



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102399525 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 04

(21) 申请号 201010280182. 4

(22) 申请日 2010. 09. 10

(71) 申请人 宏峰行化工(深圳)有限公司

地址 518107 广东省深圳市宝安区公明街道
楼村社区第三工业区四路一排九栋办
公楼二楼

申请人 中国科学院长春应用化学研究所

(72) 发明人 王献红 何先湧 李季 郭小丽
张红明

(51) Int. Cl.

C09J 175/14 (2006. 01)

C08G 18/67 (2006. 01)

C08G 18/58 (2006. 01)

C08G 18/42 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂,其特征在于,其成分及重量百分含量为:水性紫外光固化树脂为 32 ~ 58%,去离子水 36 ~ 55%,水性润湿剂为 1.2 ~ 2.8%,水性消泡剂为 0.5 ~ 1.4%,水性流平剂为 1 ~ 3%,增稠剂为 0.3 ~ 0.8%,光引发剂为 3 ~ 5%。本发明的胶粘剂能快速固化、不须熟化,满足了快速流水线涂装的要求,具有快速、节能的优点,并且不含有毒有害物质,是一种绿色环保型水性胶粘剂。

1. 一种软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂,其特征在于,其成分及重量百分含量为:水性紫外光固化树脂为32%~58%,去离子水36%~55%,水性润湿剂为1.2%~2.8%,水性消泡剂为0.5%~1.4%,水性流平剂为1%~3%,增稠剂为0.3%~0.8%,光引发剂为3%~5%。

2. 如权利要求1所述的软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂,其特征在于:所述的水性紫外光固化树脂为聚氨酯丙烯酸酯,水性润湿剂为聚醚改性聚二甲基硅氧烷型润湿剂,水性消泡剂选自有机硅型消泡剂,水性流平剂选自离子型丙烯酸共聚体和聚醚改性聚二甲基硅氧烷型流平剂,增稠剂为聚氨酯类增稠剂,光引发剂选自 α -羟基酮类或酰基磷氧化物自由基型光引发剂中的一种或多种混合物。

3. 如权利要求2所述的软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂,其特征在于:所述水性紫外光固化树脂为内交联型、主链结构中含有环氧树脂基团的聚氨酯丙烯酸酯。

4. 如权利要求1所述的软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂,其特征在于:所述的水性紫外光固化树脂的制备方法为,

(1)、将998~3012份聚酯二元醇、68~303份环氧树脂、39~73份松香顺丁烯二酸酐、250~351份三元羧酸、202~237份亲水二元醇、0.5~1.1份氯化亚锡、1.3~3.2份抗氧剂加入到装有分水器和冷凝器的四口瓶中,升温到150-170℃,反应1.5-4.5小时,然后以0.3-0.8℃/min的升温速度升温到200-220℃,继续反应2.5-3.5小时,然后真空泵减压,真空度为0.08~0.1MPa,继续反应1.5-2.5小时,撤去真空泵,冷却到室温,备用;

(2)、往(1)的产物中加入0.5~1.6份二月桂酸二丁基锡、39~71份三羟甲基丙烷以及645~1150份丁酮,温度控制在70-80℃,再加入313~400份二异氰酸酯,反应2.5-3.5小时,然后,升温到80-90℃,加入140~358份羟基丙烯酸酯,反应1.5-2.5小时,降温到40-50℃,加入88~122份中和剂,搅拌10min,最后,加入1612~3680份去离子水,搅拌30min,减压除去丁酮,得到水性紫外光固化树脂。

5. 如权利要求4所述的软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂,其特征在于:所述聚酯二元醇选自数均分子量为1000~3000道尔顿的聚己二酸丁二醇酯二醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己内酯二醇、聚碳酸-1,6-己二醇酯二醇中的一种或多种混合物。

6. 如权利要求4所述的软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂法,其特征在于:所述环氧树脂选自E51、E44、E20中的一种或多种混合物。

7. 如权利要求4所述的软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂,其特征在于:所述三元羧酸选自柠檬酸或2-膦基丁烷-1,2,4-三羧酸。

8. 如权利要求4所述的软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂,其特征在于:所述的亲水二元醇选自二羟基甲基丙酸或二羟甲基丁酸。

