

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09J133/06

C09J123/04

C09J 7/02

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97118063.6

[45]授权公告日 2002 年 9 月 4 日

[11]授权公告号 CN 1090221C

[22]申请日 1997.7.31

[21]申请号 97118063.6

[30]优先权

[32]1996.7.31 [33]FR [31]9609663

[73]专利权人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72]发明人 D·范霍耶 D·梅罗特 J·勒贝茨
C·维格尔特

[56]参考文献

EP0401200A 1990.12.5 _

WO9102007A 1991.2.21 _

WO9308239A 1993.4.29 _

审查员 吴红秀

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 压敏粘合剂聚合物

[57]摘要

这种压敏粘合剂聚合物是采用下列单体的混合物的乳液聚合反应得到的:(A)40~95%(重量)至少一种(甲基)丙烯酸或乙烯单体,它们能够生成玻璃态转化温度小于或等于-40℃的均聚物;(B)2~50%(重量)至少一种(甲基)丙烯酸或乙烯单体,它们能够生成玻璃态转化温度大于或等于0℃的均聚物;(C)0.5~6%(重量)至少一种羧酸(甲基)丙烯酸单体;(D)0~5%(重量)至少一种含1~20摩尔环氧乙烷的乙氧基化(甲基)丙烯酸单体;(E)0.05~1%(重量)至少一种含脲基团的(甲基)丙烯酸或乙烯单体;(F)0~2%(重量)至少一种带有磺酸盐官能的丙烯酸或乙烯单体,所述的聚合物的玻璃态转化温度小于或等于-25℃。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、通过下列单体的混合物的乳液聚合反应得到的压敏粘合剂聚合物，总量为 100%（重量）：

5 (A) 40~95%（重量）至少一种能够生成玻璃态转化温度小于或等于-40℃的均聚物的（甲基）丙烯酸酯，单体（A）选自丙烯酸丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯和一种有支链的烷烃羧酸-2-乙基己酯；

(B) 2~50%（重量）至少一种能够生成玻璃态转化温度大于或等于 0℃的均聚物的（甲基）丙烯酸酯，单体（B）选自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、

10 甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙烯酯；

(C) 0.5~6%（重量）至少一种（甲基）丙烯酸单体；

(D) 0~5%（重量）至少一种含 1~20 摩尔 环氧乙烷的乙氧基化的（甲基）丙烯酸单体；

(E) 0.05~1%（重量）至少一种含脲基团的（甲基）丙烯酸或乙烯单体；

15 (F) 0~2%（重量）至少一种带有磺酸盐官能基团的丙烯酸或乙烯单体，

所述的聚合物的玻璃态转化温度小于或等于-25℃。

2、根据权利要求 1 所述的聚合物，其特征在于它是通过下列组分乳液聚合反应得到的：

• 50~65%（重量）（A）；

20 • 25~45%（重量）（B）；

• 1~3%（重量）（C）；

• 0~3%（重量）（D）；

• 0.1~0.5%（重量）（E）；和

• 0.5~1.5%（重量）-（F）。

25 3、根据权利要求 1 的聚合物，其特征在于它的玻璃态转化温度小于或等-40℃。

4、根据权利要求 1 至 3 中之任一权利要求所述的聚合物，其特征在于单体（C）选自丙烯酸和甲基丙烯酸。

5、根据权利要求 1 至 3 中之任一权利要求所述的聚合物，其特征在于单
30 体（D）选自丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸乙基二甘醇酯和甲基丙烯酸乙基三甘

醇酯。

6、根据权利要求 1 至 3 中之任一权利要求所述的聚合物，其特征在于单体 (E) 选自乙基咪唑啉酮 (甲基) 丙烯酸酯、乙基咪唑啉酮 (甲基) 丙烯酰胺和 1-[2-[[2-羟基-3-(2-丙烯基氧代)-丙基]氨基]乙基]-2-咪唑啉酮。

5 7、根据权利要求 1 至 3 之任一权利要求所述的聚合物，其特征在于它是在至少一种转移剂存在下通过乳液聚合反应得到的，所述转移剂的用量以单体计最多达 0.25 重量%。

