



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102057006 B

(45) 授权公告日 2013.06.19

(21) 申请号 200980121691.8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009.06.09

C09J 133/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

61/059,950 2008.06.09 US

(56) 对比文件

CN 1764679 A, 2006.04.26,

US 3511897 A, 1970.05.12,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.12.09

CN 1212008 A, 1999.03.24,

CN 1284106 A, 2001.02.14,

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/046699 2009.06.09

审查员 孙力力

(87) PCT申请的公布数据

W02009/152126 EN 2009.12.17

(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 莫琳·A·卡瓦纳

贝尔曼·伊尔道盖恩-豪根

蒂莫西·D·菲利特劳尔特

肖恩·D·麦克拉肯

库马斯·萨基扎登

(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 张爽 樊卫民

权利要求书1页 说明书12页

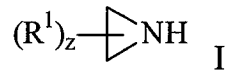
(54) 发明名称

具有氮丙啶交联剂的丙烯酸类压敏粘合剂

(57) 摘要

本发明描述一种包含酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物和氮丙啶交联剂的预粘合剂组合物,其当交联时可提供压敏粘合剂和压敏粘合剂制品。

1. 一种可交联的组合物,其包含酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物和下式的氮丙啶交联剂:



其中

R^1 为连接于碳 1 和 / 或碳 2 的 C_1-C_4 烷基,且 z 为 0、1 或 2,

其中所述酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物包含:

- i. 85 至 99 重量份的非叔醇的(甲基)丙烯酸酯;
 - ii. 1 至 15 重量份的酸官能烯键式不饱和单体;
 - iii. 0 至 10 重量份的非酸官能烯键式不饱和极性单体;
 - iv. 0 至 5 份的乙烯基单体;和
 - v. 0 至 5 份的多官能(甲基)丙烯酸酯;
- 以上均按 100 重量份总单体计。

2. 根据权利要求 1 所述的可交联的组合物,其相对于 100 份的所述共聚物而言包含 0.005 至 5.0 重量份的氮丙啶交联剂。

3. 根据权利要求 1 所述的可交联的组合物,其中所述共聚物包含 1 至 5 重量份的丙烯酸和 1 至 5 重量份的非酸官能烯键式不饱和极性单体。

4. 根据权利要求 1 所述的可交联的组合物,其包含 1 至 5 份的乙烯基单体,所述乙烯基单体选自乙烯基酯、苯乙烯、取代的苯乙烯、乙烯基卤化物以及它们的混合物。

5. 一种压敏粘合剂,其包含交联的根据权利要求 1 所述的组合物。

6. 一种乳液,其包含:

(a) 按所述乳液总重量计为 30 至 70 重量%的根据权利要求 1 所述的可交联的组合物,和

(b) 按所述乳液总重量计为 30 至 70 重量%的包含表面活性剂的水相。

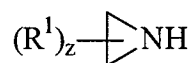
7. 根据权利要求 6 所述的乳液,其中所述组合物的 pH 为 ≥ 4 。

8. 一种浆料聚合物组合物,其包含:

a) 第一组分溶质聚合物,所述第一组分溶质聚合物包含:

- i. 85 至 99 重量份的非叔醇的(甲基)丙烯酸酯;
- ii. 1 至 15 重量份的酸官能烯键式不饱和单体;
- iii. 0 至 10 重量份的非酸官能烯键式不饱和极性单体;
- iv. 0 至 5 份的乙烯基单体,和

b) 第二组分,其包含至少一种可自由基聚合型溶剂单体和下式的氮丙啶交联剂:



其中

R^1 为连接于碳 1 和 / 或碳 2 的 C_1-C_4 烷基,且 z 为 0、1 或 2。

具有氮丙啶交联剂的丙烯酸类压敏粘合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及压敏粘合剂和由其制备的胶带制品。胶带的特征在于显示出粘合和内聚特征的总体平衡。

背景技术

[0002] 压敏胶带在住宅和工作场所中几乎是随处可见的。按其最简单的构形,压敏胶带包括粘合剂和背衬,整体构造在使用温度下是有粘性的,并且只用适度的压力便可以粘附于多种基材以形成粘结。按此方式,压敏胶带构成了完整自持的粘结系统。

[0003] 根据压敏胶带委员会 (Pressure-Sensitive Tape Council), 已知压敏粘合剂 (PSA) 具有包括如下的性能:(1) 强力和持久的粘性,(2) 用手指轻压便可以粘着,(3) 有足够的力量保持在粘附体上面,和(4) 有足够的内聚强度,从而可以从粘附体上干净地去除。已发现的可很好地用作 PSA 的材料包括经设计和配制能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、剥离粘附力与剪切保持力的平衡。PSA 的特征在于通常在室温(例如 20°C)下是发粘的。PSA 不包括仅是具有粘性或能够附着到某种表面上的组合物。

[0004] 这些要求通常借助于被设计用来单独地测量粘性、粘附力(剥离强度)和内聚力(剪切保持力)的测试来进行评定,如 A. V. Pocius 在“Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction” (2nd Ed., Hanser Gardner Publication, Cincinnati, OH, 2002) 中所述。这些测量合起来构成常用于表征 PSA 的特性的平衡。