9. 如权利要求4所述的软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂,其特征在于:所述的抗氧剂选自酚类抗氧剂。

10. 如权利要求4所述的软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂,其特征在于:所述的中和剂选自胺类中和剂。

11. 如权利要求4所述的软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂,其特征在于:所述的二异氰酸酯选自1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯中的一种或多种混合物。

12. 如权利要求 4 所述的软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂,其特征在于:所述的羟基丙烯酸酯选自丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、季戊四醇三丙烯酸酯、双季戊四醇五丙烯酸酯中的一种或多种混合物。

13. 如权利要求 1 所述的软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂的制备方法,其特征在于:按配比称取水性紫外光固化树脂、去离子水、水性润湿剂、水性消泡剂、水性流平剂、增稠剂和光引发剂,将上述材料加入到高速搅拌机中,以 1100rpm-1300rpm 转速搅拌 15-45min,得到紫外光固化水性胶粘剂。

一种软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于软包装复合膜的一种紫外光固化水性胶粘剂及其制备方法。

技术背景

[0002] 目前,市售的软包装复合膜胶粘剂大多为溶剂型聚氨酯双组份胶粘剂,一种组分为聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚氨酯多元醇,另一组分为多异氰酸酯组分。相关的技术内容在专利 ZL00105757. X、ZL00103599. 1、ZL200410067662. 7、ZL200410067663. 1、ZL200410034033. 4、00127498. 8、200710045202. 8、200910119518. 6、200910037754. 3 中予以了报道。为了适应环保的要求,水性聚氨酯胶粘剂目前也受到了广泛的关注,例如有很多专利报道以水性聚氨酯分散体为水性树脂,以氨基树脂、水溶性多异氰酸酯或氮丙啶为交联剂,相关的技术在专利 ZL 200710019459. 6、ZL 200710027311. 7、200710032429. 9、200810242789. 6、US 5861470 给予了报道。有关胶粘剂已有技术无论是溶剂型还是水性体系,漆膜中残留的交联剂组份均会对包装薄膜带来一定的毒性,尤其是食品包装行业,对这些交联剂残余量要求更为严格。无交联剂的紫外光固化胶粘剂无疑是该领域一个重要的发展趋势。

[0003] 专利 97105862. 8、200810198969. 9 通过环氧丙烯酸酯、聚醚性聚氨酯丙烯酸酯为成膜树脂制备了溶剂型光固化胶粘剂。专利 200710031836. 8 报道了一种紫外光-厌氧双重固化胶粘剂,紫外光固化交联后,使胶粘剂具有初步粘结强度,紫外光撤离后,继续进行厌氧交联固化,进一步提高了胶粘剂强度。然而,紫外光固化胶粘剂的相关报道中,均使用了大量的丙烯酸酯类单体稀释剂,使用过程中不仅会对操作人员身体带来一定的危害,而且残留的未完全固化的成分,还会对薄膜带来一定的毒性。环保型水性光固化胶粘剂目前尚无有关报道。

发明内容

[0004] 针对目前胶粘剂领域已有技术遇到的问题,本发明提供了一种用于软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂及其制备方法,通过环氧树脂改性聚酯型聚氨酯丙烯酸酯水性树脂为胶粘剂的主要树脂。

[0005] 本发明的技术方案如下所述:一种软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂,其成分及重量百分含量为:水性紫外光固化树脂为 32%~58%,去离子水 36%~55%,水性润湿剂为 1.2%~2.8%,水性消泡剂为 0.5%~1.4%,水性流平剂为 1%~3%,增稠剂为 0.3%~0.8%,光引发剂为 3%~5%。

[0006] 所述的水性紫外光固化树脂为聚氨酯丙烯酸酯,水性润湿剂为聚醚改性聚二甲基硅氧烷型润湿剂,水性消泡剂选自有机硅型消泡剂,水性流平剂选自离子型丙烯酸共聚体以及聚醚改性聚二甲基硅氧烷型流平剂,增稠剂为聚氨酯类增稠剂,光引发剂选自 α -羟基酮类或酰基磷氧化物自由基型光引发剂中的一种或多种混合物,抗氧剂选自酚类抗氧剂,中和剂选自胺类中和剂。

