



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102112571 B

(45)授权公告日 2017.02.15

(21)申请号 200980130127.2

(22)申请日 2009.06.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102112571 A

(43)申请公布日 2011.06.29

(30)优先权数据
61/058,344 2008.06.03 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2011.01.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2009/045898 2009.06.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02009/149036 EN 2009.12.10

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州

(72)发明人 贝德里·厄尔德姆
德布库马·巴塔查吉
基思·安德斯

(74)专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 11484
代理人 张永新

(51)Int.Cl.
C09J 7/02(2006.01)
C09J 175/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 1800232 A, 2006.07.12,
JP 特开2004-359887 A, 2004.12.24,
JP 特开2001-11146 A, 2001.01.16,
JP 特开2001-11146 A, 2001.01.16,
审查员 杨芳

权利要求书2页 说明书22页 附图2页

(54)发明名称

压敏粘合剂组合物及其制备方法

(57)摘要

本发明是压敏粘合剂组合物,其包括超高固含量聚氨酯分散体。该超高固含量聚氨酯分散体包括(1)第一组分,其包括第一聚氨酯预聚物,所述第一聚氨酯预聚物包括多元醇和多异氰酸酯的反应产物,(2)第二组分,其包括介质相,所述介质相选自第二聚氨酯预聚物乳液,低固含量聚氨酯分散体,种子胶乳,及其组合;和(3)任选的增链剂。所述超高固含量聚氨酯分散体至少具有至少60wt%的固含量,基于所述超高固含量聚氨酯分散体的总重量,和在20rpm在21℃的粘度小于5000cps,使用4号锭子用布氏粘度计测得。

1. 压敏粘合剂组合物,其包括:

超高固含量聚氨酯分散体,其包括:

第一组分,其中所述第一组分包括第一聚氨酯预聚物,所述第一聚氨酯预聚物包括多元醇和多异氰酸酯的反应产物;

第二组分,其中所述第二组分包括介质相,所述介质相选自种子胶乳;和任选的增链剂;

其中所述超高固含量聚氨酯分散体至少具有60wt%或者更高的固含量,基于所述超高固含量聚氨酯分散体的总重量,和在20rpm在21°C的粘度小于5000cps,使用4号锭子用布氏粘度计测得,

其中所述种子胶乳选自聚乙酸乙烯酯,聚乙烯-乙酸乙烯酯,聚丙烯酸类,或者聚丙烯酸类-苯乙烯类的乳液;聚苯乙烯-丁二烯,聚丙烯腈-丁二烯,或者聚丙烯酸类-丁二烯的胶乳。

2. 权利要求1的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂组合物还包括一种或者多种表面活性剂,一种或者多种分散剂,一种或者多种增稠剂,一种或者多种颜料,一种或者多种填料,一种或者多种冻-融剂,一种或者多种中和剂,一种或者多种增塑剂,一种或者多种抗氧化剂,一种或者多种UV稳定剂,一种或者多种增粘剂,一种或者多种粘着力促进剂,和/或其组合。

3. 根据权利要求2的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂组合物包括25至小于100wt%的所述超高固含量聚氨酯分散体,基于所述压敏粘合剂组合物的重量。

4. 根据权利要求2的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂组合物包括0.1至5wt%的所述一种或者多种表面活性剂,0.1至5wt%的所述一种或者多种分散剂,0.1至5wt%的所述一种或者多种增稠剂,0至小于10wt%的所述一种或者多种颜料,0至75wt%的所述一种或者多种填料,0.1至2wt%的所述一种或者多种冻-融剂,0.1至1wt%的所述一种或者多种中和剂,小于40wt%的所述一种或者多种增塑剂,小于50wt%的一种或者多种增粘剂,小于5wt%的一种或者多种粘着力促进剂,或者其任何两种或者更多种的组合。

5. 根据权利要求1的压敏粘合剂组合物,其中所述第一组分包括一种或者多种第一聚合物树脂,和所述第二组分包括一种或者多种第二聚合物树脂,和其中所述第一聚合物树脂和所述第二聚合物树脂的体积平均粒度比为1:5至1:2。

6. 根据权利要求5的压敏粘合剂组合物,其中所述第一聚合物树脂和所述第二聚合物树脂的体积平均粒度比为1:3。

7. 根据权利要求4的压敏粘合剂组合物,其中所述超高固含量聚氨酯分散体包括20至40wt%的粒度为0.04微米至5.0微米的一种或者多种第一聚合物树脂,和60至80wt%的粒度为0.05微米至5.0微米的一种或者多种第二聚合物树脂,基于所述一种或者多种第一聚合物树脂和所述一种或者多种第二聚合物树脂的总重量。

8. 根据权利要求1的压敏粘合剂组合物,其中所述种子胶乳是悬浮在水中的有机聚合物。

9. 根据权利要求1的压敏粘合剂组合物,其中所述多异氰酸酯是芳族的或者脂肪族的。

10. 根据权利要求1的压敏粘合剂组合物,其中所述第一聚氨酯预聚物是离子的或者非离子的。

11. 根据权利要求10的压敏粘合剂组合物,其中所述第一聚氨酯预聚物是异氰酸酯封端的或者羟基封端的。

12. 根据权利要求1的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂组合物的环形快粘为大于2.0磅,根据PSTC试验方法5在以下条件下测得:24小时停留;45%相对湿度;和76°F。

13. 根据权利要求1的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂组合物的以磅每线型英寸计的180° Peel为大于4.01bs/线型英寸,根据PSTC试验方法1在以下条件下测得:24小时停留;45%相对湿度;和76°F。

14. 根据权利要求1的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂组合物的以小时计的垂直剪切为大于26小时至失效,根据PSTC试验方法7在以下条件下测得:1/2" X1/2", 500g;30分钟停留;45%相对湿度;和76°F。

压敏粘合剂组合物及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请是非临时申请,要求2008年6月3日提交的标题为“PRESSURESENSITIVE ADHESIVES AND METHOD OF MAKING THE SAME,”的美国临时专利申请61/058,344的优先权,将该申请的教导通过参考并入本申请,就像它全文再现于下文中一样。

技术领域

[0003] 本发明涉及压敏粘合剂组合物,及其制备方法。

背景技术

[0004] 压敏粘合剂在不同最终用途应用中的用途通常是已知的。例如,这些压敏粘合剂被3M以商标名“Post-it”在美利坚合众国中用于熟悉的黄色便签贴中。其中,可固定来自该便签贴的提醒页(note page),然后可容易地通过该提醒页背面的压敏粘合剂条从表面除去。这种压敏粘合剂也可用来有助于将地砖和地毯粘结到地面上,包装,张贴海报,在各种基板上贴标签,交通标识,等。

[0005] 尽管在开发压敏粘合剂组合物方面进行了努力研究,但是仍然需要具有改善的性质平衡的压敏粘合剂组合物,所述性质例如:剪切、粘性和剥离性质以及改善的干燥时间。此外,仍然需要具有改善的性质例如性质平衡的压敏粘合剂组合物,所述性质例如:剪切、粘性和剥离性质以及改善的干燥时间。

发明内容

[0006] 本发明涉及一种压敏粘合剂组合物,和制备它的方法。根据本发明的压敏粘合剂组合物包括超高固含量聚氨酯分散体,所述分散体包括(a)第一组分,所述第一组分包括第一聚氨酯预聚物,所述第一聚氨酯预聚物包括多元醇和多异氰酸酯的反应产物;(b)第二组分,所述第二组分包括介质相,所述介质相选自第二聚氨酯预聚物乳液,低固含量聚氨酯分散体,种子胶乳,及其组合;和(c)增链剂;其中所述超高固含量聚氨酯分散体至少具有60wt%或者更大的固含量,基于所述超高固含量聚氨酯分散体的总重量,和在20rpm在21℃的粘度小于5000cps,使用4号锭子用布氏粘度计测得。

[0007] 所述压敏粘合剂组合物还可包括任选的一种或者多种表面活性剂,任选的一种或者多种分散剂,任选的一种或者多种增稠剂,任选的一种或者多种颜料,任选的一种或者多种填料,任选的一种或者多种冻-融剂,任选的一种或者多种中和剂,任选的一种或者多种增塑剂,任选的一种或者多种增粘剂,任选的一种或者多种粘着力促进剂,和/或其任选的组合。

[0008] 在一种实施方式中,本发明提供一种压敏粘合剂组合物,包括超高固含量聚氨酯分散体,所述分散体包括(a)第一组分,所述第一组分包括第一聚氨酯预聚物,所述第一聚氨酯预聚物包括多元醇和多异氰酸酯的反应产物;(b)第二组分,所述第二组分包括介质相,所述介质相选自第二聚氨酯预聚物乳液,低固含量聚氨酯分散体,种子胶乳,及其组合;

和(c)任选的增链剂;其中所述超高固含量聚氨酯分散体至少具有60wt%或者更大的固含量,基于所述超高固含量聚氨酯分散体的总重量,和在20rpm在21℃的粘度小于5000cps,使用4号锭子用布氏粘度计测得。

[0009] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述压敏粘合剂组合物还包括一种或者多种表面活性剂,一种或者多种分散剂,一种或者多种增稠剂,一种或者多种颜料,一种或者多种填料,一种或者多种冻-融剂,一种或者多种中和剂,一种或者多种增塑剂,一种或者多种抗氧化剂,一种或者多种UV稳定剂,一种或者多种增粘剂,一种或者多种粘着力促进剂,和/或其组合。

[0010] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述压敏粘合剂组合物包括25至小于100wt%的所述超高固含量聚氨酯分散体,基于所述压敏粘合剂组合物的重量。

[0011] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述压敏粘合剂组合物包括0.1至5wt%的所述一种或者多种表面活性剂。

[0012] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述压敏粘合剂组合物包括0.1至5wt%的所述一种或者多种分散剂。

[0013] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述压敏粘合剂组合物包括0.1至5wt%的所述一种或者多种增稠剂。

[0014] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述压敏粘合剂组合物包括0至小于10wt%的所述一种或者多种颜料。

[0015] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述压敏粘合剂组合物包括0至75wt%的所述一种或者多种填料。

[0016] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述压敏粘合剂组合物包括0.1至2wt%的所述一种或者多种冻-融剂。

[0017] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述压敏粘合剂组合物包括0.1至1wt%的所述一种或者多种中和剂。

[0018] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述压敏粘合剂组合物包括小于40wt%的所述一种或者多种增塑剂。

[0019] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述压敏粘合剂组合物包括小于50wt%的所述一种或者多种增粘剂。

[0020] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述压敏粘合剂组合物包括小于5wt%的所述一种或者多种粘着力促进剂。

[0021] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述第一组分包括一种或者多种第一聚合物树脂,和所述第二组分包括一种或者多种第二聚合物树脂,和其中所述第一聚合物树脂和第二聚合物树脂的体积平均粒度比为1:5至1:2。

[0022] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述第一聚合物树脂和第二聚合物树脂的体积平均粒度比为约1:3。

[0023] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述超高固含量聚氨酯分散体包括20至40wt%的粒度为0.04微米至5.0微

米的一种或者多种第一聚合物树脂,和60至80wt%的粒度为0.05微米至5.0微米的一种或者多种第二聚合物树脂,基于一种或者多种第一聚合物树脂和一种或者多种第二聚合物树脂的总重量。

