

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09J 7/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780015674.7

[43] 公开日 2009年5月13日

[11] 公开号 CN 101432380A

[22] 申请日 2007.5.2

[21] 申请号 200780015674.7

[30] 优先权

[32] 2006.5.2 [33] EP [31] 06113375.7

[86] 国际申请 PCT/EP2007/054249 2007.5.2

[87] 国际公布 WO2007/125126 德 2007.11.8

[85] 进入国家阶段日期 2008.10.30

[71] 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 D·乌尔班 J·M·托里斯略萨

D·武尔夫 A·魏斯

C·阿里桑迪

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

正面和反面涂布的用于冷密封的背衬

[57] 摘要

正面和反面涂布的背衬，包含在该背衬一面（下文称为正面）上的由压敏粘合剂制成的外层和在该背衬的另一面（下文称为反面）上的由在 20℃ 下与水形成的接触角大于 85° 的非极性剥离涂层制成的外层。

1. 一种在一面(下文称为正面)包含压敏粘合剂外层且在另一面(下文称为反面)包含在 20°C 下与水形成的接触角大于 85°的非极性剥离涂层外层的双面涂布背衬。

2. 根据权利要求 1 的双面涂布背衬,其中所述压敏粘合剂层由大于 60 重量%的合成聚合物粘合剂(下文简称为 PSA(压敏粘合剂)聚合物)组成。

3. 根据权利要求 1 或 2 的双面涂布背衬,其中所述 PSA 聚合物通过单体的自由基加聚获得并且这些单体中大于 50 重量%为选自(甲基)丙烯酸 C₁-C₂₀ 烷基酯、包含至多 20 个 C 原子的羧酸的乙烯基酯、烯属不饱和腈、乙烯基卤化物、包含 1-10 个 C 原子的醇的乙烯基醚或这些单体混合物的主要单体。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的双面涂布背衬,其中所述 PSA 聚合物由大于 50 重量%的(甲基)丙烯酸 C₁-C₂₀ 烷基酯组成。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的双面涂布背衬,其中所述剥离涂层为以液态施用并随后干燥的剥离漆。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的双面涂布背衬,其中干燥的剥离漆层由大于 60 重量%的合成非极性聚合物(下文简称为剥离聚合物)组成。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的双面涂布背衬,其中所述剥离聚合物通过单体的自由基加聚获得并且大于 70 重量%的单体为具有 2-8 个 C 原子和一个或两个双键的脂族烃。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的双面涂布背衬,其中所述剥离聚合物由大于 70 重量%的乙烯组成。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的双面涂布背衬,其中所述剥离聚合物具有的数均分子量为 1000-100 000g/mol。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项的双面涂布背衬,其中所述背衬为纸或聚合物膜。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项的双面涂布背衬,其中在所述背衬和所述剥离漆外层之间存在其他层如底漆层和/或印刷油墨层。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项的双面涂布背衬，具有的厚度总共为 $1\mu\text{m}$ - 2mm 。

13. 一种粘接两种基底的方法，其中

- 两种待结合基底中的至少一种为根据权利要求 1-12 中任一项的背衬，以及
- 合适的话施加压力使两种基底接触，
- 压敏粘合剂中的温度小于 40°C (冷密封)。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中待结合基底中的每一种都为根据权利要求 1-12 中任一项的背衬。

15. 根据权利要求 1-12 中任一项的双面涂布背衬在生产可冷密封包装材料中的用途。

16. 根据权利要求 1-12 中任一项的双面涂布背衬在生产可冷密封食品包装材料中的用途。

正面和反面涂布的用于冷密封的背衬

本发明涉及一种在一面(下文称为正面)包含压敏粘合剂外层且在另一面(下文称为反面)包含在 20°C 下与水形成的接触角大于 85°的非极性剥离涂层外层的双面涂布背衬。