8、根据权利要求 7 所述的聚合物，其特征在于所述的转移剂的用量以单体计为 0.01-0.25 重量%。

10 9、根据权利要求 7 所述的聚合物，其特征在于所述的转移剂的用量以单体计为 0.05-0.2 重量%。

10、根据权利要求 7 所述的聚合物，其特征在于所述的转移剂选自烷基硫醇、氢硫基丙酸烷基酯和氢硫基乙酸。

11、根据权利要求 1 至 3 之任一权利要求所述的聚合物，其特征在于它是在以单体重量计为 2~4 重量%的至少一种乳化剂存在下，通过单体混合物的乳液聚合反应得到的，所述乳化剂选自阴离子表面活性剂，所述阴离子表面活性剂选自月桂基硫酸钠、特别是含 20~25 摩尔环氧乙烷的乙氧基化壬基苯酚硫酸盐、十二烷基苯磺酸钠和乙氧基化脂族醇硫酸酯；和非离子表面活性剂，所述非离子表面活性剂选自特别是含 10~40 摩尔环氧乙烷的乙氧基化壬基苯酚和乙氧基化脂族醇，具体是阴离子表面活性剂/非离子表面活性剂的重量比为 25/75~60/40。

15 20

12、根据权利要求 11 所述的聚合物，其特征在于所述乳化剂的存在量以单体重量计为 2.5-3.7 重量%。

13、由至少一种由如权利要求 1~12 之任一权利要求所述的聚合物的分散液组成的或含有至少一种由如权利要求 1~12 之任一权利要求所述的聚合物的分散液的粘合剂。

25

14、根据权利要求 13 所述的粘合剂，其特征在于它由至少一种如权利要求 1~12 之任一权利要求所述的聚合物分散液和至少一种采用如权利要求 1 所述的单体 (A)、(B)、(C) 和可能 (D) 以及 (F) 的混合物乳液聚合反应得到的聚合物分散液混合构成的。

30

15、根据权利要求 14 的粘合剂，其特征在于这种或这些如权利要求 1～12 中之一所述的聚合物的分散液占混合物重量的至少 40%。

压敏粘合剂聚合物

5 本发明涉及具有良好的附着力/粘结折衷配合的压敏粘合剂聚合物。

从 1970 年代以来由于新环境法规的限制和溶剂的涨价,以含水相的自动-
粘合剂代替溶液产品被认为是一次重大的飞跃。

压敏粘合剂应该具有如下一般特性:

- 在微弱压力下能够变形从而能够直接润湿表面;

10 - 具有足够的粘弹性从而在撤消施加的压之后能够保持位置不变。

这类粘合剂与载体的连接能量相当弱,而大量涂敷要求粘结力的强度远远
大于附着力(剥离、粘合)的强度,从而能够达到表面粘着断裂。

压敏粘合剂很好地润湿表面的能力可能与其玻璃态转化温度(T_g)及其分
子量有关。一般来说,采用丙烯酸和/或乙烯单体在转移剂存在下的共聚合反
15 应获得 T_g 小于 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$,甚至小于 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$,就可以得到所希望的粘合强度。

但是, T_g 和分子量对于粘着性质的影响与它们对粘结力的影响是相反
的。

为了提高压敏粘合剂的粘结力而不使粘着性质变坏,经常使用多官能单体
进行非常轻微的交联反应,例如在“Recent developments in acrylic
20 polymers for latex adhesives”(RAPRA 1981, Volume 18 n°5, Abst.
7761431c)中所描述的那样。

国际申请 WO 91/02759 还描述了加入螯合剂单体,以便在与乙酸铝形成这类
压敏粘合剂之后提高这些自动粘合剂的粘结力。

此外,往往采用后加入这样一些添加剂($\text{Zn}(\text{Ac})_2$, $\text{Al}(\text{Ac})_3$),为的是
25 提高含有羧基官能的聚合物的附着力。但是使用含有大量羧基的胶乳带来合成
和使用的问题。实际上,聚合物中丙烯酸和甲基丙烯酸单体重量比超过 6 % 的
共聚反应引起不稳定的问题,并导致剥离下降。此外,在这些酸与其盐之间 T_g
差别太大会使所得到的组合物的 T_g 对 pH 的变化非常敏感。