[0024] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述种子胶乳选自烯烃,环氧化物,有机硅(silicon),苯乙烯,丙烯酸酯,丁二烯,异戊二烯,乙酸乙烯酯,其共聚物,及其共混物的分散体、乳液、或者胶乳。

[0025] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述种子胶乳是乳化在水中的油相。

[0026] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述多异氰酸酯是芳族的或者脂肪族的。

[0027] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述第一聚氨酯预聚物是离子的或者非离子的。

[0028] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述第一聚氨酯预聚物是异氰酸酯封端的或者羟基封端的。

[0029] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述基于天然油的多元醇的官能度为1.5至3。

[0030] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述基于天然油的多元醇的官能度为1.8至3。

[0031] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述基于天然油的多元醇的官能度为1.8至2.2。

[0032] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述基于天然油的多元醇的官能度为约2。

[0033] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是将所述基于天然油的多元醇与一种或者多种常规多元醇共混。

[0034] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述基于天然油的多元醇的分子量为1000至8000g/mol。

[0035] 在一种可供选择的实施方式中,本发明提供根据前述实施方式中任一项的组合物,所不同的是所述多元醇的分子量为2000至12000g/mol。

附图说明

[0036] 为了说明本发明,在附图中示出示例形式;但是,应该理解,本发明不限于所示的精确的范围和手段。

[0037] 图1是流程图,其说明制备适合于压敏粘合剂应用的超高固含量聚氨酯分散体的方法;

[0038] 图2是流程图,其说明制备适合于压敏粘合剂应用的超高固含量聚氨酯分散体的第一可供选择的方法;和

[0039] 图3是流程图,其说明制备适合于压敏粘合剂应用的超高固含量聚氨酯分散体的第二可供选择的方法。

具体实施方式

[0040] 本发明是一种压敏粘合剂组合物。本发明是一种压敏粘合剂组合物,其包括超高固含量聚氨酯分散体。所述超高固含量聚氨酯分散体包括(1)第一组分,其包括第一聚氨酯预聚物,所述第一聚氨酯预聚物包括多元醇和多异氰酸酯的反应产物,(2)第二组分,所述第二组分包括介质相,所述介质相选自第二聚氨酯预聚物乳液,低固含量聚氨酯分散体,种子胶乳,及其组合;和(3)任选的增链剂。所述超高固含量聚氨酯分散体至少具有至少60wt%的固含量,基于所述超高固含量聚氨酯分散体的总重量,和在20rpm在21℃的粘度小于5000cps,使用4号锭子用布氏粘度计测得。所述压敏粘合剂组合物还可包括任选的一种或者多种表面活性剂,任选的一种或者多种分散剂,任选的一种或者多种增稠剂,任选的一种或者多种颜料,任选的一种或者多种填料,任选的一种或者多种冻-融剂,任选的一种或者多种中和剂,任选的一种或者多种增塑剂,任选的一种或者多种增粘剂,任选的一种或者多种粘着力促进剂,和/或其任选的组合。

[0041] 本申请所用的术语“聚氨酯”和“聚(脲-氨基甲酸酯)”可互换使用。

[0042] 所述压敏粘合剂组合物包括超高固含量聚氨酯分散体,下文中进一步详细描述。所述压敏粘合剂组合物还可包含任选的一种或者多种表面活性剂,任选的一种或者多种分散剂,任选的一种或者多种增稠剂,任选的一种或者多种颜料,任选的一种或者多种填料,任选的一种或者多种冻-融剂,任选的一种或者多种中和剂,任选的一种或者多种增塑剂,任选的一种或者多种粘着力促进剂,和/或其任选的组合。所述压敏粘合剂组合物还可包括任何其他添加剂。示例性的其它添加剂包括但不限于防霉剂,杀真菌剂。

[0043] 该压敏粘合剂组合物还可包括任选的一种或者多种表面活性剂。该压敏粘合剂组合物可包括0.1至5wt%的一种或者多种表面活性剂。0.1至5wt%的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中;例如,表面活性剂的重量百分数可为从下限0.1,0.2,0.3,或者0.5wt%至上限1,2,3,4,或者5wt%。例如,压敏粘合剂组合物可包括0.1至4wt%的一种或者多种表面活性剂;或者在可供选择的实施方式中,压敏粘合剂组合物可包括0.1至3wt%的一种或者多种表面活性剂;或者在可供选择的实施方式中,压敏粘合剂组合物可包括0.1至2wt%的一种或者多种表面活性剂;或者在可供选择的实施方式中,压敏粘合剂组合物可包括0.1至1wt%的一种或者多种表面活性剂。这种表面活性剂包括但不限于得自Dow Chemical Company, Midland, Michigan的Triton™ X-405。

[0044] 该压敏粘合剂组合物还可包括任选的一种或者多种分散剂。该压敏粘合剂组合物可包括0.1至5wt%的一种或者多种分散剂。0.1至5wt%的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中;例如,分散剂的重量百分数可为从下限0.1,0.2,0.3,或者0.5wt%至上限1,2,3,4,或者5wt%。例如,压敏粘合剂组合物可包含0.1至4wt%的一种或者多种分散剂;或者在可供选择的实施方式中,压敏粘合剂组合物可包含0.1至3wt%的一种或者多种分散剂;或者在可供选择的实施方式中,压敏粘合剂组合物可包含0.1至2wt%的一种或者多种分散剂;或者在可供选择的实施方式中,压敏粘合剂组合物可包含0.1至1wt%的一种或者多种分散剂。这种表面活性剂可以以商标名Tamol™购自Rohm and Has, Philadelphia, USA。

[0045] 该压敏粘合剂组合物还可包括任选的一种或者多种增稠剂。该压敏粘合剂组合物

可包括0.1至5wt%的一种或者多种增稠剂。0.1至5wt%的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中；例如，例如，增稠剂的重量百分数可为从下限0.1,0.2,0.3,或者0.5wt%至上限1,2,3,4,或者5wt%。例如，压敏粘合剂组合物可包含0.1至4wt%的一种或者多种增稠剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包含0.1至3wt%的一种或者多种增稠剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包含0.1至2wt%的一种或者多种增稠剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包含0.1至1wt%的一种或者多种增稠剂。这种增稠剂可以以商标名UCAR™或者Celosize™购自Dow Chemical Company, Midland, Michigan。

[0046] 该压敏粘合剂组合物还可包括任选的一种或者多种颜料。该压敏粘合剂组合物可包括0至10wt%的一种或者多种颜料。0至10wt%的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中；例如，颜料的重量百分数可为从下限0.1,0.2,0.3,0.5,1,2,3,4,或者5wt%至上限1,2,3,4,5,6,7,8,9,或者10wt%。例如，压敏粘合剂组合物可包含0至9wt%的一种或者多种颜料；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包含0.1至8wt%的一种或者多种颜料；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包含0.1至7wt%的一种或者多种颜料；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包含0.1至6wt%的一种或者多种颜料。该颜料包括但不限于二氧化钛，其可以以商标名Ti-Pure™购自DuPont, Wilmington, DE, USA。

[0047] 该压敏粘合剂组合物还可包括任选的一种或者多种填料。该压敏粘合剂组合物可包括0至80wt%的一种或者多种填料。0至80wt%的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中；例如，填料的重量百分数可为从下限0.1,0.2,0.3,0.5,1,2,3,4,5,10,20,30,或者40wt%至上限15,20,25,35,45,55,65,75,或者80wt%。例如，压敏粘合剂组合物可包含0至75wt%的一种或者多种填料；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包含0至65wt%的一种或者多种填料；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包含0至55wt%的一种或者多种填料；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包含0至45wt%的一种或者多种填料。这种填料包括但不限于碳酸钙，其可以以商标名Drikalite™购自Imeyrys, Victoria, Australia, 硫酸钡，硅酸铝，陶瓷微球，玻璃微球，和飞灰。

[0048] 该压敏粘合剂组合物还可包括任选的一种或者多种冻-融剂。该压敏粘合剂组合物可包括0.1至2wt%的一种或者多种冻-融剂。0.1至2wt%的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中；例如，冻-融剂重量百分数可为从下限0.1,0.2,0.3,或者0.5wt%至上限0.5,1,1.5,或者2wt%。例如，压敏粘合剂组合物可包含0.1至2wt%的一种或者多种冻-融剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包含0.1至1.5wt%的一种或者多种冻-融剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包含0.1至1wt%的一种或者多种冻-融剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包含0.1至0.5wt%的一种或者多种冻-融剂。本申请所用的冻-融剂是指当暴露于极端的温度循环时防止分散体凝结的添加剂。这种冻-融剂包括但不限于二醇类例如乙二醇，一缩二乙二醇，丙二醇，一缩二丙二醇，丁二醇，一缩二丁二醇。这些二醇可商购自Dow Chemical Company, Midland, Michigan。

[0049] 该压敏粘合剂组合物还可包括任选的一种或者多种中和剂。该压敏粘合剂组合物

可包括0.1至2wt%的一种或者多种中和剂。0.1至2wt%的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中；例如，中和剂的重量百分数可为从下限0.1,0.2,0.3,或者0.5wt%至上限0.5,1,1.5,或者2wt%。例如，压敏粘合剂组合物可包含0.1至2wt%的一种或者多种中和剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包含0.1至1.5wt%的一种或者多种中和剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包含0.1至1wt%的一种或者多种中和剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包含0.1至0.5wt%的一种或者多种中和剂。中和剂通常用来控制pH，从而给配制的压敏粘合剂组合物提供稳定性。这种中和剂包括但不限于氨水或者胺类的水溶液，或者其它水性无机盐。

[0050] 该压敏粘合剂组合物还可包括任选的一种或者多种增塑剂。该压敏粘合剂组合物可包括小于40wt%的一种或者多种增塑剂。小于40wt%的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中；例如，增塑剂的重量百分数可为从下限0.1,0.2,0.3,0.5,1,2,3,4,或者5wt%至上限10,20,30,或者40wt%。例如，压敏粘合剂组合物可包括0.1至40wt%的一种或者多种增塑剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包括0.1至30wt%的一种或者多种增塑剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包括0.1至20wt%的一种或者多种增塑剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包括0.1至25wt%的一种或者多种增塑剂。这种增塑剂可以以商标名JayflexTM购自ExxonMobil Chemical Company, Texas, USA。

[0051] 该压敏粘合剂组合物还可包括任选的一种或者多种增粘剂。该压敏粘合剂组合物可包括小于50wt%的一种或者多种增粘剂。小于50wt%的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中；例如，增粘剂的重量百分数可为从下限0.1,0.2,0.3,0.5,1,2,3,4,或者5wt%至上限10,20,30,40,或者50wt%。例如，压敏粘合剂组合物可包括0.1至50wt%的一种或者多种增粘剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包括0.1至40wt%的一种或者多种增粘剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包括0.1至30wt%的一种或者多种增粘剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包括0.1至20wt%的一种或者多种增粘剂。

[0052] 该压敏粘合剂组合物还可包括任选的一种或者多种粘着力促进剂。该压敏粘合剂组合物可包括小于5wt%的一种或者多种粘着力促进剂。小于5wt%的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中；例如，粘着力促进剂的重量百分数可为从下限0.1,0.2,0.3,0.5,1,2,3,或者4wt%至上限0.1,0.2,0.3,0.5,1,2,3,4,5wt%。例如，压敏粘合剂组合物可包括0.1至5wt%的一种或者多种粘着力促进剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包括0.1至4wt%的一种或者多种粘着力促进剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包括0.1至3wt%的一种或者多种粘着力促进剂；或者在可供选择的实施方式中，压敏粘合剂组合物可包括0.1至2wt%的一种或者多种粘着力促进剂。