[0007] 所述水性紫外光固化树脂为内交联型、主链结构中含有环氧树脂基团的聚氨酯丙烯酸酯。

[0008] 特别地,所述的水性紫外光固化树脂的制备方法为,

[0009] (1)、将 998 ~ 3012 份聚酯二元醇、68 ~ 303 份环氧树脂、39 ~ 73 份松香顺丁烯二酸酐、250 ~ 351 份三元羧酸、202 ~ 237 份亲水二元醇、0.5 ~ 1.1 份氯化亚锡、1.3 ~ 3.2 份抗氧化剂加入到装有分水器和冷凝器的四口瓶中,升温到 150-170℃,反应 1.5-4.5 小时,然后以 0.3-0.8℃/min 的升温速度升温到 200-220℃,继续反应 2.5-3.5 小时,然后真空泵减压,真空度为 0.08 ~ 0.1MPa,继续反应 1.5-2.5 小时,撤去真空泵,冷却到室温,备用;

[0010] (2)、往 (1) 的产物中加入 0.5 ~ 1.6 份二月桂酸二丁基锡、39 ~ 71 份三羟甲基丙烷以及 645 ~ 1150 份丁酮,温度控制在 70-80℃,再加入 313 ~ 400 份二异氰酸酯,反应 2.5-3.5 小时,然后,升温到 80-90℃,加入 140 ~ 358 份羟基丙烯酸酯,反应 1.5-2.5 小时,降温到 40-50℃,加入 88 ~ 122 份中和剂,搅拌 10min,最后,加入 1612 ~ 3680 份去离子水,搅拌 30min,减压除去丁酮,得到水性紫外光固化树脂。

[0011] 优选地,所述聚酯二元醇选自数均分子量为 1000 ~ 3000 道尔顿的聚己二酸丁二醇酯二醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己内酯二醇、聚碳酸-1,6-己二醇酯二醇中的一种或多种混合物。

[0012] 优选地,所述环氧树脂选自 E51、E44、E20 中的一种或多种混合物。

[0013] 优选地,所述三元羧酸选自柠檬酸或 2-膦基丁烷-1,2,4-三羧酸。

[0014] 优选地,所述的亲水二元醇选自二羟基甲基丙酸或二羟基甲基丁酸。

[0015] 优选地,所述的二异氰酸酯选自 1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯中的一种或多种混合物。

[0016] 优选地,所述的羟基丙烯酸酯选自丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、季戊四醇三丙烯酸酯、双季戊四醇五丙烯酸酯中的一种或多种混合物。

[0017] 优选地,所述的抗氧化剂选自 Irgampx1076、Irganox1010 中的一种。

[0018] 优选地,所述的中和剂选自三乙胺、N,N-二甲基乙醇胺、2-氨基-1-丙醇中的一种。

[0019] 本发明还公开了上述软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂的制备方法,其方法为:按配比称取水性紫外光固化树脂、去离子水、水性润湿剂、水性消泡剂、水性流平剂、增稠剂和光引发剂,将上述材料加入到高速搅拌机中,以 1100rpm-1300rpm 转速搅拌 15-45min,得到紫外光固化水性胶粘剂。

[0020] 本发明的有益效果在于:(1) 该紫外光固化水性胶粘剂不含有交联剂,具有无毒、不污染环境的优点,更为重要的是能快速固化、不须熟化,可以满足快速流水线涂装的需求,具有快速、节能的优点,(2) 本发明充分考虑了复合薄膜对水性胶粘剂的要求,采用了内交联型,主链结构中含有环氧树脂基团的聚酯型聚氨酯丙烯酸水性树脂为主体树脂,提高了粘结强度,复合薄膜的 T 剥离强度达到了 2 ~ 4N/15mm,达到了 T 式复合薄膜的工业要求。

具体实施方式

[0021] 下面将结合具体实施例对本发明进行详细说明:

[0022] 实施例 1 水性紫外光固化树脂 S1 ~ S5 制备

[0023] 按照表 1 中的 S1 ~ S5 配方,将聚酯二元醇、环氧树脂、松香顺丁烯二酸酐、三元羧酸、亲水二元醇、氯化亚锡、抗氧化剂加入到有分水器和冷凝器中,升温到 $(160 \pm 10)^\circ\text{C}$,反应 2 小时,然后以 $10^\circ\text{C}/20\text{min}$ 升温速度升温到 $(210 \pm 10)^\circ\text{C}$,继续反应 3 小时,然后真空泵减压,真空度为 $0.08 \sim 0.1\text{MPa}$,继续反应 2 小时,撤去真空泵,冷却到 $75 \pm 5^\circ\text{C}$,加入二月桂酸二丁基锡、三羟甲基丙烷以及丁酮,然后加入 313 ~ 400 份二异氰酸酯,反应 3 小时,然后,升温到 $85 \pm 5^\circ\text{C}$,加入羟基丙烯酸酯,反应 2 小时,降温到 $45 \pm 5^\circ\text{C}$,加入中和剂,搅拌 10min,最后,加入去离子水,搅拌 30min,减压除去丁酮,得到水性紫外光固化树脂。

[0024] 表 1 水性紫外光固化树脂配方

[0025]

原料名称		S1	S2	S3	S4	S5
聚酯二元醇	聚己二酸丁二醇酯二醇 (分子量 1000)	998 份			308 份	
	聚己二酸乙二醇酯二醇 (分子量 2000)		1207 份			1008 份
	聚己内酯二醇 (分子量 1500)		612 份		1042 份	
	聚碳酸-1,6-己二醇酯二醇 (分子量 3000)			3012 份		1492 份
环氧树脂	E51	118 份			78 份	
	E44		136 份			68 份
	E20			303 份	102 份	
松香顺丁烯二酸酐		43 份	67 份	73 份	54 份	39 份
三元羧酸	柠檬酸	250 份		115 份		268 份
	2-膦基丁烷-1, 2, 4-三羧酸		351 份	190 份	320 份	
亲水二元醇	二羟甲基丙酸	202 份		134 份	40 份	188 份
	二羟甲基丁酸		237 份	80 份	190 份	16 份
氯化亚锡		0.5 份	0.8 份	1.1 份	0.6 份	0.9 份
抗氧化剂	Irganox1010	1.3 份	0.9 份		0.6 份	2.3 份
	Irgampx1076		1.2 份	3.2 份	0.8 份	
二月硅酸二丁基锡		0.7 份	1.2 份	1.6 份	0.5 份	1.4 份
三羟甲基丙烷		67 份	58 份	71 份	42 份	39 份
丁酮		645 份	1024 份	1104 份	756 份	1150 份
二异氰酸酯	2,4-甲苯二异氰酸酯	313 份		174 份		35 份
	异佛尔酮二异氰酸酯		400 份	178 份		67 份
	甲基环己基二异氰酸酯				326 份	
	二环己基甲烷二异氰酸酯					258 份
羟基丙烯酸酯	丙烯酸羟乙酯			140 份		
	甲基丙烯酸羟乙酯	156 份				78 份
	丙烯酸羟丙酯		148 份			
	季戊四醇三丙烯酸酯				358	178
中和剂	三乙胺	122 份		108 份		
	N,N-二甲基乙醇胺		107 份			116 份
	2-氨基-1-丙醇				88	
去离子水		1612 份	2560 份	3680 份	2130 份	2874 份

[0026]

[0027] 实施例 2 软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂制备

[0028] 将 32 份的水性紫外光固化树脂 S1、36 份去离子水、1.2 份水性润湿剂 BYK-307、0.5 份水性消泡剂 BYK-020、1 份水性流平剂 BYK-381、0.3 份增稠剂 RM-8W、3 份光引发剂 Irfacure184 加入到高速搅拌机中,以 1300rpm 转速搅拌 30min,得到紫外光固化水性胶粘剂。将水性胶粘剂均匀地涂在双向拉伸聚丙烯 (BOPP) 薄膜上,在 80℃ 下烘干水分,立即贴合制备复合薄膜,在 3KW 一盏紫外灯下,以 35M/min 的速度进行光固化,然后测量其 T 剥离强度为 4N/15mm。

