



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102504091 A

(43) 申请公布日 2012.06.20

(21) 申请号 201110317822.9

C09J 133/08 (2006.01)

(22) 申请日 2011.10.19

(71) 申请人 常州市宝丽胶粘剂有限公司

地址 213000 江苏省常州市邹区镇工业集中  
区

(72) 发明人 胡文虎

(74) 专利代理机构 南京众联专利代理有限公司

32206

代理人 顾进

(51) Int. Cl.

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

C08F 2/30 (2006.01)

C08F 2/26 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

高速涂布机用乳液型丙烯酸酯类压敏胶的制备方法

(57) 摘要

本发明是一种高速涂布机用乳液型丙烯酸酯类压敏胶的制备包括以下步骤:预乳液的制备:将反应单体、乳化剂、润湿剂、交联剂和去离子水加入高位乳化罐中,制备预乳液备用;种子乳液制备及一次成核:进行一次成核反应 1~4h;二次成核:在剩余的预乳液中加入功能单体和少量的去离子水,搅拌同时继续滴加引发剂;聚合物链增长及部分交联聚合:将乳化罐的原料和引发剂全部滴加完后,进行链增长及部分交联聚合 1~4h。本发明原料成本低,粘结强度高,在同样固含量的前提下施胶性能好,固化速度快。

1. 高速涂布机用乳液型丙烯酸酯类压敏胶的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 预乳液的制备:将反应单体、乳化剂、润湿剂、交联剂和去离子水加入高位乳化罐中,乳化并预热至 40~50°C,制备预乳液备用,所述反应单体包括软单体和硬单体;

(2) 种子乳液制备及一次成核:将制备好的预乳液的一部分及引发剂的一部分放入反应罐中,升温至 55~75°C,打开冷凝水,继续升温至 75~85°C,当温度平稳后开始滴加一部分剩余的预乳液和引发剂,搅拌下进行一次成核反应 1~4h;

(3) 二次成核:一次成核后,再将一部分剩余的预乳液中加入功能单体和少量的去离子水,搅拌均匀后继续滴加一部分剩余的预乳液 0~3h,同时继续滴加一部分剩余的引发剂,维持温度 80~90°C;

(4) 聚合物链增长及部分交联聚合:将乳化罐的剩余的预乳液和引发剂全部滴加完后,控制温度 80~90°C,进行链增长及部分交联聚合 1~4h。

2. 根据权利要求 1 所述高速涂布机用乳液型丙烯酸酯类压敏胶的制备方法,其特征在于:所述压敏胶的各组分的重量份数如下:软单体 30~60 份,硬单体 1~10 份,功能单体 1~10 份,交联剂 0.1~5,乳化剂 0.5~5 份,润湿剂 0.1~1 份,引发剂 0.05~1 份,去离子水 35~70 份。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述高速涂布机用乳液型丙烯酸酯类压敏胶的制备方法,其特征在于:

在预乳液的制备的步骤中,其中所述反应单体中包含软单体和硬单体,所述软单体为丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯或丙烯酸-2-乙基己酯中的一种或两种以上;所述硬单体为甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯;所述乳化剂为十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、辛烷基(或壬烷基)酚聚氧乙烯(10)醚、脂肪醇聚氧乙烯醚中的两种或两种以上;所述润湿剂为丁基萘磺酸钠或聚氧化乙烯烷化醚;所述交联剂为 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺或 N-羟甲基丙烯酰胺;所述引发剂为过硫酸盐;

在种子乳液制备及一次成核的步骤中,所述引发剂为过硫酸盐;

在所述二次成核的步骤中,所述功能单体为丙烯酸或甲基丙烯酸。

## 高速涂布机用乳液型丙烯酸酯类压敏胶的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及压敏胶制备技术领域,尤其涉及一种高速涂布机用乳液型丙烯酸酯类压敏胶的制备。

### 背景技术

[0002] 压敏胶是指只需施以一定压力就能湿润被粘表面并将被粘物粘牢,产生实用粘接强度的一类胶粘剂。丙烯酸酯类压敏胶是目前应用最广的压敏胶,有水乳型和溶剂型两类。溶剂型丙烯酸酯类压敏胶具有初粘力大,耐水性好,涂布速度快,生产效率高等优点,但存在着有机溶剂耗量大、对环境污染严重、不安全等致命缺点。水乳型则以水作为溶剂,具有成本低、使用安全、无污染、对各种材料都有良好粘接性、涂膜无色透明等特点,是 20 世纪 80 年代以来我国发展最快的乳液型压敏胶,可广泛用于广告耗材、包装胶带、压敏标签、医用材料、电子通讯、航空航天、一次性用品等诸多领域。