[0053] 该压敏粘合剂组合物还可包括任选的一种或者多种膜澄清添加剂。该压敏粘合剂组合物可包括小于5wt%的一种或者多种膜澄清添加剂。小于5wt%的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中；例如，膜澄清添加剂的重量百分数可为从下限0.1,0.2,0.3,0.5,1,2,3,或者4wt%至上限0.1,0.2,0.3,0.5,1,2,3,4,5wt%。例如，压敏

粘合剂组合物可包括0.1至5wt%的一种或者多种膜澄清添加剂;或者在可供选择的实施方式中,压敏粘合剂组合物可包括0.1至4wt%的一种或者多种膜澄清添加剂;或者在可供选择的实施方式中,压敏粘合剂组合物可包括0.1至3wt%的一种或者多种膜澄清添加剂;或者在可供选择的实施方式中,压敏粘合剂组合物可包括0.1至2wt%的一种或者多种膜澄清添加剂。示例性的膜澄清添加剂包括但不限于可以以商标名Optifilm™ Enhancer 400购自EastmanChemical的那些。

[0054] 该压敏粘合剂组合物可包括25至小于100wt%的超高固含量聚氨酯分散体。25至小于100wt%的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中;例如,超高固含量聚氨酯分散体的重量百分数可为从下限25,30,35,45,55,或者65wt%至上限35,45,55,65,70,80,85,90,95,或者99wt%。例如,压敏粘合剂组合物可包括35至小于100wt%的超高固含量聚氨酯分散体;或者在可供选择的实施方式中,压敏粘合剂组合物可包括45至小于100wt%的超高固含量聚氨酯分散体;或者在可供选择的实施方式中,压敏粘合剂组合物可包括55至小于100wt%的超高固含量聚氨酯分散体;或者在可供选择的实施方式中,压敏粘合剂组合物可包括65至小于100wt%的超高固含量聚氨酯分散体。

[0055] 该超高固含量聚氨酯分散体包括(1)第一组分,其包括第一聚氨酯预聚物,所述第一聚氨酯预聚物包括多元醇和多异氰酸酯的反应产物,(2)第二组分,其包括介质相,所述介质相选自第二聚氨酯预聚物乳液,低固含量聚氨酯分散体,种子胶乳,及其组合;和(3)任选的增链剂。该超高固含量聚氨酯分散体可具有任何数量的聚合物;例如,该超高固含量聚氨酯分散体可包含至少两种或者更多种不同的聚合物。该超高固含量聚氨酯分散体可例如包括第一聚合物和第二聚合物。第一聚合物可例如为第一聚氨酯,和该第二聚合物可为第二聚氨酯,聚烯烃,聚丙烯酸酯,其组合,等。该超高固含量聚氨酯分散体可包含5至95wt%的第一聚合物,和5至95wt%的第二聚合物,基于该超高固含量聚氨酯分散体的总重量。5至95wt%的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中;例如,超高固含量聚氨酯分散体可包含5至45wt%的第一聚合物,和55至95wt%的第二聚合物,基于超高固含量聚氨酯分散体的总重量;或者在可供选择的实施方式中,超高固含量聚氨酯分散体可包含20至60wt%的第一聚合物,和40至80wt%的第二聚合物,基于超高固含量聚氨酯分散体的总重量。

[0056] 该超高固含量聚氨酯分散体可包含至少60wt%的固含量,排除任何填料的重量,基于超高固含量聚氨酯分散体的总重量。至少60wt%的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中;例如,该超高固含量聚氨酯分散体可包含至少65wt%的固含量,排除任何填料的重量,基于超高固含量聚氨酯分散体的总重量;或者在可供选择的实施方式中,该超高固含量聚氨酯分散体可包含至少70wt%的固含量,排除任何填料的重量,基于超高固含量聚氨酯分散体的总重量。该超高固含量聚氨酯分散体可包含小于40wt%的水,基于超高固含量聚氨酯分散体的总重量。小于40wt%的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中;例如,该超高固含量聚氨酯分散体可包含小于35wt%的水,基于超高固含量聚氨酯分散体的总重量;或者在可供选择的实施方式中,该超高固含量聚氨酯分散体可包含小于30wt%的水,基于超高固含量聚氨酯分散体的总重量。该超高固含量聚氨酯分散体可,例如,包括至少两个体积平均粒径;例如,该超高固含量聚氨酯分散体可,例如,包括第一体积平均粒径,和第二体积平均粒径。本申请所用的体积平均粒径是

指 $D_v = \left[\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right]^{1/3}$; 其中 D_v 为体积平均粒径, n_i 为直径为 d_i 的粒子的数目; 和本申请所用的多

分散性指数(“PDI”)是指 $PDI = \frac{\left[\frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i} \right]}{\left[\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right]}$ 。

[0057] 此外,该超高固含量聚氨酯分散体可包含具有一个或者多个体积平均粒径的粒子。第一体积平均粒径可为0.05至5.0微米。0.05至5.0微米的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中;例如,第一体积平均粒径可为0.07至1.0微米;或者在可供选择的实施方式中,第一体积平均粒径可在0.08至0.2微米的范围内。第二体积平均粒径可在0.05至5.0微米的范围内。0.05至5.0微米的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中;例如,第二体积平均粒径可在0.07至1.0微米的范围内;或者在可供选择的实施方式中,第二体积平均粒径可在0.08至0.2微米的范围内。该超高固含量聚氨酯分散体可具有双峰或者多峰粒度分布。该超高固含量聚氨酯分散体可具有任何粒度分布;例如,该超高固含量聚氨酯分散体的粒度分布可为1:2至1:20,基于第一体积平均粒径与第二体积平均粒径的体积百分数之比。1:2至1:20的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中;例如,该超高固含量聚氨酯分散体的粒度分布可为1:2至1:10,基于第一体积平均粒径与第二体积平均粒径的体积百分数之比;或者在可供选择的实施方式中,该超高固含量聚氨酯分散体的粒度分布可为1:3至1:5,基于第一体积平均粒径与第二体积平均粒径的体积百分数之比。粒子的体积平均粒径和粒度分布对于本发明是重要的因素,这是因为这些因素有助于生产本发明的超高固含量聚氨酯分散体,同时保持较低的粘度。该超高固含量聚氨酯分散体的多分散性指数(M_w/M_z)可为小于5的范围。小于5的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中;例如,该超高固含量聚氨酯分散体的多分散性指数(M_w/M_z)可为小于3;或者在可供选择的实施方式中,该超高固含量聚氨酯分散体的多分散性指数(M_w/M_z)可为小于2的范围。该超高固含量聚氨酯分散体在20rpm在21℃的粘度可为小于5000cps,使用4号锭子和布氏粘度计测得。在20rpm在21℃,使用4号锭子和布氏粘度计测得的小于5000cps的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中;例如,该超高固含量聚氨酯分散体在20rpm在21℃的粘度可为小于4000cps,使用4号锭子和布氏粘度计测得;或者在可供选择的实施方式中,该超高固含量聚氨酯分散体在20rpm在21℃的粘度可为小于3500cps,使用4号锭子和布氏粘度计测得。

[0058] 第一组分可为第一聚氨酯预聚物,所述第一聚氨酯预聚物包括多元醇和多异氰酸酯的反应产物。

[0059] 本申请所用的术语“第一聚氨酯预聚物”是指含有第一聚氨酯预聚物的物流。该第一聚氨酯预聚物基本上不含有有机溶剂,并且每个分子也具有至少两个异氰酸酯基团。本申请所用的这种第一聚氨酯预聚物是指一种聚氨酯预聚物,其中有机溶剂在聚氨酯预聚物中的含量为10wt%或者更少,基于第一聚氨酯预聚物的总重量。为了消除除去有机溶剂的步骤,有机溶剂的含量可例如为5wt%或者更少,基于第一聚氨酯预聚物的总重量;或者在可供选择的实施方式中,该有机溶剂的含量可为1wt%或者更少,基于第一聚氨酯预聚物的

总重量；或者在另一可供选择的实施方式中，该有机溶剂的含量可为0.1wt%或者更少，基于第一聚氨酯预聚物的总重量。

[0060] 本发明中所用的第一聚氨酯预聚物的数均分子量可例如在1,000至200,000的范围内。1,000至200,000的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中；例如，该第一聚氨酯预聚物的数均分子量可为2,000至约20,000。该聚氨酯预聚物还可包含少量的单体异氰酸酯。

[0061] 本发明中所用的第一聚氨酯预聚物可通过任何通常已知的方法生产，例如，在一种或者多种无机催化剂，一种或者多种有机催化剂，和/或其组合的存在下的溶液方法，热熔体方法，或者预聚物混合方法。此外，该第一聚氨酯预聚物可例如通过用于使多异氰酸酯化合物与含活性氢的化合物反应的方法制备，其实例包括1)用于使多异氰酸酯化合物与多元醇化合物反应，而不使用有机溶剂的方法，和2)用于在有机溶剂中使多异氰酸酯化合物与多元醇化合物反应，接着除去溶剂的方法。

[0062] 例如，可使该多异氰酸酯化合物与含活性氢的化合物在20°C至120°C的温度；或者在可供选择的实施方式中，30°C至100°C的温度，以异氰酸酯基团与活性氢基团的当量比，例如，1.1:1至3:1反应；或者在可供选择的实施方式中，以1.2:1至2:1反应。在可供选择的实施方式中，该预聚物可以以过量的多元醇制备，由此便于生产羟基封端的聚合物。

[0063] 例如，过量的异氰酸酯基团可任选地与氨基硅烷反应，由此将端基转化成异氰酸酯基团以外的反应性基团，例如烷氧基甲硅烷基基团。

[0064] 该第一聚氨酯预聚物还可包含可聚合的丙烯酸类，苯乙烯类，或者乙烯基单体作为稀释剂，其然后可通过引发剂用自由基聚合反应进行聚合。

[0065] 多异氰酸酯化合物的实例包括2,4-亚甲基二异氰酸酯，2,6-亚甲基二异氰酸酯，间苯二异氰酸酯，对苯二异氰酸酯，4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯，3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯，3,3'-二甲氧基-4,4'-联苯二异氰酸酯，3,3'-二氯-4,4'-联苯二异氰酸酯，1,5-萘二异氰酸酯，1,5-四氢化萘二异氰酸酯，四亚甲基二异氰酸酯，1,6-六亚甲基二异氰酸酯，十二亚甲基二异氰酸酯，三甲基六亚甲基二异氰酸酯，1,3和1,4-二(异氰酸酯基甲基)异氰酸酯，亚二甲苯基二异氰酸酯，四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯，氢化亚二甲苯基二异氰酸酯，赖氨酸二异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯，4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯，3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯，其异构体，和/或其组合。

[0066] 在本发明中所用的用于生产第一聚氨酯预聚物的含活性氢的化合物包括但不限于例如具有较高分子量的化合物(下文中称为第一高分子量化合物)和具有较低分子量的化合物(下文中称为第一低分子量化合物)。

[0067] 该第一高分子量化合物的数均分子量可为例如300至20,000；或者在可供选择的实施方式中，可为500至5,000。该第一低分子量化合物的数均分子量可为例如小于300。这些含活性氢的化合物可单独使用，或者可组合使用它们中的两种或者更多种。

