



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104497201 B

(45)授权公告日 2017.01.04

(21)申请号 201410723348.3 *C08F 220/06*(2006.01)  
(22)申请日 2014.12.02 *C08F 2/26*(2006.01)  
(65)同一申请的已公布的文献号 *C08F 2/30*(2006.01)  
申请公布号 CN 104497201 A *C09J 133/08*(2006.01)  
(43)申请公布日 2015.04.08 *C09J 193/04*(2006.01)  
(73)专利权人 华南理工大学  
地址 510640 广东省广州市天河区五山路  
381号  
(72)发明人 李红强 曾幸荣 赖学军 任晓康  
(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有  
限公司 44245  
代理人 罗观祥  
(51)Int.Cl.  
*C08F 220/18*(2006.01)  
*C08F 220/14*(2006.01)

审查员 汤建凯

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶  
及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶及其制备方法。该制备方法是在室温下,将丙烯酸酯单体、乳化剂、助乳化剂和水进行预乳化,得到预乳化液I;将松香衍生物溶解于丙烯酸酯单体中,与乳化剂、助乳化剂和水共同预乳化,得到预乳化液II;在引发剂的作用下,预乳化液I发生自由基聚合,然后再加入预乳化液II进行聚合,制得松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶。本发明采用两步细乳液聚合法制备松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶,其分子量分布宽,具有良好的粘接性能。

1. 松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶的制备方法,其特征包括以下步骤:

(1)在室温下,以质量份数计,将30-50份丙烯酸丁酯(BA)、25-50份丙烯酸异辛酯(2-EHA)、5-15份甲基丙烯酸甲酯(MMA)、1-10份甲基丙烯酸(MAA)、0.2-5份乳化剂和0.2-5份助乳化剂加入到60-120份去离子水中,搅拌均匀,然后超声分散,得到预乳化液I;

以质量份数计,将3-18份松香衍生物溶解于由30-50份BA、25-50份2-EHA、5-15份MMA、1-10份MAA组成的丙烯酸酯混合单体中,然后与0.2-5份乳化剂和0.2-5份助乳化剂分别加入到60-120份去离子水中,搅拌均匀,然后超声分散,得到预乳化液II;

所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、烯丙氧基羟丙基磺酸钠、烯丙氧基壬基酚醚、烷基酚聚氧乙烯醚或脂肪醇聚氧乙烯醚;所述的助乳化剂为十六烷、十六醇、十二烷基硫醇或甲基丙烯酸十八烷基酯;所述的松香衍生物为氢化松香、丙烯酸松香、氢化丙烯酸松香、聚合松香或歧化松香;

所述的超声分散的超声频率为20~40kHz,功率为40~400W;

(2)以质量份数计,将30-60份预乳化液I升温至60-80℃,加入含0.2-2份引发剂和去离子水的水溶液,反应1-3h,然后将20-50份预乳化液II在0.5-1.5h内逐滴加入,继续升温至70-90℃,反应2-4h,降至室温,调节pH值至6-7,得到松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶;所述的引发剂为过硫酸钾或过硫酸铵。

2. 根据权利要求1所述的松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶的制备方法,其特征是,所述搅拌均匀的搅拌速度都为2500-3500rpm;搅拌时间都为5-30min。

3. 根据权利要求1所述的松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶的制备方法,其特征是,所述超声分散的时间都为5-30min。

4. 根据权利要求1所述的松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶的制备方法,其特征是,所述的预乳化液I和预乳化液II所用的乳化剂和助乳化剂相同。

5. 根据权利要求1所述的松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶的制备方法,其特征是,所述的调节pH值至6-7是通过加入氨水调节。

6. 根据权利要求1所述的松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶的制备方法,其特征是,以质量份数计,所述步骤(2)的去离子水用量为2-5份。

7. 一种松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶,其特征是,其由权利要求1-6任一项所述制备方法制得。

## 松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚丙烯酸酯乳液压敏胶,特别是涉及一种松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶及其制备方法。

### 技术背景

[0002] 在近些年,由于具有无污染、低成本、粘度易调节等优点,聚丙烯酸酯乳液压敏胶被广泛应用于建筑、电子电器、汽车、包装、日常生活等许多领域。然而,与传统的溶剂型聚丙烯酸酯压敏胶相比,聚丙烯酸酯乳液压敏胶的粘结性能较低,耐水性也较差,在一定程度上限制了其应用范围的扩大。