[0003] 但乳液型丙烯酸酯类压敏胶存在的最大问题是:1、用于高速涂布时水的挥发速度慢与高速涂布机难以匹配;2、水的表面张力大于被涂布材料的表面能,因此在高速涂布时出现上胶不均匀,流平性不好的问题,其实质是乳液难以浸润固体表面。

[0004] 中国专利 CN 1438253A 提出一种采用种子乳液聚合工艺,选用具有特殊结构的乳化剂体系和粘度控制剂,采用能自交联的丙烯酸酯单体制备低乳化剂含量、高固体含量、性能优

异的丙烯酸微乳液。该乳液用于制备木器涂料,这种自交联木器涂料的特点是干燥迅速,硬度高,透明性、流动性好,耐化学品性优异,并具有较好的低温柔韧性和抗粘连性。

[0005] 冯小平等在“高固含量低粘度丙烯酸酯乳液压敏胶的制备”中(《化学研究与应用》2010 年 11 月第 22 卷第 11 期)报道采用常规种子乳液聚合法合成出了固含量为 65%,粘度小于 400 mPa·s 的乳液压敏胶,并考察了共聚单体、乳化剂、引发剂、缓冲剂及种子乳液量对丙烯酸酯共聚物乳液粘度和聚合稳定性的影响。该文章重点讨论了粘度随各影响因素的变化(200~400mPa·s),并未给出使用性能情况,如粘结强度,涂覆状况等。

### 发明内容

[0006] 为了解决上述问题,本发明提供了一种原料成本低,粘结强度高,固化速度快的高速涂布机用乳液型丙烯酸酯类压敏胶的制备。

[0007] 为了达到上述目的,本发明的技术方案概述如下:高速涂布机用乳液型丙烯酸酯类压敏胶的制备包括以下步骤:

(1) 预乳液的制备:将反应单体、乳化剂、润湿剂、交联剂和去离子水加入高位乳化罐中,乳化并预热至 40~50℃,制备预乳液备用,所述反应单体包括软单体和硬单体。

[0008] (2) 种子乳液制备及一次成核:将制备好的预乳液的一部分及引发剂的一部分放入反应罐中,升温至 55~75℃,打开冷凝水,继续升温至 75~85℃,当温度平稳后开始滴加剩余的预乳液和引发剂,搅拌下进行一次成核反应 1~4h。

[0009] (3)二次成核:一次成核后,在一部分剩余的预乳液中加入功能单体和少量的去离子水,搅拌均匀后继续滴加一部分剩余的预乳液 0~3h,同时继续滴加一部分剩余的引发剂,维持温度 80~90℃。

[0010] (4)聚合物链增长及部分交联聚合:将乳化罐的预乳液和引发剂全部滴加完后,控制温度 80~90℃,进行链增长及部分交联聚合 1~4h。

[0011] 本发明的进一步改进在于:所述压敏胶的各组分的重量份数如下:软单体 30~60 份,硬单体 1~10 份,功能单体 1~10 份,交联剂 0.1~5,乳化剂 0.5~5 份,润湿剂 0.1~1 份,引发剂 0.05~1 份,去离子水 35~70 份。

[0012] 本发明的进一步改进在于:在预乳液的制备的步骤中,其中所述反应单体中包含软单体和硬单体,所述软单体为丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯或丙烯酸-2-乙基己酯中的一种或两种以上;所述硬单体为甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯;所述乳化剂为十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、辛烷基(或壬烷基)酚聚氧乙烯(10)醚、脂肪醇聚氧乙烯醚中的两种或两种以上;所述润湿剂为丁基萘磺酸钠或聚氧化乙烯烷化醚;所述交联剂为 N,N-亚甲基双丙烯酰胺或 N-羟甲基丙烯酰胺;所述引发剂为过硫酸盐。在种子乳液制备及一次成核的步骤中,所述引发剂为过硫酸盐。在所述二次成核的步骤中,所述功能单体为丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0013] 本发明与现有技术相比具有如下优点:(1)本发明采用具有功能官能团的乳化剂和润湿剂并经过合理复配,降低乳液表面张力,使其与被粘材料的表面能相近,从而达到很好浸润的目的,解决高速涂布时出现上胶不均匀,流平性不好的问题。一般乳液型粘合剂的表面张力为 42~48 mN/m,而常用被粘材料 PE、PP、PET 的表面能分别为 31~33、29~30 和 41~42 mN/m,由于动态表面张力的存在,胶水在高速涂布的瞬间表面张力继续升高,使其与基材的表面能相差甚远,因此胶水没法对基材进行良好的润湿。(2)本发明通过在乳液聚合反应过程中补加乳化剂及功能单体,以形成多次成核反应,使乳液粒子粒径分布多元化,可达到制备高固含、低粘度稳定聚合物乳液的目的。(3)原料成本低,粘结强度高,在同样固含量的前提下施胶性能好,固化速度快。