[0068] 在这些含活性氢的化合物中，第一高分子量化合物的实例包括但不限于脂肪族和芳族聚酯多元醇，包括基于己内酯的聚酯多元醇，基于种子油的聚酯多元醇，任何聚酯/聚醚混合多元醇，基于PTMEG的聚醚多元醇；基于环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷及其混合物的聚醚多元醇；聚碳酸酯多元醇；聚缩醛多元醇，聚丙烯酸酯多元醇；聚酯酰胺多元醇；聚硫醚

多元醇；聚烯烃多元醇例如饱和的或者不饱和的聚丁二烯多元醇。

[0069] 该基于天然油的多元醇是基于或者源自可再生原料资源的多元醇，例如天然和/或基因改性的(GMO)植物种子油和/或动物源脂肪。这些油和/或脂肪通常由甘油三酯即由甘油连接到一起的脂肪酸构成。优选的是在所述甘油三酯中具有至少约70%不饱和脂肪酸的植物油。优选该天然产物含有至少约85wt%不饱和的脂肪酸。优选的植物油的实例包括例如来自以下的那些：蓖麻，大豆，橄榄，花生，油菜籽，玉米，芝麻，棉花，低芥酸含量菜籽油，红花，亚麻子，棕榈，葡萄籽，黑葛缕子籽，南瓜籽，琉璃苣籽，木籽(woodgerm)，杏核(apricot kernel)，阿月浑子，杏仁(almond)，澳洲坚果，鳄梨，海鼠李(sea buckthorn)，大麻，榛实，夜来香，野玫瑰，薊，胡桃，向日葵，麻风树种子油，或其组合。此外，也可使用得自有机物例如藻类的油。动物产品的实例包括猪油，牛油，鱼油及其混合物。也可使用基于植物和动物的油/脂肪的组合。

[0070] 许多化学方法可用来制备所述基于天然油的多元醇。可再生资源的这些改性包括例如环氧化作用，羟基化作用，臭氧分解，酯化，加氢甲酰化，或者烷氧基化。这些改性是本领域通常已知的，描述与例如美国专利4,534,907,4,640,801,6,107,433,6,121,398,6,897,283,6,891,053,6,962,636,6,979,477和PCT公开WO 2004/020497,WO 2004/096744,和WO 2004/096882中。

[0071] 在通过天然油的改性生产这种多元醇之后，可将改性的产品进一步烷氧基化。使用环氧乙烷(EO)或者EO与其它氧化物的混合物向多元醇中引入亲水的部分。在一种实施方式中，该改性的产物与足够的EO进行烷氧基化，产生具有约10wt%至约60wt%EO；优选约20wt%至约40wt%EO的基于天然油的多元醇。

[0072] 在另一实施方式中，该基于天然油的多元醇通过多步骤方法获得，其中使得该动物或者植物油/脂肪经受酯化反应，并回收构成成分脂肪酸。这个步骤之后接着做的是使构成成分脂肪酸中的碳碳双键氢化甲酰化，从而形成羟甲基，然后通过羟甲基化的脂肪酸与合适的引发剂化合物反应，形成聚酯或者聚醚/聚酯。这种多步方法在本领域中通常是已知的，并且描述于例如PCT公开WO 2004/096882和2004/096883中。该多步方法导致产生具有疏水部分和亲水部分的多元醇，其同时导致与水或与常规的基于石油的多元醇的提高了的混溶性。

[0073] 用于在生产基于天然油的多元醇的多步法中的引发剂可为在生产常规的基于石油的多元醇中使用的任何引发剂。优选的引发剂选自新戊二醇；1,2-丙二醇；三羟甲基丙烷；季戊四醇；山梨醇；蔗糖；甘油；二乙醇胺；烷烃二醇例如1,6-己二醇，1,4-丁二醇；1,4-环己二醇；2,5-己二醇；乙二醇；一缩二乙二醇，二缩三乙二醇；二-3-氨基丙基甲基胺；乙二胺；二亚乙基三胺；9(1)-羟甲基十八醇，1,4-环己烷二甲醇；1,3-环己烷二甲醇；1,3-和1,4-环己烷二甲醇的混合物(UNOXOLTM-diol)；8,8-二(羟甲基)三环[5,2,1,0^{2,6}]癸烯；Dimerol醇(可得自Henkel Corporation的36碳二醇)；氢化双酚；9,9(10,10)-二羟甲基十八烷醇；1,2,6-己三醇及其组合。更优选该引发剂选自丙三醇；乙二醇；1,2-丙二醇；三羟甲基丙烷；乙二胺；季戊四醇；二亚乙基三胺；山梨醇；蔗糖；或者前述的任何一种(其中存在于其中的醇或者胺基团中至少一个已经与环氧乙烷、环氧丙烷或者其混合物反应)；及其组合。更优选，该引发剂是甘油，三羟甲基丙烷，季戊四醇，蔗糖，山梨醇，和/或其混合物。

[0074] 在一种实施方式中，将引发剂用环氧乙烷或者环氧乙烷与至少一种其它环氧烷烃

的混合物进行烷氧基化,得到烷氧基化的引发剂,其分子量为约200至约6000,优选约500至约3000。

[0075] 该至少一种基于天然油的多元醇的官能度为高于约1.5,通常不高于约6。在一种实施方式中,该至少一种基于天然油的多元醇的官能度为1.5至3。在一种实施方式中,该至少一种基于天然油的多元醇的官能度为1.5至2.5。在一种实施方式中,该至少一种基于天然油的多元醇的官能度为约2。在一种实施方式中,该官能度为低于约4。该至少一种基于天然油的多元醇的羟值为低于约300mg KOH/g,优选为约50至约300,更优选约60至约200。在一种实施方式中,所述羟值为低于约100。

[0076] 可再生原料在该基于天然油的多元醇中的含量可在约10和约100%之间变化,经常在约10和约90%之间变化。

[0077] 该基于天然油的多元醇可占该多元醇共混物的至多约90wt%。但是,在一种实施方式中,该基于天然油的多元醇可占该多元醇共混物总重量的至少5wt%,至少10wt%,至少25wt%,至少35wt%,至少40wt%,至少50wt%,或者至少55wt%。该基于天然油的多元醇可占总多元醇的总重量的40%或者更多,50wt%或者更多,60wt%或者更多,75wt%或者更多,85wt%或者更多,90wt%或者更多,或者95wt%或者更多。

[0078] 也可使用两种类型或者更多种类型的基于天然油的多元醇的组合,从而或者是使该泡沫体制剂中的种子油含量最大化,或者是使泡沫体加工和/或具体的泡沫体性质例如耐湿老化性最优化。

[0079] 在25°C测得的该基于天然油的多元醇的粘度通常小于约6,000mPa.s。优选,该粘度小于约5,000mPa.s。

[0080] 作为聚酯多元醇,可使用例如通过二元醇和酸的缩聚反应获得的聚酯多元醇。

[0081] 可用来获得该聚酯多元醇的二元醇的实例包括但不限于乙二醇,丙二醇,1,3-丙二醇,1,4-丁二醇,1,5-戊二醇,3-甲基-1,5-戊二醇,1,6-己二醇,新戊二醇,一缩二乙二醇,二缩三乙二醇,三缩四乙二醇,聚乙二醇,一缩二丙二醇,二缩三丙二醇,二羟基乙氧基苯,1,4-环己二醇,1,4-环己烷二甲醇,1,3-环己烷二甲醇,1,3-和1,4-环己烷二甲醇的混合物(UNOXOL™-diol),双酚A,氢化双酚A,氢醌,和其环氧烷烃加合物。

[0082] 可用于获得该聚酯多元醇的酸的实例包括但不限于丁二酸,己二酸,壬二酸,癸二酸,十二烷二羧酸,马来酸酐,富马酸,1,3-环戊烷二羧酸,1,4-环己烷二羧酸,对苯二甲酸,间苯二甲酸,邻苯二甲酸,1,4-萘二羧酸,2,5-萘二羧酸,2,6-萘二羧酸,萘二甲酸,联苯二羧酸,1,2-二(苯氧基)乙烷-p,p'-二羧酸,和这些二羧酸的酸酐或者形成酯的衍生物;和对羟基苯甲酸,对(2-羟基乙氧基)苯甲酸,和这些羟基羧酸的形成酯的衍生物。

[0083] 也可使用通过环状酯化合物例如C-己内酯的开环聚合反应获得的聚酯,及其共聚酯。

[0084] 该聚酯多元醇也可通过上述二醇和三元醇与含羟基的脂肪酸甲酯的酯交换反应生产。

[0085] 该聚醚多元醇的实例包括但不限于通过一种或者多种具有至少两个活性氢原子的化合物(例如乙二醇,一缩二乙二醇,二缩三乙二醇,丙二醇,1,3-丙二醇,1,3-丁二醇,1,4-丁二醇,1,6-己二醇,新戊二醇,甘油,三羟甲基乙烷,三羟甲基丙烷,山梨醇,蔗糖,乙二胺,二亚乙基三胺,三异丙醇胺,五倍子酸(pyrogallol),二羟基苯甲酸,羟基邻苯二甲酸,

和1,2,3-丙烷三硫醇)与环氧乙烷,环氧丙烷,环氧丁烷,苯乙烯氧化物,表氯醇,和四氢呋喃中的一种或者多种的加成聚合反应获得的化合物。

[0086] 聚碳酸酯多元醇的实例包括但不限于通过二醇例如1,4-丁二醇,1,6-己二醇,和一缩二乙二醇,与碳酸二苯酯和光气的反应获得的化合物。

[0087] 在所述含活性氢的化合物中,该第一低分子量化合物是一种化合物,其每个分子具有至少两个活性氢,并且数均分子量为小于300,其实例包括但不限于用作聚酯多元醇的原料的二醇组分;多羟基化合物例如甘油,三羟甲基乙烷,三羟甲基丙烷,山梨醇,和季戊四醇;和胺化合物例如乙二胺,1,6-六亚甲基二胺,哌嗪,2,5-二甲基哌嗪,异佛尔酮二胺,4,4'-二环己基甲烷二胺,3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲烷二胺,1,4-环己烷二胺,1,2-丙烷二胺,肼(hydrazine),二亚乙基三胺,和三亚乙基四胺。

[0088] 第一聚氨酯预聚物还可包含亲水基团。本申请所用的术语“亲水基团”是指阴离子基团(例如,羧基,磺酸基,或者磷酸基),或者阳离子基团(例如,叔氨基,或者季氨基),或者非离子亲水基团(例如,由环氧乙烷重复单元构成的基团,或者由环氧乙烷重复单元和另一环氧烷烃重复单元构成的基团)。

[0089] 在亲水基团中,具有环氧乙烷重复单元的非离子亲水基团可能例如是优选的,这是因为最终获得的聚氨酯乳液与其他类型的乳液具有优异的相容性。引入羧基和/或磺酸基团对于使粒子更细是有效的。

[0090] 所述离子基团是指能够用作亲水离子基团的官能团,其通过中和反应有助于在水中的自分散性,在对抗团聚的加工过程中提供胶束稳定性;在搬运、存储以及与其它添加剂配制的过程中的稳定性。这些亲水基团也能够引入应用专一的性质例如粘着力。

