[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C09J 7/02
C09J133/06 C09J151/06

# [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96193330.5

[43]公开日 1998年5月13日

[11]公开号 CN 1181777A

[22]申请日 96.4.9

[30]优先权

[32]95.4.20 [33]US[31]08/425,812

[86]国际申请 PCT/US96/04965 96.4.9

[87]国际公布 WO96/33246 英 96.10.24

[85]进入国家阶段日期 97.10.17

[71]申请人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 A·I·埃佛拉埃弛 M·D·比加特
B·S·门加尔奇

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 增粘的丙烯酸粘合剂

[57]摘要

一种粘合剂，包括（A）下列原料的聚合产物：(a) 25—100重量份可聚合组分，包括至少一种烷基含4—20个碳原子的（甲基）丙烯酸非叔烷基醇酯；(b) 0—75重量份可聚合组分，包括至少一种可与（a）共聚的增强单体，(a)+(b)为100重量份；(B)按100重量份(a)和(b)计，1—75份增粘剂；在所述原料中可有或无组分(B)；所述增粘剂包括由烃原料制成的水白色氢化树脂，其具有：(i)按单体在原料中的重量%计的保留芳香度大于50%；(ii)软化点为65—120℃；(iii) $M_z$ 小于1800；(iv)基本无分子量大于7000的馏分。

# 权　利　要　求　书

1. 一种粘合剂，它包括(A)下列原料的聚合反应产物：

(a)25-100 重量份可聚合组分，它包括至少一种其中的烷基含有 4-20 个碳原子的丙烯酸或甲基丙烯酸非叔烷基醇酯；和

(b)0-75 重量份可聚合的组分，它包括至少一种可与组分(a)共聚的增强单体，(a)和(b)的总量为 100 重量份；以及

(B)按每 100 重量份(a)和(b)组分的总量计，1-75 重量份增粘剂；

其特征在于在所述原料中可以存在或可以不存在组分(B)；

所述增粘剂包括由烃原料制成的水白色氢化树脂，所述增粘剂具有：

(i)按单体在原料中的重量百分数计的保留芳香度大于 50 %；

(ii)软化点为 65-120 ℃；

(iii)$M_z$ 小于 1800；

(iv)基本上无分子量大于 7000 的馏分。

2.如权利要求 1 所述的粘合剂，其特征在于所述增粘剂是表 2 烃树脂性能中所描述的增粘剂。

3，如权利要求 1 所述的粘合剂，其特征在于所述原料是基本上无溶剂的。

4. 如权利要求 1 所述的粘合剂，其特征在于所述原料还包括聚合引发剂。

5. 如权利要求 1 所述的粘合剂，其特征在于所述原料还包括种类和用量足以能聚合所述可聚合的组分(a)和(b)的热引发剂或光引发剂。

6. 如权利要求 1 所述的粘合剂，其特征在于所述原料还包括交联剂。

7. 如权利要求 1 所述的粘合剂，其特征在于所述粘合剂选自压敏粘合剂或热活化粘合剂。

8.一种包括粘合带背衬或剥落衬里和权利要求 1 所述的粘合剂层的片材。

9. 如权利要求 1 所述的粘合剂，其特征在于将原料置于选自紫外光、电子束和γ 射线的辐射下制备聚合反应产物。

10. 如权利要求 1 所述的粘合剂，其特征在于在聚合过程中组分(B)存在于原料中。

# 说　明　书

## 增粘的丙烯酸粘合剂

### 发明的领域

本发明涉及增粘的丙烯酸粘合剂和增粘的丙烯酸压敏粘合剂。

### 发明的背景

在本领域中已知使用丙烯酸粘合剂，包括热融粘合剂、热活化粘合剂和压敏粘合剂在各种基材(如金属、印刷表面、塑料等)上进行粘合。丙烯酸粘合剂，尤其是丙烯酸压敏粘合剂由于其透明度和优良的老化性能而为人们所知晓。在许多文献中报导了丙烯酸压敏粘合剂的制备，这些文献包括，例如美国专利Re24,906(Ulrich)、4,181,752(Martens 等)、4,952,650(Young 等)以及4,569,960(Blake)。虽然丙烯酸粘合剂具有通用性，但是在某些基材上，如某些类型的汽车漆和低表面能(low energy)烯烃表面常用的丙烯酸粘合剂不能很好地粘合。业已对改进丙烯酸粘合剂在这些类型表面上的粘合力(即增加干粘性)进行了研究，通常采用的是对基剂(base)丙烯酸聚合物进行增粘。各种类型的增粘树脂包括酚改性的萜烯、烃树脂(如聚乙烯基环己烷和聚叔丁基苯乙烯)和松香树脂(如松香甘油酯和松香季戊四醇酯)。

