



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101646739 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 14

(21) 申请号 200880008786. 4

(22) 申请日 2008. 01. 31

(30) 优先权数据

11/676, 116 2007. 02. 16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 09. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/052552 2008. 01. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02008/100713 EN 2008. 08. 21

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 蒂莫西·D·菲利特劳尔特

凯文·M·莱万多夫斯基

凯利·S·安德森 巴布·N·加德丹

尤金·G·约瑟夫

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

C09J 133/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1285380 A, 2001. 02. 28,

CN 1875296 A, 2006. 12. 06,

黄艳等. 纳米SiO₂复合水性丙烯酸树脂的制备及形态研究. 《中国涂料》. 2005,

审查员 王欢

权利要求书 1 页 说明书 14 页

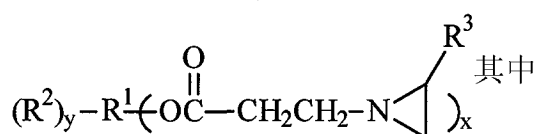
(54) 发明名称

包含与多官能的氮丙啶交联的针状二氧化硅粒子的压敏粘合剂

(57) 摘要

本发明介绍一种包含乳液聚合物的粘合剂组合物, 所述乳液聚合物包含(甲基)丙烯酸酯共聚物以及由多官能氮丙啶交联剂交联的针状二氧化硅粒子。

1. 一种压敏粘合剂,其包含:
 - (a) 聚合物,该聚合物包含:
 - (i) 90 至 99 重量份的非叔醇的(甲基)丙烯酸酯,所述醇具有 1 至 14 个碳原子;
 - (ii) 1 至 10 重量份酸性官能单体;
 - (iii) 0 至 10 重量份第二、非酸性官能极性单体;
 - (iv) 0 至 5 重量份乙烯基单体;
 - (v) 任选地 0.01 至 1 重量份的多官能丙烯酸酯;
 - (b) 基于 100 重量份的聚合物 (a) 计,0.001 至 1 重量份的多官能氮丙啶交联剂,以及
 - (c) 基于 100 重量份的聚合物 (a) 计,1 至 8 重量份的针状二氧化硅纳米粒子,该二氧化硅纳米粒子具有 9-25nm 的平均粒径和 40-300nm 的长度。
2. 根据权利要求 1 所述的压敏粘合剂,其中所述针状二氧化硅纳米粒子不是表面改性的。
3. 根据权利要求 1 所述的压敏粘合剂,其中所述针状二氧化硅纳米粒子由亲水性表面改性剂来进行表面改性。
4. 根据权利要求 1 所述的压敏粘合剂,其中在所述聚合物中,所述酸性官能单体的所述酸官能团至少部分被中和。
5. 根据权利要求 1 所述的压敏粘合剂,其中所述聚合物包含 1 至 5 重量份丙烯酸与 1 至 5 重量份第二极性单体。
6. 根据权利要求 1 所述的压敏粘合剂,其中所述聚合物被制备成水性乳液聚合物。
7. 根据权利要求 1 所述的压敏粘合剂,其包含 1 至 5 份乙烯基单体,该乙烯基单体选自乙烯基酯、苯乙烯、取代苯乙烯、卤乙烯、丙酸乙烯基酯以及它们的混合物。
8. 根据权利要求 1 所述的压敏粘合剂,其中最多至 50 重量%的所述针状二氧化硅纳米粒子由球形二氧化硅纳米粒子所取代,所述球形二氧化硅纳米粒子的平均粒径为 20 纳米或更小。
9. 根据权利要求 1 所述的压敏粘合剂,其中所述多官能氮丙啶由下式表示:



R^1 为多元醇的残基,

R^2 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{OH}$,

R^3 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$,

x 大于 2, 并且

y 为 0 至 3。

10. 一种粘合剂制品,其包含权利要求 1 所述的压敏粘合剂和柔性背衬层。
11. 一种乳液,其包含:
 - (a) 基于所述乳液的总重量计,30 至 70 重量%的权利要求 1 所述粘合剂,以及
 - (b) 基于所述乳液的总重量计,30 至 70 重量%的含表面活性剂的水相,其中所述乳液的 pH 值大于 7。

包含与多官能的氮丙啶交联的针状二氧化硅粒子的压敏粘合剂

背景技术

[0001] 已知压敏粘合剂 (PSA) 具有包括以下的特性：(1) 干粘性和持久粘性，(2) 不超过手指压力下的粘附，(3) 足够的粘附到粘附体上的能力，以及 (4) 足够的粘合强度，以能够干净地从粘附体上除去。已发现可很好地用作 PSA 的材料包括这样的聚合物，该聚合物经设计和配制而表现出所需粘弹性，产生粘性、剥离附着力和剪切保持力的期望的平衡。PSA 的特征在于在室温（例如，20℃）通常为粘性的。PSA 不仅仅因为组合物是粘性的或能够附着到某种表面上而包含这些组合物。

[0002] 美国专利 No. Re. 24,906 (Ulrich) 公开了一种压敏粘合剂条带，该压敏粘合剂条带的粘合剂层包含丙烯酸酯和可共聚的单体（例如丙烯酸）的共聚物，在该专利中其被描述为一种“丙烯酸类压敏粘合剂条带”。尽管丙烯酸类压敏粘合剂条带可以提供合格的强度和良好的粘合力，但仍需要甚至更高的剪切强度（特别在高温时），而没有任何粘合力降低（尤其是剥离强度）。

发明内容

[0003] 本发明涉及一种粘合剂组合物，该粘合剂组合物包含（甲基）丙烯酸酯共聚物、多官能的氮丙啶交联剂以及具有高纵横比的二氧化硅纳米粒子。优选地，二氧化硅纳米粒子为针状（类似针形）。在另一个实施例中，本发明提供（甲基）丙烯酸酯共聚物和二氧化硅纳米粒子的水性乳液，该水性乳液可以被涂布并干燥，以生成压敏粘合剂制品。纳米粒子的添加导致粘合剂的重叠剪切特性明显提高。有利的是，对于本文所述的丙烯酸类压敏粘合剂来说，只需要少量纳米粒子（1-8 重量%，相对于粘合剂（甲基）丙烯酸酯共聚物的重量）来观察剪切特性的增加。此外，关于本粘合剂聚合物，申请人已经观察到针状二氧化硅纳米粒子相对于具有相同直径的球形二氧化硅纳米粒子有降低团聚的趋势。

[0004] 另外，已经发现的是，就剪切测定过程来说，多官能的氮丙啶与针状纳米粒子的组合相对于具有仅纳米粒子组分或仅氮丙啶组分的相同粘合剂聚合物混料可以表现出协同增强效应。

[0005] 由于环境原因，希望在涂覆工艺中避免使用挥发性有机溶剂 (VOC's)，并趋向于更为环境友好的水基材料，因此本发明提供了一种包括乳液（甲基）丙烯酸酯共聚物和纳米粒子二氧化硅溶胶的水性粘合剂。由于成本、环境、安全和调节原因，水性体系是理想的。水性体系可能易于涂布，并当干燥时会形成压敏粘合剂。

