香，基于该芯层的重量，按重量计，在该芯层中可占大约 5%至大约 60%、或大约 10%至大约 50%、或大约 15%至大约 40%。

间规聚丙烯

【0019】间规聚丙烯包括聚丙烯均聚物，其大部分的甲基基团连接到碳聚合物链上，所述甲基从该聚合物链的一侧至另一侧有规则地交替排列。间规聚丙烯的结晶度低于全同聚丙烯均聚物，后者大部分甲基基团在聚合物链的一侧。间规聚丙烯具有高的间同规正度，其间同指数值为至少 70%、或 80%或 90%，如在美国专利 6,184,326 中所述 NMR（核磁共振（nuclear magnetic resonance））光谱所测，所述美国专利也描述了制备间规聚丙烯的方法。有用的商业上的间规聚丙烯均聚物包括 Finaplas® 1471、1571 和 1251，其可从 Atofina 得到。该间规聚丙烯，基于该芯层的重量按重量计，在该芯层中可占大约 10%至大约 95%、或大约 20%至大约 80%、或大约 30%至大约 65%。

环烯烃共聚物

【0020】环烯烃共聚物包括至少一种环烯烃单体和至少一种其它烯烃单体的共聚物，其中该环烯烃单体在该环烯烃共聚物中的含量基于重量计在 50%、或 55%、或 60%以上。该环烯烃单体包括具有一个或多个碳碳双键和一个或多个环的环烯烃，例如，举例来说，环己烯、二环戊二烯、降冰片烯和降冰片二烯。其它的烯烃单体包括其它的环烯烃单体、烯、非环状多烯和任意前述烯烃单体的混合物。在一个实施方式中，该环状烯烃共聚物是通过将环烯烃单体和具有 2 至 22 个碳原子的烯烃聚合而制备的，并且在另一个实施方式中，该环烯烃共聚物是通过使用金属茂催化剂将环烯烃单体和具有 2 至 22 个碳原子的 α -烯烃聚合而制备的。环烯烃共聚物进一步在美国专利 5,629,398 中公开。有用的环烯烃共聚物包括降冰片烯-乙烯共聚物 Topas[®] 8007 和 9506，其可从 Ticona 得到，和环烯烃共聚物 Zeonor[®] 1020R 和 1060R，其可从 Zeon Chemicals LP 得到。该环烯烃共聚物，基于该芯层的重量按重量计，在该芯层中可占大约 10%至大约 95%、或大约 20%至大约 80%、或大约 30%至大约 65%。

其它共聚物

【0021】在本发明的一个实施方式中，该芯层——其包括至少一种低分子量树脂或松香和至少一种间规聚丙烯或环烯烃共聚物，进一步包括如上所述的至少一种其它热塑性聚合物。在另一个实施方式中，该芯层进一步包括至少一种其它聚烯烃。在进一步的实施方式中，该芯层进一步包括至少一种 α -烯烃均聚物或共聚物或任意前述聚合物的混合物。该 α -烯烃一般具有 2-20 个或 2-12 个或 2-8 个碳原子。仍然在另一个实施方式中，该芯层进一步包括至少一种聚丙烯均聚物或共聚物或前述聚合物的任意混合物。在本发明的另外的实施方式中，该 α -烯烃均聚物或共聚物或其混合物可以被核化，并且该聚丙烯均聚物或共聚物或其混合物可以被核化。聚丙烯均聚物和共聚物包括 ASTM D1238 熔体指数为 1-40、或 4-30、或 8-20 g/10 分钟的那些。该聚丙烯共聚物是用丙烯和至少一种烯烃单体制备的，其中所述烯烃单体包括

C₂ 和 C₄-C₂₀ 的 α -烯烃并且该丙烯单体含量基于摩尔或重量计在 50%以上。有用的聚丙烯包括核化全同聚丙烯均聚物，来自 Huntsman 的 P4GK-173X 和来自 BP Amoco 的 HF12G1，和核化聚丙烯共聚物，来自 Huntsman 的 P5M4K-070X，其是丙烯-乙烯共聚物。在另一个实施方式中，该芯层进一步包括聚乙烯均聚物和/或共聚物，其范围可从低密度 0.86 g/cm³ 至高密度 0.98 g/cm³。该热塑性聚合物或聚烯烃或 α -烯烃均聚物和/或共聚物，基于该芯层的重量按重量计，在该芯层中可占大约 8%至大约 85%、或大约 14%至大约 60%、或大约 20%至大约 40%。

【0022】在另一个实施方式中，该芯层进一步包括至少一种聚丁烯，以降低该薄膜的收缩张力。该聚异丁烯可具有低的或高的粘均分子量，分别为 35,000 至 70,000、或 800,000 至 2,500,000。有用的商用聚异丁烯包括来自 Exxon Chemical 的低分子量聚合物 VISTANEX™ LM 系列和高分子量聚合物 VISTANEX™ MM 系列。该聚异丁烯，基于该芯层的重量按重量计，在该芯层中可占大约 0.5%至大约 10%、或大约 1%至大约 7%、或大约 1%至大约 5%。

薄膜表层（一个或多个）

【0023】该热收缩薄膜可以是多层薄膜，其包括芯层和至少一个表层。在本发明的实施方式中，该表层或多个表层包括至少一种热塑性聚合物、至少一种聚烯烃、至少两种聚烯烃或至少两种 α -烯烃聚合物，所述 α -烯烃聚合物包括 α -烯烃均聚物或 α -烯烃共聚物或 α -烯烃均聚物和 α -烯烃共聚物的混合物，其中该热塑性聚合物和聚烯烃以及 α -烯烃聚合物如上文所述。在本发明的另一个实施方式中，至少一个表层是可印刷表层并且包括至少一种 α -烯烃共聚物。在本发明的其它实施方式中，该薄膜包括两个表层，其中该表层的每一层独立地包括至少一种 α -烯烃共聚物和至少一种 α -烯烃均聚物、至少两种 α -烯烃共聚物、或至少两种 α -烯烃共聚物和至少一种 α -烯烃均聚物。该 α -烯烃均聚物和共聚物包括全同聚丙烯均聚物，其可被核化；聚乙烯均聚物，其 ASTM D1238 熔体指数为 1-40 g/10 分钟；可被核化的聚丙烯共聚物，例如，举例来说，丙烯-乙烯共聚物；和聚乙烯共聚物，例如，举例来说，极低密度的聚乙烯共聚物。有用的 α -烯烃聚合物包括核化全同聚

丙烯均聚物，来自 Huntsman 的 P4GK-173X 和来自 BP Amoco 的 HF12G1；聚丙烯共聚物例如核化的丙烯-乙烯共聚物，来自 Huntsman 的 P5M4K-070X；和极低密度的聚乙烯共聚物，来自 Dow 的 Affinity[®] KC8852，其是通过金属茂催化制备的乙烯-1-辛烯共聚物。该 α -烯烃共聚物在表层中基于重量计可占大约 10%至大约 100%、或大约 20%至大约 100%、或大约 30%至大约 100%。该 α -烯烃均聚物在表层中基于重量计可占高达 90%、或 80%或 70%。

薄膜粘结层

【0024】本发明所述的热收缩多层薄膜可包括至少一个粘结层 (tie layer)。该多层薄膜可具有直接与芯层接触的表层或多个表层，或者可以在表层与芯层之间或在每个表层和芯层之间具有粘结层，其中粘结层具有改进薄膜层粘结的作用。该粘结层包括提高芯层和表层粘结的任意聚合物。合适的粘结层的实例包括聚乙烯共聚物，其包括具有高的 α -烯烃共聚单体含量的乙烯- α -烯烃共聚物；烯烃-不饱和羧酸或羧酸衍生物共聚物，例如，举例来说，乙烯-甲基丙烯酸共聚物和乙烯-醋酸乙烯酯共聚物和离子交联聚合物例如乙烯-甲基丙烯酸共聚物的锌盐；不饱和的二羧酸酐接枝聚合物和共聚物，例如马来酸酐接枝的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物和马来酸酐接枝的聚乙烯；苯乙烯-丁二烯共聚物；具有高的 α -烯烃共聚单体含量的 C_3 或以上的 α -烯烃共聚物，例如，举例来说，按重量计 1-丁烯含量高达 14%的丙烯-1-丁烯共聚物。

