

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09J 4/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910042244.5

[43] 公开日 2010年2月17日

[11] 公开号 CN 101649165A

[22] 申请日 2009.8.31

[21] 申请号 200910042244.5

[71] 申请人 广东达美胶粘制品有限公司

地址 528325 广东省佛山市顺德区杏坛镇工业
区齐新路266号

[72] 发明人 李国荣

[74] 专利代理机构 广州新诺专利商标事务有限
公司

代理人 罗毅萍

权利要求书2页 说明书6页

[54] 发明名称

一种聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶及其
制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶及其制备方法。该紫外光固化压敏胶按重量百分比包括以下组分：丙烯酸酯预聚体30~80%；光引发剂0.03~4.5%；光固化交联剂0.2~2.5%；增粘剂3~25%；溶剂5~40%。本发明所公开的紫外光固化压敏胶对聚乙烯薄膜具有良好的附着力，能够实现初粘力、剥离强度和内聚力的良好平衡。

1、一种聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶，按重量百分比包括以下组分：

丙烯酸酯预聚体	30~80%；
光引发剂	0.03~4.5%；
光固化交联剂	0.2~2.5%；
增粘剂	3~25%；
溶剂	5~40%。

2、根据权利要求1所述的聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶，其特征在于，所述的丙烯酸酯预聚体按重量百分比包括以下组分：

软单体	25~45%；
硬单体	2~15%；
功能单体	1~5%；
链转移剂	0.01~0.5%；
引发剂	0.05~1.0%；
溶剂	35~70%。

3、根据权利要求2所述的聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶，其特征在于：所述的软单体选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯和丙烯酸十八酯中的一种或两种以上的混合。

4、根据权利要求2所述的聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶，其特征在于：所述的硬单体选自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯和丙烯腈中的一种或两种以上的混合。

5、根据权利要求2所述的聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶，其特征在于：所述的功能单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、羟甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺和甲基丙烯酸缩水甘油酯中的一种或两种以上的混合。

6、根据权利要求2所述的聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶，其特征在于：所述的链转移剂选自正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇和巯基乙醇中的一种或两种以上的混合。

7、根据权利要求2所述的聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶，其特征在于：所述的引发剂为过氧化苯甲酰或偶氮二异丁腈。

8、根据权利要求1所述的聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶，其特征在于：所述的光引发剂为裂解型或夺氢型光引发剂；选自安息香醚、硫杂蒽酮、二苯甲酮、氨基酮、含磷苯酮中的一种或两种以上的混合。

9、根据权利要求1所述的聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶，其特征在于：所述的光固化交联剂为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯与二季戊四醇五丙烯酸酯的混合物，两者的重量比为1:1~1:4。

10、根据权利要求1所述的聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶，其特征在于：所述的增粘剂选自松香、氢化松香、松香酯、氢化松香酯、萜烯树脂和石油树脂中的一种或两种以上的混合。

11、根据权利要求1或2所述的聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶，其特征在于：所述的溶剂选自无水乙醇、异丙醇和乙酸乙酯中的一种或两种以上的混合。

12、权利要求2所述的聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶的制备方法，包括以下步骤：

1) 合成丙烯酸酯预聚体；

2) 将丙烯酸酯预聚体、光引发剂、光固化交联剂、增粘剂和溶剂在室温下搅拌均匀，制得压敏胶胶液。

13、根据权利要求12所述的制备方法，其特征在于，所述的丙烯酸酯预聚体的合成方法是：将软单体、硬单体、功能单体、链转移剂和部分引发剂混合均匀；在氮气保护的反应器中加入一定量的上述混合物和全部溶剂，待温度升高至75~85℃时加入剩余部分的引发剂；聚合反应15~45分钟后，在回流状态下缓慢滴加剩余量的上述混合物，于1~4小时滴完；滴加完毕后，继续回流反应15~45分钟；停止反应，冷却后即得到丙烯酸酯预聚体。

一种聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种紫外光固化压敏胶及其制备方法，更具体地说，本发明涉及一种聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶及其制备方法。

背景技术

保护膜是一种用于保护商品表面的表面保护、包装材料，将其贴各类金属、铝塑板、塑料板材、涂层钢材、不锈钢板、铝型材、石材、玻璃、仪器仪表、家具等商品的表面，使其在制造、运输、二次加工、贮存和使用过程中保护表面，避免商品受到污染、划伤并减缓商品表面的氧化。保护膜的应用，不仅可以改善产品的外观质量、方便材料加工，同时也可以提高材料的利用率，降低生产成本。现有的保护膜是由基材层（通常为聚乙烯薄膜）和压敏胶层（通常为聚丙烯酸酯类压敏胶）组成，一般以涂布法进行工业化生产，即在已经制得的膜状基材上，涂布乳液态或者溶液态的压敏胶粘剂，然后加热除去溶剂或者分散剂，卷取而得到保护膜。