[0005] 随着多年来压敏胶带使用的扩展,对性能的要求变得更加苛刻。例如,原来预期用于在室温下支承适度负载的应用的剪切保持能力,现已在操作温度和负载方面对于许多应用而言大幅度提高。所谓的高性能压敏胶带是那些在高温下能够支撑负载达 10,000 分钟的压敏胶带。一般是通过交联 PSA 来实现剪切保持能力的提高,但必须相当小心,以便保持高水平的粘着力和粘附力,从而保持前述的性能平衡。

[0006] 对于丙烯酸类粘合剂来说,存在着两种主要的交联机制:多官能烯键式不饱和基团与其它单体的自由基共聚,和通过官能单体(如丙烯酸)进行的共价或离子交联。另一种方法是使用 UV 交联剂(如可共聚的二苯甲酮)或后加入的光交联剂(如多官能二苯甲酮和三嗪)。过去使用多种不同的材料作为交联剂,例如多官能的丙烯酸酯、苯乙酮、二苯甲酮和三嗪。然而前述的交联剂具有某些弊端,包括以下一种或多种:挥发性高;与某些聚合物系统不相容;产生腐蚀性或有毒的副产物;产生不良的颜色;需要单独的光敏化合物来引发交联反应;以及对氧高度敏感。

发明内容

[0007] 简言之,本发明提供一种包含酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物和氮丙啶交联剂的预粘合剂组合物。一方面,本发明提供一种新型预粘合剂浆料聚合物组合物,其包含 a) 第一组分的酸官能(甲基)丙烯酸酯溶质共聚物,b) 包含至少一种自由基聚合型溶剂单体的

第二组分,和 c) 氮丙啶交联剂。可以聚合及固化所述预粘合剂浆料聚合物组合物以制备压敏粘合剂。

[0008] 在另一实施例中,本发明提供一种粘合剂乳液,所述粘合剂乳液包含酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物和氮丙啶交联剂的水性乳液,该水性乳液可以进行涂布和干燥以形成压敏粘合剂。在一个相关的实施例中,本发明提供一种粘合剂乳液,所述粘合剂乳液包含酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物与氮丙啶交联剂的反应产物的水性乳液,该水性乳液可进行涂布和干燥以形成压敏粘合剂。

[0009] 本发明的压敏粘合剂、交联的组合物能提供所需的粘着力、剥离粘附力与剪切保持力的平衡,且还符合 Dahlquist 标准;即,频率为 1Hz 时,粘合剂在应用温度(通常是室温)下的模量小于 3×10^6 达因/厘米。

[0010] 与使用(甲基)丙烯酸类粘合剂用的常规交联剂相比,使用氮丙啶交联剂可提供许多优点。这些优点包括但不限于:可交联的组合物对氧的敏感度减小;避免了任何有毒或腐蚀性副产物的产生或最终产物的变色;以及能被用作固化后交联添加剂。此外,所述交联剂具有以下优于先前记述的试剂的优点:容易合成,在组分单体或有机溶剂中的溶解度高,并且原料成本低。

[0011] 在一些实施例中,本发明提供一种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。在一些实施例中,本发明还提供了粘合剂制品,其中基材或背衬也衍生自可再生资源。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资源(例如植物)的那些原料取代全部或部分的石油基原料,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。

[0012] 在本专利申请中,“预粘合剂”是指包含官能化的酸官能(甲基)丙烯酸酯溶质共聚物、第二溶剂单体组分和第三组分氮丙啶交联剂的溶液,其可以被聚合及交联以形成压敏粘合剂。“浆料聚合物”是指溶质聚合物在一种或多种溶剂单体中的溶液,该溶液在 22°C 下粘度为 500 至 10,000cPs。“溶液聚合物”是指溶质聚合物在一种或多种有机溶剂中的溶液。(甲基)丙烯酸类包括甲基丙烯酸类及丙烯酸类两者在内。

[0013] 由于环境方面的原因,希望在涂布过程中避开使用挥发性的有机溶剂(VOC),而倾向于使用更环保的水基材料,因此本发明提供包含上述水性乳液的水性粘合剂。由于成本、环境、安全和监管的原因,水性体系是理想的。水性体系可易于涂覆,在干燥时提供压敏粘合剂。在其它实施例中,可以通过浆料聚合法制备粘合剂共聚物,其包含溶质聚合物在一种或多种溶剂单体中的溶液,其可以不使用挥发性有机溶剂来进行涂布和聚合。

具体实施方式

[0014] 本发明提供包含酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物和氮丙啶交联剂的预粘合剂组合物,其当交联时可提供压敏粘合剂和压敏粘合剂制品。

[0015] 可用于制备酸官能(甲基)丙烯酸酯粘合剂共聚物的(甲基)丙烯酸酯单体为非叔醇的单体(甲基)丙烯酸酯,所述醇含有 1 至 14 个碳原子,优选平均含 4 至 12 个碳原子。

[0016] 适合用作(甲基)丙烯酸酯单体的单体的例子包括丙烯酸或甲基丙烯酸与非叔醇的酯,所述的非叔醇如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、

