



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103773306 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201410012732. 2

(22) 申请日 2014. 01. 10

(71) 申请人 佛山市奥雅图胶粘实业有限公司

地址 528000 广东省佛山市顺德区杏坛镇右
滩工业区右滩大道 6 号

(72) 发明人 谭信金

(74) 专利代理机构 广州市越秀区哲力专利商标

事务所 (普通合伙) 44288

代理人 汤喜友

(51) Int. Cl.

C09J 175/04 (2006. 01)

C09J 175/08 (2006. 01)

C08F 220/18 (2006. 01)

C08F 220/14 (2006. 01)

C08F 220/28 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种高浓度丙烯酸酯压敏胶及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高浓度丙烯酸酯压敏胶及其制备方法, 主要由以重量份计的以下原料制备而成: 聚合物 A 20 份; 固化剂 B 1-10 份; 其中, 所述聚合物 A 由至少两种丙烯酸树脂和助剂聚合而成, 其玻璃化温度在 -20°C 到 -65°C 之间; 其中, 所述助剂能使聚合物末端形成至少一个能够进一步发生反应的交联官能基团; 所述固化剂 B 的封端基团具有至少两个异氰酸酯基团或同时具有异氰酸酯基团和硅氧烷基团。本发明具有粘度小的特点, 可以高浓度 (40%) 涂布, 减少 VOC 的排放量, 提高生产速度, 节能降耗。

1. 一种高浓度丙烯酸酯压敏胶,其特征在于,主要由以重量份计的以下原料制备而成:

聚合物 A 20 份;
固化剂 B 1-10 份;
其中,

所述聚合物 A 由至少两种丙烯酸树脂和助剂聚合而成,其玻璃化温度在 -20°C 到 -65°C 之间;其中,所述助剂能使聚合物末端形成至少一个能够进一步发生反应的交联官能基团;

所述固化剂 B 的封端基团具有至少两个异氰酸酯基团或同时具有异氰酸酯基团和硅氧烷基团。

2. 根据权利要求 1 所述的高浓度丙烯酸酯压敏胶,其特征在于:

所述聚合物 A 包括以重量份计的以下原料:含烯键的不饱和酸 0-30 份,丙烯酸酯 60-95 份,含可交联官能团的单体 3-20 份;助剂 0.01-10 份;其中,含烯键的不饱和酸为甲基丙烯酸酯单体,含可交联官能团的单体为丙烯酸羟酯类单体;助剂为巯基羟基化合物或巯基硅氧烷。

3. 根据权利要求 2 所述的高浓度丙烯酸酯压敏胶,其特征在于:

所述聚合物 A 由以重量份计的以下原料制备而成:丙烯酸酯单体 60-95 份;甲基丙烯酸酯单体 5-20 份;丙烯酸羟酯类单体 3-20 份;助剂 0.01-10 份;引发剂 0.2-1 份;醋酸乙酯 150 份;

所述固化剂 B 由以重量份计的以下原料制备而成:多元醇 100 份;二异氰酸酯 3-5 份;含胺基的有机硅氧烷 0-10 份。

4. 根据权利要求 3 所述的高浓度丙烯酸酯压敏胶,其特征在于:所述丙烯酸酯单体为丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯中的一种或两种以上。

5. 根据权利要求 3 所述的高浓度丙烯酸酯压敏胶,其特征在于:所述甲基丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯中的一种。

6. 根据权利要求 3 所述的高浓度丙烯酸酯压敏胶,其特征在于:所述丙烯酸羟酯类单体选自丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯或羟甲基丙烯酰胺。

7. 根据权利要求 3 所述的高浓度丙烯酸酯压敏胶,其特征在于:所述引发剂为偶氮二异丁腈或异丁基过氧化氢。

8. 根据权利要求 3 所述的高浓度丙烯酸酯压敏胶,其特征在于:所述多元醇是聚丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇中的一种或两种以上。

9. 根据权利要求 3 所述的高浓度丙烯酸酯压敏胶,其特征在于:所述含胺基的有机硅氧烷为胺丙基三甲氧基硅烷、胺丙基二甲氧基硅烷、南大-42 中的一种或两种以上。

10. 根据权利要求 1 或 3 所述的高浓度丙烯酸酯压敏胶的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 聚合物 A 的合成:把醋酸乙酯加入到反应釜中,启动搅拌,加入由丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、丙烯酸羟酯类单体、助剂组成的混合单体 20 份,同时加入 0.1 份引发剂;加热升温到 78°C ,保温 0.5-1 小时后,滴加含有 0.2-0.4 份重量份的引发剂的余下混合单体,加料时间 3-3.5 小时;加毕,保温 60 分钟,每隔三十分补加一次引发剂;引发剂加毕,保