[0029] 实施例 3:软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂制备

[0030] 将 46 份水性紫外光固化树脂 S2、42 份去离子水、1.8 份水性润湿剂 BYK-377、1.2 份水性消泡剂 BYK-1730、1.8 份水性流平剂 BYK-345、0.5 份增稠剂 TT-615、4 份光引发剂 Darocure 1173 加入到高速搅拌机中,以 1100rpm 转速搅拌 30min,得到紫外光固化水性胶粘剂。将水性胶粘剂均匀地涂在聚乙烯 (PE) 薄膜上,在 80℃ 下烘干水分,立即贴合制备复合薄膜,在 3KW 一盏紫外灯下,以 35M/min 的速度进行光固化,然后测量其 T 剥离强度为 2.8N/15mm。

[0031] 实施例 4 软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂制备

[0032] 将 58 份水性紫外光固化树脂 S3、55 份去离子水、1.8 份水性润湿剂 BYK-333、1 份水性润湿剂 BYK-307、1.4 份水性消泡剂 BYK-019、3 份水性流平剂 BYK-345、0.8 份增稠剂 TT-615、5 份光引发剂 Irfacure 2959 加入到高速搅拌机中,以 1200rpm 转速搅拌 30min,得到紫外光固化水性胶粘剂。将水性胶粘剂均匀地涂在聚丙烯 (PP) 薄膜上,在 80℃ 下烘干水分,立即贴合制备复合薄膜,在 3KW 一盏紫外灯下,以 35M/min 的速度进行光固化,然后测量其 T 剥离强度为 2N/15mm。

[0033] 实施例 5 软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂制备

[0034] 将 55 份水性紫外光固化树脂 S4、38 份去离子水、1.6 份水性润湿剂 BYK-UV3530、0.7 份水性消泡剂 BYK-020、2.3 份水性流平剂 BYK-381、0.5 份增稠剂 RM-8W、4.5 份光引发剂 Irfacure 819 加入到高速搅拌机中,以 1250rpm 转速搅拌 30min,得到紫外光固化水性胶粘剂。将水性胶粘剂均匀地涂在聚酯 (PET) 薄膜上,在 80℃ 下烘干水分,立即贴合制备复合薄膜,在 3KW 一盏紫外灯下,以 35M/min 的速度进行光固化,然后测量其 T 剥离强度为 3N/15mm。

[0035] 实施例 6 软包装复合膜紫外光固化水性胶粘剂制备

[0036] 将 57 份水性紫外光固化树脂 S5、45 份去离子水、2.6 份水性润湿剂 BYK-307、1.3 份水性消泡剂 BYK-019、2.8 份水性流平剂 BYK-381、0.7 份增稠剂 RM-2020、5 份光引发剂 Irfacure184 加入到高速搅拌机中,以 1150rpm 转速搅拌 30min,得到紫外光固化水性胶粘剂。将水性胶粘剂均匀地涂在流延聚丙烯薄膜 (CPP) 薄膜上,在 80℃ 下烘干水分,立即贴合制得复合薄膜,在 3KW 一盏紫外灯下,以 35M/min 的速度进行光固化,然后测量其 T 剥离强度 3.2N/15mm。

[0037] 上述实施例 1 中的抗氧剂选自酚类抗氧剂, Irganox1010、Irgampx1076 为瑞士汽巴公司抗氧剂。上述实施例 2-6 中的水性润湿剂为聚醚改性聚二甲基硅氧烷型润湿剂,水性 BYK-307、BYK-377、BYK-333、BYK-UV3530 为 BYK 公司生产的水性润湿剂,水性消泡剂选自有机硅型消泡剂, BYK-020、BYK-1730、BYK-019、BYK-020 为 BYK 公司生产的消泡剂,水性

流平剂选自离子型丙烯酸共聚体和聚醚改性聚二甲基硅氧烷型流平剂, BYK-381、BYK-381、BYK-345、BYK-381 为 BYK 公司生产的流平剂, 增稠剂为聚氨酯类增稠剂, RM-2020、RM-8W、TT-615, 是美国罗门哈斯公司生产的增稠剂光引发剂选自 α -羟基酮类或酰基磷氧化物自由基型光引发剂中的一种或多种混合物, Irfacure184、Darocure 1173、Irfacure 2959、Irfacure 819 是瑞士汽巴公司生产的光引发剂。

[0038] 综上所述, 但本发明并不局限于上述实施方式, 本领域一般技术人员在本发明所揭露的技术范围内, 可轻易想到的变化, 均在本发明的保护范围之内。