2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、1-己醇、2-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、2-乙基-1-丁醇、3,5,5-三甲基-1-己醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、异辛醇、2-乙基-1-己醇、3,7-二甲基庚醇、3,7-二甲基庚-3-烯醇、1-癸醇、1-十二醇、1-十三醇、1-十四醇、香茅醇、二氢香茅醇等。在一些实施例中,优选的(甲基)丙烯酸酯单体是(甲基)丙烯酸与丁醇或异辛醇或它们的组合所成的酯,不过两种或更多种不同的(甲基)丙烯酸酯单体的组合也是合适的。在一些实施例中,优选的(甲基)丙烯酸酯单体是(甲基)丙烯酸与衍生自可再生资源的醇(如2-辛醇、香茅醇、二氢香茅醇)所成的酯。

[0017] 按用于制备聚合物的100份总单体含量计,(甲基)丙烯酸酯单体的存在量为85至99重量份。优选的是,按100份总单体含量计,(甲基)丙烯酸酯单体的存在量为90至95重量份。

[0018] 所述聚合物还包含酸官能单体,其中酸官能团可以是酸本身,如羧酸,或者一部分可以是其盐,如碱金属羧酸盐。可用的酸官能单体包括(但不限于)选自烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸以及它们的混合物的那些单体。这种化合物的例子包括选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、油酸、(甲基)丙烯酸 β -羧乙酯、甲基丙烯酸2-磺乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、乙烯基膦酸以及它们的混合物的那些化合物。

[0019] 由于可获得性的原因,酸官能共聚物的酸官能单体通常选自烯键式不饱和羧酸,即(甲基)丙烯酸。当需要更强的酸时,酸性单体包括烯键式不饱和磺酸与烯键式不饱和膦酸。基于100重量份总单体,酸官能单体通常以1至15重量份,优选地以1至5重量份的量使用。

[0020] 可用于制备共聚物的极性单体多少有些油溶性且多少有些水溶性,这样导致极性单体在乳液聚合中分布在水相与油相之间。可用的极性单体是非酸官能性的。

[0021] 合适极性单体的代表性例子包括但不限于:(甲基)丙烯酸2-羟乙酯;N-乙烯基吡咯烷酮;N-乙烯基己内酰胺;丙烯酰胺;单或二-N-烷基取代的丙烯酰胺;叔丁基丙烯酰胺;二甲氨基乙基丙烯酰胺;N-辛基丙烯酰胺;聚(烷氧基烷基)(甲基)丙烯酸酯,包括(甲基)丙烯酸-2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸-2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-甲氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸-2-甲氧基乙酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯;烷基乙烯基醚,包括乙烯基甲基醚;以及它们的混合物。优选的极性单体包括选自(甲基)丙烯酸2-羟乙酯和N-乙烯基吡咯烷酮的那些单体。按100重量份总单体计,极性单体的存在量可以为0至10重量份,优选为1至5重量份。

[0022] 若使用的话,可用于(甲基)丙烯酸酯聚合物的乙烯基单体包括乙烯基酯(例如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯)、苯乙烯、取代的苯乙烯(例如 α -甲基苯乙烯)、乙烯基卤以及它们的混合物。以100重量份单体总重量计,这些乙烯基单体通常以0至5重量份,优选地1至5重量份使用。

[0023] 为了提高涂覆的粘合剂组合物的内聚强度,可将多官能(甲基)丙烯酸酯掺入到可聚合单体的共混物中。多官能丙烯酸酯特别可用于乳液或浆料聚合。可用的多官能(甲基)丙烯酸酯的例子包括但不限于二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯和四(甲基)丙烯酸酯,如1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯二(甲基)丙烯酸酯和丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯,

[0041] 可以通过任何常规的自由基聚合方法制备本文中的聚合物,包括溶液法、辐射法、本体法 (bulk)、分散体法、乳液法及悬浮液法。(甲基)丙烯酸酯可以通过如在美国专利 No. 3, 691, 140 (Silver)、No. 4, 166, 152 (Baker 等人)、No. 4, 636, 432 (Shibano 等人)、No. 4, 656, 218 (Kinoshita) 和 5, 045, 569 (Delgado) 中公开的悬浮聚合反应来制备。上述每个专利当中都描述了粘合剂组合物以及聚合方法的说明。

[0042] 可用于制备用在本发明中的(甲基)丙烯酸酯粘合剂聚合物的水溶性和油性引发剂是这样的引发剂,当它们暴露于热时会产生可引发单体混合物的(共聚)聚合的自由基。对于通过乳液聚合作用来制备(甲基)丙烯酸酯聚合物而言,水溶性引发剂是优选的。

[0043] 合适的水溶性引发剂包括(但并不限于)选自过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠以及它们的混合物的那些引发剂;氧化-还原引发剂,例如上述过硫酸盐与还原剂(如选自焦亚硫酸钠和亚硫酸氢钠的那些还原剂)的反应产物;和 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)及其可溶性盐(例如钠盐、钾盐)。优选的水溶性引发剂为过硫酸钾。合适的油性引发剂包括但并不限于选自偶氮化合物如 VAZO™ 64(2,2'-偶氮二(异丁腈))、VAZO™ 67(2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)),和 VAZO™ 52(2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)),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;以及它们的混合物的那些引发剂。优选的油性热引发剂是 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)。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。