由于多数丙烯酸压敏粘合剂的高溶解度参数以及在这些粘合剂和许多增粘树脂之间存在的特殊潜在相互作用，配方设计师可获得的对增粘树脂的选择是有限的。作为一类树脂，烃基增粘树脂类，尤其是氢化的烃树脂类由于其非极性性质而特别不适用于配制极性丙烯酸粘合剂。

在各种丙烯酸压敏粘合剂中，松香酸基增粘树脂以及经挑选的酚改性萜烯和α-蒎烯基树脂表现出良好的性能。但是，在丙烯酸粘合剂中使用有限范围的这些增粘树脂仍存在一些问题。增粘的丙烯酸压敏粘合剂制剂通常变色或变黄。这些增粘丙烯酸压敏粘合剂的变黄外观是许多这类增粘树脂固有的特殊的黄色色调的直接后果。即使使用较浅颜色级别的树脂，通过老化和暴露在光线下，这种变色也会变得相当明显。无增粘剂的丙烯酸粘合剂常具有优良的老化性能。

增粘的丙烯酸压敏粘合剂还会变浑浊，表明存在于许多丙烯酸酯压敏粘合剂组合物中的透明度特性受到损害。这种浑浊表明增粘树脂和丙烯酸聚合物之

间有限的或不完全的相容性。相容性降低会导致粘合力性能随老化而下降，表现为粘性下降或剥离粘合力的降低。在某些情况下，向含有丙烯酸单体、聚合物、低聚物及其任何几者之间的混合物的粘合剂组合物中加入增粘树脂会是透明的并是相容的。但是，除去溶剂以后、固化粘合剂或经过老化，粘合剂会变得浑浊，表明在增粘剂和丙烯酸基剂聚合物之间具有某些不相容性。

除了增粘的丙烯酸粘合剂的浑浊和稳定性损失以外，当存在增粘树脂时，在丙烯酸本体聚合反应期间可观察到其它有害的效果。根据增粘树脂的结构，加入增粘树脂的不合乎要求的效果包括抑制或延缓聚合反应和/或改变最终聚合物的结构(如果增粘树脂起链转移剂或链中止剂的作用)。这种效果会不利地影响在这些增粘树脂的存在下聚合的丙烯酸酯类的性能和稳定性。链中止还会形成不合要求的高残余挥发性物质。

美国专利 4,243,500 和 4,311,759(Glennon)描述了增粘的压敏粘合剂，它包括单官能的丙烯酸酯、溶解在单体中的基本饱和的增粘树脂、非晶体弹性材料和辐照响应的引发剂。

美国专利 5,028,484(Martin 等)描述了在光致聚合的丙烯酸酯中使用 5-50 份聚叔丁基苯乙烯增粘树脂。所述丙烯酸酯的烷基具有 4-12 个碳原子，并能与 0-15 份极性单体或 0-30 份中等极性的单体进行共聚。

美国专利 4,988,742(Moon 等)描述了使用氢化的松香酯增粘树脂增粘丙烯酸三元共聚物。美国专利 4,726,982(Traynor 等)描述了丙烯酸酯和 N-乙烯基内酰胺的增粘交联丙烯酸共聚物。欧洲专利申请 0-342,808 描述了用氢化的松香酯增粘的丙烯酸共聚物。

美国专利 5,130,375(Bernard 等)描述了使用活性松香基增粘剂改性丙烯酸压敏粘合剂，使得粘合剂具有改善的高温性能和剥离粘合力。通过辐照固化，增粘剂与聚合物主链交联或接枝。

欧洲专利申请 196,844(Jacob 等)描述了使用增粘剂乳液增粘丙烯酸胶乳。所述增粘剂主要为与 10-60 重量% 芳族单体混合在一起的 C-5 或$(C-5)_2$。