薄膜添加剂

【0025】热收缩薄膜可包括一种或多种添加剂，以增强薄膜的制造和加工和/或该薄膜的使用性能。单层薄膜或多层薄膜的每一层可包括至少一种添加剂。该添加剂包括防结块剂、操作助剂、成核剂、填料、包括颜料和染料在内的着色剂、抗静电剂、抗氧化剂、增滑剂、紫外线稳定剂和前述添加剂的任意混合物。该添加剂可作为薄膜聚合物的成分被引入薄膜或薄膜层中，其中该添加剂与薄膜聚合物例如诸如核化聚丙烯聚合物混合，所述核化聚丙烯聚合物是该聚合物和成核剂的混合物；或者作为添加剂提浓物加入，其中添加剂提浓物包括该

添加剂和载体树脂，例如，举例来说防结块剂和操作助剂。该表层和芯层可包括成核剂，以增强薄膜的劲度和透明度。该表层可包括表面活性添加剂，以有利于制备和加工，其包括防结块剂、操作助剂和抗静电剂。成核剂一般是薄膜聚合物例如核化聚丙烯薄膜聚合物的成分，如上所述。有用的防结块剂包括来自 A. Schulman 的防结块提浓物 Ampacet 401960 (Seablock-4) 和 ABPP05-SC。有用的操作助剂包括操作助剂提浓物 Ampacet 401198。每种添加剂在该薄膜或薄膜的层中基于重量计可占大约 0.005% 至大约 20%、或大约 0.01% 至大约 15%、或大约 0.02% 至大约 10%。

薄膜加工和建造

【0026】热收缩薄膜可通过本领域普通技术人员所知道的方法制备，所述方法包括挤出、共挤压、层压、涂布和其组合，如美国专利 6,808,822 中所述。在本发明的实施方式中，该薄膜通过挤出或共挤压制备。本发明所述的薄膜可以是非定向的或定向的。该定向可以是单轴的或双轴的。该单轴定向薄膜可以在纵向或横向上被定向。在本发明的几个实施方式中的挤出或共挤压薄膜可以通过在一阶段或 2 阶段拉长或拉伸过程中在纵向上将其拉伸而定向，其中拉伸或拉长比例可以是 1.1-9:1、2-9:1、3-7:1、4-6:1、1.1-3:1 或 1.1-2:1。拉伸或拉长温度的范围可以为 90-140℃、或 100-135℃、或 105-130℃。在一个实施方式中，该薄膜在纵向上被定向，拉伸比为 4.6-5.4:1 并且拉伸温度为 108-118℃。在另一个实施方式中，这种定向仅在纵向上是单轴的。在本发明的一个实施方式中，该薄膜在纵向上被定向，拉伸比为 5.5-6.5:1 并且拉伸温度为 116-126℃，并且在另一个实施方式中这种定向仅在纵向上是单轴的。在本发明的另一个实施方式中，该拉伸薄膜可以被退火，其中退火温度低于该拉伸或拉长温度，如美国专利 6,808,822 中所述。

【0027】该制备的薄膜可以在一个表面或在上表面和下表面上被进一步处理，以提高在可印刷性或对粘合剂的粘结方面的性能。该处理可包括施用表面涂层，举例来说，例如漆；对表面进行高能量放电，其包括电晕放电；对表面进行火焰处理；或前述处理的任意组合。在

本发明的一个实施方式中，共挤压薄膜两面均被处理，并且在另一个实施方式中，共挤压薄膜一表面上借助电晕放电进行处理并且另一表面进行火焰处理。

【0028】该薄膜厚度范围为 0.5-20、或 0.5-20、或 0.5-8、或 1-3 密耳。薄膜层与层之间的差别可包括热塑性聚合物成分、添加剂成分、定向、厚度或其组合上的差别。图 1 描述了本发明的多层薄膜 10，其中该薄膜包括相对厚的芯层 12 和相对薄的第一表层 14，其与该芯层的上表面粘合，和相对薄的第二表层 16，其与该芯层的下表面粘合。该芯层的厚度可占该薄膜厚度的 50-95%、或 60-95%或 70-90%。表层或两个表层组合的厚度可占该薄膜厚度的 5-50%、或 5-40%或 10-30%。

【0029】热收缩薄膜暴露于高温后具有极限收缩率，如 ASTM 方法 D1204 所测。在本发明的实施方式中，热收缩薄膜包括至少一种热塑性薄膜并且其在 135℃下极限收缩率为至少 15%。在另一个实施方式中，热收缩多层薄膜包括芯层，所述芯层包括至少一种低分子量树脂或松香，其数均分子量在 5,000 以下并且软化点为 10-180℃，和至少一种间规聚丙烯或环烯烃共聚物的混合物，其中该薄膜被定向并且在 135℃下极限收缩率为至少 25%。在进一步的实施方式中，该多层薄膜仅在纵向上被单轴定向并且在纵向上在 135℃下极限收缩率为至少 25%。在本发明的另一个实施方式中，该多层薄膜仅在纵向上被单轴定向，并且在纵向上具有比横向上明显高的拉伸强度，如 ASTM 方法 D882 所测。在另一实施方式中，横向上拉伸强度与纵向上拉伸强度的比值为 0.75 或以下、0.7 或以下、或 0.65 或以下。

薄膜实施例

【0030】下面的非限制性实施例进一步描述并阐明了本发明所述的热收缩薄膜。

实施例 1

【0031】50.8 微米（2 密耳）厚的薄膜，其具有芯层^a和上下表层^b，是通过线性模具（linear die）的共挤压而制备的。该薄膜是在拉伸比 5:1 和拉伸温度 113℃下被纵向上定向。该薄膜在一个表层上被电晕

处理并且在另一个表层上被火焰处理。该薄膜具有松垂小道 (baggy lane) 并且外观上是不均匀的。该薄膜与本发明所述的可固化粘合剂被用于热收缩贴标过程中给容器贴标, 如下文所述, 其中贴标的容器具有良好的外观, 这是由于该薄膜和对容器的粘合缝的高贴合性。

^a 芯层占薄膜厚度的 80%, 并且基于重量计含有 29.7%聚丙烯共聚物 Huntsman P5M4K-070X、39.6%间规聚丙烯 Atofina EOD96-30、29.7%多萜 Exxon Exxelor PA 609A 和 1%聚异丁烯 Colortech 10359-41。

^b 每个表层占该薄膜厚度的 10%, 并且基于重量计含有 60.6%聚丙烯共聚物 Huntsman P5M4K-070X、7.4%乙烯-辛烯共聚物 Dow Affinity KC8852、30.5%聚丙烯均聚物 Huntsman P4GK-173X、1 %防粘结提浓物 Ampacet Seablock-4 和 0.5%操作助剂提浓物 Ampacet 401198。

实施例 2

【0032】50.8 微米厚的薄膜按照实施例 1 制备, 除了该薄膜是在拉伸比 6:1 和拉伸温度 121℃下被纵向上定向之外。与实施例 1 所述的薄膜相比, 实施例 2 的薄膜外观上均一地良好。实施例 2 的薄膜与本发明所述的可固化胶粘剂一起被用于在热收缩贴标过程中给容器贴标, 如下文所述。实施例 2 贴标的容器外观不如实施例 1 贴标的容器外观好。