[0044] 可共聚的乳液混合物可任选还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的那些链转移剂。当存在链转移剂时,优选的链转移剂为巯基乙酸异辛酯和四溴化碳。如果使用链转移剂的话,以 100 重量份的总单体混合物计,乳液混合物还可以包含最多约 0.5 重量份链转移剂,通常为约 0.01 至约 0.5 重量份,优选地约 0.05 重量份至约 0.2 重量份。

[0045] 利用乳液技术进行聚合可能需要乳化剂(其也可以称为乳化试剂或表面活性剂)的存在。本发明可用的乳化剂包括选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂以及它们的混合物的那些乳化剂。

[0046] 优选在阴离子表面活性剂的存在下进行本发明的乳液聚合。按乳液压敏粘合剂的所有单体的总重量计,乳化剂浓度的可用范围为约 0.5 至约 8 重量%,优选为约 1 至约 5 重量%。

[0047] 压敏粘合剂可以还含有一种或多种常规的添加剂。优选的添加剂包括增粘剂、增塑剂、染料、抗氧化剂和 UV 稳定剂。如果这类添加剂不影响乳液压敏粘合剂的优良性能,则可以使用。

[0048] 如果使用增粘剂,那么按全部粘合剂聚合物的干重计,最多约 40 重量%、优选小于 30 重量%、更优选小于 5 重量%是合适的。用于(甲基)丙烯酸酯聚合物分散体的合适的增粘剂包括松香酸、松香酯、萜烯酚醛树脂、烃树脂和香豆酮茛树脂。增粘剂的种类和数量可影响诸如可接触性、粘合范围、粘合强度、抗热性和比粘附力之类的性质。增粘剂通常会以水分散体的形式进行使用。合适的市售增粘剂包括 TACOLYN™ 1070、5001 和 5002(水性,按低分子量热塑性树脂计 55%固形物的合成树脂分散体,得自 Hercules Inc.)、SE1055™(松香酯的水性分散体,得自 Hercules Inc.)、SCOREZ™ 9271(脂族烃树脂乳液,

得自Exxon)、DERMULSENE™ 82、DERMULSENE™ 92、DERMULSENE™ DT或DERMULSENE™ DT50(改性蒽烯酚醛树脂的水性分散体,得自DRT)和AQUATAK™ 4188(改性松香酯,得自Arizona Chemical Company)。

[0049] 如果需要,本发明的粘合剂组合物可以含有增塑剂。增塑剂可软化粘合剂,从而基材更容易被粘合剂润湿。此外,使用增塑剂可以提高包括剥离和剪切在内的粘合性能。增塑剂可以是疏水的油、亲水性的或它们的组合。增塑剂的添加量可以为粘合剂组合物的约0.1至约20重量%,优选为约0.5至约10重量%。

[0050] 适用的增塑剂与丙烯酸类压敏粘合剂是相容的,这样使得一旦将增塑剂混入丙烯酸类压敏粘合剂时,增塑剂不会与压敏粘合剂发生相分离。所谓“相分离”是指对于增塑的粘合组合物中的纯增塑剂来说,通过差示扫描量热法(DSC)不能发现可检测的热转变,如熔化或玻璃化转变温度。增塑剂从增塑的粘合剂中的一些迁移或者在整个增塑的粘合剂中的一些迁移是可容许的,比如由于组分平衡或温度影响所致的少量分离,但增塑剂的迁移不会达到粘合剂与增塑剂之间发生相分离的程度。增塑剂与粘合剂的相容性还可取决于增塑剂的化学性质以及粘合剂的单体含量。

[0051] 适用的增塑剂包括:重均分子量为150至5,000或150至1,500的聚环氧烷,如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚乙二醇以及它们的共聚物;烷基或芳基官能化的聚环氧烷,如PYCAL™ 94(聚环氧乙烷的苯基醚,商购自ICI Chemicals);苯甲酰基官能化的聚醚,如Benzoflex™ 400(聚丙二醇二苯甲酸酯,商购自Velsicol Chemicals);聚环氧乙烷的一甲基醚UCON™ 50-HB-400(聚乙丙二醇丁基醚,商购自Dow Chemical)以及它们的混合物。其它适用的增塑剂的例子包括:CARBOWAX™ MPEG 550,其为分子量大约550的甲氧基聚乙二醇增塑剂,得自Union Carbide Corp.;Polyol PPG™ 1025,其为分子量大约1025的聚丙二醇增塑剂,得自Lyondell Chemical Worldwide, Inc.;Polyol™ PPG 425,其为分子量大约425的聚丙二醇增塑剂,得自Lyondell Chemical Worldwide, Inc.;以及PLURONIC™ 25R4,其为环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物增塑剂,得自BASF Company。

[0052] 对于水性粘合剂或预粘合剂组合物来说,亲水性增塑剂是优选的。增塑剂的非限制性例子包括一元醇(例如乙醇和异丙醇)、多元醇(例如乙二醇、丙二醇、聚乙二醇(分子量在200与600之间)和丙三醇)、醚醇、羟烷基胺(如三乙醇胺)和烷基胺(如三乙胺)。