[0003] 虽然采用反应性乳化剂代替普通的小分子乳化剂,可以明显提高聚丙烯酸酯乳液压敏胶的耐水性,但是其粘接性能仍未能得到有效改善,特别是其初粘力和持粘力是相互矛盾的,难以同时得到提高。将松香及其衍生物作为增粘树脂引入到聚丙烯酸酯乳液压敏胶中,能够在一定程度上提高其粘接性能。例如, Kim等人将集中松香酯分散体加入到聚丙烯酸酯乳液中,制备了乳液型压敏胶。研究发现,低分子量的松香酯有助于提高压敏胶的初粘力,且松香酯与聚丙烯酸酯有着良好的相容性。但高分子量的松香酯反而会导致压敏胶的粘接性能下降(Kim B J, Kim S E, Do H S, Kim S, Kim H J. Probe tack of tackified acrylic emulsion PSAs. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27 (2):102-107)。Chen等人采用半连续种子乳液聚合法制备了聚合松香/聚丙烯酸酯复合乳液,发现随着聚合松香用量的增加,虽然初粘力随之提高,但180°剥离强度和持粘力却出现了下降(Chen P X, Zeng X R, Li H Q, Liu X D, Liu D D, Li X L. Preparation and characterization of polyacrylate/polymerized rosin composite emulsions by seeded semicontinuous emulsion polymerization. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(6):4694-4701)。

[0004] 综上所述,虽然通过引入松香及其衍生物,可以在一定程度上提高聚丙烯酸酯乳液压敏胶的粘接性能,但是其稳定性较差,而且在提高初粘力的同时,会导致持粘力和剥离强度的下降。因此,如何平衡初粘力、持粘力和剥离强度,制备具有良好综合粘接性能的聚丙烯酸酯乳液压敏胶仍旧是一个需要解决的技术难题。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服目前聚丙烯酸酯乳液压敏胶粘接性能差的缺点,提供一种乳胶粒的分子量分布变宽,初粘力、持粘力和剥离强度综合粘接性能优异的松香衍生物/聚丙烯酸酯复合乳液压敏胶的制备方法。

[0006] 本发明首先制备两种预乳化液I和II,在预乳化液I中不含松香衍生物,仅为丙烯酸酯单体和乳化剂,在预乳化液II中除了丙烯酸酯单体和乳化剂,还有松香及其衍生物。在引发剂的作用下,通过两步细乳化聚合法,制备松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶。

[0007] 本发明目的通过如下技术方案实现：

[0008] 松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶的制备方法，包括以下步骤：

[0009] (1)在室温下，以质量份数计，将30-50份丙烯酸丁酯(BA)、25-50份丙烯酸异辛酯(2-EHA)、5-15份甲基丙烯酸甲酯(MMA)、1-10份甲基丙烯酸(MAA)、0.2-5份乳化剂和0.2-5份助乳化剂加入到60-120份去离子水中，搅拌均匀，然后超声分散，得到预乳化液I；

[0010] 以质量份数计，将3-18份松香衍生物溶解于由30-50份BA、25-50份2-EHA、5-15份MMA、1-10份MAA组成的丙烯酸酯混合单体中，然后与0.2-5份乳化剂和0.2-5份助乳化剂分别加入到60-120份去离子水中，搅拌均匀，然后超声分散，得到预乳化液II；

[0011] 所述的乳化剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、烯丙氧基羟丙基磺酸钠、烯丙氧基壬基酚醚、烷基酚聚氧乙烯醚或脂肪醇聚氧乙烯醚；所述的助乳化剂为十六烷、十六醇、十二烷基硫醇或甲基丙烯酸十八烷基酯；所述的松香衍生物为氢化松香、丙烯酸松香、氢化丙烯酸松香、聚合松香或歧化松香；

[0012] 所述的超声分散的超声频率为20~40kHz，功率为40~400W；

[0013] (2)以质量份数计，将30-60份预乳化液I升温至60-80℃，加入含0.2-2份引发剂和去离子水的水溶液，反应1-3h，然后将20-50份预乳化液II在0.5-1.5h内逐滴加入，继续升温至70-90℃，反应2-4h，降至室温，调节pH值至6-7，得到松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶；所述的引发剂为过硫酸钾或过硫酸铵。

[0014] 优选地，所述搅拌均匀的搅拌速度都为2500-3500rpm；搅拌时间都为5-30min。

[0015] 所述超声分散的时间都为5-30min。

[0016] 所述的预乳化液I和预乳化液II所用的乳化剂和助乳化剂相同。

[0017] 所述的调节pH值至6-7是通过加入氨水调节。

[0018] 以质量份数计，所述步骤2)的去离子水用量为2-5份。

[0019] 一种松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶，由上述制备方法制得。

[0020] 本发明与现有技术相比，具有如下优点：

[0021] (1)通过两步细乳液聚合法，将松香衍生物引入聚丙烯酸酯乳液压敏胶中，可以赋予体系良好的储存稳定性。此外，松香衍生物对基材具有润湿和吸附作用，能够提高胶层的粘接性能。