可固化胶粘剂

【0033】本发明所述的(甲基)丙烯酸酯树脂可固化胶粘剂包括 (1) 至少一种氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂、(2) 至少一种增粘剂和 (3) 至少一种光引发剂, 其中该胶粘剂具有足够的预固化粘着性, 以在该胶粘剂固化前有效地粘合被粘物。术语“树脂”是指包括单体、低聚物、聚合物或其混合物的一种组分。术语“(甲基)丙烯酸酯”是指可以存在甲基丙烯酸酯基团、丙烯酸酯基团、或者甲基丙烯酸酯和丙烯酸基团的混合物。术语“(甲基)丙烯酸酯树脂”是指该树脂可包括含有甲基丙烯酸酯的树脂、含有丙烯酸酯的树脂、含有甲基丙烯酸酯并且含有丙烯酸酯的树脂、或者前述树脂的任意混合物。在本发明的几个实施方式中, 该至少一种氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂 (1) 和

该至少一种增粘剂(2)在该胶粘剂中基于重量计所占的比例为 1-10:1、1.25-9:1、或 1.5-8:1。在一个实施方式中,该未固化胶粘剂在应用温度下具有足够的流动性,以有效地润湿被粘物的表面,并且在另一个实施方式中,该未固化胶粘剂在应用温度下粘度为 6,000 mPa-s 或更低,其中所述应用温度为 107℃或以下。在本发明所述的实施方式中,该可固化胶粘剂包括至少一种氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂(1)、至少一种增粘剂(2)、和至少一种光引发剂(3),进一步包括(4)至少一种其它的可固化树脂、或(5)至少一种添加剂或前述成分(4)和(5)的任意混合物。成分的混合物可包括同一成分类型的两种或更多的物质例如,举例来说,两种或更多的其它可固化树脂,或者该混合物可包括来自各不同成分类型的一种或更多的物质,例如,举例来说,一种或更多的其它可固化树脂和一种或更多的添加剂。该可固化胶粘剂可通过包括自由基聚合过程在内的聚合过程而固化。该自由基聚合过程包括通过电磁辐射例如可见光或紫外线。在本发明的几个实施方式中,该引发剂包括光引发剂、紫外线光引发剂或自由基紫外线光引发剂。本发明所述的可固化胶粘剂也可包括可固化成分例如环氧化物、氧杂环丁烷(oxethane)和内酰胺,其可以通过例如阳离子聚合过程的过程固化。本发明所述的可固化胶粘剂的成分以及这些成分的原料和中间体可从胶粘剂供应商得到,或者可通过已知的制备方法制成,如下文所述。

氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂

【0034】该胶粘剂的成分(1)包括氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂,其可通过含有多元醇的组分与有机聚异氰酸酯以大约 0.9 至大约 1.1 羟基基团:大约 2 或更多的异氰酸酯(—NCO)基团的当量比反应以生成氨基甲酸乙酯-异氰酸酯中间体而制成。该氨基甲酸乙酯-异氰酸酯中间体形成后,接着将该中间体与(甲基)丙烯酸羟基烷酯或者与(甲基)丙烯酸羟基烷酯和醇反应以制备氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂。

【0035】可选地,如美国专利公布 US2004/0010111 中所述,(甲基)丙烯酸羟基烷酯或(甲基)丙烯酸羟基烷酯和醇可与过量的有机聚异氰

酸酯以大约0.9至大约1.1羟基基团:大约2或更多的异氰酸酯($-NCO$)基团的当量比反应以生成氨基甲酸乙酯-异氰酸酯中间体。该氨基甲酸乙酯-异氰酸酯中间体形成后,接着将该中间体与含有多元醇的组分以大约0.9至大约1.1异氰酸酯基团:大约0.9至大约1.1多元醇羟基基团的当量比反应以生成氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂。在本发明所述的几个实施方式中,该氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂可平均含有1以下、1、1以上、大约1至大约1.6、大约1.05至大约1.6、大约1.1至大约1.5、大约1.2至大约1.4、或1.6个以上的甲基丙烯酸酯基团或丙烯酸酯基团或两种基团的组合。

【0036】该含有多元醇的组分可含有2个或以上的羟基基团,并且可以是单体或低聚物或聚合物或其混合物。该含有多元醇的组分可包括含有2个或以上的碳原子的脂肪族多元醇,例如,举例来说,1,2-亚乙基二醇;丙三醇;二甘醇和双丙甘醇;含有2个或以上醚基和通常6个或以上碳原子的聚醚多元醇,其包括聚乙二醇和聚丙二醇;聚烷氧基多元醇,例如,举例来说,三甘醇和三丙二醇和聚乙氧基乙二醇或聚乙氧基丙三醇;聚酯多元醇,其具有2个或以上酯基并且是从一个或多个聚羧酸和一个或多个多元醇制备的,或前述含有多元醇的组分的任意混合物。该含有多元醇的组分可具有至少60;大约60至大约10,000;大约300至大约8,000;大约500至大约7,000;大约700至大约6,000;大约300至大约6,000;或大约500至大约3,000的分子量。

【0037】在本发明的一个实施方式中,该含有多元醇的组分包括聚醚多元醇、聚酯多元醇或前述多元醇的任意混合物。在几个实施方式中,该含有多元醇的组分是聚醚或聚酯二醇,其分子量为至少150;大约150至大约10,000;大约300至大约6,000;大约1,000至大约5,000;大约500至大约3,000。

【0038】该有机聚异氰酸酯含有2个或以上异氰酸酯基团,并且可包括脂肪族聚异氰酸酯、芳香族聚异氰酸酯、或任意前述聚异氰酸酯的混合物。脂肪族聚异氰酸酯包括这样的聚异氰酸酯,其中所有异氰酸酯基团连接到脂肪族部分上。有用的脂肪族聚异氰酸酯包括,举例来说,反-1,4-环乙烷异氰酸酯、1,6-己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异

氰酸酯、1,3-双(异氰酸甲基)环乙烷和1,3-双(1-异氰酸-1-甲基乙基)苯。芳香族聚异氰酸酯包括这样的聚异氰酸酯,其中1个或以上的异氰酸酯基团被直接连接到芳香环上。有用的芳香族聚异氰酸酯包括,举例来说,1,4-苯二异氰酸酯和甲苯-2,4-二异氰酸酯。在一个实施方式中,该有机聚异氰酸酯是脂肪族二异氰酸酯。

【0039】该含有多元醇的组分和有机聚异氰酸酯可以以大约1、或大约0.9至大约1.1羟基基团:大约1至大约2、或大约1.8至大约2.2、或1.8至2以上异氰酸酯基团的当量比反应;其中,1:1的比例有利于聚氨酯的生成,并且1:2或2以上的比例有利于单体或低聚物种类的生成。在一个实施方式中,聚醚二醇与脂肪族二异氰酸酯反应,其当量比为大约1羟基基团:大约1.8至大约2.2异氰酸酯基团。该氨基甲酸乙酯-异氰酸酯中间体,其是该含有多元醇的组分和有机聚异氰酸酯反应生成的,可以与(甲基)丙烯酸羟基烷酯反应。该(甲基)丙烯酸羟基烷酯可包括甲基丙烯酸羟基烷酯、丙烯酸羟基烷酯、或前述羟基烷酯的任意混合物。该(甲基)丙烯酸羟基烷酯的羟烷基可含有2个或以上的碳原子、或大约2个至大约20个碳原子、或大约2个至大约10个碳原子。