[0006] 如本文所用：

[0007] “乳液”是指由一种或多种表面活性剂保持于悬浮液中的两种或多种不混溶的液体的稳定混合物，更具体地讲，其是指速溶的可聚合单体混合物、或生成的聚合物和水的稳定混合物；

[0008] “乳胶”是指聚合物的水性悬浮液或乳液，更具体地讲，其是指速溶聚合物的水性乳液；

- [0009] “水包油乳液”是指一种混合物,其中水形成连续相而单体(油)是不连续的液滴;
- [0010] 在水包油乳液中“油相”是指水相中个别超过其溶解度极限的制剂中的全部组分;这些是在蒸馏水中通常具有低于1%的溶解度的材料,然而,水相组分(如盐)可以降低某些油的溶解度导致它们分配进入油相;
- [0011] 在水包油乳液中“水相”是指现存的水和任何可溶于水(即没有超过它们在水中的溶解度极限)的组分;
- [0012] “(甲基)丙烯酸酯单体”是醇类的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;
- [0013] 此处所用的术语“二氧化硅溶胶”是指离散的、无定形的二氧化硅粒子在液体(通常为水)中的分散体。
- [0014] 此处所用的“疏水性”意思是单体对水缺乏基本的亲和力,也就是说,在室温下其既不充分吸收水也不吸收水。
- [0015] 在二氧化硅纳米粒子语境中的“亲水性”是指那些容易分散于水中的纳米粒子。在单体的语境中,其是指对水具有基本亲和力的单体。

具体实施方式

- [0016] 本发明提供压敏粘合剂,包含:
- [0017] (a) 一种聚合物,包含:
- [0018] (i) 90至99重量份,优选的是90至95重量份的非叔醇的(甲基)丙烯酸酯,所述醇具有1至14个碳原子,优选的是具有约4至约12的平均碳原子数;
- [0019] (ii) 1至10重量份,优选地2至7重量份酸性官能单体;
- [0020] (iii) 0至10重量份第二、非酸性官能极性单体;
- [0021] (iv) 0至5份乙烯基单体;
- [0022] (v) 可任选地0.01至1重量份的多官能丙烯酸酯;
- [0023] (b) 0.001至1份的多官能氮丙啶交联剂(基于100份的聚合物(a))以及
- [0024] (c) 1至8重量份,优选的是2至5重量份的针状二氧化硅纳米粒子(基于100份的聚合物)。优选的是,粒子具有9-25nm的平均粒径和40-300nm的长度。
- [0025] 本发明还提供pH大于7的水性乳液,该水性乳液包含70至30重量%的(a)、(b)和(c)以及30至70重量%的水相。更具体地讲,乳液包含:
- [0026] (a) 聚合物,该聚合物包含以下组分的反应产物:
- [0027] (i) 90至99重量份,优选地90至95重量份非叔醇的(甲基)丙烯酸酯,所述醇具有1至14个碳原子,并且碳原子的平均数量为从约4至约12;
- [0028] (ii) 1至10重量份,优选地2至7重量份酸性官能单体;
- [0029] (iii) 0至10重量份第二、非酸性官能极性单体;
- [0030] (iv) 0至5重量份乙烯基单体;
- [0031] (v) 任选地0.01至1重量份多官能团丙烯酸酯,
- [0032] (vi) 0至0.5重量份链转移剂,
- [0033] 其中,(i)至(vi)的总和为100重量份,
- [0034] (b) 0.001至1份多官能氮丙啶交联剂(基于100份的聚合物(a));以及
- [0035] (c) 1至8重量份,优选2至5重量份的针状二氧化硅纳米粒子(基于100份的聚

合物)。纳米粒子优选具有 9-25nm 的平均粒径和 40-300nm 的长度

[0036] (d) 30 至 70 重量%的水相,基于乳液的总重量包含 0.5 至约 8 重量%的表面活性剂,优选阴离子表面活性剂。

[0037] 优选的是,乳液包含约 50 至约 65 重量%的 (a+b+c) 和约 35 至约 50 重量%的水相,最优选地约 55 至约 62 重量%的 (a+b+c) 和约 38 至约 45 重量%的水相(基于乳液的总重量),用以最小化水相并因此在干燥乳胶过程中节约能源、用以最小化储存和运输费用以及用以最大化工厂生产力。可以涂布并干燥乳液来生成压敏粘合剂。

[0038] 在制备粘合剂聚合物中有用的丙烯酸酯单体是非叔醇的疏水性单体(甲基)丙烯酸酯,所述醇包含 1 至 14 个碳原子并优选地平均 4 至 12 个碳原子。

[0039] 适合用作丙烯酸酯单体的单体的实例包括丙烯酸或甲基丙烯酸与的如下的非叔醇的酯:乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、1-己醇、2-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、2-乙基-1-丁醇、3,5,5-三甲基-1-己醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、异辛醇、2-乙基-1-己醇、1-癸醇、1-十二烷醇、1-十三烷醇、1-十四烷醇等。在某些实施例中,尽管两种或多种不同的丙烯酸酯单体的组合物是适合的,但是优选的丙烯酸酯单体是丙烯酸与丁醇或者异辛醇,或它们组合物的酯。

[0040] 丙烯酸酯单体优选地以基于用来制备聚合物的 100 份总单体含量(即,上述组合物中 i 至 v 的总量)的 90 至 99 重量份的量存在。更优选地,丙烯酸酯单体以 90 至 95 重量份的量存在。

[0041] 聚合物进一步包括酸性官能单体,其中酸性官能基团可以是酸本身,例如羧酸,或它们的盐例如碱金属羧酸盐。可用的酸性官能单体包括(但不限于)选自烯键不饱和羧酸、烯键不饱和磺酸、烯键不饱和膦酸以及它们的混合物的那些。这样的化合物实例包括选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、延胡索酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、油酸、丙烯酸 β -羧基乙酯、甲基丙烯酸 2-磺基乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、乙烯基膦酸以及它们的混合物的那些。当需要更强的酸时,酸性单体包括烯键不饱和磺酸和烯键不饱和膦酸。

[0042] 由于它们的可得性,本发明的酸性官能单体一般选自烯键不饱和羧酸,即(甲基)丙烯酸。基于 100 重量份总单体,酸性官能单体通常以 1 至 10 重量份,优选地 2 至 7 重量份的量使用。

[0043] 可用于制备粘合剂的极性单体既略溶于油又溶于水,导致极性单体在乳液聚合中水和油相之间的分配。有用的第二极性单体是非酸性官能的。当使用时,基于 100 重量份总单体,极性单体具有 1 至 10 重量份,优选的是 1 至 5 重量份。