包装材料通常通过冷密封双面涂布背衬生产。这类背衬在一面(下文称为正面)已用适于冷密封的粘合剂涂布。在其使用前,所述背衬通常已卷成卷。当然在该操作过程中,粘合剂涂布正面与背衬的反面接触。为使粘合剂不与反面粘结(这将使整卷不可使用),用剥离层涂布背衬的反面。

选择相互不粘结的粘合剂和剥离层。

例如,通常所用粘合剂为天然橡胶且所用剥离层为聚酰胺。非极性天然橡胶几乎不或根本不与极性聚酰胺粘结。

需要适合通过冷密封生产包装材料的背衬,但对该类背衬还可以使用除天然橡胶外的粘合剂。所述背衬应具有优良的性能,特别是高的密封剥离强度和剥离涂层的优良抗粘着性。

本发明目的是提供该类背衬。

因此已发现开头限定的背衬及其用途。

压敏粘合剂涂层

该背衬在一面(正面)具有压敏粘合剂(PSA)外层。

PSA 涂层指在室温(20°C)下粘性持久的涂层。

PSA 优选应具有与有效内聚力(粘合剂层内部强度)结合的有效粘合性(粘性)。

因此根据下文测量方法,优选 PSA 的剥离强度(作为粘合性的度量)在 20°C 下为至少 1N/2.5cm。该剥离强度优选为 1-30N/2.5cm,更优选 5-25N/2.5cm,特别优选 10-20N/2.5cm。

根据下文测量方法,优选剪切强度(作为内聚力的度量)大于 10 分钟。该剪切强度优选为 10-3000 分钟,更优选 100-2500 分钟,特别优选 500-2000

分钟。

测试方法

将 PSA 以 $20\text{g}/\text{m}^2$ (固体) 涂布于聚乙烯膜上并在 90°C 下干燥 3 分钟。

为测量剥离强度(粘合性), 将 2.5cm 宽的测试条结合到镀铬 V2A 不锈钢测试板上并且使用重 1kg 的辊滚压一次。然后将一端夹在应力/应变测试装置的上夹具中。将粘性条以 $300\text{mm}/\text{min}$ 和 180° 角从测试表面(V2A 不锈钢)拉出, 即将粘性条向后弯起并平行于测试板拉脱, 并测量完成这所需的力。剥离强度的度量为以 $\text{N}/2\text{cm}$ 表示的力, 这以五次测量(根据 AFERA 标准方法)的平均值得出。剥离强度在结合后 24 小时测量。

为测量剪切强度, 将测试条以 25mm^2 的粘合面积结合到镀铬 V2A 不锈钢测试板上, 使用重 1kg 的辊滚压一次, 贮存 10 分钟(在标准条件下, 1 巴, 21°C), 然后将其以悬挂负重 1.5kg(在标准条件下, 1 巴, 21°C)。剪切强度的度量为重物落下的时间, 以分计; 每种情况下由 5 次测量计算出平均值(根据 PSTC 标准方法)。

PSA 优选包含合成聚合物粘合剂(PSA 聚合物)以及合适的话其他添加剂。

PSA 聚合物优选可通过单体的自由基加聚获得。

优选这些单体中大于 50 重量%为选自(甲基)丙烯酸烷基 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 酯、包含至多 20 个 C 原子的羧酸的乙烯基酯、烯属不饱和腈、乙烯基卤化物、包含 1-10 个 C 原子的醇的乙烯基醚或这些单体混合物的主要单体。

该聚合物优选由至少 50 重量%, 更优选至少 70 重量%, 非常优选至少 85 重量%的主要单体组成。

特别优选该 PSA 聚合物由大于 50 重量%, 特别是大于 70 重量%, 非常优选大于 85 重量%的(甲基)丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基酯, 尤其是(甲基)丙烯酸 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 烷基酯组成。

要提及的那些包括例如具有 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯。

还特别适合的是(甲基)丙烯酸烷基酯混合物。

具有 1-20 个 C 原子的羧酸的乙烯基酯例如为月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和乙酸乙烯酯。