紫外光固化压敏胶是一种特殊的压敏胶，具有固化快速、耗能低、耐热耐水性好等优点，现已成为国内外竞相研发的热点。目前已有许多文献报道了紫外光固化压敏胶的配方及其制备方法，如美国专利 US3661618、US4181752、US5183833、US4943461、US4223067，日本专利 JP62062833、JP01297483、JP200044889 和中国专利 CN1560166、CN101451055 等，但是都没有涉及紫外光固化压敏胶在聚乙烯保护膜中的应用。由于聚乙烯薄膜的特殊表面性质，一般的压敏胶在聚乙烯薄膜上的附着力比较差，而且由于聚乙烯保护膜在完成保护作用后需要撕去，不允许有任何压敏胶残留在被保护的基材表面，因此所使用的压敏胶在初粘力、剥离强度和内聚力方面要达到良好的平衡才能满足使用要求。由此可见，开发出一种适用于聚乙烯保护膜的紫外光固化压敏胶十分有意义。

发明内容

本发明的目的在于提供一种聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶。该紫外光固化压敏胶对聚乙烯薄膜具有良好的附着力，能够实现初粘力、剥离强度和内聚力的良好平衡。

本发明的另一个目的在于提供所述紫外光固化压敏胶的制备方法。

本发明的目的是通过以下技术方案实现的：

一种聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶，按重量百分比包括以下组分：

丙烯酸酯预聚体	30~80%;
光引发剂	0.03~4.5%;
光固化交联剂	0.2~2.5%;
增粘剂	3~25%;
溶剂	5~40%。

优选地，所述的聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶，按重量百分比包括以下组分：

丙烯酸酯预聚体	40~70%;
光引发剂	0.5~3.0%;
光固化交联剂	0.5~2.0%;
增粘剂	6~20%;
溶剂	5~40%。

更优地，所述的聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶，按重量百分比包括以下组分：

丙烯酸酯预聚体	50~70%;
光引发剂	1.0~2.0%;
光固化交联剂	1.0~2.0%;
增粘剂	8~15%;
溶剂	15~40%。

所述的光引发剂为裂解型或夺氢型光引发剂，选自安息香醚、硫杂蒽酮、二苯甲酮、氨基酮、含磷苯酮中的一种或两种以上的混合。该光引发剂用于引发丙烯酸酯预聚体与光固化交联剂进行反应，若其用量太少，压敏胶的持粘力太差，应用于聚乙烯保护膜容易残胶；若其用量太大，则压敏胶的润湿性和初粘力均不理想，剥离强度也较低。

所述的光固化交联剂为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯与二季戊四醇五丙烯酸酯的混合物，两者的重量比为1:1~1:4。该光固化交联剂能够为压敏胶提供优异的内聚力，是确保紫外光固化压敏胶应用于聚乙烯保护膜上不残胶的关键因素，若其用量太少，压敏胶的持粘力太差，所制备的聚乙烯保护膜容易残胶；若其用量太大，则压敏胶的润湿性和初粘力太差。

所述的增粘剂选自松香、氢化松香、松香酯、氢化松香酯、萜烯树脂和石油树脂中的一种或两种以上的混合，其中优选为氢化松香酯。该增粘剂用于增加压敏胶的润湿性和初粘力，若其用量太少，压敏胶的润湿性和初粘力太差，在聚乙烯薄膜上的附着力也不理想；若其用量太大，则压敏胶的持粘力太差，应用于聚乙烯保护膜容易残胶。

所述的丙烯酸酯预聚体是压敏胶的主体成份，若其用量太少，压敏胶的持粘力太差，应用于聚乙烯保护膜容易残胶；若其用量太大，则压敏胶的初粘力较差。在本发明中，所述的

丙烯酸酯预聚体按重量百分比包括以下组分：

软单体	25~45%；
硬单体	2~15%；
功能单体	1~5%；
链转移剂	0.01~0.5%；
引发剂	0.05~1.0%；
溶剂	35~70%。

优选地，所述的丙烯酸酯预聚体按重量百分比包括以下组分：

软单体	30~40%；
硬单体	4~10%；
功能单体	2~4.5%；
链转移剂	0.1~0.35%；
引发剂	0.2~0.6%；
溶剂	45~60%。

在本发明所述的丙烯酸酯预聚体中，所述的软单体选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯和丙烯酸十八酯中的一种或两种以上的混合，其中优选为丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯与丙烯酸异辛酯的混合物。该软单体构成聚合物的软链段，为压敏胶提供适当的润湿性和初粘性，若其用量太少，压敏胶的润湿性和初粘力太差；若其用量太大，则压敏胶的持粘力太差，不适合应用于聚乙烯保护膜上。