[0053] 对于非水组合物油溶性物质,如邻苯二甲酸酯(例如己二酸二辛酯和己二酸二(2-乙基己)酯)、柠檬酸酯(例如柠檬酸三己酯和柠檬酸三辛酯)、己二酸酯(例如邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯)和马来酸酯(例如马来酸二丁酯)。

[0054] (甲基)丙烯酸酯共聚物可以通过乳液聚合工艺制备。在乳液聚合中,反应是在悬浮于水性介质中的胶束或乳液微滴中发生。在微滴或胶束中产生的任何热量很快通过周围水相的热容的作用得到缓和。乳液聚合在很好地控制放热反应的情况下继续进行,生成的粘合剂组合物是非易燃的,因为水性介质是主要成分。

[0055] 本发明的压敏粘合剂通过分批、连续或半连续的乳液聚合工艺制备。聚合通常包括以下步骤:

[0056] (a) 制备单体预混合料,其包含:

[0057] (i) (甲基)丙烯酸酯单体,

[0058] (ii) 酸官能单体;

- [0059] (iii) 任选的极性单体，
- [0060] (iv) 任选的乙烯基单体，
- [0061] (v) 任选的多官能（甲基）丙烯酸酯；
- [0062] (vi) 任选的链转移剂；
- [0063] (b) 将所述预混合料与水相进行组合，该水相包含：
- [0064] (i) 水；
- [0065] (ii) 选自自由阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、高分子表面活性剂、以及它们的混合物的表面活性剂；
- [0066] (iii) 自由基引发剂，优选水溶性引发剂，
- [0067] (c) 同时搅拌并且加热所述乳液至约 30℃至约 80℃的温度，并让所述单体在水包油乳液中聚合直至形成聚合乳胶。应当理解，也可以使用其它混合物。例如，可以在水溶液中添加酸官能单体或其它亲水单体。此外，一旦制备好乳液混合物，那些单体可以根据其各自的分配系数在油相与水相之间分配。
- [0068] 在半连续方法中，往烧瓶中装入种子 (seed) 单体混合物，所述种子单体混合物包含去离子 (DI) 水、表面活性剂、酸官能单体、（甲基）丙烯酸酯单体、任选的可共聚单体（包括任选的极性单体在内）、乙烯基单体以及任何任选的链转移剂、pH 调节剂或其它添加剂。在诸如氮气层之类的惰性气氛下搅拌并加热该混合物。当混合物达到诱导温度（通常为约 50℃至约 70℃）时，加入第一引发剂以引发聚合，并让反应放热。种子反应 (seed reaction) 完成后，则将批料温度升高到进料反应 (feed reaction) 温度，即约 70℃至约 85℃。在进料反应温度下，在通常 2 至 4 小时的一段时间里向搅拌的烧瓶中加入单体预乳液，所述单体预乳液包含去离子水、表面活性剂、酸官能单体、（甲基）丙烯酸酯单体、任选的可共聚单体（包括任选的极性单体在内）、链转移剂或其它添加剂，同时保持所述温度。在进料反应结束时，将第二引发剂（如果使用的话）加入反应，以进一步减少乳液中的残余单体。再加热一小时后，将混合物冷却到室温（约 23℃），收集乳液进行评价。
- [0069] 乳液的 pH 值开始是酸性的。在此共聚物的制备中可以使用中和剂。它可以以足够中和聚合物的全部或一部分酸基团的量来采用。通过使用碱金属氢氧化物或碱金属氢氧化物与少量的另一种中和剂的组合来实现中和作用。本领域的技术人员会了解的是，可以使用多种其它中和剂或缓冲溶液（例如碳酸氢钠等）。可以改变其它中和剂的选择及其用量以达到所需的 pH 水平。然而，所选择的类型和量必须不会使粘合剂变为不可分散的。优选的是，将氢氧化铵、氢氧化钠和氢氧化钾用作中和剂。
- [0070] 制备压敏粘合制品的替代方法包括部分地聚合单体以产生包含酸官能（甲基）丙烯酸酯聚合物和未聚合单体的浆料聚合物。通常把氮丙啶交联剂加入到部分聚合的组合物中，然后涂布在合适的基材上并进一步聚合。把浆料聚合物组合物聚合到可用的涂布粘度，使之可以被涂布到基材（如胶带背衬）上并进一步聚合。部分聚合可提供酸官能（甲基）丙烯酸酯溶质共聚物在一种或多种溶剂单体中的可涂布溶液。
- [0071] 对于浆料的施加工工艺来说，按 100 份总单体计，优选的单体混合物（第二组分）包含 85 至 99 重量份的一种或多种（甲基）丙烯酸酯单体、1 至 15 重量份的酸官能单体、0 至 10 重量份的一种或多种第二非酸极性单体和 0 至约 5 重量份的其它乙烯基单体。
- [0072] 聚合可以在存在合适溶剂的情况下进行，或者优选在不存在合适溶剂的情况下进