乙烯基卤化物为氯-、氟-或溴取代的烯属不饱和化合物，优选氯乙烯和偏二氯乙烯。

乙烯基醚的实例包括乙烯基·甲基醚和乙烯基·异丁基醚。优选包含 1-4 个 C 原子的醇的乙烯基醚。

腈的实例是丙烯腈和甲基丙烯腈。

非常特别优选丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸辛酯和丙烯酸 2-乙基己酯及这些单体的混合物。

除了主要单体外，PSA 聚合物还可包含其他单体。可特别提及的是乙烯基芳族化合物如苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -和对甲基苯乙烯、 α -丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯和具有 4-8 个 C 原子及一个或两个烯属双键的烃如乙烯、丁二烯、异戊二烯和氯丁二烯。

除了主要单体和其他单体外，该聚合物还可包含带官能团的辅助单体，实例是带羧酸、磺酸或磷酸基团的单体。优选羧酸基团。可提及的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸和富马酸。

其他辅助单体的实例包括包含羟基的单体，尤其是(甲基)丙烯酸 C₁-C₁₀ 羟烷基酯、(甲基)丙烯酰胺或苯氧乙基乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸氨基酯如甲基丙烯酸 2-氨基乙酯。

特别优选 PSA 聚合物包含具有羧酸基团的辅助单体，尤其丙烯酸；用量基于该聚合物优选为 0.1-5 重量%。

还适合的是其粘合性能可通过 PSA 聚合物的光化学交联(如例如通过电子束或 UV 光(acResin[®]，购于 BASF)辐射)调节的 PSA。

例如如果氢质子可由聚合物主链尤其使用光引发剂或通过电子束光化学抽出，由此形成能进入其他化学反应的自由基，则 PSA 聚合物可光化学交联。

为此 PSA 可包含光引发剂。

该光引发剂例如可包含 α -分裂剂，该分裂剂为其中化学键劈裂给出 2 个引发其他交联或聚合反应的自由基的光引发剂。

可提及的实例包括酰基膦氧化物(Lucirin[®]产品，购于 BASF)、羟烷基苯酮(例如 Irgacure[®]184)、安息香衍生物、苄基衍生物和二烷氧基苯乙酮。

特别地，上述化合物可以为使氢原子与聚合物链分开的 H 夺取剂；这些例如为具有羰基的光引发剂。将该羰基插入 C-H 键而形成 C-C-O-H 结构部分。

这里可特别提及的是苯乙酮、二苯甲酮及其衍生物。

两类光引发剂可以单独或以混合物使用。优选光引发剂为 H 夺取剂。

光引发剂或至少一种光引发剂(如果使用混合物)可连接于该粘合性聚合物上。

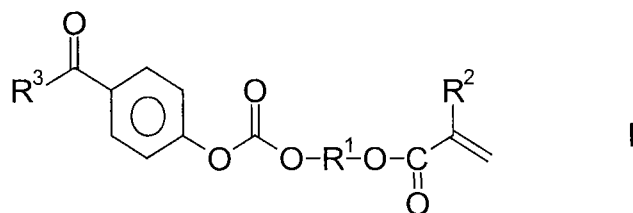
特别优选使上述光引发剂通过自由基共聚掺入该聚合物链。为此该光引发剂优选包含丙烯酸类或(甲基)丙烯酸类基团。

适合的可共聚光引发剂为包含至少一个，优选一个烯属不饱和基团的苯乙酮衍生物或二苯甲酮衍生物。该烯属不饱和基团优选为丙烯酸类或甲基丙烯酸类基团。

该烯属不饱和基团可直接连接到苯乙酮或二苯甲酮衍生物的苯环上。通常存在位于苯环和烯属不饱和基团之间的间隔基。

该间隔基例如可包含至多 100 个 C 原子。

适合的苯乙酮衍生物或二苯甲酮衍生物例如描述于 EP-A 346 734, EP-A 377 199(第一项权利要求), DE-A 40 37 079(第一项权利要求)和 DE-A 38 44 444(第一项权利要求)中，并且通过该参考文献还包含于本说明书的公开内容中。优选苯乙酮衍生物和二苯甲酮衍生物为下式的那些：