[0091] 当该离子基团是阴离子基团时,可使用的用于中和反应的中和剂包括,例如,非挥发性碱例如氢氧化钠和氢氧化钾;和挥发性碱例如叔胺(例如三甲基胺,三乙胺,二甲基乙醇胺,甲基二乙醇胺,和三乙醇胺)和氨水。

[0092] 当该离子基团是阳离子基团时,可使用的中和剂包括,例如,无机酸例如盐酸,硫酸,和硝酸;和有机酸例如甲酸和乙酸。

[0093] 中和反应可以在具有离子基团的化合物聚合反应之前、聚合反应过程中和聚合反应之后进行。或者,中和反应可在聚氨酯聚合反应的过程中或者之后进行。

[0094] 为了将亲水基团引入第一聚氨酯预聚物,每个分子具有至少一个活性氢原子并且也具有上述亲水基团的化合物可用作含活性氢的化合物。每个分子具有至少一个活性氢原子以及也具有上述亲水基团的化合物的实例包括:

[0095] (1)含磺酸基团的化合物例如2-氧乙烷磺酸(2-oxyethanesulfonic acid),苯酚磺酸,磺基苯甲酸,磺基丁二酸,5-磺基间苯二甲酸,对氨基苯磺酸,1,3-苯二胺-4,6-二磺酸,和2,4-二氨基甲苯-5-磺酸,及其衍生物,或者通过它们的共聚获得的聚酯多元醇;

[0096] (2)含羧酸的化合物例如2,2-二羟甲基丙酸,2,2-二羟甲基丁酸,2,2-二羟甲基戊酸,二氧马来酸(dioxymaleic acid),2,6-二氧苯甲酸,和3,4-二氨基苯甲酸,及其衍生物,或者通过使它们共聚获得的聚酯多元醇;含有叔氨基团的化合物例如甲基二乙醇胺,丁基二乙醇胺,和烷基二异丙醇胺,及其衍生物,或者通过使它们共聚获得的聚酯多元醇或者聚醚多元醇;

[0097] (3)上述含有叔胺基团的化合物,或者其衍生物,或者使它们共聚获得的聚酯多

元醇或者聚醚多元醇,与季化试剂(例如甲基氯,甲基溴,二甲基硫酸,二乙基硫酸,苄基氯,苄基溴,亚乙基氯醇(ethylenechlorohydrin),亚乙基溴醇(ethylenebromohydrin),表氯醇,和溴丁烷)的反应产物;

[0098] (4)含有非离子基团的化合物例如聚氧亚乙基二醇或者聚氧亚乙基-聚氧亚丙基共聚物二醇,其在聚合物中具有至少30wt%的环氧乙烷重复单元和至少1个活性氢,以及分子量为300至20,000,聚氧亚乙基-聚氧亚丁基共聚物二醇,聚氧亚乙基-聚氧亚烷基共聚物二醇,其单烷基醚,或者通过使它们共聚获得的聚酯聚醚多元醇;和

[0099] (5)其组合。

[0100] 该第二组分可选自第二聚氨酯预聚物,第二聚氨酯预聚物乳液,低固含量聚氨酯分散体,种子胶乳,及其组合。

[0101] 本申请所用的术语“第二聚氨酯预聚物乳液”是指含有第二聚氨酯预聚物的物流。该第二聚氨酯预聚物基本上不含有有机溶剂,并且每个分子也具有至少两个异氰酸酯基团。本申请所用的第二聚氨酯预聚物还是指一种聚氨酯预聚物,其中在该聚氨酯预聚物中有机溶剂的含量为10wt%或者更少,基于该第二聚氨酯预聚物的总重量。为了消除除去有机溶剂的步骤,该有机溶剂的含量可例如为5wt%或者更少,基于第二聚氨酯预聚物的总重量;或者在可供选择的实施方式中,有机溶剂的含量可为1wt%或者更少,基于第二聚氨酯预聚物的总重量;或者在另一可供选择的实施方式中,该有机溶剂的含量可为0.1wt%或者更少,基于第二聚氨酯预聚物的总重量。

[0102] 用于本发明中的第二聚氨酯预聚物的数均分子量可例如为1,000至200,000。1,000至200,000的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中;例如,该第二聚氨酯预聚物的数均分子量可为2,000至约20,000。该聚氨酯预聚物还可包含少量的单体异氰酸酯。

[0103] 用于本发明中的第二聚氨酯预聚物可通过任何常规已知的方法生产,例如,溶液方法,热熔体方法,或者预聚物混合方法。此外,该第二聚氨酯预聚物可例如通过用于使多异氰酸酯化合物与含活性氢的化合物反应的方法制备,其实例包括1)用于使多异氰酸酯化合物与多元醇化合物反应,而不使用有机溶剂的方法,和2)用于在有机溶剂中使多异氰酸酯化合物与多元醇化合物反应,接着除去溶剂的方法。该最终的预聚物可为NCO或者OH封端的。

[0104] 例如,该多异氰酸酯化合物可以与该含活性氢的化合物在20°C至120°C的温度;或者在可供选择的实施方式中,在30°C至100°C的温度,以异氰酸酯基团与活性氢基团的当量比,例如,1.1:1至3:1,或者在可供选择的实施方式中,1.2:1至2:1进行反应。在可供选择的实施方式中,该预聚物可以以过量的多元醇制备,由此便于生产羟基封端的聚合物。

[0105] 例如,过量的异氰酸酯基团可任选地与氨基硅烷反应,由此将端基转化成异氰酸酯基团以外的反应性基团,例如烷氧基甲硅烷基基团。

[0106] 该第二聚氨酯预聚物还可包含可聚合的丙烯酸类,苯乙烯类,或者乙烯基单体作为稀释剂,其然后可通过引发剂用自由基聚合反应进行聚合。

[0107] 多异氰酸酯化合物的实例包括2,4-亚甲基二异氰酸酯,2,6-亚甲基二异氰酸酯,间苯二异氰酸酯,对苯二异氰酸酯,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯,3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯,3,3'-二甲

氧基-4,4'-联苯二异氰酸酯,3,3'-二氯-4,4'-联苯二异氰酸酯,1,5-萘二异氰酸酯,1,5-四氢化萘二异氰酸酯,四亚甲基二异氰酸酯,1,6-六亚甲基二异氰酸酯,十二亚甲基二异氰酸酯,三甲基六亚甲基二异氰酸酯,1,3和1,4-二(异氰酸酯基甲基)异氰酸酯,亚二甲苯基二异氰酸酯,四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯,氢化亚二甲苯基二异氰酸酯,赖氨酸二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯,3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯,其异构体,和/或其组合。可使用芳族或者脂肪族异氰酸酯;但是,脂肪族异氰酸酯可能是优选的。

[0108] 在本发明中所用的用于生产第二聚氨酯预聚物的含活性氢的化合物包括但不限于例如具有较高分子量的化合物(下文中称为第二高分子量化合物)和具有较低分子量的化合物(下文中称为第二低分子量化合物)。

[0109] 该第二高分子量化合物的数均分子量可为例如300至20,000;或者在可供选择的实施方式中,可为500至5,000。该第二低分子量化合物的数均分子量可为例如小于300。这些含活性氢的化合物可单独使用,或者可组合使用它们中的两种或者更多种。

[0110] 在这些含活性氢的化合物中,第二高分子量化合物的实例包括但不限于脂肪族和芳族聚酯多元醇,包括基于己内酯的聚酯多元醇,基于种子油的聚酯多元醇,任何聚酯/聚醚混合多元醇,基于PTMEG的聚醚多元醇;基于环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷及其混合物的聚醚多元醇;聚碳酸酯多元醇;聚缩醛多元醇,聚丙烯酸酯多元醇;聚酯酰胺多元醇;聚硫醚多元醇;聚烯烃多元醇例如饱和的或者不饱和的聚丁二烯多元醇。

[0111] 该基于天然油的多元醇是基于或者源自可再生原料资源的多元醇,例如天然和/或基因改性的(GMO)植物种子油和/或动物源脂肪。这些油和/或脂肪通常由甘油三酯即由甘油连接到一起的脂肪酸构成。优选的是在所述甘油三酯中具有至少约70%不饱和脂肪酸的植物油。优选该天然产物含有至少约85wt%不饱和的脂肪酸。优选的植物油的实例包括例如来自以下的那些:蓖麻,大豆,橄榄,花生,油菜籽,玉米,芝麻,棉花,油菜籽,红花,亚麻子,棕榈,葡萄籽,黑葛缕子籽,南瓜籽,琉璃苣籽,木籽(wood germ),杏核(apricot kernel),阿月浑子,杏仁(almond),澳洲坚果,鳄梨,海鼠李(seabuckthorn),大麻,榛实,夜来香,野玫瑰,蓟,胡桃,向日葵,麻风树种子油,或其组合。此外,也可使用得自有机物例如藻类的油。动物产品的实例包括猪油,牛油,鱼油及其混合物。也可使用基于植物和动物的油/脂肪的组合。

[0112] 几种化学方法可用来制备所述基于天然油的多元醇。可再生资源的这些改性包括例如环氧化作用,羟基化作用,臭氧分解,酯化,加氢甲酰化,或者烷氧基化。这些改性是本领域通常已知的,描述与例如美国专利4,534,907,4,640,801,6,107,433,6,121,398,6,897,283,6,891,053,6,962,636,6,979,477和PCT公开WO 2004/020497,WO 2004/096744,和WO 2004/096882中。

[0113] 在通过天然油的改性生产这种多元醇之后,可将改性的产品进一步烷氧基化。使用环氧乙烷(EO)或者EO与其它氧化物的混合物向多元醇中引入亲水的部分。在一种实施方式中,该改性的产物与足够的EO进行烷氧基化,产生具有约10wt%至约60wt%E0;优选约20wt%至约40wt%E0的基于天然油的多元醇。

[0114] 在另一实施方式中,该基于天然油的多元醇通过多步骤方法获得,其中使得该动物或者植物油/脂肪经受酯化反应,并回收构成成分脂肪酸。这个步骤之后接着做的是使构

成成分脂肪酸中的碳碳双键氢化甲酰化,从而形成羟甲基,然后通过羟甲基化的脂肪酸与合适的引发剂化合物反应,形成聚酯或者聚醚/聚酯。这种多步方法在本领域中通常是已知的,并且描述于例如PCT公开WO 2004/096882和2004/096883中。该多步方法导致产生具有疏水部分和亲水部分的多元醇,其同时导致与水与常规的基于石油的多元醇的提高了的混溶性。

[0115] 用于在生产基于天然油的多元醇的多步法中的引发剂可为在生产常规的基于石油的多元醇中使用的任何引发剂。优选的引发剂选自新戊二醇;1,2-丙二醇;三羟甲基丙烷;季戊四醇;山梨醇;蔗糖;甘油;二乙醇胺;烷烃二醇例如1,6-己二醇,1,4-丁二醇;1,4-环己二醇;2,5-己二醇;乙二醇;一缩二乙二醇,二缩三乙二醇;二-3-氨基丙基甲基胺;乙二胺;二亚乙基三胺;9(1)-羟甲基十八醇,1,4-双羟甲基环己烷;8,8-二(羟甲基)三环[5,2,1,0^{2,6}]癸烯;Dimerol醇(可得自Henkel Corporation的36碳二醇);氢化双酚;9,9(10,10)-二羟甲基十八烷醇;1,2,6-己三醇及其组合。更优选该引发剂选自丙三醇;乙二醇;1,2-丙二醇;三羟甲基丙烷;乙二胺;季戊四醇;二亚乙基三胺;山梨醇;蔗糖;或者前述的任何一种(其中存在于其中的醇或者胺基团中至少一个已经与环氧乙烷、环氧丙烷或者其混合物反应);及其组合。更优选,该引发剂是甘油,三羟甲基丙烷,季戊四醇,蔗糖,山梨醇,和/或其混合物。