【0040】有用的(甲基)丙烯酸羟基烷酯包括,举例来说,丙烯酸羟基乙酯和甲基丙烯酸羟基乙酯。氨基甲酸乙酯-异氰酸酯中间体可与(甲基)丙烯酸羟基烷酯反应,产生每个树脂分子含有平均或大约0.1或以上的(甲基)丙烯酸酯基团的氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。氨基甲酸乙酯-异氰酸酯中间体和(甲基)丙烯酸羟基烷酯可以以1以下至1以上的异氰酸酯基团:1 OH基团的当量比反应。在几个实施方式中,该(甲基)丙烯酸羟基烷酯与氨基甲酸乙酯-异氰酸酯中间体反应,得到氨基甲酸乙酯环氧(甲基)丙烯酸酯树脂,在该氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂分子上平均含有大约1至大约1.6、或大约1.05至大约1.6、或大约1.1至大约1.5、或大约1.2至大约1.4个(甲基)丙烯酸酯基团。在进一步的实施方式中,氨基甲酸乙酯-异氰酸酯中间体与丙烯酸羟基烷酯以产生每个树脂分子平均含有大约1至大约1.6、或大约1.05至大约1.6个丙烯酸酯基团的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯树脂的当量比反应。在另一个实施方式中,氨基甲酸乙酯-异氰酸酯中间体,其是用大约1.8至大约2.2摩尔脂肪族异氰酸酯与1摩尔聚醚二醇制成,与丙烯酸羟基烷酯以产

生每个树脂分子平均含有大约 1 至大约 1.6、或大约 1.05 至大约 1.6、或大约 1.3 个丙烯酸酯基团的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯树脂的当量比反应。在一个实施方式中，聚醚二醇与脂肪族二异氰酸酯以大约 1 羟基：大约 1.8 至大约 2.2 异氰酸酯基团的当量比反应，以生成氨基甲酸乙酯-异氰酸酯中间体。然后该中间体与丙烯酸羟基烷酯反应，以得到每个树脂分子含有大约 1 至大约 1.6、或大约 1.05 至大约 1.6 个丙烯酸基团的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯树脂。氨基甲酸乙酯丙烯酸酯树脂与醇反应，以将残余的未反应异氰酸酯基团转换成烷基氨基甲酸乙酯或烷基氨基甲酸酯基团。该醇可包括一种或更多种具有 1 或更多个碳原子、或大约 1 至大约 20 个碳原子、或大约 1 至大约 12 个碳原子的一元脂肪醇。氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸树脂的数均分子量可为至少 500、或大约 500 至大约 30,000、或大约 750 至大约 25,000、或大约 1,000 至大约 20,000、或大约 1,500 至大约 16,000。

【0041】氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸树脂在接近 25℃的环境温度下可具有至少 17,000、或至少 20,000、或至少 23,000 cp(厘泊)或 mPa-s (毫帕斯卡-秒) (1 cP = 1 mPa-s) 的布鲁克菲尔德 (Brookfield) 粘度。该氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸树脂在接近 25℃的环境温度下可具有 15,000-250,000；20,000-200,000；24,000-150,000 cp 或 mPa-s 的布鲁克菲尔德粘度。

【0042】有用的氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂包括脂肪族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯低聚物 CN3211，其在 25℃下粘度为 27,500 cp 或 mPa-s 并且可从 Sartomer Company, Inc.得到，和 GENOMER™ 4188，其可从 Rahn Corp.得到并且由 80 wt%的平均分子量为 8,000 的基于单丙烯酸酯官能聚酯的氨基甲酸乙酯和 20 wt%的丙烯酸 2-乙基己酯组成。其它有用的氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂包括那些从 Bomar Specialties Company 可得到的树脂，例如 BR-3071，一种高分子量(4,000 g/摩尔以上)脂肪族聚醚基氨基甲酸乙酯丙烯酸酯，其丙烯酸酯官能度为 1 并且在 25℃粘度为 92,000 cp 或 mPa-s；BR-3641AA，一种高分子量脂肪族聚醚基氨基甲酸乙酯丙烯酸酯，其丙烯酸酯官能度为 1.3 并且在 50℃粘度为 24,000 cp 或 mPa-s；和 BR-3741AB，一种高分子量脂肪族聚醚基氨基甲酸乙酯丙烯酸酯，其丙烯酸酯官能度为 1.3 并且在 50

℃粘度为 55,000 cp 或 mPa-s。该氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂基于重量计在本发明胶粘剂中占大约 10%至大约 90%、大约 20%至大约 90%、大约 25%至大约 87%、或大约 30%至大约 84%。

增粘剂

【0043】该胶粘剂的成分(2)包括增粘剂。该增粘剂包括具有相对低分子量和相对高 T_g (玻璃化转变温度) 的树脂, 其可作为该可固化(甲基)丙烯酸酯树脂的溶剂以提高该胶粘剂的润湿、剥离和粘合特性。该增粘剂树脂可包括单体、低聚物、聚合物和其混合物。增粘剂可包括非活性树脂、活性树脂和其混合物。增粘剂可包括天然松香, 其包括不饱和和高分子量松香羧酸; 改性天然松香, 其包括氢化高分子量松香羧酸; 聚酯, 其包括松香酯例如天然和改性天然松香的甘油和季戊四醇酯; 脂肪烃树脂, 其衍生自石油或植物; 芳香烃树脂, 其衍生自石油或植物; 脲-醛缩合树脂; 和两种或更多种前述物质的混合物。该脂肪烃树脂包括不饱和树脂、通过氢化的饱和树脂和其混合物。该脂肪烃树脂包括通过脂肪烯烃的聚合或共聚制备的树脂, 所述脂肪烯烃包括单烯烃和/或多烯烃, 其包括 C₅ 基烯烃例如戊二烯、甲基取代的丁烯、丁二烯例如异戊二烯、环戊烯、戊烯、二环戊二烯、萜例如蒎烯、环戊二烯和其混合物。脂肪烃树脂包括萜烯基树脂, 其包括萜烯均聚物、萜烯共聚物、酚改性萜烯树脂和其混合物。该芳香烃树脂包括通过芳香单体的聚合或共聚制备的树脂, 所述芳香单体包括 C₉ 基芳香单体, 其包括苯乙烯基单体例如苯乙烯和乙烯基甲苯和 α -甲基苯乙烯、茚和其混合物。该芳香烃树脂包括通过芳香单体与烯烃的共聚制备的树脂, 所述烯烃例如 C₅ 基烯烃; 茚-苯并呋喃树脂和其混合物。该脲-醛缩合树脂包括这样制备的树脂: 首先将脲或脲衍生物与在与-CHO 醛基团相邻的碳原子上具有酸性氢的醛缩合, 以生成氧代六氢嘧啶基中间体, 所述中间体进一步与甲醛和含有酸性氢的醛反应, 如在美国专利号 4,906,727 中所述。该脲衍生物包括硫脲和亚烷基偶联的脲, 并且硫脲例如诸如亚甲基二脲。

【0044】有用的增粘剂包括脂肪族 C₅ 石油烃树脂 Wingtack® 95 Flake, 其可从 Sartomer Company, Inc. 得到, 并且数均分子量为 1,100 g/

摩尔,起始 T_g 为 49°C 和 FTIR 烯比例为 0.23; 松香酯 SYLVALITE[®] RE 80HP, 其可从 Arizona Chemical 得到并且在 125°C 布鲁克菲尔德粘度为 1,270 cp 或 mPa-s; 低分子量聚苯乙烯树脂 Piccolastic[®] A75, 其来自 Eastman; 和脲-醛缩合树脂 Laropal[®] A81, 其来自 BASF。该增粘剂基于重量计在该胶粘剂中占大约 5%至大约 60%、或大约 8%至大约 50%、或大约 5%至大约 40%、或大约 10%至大约 40%。