温 1.5 小时,降温出料;

2) 按以下两种方法中的任意一种制备固化剂 B:

方法一:把二异氰酸酯加入到反应釜中,启动搅拌,20-80℃条件下,滴加多元醇,加毕保温 3 小时后,加入稀释剂后出料;

方法二:把二异氰酸酯加入到反应釜中,启动搅拌,20-80℃滴加多元醇,加毕保温 3 小时后,加入含胺基的有机硅氧烷,加毕反应 2 小时,加入稀释剂后出料;

3) 将步骤 1) 所制得聚合物 A、步骤 2) 所制得固化剂 B 按照权利要求 1 所述的配比进行混合,混合均匀后,得到高浓度丙烯酸酯压敏胶。

一种高浓度丙烯酸酯压敏胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉一种压敏胶,具体涉及一种高浓度丙烯酸酯压敏胶及其制备方法。

背景技术

[0002] 压敏胶是与人们日常生活紧密联系的一种胶黏剂,也是目前应用最为广泛、产量最大的胶黏剂品种之一。从压敏胶黏剂的主要化学成分来区分,压敏胶可以分为橡胶型压敏胶、热塑弹性压敏胶、丙烯酸酯压敏胶、聚乙烯基醚压敏胶以及有机硅压敏胶等。目前,国内网纹涂布普遍采用低浓度 20% 涂布现状下,在现有设备及技术条件下,水性压敏胶达不到油性胶水的很多性能,也就是说在以后一段时间内,水性胶水不能取代油胶,由于现有技术中的丙烯酸酯压敏胶的粘度大,大概 100 秒以上,必须使用醋酸乙酯稀释,在网纹涂布过程中,需要在很低的粘度下进行,一般粘度控制在 20 秒以下(涂-4# 杯测试),只能低浓度(20%)涂布,存在 VOC 的排放量大,生产速度慢,能耗高的缺点。

发明内容

[0003] 为克服现有技术的缺陷,本发明的第一目的在于提供一种高浓度丙烯酸酯压敏胶,具有粘度小的特点,可以高浓度(40%)涂布,减少 VOC 的排放量,提高生产速度,节能降耗。

[0004] 本发明的另一目的在于提供一种高浓度丙烯酸酯压敏胶的制备方法。

[0005] 为实现上述目的本发明所采用的技术方案如下:

[0006] 一种高浓度丙烯酸酯压敏胶,其特征在于,主要由以重量份计的以下原料制备而成:

[0007] 聚合物 A 20 份;

[0008] 固化剂 B 1-10 份;

[0009] 其中,

[0010] 所述聚合物 A 由至少两种丙烯酸树脂和助剂聚合而成,其玻璃化温度在 -20°C 到 -65°C 之间;其中,所述助剂能使聚合物末端形成至少一个能够进一步发生反应的交联官能基团;

[0011] 所述固化剂 B 的封端基团具有至少两个异氰酸酯基团或同时具有异氰酸酯基团和硅氧烷基团。固化剂 B 可以和聚合物 A 末端的交联官能基团反应,使聚合物 A 交联形成一定的网状结构。固化剂 B 的封端基团同时含有异氰酸酯基团和硅氧烷基团,如三甲氧基硅,三乙氧基硅等可进一步反应的基团,固化剂 B 具有不同的固化特性,进而使得固化物皆有二者的共性,使得成膜物具有良好的耐温性和易贴性。

[0012] 作为本发明的一种优选的方案,聚合物 A 包括以重量份计的以下原料:含烯键的不饱和酸 0-30 份,丙烯酸酯 60-95 份,含可交联官能团的单体 3-20 份;助剂 0.01-10 份;其中,含烯键的不饱和酸为甲基丙烯酸酯单体,含可交联官能团的单体为丙烯酸羟酯类单体;助剂为巯基羟基化合物或巯基硅氧烷,具体举例如下:巯基乙醇,巯基丙醇,二巯基丙醇和

巯丙基三乙氧基硅烷等；

[0013] 作为本发明的一种优选的方案，

[0014] 所述聚合物 A 由以重量份计的以下原料制备而成：丙烯酸酯单体 60-95 份；甲基丙烯酸酯单体 5-20 份；丙烯酸羟酯类单体 3-20 份；助剂 0.01-10 份；引发剂 0.2-1 份；醋酸乙酯 150 份；