[0044] 适用的极性单体的代表性实例包括但不限于(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯;N-乙烯基吡咯烷酮;N-乙烯基己内酰胺;丙烯酰胺;单-或双-N-烷基取代丙烯酰胺;叔丁基丙烯酰胺;二甲氨基乙基丙烯酰胺;N-辛基丙烯酰胺;聚(烷氧基烷基)丙烯酸酯,包括丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸 2-甲氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯;烷基乙烯基醚,包括乙烯基甲基醚;以及它们的混合物。优选的极性单体包括那些选自由(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯和 N-乙烯基吡咯烷酮组成的组。

[0045] 当使用时,可用于丙烯酸酯聚合物的乙烯基单体包括乙烯基酯(例如,醋酸乙烯

酯和丙烯酸酯)、苯乙烯、取代苯乙烯(例如, α -甲基苯乙烯)、卤乙烯、以及它们的混合物。基于 100 重量份总单体, 这样的乙烯基单体通常以 0 至 5 重量份, 优选地 1 至 5 重量份使用。

[0046] 为了提高涂覆的粘合剂组合物的粘结强度, 多官能丙烯酸酯可以被掺入在共混物或可聚合的单体中。多官能丙烯酸酯尤其可用于乳液聚合。可用的多官能丙烯酸酯的实例包括(但不限于)二丙烯酸酯、三丙烯酸酯和四丙烯酸酯、例如二丙烯酸 1,6-己二醇酯、聚(乙烯乙二醇)二丙烯酸酯、聚丁二烯二丙烯酸酯、聚氨酯二丙烯酸酯和丙氧基化甘油三丙烯酸酯以及它们的混合物。

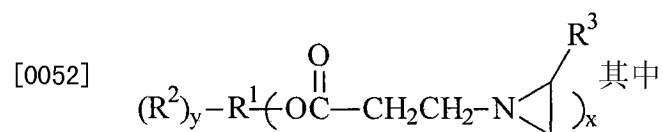
[0047] 多官能丙烯酸酯的数量和种类依据粘合剂组合物的应用来定制。典型地, 基于粘合剂组合物的总干重, 多官能丙烯酸酯以小于 5 份的量存在。更具体地讲, 基于 100 份的粘合剂组合物总单体, 多官能丙烯酸酯可以以 0.01 份至 1 份的量存在。

[0048] 压敏粘合剂还包含多官能的氮丙啶交联剂, 以增加粘合剂的粘合强度。多官能氮丙啶具有平均大于两个(氮丙啶基团)的官能团, 并优选的是平均至少 3 个。多官能氮丙啶通过在聚合物侧羧酸基团和氮丙啶基团之间形成键合交联聚合物。已经发现的是, 就剥离和剪切测定过程来说, 多官能氮丙啶与纳米粒子的组合相对于具有仅纳米粒子组分或仅氮丙啶组分的相同粘合剂聚合物混料表现出协同增强效应。

[0049] 这样的化学交联剂在聚合之后可以被添加到乳液 PSA 中, 并在烘箱干燥涂布的粘合剂期间通过加热来活化。基于 100 份的丙烯酸酯聚合物, 氮丙啶交联剂使用量为 0.001 至 1 份, 优选的是 0.01 至 0.1 份。

[0050] 合适的多官能氮丙啶包括, 例如在美国专利 No. 3, 225, 013(Fram); 美国 4, 769, 617(Canty); 美国 4, 490, 505(Pendergrass) 和美国专利 No. 5, 534, 391(Wang) 中所公开的那些。合适的多官能氮丙啶的实例包括在美国专利 No. 3, 225, 013 中所公开的那些。优选的是, 多官能氮丙啶为三官能氮丙啶。特定的实例为三羟甲基丙烷三[3-氮丙啶基丙酸酯]; 三羟甲基丙烷三[3(2-甲基-氮丙啶基)-丙酸酯]; 三羟甲基丙烷三[2-氮丙啶基丁酸酯]; 三(1-氮丙啶基)氧化膦; 三(2-甲基-1-氮丙啶基)氧化膦; 季戊四醇三-3-(1-氮丙啶基丙酸酯); 以及季戊四醇四-3-(1-氮丙啶基丙酸酯)。

[0051] 多官能氮丙啶的一种优选类别是通式:



[0053] R^1 为多元醇的残基,

[0054] R^2 为 -H 或 -OH,

[0055] R^3 为 -H 或 -CH₃,

[0056] x 大于 2, 优选的是至少为 3, 以及

[0057] y 为 0 至 3。

[0058] 这样的化合物可以通过将氮丙啶 Michael 加成至丙烯酸酯化的多元醇来制备。多元醇可以完全或部分为丙烯酸酯化的, 前提条件是平均具有大于两个丙烯酸酯基团可用于氮丙啶化合物进一步的功能化。作为另外一种选择, 在存在叔胺催化剂的情况下, 通过甲基(1-氮丙啶基)丙酸酯与多元醇的酯交换反应可以制备该化合物。可以参考 Roessler 等人

在 Progress in Organic Coatings, 50 (2004) 1-27 (《有机涂料进展》, 50 (2004) 1-27) 中的介绍。

[0059] 组合物还包含针状二氧化硅纳米粒子, 一般来讲以不易于沉淀或团聚的胶态分散体的形式来使用并配混。针状胶态二氧化硅粒子可以具有 40 至 500nm 的直径 D_1 (如通过动态光散射方法测量的) 和 5 至 30 的伸长度 D_1/D_2 , 其中 D_2 指的是由公式 $D_2 = 2720/S$ 计算的单位为 nm 的直径, 而 S 指的是粒子的比表面积, 单位为 m^2/g , 如美国专利 No. 5, 221, 497 说明书中所公开的。优选的是, 根据 TEM 分析, 粒子具有 9-25nm 的平均粒径和 40-300nm 的长度。

[0060] 美国专利 No. 5, 221, 497 公开了一种通过下列步骤生产针状二氧化硅纳米粒子的方法: 向平均粒径为 3 至 30nm, 0.15 至 1.00 重量% (基于 CaO、MgO 或二者比二氧化硅) 的活化硅酸或者酸性二氧化硅溶胶的水胶溶液中添加水溶性钙盐、镁盐或者它们的混合物, 然后添加碱金属氢氧化物使得 SiO_2/M_2O (M : 碱金属原子) 的摩尔比变为 20 至 300, 并在 60 至 300°C 加热获得的液体 0.5 至 40 小时。通过该方法获得的胶态二氧化硅粒子是伸长形的二氧化硅粒子, 其在 5 至 40nm 范围内具有均一厚度的伸长, 仅在一个平面内伸长。