光引发剂

【0045】该胶粘剂的成分 (3) 包括光引发剂。在本发明的实施方式中该可固化胶粘剂可通过将该胶粘剂暴露于电磁辐射通过不饱和物的自由基聚合而固化。该光引发剂有助于催化或促进可聚合胶粘剂成分的聚合反应, 以实现该胶粘剂的固化。该光引发剂包括自由基光引发剂、阳离子光引发剂或前述光引发剂的任意组合。光引发剂一般通过暴露于电磁辐射而活化, 所述电磁辐射包括红外光、可见光、紫外光 (或 UV) 和其组合。在几个实施方式中, 该引发剂是 UV 活化的光引发剂、UV 活化的自由基光引发剂、或 UV 活化的自由基和阳离子光引发剂的组合。自由基光引发剂可通过暴露于电磁辐射包括, 举例来说, UV 而活化以形成自由基, 所述自由基引发不饱和物例如含有(甲基)丙烯酸酯的树脂的自由基聚合。阳离子光引发剂可通过暴露于电磁辐射包括, 举例来说, UV 而活化以形成阳离子, 所述阳离子引发阳离子催化的聚合例如环氧化物聚合。UV 活化的自由基光引发剂可包括这种类型的至少一种光引发剂——其经历单分子键裂解反应以形成自由基, 包括其中该裂解是 α -裂解或 β -裂解; 这种类型的至少一种光引发剂和一种共引发剂——其经历双分子键裂解反应以形成自由基; 或其组合。这种单分子键裂解类型的自由基光引发剂可包括苯甲酰基型光引发剂, 其包括苯偶姻醚和苯偶姻缩酮以及 α -二烷氧基苯乙酮和 α -羟烷基苯酮和 α -卤代苯乙酮、氨基-酮、酰基-氧化膦或其混合物。

【0046】有用的单分子型自由基光引发剂包括, 举例来说, 2-羟基-2-甲基苯基乙基酮和/或丙基苯基酮以及商业 UV-活化的自由基光引发剂 SARCURE[®] SR1135, 其来自 Sartomer Company, Inc., 其是 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和低聚[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯

基)苯基]普鲁苯辛]以及甲基二苯酮衍生物的三种光引发剂掺合物; Genocure[®] LTM, 其来自 Rahn Corp; 基于 1-羟基环己基苯某酮的光引发剂 Esacure[®] KS300, 其来自 Sartomer; 低聚光引发剂低聚[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]普鲁苯辛], 其来自 Sartomer; 光引发剂 KIP 150 和 KIP 100F 和 KL 200, 其来自 Lamberti; 和基于 4-苯基二苯酮的光引发剂 Genocure[®] PBZ, 其来自 Rahn。双分子键裂解型自由基光引发剂可包括作为光引发剂的二苯酮、噻吨酮或二茂钛中的至少一种和作为共引发剂的具有可去掉 α -氢的醇、或醚或胺中至少一种。有用的双分子型自由基光引发剂和共引发剂包括, 举例来说, 二苯酮和四氢呋喃。UV-活化的阳离子光引发剂可包括这种类型的光引发剂, 其包括铈盐、碘鎓盐或其混合物, 其包括, 举例来说, SARCAT[®] CD 1010、1011 和 1012 系列光引发剂, 其可从 Sartomer 得到。UV 活化光引发剂和该引发剂量的选择一般基于 UV 源的发射特性和强度和光引发剂的光谱敏感性。商业上可得到的光引发剂可单独或结合使用, 这取决于对胶粘剂和使用条件的要求。一般地, 低聚光引发剂被用在涉及高温和/或环境以上温度下延长时间的胶粘剂应用中。

【0047】在本发明的几个实施方式中, 该可固化胶粘剂包括自由基光引发剂, 例如, 举例来说, UV 活化自由基光引发剂, 其中该胶粘剂可通过被暴露于电磁辐射源例如 UV 源 5 分钟以下、3 分钟或 1 分钟而被固化, 所述电磁辐射源强度为至少 20、或 50、或 80、或 100mJ/cm² (每平方厘米毫焦耳), 其中该胶粘剂的(甲基)丙烯酸酯树脂双键至少 60%、或 70%、或 80%、或 90%被反应或消耗。该引发剂在发明胶粘剂中可选地存在, 这取决于对预期使用领域的要求, 并且当存在时, 基于重量计可为大约 0.1 至大约 15%、或大约 0.2 至大约 12.5%、或大约 0.5 至大约 10%、或大约 1-8%。

其它可固化树脂

【0048】该胶粘剂的成分 (4) 可包括除了上述成分 (1) 的氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯树脂之外的至少一种其它可固化树脂。该成分 (4) 的至少一种其它可固化树脂包括其它(甲基)丙烯酸酯基树脂; 环氧基树脂; 其它含有一个或更多个双键的可固化树脂, 其可通过自由

基方法聚合；以及前述树脂的任意混合物。该其它(甲基)丙烯酸酯基树脂包括环氧(甲基)丙烯酸酯树脂；烷氧基化一元醇(甲基)丙烯酸酯树脂；多元醇的(甲基)丙烯酸酯，其包括基于多羟基醇以及聚醚和聚酯的多元醇；一元醇的(甲基)丙烯酸酯，例如丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯；(甲基)丙烯酸树脂，其包括含有可聚合(甲基)丙烯酸基团的(甲基)丙烯酸低聚物或聚合物；烯烃-(甲基)丙烯酸共聚物，其包括(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯与烯烃例如丁二烯的共聚物；(甲基)丙烯酸酯化烃油；(甲基)丙烯酸酯化硅油；和前述树脂的任意混合物。

环氧(甲基)丙烯酸酯树脂

【0049】环氧(甲基)丙烯酸酯树脂包括这样的树脂：其可通过首先将多元醇试剂与含有环氧化物或形成环氧化物的试剂反应以生成环氧化物中间体而制备。该环氧化物中间体制成后，接着该环氧化物中间体与含有羟基的(甲基)丙烯酸试剂，或者与含有羟基的(甲基)丙烯酸试剂和饱和的含有羟基的亲核体、含有胺的亲核体或前述亲核体的任意混合物反应，以生成环氧(甲基)丙烯酸酯树脂，其中该环氧(甲基)丙烯酸酯树脂基本上不含环氧基团，并且含有胺的亲核体含有至少一个N-H或氮氢键。在本发明的几个实施方式中，该环氧(甲基)丙烯酸酯树脂每个树脂分子基本上不含环氧基团，其中每个树脂分子平均有0.2或更少、或0.1或更少、或0.05或更少、或0.025或更少、或0.02或更少的环氧基团。在几个实施方式中，该环氧(甲基)丙烯酸酯树脂每个树脂分子可以平均含有1以下、或1以上、或大约1至大约1.6、或大约1.05至大约1.6、或大约1至大约1.5、或大约1.2至大约1.4、或1.6个以上的甲基丙烯酸酯基团或丙烯酸酯基团或两种基团的组合。

【0050】该多元醇试剂可含有2个或更多个羟基基团。该多元醇试剂可包括含有羟基的芳香化合物和醛和/或酮的缩合物、脂肪族多元醇或其混合物。该含有羟基的芳香化合物可以是酚；取代酚，例如，举例来说，甲酚；多羟基芳香化合物，例如，举例来说，儿茶酚；或其混合物。该醛可含有一个或更多个碳原子，其包括，举例来说，甲醛。该酮可含有三个或更多的碳原子，其包括，举例来说，丙酮。该含有羟基的芳香化合物和醛和/或酮一般分别以大约1-3:1、0.5-2:1、