因此,寻找良好的附着力/粘结力折衷配合仍然是一个化学家们挂虑的问
30 题。在这方面,各种各样的解决方案要能够提高压敏粘合剂的粘结性而不降低

其粘着性，并且涂敷成本合适，这样一些解决方案才具有明显的意义。

本注册公司现已令人惊喜地发现一种具有高粘结力，又具有良好的剥离和粘合的附着性能的压敏粘合剂，其压敏粘结剂可以采用少量的含有一种脲基的（甲基）丙烯酸或乙烯单体与含有一种 $T_g \geq 0^\circ\text{C}$ 的单体、一种低 T_g 单体、一种不饱和羧酸类型单体和一种具有一定乙氧基化结构的（甲基）丙烯酸单体的单体结构缔合而进行共聚合反应得到，以便使共聚物的总 T_g 小于或等于 -25°C 。

高粘结力来源于一种或几种具有脲基结构的单体，而低的粘结力/附着力折衷配合是通过对共聚物的 T_g 和对单体成分的属性的作用获得的。

如果为了提高附着力，尤其是水质涂料湿附着以及为了限制在纺织纤维分散液中的放出甲醛，而使用带有脲基结构的（甲基）丙烯酸或乙烯单体是人们熟知的话，则人们尚未发现提高压敏粘合剂的粘结力而去使用这些单体的文献。但是，人们注意到在国际申请 91 / 02759 中，在实施例 18 的聚合物组成中使用了乙基咪唑啉酮甲基丙烯酰胺，但是没有能够看到这种单体的积极效果，粘结力的提高是由甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯带来的。

因此，本发明的目的是一种压敏粘合剂聚合物，该聚合物是采用下列单体混合物的乳液聚合反应获得，总量为 100 %（重量）：

(A) 40 ~ 95 %，优选 50 ~ 65 %（重量）的至少一种能够生成具有玻璃态转化温度小于或等于 -40°C 的均聚物的（甲基）丙烯酸或乙烯单体，；

(B) 2 ~ 50 %，优选 25 ~ 45 %（重量）至少一种能够具有生成玻璃态转化温度大于或等于 0°C 均聚物的（甲基）丙烯酸或乙烯单体，；

(C) 0.5 ~ 6%，优选 1 ~ 3 %（重量）的至少一种羧酸（甲基）丙烯酸单体

(D) 0 ~ 5 %，优选 0 ~ 3 %（重量）的至少一种含 1 ~ 20 摩尔，尤其含 1 ~ 5 摩尔环氧乙烷的乙氧基化（甲基）丙烯酸单体；

(E) 0.05 ~ 1%，优选 0.1 ~ 0.5 %（重量）的至少一种含脲基的（甲基）丙烯酸或乙烯单体；

(F) 0 ~ 2 %，优选 0.5 ~ 1.5 %（重量）的至少一种带有磺酸盐官能的丙烯酸或乙烯单体，

所述的聚合物的玻璃态转化温度小于或等于 -25°C ，优选的是小于 -40°C 。

单体 (A) 的玻璃态转化温度一般是 $-40^\circ\text{C} \sim -80^\circ\text{C}$ ；它们具体选自丙烯酸丁

酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯和一种有支链的烷烃羧酸-2-乙基己酯 (versatate de 2-ethylhexyle)。特别优选的单体(A)是丙烯酸-2-乙基己酯。

5 单体(B)的玻璃态转化温度一般在 $10^{\circ}\text{C}\sim 105^{\circ}\text{C}$ 之间；它们具体选自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、和乙酸乙烯酯。特别优选的这些单体(B)是甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯和它们的混合物。

单体(C)具体的是丙烯酸或甲基丙烯酸，优选的是丙烯酸。

10 作为可任选的单体(D)，可以列举丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸乙基二甘醇酯、甲基丙烯酸乙基三甘醇酯，优选的是后者。这些单体(D)能够提高“环周粘着”(loop pack)层粘合性能，以及剥离性能。

在带有脲基的单体(E)中，可以具体地列举乙基咪唑啉酮(甲基)丙烯酸酯、乙基咪唑啉酮(甲基)丙烯酰胺和 1-[2-[[2-羟基-3-(2-丙烯基氧)-丙基]氨基]乙基]-2-咪唑啉酮。它们中优选的是乙基咪唑啉酮甲基丙烯酸酯。