[0061] 针状二氧化硅溶胶也可以如 Watanabe 等人在美国专利 No. 5, 597, 512 中所描述的来制备。简单地说, 该方法包括: (a) 将包含水溶性钙盐或镁盐或所述钙盐和所述镁盐混合物的水溶液与包含 1 至 6% (w/w) 的 SiO_2 并且 pH 值 2 至 5、量为 1500 至 8500ppm (CaO 或 MgO 或 CaO 和 MgO 的混合物与活化硅酸的 SiO_2 的重量比) 的水胶液相混合; (b) 将碱金属氢氧化物或水溶性有机碱或所述碱金属氢氧化物或所述水溶性有机碱的水溶性硅酸盐与步骤 (a) 中获得的水溶液以 20 至 200 的 SiO_2/M_2O 摩尔比相混合, 其中 SiO_2 代表源自活化硅酸和硅酸盐中二氧化硅含量的总的二氧化硅含量, M 代表碱金属原子或有机碱分子; 以及 (c) 将在步骤 (b) 获得的混合物至少一部分加热至 60°C 或更高以获得后跟溶液 (heel solution), 并通过使用在步骤 (b) 获得的混合物的另一部分或根据步骤 (b) 单独制备的混合物制备进料溶液, 并添加所述进料溶液至所述后跟溶液, 同时在添加步骤期间从混合物蒸发水直至 SiO_2 的浓度为 6 至 30% (w/w)。在步骤 (c) 中生产的二氧化硅溶胶通常具有 8.5 至 11 的 pH 值。

[0062] 有用的针状二氧化硅纳米粒子可以从 Nissan Chemical Industries (Tokyo, Japan) 以商标名称 SNOWTEX-UP 作为一种水悬浮液获得。该混合物由 20-21% (w/w) 的针状二氧化硅, 小于 0.35% (w/w) 的 Na_2O , 和水组成。粒子的直径为约 9 至 15 纳米, 具有 40 至 300 纳米的长度。悬浮液的粘度在 25°C 时 $< 100mPas$, pH 为约 9 至 10.5, 而比重在 20°C 时为约 1.13。

[0063] 其他可用的二氧化硅纳米粒子可以从 Nissan Chemical Industries 以商标名称 SNOWTEX-PS-S 和 SNOWTEX-PS-M 作为一种水悬浮液获得, 其具有一串珍珠的形态。该混合物由 20 至 21% (w/w) 的二氧化硅, 小于 0.2% (w/w) 的 Na_2O , 和水组成。SNOWTEX-PS-M 粒子直径为约 18 至 25 纳米, 具有 80 至 150 纳米的长度。通过动态光散射方法测量的粒度为 80 至 150。悬浮液的粘度在 25°C 时 $< 100mPas$, pH 为约 9 至 10.5, 而比重在 20°C 时为约 1.13。SNOWTEX-PS-S 具有粒径 10-15 纳米和长度 80-120 纳米。

[0064] 组合物还可以包含平均粒径为 20 纳米或更小的球形二氧化硅纳米粒子。也就是说, 该组合物可以包括 1 至 8 重量份针状二氧化硅纳米粒子和 0 至 8 重量份球形二氧化硅

纳米粒子,总数为 1 至 8 重量份。在某些实施例中,高达 50% 的针状二氧化硅纳米粒子可以被球形纳米粒子替代。胶态二氧化硅是在水或其他溶剂介质中基本球形的、亚微米大小的二氧化硅 (SiO_2) 粒子的分散体。本发明中所用的纳米粒子可以是酸稳定性的或者碱稳定性的。该组合物中所用的胶态二氧化硅是在水或水 / 有机溶剂混合物中亚微米大小的二氧化硅粒子的分散体,且具有 20 纳米或更小,优选地 10 纳米或更小,且更优选地 5 纳米或更小的平均粒径。平均粒度可以使用透射电子显微镜来测定。此外,纳米粒子通常具有大于约 $150\text{m}^2/\text{gram}$, 优选地大于 $200\text{m}^2/\text{gram}$, 且更优选地大于 $400\text{m}^2/\text{gram}$ 的表面积。为了最大限度地提高剪切值,粒子优选地具有窄的粒度分布,也就是说,多分散性为 2.0 或更小,优选地为 1.5 或更小。如果需要,可以添加极少量较大的二氧化硅粒子,但是这种添加对提高剪切值没有贡献。

[0065] 水介质中的无机二氧化硅溶胶在本领域中是众所周知的,且是商业上可得的。在水或水 - 醇溶液中的二氧化硅溶胶,以诸如 LUDOX (由美国特拉华州威明顿 (Wilmington) 的杜邦公司 (E. I. duPont de Nemours and Co., Inc.) 制造), NYACOL (得自 Nyacol Co. (Ashland, MA)) 或 NALCO (由 Onda Nalco Chemical Co. (Oak Brook, Ill. USA) 制造) 的商标名称商购获得。一种可用的二氧化硅溶胶是 NALCO 2326,这是可得到的平均粒度为 5 纳米、pH 值为 10.5 及固体含量为 15 重量%的二氧化硅溶胶。

[0066] 也可以使用非 - 水性二氧化硅溶胶 (也称为有机二氧化硅溶胶),其为二氧化硅溶胶分散体,其中液相是一种有机溶剂,或者一种水性有机溶剂。在本发明的实践中,选择二氧化硅溶胶使得其液相与乳液是相容的,并且典型地为水性或水性有机溶剂。

[0067] 在一些实施例中,纳米粒子可以是表面改性的。表面改性的纳米粒子是一种包括依附于粒子表面的表面基团的粒子。表面基团改性粒子的疏水性或亲水性。在某些实施例中,表面基团可以使纳米粒子更疏水。在某些实施例中,表面基团可以使纳米粒子更亲水。可以对表面基团进行选择以提供在统计上平均的无规的表面改性的粒子。在某些实施例中,优选在粒子表面上含有足量的表面基团以形成单层,优选的是连续单层。通常,低于 25% 的可用的表面官能团 (即, Si-OH 基团) 使用亲水性表面改性剂改性以保持亲水性和可分散性,并使用亲水性表面改性剂改性。优选的是二氧化硅纳米粒子未经过表面改性,但它们可以是酸或碱稳定的,或抗衡离子可以被交换。

[0068] 多种方法可用于对纳米粒子表面进行改性,包括 (例如) 向纳米粒子中添加表面改性剂 (如以粉末或胶态分散体的形式),然后使该表面改性剂与纳米粒子反应。其他可用的表面改性方法在例如美国专利号 2,801,185 (Iler) 和美国专利号 4,522,958 (Das 等人) 中描述。

[0069] 为了提高粘合剂组合物的性能,可以添加其他添加剂。本文可以包括:例如,均化剂、紫外线吸收剂、受阻胺光稳定剂 (HALS)、氧抑制剂、湿润剂、流变改性剂、消泡剂、生物杀伤剂、染料等。所有这些添加剂和它们的使用在本领域众所周知。可以理解为能够使用这些化合物中的任意一种,只要它们不会有害地影响粘合力即可。

[0070] 还可用作本发明组合物的添加剂的是 UV 吸收剂和受阻胺光稳定剂作为添加剂。UV 吸收剂和受阻胺光稳定剂用作减小 UV 辐射在最终固化成品上的有害影响,从而提高耐候性,或涂层的抗裂、抗变黄和抗分层性。优选的受阻胺光稳定剂为双 (1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) [3,5-双 (1,1-二甲基乙基-4-羟苯基) 甲基] 丁基丙二酸酯,以