[0022] (2)在聚合过程中，松香衍生物可以起到链转移剂的作用，使所得到的乳胶粒的分子量分布变宽，有利于综合粘接性能的进一步改善。

## 具体实施方案

[0023] 为更好地理解本发明，下面结合实施例对本发明作进一步描述，但是本发明的实施方式不限于此。

[0024] 本发明中的初粘力、180°剥离强度、持粘力分别按照GB 4852-1984、GB2792-1998、GB/T 4851-1998测试。

[0025] 实施例1

[0026] 在室温下，将45g丙烯酸丁酯、40g丙烯酸异辛酯、10g甲基丙烯酸甲酯、5g甲基丙烯酸、1g烯丙氧基壬基酚聚氧乙烯(10)醚硫酸铵(清新县汉科化工科技有限公司)和1g甲基丙烯酸十八烷基酯(上海紫一试剂厂)加入到80g去离子水中，以3000rpm的速度搅拌10min，然

后超声分散10min(超声频率20kHz,功率300W),得到预乳化液I;将10g氢化松香(广西梧州日成林产化工有限公司)溶解于由45g丙烯酸丁酯、45g丙烯酸异辛酯、8g甲基丙烯酸甲酯、2g甲基丙烯酸组成的丙烯酸酯混合单体中,然后与1g烯丙氧基壬基酚聚氧乙烯(10)醚硫酸铵和1g甲基丙烯酸十八烷基酯加入到80g去离子水中,以3000rpm的速度搅拌15min,然后超声分散15min(超声频率20kHz,功率300W),得到预乳化液II。将预乳化液I升温至70℃,加入含0.5g过硫酸钾和5g去离子水的水溶液,反应3h,然后将预乳化液II在1h内逐滴加入,继续升温至85℃,反应2h,降至室温,调节pH值至7,得到松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶,其初粘力、180°剥离强度和持粘力如表1所示。

#### [0027] 实施例2

[0028] 在室温下,将30g丙烯酸丁酯、50g丙烯酸异辛酯、15g甲基丙烯酸甲酯、3g甲基丙烯酸、5g十二烷基硫酸钠和0.5g十六烷加入到120g去离子水中,以2500rpm的速度搅拌30min,然后超声分散15min(超声频率25kHz,功率300W),得到预乳化液I;将3g氢化丙烯酸松香(广西梧州日成林产化工有限公司)溶解于由30g丙烯酸丁酯、25g丙烯酸异辛酯、5g甲基丙烯酸甲酯、1g甲基丙烯酸组成的丙烯酸酯混合单体中,然后与3g十二烷基硫酸钠和0.5g十六烷分别加入到60g去离子水中,以2500rpm的速度搅拌30min,然后超声分散10min(超声频率40kHz,功率400W),得到预乳化液II。将预乳化液I升温至80℃,加入含1g过硫酸铵和3g去离子水的水溶液,反应1h,然后将预乳化液II在0.5h内逐滴加入,继续升温至90℃,反应2h,降至室温,调节pH值至6,得到松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶,其初粘力、180°剥离强度和持粘力如表1所示。

#### [0029] 实施例3

[0030] 在室温下,将50g丙烯酸丁酯、50g丙烯酸异辛酯、15g甲基丙烯酸甲酯、5g甲基丙烯酸、5g十二烷基苯磺酸钠和5g十六醇加入到120g去离子水中,以3500rpm的速度搅拌30min,然后超声分散30min(超声频率30kHz,功率300W),得到预乳化液I;将18g聚合松香(广西梧州日成林产化工有限公司)溶解于由50g丙烯酸丁酯、50g丙烯酸异辛酯、10g甲基丙烯酸甲酯、5g甲基丙烯酸组成的丙烯酸酯混合单体中,然后与3g十二烷基苯磺酸钠和3g十六醇分别加入到110g去离子水中,以3500rpm的速度搅拌30min,然后超声分散30min(超声频率20kHz,功率200W),得到预乳化液II。将预乳化液I升温至60℃,加入含2g过硫酸钾和5g去离子水的水溶液,反应3h,然后将预乳化液II在1.5h内逐滴加入,继续升温至80℃,反应3h,降至室温,调节pH值至7,得到松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶,其初粘力、180°剥离强度和持粘力如表1所示。