[0116] 在一种实施方式中,将引发剂用环氧乙烷或者环氧乙烷与至少一种其它环氧烷烃的混合物进行烷氧基化,得到烷氧基化的引发剂,其分子量为约200至约6000,优选约500至约3000。

[0117] 该至少一种基于天然油的多元醇的官能度为高于约1.5,通常不高于约6。在一种实施方式中,该至少一种基于天然油的多元醇的官能度为1.5至3。在一种实施方式中,该至少一种基于天然油的多元醇的官能度为1.5至2.5。在一种实施方式中,该至少一种基于天然油的多元醇的官能度为约2。在一种实施方式中,该官能度为低于约4。该至少一种基于天然油的多元醇的羟值为低于约300mg KOH/g,优选为约50至约300,更优选约60至约200。在一种实施方式中,所述羟值为低于约100。

[0118] 可再生原料在该基于天然油的多元醇中的含量可在约10和约100%之间变化,经常在约10和约90%之间变化。

[0119] 该基于天然油的多元醇可占该多元醇共混物的至多约90wt%。但是,在一种实施方式中,该基于天然油的多元醇可占该多元醇共混物总重量的至少5wt%,至少10wt%,至少25wt%,至少35wt%,至少40wt%,至少50wt%,或者至少55wt%。该基于天然油的多元醇可占总多元醇的总重量的40%或者更多,50wt%或者更多,60wt%或者更多,75wt%或者更多,85wt%或者更多,90wt%或者更多,或者95wt%或者更多。

[0120] 也可使用两种类型或者更多种类型的基于天然油的多元醇的组合,从而或者是使该泡沫体制剂中的种子油含量最大化,或者是使泡沫体加工和/或具体的泡沫体性质最优化,例如耐湿老化性。

[0121] 在25°C测得的该基于天然油的多元醇的粘度通常小于约6,000mPa.s。优选,该粘度小于约5,000mPa.s。

[0122] 作为聚酯多元醇,可使用例如通过二元醇和酸的缩聚反应获得的聚酯多元醇。

[0123] 可用来获得该聚酯多元醇的二元醇的实例包括但不限于乙二醇,丙二醇,1,3-丙

二醇,1,4-丁二醇,1,5-戊二醇,3-甲基-1,5-戊二醇,1,6-己二醇,新戊二醇,一缩二乙二醇,二缩三乙二醇,三缩四乙二醇,聚乙二醇,一缩二丙二醇,二缩三丙二醇,二羟基乙氧基苯,1,4-环己二醇,1,4-环己烷二甲醇,双酚A,1,3-和1,4-环己烷二甲醇的混合物(UNOXOLTM-dio1),氢化双酚A,氢醌,和其环氧烷烃加合物。

[0124] 可用于获得该聚酯多元醇的酸的实例包括但不限于丁二酸,己二酸,壬二酸,癸二酸,十二烷二羧酸,马来酸酐,富马酸,1,3-环戊烷二羧酸,1,4-环己烷二羧酸,对苯二甲酸,间苯二甲酸,邻苯二甲酸,1,4-萘二羧酸,2,5-萘二羧酸,2,6-萘二羧酸,萘二甲酸,联苯二羧酸,1,2-二(苯氧基)乙烷-p,p'-二羧酸,和这些二羧酸的酸酐或者形成酯的衍生物;和对羟基苯甲酸,对(2-羟基乙氧基)苯甲酸,和这些羟基羧酸的形成酯的衍生物。

[0125] 也可使用通过环状酯化合物例如 ϵ -己内酯的开环聚合反应获得的聚酯,及其共聚酯。

[0126] 该聚酯多元醇也可通过上述二醇和三元醇与含羟基的脂肪酸甲酯的酯交换反应生产。

[0127] 该聚醚多元醇的实例包括但不限于通过一种或者多种具有至少两个活性氢原子的化合物(例如乙二醇,一缩二乙二醇,二缩三乙二醇,丙二醇,1,3-丙二醇,1,3-丁二醇,1,4-丁二醇,1,6-己二醇,新戊二醇,甘油,三羟甲基乙烷,三羟甲基丙烷,山梨醇,蔗糖,乙二胺,二亚乙基三胺,三异丙醇胺,五倍子酸(pyrogallol),二羟基苯甲酸,羟基邻苯二甲酸,和1,2,3-丙烷三硫醇)与环氧乙烷,环氧丙烷,环氧丁烷,苯乙烯氧化物,表氯醇,和四氢呋喃中的一种或者多种的加成聚合反应获得的化合物。

[0128] 聚碳酸酯多元醇的实例包括但不限于通过二醇例如1,4-丁二醇,1,6-己二醇,和一缩二乙二醇,与碳酸二苯酯和光气的反应获得的化合物。

[0129] 在所述含活性氢的化合物中,该第二低分子量化合物是一种化合物,其每个分子具有至少两个活性氢,并且数均分子量为小于300,其实例包括但不限于用作聚酯多元醇的原料的二醇组分;多羟基化合物例如甘油,三羟甲基乙烷,三羟甲基丙烷,山梨醇,和季戊四醇;和胺化合物例如乙二胺,1,6-六亚甲基二胺,哌嗪,2,5-二甲基哌嗪,异佛尔酮二胺,4,4'-二环己基甲烷二胺,3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲烷二胺,1,4-环己烷二胺,1,2-丙烷二胺,肼(hydrazine),二亚乙基三胺,和三亚乙基四胺。

[0130] 第二聚氨酯预聚物还可包含亲水基团。本申请所用的术语“亲水基团”是指阴离子基团(例如,羧基,磺酸基,或者磷酸基),或者阳离子基团(例如,叔氨基,或者季氨基),或者非离子亲水基团(例如,由环氧乙烷重复单元构成的基团,或者由环氧乙烷重复单元和另一环氧烷烃重复单元构成的基团)。

[0131] 在亲水基团中,具有环氧乙烷重复单元的非离子亲水基团可能例如是优选的,这是因为最终获得的聚氨酯乳液与其他类型的乳液具有优异的相容性。引入羧基和/或磺酸基团对于使粒子更细是有效的。

[0132] 所述离子基团是指能够用作亲水离子基团的官能团,其通过中和反应有助于在水中的自分散性,在对抗团聚的加工过程中提供胶束稳定性;在搬运、存储以及与其它添加剂配制的过程中的稳定性。这些亲水基团也能够引入应用专一的性质例如粘着力。

[0133] 当该离子基团是阴离子基团时,可使用的用于中和反应的中和剂包括,例如,非挥发性碱例如氢氧化钠和氢氧化钾;和挥发性碱例如叔胺(例如三甲基胺,三乙胺,二甲基乙

醇胺, 甲基二乙醇胺, 和三乙醇胺) 和氨水。

[0134] 当该离子基团是阳离子基团时, 可使用的中和剂包括, 例如, 无机酸例如盐酸, 硫酸, 和硝酸; 和有有机酸例如甲酸和乙酸。

[0135] 中和反应可以在具有离子基团的化合物聚合反应之前、聚合反应过程中和聚合反应之后进行。或者, 中和反应可在聚氨酯聚合反应的过程中或者之后进行。

[0136] 为了将亲水基团引入第二聚氨酯预聚物, 每个分子具有至少一个活性氢原子并且也具有上述亲水基团的化合物可用作含活性氢的化合物。每个分子具有至少一个活性氢原子以及也具有上述亲水基团的化合物的实例包括:

[0137] (1) 含磺酸基团的化合物例如2-氧乙烷磺酸, 苯酚磺酸, 磺基苯甲酸, 磺基丁二酸, 5-磺基间苯二甲酸, 对氨基苯磺酸, 1,3-苯二胺-4,6-二磺酸, 和2,4-二氨基甲苯-5-磺酸, 及其衍生物, 或者通过它们的共聚获得的聚酯多元醇;

[0138] (2) 含羧酸的化合物例如2,2-二羟甲基丙酸, 2,2-二羟甲基丁酸, 2,2-二羟甲基戊酸, 二氧马来酸(dioxymaleic acid), 2,6-二氧苯甲酸, 和3,4-二氨基苯甲酸, 及其衍生物, 或者通过使它们共聚获得的聚酯多元醇; 含有叔氨基团的化合物例如甲基二乙醇胺, 丁基二乙醇胺, 和烷基二异丙醇胺, 及其衍生物, 或者通过使它们共聚获得的聚酯多元醇或者聚醚多元醇;

[0139] (3) 上述含有叔胺基团的化合物, 或者其衍生物, 或者使它们共聚获得的聚酯多元醇或者聚醚多元醇, 与季化试剂(例如甲基氯, 甲基溴, 二甲基硫酸, 二乙基硫酸, 苄基氯, 苄基溴, 亚乙基氯醇, 亚乙基溴醇, 表氯醇, 和溴丁烷) 的反应产物;

[0140] (4) 含有非离子基团的化合物例如聚氧亚乙基二醇或者聚氧亚乙基-聚氧亚丙基共聚物二醇, 其在聚合物中具有至少30wt%的环氧乙烷重复单元和至少1个活性氢, 以及分子量为300至20,000, 聚氧亚乙基-聚氧亚丁基共聚物二醇, 聚氧亚乙基-聚氧亚烷基共聚物二醇, 其单烷基醚, 或者通过使它们共聚获得的聚酯聚醚多元醇; 和,

[0141] (5) 其组合。

[0142] 本申请所用的术语“低固含量聚氨酯分散体,”是指一种聚氨酯分散体, 其含有小于60wt%的聚氨酯粒子, 基于该聚氨酯分散体的总重量。小于60wt%范围内的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中; 例如, 小于50wt%; 或者在可供选择的实施方式中, 小于40wt%。该低固含量聚氨酯分散体可具有体积平均粒径; 例如, 该低固含量聚氨酯分散体的体积平均粒径可为0.04至5.0微米。0.04至5.0微米的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中; 例如, 该低固含量聚氨酯分散体的体积平均粒径可为0.07至1.0微米; 或者在可供选择的实施方式中, 该低固含量聚氨酯分散体的体积平均粒径可为0.08至0.2微米。该低固含量聚氨酯分散体可具有任何多分散性; 例如, 该低固含量聚氨酯分散体的多分散性可为1至20。1至20的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中; 例如, 该低固含量聚氨酯分散体的多分散性可为1至10; 或者在可供选择的实施方式中, 该低固含量聚氨酯分散体的多分散性可为1至2。可将任何常规的方法用于制备这种低固含量聚氨酯分散体。

[0143] 本申请所用的术语“种子胶乳”是指聚烯烃例如聚乙烯和聚丙烯, 环氧化物, 有机硅, 苯乙烯, 丙烯酸酯, 丁二烯, 异戊二烯, 乙酸乙烯酯, 或者其共聚物的分散体, 悬浮液, 乳液, 或者胶乳。本申请所用的“种子胶乳”可例如还是指聚乙酸乙烯酯, 聚乙烯-乙酸乙烯酯,