Tinuvin™144 可得 CIBA-GEIGY Corporation, Hawthorne, NY.。

[0071] 基于总单体组合物,低于重量份的浓度的下列 UV 吸收剂及其组合物,可以产生期望的结果:双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)[3,5-双(1,1-二甲基乙基-4-羟苯基)甲基]丁基丙二酸酯、丙烯酸2-乙基己基-2-氰基-3,3'-二苯酯、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、聚(氧-1,2-乙二基), α -(3-(3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟苯基)--1-氧代丙基)- Ω -羟基,以及Uvinul. RTM. D-50 和 MS-40,由 Parsippany, NJ 的 BASF Wyandotte Inc. 出售。然而,基于组合物的总重量,优选的 UV 吸收剂的浓度范围为 1%至 5%。

[0072] 可以通过任何常规的自由基聚合方法来制备本文的聚合物,这些方法包括溶液法、辐射法、批量法、分散体法、乳液法以及悬浮液法。丙烯酸酯聚合物可以经由如美国专利号 3,691,140(Silver);4,166,152(Baker 等人);4,636,432(Shibano 等人);4,656,218(Kinoshita);和 5,045,569(Delgado) 所公开的悬浮聚合反应来制备。优选地,丙烯酸酯聚合物在自由基引发剂存在时,通过乳液聚合方法来制备。

[0073] 在制备用于本发明的丙烯酸酯粘合剂聚合物中,可用的水溶性和油溶性引发剂是当暴露加热时产生激发单体混合物(共)聚合的自由基的引发剂。优选地水溶性引发剂用于通过乳液聚合制备丙烯酸酯聚合物。适合的水溶性引发剂包括但并不限于选自过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、以及它们的混合物的那些;氧化-还原引发剂(例如上述过硫酸盐的反应产物)和还原剂(例如选自自由焦亚硫酸钠和亚硫酸氢钠所组成的组的那些);和 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)以及其可溶性盐(如钠、钾)所组成的组。优选的水溶性引发剂为过硫酸钾。适合的油溶性引发剂包括但并不限于选自自由偶氮化合物,例如 VAZO 64(2,2'-偶氮二(异丁腈))和 VAZO 52(2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)),二者均得自杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours Co.);过氧化物,例如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰;以及它们的混合物组成的组的那些。优选的油溶性热引发剂是(2,2'-偶氮二(异丁腈))。当使用时,基于 100 重量份的单体组分,压敏粘合剂中可以包含约 0.05 至约 1 重量份,优选约 0.1 至约 0.5 重量份的引发剂。

[0074] 可共聚的乳液混合物可任选择地进一步包括链转移剂以控制所生成聚合物的分子量。可用的链转移剂的实例包括但并不限于选自自由四溴化碳、醇、硫醇、以及它们的混合物组成的组的那些。优选的链转移剂为巯基乙酸异辛酯和四溴化碳。基于 100 重量份总单体混合物,乳液混合物可以还包括最多约 0.5 重量份,通常约 0.01 至约 0.5 重量份(如果使用)优选地约 0.05 重量份至约 0.2 重量份。

[0075] 经由乳液技术聚合可能需要乳化剂(其也可以称为乳化剂或表面活性剂)存在。可用于本发明的乳化剂包括选自自由阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、以及它们的混合物组成的组的那些。

[0076] 可用的阴离子表面活性剂包括但并不限于那些分子结构中包括至少一个选自自由约 C₆-至 C₁₂-烷基、烷基芳基、和/或烯基组成的组的疏水部分,以及至少一个选自自由硫酸根、磺酸根、磷酸根、聚氧乙烯硫酸根、聚氧乙烯磺酸根、聚氧乙烯磷酸根等,和这些阴离子基团的盐组成的组的阴离子基团,其中所述盐选自自由碱金属盐、铵盐、叔铵盐等组成的组。可用的阴离子表面活性剂的代表性的商业实例包括十二烷基硫酸钠,以 POLYSTEP B-3 得自 Stepan Chemical Co.;月桂基乙醚硫酸钠,以 POLYSTEP B-12 得自 Stepan Chemical Co.;

和十二烷基苯磺酸钠,以 SIPONATE DS-10 得自 Rhone-Poulenc。

[0077] 可用的非离子表面活性剂包括但并不限于那些分子结构中包括有机脂肪或烷基芳香疏水部分与亲水性环氧烷烃(例如环氧乙烷)的缩合产物。可用的非离子表面活性剂的 HLB(亲水-亲油平衡)为约 10 或更大,优选地约 10 至约 20。表面活性剂的 HLB 是表面活性剂中的亲水(亲水的或极性)基团和亲油(亲油的或非极性)基团数量和强度是否平衡的表示。可用于本发明的非离子表面活性剂的商业实例包括但并不限于壬基苯氧基或辛基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇,分别以 IGEPAL CA 或 CO 系列得自 Rhone-Poulenc;C₁₁-C₁₅ 仲醇乙氧基化物,以 TERGITOL 15-S 系列得自 Union Carbide;和聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯,以表面活性剂的 TWEEN 系列得自 ICI Chemicals。

[0078] 可用的阳离子表面活性剂包括具有如下通式的烷基铵盐:

[0079] $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3X^-$, 其中, X 为 OH、Cl、Br、HSO₄ 或它们的组合,并且其中 n 为 8 至 22 中的一个整数,通式 $C_nH_{2n+1}N^+(C_2H_5)_3X^-$ 的烷基铵盐,其中, n 为 12 至 18 中的一个整数;双子表面活性剂,例如具有通式: $[C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2C_mH_{2m+1}]X^-$ 的那些,其中 m 为 2 至 12 的一个整数, X 如上述定义;芳烷基铵盐,例如烷基苄基二甲基铵盐;和十六烷基乙基吡啶盐,例如, $C_{16}H_{33}N^+(C_2H_5)(C_5H_{10})X^-$, 其中 X 如上述定义。

[0080] 作为选择,表面活性剂可以是可与单体混合物共聚,并在聚合过程中掺入聚合物链中的离子型表面活性剂。可用的可共聚的离子型表面活性剂的实例包括但并不限于 WO 89/12618(Tang 等人)中所描述的那些。那里所描述的表面活性剂具有含 $\alpha-\beta$ 烯键式不饱和的疏水性部分、含聚(亚氧烷基)链段,和离子链段的亲水性部分。

[0081] 根据 WO 89/12618,反应性表面活性剂产生于烯键不饱和醇与指定量的第一环醚(例如环氧丙烷,环氧丁烷,或它们的混合物)的连续缩合聚合,接着与指定量的环氧乙烷缩合。根据需要,经由末端羟基添加阳离子或阴离子端基官能团。

[0082] 离子型可共聚表面活性剂具有至少一个能够与可共聚单体混合物反应的基团,优选地为一个基团。这样的反应性基团包括但并不限于那些选自烯键不饱和基(例如乙烯基,丙烯酸基等)组成的组的基团。