行,合适的溶剂是例如与浆料聚合物的各组分的官能团不起反应的乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃。

[0073] 可以通过在光引发剂的存在下使浆料聚合物组合物暴露于能量来实现聚合。在例如使用电离辐射来引发聚合的情况下,能量活化的引发剂可能是不需要的。这些光引发剂的使用浓度可以是,对于每 100 重量份的第三组分溶剂单体,为约 0.0001 至约 3.0 重量份,优选为约 0.001 至约 1.0 重量份,更优选为约 0.005 至约 0.5 重量份。

[0074] 制备可涂布的浆料聚合物的优选方法是光引发的自由基聚合。光聚合方法的优点在于 1) 不需要加热单体溶液,和 2) 当关掉活化光源时,光引发会完全停止。可以进行聚合使单体向聚合物的转化率高达约 30%,以达到可涂布的粘度。当已经达到所需的转化率和粘度时,可以通过移开光源和通过往溶液里鼓泡通入空气(氧)以猝灭传播的自由基来终止聚合。可以按常规方式在非单体性溶剂中制备溶质聚合物并进行到高转化率(聚合度)。当使用溶剂(单体性或非单体性溶剂)时,可以在形成浆料聚合物之前或者之后除去溶剂(例如通过真空蒸馏)。此程序虽然是可接受的方法,但涉及高度转化的官能聚合物,因此并不是优选的,因为需要另外的溶剂去除步骤,可能需要别的材料(非单体性溶剂),并且高分子量且高度转化的溶质聚合物在单体混合物中的溶解可能需要相当长的一段时间。

[0075] 可用的光引发剂包括:苯偶姻醚,如苯偶姻甲醚和苯偶姻异丙醚;取代的苯乙酮,如 2,2-二甲氧基苯乙酮(可以商品名 Irgacure™ 651 光引发剂获得(Ciba-Geigy Corp., Ardsley, NY))、2,2-二甲氧基-2-苯基-1-苯乙酮(可以商品名 Esacure™ KB-1 光引发剂获得(Sartomer, West Chester, PA))和二甲氧基羟基苯乙酮;取代的 α -酮醇,如 2-甲基-2-羟基苯丙酮;芳族磺酰氯,如 2-萘磺酰氯;和光敏剂,如 1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基-羰基)肟。这些当中特别优选的是取代的苯乙酮。

[0076] 优选的光引发剂是能进行 Norrish I 裂解以产生自由基的光敏化合物,所述自由基可通过对丙烯酸类的双键的加成来进行引发。可以在共聚物已形成后向要被涂布的混合物中加入光引发剂,即,可以向浆料聚合物混合物中加入光引发剂。这种可聚合型光引发剂例如在美国专利 No. 5,902,836 和 No. 5,506,279(Babu 等人)中有描述。

[0077] 可以用活化性 UV 辐射来照射浆料聚合物组合物和光引发剂以使单体组分聚合。UV 光源可以有两种类型:1) 光强度相对较低的光源,如黑光(Blacklight),其通常可提供 280 至 400 纳米波长范围内 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 或更小的强度(按美国国家标准技术协会(National Institute of Standards and Technology)批准的程序测量,例如用 Electronic Instrumentation & Technology, Inc. (Sterling, VA) 制造的 UVIMAP™ UM365L-S 辐射计测量),以及 2) 相对高光强的光源,例如中压汞灯,其通常提供大于 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ (优选的是 15 和 $450\text{mW}/\text{cm}^2$ 之间)的强度。在利用光化辐射使浆料聚合物组合物完全或部分地聚合的情况下,高强度和短暴露时间是优选的。例如,可以成功地使用 $600\text{mW}/\text{cm}^2$ 的强度和约 1 秒的曝光时间。强度范围可以是约 0.1 至约 $150\text{mW}/\text{cm}^2$,优选为约 0.5 至约 $100\text{mW}/\text{cm}^2$,更优选为约 0.5 至约 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 。每 100 重量份的浆料聚合物组合物中,这种光引发剂的存在量优选为 0.1 至 1.0 重量份。

[0078] 因此当光引发剂的消光系数低时,可以获得相对较厚的涂层(例如,至少约 1 密耳或 25.4 微米)。

[0079] 如前所述,在照射期间可以通过测量聚合介质的折射率来监测转化度。转化率

(即,可用的聚合了的单体的百分率)范围为最多 30%、优选 2-20%、更优选 5-15%、最优选 7-12%时,得到有用的涂料粘度。溶质聚合物的分子量(重均)为至少 100,000,优选为至少 500,000。

[0080] 当制备压敏粘合剂时,有利的是在不到约 70°C(优选在 50°C或更低)的温度下,在不到 24 小时、优选不到 12 小时、更优选不到 6 小时的反应时间内使光引发的聚合反应进行到实质上完成,即耗尽单体组分。这些温度范围和反应速率能避免需要自由基聚合抑制剂,自由基聚合抑制剂通常被加入到丙烯酸类系统中以使丙烯酸类系统稳定化而不出现不期望的过早聚合及胶凝作用。此外,抑制剂的添加将增加外来物质,这些外来物质将随该系统保留,抑制所期望的浆料聚合物的聚合和本发明交联压敏粘合剂的形成。在 70°C及更高的处理温度下超过约 6 小时至 10 小时反应时间的情况下常常需要自由基聚合抑制剂。