聚丙烯酸类,或者聚丙烯酸类-苯乙烯类的乳液;聚苯乙烯-丁二烯,聚丙烯腈-丁二烯,或者聚丙烯酸类-丁二烯的胶乳;聚乙烯和聚烯烃离聚物的水性分散体;或者聚氨酯,聚酯,聚酰胺,环氧树脂,其共聚物,或者其混合物(alloys)的各种水性分散体。该种子胶乳可具有任何体积平均粒径;例如,该种子胶乳的体积平均粒径可为0.05至5.0微米。0.05至5.0微米的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中;例如,该种子胶乳的体积平均粒径可为0.07至1.0微米;或者在可供选择的实施方式中,该种子胶乳的体积平均粒径可为0.08至0.2微米。该种子胶乳可具有双峰或者多峰粒度分布。该种子胶乳可具有任何多分散性;例如,该种子胶乳的多分散性可为1至20。1至20的所有单独的值和子区间都包含在本申请中并且披露于本申请中;例如,种子胶乳的多分散性可为1至10;或者在可供选择的实施方式中,该种子胶乳的多分散性可为1至2。任何常规的方法都用来制备该分散体,悬浮液,乳液,或者胶乳。该常规的方法包括但不限于乳液聚合,悬浮聚合,微-乳液聚合,小-乳液聚合(mini-emulsion),或者分散体聚合。

[0144] 本申请所用的术语“表面活性剂”是指任何化合物,其当溶于水或者水溶液时减少表面张力,或者其减少两种液体之间的界面张力,或者液体和固体之间的界面张力。可用于在本发明的实践中制备稳定的分散体的表面活性剂可为阳离子表面活性剂,阴离子表面活性剂,两性离子表面活性剂,或者非离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的实例包括但不限于磺酸盐,羧酸盐,和磷酸盐。阳离子表面活性剂的实例包括但不限于季胺类化合物。非离子表面活性剂的实例包括但不限于含有氧亚乙基的嵌段共聚物和有机硅表面活性剂,例如乙氧基化的醇,乙氧基化的脂肪酸,山梨聚糖衍生物,羊毛脂衍生物,乙氧基化的壬基酚或者烷氧基化的聚硅氧烷。此外,该表面活性剂可为外部表面活性剂或者内部表面活性剂。外部表面活性剂是不会在分散体制备过程中化学地反应到聚合物中的表面活性剂。可用于本申请的外部表面活性剂的实例包括但不限于十二烷基苯磺酸盐,和月桂基磺酸盐。内部表面活性剂是会在分散体制备过程中化学地反应到该聚合物中的表面活性剂。可用于本申请中的内部表面活性剂的实例包括但不限于2,2-二羟甲基丙酸和它的盐,季铵盐,和亲水物类,例如聚环氧乙烷多元醇。

[0145] 聚氨酯预聚物通常是通过增链剂增链的。已知对制备聚氨酯领域中普通技术人员有用的任何增链剂都可与本发明一起使用。该增链剂通常的分子量为30至500,并且具有至少2个含活性氢的基团。多胺(Polyamines)是优选类型的增链剂。其他物质,尤其是水,可用于延长链长度,因此是用于本发明目的的增链剂。特别优选该增链剂是水或者水和胺的混合物,所述胺例如,胺化的聚丙二醇例如Jeffamine D-400(得自Huntsman Chemical Company),氨基乙基哌嗪,2-甲基哌嗪,1,5-二氨基-3-甲基-戊烷,异佛尔酮二胺,乙二胺,二亚乙基三胺,三亚乙基四胺,四亚乙基五胺(triethylene pentamine),乙醇胺,赖氨酸(其任何立体异构形式及其盐),己二胺,胍和哌嗪。在本发明的实践中,该增链剂可用作增链剂在水中的溶液。

[0146] 用于本发明的增链剂的实例包括水;二胺例如乙二胺,1,2-丙二胺,1,6-六亚甲基二胺,哌嗪,2-甲基哌嗪,2,5-二甲基哌嗪,异佛尔酮二胺,4,4'-二环己基甲烷二胺,3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲烷二胺,1,2-环己二胺,1,4-环己二胺,氨基乙基乙醇胺,氨基丙基乙醇胺,氨基己基乙醇胺,氨基乙基丙醇胺,氨基丙基丙醇胺,和氨基己基丙醇胺;多胺例如二亚乙基三胺,二亚丙基三胺,和三亚乙基四胺;胍;酰胍。这些增链剂可单独或者组合使

用。

[0147] 超高固含量聚氨酯分散体可通过连续方法制备；或者在可供选择的实施方式中，它可通过分批方法制备。

[0148] 在超高固含量聚氨酯分散体的生产中，用于制备这种适合用于压敏粘合剂应用的超高-固含量聚氨酯分散体的方法包括以下步骤：(1)提供第一物流，其中所述第一物流包括第一聚氨酯预聚物，所述第一聚氨酯预聚物包括多元醇和多异氰酸酯的反应产物；(2)提供第二物流，其中所述第二物流是介质相，所述介质相选自第二聚氨酯预聚物，第二聚氨酯预聚物乳液，聚氨酯分散体，种子胶乳乳液，或者其组合；(3)连续将第一物流与第二物流合并，任选地在增链剂存在下进行；和(4)由此形成聚氨酯分散体，其固含量为至少60wt%，优选65wt%，基于超高固含量聚氨酯分散体的总重量，和在20rpm在21℃的粘度为小于5000cps，使用4号锭子用布氏粘度计测得。

[0149] 在超高固含量聚氨酯分散体的可供选择的可选中，用于生产这种适合于压敏粘合剂应用的高-固含量聚氨酯分散体的方法包括以下步骤：(1)提供第一物流，其中所述第一物流是第一聚氨酯预聚物，所述第一聚氨酯预聚物包括多元醇和多异氰酸酯的反应产物；(2)提供第二物流，其中所述第二物流是介质相；(3)在10℃至70℃的温度，将所述第一和第二物流连续合并到一起，任选地在表面活性剂存在下进行，其中第一物流与第二物流的比为0.1至0.6，并且其中所述表面活性剂任选地存在的浓度范围为0.1至3.0%，基于所述第一物流，第二物流，和表面活性剂的总重量；(4)由此形成所述超高固含量聚氨酯分散体，其中所述超高固含量聚氨酯分散体至少具有至少60wt%固含量，优选65wt%的固含量，基于超高固含量聚氨酯分散体的总重量，和在20rpm在21℃的粘度为小于5000cps，使用4号锭子用布氏粘度计测得。

[0150] 参考图1，将包括第一聚氨酯预聚物，任选的表面活性剂，和任选的水的第一物流进料到混合机(例如OAKS Mixer或者IKA Mixer，或者披露于2006年12月19日提交的美国专利申请60/875.657中的那些混合机，通过参考将该专利申请的全部内容并入本申请)，同时将包括介质相的第二物流进料到该混合机中，所述介质相选自第二聚氨酯预聚物，第二聚氨酯预聚物乳液，聚氨酯分散体，种子胶乳乳液，和/或其组合。将第一物流和第二物流合并到一起，任选地在增链剂，稀释水，和/或其组合存在下进行。将该第一物流通过高剪切速率混合乳化到该第二物流中，由此形成适合用于本发明的压敏粘合剂应用的超高固含量聚氨酯分散体。

[0151] 参考图2，在10℃至70℃的温度，以第一聚氨酯预聚物与水的重量比为约0.3至0.5，将第一物流(其包括第一聚氨酯预聚物，表面活性剂，和水，所述第一聚氨酯预聚物包括多元醇和多异氰酸酯的反应产物)进料到混合机(例如OAKS Mixer或者IKA Mixer，或者披露于2006年12月19日提交的美国专利申请60/875.657中的那些混合机，通过参考将该专利申请的全部内容并入本申请)。提供足够的剪切速率从而便于形成本发明的超高固含量聚氨酯分散体。还可将任选的增链剂，稀释水，和/或其组合进料到该混合机中，并与该第一物流合并，由此形成适合于本发明的压敏粘合剂应用的超高固含量聚氨酯分散体。

[0152] 参考图3，将包括多元醇和多异氰酸酯的反应产物的第一聚氨酯预聚物，任选的表面活性剂，和任选的水进料到第一混合机(例如OAKS Mixer或者IKA Mixer，或者披露于2006年12月19日提交的美国专利申请60/875.657中的那些混合机，通过参考将该专利申请

的全部内容并入本申请),由此形成第一物流,其为第一聚氨酯预聚物或者第一聚氨酯预聚物乳液。将第二聚氨酯预聚物,任选的表面活性剂,和任选的水进料到第二混合机(例如OAKS Mixer或者IKA Mixer,或者披露于2006年12月19日提交的美国专利申请60/875.657中的那些混合机,通过参考将该专利申请的全部内容并入本申请),由此形成第二物流,其为第二聚氨酯预聚物或者第二聚氨酯预聚物乳液。将该第一物流和第二物流进料到第三混合机(例如OAKSMixer或者IKAMixer,或者披露于2006年12月19日提交的美国专利申请60/875.657中的那些混合机,通过参考将该专利申请的全部内容并入本申请),并任选地在增链剂,稀释水,或者其组合存在下合并到一起,由此形成适合于本发明的压敏粘合剂应用的超高固含量聚氨酯分散体。

[0153] 在生产时,该压敏粘合剂组合物可通过任何数量的混合设备生产。一种这种设备可以是具有双桨轴的垂直混合容器,第一桨轴包括平铲(sweepblade),第二桨轴包括高速分散器。可将超高固含量聚氨酯分散体添加到容器中。此时,可启动该平铲,接着可将表面活性剂,增稠剂,分散剂,冻-融剂,和添加剂例如丙二醇,和增塑剂添加到该容器中。一旦将足够的材料添加到该容器中,使得该高速分散器的叶片(blade)被覆盖,那么就可启动该叶片。向该混合物中,可添加颜料例如二氧化钛和填料例如碳酸钙,同时保持该平铲和高速分散器开启。最后,可将中和剂例如氨水添加到该容器中。混合应该在例如25℃继续,直到该混合物被充分混合。可将该混合物抽真空或者可不将该混合物抽真空。对该混合物抽真空可在任何合适的容器中进行,在混合机中或者混合机之外。

[0154] 实施例

[0155] 将通过本发明的实施例和对比例进一步解释本发明,但是当然,本发明不限于此。

[0156] 第一聚氨酯预聚物的合成

[0157] 在反应器中将880.5g Acclaim 8200多元醇(8200MW聚环氧丙烷二醇)加热至60℃,和然后向该反应器中装入25g分子量为1000g/mol的聚环氧乙烷二醇,和15g Tegomer D3403™,同时搅拌该反应器的内容物。向该混合物中添加75g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)单体,并将该反应器加热使其温度升高至80℃。最后,添加0.1g的锡催化剂(二月桂酸二丁基锡),将该反应器的温度保持在80℃,保持4小时。最终的NCO含量为1.28wt%。