[0083] 优选的具有商标名称 MAZON SAM-211 的可共聚表面活性剂得自 PPG Industries, Inc., 并被描述为烯化聚烷氧基硫酸铵,其中,烷氧基的数目在约 5 至约 25 之间,典型实例是具有约 15 至约 20 个乙氧基。另外可用的可共聚表面活性剂的实例包括烷基烯丙基磺基琥珀酸酯,例如 TREM-LF40,得自 Diamond Shamrock Company。另外可用的可共聚表面活性剂在转让给 The Kendall 公司的美国专利 No. 3,925,442 和 3,983,166 中所公开。

[0084] 也预见到本发明的乳液能够使用以上描述的可共聚表面活性剂和和在乳胶聚合领域中公知的典型离子或非离子型非共聚表面活性剂的混合物代替上述离子型可共聚表面活性剂来制备。这样的非共聚表面活性剂的实例在 D. C. Blackley, New York, J. Wiley(1975) 所著的“Emulsion Polymerization: theory and practice”(乳液聚合作用:理论与实践)中可以找到。在某些实施例中,基于表面活性剂混合物的总重量,表面活性剂混合物包含约 40 至约 99.5 重量%的离子型可共聚表面活性剂和约 0.5 至约 60 重量%的非共聚表面活性剂。

[0085] 优选地,本发明的乳液聚合在阴离子表面活性剂存在下实现。基于乳液压敏粘合剂全部单体的总重量,乳化剂的可浓度范围是约 0.5 至约 8 重量%,优选地约 1 至约 5 重

量%。

[0086] 本发明的乳液压敏粘合剂也可以包含一种或多种常规添加剂。优选的添加剂包括增粘剂、增塑剂、染料、抗氧化剂和 UV 稳定剂。可以使用这样的添加剂,如果它们不影响乳液压敏粘合剂的粘合剂特性的话。

[0087] 如果使用增粘剂,那么基于总粘合剂聚合物和二氧化硅的干重,可达约 40 重量%,优选地低于 30 重量%,更优选地低于 5 重量%将是合适的。在某些实施例中,基于总粘合剂组分的干重,25 至约 60phr(份/100 份树脂)也将是合适的。适合用于丙烯酸酯乳液的增粘剂包括松香酸、松香酯、萘烯酚醛树脂、烃树脂,和苯并呋喃茚树脂。增粘剂的种类和数量能够影响例如接触可能性、粘合范围、粘合强度、抗热性和比粘附等性质。增粘剂一般以水分散体形式使用。市售的适合的增粘剂包括 TACOLYN 1070、5001 和 5002(水性的,基于低分子量热塑性树脂,55%固体合成树脂分散体,得自 Hercules Inc.)、E1055(松香酯的水性分散体,得自 Hercules Inc.)、ESCOREZ 9271(脂肪族烃树脂乳液,得自 Exxon)、DERMULSENE 82、DERMULSENE 92、DERMULSENE DT 或 DERMULSENE DT50(改性萘烯酚醛树脂的水性分散体,得自 DRT 公司)和 AQUATAK 4188(改性松香树脂,得自 Arizona Chemical Company)。

[0088] 丙烯酸酯共聚物可以通过乳液聚合方法来制备。在乳液聚合中,反应发生在悬浮于水性介质中的胶束或乳液微滴中。在微滴或胶束中产生的任何热很快通过周围水相热容的影响得到缓和。乳液聚合继续较好地控制放热反应,且生成的粘合剂组合物是非易燃的,因为水性介质是主要成分。

[0089] 本发明的压敏粘合剂由间歇式、连续或半连续乳液聚合方法来制备。该间歇式聚合通常包括以下步骤:

[0090] (a) 制备单体预混物,其包含

[0091] (i) 丙烯酸酯;

[0092] (ii) 酸性官能单体;

[0093] (iii) 可选地,极性单体,

[0094] (iv) 任选的乙烯基单体;

[0095] (v) 任选的多官能丙烯酸酯;

[0096] (vi) 任选的链转移剂;

[0097] (b) 使所述预混物与水相混合,其中所述水相包含

[0098] (i) 水,

[0099] (ii) 表面活性剂,选自由阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、聚合表面活性剂以及它们的混合物组成的组,

[0100] (iii) 自由基引发剂,

[0101] (c) 同时搅拌和加热所述乳液达到温度约 30°C 至约 80°C,并使所述单体在水包油乳液中聚合直至形成聚合乳胶。可以理解可能使用其他混合物。例如,可以向水溶液中加入酸性官能单体、或其他亲水性单体。此外,一旦制得乳液混合物,单体可以根据它们各自的分配系数在油相和水相之间分配。

[0102] 在半连续方法中,给烧瓶中加入种子单体混合物,该种子单体混合物包含去离子(DI) 水、表面活性剂、酸性官能单体、丙烯酸酯单体、可选的可共聚单体(包括可选的极性

单体)、乙烯基单体和多功能丙烯酸酯、以及任何可选的链转移剂、pH 改性剂或其他添加剂。在惰性气氛如氮气层下,搅拌并加热该混合物。当该混合物达到诱导温度时,通常约 50 至约 70℃,加入第一引发剂以引发聚合,并使该反应放热。种子反应完成后,然后将间歇式温度升高至种子反应温度,约 70 至约 85℃。在该种子反应温度下,在一段时间内,典型地 2 至 4 小时,向搅拌瓶中添加含有 DI 水、表面活性剂、酸性官能单体、丙烯酸酯单体、任选的可共聚单体(含任选的极性单体、链转移剂,或其他添加剂)的单体预乳液,同时维持该温度。在种子反应结束时,如果使用第二引发剂物料,则向反应物中添加第二引发剂物料以进一步减少乳液中的残余单体。再加热几小时后,将混合物冷却至室温(约 23℃),收集该乳液用于评估。

[0103] 在制备该聚合物时可以采用中和剂。中和剂的使用量应足以中和所有或部分聚合物酸基团。通过使用碱金属氢氧化物或碱金属氢氧化物与少量其他中和剂的组合可实现中和作用。如本领域内的技术人员所了解,可以使用多种其他中和剂。其他中和剂的选择和用量可以变化以达成所需的结果。然而,选择的类型和数量绝不能使得粘合剂不分散。优选的是使用铵、钠和氢氧化钾作为中和剂。

[0104] 乳液的 pH 至少为 7,通常约 8-12。在乳胶形成后,可以利用 pH 改性剂例如碱性溶液(如氢氧化钠、氢氧化铵、氢氧化锂等溶液)或缓冲液(如碳酸氢钠等)将乳液酸性改性为所需的 pH 程度。当聚合物的酸性基团通过添加碱来中和时,乳液的稳定性升高,但是聚合物的酸性基团和二氧化硅纳米粒子之间的氢键结合降低。另外,已经发现的是,包含多官能氮丙啶的组合物在低 pH 值(< 7)时迅速凝胶,因此有利的是乳液为碱性,以允许乳液涂布和固化以生成压敏粘合剂制品。