欧洲专利申请 383,497(Yeadon 等)描述了使用非氢化的 $M_w$ 低于 2,000 并且芳族含量为 35-85 % 的烃树脂增粘至少含有 40 重量% 丙烯酸丁酯的丙烯酸聚合物。通过新的干燥的涂层的透明度来判断树脂的相容性。

美国专利 5,013,784 、 5,095,065 和 5,164,441 以及 PCT 专利申请 WO 90/15111 和 WO 91/18070(均转让给了 Exxon)描述了制备具有增强的剥离粘合力和高粘性的增粘丙烯酸共聚物胶乳的组合物和方法。在这些方法的描述中，

增粘剂被溶解在单体中并存在于聚合反应的过程中。所述增粘剂被限定为氢化的树脂(烃、松香或多萜烯)。使用在环境温度在单体中的溶解度作为增粘剂的选择标准，但是没有提到在最终聚合物中增粘剂的相容性。所述烃被限定为平均分子量约为 500-5,000 并且芳族含量至少为 10 重量% 的树脂。并且描述了在干燥后不久即进行的剥离和剪切试验，未进行长期老化试验(剥离、剪切和老化试验可揭示增粘剂的相容性趋势)。同时，对干燥的粘合剂不提透明度要求，即粘性的但浑浊的粘合剂仍然是可接受的。

目前需要一种具有优良老化和光稳定性能的透明、增粘的丙烯酸粘合剂组合物。

还需要一种稳定的、透明的、增粘的粘合剂组合物，它包含极性丙烯酸粘合剂和氢化的烃增粘树脂，它能防止这些混合物常见的不混溶性。

还需要一种增粘的丙烯酸粘合剂组合物，在这种组合物中增粘剂基本不影响(甲基)丙烯酸酯和其它自由基可聚合单体的本体聚合，特别是辐照聚合。

## 发明的概述

本发明提供一种粘合剂，它包括(A)下列原料的聚合反应产物:

(a)25-100 重量份可聚合组分，它包括至少一种其中的烷基含有 4-20 个碳原子的丙烯酸或甲基丙烯酸非叔烷基醇酯；和

(b)0-75 重量份可聚合的组分，它包括至少一种可与组分(a)共聚的增强单体，(a)和(b)的总量为 100 重量份；以及

(B) 1-75 重量份(按每 100 重量份(a)和(b)组分的总量计)增粘剂。

在所述原料中可以存在或可以不存在组分(B)。所述增粘剂包括由烃原料制成的水白色氢化树脂。这种增粘剂具有:

(i)按单体在原料中的重量百分数计的保留芳香度(retained aromaticity)大于 50 %；

(ii)软化点为 65-120 ℃；

(iii)$M_z$ 小于 1800；

(iv)基本无分子量大于 7000 的馏分。

本发明的其它特征和优点将描述如下，部分这些特征和优点可从下列描述中得知，或者可以从本发明的实施中获得。可通过在书面的描述和权利要求中特别指出的方法和制品实现本发明的目的并获得本发明的其它优点。

应该理解前面的概述和下面的详细描述是例举性的和说明性的，用于对本

发明的权利要求进行更详细的说明。

发明的详细描述

本发明粘合剂是用保留芳香度大于 50 %(按单体在原料中的重量计),较好大于 70 %，最好大于 80 %的水白色氢化的芳烃增粘树脂增粘的丙烯酸聚合物。所述保留芳香度较好的范围为 70-95 %，最好为 80-95 %。

适用的增粘树脂的 Z 平均分子量约为 500-1800，较好约 600-1500，最好为 650-1200 。在本发明较好的实例中，增粘树脂的 Z 平均分子量约为 700-1100。Z 平均分子量还较好小于 1500，最好小于 1200，优选小于 1000。

适用的增粘树脂还宜具有多分散度($M_w/M_n$)小于 2.5，较好小于 2.1，最好小于 1.9 的较窄的分子量分布。分子量特性是通过凝胶渗透色谱法用聚苯乙烯刻度基准，随后按下列方程式转化成聚异丁烯刻度基准测定的:

$$(1) \qquad \log(M_{w\ 聚异丁烯}) = 1.1 \times \log(M_{w\ 聚苯烯}) - 0.517$$

该方法详细描述在 WO-A-91-07472(Luvinh)，该专利文献列于此引为参考。

这些增粘树脂的软化点(用 ASTM-28 测定的环球法软化点)常约为 40-120 ℃，较好约 65-100 ℃。

经过氢化以后这些树脂是透明的，基本无色。这些树脂较好是水白色的。“水白色”树脂是指熔融 Gardner 颜色约小于 2 的树脂。最好的树脂的熔融 Gardner 颜色小于 1 。