15 在带有磺酸盐基的单体(F)中，可以具体列举乙烯磺酸钠、丙烯酰胺甲基磺酸钠、烯丙基醚磺酸钠。其中优选的是乙烯磺酸钠。单体(F)能够提高压敏粘合剂聚合物的分散液的胶体稳定性以及润湿载体的性能。

20 本发明的这些聚合物是采用在本领域技术人员熟知的条件下的乳液聚合反应制备的。于是，该反应优选地在游离基引发剂存在下在惰性气氛中进行。所采用的引发剂体系可以是一种如 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、 Na_2SO_3 之类的 Red-Ox 体系，一种如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的热体系，它们的使用量按单体的总质量计为 0.2~1.0% (重量)，优选为 0.25~0.5% (重量)。

本发明的乳液聚合反应在 $65\sim 85^{\circ}\text{C}$ 之间的温度下进行，并且与所使用的引发剂体系的性质相关：以过氧二硫酸盐和偏亚硫酸盐为主要成分的 Red-Ox 体系为 $65\sim 75^{\circ}\text{C}$ ，以单一过氧二硫酸盐为主要成分的热体系为 $70\sim 85^{\circ}\text{C}$ 。

25 本发明的分散液的制备优选地按照半连续类型的方法进行，这样能够限制具有各个不同单体的不同反应性官能的组分的衍生物。由此，通常在 3 小时 30 分钟~5 小时的期间内加入以与一部分水及表面活性剂呈一种预制乳液形式的单体。接种 5~15% 的单体尽管不是必需的，但也是有利的。在本发明的乳液聚合方法中所使用的乳化剂体系选自具有合适的亲水/亲油平衡的乳化剂
30 范围内。优选的这些体系是由一种阴离子表面活性剂，例如月桂基硫酸钠、特

别是含 20~25 摩尔环氧乙烷的乙氧基化壬基苯酚硫酸盐、十二烷基苯磺酸钠盐和乙氧基化脂族醇硫酸酯，和一种非离子表面活性剂，例如特别是含 10~40 摩尔环氧乙烷的乙氧基化壬基苯酚类和乙氧基化脂族醇组合而成、

乳化剂的总量以单体计为 2~4%（重量），优选的是 2.5~3.7%（重量）。

- 5 根据所使用单体的质量，阴离子表面活性剂/非离子表面活性剂使用的重量比为 25/75~60/40 能够获得较好的结果。

优选地合成出作为本发明的自粘粘合剂用于涂敷的聚合物分散液为约 50~65%（重量）的高的干提取物，以便能够在涂敷时迅速干燥。

- 10 此外，为了得到超过 60%的干提取物，最好能控制表面活性剂的加入顺序，为的是能够达到合适的粒度分布，以避免粘度太高。

为了获得在载体上较好的适应性，可能加入少量事宜的增稠剂来调节流变性：以最终的分散液计通常小于 0.2%（重量）。为了提高在非极性载体上（例如聚乙烯）的附着力，加入增稠剂虽然不是必需的，但也是可能的。

- 15 由本发明的方法获得的聚合物制备的压敏粘合剂具有高粘结强度，同时保持了高剥离值和粘合值。于是这些新的粘合剂还可以代替昂贵的和对环境有害的溶剂相聚合物。

- 20 如已指明的那样，大大提高粘结力是通过至少一种带挂脲基基团的单体如乙基咪唑啉酮甲基丙烯酸酯的共聚反应获得的。具有这类强极性脲基基团的这些单体可以是由诸如氢键或偶极-偶极键之类的极性缔合所致，它们将有助于大大提高分子量，于是对粘合剂的粘弹性质发挥作用。

脲基单体的共聚反应可以按照单个单步骤的半连续的方法进行，但也可以按照二个步骤的半连续方法进行，其中，优选地在第二步骤中分配脲基单体，尽管如此，不排除在第一步骤中使用脲基单体。

- 25 为了保持必不可少的剥离和粘合性质，具有良好的粘结性质，优选地通过使用适量的转移剂来调节聚合物分子量，例如烷基硫醇（叔十二烷基硫醇、正十二烷基硫醇）、氢硫基丙酸烷基酯或氢硫基乙酸。根据本发明，转移剂用量以单体计，可以最多达 0.25%（重量）单体，优选地可以是 0.01~0.25%（重量），更优选的是 0.05~0.2%（重量）。为了降低分子量，加大引发剂的用量也是可能的。