## 具体实施方式

[0014] 为了加深对本发明的理解,下面结合实施例对本发明做进一步详述,该实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明保护范围的限定。

[0015] 本发明提出了一种高速涂布机用乳液型丙烯酸酯类压敏胶的制备方法,包括:将反应单体、乳化剂、润湿剂、交联剂和去离子水加入高位乳化罐中,乳化并预热至 40~50℃,制备预乳液备用,反应单体包括软单体和硬单体将制备好的预乳液的一部分及引发剂的一部分放入反应罐中,升温至 55~75℃,打开冷凝水,继续升温至 75~85℃,当温度平稳后开始滴加一部分剩余的预乳液和引发剂,搅拌下进行一次成核反应 1~4h,一次成核后,在一部分剩余的预乳液中加入功能单体和少量的去离子水,搅拌均匀后继续滴加一部分剩余的预乳液 0~3h,同时继续滴加剩余的引发剂,维持温度 80~90℃,将乳化罐的预乳液和引发剂全部滴加完后,控制温度 80~90℃,进行链增长及部分交联聚合 1~4h。

[0016] 其中,软单体 30~60 份,硬单体 1~10 份,功能单体 1~10 份,交联剂 0.1~5,乳化剂 0.5~5 份,润湿剂 0.1~1 份,引发剂 0.05~1 份,去离子水 35~70 份。

[0017] 所述反应单体中包含软单体和硬单体,软单体可选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯或丙烯酸-2-乙基己酯中的一种或两种以上;

所述硬单体可选自甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯;

乳化剂可选自十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、辛烷基(或壬烷基)酚聚氧乙烯(10)醚、脂肪醇聚氧乙烯醚中的两种或两种以上;

润湿剂可选自丁基萘磺酸钠或聚氧化乙烯烷化醚;所述交联剂为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺或N-羟甲基丙烯酰胺;

引发剂可选过硫酸盐;

在所述二次成核的步骤中,功能单体可选自丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0018] 实施例一:

在高位槽乳化罐中依次加入丙烯酸丁酯 160kg、丙烯酸乙酯 160kg、甲基丙烯酸甲酯 11kg、聚氧化乙烯烷化醚 0.1kg, N-羟甲基丙烯酰胺 11kg、十二烷基硫酸钠 5kg、辛烷基酚聚氧乙烯(10)醚 1.76kg 和水 189kg 搅匀乳化备用;在反应罐中依次加入十二烷基硫酸钠 1.76kg、辛烷基酚聚氧乙烯(10)醚 1.32kg 和水,53kg 搅匀溶化备用;将过硫酸铵 0.85kg 和水 55kg 加入高位滴加罐备用。

[0019] 将反应罐加热至 40℃,把乳化罐中乳液放入其中 55 kg,搅拌下继续加热至 60℃左右加入 1/10 的引发剂,打开冷凝水,继续加热至 75~80℃时开始反应,体系自动放热温度迅速升至 90℃左右;

当温度回落时开始滴加高位槽的乳化料和引发剂 2h 至 2/3 时,温度控制在 85~90℃,将 11kg 丙烯酸加入高位槽搅拌均匀后继续滴加 2h,;链增长及部分交联聚合 2h;降温至 60℃过滤出料,乳液的理论固含量 55%。

[0020] 实施例二:

在高位槽乳化罐中依次加入丙烯酸异辛酯 160kg、丙烯酸乙酯 160kg、甲基丙烯酸甲酯 11kg、聚氧化乙烯烷化醚 0.1kg, N-羟甲基丙烯酰胺 11kg、十二烷基硫酸钠 5kg、辛烷基酚聚氧乙烯(10)醚 1.76kg 和水 189kg 搅匀乳化备用;在反应罐中依次加入十二烷基硫酸钠 1.76kg、辛烷基酚聚氧乙烯(10)醚 1.32kg 和水,53kg 搅匀溶化备用;将过硫酸铵 0.85kg 和水 55kg 加入高位滴加罐备用。-•

将反应罐加热至 40℃,把乳化罐中乳液放入其中 55 kg,搅拌下继续加热至 60℃左右加入 1/10 的引发剂,打开冷凝水,继续加热至 75~80℃时开始反应,体系自动放热温度迅速升至 90℃左右;