在本发明所述的丙烯酸酯预聚体中，所述的硬单体选自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯和丙烯腈中的一种或两种以上的混合，其中优选为丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸甲酯的混合物。该硬单体构成聚合物的硬链段，为压敏胶提供良好的内聚力和适当的剥离强度，若其用量太少，压敏胶的持粘力太差；若其用量太大，则压敏胶的润湿性和初粘力太差。

在本发明所述的丙烯酸酯预聚体中，所述的功能单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、羟甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺和甲基丙烯酸缩水甘油酯中的一种或两种以上的混合，其中优选为丙烯酸、丙烯酸羟乙酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯的混合物。该功能单体的加入使压敏胶在聚乙烯薄膜上具有良好的附着力。

在本发明所述的丙烯酸酯预聚体中，所述的链转移剂选自正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇和巯基乙醇中的一种或两种以上的混合，其中优选为正十二烷基硫醇。该链转移剂用于控制预聚体的分子量及分子量分布，进而控制预聚体的粘度，若其用量太少，压敏胶的分子

量太大，胶液粘度大，不方便涂布；若其用量太大，则压敏胶的分子量太小，持粘力太差，应用于聚乙烯保护膜容易残胶。

在本发明所述的丙烯酸酯预聚体中，所述的引发剂为氧化苯甲酰或偶氮二异丁腈。

在本发明中，所述的溶剂选自无水乙醇、异丙醇和乙酸乙酯中的一种或两种以上的混合。在本发明所述的丙烯酸酯预聚体中，溶剂主要作为聚合溶剂并用于调节丙烯酸酯预聚体的粘度。而在本发明所述的紫外光固化压敏胶中，溶剂主要用于调节压敏胶的胶液粘度和上胶量。

本发明所述的聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶的制备方法，包括以下步骤：

1) 合成丙烯酸酯预聚体；

2) 将丙烯酸酯预聚体、光引发剂、光固化交联剂、增粘剂和溶剂在室温下搅拌均匀，制得压敏胶胶液。

所述的丙烯酸酯预聚体的合成方法是：将软单体、硬单体、功能单体、链转移剂和部分引发剂混合均匀；在氮气保护的反应器中加入一定量的上述混合物和全部溶剂，待温度升高至 75~85℃时加入剩余部分的引发剂；聚合反应 15~45 分钟后，在回流状态下缓慢滴加剩余量的上述混合物，于 1~4 小时滴完；滴加完毕后，继续回流反应 15~45 分钟；停止反应，冷却后即得到丙烯酸酯预聚体。

本发明所述的紫外光固化压敏胶对聚乙烯薄膜具有良好的附着力，能够实现初粘力、剥离强度和内聚力的良好平衡；由于其粘度较小，适用于网涂生产聚乙烯保护膜，具有固化快速和耗能低等优点。本发明所述的聚乙烯保护膜用紫外光固化压敏胶当固含量为 30%时，胶液粘度小于 800cps；其所达到的主要技术指标如下：初粘性： ≥ 4 号球；180° 剥离强度： $> 10\text{N/m}$ ；持粘性（25℃）： $> 48\text{h}$ 不脱落。将采用本发明所述的紫外光固化压敏胶制备的聚乙烯保护膜贴在基材表面，室温下放置 6 个月后撕去该保护膜时，无压敏胶残留在基材表面。

具体实施方式

实施例一：

将 11g 丙烯酸丁酯、29g 丙烯酸异辛酯、6g 甲基丙烯酸甲酯、1g 丙烯酸、1g 丙烯酸羟乙酯、1.5g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、0.3g 正十二烷基硫醇和 0.4g 过氧化苯甲酰混合均匀；在氮气保护的反应器中加入 5g 上述混合物和 50g 乙酸乙酯，待温度升高至 80℃时加入 0.1g 过氧化苯甲酰；聚合反应 30 分钟后，在回流状态下缓慢滴加剩余量的上述混合物，于 3 小时左右滴完；滴加完毕后，继续回流反应 30 分钟；停止反应，冷却后即得到丙烯酸酯预聚体。

将 60g 丙烯酸酯预聚体、1.5g 安息香醚、0.5g 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1.0g 二季戊四醇五丙烯酸酯、10g 氢化松香甘油酯和 27g 乙酸乙酯在室温下搅拌均匀，即制得本发明