[0015] 所述固化剂 B 由以重量份计的以下原料制备而成：多元醇 100 份；二异氰酸酯 3-5 份；含胺基的有机硅氧烷 0-10 份。

[0016] 作为本发明的一种优选的方案，所述丙烯酸酯单体为丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯中的一种。丙烯酸酯单体也可以使用乙烯酯单体替代，乙烯酯单体为醋酸乙烯酯，苯乙烯等。

[0017] 作为本发明的一种优选的方案，所述甲基丙烯酸酯单体为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯中的一种。

[0018] 作为本发明的一种优选的方案，所述丙烯酸羟酯类单体为丙烯酰胺及其衍生物，丙烯酰胺衍生物优选自丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯或羟甲基丙烯酰胺。

[0019] 作为本发明的一种优选的方案，所述引发剂为偶氮二异丁腈或异丁基过氧化氢，活性不高，合成得到的聚合物分子量分布狭窄，粘度低。

[0020] 作为本发明的一种优选的方案，所述多元醇是聚丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇中的一种或两种以上。

[0021] 作为本发明的一种优选的方案，所述含胺基的有机硅氧烷如胺丙基三甲氧基硅烷，胺丙基二甲氧基硅烷，苯胺甲基三乙氧基硅烷(南大-42)等。

[0022] 本发明的另一目的是提供一种上述高浓度丙烯酸酯压敏胶的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

[0023] 1) 聚合物 A 的合成：把醋酸乙酯加入到反应釜中，启动搅拌，加入由丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、丙烯酸羟酯类单体、助剂组成的混合单体 20 份，同时加入 0.1 份引发剂；加热升温到 78℃，保温 0.5-1 小时后，滴加含有 0.2-0.4 份重量份的引发剂的余下混合单体，加料时间 3-3.5 小时；加毕，保温 60 分钟，每隔三十分补加一次引发剂；引发剂加毕保温 1.5 小时，降温出料；

[0024] 2) 按以下两种方法中的任意一种制备固化剂 B：

[0025] 方法一：把二异氰酸酯加入到反应釜中，启动搅拌，20-80℃条件下，滴加多元醇，加毕保温 3 小时后，加入稀释剂后出料；

[0026] 方法二：把二异氰酸酯加入到反应釜中，启动搅拌，20-80℃滴加多元醇，加毕保温 3 小时后，加入含胺基的有机硅氧烷，加毕反应 2 小时，加入稀释剂后出料；

[0027] 3) 将步骤 1) 所制得聚合物 A、步骤 2) 所制得固化剂 B 按照本发明第一目的所述的配比进行混合，混合均匀后，得到高浓度丙烯酸酯压敏胶。

[0028] 本发明的有益效果在于：

[0029] 1、本发明所述固化剂 B 可以和聚合物 A 末端的交联官能基团反应，使聚合物 A 交联形成一定的网状结构，使用链转移助剂，降低粘度，再结合合成的固化剂，二者相辅相成，协同作用，既可以在低粘度下涂布，又能确保固化后胶水的性能很好。具有粘度小的特点，粘度在 20S 以下，可以高浓度涂布，减少 VOC 的排放量，提高生产速度，节能降耗。

[0030] 2、传统涂布液配比如下：

[0031] 浓度为 40% 原胶（包括 40% 的胶 +60% 的醋酸乙酯） 20 公斤；

[0032] 固化剂 0.2 公斤；

[0033] 醋酸乙酯 20 公斤；

[0034] 上述涂布液的涂布浓度为 20%（计算过程：胶及固化剂的质量 / 涂布液的总质量 = $20.2 \times 40\% / 40.2 = 20\%$ ），涂布粘度 20 秒以下，因此在涂布过程中有 32 公斤（计算过程： $20 + 20 \times 60\% = 32$ 公斤）醋酸乙酯要烘干，挥发，排放到大气中，但却只能得到 8 公斤左右干胶（40% 的胶 + 固化剂）。由于传统胶水粘度大，不使用醋酸乙酯稀释，涂布就不能得到光滑平整好看的膜。