当温度回落时开始滴加高位槽的乳化料和引发剂 2h 至 2/3 时,温度控制在 85~90℃,加入 11kg 丙烯酸同时加入 40kg 水,高位槽搅拌均匀后继续滴加 1h,;链增长及部分交联聚合 2h;降温至 60℃过滤出料,乳液的理论固含量 52%。

[0021] 实施例三:

在高位槽乳化罐中依次加入丙烯酸丁酯 160kg、丙烯酸乙酯 160kg、甲基丙烯酸甲酯 11kg、聚氧化乙烯烷化醚 0.1kg, N-羟甲基丙烯酰胺 11kg、十二烷基硫酸钠 5kg、辛烷基酚聚氧乙烯(10)醚 1.76kg 和水 189kg 搅匀乳化备用;在反应罐中依次加入十二烷基硫酸钠 1.76kg、辛烷基酚聚氧乙烯(10)醚 1.32kg 和水,53kg 搅匀溶化备用;将过硫酸铵 0.85kg 和水 55kg 加入高位滴加罐备用。

[0022] 将反应罐加热至 40℃,把乳化罐中乳液放入其中 55 kg,搅拌下继续加热至 60℃左右加入 1/10 的过硫酸钠,打开冷凝水,继续加热至 75~80℃时开始反应,体系自动放热温度迅速升至 90℃左右;

当温度回落时开始滴加高位槽的乳化料和过硫酸钠 1h,温度控制在 85~90℃,将 11kg 甲基丙烯酸加入高位槽搅拌均匀后继续滴加 2h,;链增长及部分交联聚合 2h;降温至 60℃过滤出料,乳液的理论固含量 60%。

[0023] 实施例四:

在高位槽乳化罐中依次加入丙烯酸丁酯 80kg、丙烯酸异辛酯 80kg,丙烯酸乙酯 160kg、甲基丙烯酸甲酯 11kg、聚氧化乙烯烷化醚 0.1kg, N- 羟甲基丙烯酰胺 11kg、十二烷基硫酸钠 5kg、辛烷基酚聚氧乙烯(10)醚 1.76kg 和水 189kg 搅匀乳化备用;在反应罐中依次加入十二烷基硫酸钠 1.76kg、辛烷基酚聚氧乙烯(10)醚 1.32kg 和水,53kg 搅匀溶化备用;将过硫酸铵 0.6kg 和水 55kg 加入高位滴加罐备用

将反应罐加热至 40℃,把乳化罐中乳液放入其中 55 kg,搅拌下继续加热至 60℃左右加入 1/10 的引发剂,打开冷凝水,继续加热至 75~80℃时开始反应,体系自动放热温度迅速升至 90℃左右;

当温度回落时开始滴加高位槽的乳化料和引发剂 2h 至 2/3 时,温度控制在 85~90℃,将 11kg 丙烯酸加入高位槽搅拌均匀后继续滴加 2h,;链增长及部分交联聚合 2h;降温至 60℃过滤出料,乳液的理论固含量 55%。

[0024] 实施例五:

在高位槽乳化罐中依次加入丙烯酸异辛酯 160kg、丙烯酸乙酯 160kg、甲基丙烯酸甲酯 11kg、聚氧化乙烯烷化醚 0.1kg, N, N- 亚甲基双丙烯酰胺 8kg、十二烷基硫酸钠 5kg、辛烷基酚聚氧乙烯(10)醚 1.76kg 和水 189kg 搅匀乳化备用;在反应罐中依次加入十二烷基硫酸钠 1.76kg、辛烷基酚聚氧乙烯(10)醚 1.32kg 和水,53kg 搅匀溶化备用;将过硫酸铵 0.85kg 和水 55kg 加入高位滴加罐备用。- •

将反应罐加热至 40℃,把乳化罐中乳液放入其中 55 kg,搅拌下继续加热至 60℃左右加入 1/10 的引发剂,打开冷凝水,继续加热至 75~80℃时开始反应,体系自动放热温度迅速升至 90℃左右;

当温度回落时开始滴加高位槽的乳化料和引发剂 2h 至 2/3 时,温度控制在 85~90℃,加入 11kg 丙烯酸同时加入 40kg 水,高位槽搅拌均匀后继续滴加 1h,;链增长及部分交联聚合 2h;降温至 60℃过滤出料,乳液的理论固含量 51%。

[0025] 本发明合成中通过加入特殊的乳化剂和润湿剂调节乳液表面张力,使其与被粘材料的表面能相近,从而达到很好浸润的目的,解决高速涂布时出现上胶不均匀,流平性不好的问题;同时采用二次成核的特殊工艺制作高固含乳液,解决高速涂布时水的挥发速度慢与高速涂布机难以匹配问题。