[0105] 针状二氧化硅溶胶可以通过各种方法掺入到丙烯酸酯粘合剂中。在一个实施例中,向针状二氧化硅溶胶中添加丙烯酸酯粘合剂的乳液,接着经由蒸发可选地移除水和复合溶剂(如果使用),从而使针状二氧化硅纳米粒子分散在丙烯酸酯粘合剂中。作为选择,可以向丙烯酸酯粘合剂的乳液中添加针状二氧化硅溶胶。优选地针状二氧化硅纳米粒子在低剪条件下共混以避免丙烯酸酯粘合剂沉淀。蒸发步骤可通过(例如)蒸馏、旋转蒸发或烘箱干燥来完成。在干燥前,乳液一般不显示压敏粘性,因此干燥至低于 5 重量%的水,优选地低于 1 重量%的水是理想的。由于湿度原因,可以理解粘合剂的含水量可以随时间而增加。

[0106] 优选地,制备好后立刻对粘合剂组合物涂覆。已经发现组合物的粘性随时间而增大,且相信这种粘性增大由二氧化硅纳米粒子的凝聚引起。

[0107] 乳液(包含粘合剂聚合物和二氧化硅纳米粒子,优选地为针状)),易于采用常规的涂覆技术在合适的柔性背衬材料上涂覆以生产粘合剂涂覆过的薄板材料。柔性背衬材料可以是常规用作条带背衬、光学膜或任何其他柔性材料的任何材料。用作常规条带背衬(可以用作粘合剂组合物)的柔性背衬材料的典型实例包括由纸张、塑料薄膜制作的那些,例如聚丙烯、聚乙烯、聚氨酯、聚氯乙烯、聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯)、醋酸纤维素、聚乳酸和乙基纤维素。

[0108] 背衬也可以由织物制备,例如由(例如)棉、尼龙、人造纤维、玻璃、陶瓷材料等合成材料或天然材料的线形成的织造物,或者非织造织物,如天然纤维或合成纤维或它们的共混物的气流纤网。背衬也可以由金属、金属化聚合物膜或陶瓷片状材料形成,背衬可以采

取常规已知的与压敏粘合剂组合物一起使用的任何制品的形式,例如标签、条带、指示牌、上盖、纪念邮戳等。

[0109] 使用改进的适合特殊基底的常规涂覆技术将上述组合物涂在基底上。例如,这些组合物能够通过例如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂,和压模涂覆等方法应用于各种固体基底。这些各种涂布方法使得组合物以不同的厚度设置在基底上,从而使得组合物有较宽的应用范围。涂覆厚度可以改变,但是预期涂覆厚度(干厚度)为 2 至 50 微米,优选地为 25 微米。乳液(包含粘合剂聚合物、二氧化硅纳米粒子和水)可以是任何随后涂覆所需的浓度,但是通常为 30 至 70 重量%的水,更通常地 50 至 65 重量%的水。通过进一步稀释乳液,或者局部干燥可以达到所需浓度。

[0110] 本发明的粘合剂适用于湿法层合应用中,同时该粘合剂也可以很好地应用于干法层合应用中,其中生成的层取决于高热和湿度条件。

[0111] 要开始,以所需的涂层厚度将压敏粘合剂涂覆背衬上,然后在层合前干燥。然后,将水喷在玻璃或其他基底上,有时连同少量的表面活性剂以降低水的表面张力,从而在基底表面获得薄水层。然后将膜适当地放置在基底上,并挤出大部分额外的水以生产基底/PSA/膜层合物。根据层合物所用的材料,层合物中剩余的水将在数天后被蒸发。

[0112] 对于干法层合,PSA 以所需的涂层厚度被涂覆在膜(背衬)上,并在层合前干燥。这种 PSA 涂覆膜接着利用压力和/或者高温粘附在基底表面上以结合该膜至基底表面。

[0113] 对于本发明粘合剂制品而言,用作柔性载体或背衬的合适材料包括但不限于纸张、乳胶饱和纸张、聚合物薄膜、醋酸纤维素膜、乙基纤维素膜、聚交酯、布料(即,由合成或天然材料形成的织造或非织造的片材)、金属箔和陶瓷片材。

[0114] 柔性支持物中所包括的材料的实例包括聚烯烃(例如聚乙烯、聚丙烯(含等规聚丙烯)、聚苯乙烯、聚酯、聚乙烯醇、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯,聚己内酰胺、聚偏二氟乙烯等。用于本发明中的市售的可用的背衬原料包括牛皮纸(得自 Monadnock Paper, Inc.)、玻璃纸(得自 Flexel Corp.)、纺粘聚乙烯和聚(丙烯),例如 Tyvek™ 和 Typar™(可得自杜邦公司)、以及可由聚(乙烯)和聚(丙烯)制成的多孔膜,例如 Teslin™(可得自 PPG Industries, Inc.) 和 Cellguard™(可得自 Hoechst-Celanese)。

[0115] 柔性支持物也可以包括防粘涂基底。当提供粘性无基材胶带时,通常使用这样的基底。防粘涂基底的实例在本领域中是众所周知的。作为实例,它们包括硅氧烷涂布的牛皮纸等。本发明的带材也可以掺入低粘附力背胶(LAB)。通常,该 LAB 被涂敷到与承载压敏粘合剂相对的条带背衬表面。LAB 在本领域中是已知的。

[0116] 本发明通过下面的实例进行举例说明,并非意图限制本发明的范围。在这些实例中,除非另外指出,所有的份数、比率、百分比均按重量计。下面的测试方法用来评估和表征实例中所制造的乳液 PSA。除非另外指出或描述,所有的原料均是市售的,例如得自 Aldrich 化学公司。

[0117] 实例

[0118] 这些实例仅仅是用于示例性目的,不意味着限制所附权利要求的范围。除非另外指明,否则实例以及说明书其余部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。

[0119] 缩写表

[0120]

缩写或商品名	说明
PSA-1	pH 为 4.3 的丙烯酸树脂乳液粘合剂 (FASTBOND 49), 可从 3M 公司 (St. Paul, MN) 商购获得。
PSA-2	ROBOND PS-90, pH 为 9 的丙烯酸树脂乳液粘合剂, 可从 Rohm & Haas (Philadelphia, PA) 商购获得。
PSA-3	乳胶粘合剂, 如以下所述合成实例 1 中制备。
PFAZ 322	三氮丙啶交联剂, 可从宾 Bayer Materials Science LLC (Pittsburgh, PA) 商购获得。
SNOWTEX UP	二氧化硅粒子, 得自 Nissan Chemical Industries Ltd. (Chiba-Prefecture, 日本)。
RHODACAL DS-10	十二烷基苯磺酸钠, 可从罗迪亚公司 (Rhodia) 商购获得。

[0121] 测试方法

[0122] 剥离粘合力测试

[0123] 除了使用玻璃基底代替不锈钢之外, 所使用的测试方法与测试方法 ASTM D 3330-78 相似。通过将涂层粘合剂涂覆到 50.8 微米 (2 密耳) 厚的聚酯膜上并干燥以赋予粘合剂干燥涂层约 38 微米 (1.5 密耳) 的厚度来制备条带样品。通过在条带上滚动 2 千克 (4.5 磅) 的辊子, 将两条 1.3 厘米 (0.5 英寸) 的这些条带条粘附到玻璃板上。平均这两个条带样品。压盘速度是 229 厘米 / 分钟 (90 英寸 / 分钟)。剥离力以每 0.5 英寸的盎司数测量, 并转换为牛顿 / 分米。