所述的紫外光固化压敏胶胶液。

用乙酸乙酯稀释到固含量为 30%时，所制得的紫外光固化压敏胶的粘度为 650cps。

将所制得的紫外光固化压敏胶均匀涂布于厚度为 80 μ m 经过电晕处理的聚乙烯薄膜上，上胶量约为 5g/m²，在 80 $^{\circ}$ C 下干燥 5 分钟以除去溶剂，再用 1000W 紫外灯进行辐射交联 3 分钟，按照以下测试方法测试压敏胶的各项性能技术指标：

初粘性：按照 GB 4852-1984 的滚球斜坡停止法（DOW 法），使用压敏胶带初粘性能测试仪来进行测试；

180 $^{\circ}$ 剥离强度：按照 GB/T 2792-1998，使用桌上型拉力试验机来进行测试；

持粘性：按照 GB/T 4851-1988，使用胶带保持力试验机来进行测试。

各项性能技术指标的测试结果如下：

初粘性：5 号球；

180 $^{\circ}$ 剥离强度：73N/m；

持粘性：>48h。

将采用本实施例所制得的紫外光固化压敏胶制备的聚乙烯保护膜贴在不锈钢板基材表面，室温下放置 6 个月后撕去该保护膜时，无压敏胶残留在基材表面。

实施例二：

将 6g 丙烯酸乙酯、11g 丙烯酸丁酯、18g 丙烯酸异辛酯、11g 苯乙烯、0.5g 甲基丙烯酸、1g 甲基丙烯酸羟乙酯、2g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、0.2g 叔十二烷基硫醇和 0.3g 过氧化苯甲酰混合均匀；在氮气保护的反应器中加入 5g 上述混合物和 50g 异丙醇，待温度升高至 80 $^{\circ}$ C 时加入 0.1g 过氧化苯甲酰；聚合反应 30 分钟后，在回流状态下缓慢滴加剩余量的上述混合物，于 3 小时左右滴完；滴加完毕后，继续回流反应 30 分钟；停止反应，冷却后即得到丙烯酸酯预聚体。

将 60g 丙烯酸酯预聚体、1g 安息香醚、1g 二苯甲酮、0.5g 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1.5g 二季戊四醇五丙烯酸酯、10g 萜烯树脂和 26g 异丙醇在室温下搅拌均匀，即制得本发明所述的紫外光固化压敏胶胶液。

用异丙醇稀释到固含量为 30%时，所制得的紫外光固化压敏胶的粘度为 530cps。

将所制得的紫外光固化压敏胶均匀涂布于厚度为 80 μ m 经过电晕处理的聚乙烯薄膜上，上胶量约为 5g/m²，在 80 $^{\circ}$ C 下干燥 5 分钟以除去溶剂，再用 1000W 紫外灯进行辐射交联 3 分钟，按照实施例一所述的测试方法测试压敏胶的各项性能技术指标。测试结果如下：

初粘性：4 号球；

180° 剥离强度：37N/m；

持粘性：>48h。

将采用本实施例所制得的紫外光固化压敏胶制备的聚乙烯保护膜贴在不锈钢板基材表面，室温下放置6个月后撕去该保护膜时，无压敏胶残留在基材表面。

实施例三：

将18g 丙烯酸十八酯、20g 丙烯酸异辛酯、8g 丙烯腈、1.5g 丙烯酸、1g 羟甲基丙烯酰胺、1.0g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、0.3g 正十二烷基硫醇和0.4g 偶氮二异丁腈混合均匀；在氮气保护的反应器中加入5g 上述混合物、30g 乙酸乙酯和20g 无水乙醇，待温度升高至80℃时加入0.1g 偶氮二异丁腈；聚合反应30分钟后，在回流状态下缓慢滴加剩余量的上述混合物，于3小时左右滴完；滴加完毕后，继续回流反应30分钟；停止反应，冷却后即得到丙烯酸酯预聚体。

将55g 丙烯酸酯预聚体、1.5g 安息香醚、0.5g 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1.3g 二季戊四醇五丙烯酸酯、8g 石油树脂和34g 乙酸乙酯在室温下搅拌均匀，即制得本发明所述的紫外光固化压敏胶胶液。

用乙酸乙酯稀释到固含量为30%时，所制得的紫外光固化压敏胶的粘度为720cps。

将所制得的紫外光固化压敏胶均匀涂布于厚度为80μm 经过电晕处理的聚乙烯薄膜上，上胶量约为5g/m²，在80℃下干燥5分钟以除去溶剂，再用1000W 紫外灯进行辐射交联3分钟，按照实施例一所述的测试方法测试压敏胶的各项性能技术指标。测试结果如下：

初粘性：4号球；

180° 剥离强度：65N/m；

持粘性：>48h。

将采用本实施例所制得的紫外光固化压敏胶制备的聚乙烯保护膜贴在不锈钢板基材表面，室温下放置6个月后撕去该保护膜时，无压敏胶残留在基材表面。