[0035] 使用本发明所述高浓度丙烯酸酯压敏胶，40% 高浓度涂布，其涂布液配比如下：

[0036] 浓度为 40% 压敏胶（包括 40% 的胶 +60% 的醋酸乙酯） 11.45 公斤；

[0037] 固化剂 3.4 公斤；

[0038] 醋酸乙酯 5.15 公斤；

[0039] 上述配比得到的涂布液的涂布浓度为 40%（计算过程：胶及固化剂的质量 / 涂布液的总质量 = $(11.45 \times 40\% + 3.4) / 20 = 40\%$ ），和传统胶水相比要得到同样的干胶量，只需要涂布上述配比的涂布液 20 公斤，20 公斤的涂布液需挥发的醋酸乙酯量为 $5.15 + 11.45 \times 60\% = 12$ 公斤，由此可以得出采用本发明所述的压敏胶进行 40% 涂布，可以减排 VOC 的量：传统涂布得到 8 公斤干胶，要挥发 32 公斤醋酸乙酯，而用新的工艺则只挥发 12 公斤醋酸乙酯，因此 VOC 减排百分比为 $(32 - 12) \div 32 \times 100\% = 62.5\%$ 。

[0040] 本发明所述高浓度丙烯酸酯压敏胶，由于采用本发明所述工艺合成的丙烯酸酯多元醇聚合物，再搭配我们自制的固化剂，就可以确保在 40% 浓度下，涂布液的粘度在 20 秒以下，进而采用普通涂布机就能得到光滑平整的膜。

具体实施方式

[0041] 下面结合具体的实施方式对本发明作进一步详细说明。

[0042] 一种高浓度丙烯酸酯压敏胶的制备方法，由聚合物 A、固化剂 B 为原料，按照配方比例进行混合，混合均匀后，得到高浓度丙烯酸酯压敏胶。

[0043] 其中，

[0044] 一、所述聚合物 A 的制备包括实施例 1-4，具体如下：

[0045] 实施例 1：

[0046] 所述聚合物 A 由以重量份计的以下原料制备而成：

[0047]

丙烯酸异辛酯	30 重量份;
丙烯酸丁酯	40 重量份;
甲基丙烯酸甲酯	12 重量份;
丙烯酸羟乙酯	18 重量份;
助剂	2 重量份;
醋酸乙酯	150 重量份;
引发剂	0.5 重量份;

[0048] 聚合物 A 的合成:把醋酸乙酯加入到反应釜中,启动搅拌,把上述单体及助剂混合均匀组成混合单体,取 20 份加入到反应釜中,同时加入 0.1 份引发剂;加热升温到 78℃保温 1 小时后,滴加含有 0.2 份重量份的引发剂的余下混合单体,加料时间 3.5 小时;加毕,保温 60 分钟,每隔三十分补加一次引发剂;引发剂加毕,保温 1.5 小时,降温出料;

[0049] 实施例 2:

[0050] 所述聚合物 A 由以重量份计的以下原料制备而成:

[0051]

丙烯酸异辛酯	10 重量份;
丙烯酸丁酯	40 重量份;
丙烯酸乙酯	20 重量份;
丙烯酸甲酯	12 重量份;
丙烯酸羟乙酯	18 重量份;
助剂	3 重量份;
醋酸乙酯	150 重量份;
引发剂	0.5 重量份。

[0052] 聚合物 A 的合成:把醋酸乙酯加入到反应釜中,启动搅拌,把上述单体及助剂混合均匀组成混合单体,取 20 份加入到反应釜中,同时加入 0.1 份引发剂;加热升温到 78℃保温 0.5 小时后,滴加含有 0.2 份重量份的引发剂的余下混合单体,加料时间 3 小时;加毕,保温 60 分钟,每隔三十分补加一次引发剂;引发剂加毕,保温 1.5 小时,降温出料;

[0053] 实施例 3:

[0054]

丙烯酸异辛酯	79 重量份;
丙烯酸丁酯	0 重量份;
丙烯酸乙酯	10 重量份;
丙烯酸甲酯	5 重量份;
丙烯酸羟乙酯	6 重量份;
助剂	0.1 重量份;
醋酸乙酯	150 重量份;
引发剂	0.5 重量份;

[0055] 聚合物 A 的合成与实施例 1 相同。

[0056] 实施例 4:

[0057] 所述聚合物 A 由以重量份计的以下原料制备而成:

[0058]

丙烯酸异辛酯	50 重量份;
丙烯酸丁酯	30 重量份;
丙烯酸乙酯	8 重量份;
丙烯酸甲酯	0 重量份;
丙烯酸羟乙酯	12 重量份;
助剂	0.8 重量份;
醋酸乙酯	150 重量份;
引发剂	0.5 重量份。

[0060] 聚合物 A 的合成与实施例 1 相同。

[0061] 二、所述聚合物 B 的制备包括实施例 A、B、C, 具体如下:

[0062] 实施例 A:

[0063] 所述固化剂 B 由以重量份计的以下原料制备而成:

[0064] 聚丙二醇 100 重量份;

[0065] 二异氰酸酯 3.4 重量份;

[0066] 南大 -42 0 重量份。

[0067] 固化剂 B 的制备: 把二异氰酸酯加入到反应釜中, 启动搅拌, 30°C 滴加多元醇 3 小

时,加毕保温 3 小时后,加少量稀释剂出料。

[0068] 实施例 B:

[0069] 所述固化剂 B 由以重量份计的以下原料制备而成:

[0070] 聚丙二醇 100 重量份;

[0071] 二异氰酸酯 3.3 重量份;

[0072] 南大-42 0.5 重量份。

[0073] 固化剂 B 的制备:把二异氰酸酯加入到反应釜中,启动搅拌,80℃滴加多元醇 3 小时,加毕保温 3 小时后,加入南大-42 在 30℃滴加 2 小时,加毕,在 30℃反应 2 小时,加少量稀释剂出料。

[0074] 实施例 C:

[0075] 所述固化剂 B 由以重量份计的以下原料制备而成:

[0076] 聚丙二醇 100 重量份;

[0077] 二异氰酸酯 3.48 重量份;

[0078] 1,4-丁二醇 0.5 重量份。

[0079] 固化剂 B 的制备:把二异氰酸酯加入到反应釜中,启动搅拌,20-80℃滴加多元醇 3 小时,加毕保温 3 小时后,加入 1,4-丁二醇在 20℃滴加 2 小时,加毕在 20℃反应 2 小时,加少量稀释剂出料。

[0080] 三、产品配方表及强度检测:

[0081] 用 12 毫米刮丝棒,把胶水涂布于经电晕处理过聚酯膜,聚乙烯膜,聚丙烯膜上;80℃烘 5 分钟即可

[0082] 测试方法:把上涂了胶的膜,贴到钢镜板,钛金板上,于 80℃的恒温干燥箱中 24 小时取出,冷至常温,撕膜仔细观察干净的钢镜板和钛金板表面有无异常。

[0083] 判断合格标准:一不掉胶;二无雾;

[0084] 同时对粘度进行检测,具体产品配方及检测结果见表 1-表 4。

[0085] 表 1

[0086]

实施例 1 聚合物 A 重量份	实施例 A 固化剂 B 重量份	实施例 B 固化剂 B 重量份	实施例 C 固化剂 B 重量份	△	1m	粘度(秒)
20	2	/	/	✓	✓	18
20	/	5	/	✓	✓	15
20	3	/	5	✓	✓	17
20	/	3	3	✓	✓	19

[0087] 表 2

[0088]

实施例 3 聚合物 A 重量份	实施例 A 固化剂 B 重量份	实施例 B 固化剂 B 重量份	实施例 C 固化剂 B 重量份	△	1m	粘度
20	2	/	/	✓	✓	19
20	/	5	/	✓	✓	20
20	3	/	5	✓	✓	15
20	/	3	3	✓	✓	16

[0089] 表 3

[0090]

实施例 2 聚合物 A 重量份	实施例 A 固化剂 B 重量份	实施例 B 固化剂 B 重量份	实施例 C 固化剂 B 重量份	△	1m	粘度
20	2	/	/	✓	✓	20

[0091]

20	/	5	/	✓	✓	15
20	3	/	5	✓	✓	19
20	/	3	3	✓	✓	17

[0092] 表 4

[0093]

实施例 4 聚合物 A 重量份	实施例 A 固化剂 B 重量份	实施例 B 固化剂 B 重量份	实施例 C 固化剂 B 重量份	△	1m	粘度
20	2	/	/	✓	✓	17.5
20	/	5	/	✓	✓	16
20	3	/	5	✓	✓	15.5
20	/	3	3	✓	✓	16.8

[0094] 备注：在表 1-4 中，△：膜贴到钢镜板上，80℃ 24 小时，冷至常温撕膜，看是否掉胶，有没有雾；✓：无雾，不掉胶；1m：是指贴膜后，常温放置一个月。

[0095] 从表 1-表 4 可以看出，本发明具有粘度小的特点，可以将粘度控制在 20S 以下，可以用于普通涂布机的生产涂布，可以高浓度涂布，减少 VOC 的排放量，提高生产速度，节能降耗。

[0096] 上述实施方式仅为本发明的优选实施方式，不能以此来限定本发明保护的范围，本领域的技术人员在本发明的基础上所做的任何非实质性的变化及替换均属于本发明所要求保护的范围。