[0124] 剪切强度测试

[0125] 所使用的测试方法与测试方法 ASTM D-3654-78, PSTC-7 相似。通过这些条带涂覆到 50.8 微米 (2 密耳) 厚的聚酯膜上并干燥以赋予粘合剂干燥涂层约 38 微米 (1.5 密耳) 的厚度来制备条带样品。将这些 1.3 厘米 (0.5 英寸) 宽的条带条粘附到不锈钢板上, 并剪切至钢板上留下 1.3 厘米乘 1.3 厘米 (0.5 英寸乘 0.5 英寸) 的正方形。让 2 千克 (4.5 磅) 的砝码滚过粘附部分。1000 克的砝码被粘附到每个样品, 其被悬浮, 直到样品破坏。记录破坏时间和破坏模式。样品被一式三份地操作并平均。在 23°C 与 50% 相对湿度条件下进行这些测试。

[0126] 合成实例 1: 制备 PSA-3

[0127] 向 1 升不锈钢韦林氏 (Waring) 搅拌机容器中加入 360 克去离子水、8 克 RHODACAL DS-10、1.0 克氢氧化锂、1.2 克三乙醇胺、344 克丙烯酸 2-辛酯 (2-OA)、15 克丙烯酸 (AA) 和 15 克甲基丙烯酸甲酯 (MMA)。使用搅拌机低速设置 2 分钟使内容物均匀化, 然后倾入装备有温度计、带特氟隆叶轮的机械搅拌器、冷凝器和氮气进口管的 2 升树脂烧瓶中。接着加入 0.8 克过硫酸钾。在氮气层中, 以 250rpm 搅拌反应混合物并加热到 62°C。在整个反应期间, 维持搅拌和氮气层。在约 90°C 放热峰后, 加入 82 克去离子水。该间歇维持在 75°C 下 4 小时, 冷却并通过粗棉布过滤以提供固体 47.3%、布氏粘度 0.84 帕斯卡秒 (840cps) 和 pH 值

4.3 的胶乳粘合剂。使用库尔特 (Coulter) N4MD 粒子分析仪测得平均粒度为 0.14 微米。

[0128] 比较例 C1

[0129] 以 0.05% 的重量比率将 PFAZ 322 添加到 PSA-1 乳液粘合剂。在将交联剂混合到溶液中后, 粘合剂变成凝胶并不能被涂覆或测试。

[0130] 比较例 C2

[0131] 通过给溶液中添加浓缩的氢氧化铵同时用磁力搅拌器搅拌来增加 PSA-1 的 pH。利用 pH 计监控 pH 值的增加, 当 pH 值达到 9.0 后就停止碱的加入。加入 0.05% 的 PFAZ 322 时该碱性粘合剂溶液不会变成凝胶。以下所有有关 PSA-1 的参考文献是指 pH 值增加到 9.0。

[0132] 实例 1 和比较例 C3

[0133] PSA-1 与多种浓度的 SNOWTEX UP 共混。利用和不利用表 1 中所示的 PFAZ 322 来制备粘合剂溶液。没有 PFAZ 322 的样品是比较例 C3A-C3C。也从比较例 C2 制备比较样品。如上面的测试方法中所述, 测量从这些粘合剂乳液制得的条带的剥离粘合力和剪切强度。所列的重量百分比是相对于干燥聚合物计算的。列出了比较例 C8 来表示在针状纳米粒子不存在的情况下多官能氮丙啶交联剂的效果。

[0134] 表 1

[0135]

样品	重量% PFAZ 322	重量% SNOWTEX UP	玻璃上的剥 离粘合力 (N/dm)	剪切强度 (分钟)	破坏模式
C2	0	0	28	117	内聚
C3A	0	3	21	550	内聚
C3B	0	5	19	1258	内聚
C3C	0	7	16	3337	内聚
1A	0.01	3	18	1230	内聚 / 粘合混合
1B	0.01	5	16	3164	内聚 / 粘合混合
1C	0.01	7	15	> 10,000	未破坏
C8	0.01	0	27	2342	内聚

[0136] 表 1 的数据表示氮丙啶交联剂和二氧化硅纳米粒子的结合产生最高剪切值的粘合剂。

[0137] 实例 2 以及比较例 C4 和 C5

[0138] 将 PSA-2 与多种浓度的 SNOWTEX UP 共混。利用和不利用表 2 中所示的 PFAZ 322 来制备粘合剂溶液。没有 PFAZ 322 的样品是比较例 C5A-C5C。还在不使用 SNOWTEX UP 的条件下制备比较样品, 比较例 C4。如上面的测试方法中所述, 测量从这些粘合剂乳液制得的条带的剥离粘合力 and 剪切强度。所列的重量百分比是相对于干燥聚合物计算的。

[0139] 表 2

[0140]

样品	重量% PFAZ 322	重量% SNOWTEX UP	玻璃上的剥 离粘合力 (N/dm)	剪切强度 (分钟)	破坏模式
C4	0	0	42	48	内聚
C5A	0	3	46	666	内聚
C5B	0	5	46	8991	内聚 / 粘合混合
C5C	0	7	44	6923	内聚 / 粘合混合
2A	0.01	3	38	8547	内聚 / 粘合混合
2B	0.01	5	46	4308	内聚 / 粘合混合
2C	0.01	7	43	2829	内聚 / 粘合混合

[0141] 实例 3 以及比较例 C6 和 C7

[0142] 通过给溶液中添加浓缩的氢氧化铵,同时用磁力搅拌器搅拌来增加 PSA-3 的 pH 值。利用 pH 计监控 pH 值的增加,当 pH 值达到 9.0 后就停止碱的加入。加入 0.05% 的 PFAZ 322 时该碱性粘合剂溶液不会变成凝胶。以下所有有关 PSA-3 的参考文献是指 pH 值增加到 9.0。PSA-3 与多种浓度的 SNOWTEX UP 共混。利用和不利用表 3 中所示的 PFAZ322 来制备粘合剂溶液。没有 PFAZ 322 的样品是比较例 C7A-C7B。还在不使用 SNOWTEX UP 的条件下制备比较样品,比较例 C6。如上面的测试方法中所述,测量从这些粘合剂乳液制得的条带的剥离粘合力 and 剪切强度。所列的重量百分比是相对于干燥聚合物计算的。

[0143] 表 3

[0144]

样品	重量% PFAZ 322	重量% SNOWTEX UP	玻璃上的剥离 粘合力 (N/dm)	剪切强度 (分钟)	破坏模式
C6	0	0	34	134	内聚
C7A	0	1	21	285	内聚
C7B	0	5	19	485	内聚
3A	0.01	1	18	8216	内聚 / 粘合混合
3B	0.01	5	14	1773	内聚