其中 R^1 为具有至多 30 个 C 原子的有机基团， R^2 为 H 原子或甲基， R^3 为任选取代的苯基或 C_1 - C_4 烷基。

R^1 特别优选为亚烷基，特别是 C_2 - C_8 亚烷基。

R^3 特别优选为甲基或苯基。

适合的可 UV 交联的 PSA 通常每 100g PSA 聚合物包含 0.0001-0.5mol, 更优选 0.0002-0.1mol, 非常优选 0.003-0.01mol 的光引发剂或连接于聚合物上并用作光引发剂的分子基团。

适合的可 UV 交联的聚合物可以商品名 acResin[®] 购于 BASF。

本发明所用 PSA 可以为含水 PSA 或热熔性粘合剂, 即由熔体加工得到的基本上不含溶剂和水的 PSA。

优选含水 PSA。

含水 PSA 特别包含可特别通过乳液聚合获得的呈水分散体形式的 PSA 聚合物。

PSA 聚合物的玻璃化转变温度(Tg)优选为-65°C 至+10°C, 更优选-65°C 至 0°C, 非常优选-65°C 至-10°C 或-65°C 至-20°C; 在一非常优选实施方案中该玻璃化转变温度为-55°C 至-30°C 或-50°C 至-40°C。

聚合物的玻璃化转变温度可根据常用的方法如差热分析法或示差扫描量热法测定(例如, 参见 ASTM 3418/82, 中点温度)。

PSA 聚合物可通过使用常用聚合引发剂以及合适的话调节剂使单体共聚制备, 聚合在通常温度下在单体(无溶剂)中、在乳液如水或液态烃中或在溶液中进行。聚合, 例如本体聚合还可以在挤出机中进行。特别优选 PSA 聚合物通过乳液聚合制备。

PSA 可以仅由粘合剂(PSA 聚合物)组成或还可以包含其他添加剂。适合的实例包括增粘性树脂(增粘剂)。

增粘剂例如为天然树脂如松香及通过歧化或异构化、聚合、二聚和/或氢化形成的其衍生物。这些树脂可以其盐形式(例如带有一价或多价抗衡离子(阳离子))存在或优选以其酯化形式存在。用于酯化的醇可以为一元醇或多元醇。实例是甲醇、乙醇、二甘醇、三甘醇、1,2,3-丙硫醇和季戊四醇。

适合的增粘剂为天然或化学改性的松香。松香主要由枞酸或枞酸衍生物组成。

可在粘合剂中添加的其他辅助剂例如为抗氧化剂、填料、染料和流动性控制剂。

除水或其他溶剂外, PSA 以及因此还有 PSA 外层由特别是大于 60 重量%, 更优选大于 70 重量%, 非常优选大于 80 重量%的 PSA 聚合物组成。

PSA 层的厚度可例如为 1 μ m-3mm, 优选 10-100 μ m。

剥离涂层

本发明背衬在另一面(反面)具有非极性剥离涂层外层。表面极性的度量为由水滴边缘与水滴所在基底表面所形成的接触角。在极具极性表面的情况下, 润湿良好; 水滴平躺在表面上并且边缘与表面的角度小。在极具非极性表面的情况下, 润湿不良; 水滴多为球形并且接触面积小于水滴中间的液滴直径 - 在这种情况下角度大。

在 20 $^{\circ}$ C 下, 水滴与基底表面的接触角大于 85 $^{\circ}$, 优选大于 90 $^{\circ}$, 更优选大于 95 $^{\circ}$ 。