#### [0031] 实施例4

[0032] 在室温下,将30g丙烯酸丁酯、25g丙烯酸异辛酯、5g甲基丙烯酸甲酯、1g甲基丙烯酸、0.2g烯丙氧基羟丙基磺酸钠(湖北巨胜科技有限公司)和0.2g甲基丙烯酸十八烷基酯加入到60g去离子水中,以2500rpm的速度搅拌10min,然后超声分散10min(超声频率20kHz,功率200W),得到预乳化液I;将12g丙烯酸松香(广西梧州日成林产化工有限公司)溶解于由40g丙烯酸丁酯、50g丙烯酸异辛酯、7g甲基丙烯酸甲酯、3g甲基丙烯酸组成的丙烯酸酯混合单体中,然后与4g烯丙氧基羟丙基磺酸钠和3g丙烯酸十八烷基酯分别加入到100g去离子水中,以3000rpm的速度搅拌20min,然后超声分散20min(超声频率20kHz,功率240W),得到预乳化液II。将预乳化液I升温至80℃,加入含0.2g过硫酸铵和2g去离子水的水溶液,反应2h,

然后将预乳化液 II 在 1.5h 内逐滴加入,继续升温至 90℃,反应 1h,降至室温,调节 pH 值至 7,得到松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶,其初粘力、180° 剥离强度和持粘力如表 1 所示。

[0033] 实施例 5

[0034] 在室温下,将 45g 丙烯酸丁酯、40g 丙烯酸异辛酯、10g 甲基丙烯酸甲酯、5g 甲基丙烯酸、1g 烯丙氧基壬基酚聚氧乙烯(10)醚硫酸铵和 1g 十二烷基硫醇加入到 80g 去离子水中,以 300rpm 的速度搅拌 10min,然后超声分散 10min(超声频率 33kHz,功率 300W),得到预乳化液 I;将 10g 歧化松香(广西梧州日成林产化工有限公司)溶解于由 45g 丙烯酸丁酯、45g 丙烯酸异辛酯、8g 甲基丙烯酸甲酯、2g 甲基丙烯酸组成的丙烯酸酯混合单体中,然后与 1g 烯丙氧基壬基酚聚氧乙烯(10)醚硫酸铵和 1g 十二烷基硫醇分别加入到 80g 去离子水中,以 300rpm 的速度搅拌 15min,然后超声分散 15min(超声频率 25kHz,功率 300W),得到预乳化液 II。将预乳化液 I 升温至 70℃,加入含 0.5g 过硫酸钾和 4g 去离子水的水溶液,反应 3h,然后将预乳化液 II 在 1h 内逐滴加入,继续升温至 85℃,反应 2h,降至室温,调节 pH 值至 7,得到松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶,其初粘力、180° 剥离强度和持粘力如表 1 所示。

[0035] 表 1

[0036]

试样	初粘力(#)	180° 剥离强度(N/25mm)	持粘力(h)
实施例 1	8	9.1	153
实施例 2	7	10.2	184
实施例 3	11	8.7	142
实施例 4	10	9.3	177
实施例 5	9	9.8	156

[0037] 本发明实施例所制备的松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶的初粘力、180° 剥离强度和持粘力如表 1 所示。从表 1 可以看出,通过两步细乳液聚合法制备的松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶的初粘力、180° 剥离强度和持粘力保持了较好的平衡,具有良好的综合粘接性能。

[0038] 本发明实施例所制备的松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶的初粘力、180° 剥离强度和持粘力如表 1 所示。从表 1 可以看出,通过两步细乳液聚合法制备的松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液压敏胶的初粘力、180° 剥离强度和持粘力保持了较好的平衡,具有良好的综合粘接性能。这主要是因为预乳化液 II 中引入了具有增粘作用的松香衍生物,更为重要的是松香衍生物还可以起到链转移作用,使聚丙烯酸酯的分子量下降,而预乳化液 I 通过聚合,可以得到高分子量的聚合物,这样最终得到的松香衍生物/聚丙烯酸酯复合细乳液就具有分子量分布宽的特点。其中,低分子量的聚合物可以保证胶层具有较好的初粘力,而高分子量的聚合物可以保证胶层具有较好的 180° 剥离强度和持粘力。因此,实施例所得的复合细乳液压敏胶能够同时具有良好的初粘力、180° 剥离强度和持粘力。而普通的松香衍生物/聚丙烯酸酯复合乳液的分子量分布较窄,不利于初粘力、180° 剥离强度和持粘力之间的平衡。