[0158] 种子胶乳制剂

[0159] 所述丙烯酸酯胶乳是UCAR 9042,其包括56wt%的固体,基于该丙烯酸酯胶乳的总重量。评价该UCAR 9042的性质,那些性质记录在表I中。

[0160] 制备第一聚氨酯分散体

[0161] 将1000g第一聚氨酯预聚物连续进料到高剪切混合机中,在此处将它与69g LDS-22阴离子表面活性剂(线型烷基十二烷基苯磺酸,钠盐)和160g去离子水混合。然后将所述预-乳液用600g去离子水连续稀释,和同时将它用87.5g的10%乙二胺(EDA)水溶液同时进行增链。得到的分散体具有约53wt%的固体。评价该第一聚氨酯分散体的性质,并将那些性质记录于表I中。

[0162] 制备第一超高固含量聚氨酯/丙烯酸酯分散体(第一PU/丙烯酸酯混合分散体)

[0163] 将100g该第一聚氨酯预聚物进料到高剪切混合设备中,在此处将它乳化到200g丙烯酸酯胶乳,UCAR 9042(包括56wt%的固体,基于该丙烯酸酯胶乳的总重量;可得自Dow Chemical Company),和30g如上所述的第一聚氨酯分散体。然后将该混合的预-乳液用

8.57g 10%乙二胺(EDA)的水溶液进行增链。得到的超高固含量聚氨酯/丙烯酸类混合分散体具有约66.2wt%的固体粒子,不包括任何填料的重量,基于所述分散体的总重量。聚氨酯与丙烯酸酯的最终比为51.5。评价该第一PU/丙烯酸酯混合分散体的性质,并将这些性质记录于表I中。

[0164] 制备第二超高固含量聚氨酯/丙烯酸酯分散体(第二PU/丙烯酸酯混合分散体)

[0165] 将50g第一聚氨酯预聚物进料到高剪切混合设备中,在此处将它乳化到200g丙烯酸酯胶乳,UCAR 9042(包括56wt%的固体,基于该丙烯酸酯胶乳的总重量;可得自Dow Chemical Company)。然后将该混合的预-乳液用4.4g的10%乙二胺(EDA)水溶液增链。得到的超高固含量聚氨酯/丙烯酸类混合分散体具有约62.7wt%的固体粒子,排除任何填料的重量,基于该分散体的总重量。聚氨酯与丙烯酸酯的最终比为31.2。评价该第二PU/丙烯酸酯混合分散体的性质,并将这些性质记录于表I中。

[0166] 制备第三超高固含量聚氨酯/丙烯酸酯分散体(第三PU/丙烯酸酯混合分散体)

[0167] 将100g第一聚氨酯预聚物进料到高剪切混合设备中,在此处将它乳化到200g丙烯酸酯胶乳,UCAR 9042(包括56wt%的固体,基于该丙烯酸酯胶乳的总重量;可得自Dow Chemical Company)。然后将该混合的预-乳液用8.57g的10%乙二胺(EDA)水溶液增链。得到的超高固含量聚氨酯/丙烯酸类混合分散体具有约67.7wt%的固体粒子,排除任何填料的重量,基于该分散体的总重量。聚氨酯与丙烯酸酯的最终比为47.6。评价该第三PU/丙烯酸酯混合分散体的性质,并将这些性质记录于表I中。

[0168] 本发明可以以其它形式体现,而不偏离其精神和本质性质,因此,应该参考所附权利要求,而不是前述说明书,来显示本发明的范围。

[0169] 试验方法

[0170] 试验方法包括以下内容:

[0171] 体积平均粒径和粒度分布通过动态光散射(Coulter LS 230)测量。

[0172] 粘度通过布氏粘度计测量。

[0173] 异氰酸酯含量(%NCO)使用Meter Toledo DL58测定。

[0174]

表 I

单位	涂层重 (g/100 英寸 ²)	以磅每线性英寸计的 180° 剥离	以磅计的环形成粘 (松懈(debond)的最大值, lbs)	以小时计的垂直剪切 (失效的时间, 小时)
试验条件和方法	---	(24 hr 停留); 45%相对湿度 & 76°F (PSTC 试验方法 1)	45%相对湿度 & 76°F (PSTC 试验方法 5)	1/2" X 1/2", 500g (30 min 停留); 45%相对湿度 和 76°F (PSTC 试验方法 7)
UCAR™ 9042	1.51	3.5	1.70	~25
第一聚氨酯分散体	1.52			38.0
第一 PU/丙烯酸类混合分散体	1.57	4.44	2.57	---
第二 PU/丙烯酸类混合分散体	1.44	6.03	2.32	---
第三 PU/丙烯酸类混合分散体	1.55	5.89	2.05	---

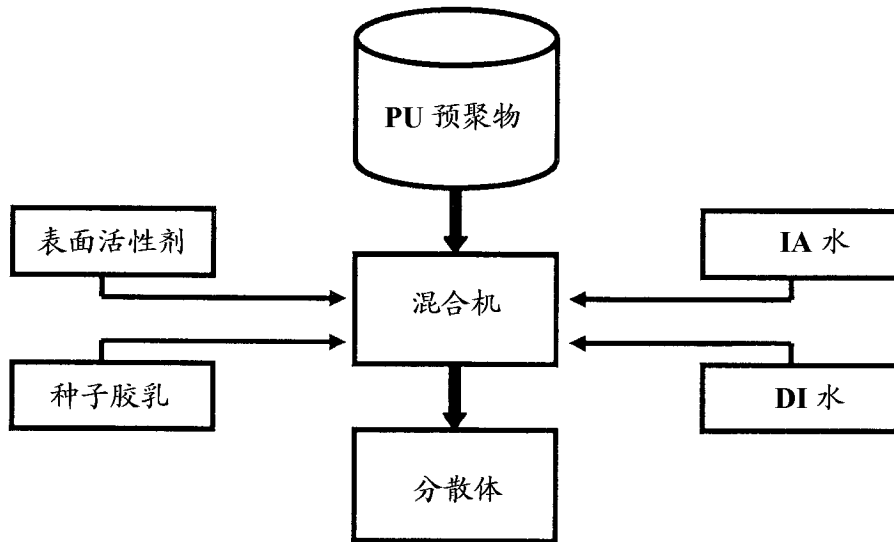


图1

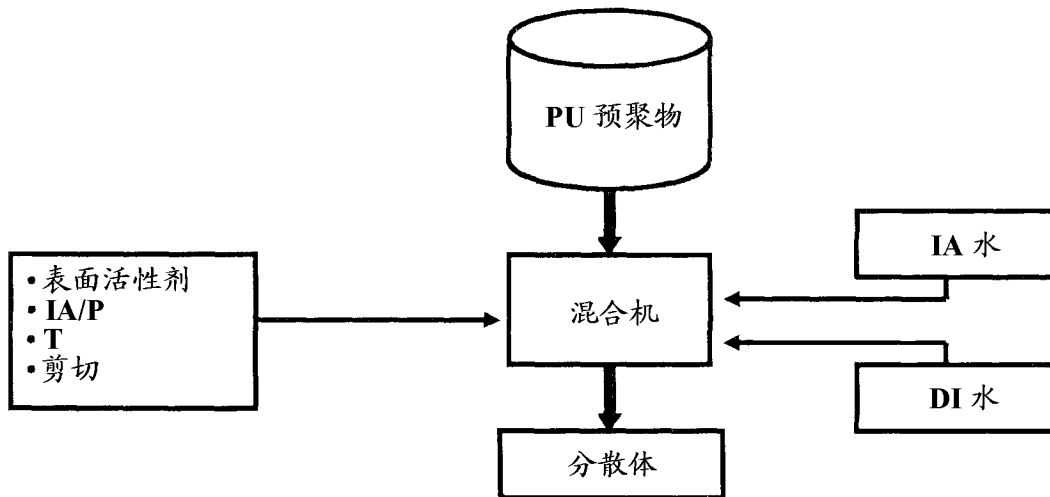


图2

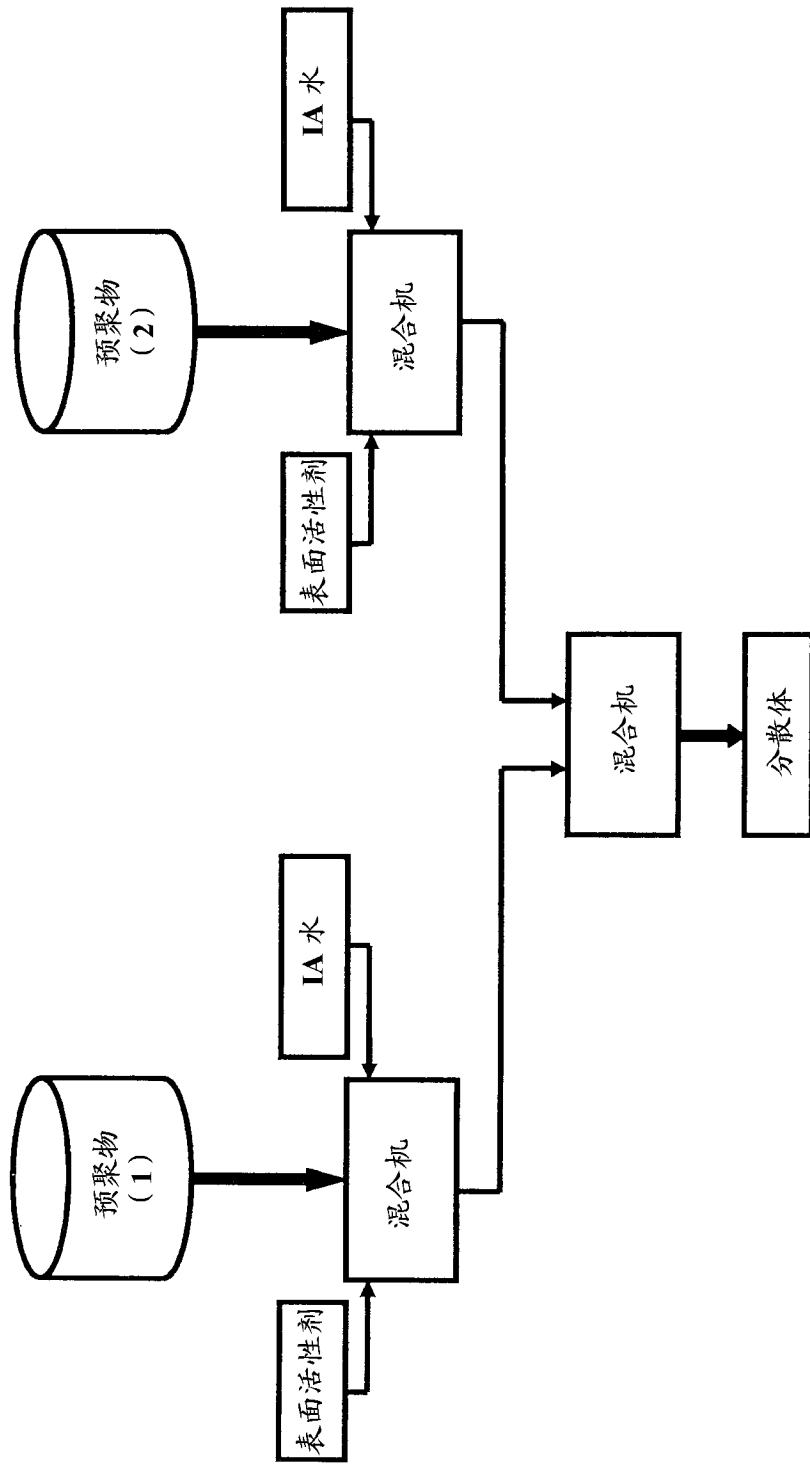


图3