[0081] 在一些实施例中,可以通过溶液法制备粘合剂共聚物。典型的溶液聚合方法是这样进行的:向反应容器中加入单体、合适的溶剂和任选的链转移剂,加入自由基引发剂,用氮气吹扫并保持反应器在高温下(通常在约 40 至 100°C的范围内)直到反应完成,根据批量和温度通常为约 1 至 20 小时。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。这些溶剂可以单独使用或作为它们的混合物使用。

[0082] 就乳液共聚物而言,有利的是在低剪切条件下共混氮丙啶交联剂,比如通过手动进行共混。已经发现这种低剪切共混可有利地影响涂布的粘合剂的最终剪切性能。此外还有利于留出足够的停留时间,以便在涂布之前让粘合剂共聚物与氮丙啶交联剂进行反应。

[0083] 在其它实施例(如溶液共聚物的情况)中,优选的是在制备后很快就涂布粘合剂组合物。无论粘合剂聚合物组合物(含有共聚物、单体和氮丙啶交联剂)是浆料还是溶液,通过常规的涂布技术都容易将其涂布到合适的柔性衬材上,然后进一步聚合并固化或干燥,从而制备粘合剂涂布过的片材。当采用乳液聚合技术时,涂布包含现存共聚物、氮丙啶交联剂的乳液并进行干燥(优选经合适的停留时间后),从而制备粘合剂涂布过的片材。柔性衬材可以是任何常规用作胶带背衬、光学膜的材料或任何其它柔性材料。

[0084] 可以包含在柔性载体中的材料的例子包括诸如聚乙烯、聚丙烯(包括等规聚丙烯)的聚烯烃,聚苯乙烯,聚酯,聚乙烯醇,聚(对苯二甲酸乙二醇酯),聚(对苯二甲酸丁二醇酯),聚(己内酰胺),聚(偏二氟乙烯),聚交酯,乙酸纤维素和乙基纤维素等。可用于本发明的市售背衬材料包括牛皮纸(得自 Monadnock Paper, Inc.);玻璃纸(得自 Flexel Corp.);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)。

[0085] 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任何用于压敏粘合剂组合物的制品(诸如标签、条带、招牌、覆盖件、标记等)的形状。

[0086] 采用针对具体基材作适当修改的常规涂覆工艺将上述组合物涂覆在基材上。例如,可以通过诸如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂和模涂之类的方法把这些组合物施加

到多种固体基材。通过这些多种多样的涂覆方法,可以将这些组合物以可变的厚度涂覆在基质上,从而使得这些组合物得到更广泛的应用。涂层厚度可如之前所述改变。溶液可以具有适于后续涂布的任意所需的浓度和转化度,但通常在溶剂中为 20 重量%至 70 重量%的聚合物固体,更典型的是 30 重量%至 50 重量%的固体。乳液也可以具有适于后续涂布的任意所需的浓度,但通常为 30 重量%至 70 重量%的聚合物固体,并且通常含有小于 2%的未反应的单体。浆料聚合物可以具有适于后续涂布的任意所需的浓度,但通常在单体中为 5 重量%至 20 重量%的聚合物固体。可以通过进一步稀释涂料组合物或者通过部分干燥来得到所需的浓度。

[0087] 柔性载体也可以包括剥离型涂布基材。当提供粘附转移条带时,通常采用这种基材。剥离型涂布基材的例子是本领域中所熟知的,包括例如有机硅涂布的牛皮纸等。本发明的胶带中也可以包含本领域中已知的低粘附力的背胶 (LAB)。

[0088] 在一些实施例(如浆料共聚物的情况)中,可以采用如下的构造涂布和固化浆料,其包括涂布在两个衬片之间的浆料共聚物层,其中至少一个衬片上涂有剥离材料。剥离衬片通常包括透明的聚合物材料,如可透过紫外线辐射的聚酯。优选的是,用与丙烯酸酯粘合剂共聚物不相容的剥离材料首先对每一剥离衬片进行涂布或涂底漆。可以通过暴露于传输穿过剥离衬片的紫外线辐射对粘合剂组合物进行固化。

[0089] 实例

[0090] 材料

[0091]

缩写或商品名	说明
IOA	丙烯酸异辛酯
2-OA	丙烯酸-2-辛酯
AA	丙烯酸
2-甲基氮丙啶	购自 Aldrich Chemical (Milwaukee, WI)
PSA-I	丙烯酸类共聚物乳液粘合剂(FASTBOND 49), 商购自 3M 公司 (St. Paul, MN)

[0092] 测试方法 :

[0093] 剥离粘附力测试 [ASTM D 3330/D 3330M-04]