1-2:1 或 2:1 的羟基:醛/酮的摩尔比被缩合。在一个实施方式中,该多元醇试剂包括双酚-醛或酮缩合物的二醇。有用的多元醇试剂,其是用含有羟基的芳香化合物制备的,包括,举例来说,双酚 A 或 4,4'-异亚丙基二酚、双酚 F 或双(4-羟苯基)甲烷、和双酚 E 或 4,4'-亚乙基双酚。该多元醇试剂可包括具有 2 个或更多碳原子的脂肪族多元醇,其包括,举例来说,乙二醇、丁二醇和己二醇。该多元醇试剂也可包括含有羟基的芳香化合物和醛或酮的反应产物的烷氧基化物、脂肪族多元醇的烷氧基化物或其混合物。这些烷氧基化物可含有一个或更多个氧化烯单元,其包括,举例来说,双份 A 的乙氧基化物和新戊二醇的乙氧基化物。

【0051】含有环氧化物或形成环氧化物的试剂可包括含有卤素的脂肪族环氧化物,其可含有一个或多个环氧化物环和三个或更多个碳原子,其包括,举例来说,表氯醇和 4-氯-1,2-环氧丁烷。

【0052】该多元醇试剂和环氧化物试剂,其中该环氧化物试剂是含有环氧化物或形成环氧化物的试剂,可以基于当量计以 1 以下至 1 以上多元醇 OH:1 环氧基团的比例发生反应。在本发明的实施方式中,该多元醇试剂和环氧化物试剂以 1:1 的当量比反应,例如,举例来说,1 摩尔双酚 A 与 2 摩尔表氯醇反应,以生成作为环氧化物中间体的双酚 A 二环氧甘油醚,其基于当量计为 1 羟基:1 卤基。该环氧化物中间体也可包括这样的反应产物:其中多元醇试剂与含有环氧化物或形成环氧化物的试剂如含卤素脂肪族环氧化物的当量比分别为 1 以上羟基:1 卤基,所以该多元醇试剂可进一步与该环氧化物基团反应,如在美国专利号 5,989,778 中所述。在一个实施方式中,该环氧化物中间体是多元醇试剂与含有卤素的脂肪族环氧化物分别以 1 羟基:1 卤基的当量比反应的反应产物,其中该多元醇试剂是酚与酮分别以 2:1 的摩尔比反应而制成的。在另一个实施方式中,该环氧化物中间体是通过双酚 A 与表氯醇分别以 1:2 的摩尔比反应而制成的。有用的环氧化物中间体是 EPON™ Resin 828,其可从 Resolution Performance Products 得到,并且经 ASTM D1652 测得的环氧化物当量为 185-192。

【0053】含有羟基的(甲基)丙烯酸试剂可包括甲基丙烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸羟基烷酯、丙烯酸羟基烷酯、或前述含有羟基的(甲基)丙烯

酸试剂的任意混合物。该环氧化物中间体和含有羟基的(甲基)丙烯酸试剂基于当量计可以以 1 以下至 1 以上环氧基团:1 OH 基团的比例反应。该环氧化物中间体和含有羟基的(甲基)丙烯酸试剂可以以得到该环氧(甲基)丙烯酸酯树脂分子上平均 0.1 或更多(甲基)丙烯酸酯基团的比例反应。在本发明的几个实施方式中,该含有羟基的(甲基)丙烯酸试剂与环氧化物中间体反应,以得到该环氧(甲基)丙烯酸酯树脂分子上平均含有大约 1 至大约 1.6、或大约 1.05 至大约 1.6、或大约 1.1 至大约 1.5 或大约 1.2 至大约 1.4 个(甲基)丙烯酸酯基团的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂。在另一个实施方式中,该环氧化物中间体与甲基丙烯酸、丙烯酸或其混合物以这样的当量比反应:树脂分子上平均含有大约 1 至大约 1.6、或大约 1.05 至大约 1.6、或大约 1.1 至大约 1.5、或大约 1.2 至大约 1.4 个(甲基)丙烯酸酯基团。在进一步的实施方式中,双酚 A 二环氧甘油醚与丙烯酸以得到每个树脂分子上平均大约 1 至大约 1.6、或大约 1.05 至大约 1.6、或大约 1.1 至大约 1.5、或大约 1.2 至大约 1.4 或大约 1.3 个丙烯酸酯基团的当量比反应。在本发明的一个实施方式中,该环氧(甲基)丙烯酸酯树脂通过含有羟基的(甲基)丙烯酸试剂与环氧化物中间体反应而制备,以产生含有一些未反应环氧化物基团的反应产物,其进一步与亲核试剂反应至基本上不含环氧基团的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂,如上所述。该亲核试剂可包括水、醇、胺、羧酸或前述亲核试剂的任意混合物。在一个实施方式中,该亲核试剂可包括醇,其可以是一元的或多元的或其混合物,并且可以是脂肪族或芳香族或其混合物。有用的醇包括具有 1 个或更多碳原子的脂肪族一元醇,例如,举例来说,甲醇;具有 2 个或更多碳原子的脂肪族二醇,其包括含有醚和含有多醚的二醇,例如,举例来说,乙二醇和二甘醇和聚乙二醇;和其混合物。在一个实施方式中,该环氧化物中间体和含有羟基的(甲基)丙烯酸试剂的反应产物含有一些未反应的环氧基团并且进一步与醇反应。在本发明的实施方式中,该醇是脂肪族二醇。在进一步的实施方式中,双酚 A 二环氧甘油醚和丙烯酸的反应产物,其每个树脂分子平均具有大约 1 至大约 1.6、大约 1.05 至大约 1.6 个丙烯酸酯基团,以 1 环氧化物:1OH 的当量比与乙二醇反应,以得到在环氧(甲基)丙烯酸酯树脂分子里基本不含环氧基团。该环氧(甲基)丙烯酸酯树脂可具有的

分子量范围为大约 300 至大约 10,000、或大约 350 至大约 7,000、或大约 400 至大约 4,000、或大约 300 至大约 3,000、或大约 350 至大约 2,000、或大约 400 至大约 1,500。在本发明的几个实施方式中,该环氧(甲基)丙烯酸酯树脂在接近 25 °C 的环境温度下布鲁克菲尔德粘度为 100-5,000、200-4,000、300-2,500、100-700、200-600 或 300-500 cp (厘泊) 或 mPa·s (毫帕斯卡-秒)。有用的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂包括丙烯酸酯化树脂 EBECRYL™ 600、629、860 和 3780 及 RXO™ 2034, 其可从 UCB Radcure Inc. 得到及 PHOTOMER™ 3016、3038 和 3071, 其可从 Henkel Corp 得到。

烷氧基化一元醇(甲基)丙烯酸酯树脂

【0054】烷氧基化一元醇(甲基)丙烯酸酯树脂包括可如下制备的树脂: 将一元醇与烯化氧反应以生成烷氧基化一元醇, 接着将烷氧基化一元醇与(甲基)丙烯酸酯-酯化试剂反应以生成烷氧基化一元醇(甲基)丙烯酸酯树脂。

【0055】该一元醇可以是具有一个羟基基团的烃或含有杂原子的烃。该一元醇可包括具有 1 个或更多碳原子的脂肪族一元醇, 例如, 举例来说, 1-十六醇和 2-甲氧基乙醇; 通常具有 4 个或更多个碳原子的非芳香性环状或多环一元醇, 例如, 举例来说, 环己醇; 通常含有 6 个或更多个碳原子的含有一羟基的芳香化合物, 例如, 举例来说, 苯酚和 4-壬基酚; 或任意前述一元醇的混合物。

【0056】烯化氧可以是具有 2 个或更多碳原子的环氧化物, 例如, 举例来说, 环氧乙烷或环氧丙烷; 或者可以是两种或更多种环氧化物的混合物, 其中环氧化物的原子数不同, 例如, 举例来说, 环氧乙烷和环氧丙烷的混合物。