- 30 还证明了至少一种如上定义的乙氧基化丙烯酸单体的缔合作用，除了由一

种或几种脲基结构带来的高粘结性质之外，还能能够有助于保持良好的剥离和粘合性质。

与本发明粘合剂相关的高粘结力还能够使这些粘合剂与为了提高在例如聚烯烃之类的低表面能载体上的附着力而使用的增稠剂协调。

5 为了得到具有所要求特性的自粘粘合剂配方，可以单独使用本发明的分散液，但在被认为是最佳应用配方的情况下也可以与其它的分散液混合使用。

这样，本发明也涉及一种由至少一种如上规定的聚合物分散液或含有至少一种如上规定的聚合物分散液的粘合剂。例如可以举出一个由（1）至少一种如上规定的聚合物的分散液，（2）至少一种采用由如上规定的单体（A）、
10 （B）、（C）和可能的（D）以及（F）的混合乳液聚合反应获得的一种聚合物分散液组成的粘合剂。

具体地说，可以列举由上述的（1）和（2）混合物构成的一种粘合剂，其中（1）占所述混合物重量的至少 40 %。

下面将借助实施例和对比实施例描述本发明。在这些实施例中，如无相反的指示，所有的“份数”和所有的百分比都是指重量而言的。
15

实施例 1（对比）

在一个装备有中心机械搅拌器和氮气进口的、安装了冷却装置的 3 升反应器中，加入 36.8 份软化水、0.265 份的带有 10 摩尔环氧乙烷的聚环氧乙烷壬基苯酚（以商品名称 SYNTHOPON® 出售）、0.09 份月桂基硫酸钠（以商品名称 TEXAPON® 出售）。然后用循环氮气对该反应器除气，并用水浴将其内容物加热至 70 °C。此时加入 0.35 份偏亚硫酸钠，随后在 3 小时 30 分钟内在搅拌（100 转/分）下加入有下列组分的预制乳液：
20

	丙烯酸-2-乙基己酯 - - - - -	56 份
	丙烯酸甲酯 - - - - -	41.5 份
25	丙烯酸 - - - - -	2.5 份
	软化水 - - - - -	37.8 份
	正十二烷基硫醇 - - - - -	0.1 份
	带有 10 摩尔环氧乙烷的聚环氧乙烷壬基苯酚 （SYNTHOPON®） - - - - -	2.39 份
30	月桂基硫酸钠（TEXAPON®） - - - - -	0.81 份

和在 6 份软化水中的 0.35 份过氧化硫酸铵的溶液。

停止加入之后，将反应介质在 70 °C 保温 1 小时 30 分钟，然后让它冷却至室温。

所得到的这种分散液具有以下特征：

- 在 29 °C Brookfield 粘度 : 480 mPa. s
- 颗粒的平均尺寸 : 214 nm
- 干提取物 : 55.2%。

实施例 2 (对比)

重复实施例 1 的操作方式，但加入具有下列组分的预制乳液：

10	丙烯酸-2-乙基己酯 - - - - -	56 份
	丙烯酸甲酯 - - - - -	38.5 份
	丙烯酸 - - - - -	2.5 份
	软化水 - - - - -	37.8 份
	正十二烷基硫醇 - - - - -	0.1 份
15	带有 10 摩尔环氧乙烷的聚环氧乙烷壬基苯酚 (SYNTHOPON®) - - - - -	2.39 份
	月桂基硫酸钠 (TEXAPON®) - - - - -	0.81 份
	甲基丙烯酸乙基三甘醇酯 - - - - -	3 份

所得到的这种分散液具有以下特征：

- 在 23 °C Brookfield 粘度 - - - - - : 930 mPa. s
- 颗粒的平均尺寸 - - - - - : 130 nm
- 干提取物 - - - - - : 56.1%。

实施例 3 (对比)

重复实施例 2 的操作方式，但用 3 份的丙烯酸甲氧基乙酯代替 3 份甲基丙
25 烯酸乙基三甘醇酯。

所得到的这种分散液具有以下特征：

- 在 23 °C Brookfield 粘度 - - - - - : 620 mPa. s
- 颗粒的平均尺寸 - - - - - : 202 nm
- 干提取物 - - - - - : 55.1%。