接触角通过图像分析测定 - 即将液滴轮廓投影到屏幕上, 然后计算。

该剥离涂层可以为任何需要的材料; 它可以为层压或共挤出的聚合物膜或为施用并成膜的液体剥离漆。

在聚合物膜的情况下, 适合的膜为聚烯烃的那些, 实例是聚丙烯、取向聚丙烯或聚乙烯。该类聚合物膜优选在外表面不进行预处理。为了出现所需接触角, 不应放电(电晕预处理); 此外, 该类聚合物膜也不该用极性底漆涂布。

该剥离涂层优选通过应用液体剥离漆并随后干燥获得。

该剥离漆优选为分散体或溶液, 优选溶剂为水、水混溶性有机溶剂或其混合物。该溶剂特别为水或由至少 50 重量%, 特别是至少 75 重量%的水组成的混合物。

该剥离漆特别包含合成非极性聚合物(下文简称为剥离聚合物)。

剥离聚合物优选可通过单体的自由基加聚获得。优选大于 60 重量%, 特别是大于 70 重量%, 更优选大于 80 重量%, 非常优选大于 90 重量%的单体为具有 2-8 个 C 原子和一个或两个双键的脂族烃。特别优选该类单体为具有 2-8 个, 更优选 2-4 个 C 原子和一个双键的脂族烃。非常特别优选乙烯。

除了非极性单体外, 该剥离聚合物还可包含其他单体作为组成组分,

并且特别地这些还可以为包含极性基团的单体，极性基团的实例是羟基、氨基、酸基、酯基或盐基团。特别优选包含酯基或酸基，尤其羧酸基团的单体。特别适合的单体为一元羧酸或二羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸或马来酸和包含乙烯基酯作为酯基的单体，尤其是乙酸乙烯酯。

该剥离聚合物(优选聚乙烯)中极性基团，例如羧酸基团的存在又可通过随后的相似聚合物反应，例如用氧气氧化获得。

该剥离聚合物优选具有的极性基团含量(参见上文)，特别是酸基含量，特别优选羧酸基团含量为 0.01-1mol/100g 剥离聚合物；特别优选至少 0.2mol/100g 剥离聚合物。通常该量不超过 0.8 或 0.6mol/100g 剥离聚合物。

该剥离聚合物优选具有的重均分子量 M_w 为 1000-100 000g/mol，特别是 1000-40 000g/mol，特别优选 1000-20 000g/mol，非常特别优选 3000-18 000g/mol，并且在一特别实施方案中为 5000-15 000g/mol(通过凝胶渗透色谱测定)。

剥离漆可包含其他组分；适合的那些特别包括使剥离聚合物分散于水中的乳化剂和保护胶体。

其他辅助剂可以为助剂如消泡剂、用于调节 pH 的助剂(碱金属氢氧化物溶液、缓冲液)或分散助剂。

制备剥离聚合物的方法是已知的。在聚乙烯的情况下，常用的催化聚合方法是特别适合的，之后获得的聚合物可溶于或分散于选定的溶剂中。

剥离漆可以常规的方式应用。应用率(无溶剂或水，即在干燥后)例如为 1-50g/m²，更优选 1-30g/m²，非常优选 1-10g/m²。

剥离漆的干燥层特别由大于 60 重量%，特别优选大于 80 重量%，非常特别优选大于 90 重量%的剥离聚合物组成。

背衬材料

背衬本身例如可由纸或聚合物膜组成。

该背衬特别由聚合物膜、金属化聚合物膜或电晕预处理聚合物膜组成。可提及的特别是取向聚丙烯、聚乙烯(优选高密度聚乙烯)或聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯的膜。

双面涂层背衬整体

PSA 涂层可直接涂布于背衬的正面,但在背衬和 PSA 涂层之间也可以有其他层如底漆层或印刷油墨层(彩色或黑白图像)。必要的是 PSA 层位于外侧。

在剥离涂层和背衬之间还可有其他层; 适合的那些还包括增强粘合性的底漆层和印刷油墨层。外侧的剥离涂层对于外来影响还具有保护下层,特别是印刷油墨层的作用。

优选双面涂布背衬具有下列组成, 各层的顺序对应于空间排列:

PSA 涂层

背衬

底漆层(合适的话)

印刷油墨层(合适的话)

剥离涂层

该双面涂布背衬优选具有的厚度总共为 $1\mu\text{m}$ - 2mm , 更优选 1 - $200\mu\text{m}$ 。

用途

本发明双面涂布背衬特别适合于冷密封。冷密封指其中粘合层中的温度(优选以及待结合基底的温度)小于 40°C , 特别小于 30°C 或小于 25°C 的方法。通常冷密封在普通的室温下, 也就是说通常在 10 - 30°C , 特别是 15 - 25°C 的温度下进行。基底优选在施加压力下接触。适合的压力是高于标准压力(1 巴)仅几毫巴至数巴的那些; 可提及的是高于标准压力 0.01 - 5 巴, 特别是 0.1 - 3 巴的压力。密封时间(维持所述温度以及合适的话所述压力的时间)例如为 0.1 - 20 秒, 特别是 0.1 - 3 秒, 特别常用的是 0.5 秒。

本发明背衬由此适合于粘接两种基底, 其中

- 两种待结合基底中的至少一种为本发明双面涂布背衬, 以及
- 合适的话施加压力使两种基底接触,
- 压敏粘合剂中的温度小于 40°C (冷密封)。

优选待结合的两基底的每一种都为本发明背衬。

该双面涂布背衬特别用于生产包装材料: 为此可通过冷密封将其与任何其他基底, 尤其是聚合物膜(包括合适的话金属化或电晕预处理的聚合物膜)结合。

该双面涂布背衬优选通过冷密封自身结合,在每种情况下将 PSA 涂布的正面接触。

待包装的内容物一引入就通过冷密封将该包装材料密封。

该包装材料特别适合于食品。

本发明背衬的显著优势是其良好的冷密封能力和在反面上正面的良好抗粘着性(PSA 层不与剥离层粘结)。该背衬可卷起并且可由该卷进行后续加工。在卷绕过程中,该背衬的正面和反面直接接触。正面与反面的粘结将使该背衬不可使用,然而本发明背衬可以无问题地加工。

实施例

生产双面涂布背衬

所用背衬为取向聚丙烯(oPP)膜。

将该膜的反面用剥离漆涂布(0.07mm 线刮漆器, 1.2g/m²)并在 90°C 下干燥 3 分钟。

使用下列剥离漆:

- 聚酰胺溶液(用于对比), 表面与水的接触角: 85°
- Poligen[®] WE1, 具有低丙烯酸含量的低分子量聚乙烯溶液(BASF 的市售产品, 根据本发明); 表面与水的接触角: 98°

正面用市售常用 PSA 水分散体涂布(0.1mm 线刮漆器, 应用率参见下表)并在 105°C 下干燥 30 秒。

所用压敏粘合剂分散体如下:

Acronal[®] V 212, 聚丙烯酸酯分散体, 购于 BASF

Acronal[®] DS 3547, 聚丙烯酸酯分散体, 购于 BASF

测试

密封剥离强度

从双面涂布 oPP 膜上切下 15mm 宽的条; 将两个条以粘性面相对放置并在密封装置上在 2.1 巴下密封 0.5 秒。密封后立即以 50mm/min 的拉脱速度测定剥离强度(N/15mm)。

粘着测试

将所述双面涂布 oPP 膜以剥离漆面相对 PSA 面放置并经受 10 公吨重

量负荷 24 小时；然后以 800mm/min 的拉脱速度测定剥离强度(N/25mm)。粘性面应尽可能不与剥离漆粘结，因此得到的剥离强度应尽可能小。

结果：

PSA 分散体	Acronal V 212	Acronal DS 3574
PSA 应用率, g/m²	4.14	2.88
密封剥离强度(PSA 对 PSA)	1.45	1.46
抗粘着性(PSA 对聚酰胺剥离漆)	0.3	0.45
抗粘着性(PSA 对 Poligen 剥离漆)	0.11	0.07