【0057】在本发明的一个实施方式中, 该一元醇与烯化氧反应, 以得到平均含有一元醇与烯化氧的比例为 1:0.5-1.4 的单烷氧基化产物。在另一个实施方式中, 该一元醇与烯化氧反应, 以得到平均含有一元醇与烯化氧的比例为 1:1.5 或更大的多烷氧基化产物。在几个实施方式中, 该一元醇与该烯化氧分别以摩尔比 1:0.1-20、或 1:1-15、或 1:1-10、或 1:2-10、或 1:1.5-50、或 1:1.5-25、或 1:1.5-15 反应。在另一个实施

方式中，烷基酚与烯化氧分别以 1:1.5-6 或 1:2-6 的摩尔比反应，其中该烷基酚的烷基基团含有 1-20、或 3-18、或 4-14 个碳原子。

【0058】该(甲基)丙烯酸酯-酯化试剂可包括甲基丙烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸烷酯、丙烯酸烷酯、或其混合物，其中该甲基丙烯酸烷酯或丙烯酸烷酯的烷基基团一般可含有 1-10 个碳原子。

【0059】该烷氧基化一元醇和(甲基)丙烯酸酯-酯化试剂可分别以 1:0.1 至 1 以上的摩尔比反应，以使该烷氧基化一元醇酯化并且生成烷氧基化一元醇(甲基)丙烯酸酯树脂。在本发明的实施方式中，壬基酚与环氧乙烷反应，以生成平均含有 2-6 个氧乙烯单元的乙氧基化壬基酚，并且该乙氧基化壬基酚然后用丙烯酸酯-酯化试剂酯化，以产生等于或大于 80%、或 85%、或 90%的乙氧基化壬基酚丙烯酸酯树脂。该烷氧基化一元醇(甲基)丙烯酸酯树脂可具有 190-1500、或 200-1250、或 300-1000 的分子量。在本发明的几个实施方式中，该烷氧基化一元醇(甲基)丙烯酸酯树脂在接近 25℃的环境温度下可具有 40-400、60-300、或 80-200 cp 或 mPa-s 的布鲁克菲尔德粘度。有用的烷氧基化一元醇(甲基)丙烯酸酯树脂是乙氧基化壬基酚丙烯酸酯 SR-504，其可从 Sartomer Company, Inc.得到，并且丙烯酸酯官能度为 1，分子量为 450，对应着平均有 4 个乙氧基单元，并且在 25℃粘度为 100 cp 或 mPa-s，和聚丙烯氧基化壬基酚丙烯酸酯 NK-Ester NPA-5P，其可从 Kowa American Corp 得到。

【0060】其它可固化树脂成分(4)可选地存在于该胶粘剂中，这取决于对预期使用领域和使用条件的要求。有用的其它可固化树脂包括(甲基)丙烯酸树脂 CN3100 的低粘度混合物，其可从 Sartomer Company 得到。该至少一种其它可固化树脂成分(4)基于重量计在该发明胶粘剂中占大约 0.5%至大约 85%、或大约 1%至大约 70%或大约 1.5%至大约 60%。

添加剂(一种或多种)

【0061】该胶粘剂的成分(5)包括至少一种或更多种添加剂。本发明所述的(甲基)丙烯酸酯树脂可固化胶粘剂可包括一种或多种添加剂，这取决于预期使用领域和使用条件。成分(5)可包括稀释剂；表

面活性剂，其包括起到消泡、润湿、乳化、分散、流平或前述功能任意组合的功能的物质；抗氧化剂；表面润滑剂；聚合抑制剂，其包括基于醌的自由基清除剂，例如，举例来说，MEHQ (hydroquinone methyl ester) (氢醌甲酯)；抗静电剂；填料；流变控制剂，其包括名为增稠剂的物质；着色剂，其包括颜料和染料；增塑剂；链转移剂；含有氨基基团的物质，以提高自由基活性和固化响应性；光敏剂，以延长对更高波长的光谱响应性来提高固化速度和深度；和前述添加剂的任意混合物。该稀释剂可包括非反应性或非固化性稀释剂，其包括，举例来说，聚烯烃石油衍生油；反应性或可固化稀释剂，其包括含有乙烯基和含有(甲基)丙烯酸酯的单官能和多官能稀释剂，例如，举例来说，丙烯酸异辛酯和 1,4-丁二醇二丙烯酸酯；或前述稀释剂的任意混合物。该抗氧化剂可包括受阻酚，例如，举例来说，肉桂酸酯受阻酚 Irganox 1076，其可从 Ciba Specialty Chemicals 得到；有机金属化合物；芳香胺；亚磷酸盐；有机硫化物；或前述抗氧化剂的任意混合物。成分 (5) 可选地在该发明胶粘剂中存在，这取决于预期的用途和使用条件。该成分 (5) 添加剂的每一种基于重量计可占该发明胶粘剂高达 85% 或大约 0.005% 至大约 85%、或大约 0.005% 至大约 50%、或大约 0.01% 至大约 15%。

预固化胶粘剂

【0062】本发明所述(甲基)丙烯酸酯可固化胶粘剂可如此制备：通常借助搅拌或混合装置，在接近 15℃ 的环境温度或在通常高达 40℃、或 80℃、或 90℃ 或 110℃ 的高温下，通常以任意加料顺序，混合各成分直至这些混合的成分是均匀的。

【0063】在固化前，本发明所述的可固化胶粘剂在应用温度下粘度可为大约 100 至大约 70,000、或大约 100 至大约 65,000、或大约 600 至大约 45,000、或大约 600 至大约 10,000、或大约 600 至大约 8,000、或大约 1,000 至大约 7,000、或大约 1,000 至大约 6,000、或大约 1,000 至大约 5,000、或大约 1,000 至大约 4,000、或大约 1,000 至大约 3,000 cp 或 mPa-s。固化前该发明可固化胶粘剂在应用温度下以 cp 或 mPa-s 计粘度可为 6,000 或更低、或 4,000 或更低、或 3,000 或更低。该应用温

度可从环境温度至高温，其包括 15°-107°、15°-80°、20°-80°、25°-107°、25°-93°、25°-82°、25°-71°或 25°-66°C。该应用温度可以是 107°C 或更低、或 93°C 或更低、或 82°C 或更低、或 71°C 或更低、或 66°C 或更低。该可固化胶粘剂具有足够的预固化粘性，以在该胶粘剂固化前有效地粘合被粘物。在本发明的一个实施方式中，该胶粘剂具有足够的预固化粘性，以在高速装瓶过程中该胶粘剂固化前有效地粘合塑料标签和塑料容器。当在该胶粘剂固化前，在加工期间被粘物保持互相粘结或粘合时，例如，举例来说，当在高速贴标操作中在固化前该胶粘剂将热塑性基标签与塑料或玻璃瓶保持在一起而没有悬垂（flagging）时预固化粘性被认为是足够的。悬垂是行业术语，指该标签已经至少部分从瓶子上变松并且通常产生贴标有缺陷的容器。

【0064】在本发明的几个实施方式中，该未固化胶粘剂的预固化粘性为 3.3-26、或 4.3-20、或 7.1-17 g/cm³，如通过最小压力胶粘剂环形粘着力测试方法^{*}所测试。该未固化发明胶粘剂可具有的环形粘着力为至少 4.3、至少 5.7、至少 7.1、或至少 10.6 g/cm³。

【0065】^{*} 最小压力胶粘剂环形粘着力测试（Minimal Pressure Adhesive Loop Tack Test）

I. 目的

用最小压力测试涂布胶粘剂的粘性

II. 装置

具有反向能力并且每分钟 12 英寸的垂直夹爪分离速度的机器。
不锈钢测试板，1"宽度，其是用 304 光亮退火不锈钢（Bright Annealed Stainless Steel）制造的。

III. 方法

1. 将样品自身弯曲，小心不要将其折皱，形成粘结表面朝外的泪珠状环。
2. 用一条 1"宽的胶带将末端固定在一起（如果需要）。
3. 将该样品插入上夹具里，这样该胶带就完全在夹爪内并且暴露的粘结表面将接触完全平坦的测试表面。
4. 开动机器，使样品接触测试板并立刻转向。
5. 力测量仪将记录使样品与测试板之间的结合断裂所需的最