该树脂最好在氢化后显示出大于 24 赛波特(10%在甲苯中的溶液)的初始颜色。

适用的增粘树脂是氢化石油烃树脂，它可由主要的芳香单体催化聚合制得。经过聚合和氢化以后，用核磁共振(NMR)测定，这些芳香单体保留至少 20 %芳香质子，最好至少保留 24 %芳香质子。芳香度是用通常采用的方法通过质子 NMR($^1$H-NMR)分析测定的。“保留芳香度”是氢化树脂的质子 NMR 与氢化前聚合树脂的质子 NMR 的芳香度之比。该方法详细描述在 WO-A-91-07472(Luvinh)。

可使用下列方法制备增粘树脂:

(a)在 Friedel-Crafts 聚合条件下，在 0-40 重量%(按聚合混合物的重量计)

链转移剂的存在下，聚合沸点为 135-220 ℃、含有至少 40 重量％乙烯基芳香单体含量的蒸气裂解的馏出液或馏分；以及

(b)催化氢化(a)的产物，保留至少 75 ％的芳香度。

增粘树脂最好由等同于中心馏分(Heartcut Distillates)或 HCD 的石油馏分和 0-40 重量％链转移基催化聚合制得。该树脂常由含下列组分的乙烯基芳香气流制得:

| 组分 | 典型的含量 | 典型的中心馏分 |
|---|---|---|
| 苯乙烯 | 1-15 | 8 |
| 苯乙烯烷基衍生物 | 15-40 | 25 |
| 茚 | 5-20 | 10 |
| 茚的烷基衍生物 | 3-15 | 10 |
| 非活性组分 | 15-76 | 47 |

这种气流可由沸点为 135-220 ℃的蒸气裂解石油馏出液或馏分制得，只要它们含有或经改性含有足够的乙烯基芳香组分即可。例如，可将基本纯的苯乙烯组分加入除苯乙烯外其余都能满足本描述的市售石油馏出液产物中。在这种情况下，证实含有 11.4 重量％苯乙烯、 31.6 重量％苯乙烯烷基衍生物、 17.1 重量％茚、 5 重量％茚的烷基衍生物和 34.9 重量％非活性组分的乙烯基芳香气流是合适的树脂原料。

烃树脂的聚合一般采用美国专利 4,078,132(Lepert)所述的方法，该专利列于此引为参考。根据该专利的描述，在聚合过程中导入支链的脂族烯烃作为链转移剂以获得低的软化点和窄的分子量分布。尽管该专利文献描述了基本非芳香的不饱和热塑性树脂的制备，但是该方法可用于含有中心馏分的原料流或含有一种或多种乙烯基芳香单体的原料流以获得高芳香的前体树脂，对该前体树脂进行氢化可获得本文所述的增粘树脂。所述原料流应含有至少 40 重量％(按可聚合单体的总量计)，最好至少 50 重量％乙烯基芳香单体。

当在温度为-20-100 ℃，最好为 30-80 ℃，在 Friedel-Crafts 催化剂(如氯化铝($AlCl_3$))的存在下，并在支链活性烯烃链转移剂(最好为异戊烯、 dimates 或其混合物)的存在下进行聚合时，美国专利 4,078,132 的聚合方法特别适用。当用量为美国专利 4,078,132 所述的适当的量时，可使用许多支链活性烯烃化合物。某些化合物(如异戊烯)是高活性的，可有利地使用少量的这些化合物以控制软化点和分子量分布。按中心馏分或乙烯基芳香原料流的总重量计，活性链转移剂的适用量通常为 10-20 重量％，较好为 10-15 重量％。 Hughes 等的美国专利