30 实施例 4 ~ 6

重复实施例 1 的操作方式,但在预制乳液的组分中加加交联剂量的乙基咪唑啉酮甲基丙烯酸酯。

这些加入量以及所得到分散液的特性列于在下表 1 中。

表 1

实施例	4	5	6
乙基咪唑啉酮甲基丙烯酸酯	0.2	0.5	1.0
在 23 °C Brookfield 粘度 (mPa. s)	500	475	920
颗粒的平均尺寸 nm	227	231	165
干提取物 (%)	55.6	54.8	54.2

5 实施例 7

重复实施例 1 的操作方式,但用一种在甲基丙烯酸甲酯中含有 20 % 乙基咪唑啉酮甲基丙烯酸酯的制剂(由“ELF ATOCHEM”公司以商品名称“NORSOCRYL® 100”销售的制剂)代替乙基咪唑啉酮甲基丙烯酸酯。

所得到的这种分散液具有以下特征:

- 10 ● 在 23 °C Brookfield 粘度 — — — —: 475 mPa. s
- 颗粒的平均尺寸 — — — — — — — —: 200 nm
- 干提取物 — — — — — — — — — —: 55.7%。

实施例 8

15 重复实施例 5 的操作,但用乙基咪唑啉酮甲基丙烯酰胺代替乙基咪唑啉酮甲基丙烯酸酯。

所得到的这种分散液具有以下特征:

- 23 °C Brookfield 粘度 — — — — —: 550 mPa. s
- 颗粒的平均尺寸 — — — — — — — —: 195 nm
- 干提取物 — — — — — — — — — —: 56.0 %。

20 实施例 9 ~ 11

重复实施例 1 的操作方式,但使用在下面表 2 中列出的那些单体组分。在该表中也列出了所得到的分散液的特征。

表 2

实施例	9	10	11
<u>单体的组分 (份)</u>			
丙烯酸甲酯 - - - - -	40.4	40.4	33.6
丙烯酸-2-乙基己酯 - - - -	53.8	53.8	60.6
丙烯酸 - - - - -	2.5	2.5	2.5
甲基丙烯酸乙基二甘醇酯 - -	3	3	3
乙基咪唑啉酮甲基丙烯酸酯 -	0.3	0.3	0.3
十二烷基硫醇 - - - - -	0.1	0.2	0.1
在 23 °C Brookfield 粘度 (mPa. s)	550	310	775
颗粒的平均尺寸 (nm)	212	239	205
干提取物 (%)	55.8	55.8	55.8

实施例 12

用实施例 1 ~ 11 所得到的分散液测定剥离性能、“环周粘着”环的粘合性
5 能和蠕变性能。其结果列于下表 3 中。

表 3

实施例	1 (对2 比)	2 (对3 比)	3 (对 比)	4	5	6	7	8	9	10	11
按照 FTM*1 的剥离力 (N/cm)	2.6	3.9	3.7	1.2	0.8	0.1	1.1	0.8	5.8	5.0	5.4
按照 FTM9 的环粘合力 (N/cm)	3.0	3.5	3.7	1.0	0.6	0.8	1.0	0.5	3.8	3.0	3.0
按照 FTM8 的蠕变性 (mm)	1364	968	724	16180	>60000	>45000	18000	>45000	36000	21250	>45000

* FTM : Finat 测量方法: 1995 年 10 月

实施例 13 (对比)

重复实施例 1 的操作方式, 但加入有下列组分的预制乳液:

	丙烯酸-2-乙基己酯 - - - - -	75.7 份
	丙烯酸乙酯 - - - - -	18 份
5	丙烯酸 - - - - -	5.3 份
	乙烯基磺酸钠 - - - - -	1 份
	软化水 - - - - -	34.7 份
	由 RHONE-POULENC 公司以 “ADEX 26 S”	
	商品名出售的阴离子表面活性剂 - - - - -	5.71 份
10	带有 25 摩尔环氧乙烷基的含环氧基壬基苯酚,	
	由 WITCO 公司以 “REWOPAL HV 25”	
	商品名出售 - - - - -	2.50 份

所得到的这种分散液具有以下特征:

- 23 °C Brookfield 粘度 - - - - -: 1500 mPa. s
- 15 ● 颗粒的平均尺寸 - - - - -: 208 nm
- 干提取物 - - - - -: 56.1%。

实施例 14

重复实施例 13 的操作方式, 但用 1.5 份的在甲基丙烯酸甲酯中含有 20 % 乙基咪唑啉酮甲基丙烯酸酯的制剂 (由 “ELF ATOCHEM” 公司以商品名称

20 “NORSOCRYL® 100” 销售的制剂) 代替 1.5 份的乙酸乙酯。

所得到的这种分散液具有以下特征:

- 在 23 °C Brookfield 粘度 - - - - -: 1640 mPa. s
- 颗粒的平均尺寸 - - - - -: 205 nm
- 干提取物 - - - - -: 55.7%。

实施例 15

25 测量了施例 13 ~ 14 所得到的分散液的剥离性能、“环周粘着” 环的粘合性能和蠕变性能。其结果列于下表 4 中。

表 4

实施例	13 (对比)	14
按照 FTM1 的剥离力 (N/cm)	2.5	2.7
按照 FTM9 的环粘合力 (N/cm)	3.3	4.7
按照 FTM8 的蠕变性 (mn)	3000	> 30 000

实施例 16 (对比) 和 17

重复实施例 1 的操作方式, 但使用在下面表 5 中列出的那些单体组分。在该表中也列出了所得到的分散液的特征。

5 表 5

实施例	16 (对比)	17
<u>单体组成 (份)</u>		
丙烯酸-2-乙基己酯 - - - - -	93.5	95.0
丙烯酸 - - - - -	2.5	2.5
甲基丙烯酸甲酯 - - - - -	4.0	-
在甲基丙烯酸甲酯中含有 20 % 乙基 咪唑啉酮甲基丙烯酸酯的制剂 (NORSOCRYL [®] 100) - - - - -	-	2.5
在 23 °C Brookfield 粘度 (mPa. s)	1550	960
颗粒的平均尺寸 (nm)	150	182
干提取物 (%)	54	55

实施例 18

测量实施例 16 ~ 17 所得到的分散液的剥离性能、“环周粘着”环的粘合性能和蠕变性能。其结果列于下表 6 中。

表 6

实施例	16 (对比)	17
按照 FTM1 的剥离力 (N/cm)	3.0	1.5
按照 FTM9 的环粘合力 (N/cm)	3.2	3.0
按照 FTM8 的蠕变性 (mn)	73	> 30 000

实施例 19 (对比) 和 20

重复实施例 1 的操作，但使用在下面表 7 中列出的那些单体组分。在该表中也列出了所得到的分散液的特征。

5 表 7

实施例	19 (对比)	20
<u>单体组成 (份)</u>		
丙烯酸-2-乙基己酯 - - - -	97.5	92.5
丙烯酸 - - - - - - - - - -	2.5	2.5
在甲基丙烯酸甲酯中含有 20 % 乙基 咪唑啉酮甲基丙烯酸酯的制剂	0	5
干提取物 (%)	55	55
在 23 °C Brookfield 粘度 (mPa. s)	110	550
颗粒的平均尺寸 (nm)	100	100

实施例 21 : 实施例 19 (对比) 和实施例 20 胶乳和这二种胶乳混合物的应用性评价

10 测量了实施例 19 (对比) 和 20 所得到的胶乳和这二种胶乳的不同混合物的蠕变性能和粘合性能。其结果列于下表 8 中。

表 8

实施例 20 的胶乳的百分率	按照 FTM8 的蠕变 (mm)	直接粘合*能 粘合能 (J/m ²)
0 (对比实施例 19)	70	320
25	400	300
30	1300	270
35	8800	250
40	>20000	220
50	>20000	163
75	>20000	130
100	>20000	110

* 按照下述的方法测量

附着能的测量能够按照在测试头上短暂而少量地涂敷时粘合剂表现出的直接粘合力对粘合剂分类, 这种测量同时还测试了附着断裂而粘结不断裂时的表面特性和粘弹特性。现在将参看附图描述这种测量方法, 其中:

- 图 1 示意地表示这种测量的展开过程; 和
- 图 2 是在粘合剂上施加的压力随时间的变化曲线。

在预先除油处理的铝薄片 (2) 上涂敷一层每一种待测粘合剂膜 (1)。

10 将这些已涂敷的薄片存放在恒定环境湿度的空调室中干燥 48 小时。然后, 在粘合剂上凸模的接触时间 (t_c)、接触力 (F) 和凸模抬起速度 (V) 这些精确条件下在这些粘合剂上压上一个测试头或凸模 (3)。

用下面的测试头参数 (参看图 2), 记录了施加在该粘合剂上的压力 (F) 随时间的变化:

- I : 施加压力的时期
- 15 II : 释放时期 (连接形成)
- III : 牵拉 (连接分开)

所计算的附着能 (W) 相应于曲线下的面积 (在进行对应时间/位移之后)。

对比实施例 19 的胶乳的附着力很强但粘结力一点也不强。

20 这二种胶乳的混合物能够达到约 40 % 本发明实施例 20 的胶乳的折衷性能, 已知从 200 J/m² 开始可断定直接粘合是令人满意的。

说明书附图

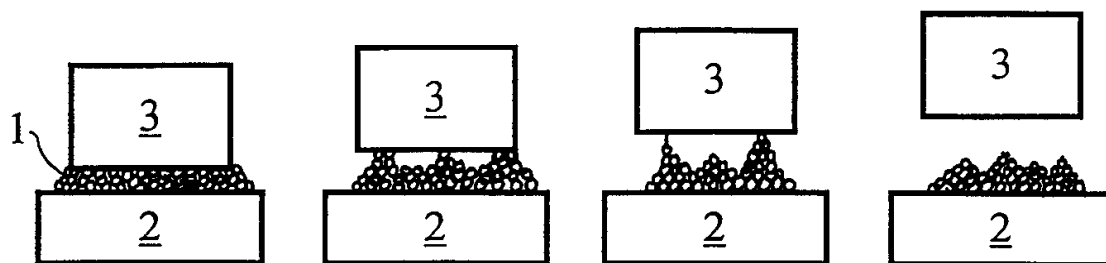


图 1

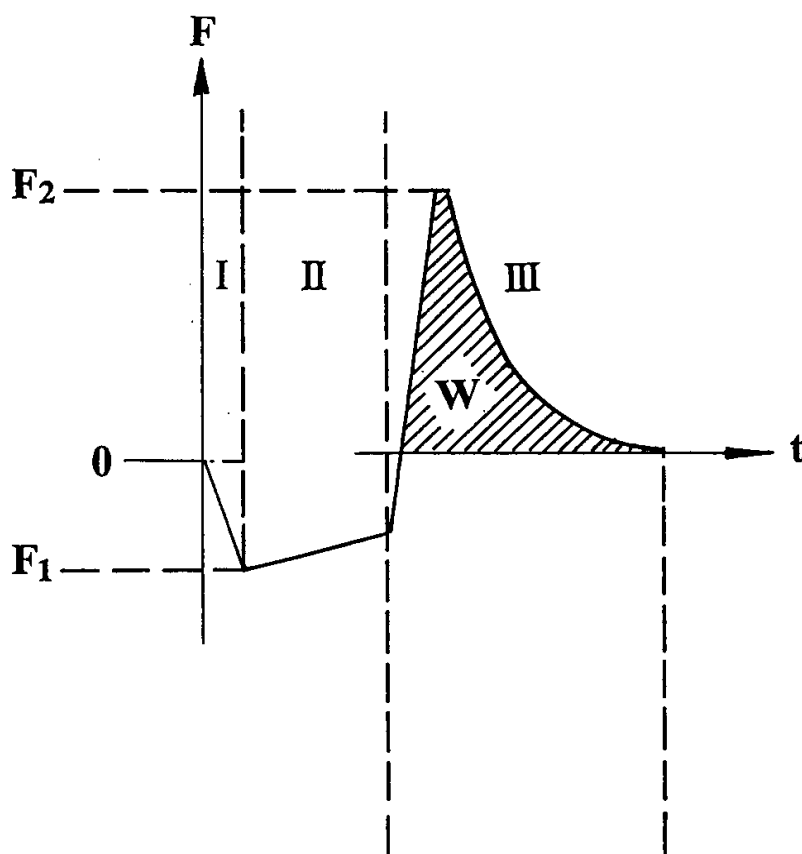


图 2