[0094] 将两个 0.5 英寸 × 至少 4 英寸 (~ 1.3 × 10cm) 的条带(上面涂有粘合剂的聚丙烯膜(对于乳液共聚物)或 Mitsubishi Hostphan™ 带底漆的聚酯膜(对于溶液共聚物))通过在条带上面滚动 2kg 的辊而粘附到玻璃板上。涂有粘合剂的膜样品中至少有 3.5 线性英寸 (~ 8.9cm) 与玻璃板相接触,而样品的一短部分(“自由端”)不接触玻璃板。回拉样品的自由端以与样品的粘附于玻璃板的部分形成几乎 180° 的角。将样品的自由端连接于粘附力测定仪标度盘的夹具上。一旦样品粘附于玻璃板就开始进行剥离粘附力测试,也就是说尽可能保持“停留时间”接近于零。测量剥离条带所需的力并以每 0.5 英寸宽度的盎司数表示,滚筒速度为 90 英寸 / 分钟。将两条条带样品的测量结果取平均值。然后将剥离粘附力数据归一化成牛顿 / 分米 (N/dm), 见下表。

[0095] 剪切强度测试 [ASTM D-3654/D 3654M 06、PSTC-7]

[0096] 对于室温剪切测试,使 0.5 英寸 × 至少 4 英寸 (~ 1.3×10cm) 的条带 (上面涂有粘合剂的聚丙烯膜) 通过其粘合剂粘附于基材 (对于乳液共聚物为纤维板,对于溶液共聚物为不锈钢) 上,切割留下 0.5 英寸 × 0.5 英寸 (~ 1.3×1.3cm) 见方的粘合剂涂布样品粘附于基材上,若干英寸的样品自由端卷回到其自身形成用于连接重量负荷的圈。用 2kg 的重物在粘附部分上滚动。使 1000g 负载附接于条带样品进行测试。一旦样品粘附于基材就开始进行剪切强度测试,也就是说尽可能保持“停留时间”接近于零。每个样品都被悬挂至失效和 / 或测试结束为止。以分钟为单位记录样品与基材分开所需的时间,作为剪切强度。记录失效所需的时间以及失效方式。样品重复试验三次并取平均值,见下表。

[0097] 制备溶液共聚物

[0098] 在玻璃聚合瓶中装入丙烯酸异辛酯 (IOA) 或丙烯酸-2-辛酯 (2-OA)、丙烯酸、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈) (VAZO™ 67) 和乙酸乙酯。瓶子用氮气吹扫五分钟,密封并在保持于 60°C 的水浴中放置 24 小时。

[0099] 如表 1 所示将一系列通过溶液聚合制备的预粘合剂共聚物组合物与交联剂合并。然后在 Mitsubishi Hostphan™ 带底漆的聚酯膜上涂布制剂,使干燥厚度为 1 密耳 (~ 25 微米)。按以上试验方法中所描述对由这些粘合剂制备的条带进行剥离粘附力和剪切强度的测量,数据示于表 1。

[0100] 表 1

[0101] 2-甲基氮丙啶对溶液共聚物粘合剂的影响

实例	粘结剂组合物			重量% 甲基氮丙啶	对玻璃的剥离粘附力(N/dm)	不锈钢上的剪切强度(min)
	2-OA	IOA	AA			
1A	93	-	7	1%	53	2005 (coh)
1B	93	-	7	5%	55	10,000+
1C	90	-	10	5%	1	10,000+
1D	-	90	10	5%	12*	10,000+

[0102] 注:* 代表震动剥离

[0103] 实例 2A-C 和比较例 C1

[0104] 如表 2a-c 所示将乳液聚合物 (PSA-I) 与各种浓度的 2-甲基氮丙啶交联剂共混。然后在聚丙烯膜上涂布粘合剂溶液达 1 密耳 (~ 50 微米) 厚度并在 70°C 进行干燥。剥离和剪切数据示于表 2a-c。为比较的目的,还进行了不使用 2-甲基氮丙啶的对照例 (实例 C-1) 的制备和测试。按以上试验方法中所描述对由这些粘合剂制备的条带进行剥离粘附力和剪切强度的测量。

[0105] 表 2

[0106] 2-甲基氮丙啶对 PSA-1 性能的影响

[0107]

实例	甲基氮丙啶的重量%	对玻璃的剥离粘附力 (N/dm)	纤维板上的剪切强度 (min)
C-1	0%	21	105 (coh*)

2A	1%	16	4131 (po*)
2B	2%	18	10,000+
2C	3%	20	10,000+

[0109] * “coh”表示内聚失效,“po”表示爆脱

[0110] 实例 3A-D

[0111] 将乳液聚合物 (PSA-I) 与 2-甲基氮丙啶交联剂共混,指示的三乙醇胺浓度如表 3 所示。然后在聚丙烯膜上涂布粘合剂溶液达 1 密耳 (~ 25 微米) 的厚度并在 70°C 进行干燥。剥离和剪切数据示于表 3。

[0112] 表 3

[0113] 甲基氮丙啶和三乙醇胺对粘合剂性能的影响

实例	2-甲基氮丙啶的 重量%	三乙醇胺的重 量%	对玻璃的剥离粘 附力(N/dm)	纤维板上的剪切 强度(min)
3A	2%	0%	32	10,000+
3B	2%	0.5%	28	10,000+
3C	2%	1%	28	10,000+
3D	2%	3%	46	10,000+

[0114]