大力。使样品与测试板之间的结合断裂所需的力将记录为每平方英寸上的力。

固化的胶粘剂

【0066】本发明所述的未固化的(甲基)丙烯酸酯树脂可以通过引发该胶粘剂中存在的可聚合树脂或多种树脂聚合而固化。在本发明的实施方式中,该未固化的胶粘剂通过引发该胶粘剂中存在的(甲基)丙烯酸酯树脂或多种(甲基)丙烯酸酯树脂进行自由基聚合而固化,其采用任何合适的引发方法,包括上文所述的引发方法。在一个实施方式中,该未固化的胶粘剂,其包括 UV 活化的自由基光引发剂,是通过暴露于上文所述的 UV 源而固化的。

【0067】在本发明的几个实施方式中,该固化的胶粘剂的平均剥离粘力为 70-1,400、或 80-1,000、或 90-850 gf(克力),如测试方法 ASTM D1876 所测。

胶粘剂实施例

【0068】下面非限制性实施例进一步描述和阐明了本发明所述的(甲基)丙烯酸酯树脂可固化胶粘剂。

实施例 1

【0069】UV 可固化胶粘剂是通过在接近 90℃下,基于重量计,将 30 份来自 Bomar Specialties 的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯树脂 BR-3641AA、30 份来自 Eastman 的芳香烃树脂增粘剂 Piccolastic® A75 和 36 份来自 Sartomer 的另一种可固化树脂 CN3100 混合,直至该增粘剂被溶解而制备。在制备的冷却阶段,以重量计 4 份来自 Sartomer 的 UV 光引发剂 1-羟基环己基苯基酮 Esacure® KS300 被添加到该混合物中并且被溶解,以完成该胶粘剂的制备,该胶粘剂在固化前在 66℃粘度为 1,900 mPa·s 并且最小压力胶粘剂环形粘着力为 4.3 g/cm³。固化后该胶粘剂的 ASTM D1876 平均剥离粘力为 138 gf。

实施例 2

【0070】UV 可固化胶粘剂是通过在接近 90℃下，基于重量计，将 12 份来自 Bomar Specialties 的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯树脂 BR-3741AB、25.5 份来自 Bomar Specialties 的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯树脂 BR-3641AA、25.5 份来自 BASF 的脲-醛缩合树脂增粘剂 Laropal® A81、30.6 份来自 Sartomer 的另一种可固化树脂 CN3100 和 2.4 份来自 Sartomer 的另一种可固化树脂 SR-504 混合，直至该增粘剂被溶解而制备。在将该混合物冷却至 55℃后，以重量计 4 份 UV 光引发剂 1-羟基环己基苯基酮 Esacure® KS300 被添加到该混合物中并且被溶解以完成该胶粘剂的制备，其是不均匀的。在固化前该胶粘剂在 66℃粘度为 3,600 mPa-s 并且最小压力胶粘剂环形粘着力为 7.1 g/cm³。固化后该胶粘剂的 ASTM D1876 平均剥离粘力为 711 gf。

实施例 3

【0071】UV 可固化胶粘剂是通过在接近 90℃下，基于重量计，将 20 份来自 Bomar Specialties 的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯树脂 BR-3741AB、22.5 份来自 Bomar Specialties 的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯树脂 BR-3641AA、22.5 份来自 BASF 的脲-醛缩合树脂增粘剂 Laropal® A81、27 份来自 Sartomer 的另一种可固化树脂 CN3100 和 4 份来自 Sartomer 的另一种可固化树脂 SR-504 混合直至该增粘剂被溶解而制备。在将该混合物冷却至 55℃后，以重量计 4 份 UV 光引发剂 1-羟基环己基苯基酮 Esacure® KS300 被添加到该混合物中并且被溶解以完成该胶粘剂的制备，其是不均匀的。在固化前该胶粘剂在 72℃粘度为 2,800 mPa-s 并且最小压力胶粘剂环形粘着力为 10.6 g/cm³。固化后该胶粘剂的 ASTM D1876 平均剥离粘力为 496 gf。

实施例 4

【0072】UV 可固化胶粘剂是通过在接近 90℃下，基于重量计，将 45 份来自 Bomar Specialties 的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯树脂 BR-3641AA、36 份来自 Bomar Specialties 的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯树脂 BR-3741AB、和 15 份来自 Eastman 的芳香烃树脂增粘剂 Piccolastic® A75 混合直至该增粘剂被溶解而制备。在制备的冷却阶段，以重量计 4

份来自 Sartomer 的 UV 光引发剂 1-羟基环己基苯基酮 Esacure® KS300 被添加到该混合物中并且被溶解以完成该胶粘剂的制备。在固化前该胶粘剂在 92℃粘度为 4,000 mPa-s 并且最小压力胶粘剂环形粘着力为 13 g/cm³。固化后该胶粘剂的 ASTM D1876 平均剥离粘力为 107 gf。

热收缩贴标过程

【0073】本发明所述的热收缩标签可被用于包封许多要保护和/或识别的物件，其包括，举例来说，在高速贴标过程中塑料饮料容器的贴标。在本发明的实施方式中，热收缩薄膜卷被进料到卷绕贴标机系统，在此它被切成各个薄膜片，该(甲基)丙烯酸酯树脂可固化胶粘剂被施加到该剪切薄膜的前缘和后缘上，该含有胶粘剂的薄膜将该物件包裹，形成粘合缝，该粘合缝在 UV 固化台上固化，并且将该贴标物件通过热室或热通道以使该标签收缩，与该物件高度贴合。该过程在美国专利号 6,808,822 中被完全公开。在本发明的另一个实施方式中，该过程包括仅在该薄膜最初包裹住该物件时，用能量源例如诸如 UV 灯，使该剪切薄膜前缘的可固化胶粘剂固化，然后在形成粘合缝后使后缘固化。在本发明进一步的实施方式中，该过程包括将热熔胶粘剂施加到前缘上并将可固化胶粘剂施加到剪切薄膜的后缘上，将含有胶粘剂的薄膜卷绕在该物件周围以形成粘合缝，和在 UV 固化台上使该粘合缝固化。

【0074】在本申请中涉及的每篇文件以引用方式并入本文。除了在另外明确指明的情况外，在本申请中用于描述或要求权利保护本发明的所有数量被理解为用词语“大约”修饰。除非另外指明，在本申请中所有成分的量被理解为未稀释活性物质，即使稀释剂可以通常存在。在本申请中用于限定本发明的范围和比例限制被理解为是可组合的。除非另外指明，形成本发明所述的薄膜和胶粘剂的成分的组合被理解为总量为 100%。

【0075】尽管本发明已经关于具体实施方式得以解释，但阅读本申请后，其各种修改对于本领域普通技术人员来说将变得显而易见。应当理解的是，这些各种修改，其落在本详细的描述和所附权利要求的范围内，构成了本发明的一部分。

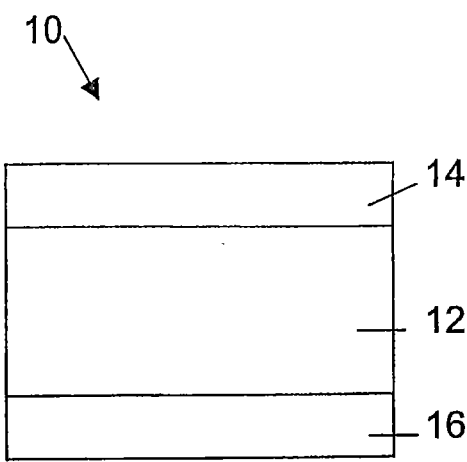


图1