4,514,554(列于此引为参考)所述的方法条件也描述了包括异戊烯的石油馏分原料的聚合。

一般使用 Malatesta 等的美国专利 4,629,766(列于此引为参考)所述的方法进行氢化，但是也可使用其它常规的氢化手段，通常，在 10-300kg/cm$^2$ 的压力使用 200-300 ℃的温度，并使用氢化或加氢处理催化剂，例如 VIII 族金属，如镍、钯、钴、钌、铂和铑， VI 族金属，如钨、铬、钼，以及 VII 族金属，如锰、铜。可以以单独的形式或两种或多种金属组合的形式，以金属形态或以活化形态使用这些金属，还可以直接使用或载带在固体载体(如氧化铝或氧化硅-氧化铝)使用之。较好的催化剂如美国专利 4,629,766 所述是含有载带在γ-氧化铝载体上的硫化的镍-钨催化剂，新的该催化剂的表面积为 120-300m$^2$/g，并含有 2-10 重量％的镍和 10-25 重量％的钨。进行氢化时氢的压力通常为 20-300 大气压(2.03 × 10$^5$-3.09 × 10$^7$N/m$^2$)，较好为 150-250 大气压(1.52 × 10$^7$-2.53 × 10$^7$N/m$^2$)。芳香树脂氢化的其它描述可参见美国专利 3,926,878 和 WO-A-91/07472 。

最好在一定的温度、压力和时间下使用有效的催化剂进行氢化，以保留至少 75 %，较好至少 80 %，最好至少 85 %。优选至少 90 % 的芳香度。最佳的氢化方法可按照上面描述的方法根据经验进行选择。

可使用含有约 25-100 重量份的至少一种丙烯酸烷酯单体和约 0-75 重量份增强共聚单体的原料制备本发明粘合剂。

适用于实施本发明的丙烯酸酯单体是其均聚物玻璃化温度小于约 0 ℃，最好小于约-20 ℃的单体。适用的丙烯酸烷酯单体是烷基部分具有 4-20 个碳原子、较好为 4-18 个碳原子，最好为 4-14 个碳原子的单官能(甲基)丙烯酸非叔烷基醇酯。适用的丙烯酸烷酯单体的例子包括，但不限于，丙烯酸正丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸(2-乙基)己酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸正十二烷酯及其混合物。

较好的是，将其均聚物玻璃化温度($T_g$)大于约 15 ℃，较好大于 25 ℃的单烯键不饱和增强共聚单体与丙烯酸单体共聚。适用的可共聚单体的例子包括，但不限于，(甲基)丙烯酸、衣康酸、 N-乙烯基吡咯烷酮、 N-乙烯基己内酰胺、取代的(甲基)丙烯酰胺，如 N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯腈、丙烯酸 2-羧基乙酯、马来酸酐，及其混合物。其它合适的极性单体包括单官能不饱和单体，它具有高的酯基团对于烷基取代基烃的相对量，并且这些单体的溶解度参数比高级烷基取代的丙烯酸酯和乙烯基酯的溶解度参数高。这些单体的例子有甲基丙烯酸

酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等。也可适用非极性单体如丙烯酸异冰片基酯。

当使用增强共聚单体时，在组合物中丙烯酸烷酯的含量约为 25-99 重量份，增强共聚单体的含量为 1-75 重量份，其总量为 100 重量份。各种单体适用的量随要求的粘合剂性能的不同而不同。$T_g$高于 15 ℃的单体的较大的用量(如约 40-75 重量份)会形成可热活化的粘合剂组合物，而较小的用量(如小于约 40 重量份)会形成压敏粘合剂组合物。

一般来说，按 100 重量份单体和共聚单体计，原料较好含有至少 2 重量份共聚单体，最好含有至少 5 重量份共聚单体。对于压敏粘合剂，按 100 重量份单体和共聚单体计，共聚单体的量较好约为 1-30 重量份。对于其中的共聚单体是丙烯酸或甲基丙烯酸的压敏粘合剂，按 100 重量份单体和共聚单体计，共聚单体的量较好为 1-15 重量份。

在本文中，术语“共聚物”包括三元共聚物、四元共聚物等。极性共聚单体包括强氢键形成能力的单体，如酸、酰胺、酸酐、内酰胺、腈和中等极性共聚单体. 如丙烯酸低级(1-3 个碳原子)烷酯和低级烷基(1-3 个碳原子)乙烯基酯。

烃树脂(即增粘剂)的用量可约为 1-75pph(每 100 重量份丙烯酸烷酯单体和一种或多种任何任选的共聚单体的重量份数)。通常，在粘合剂中烃树脂的含量约为 2-50pph。较好的是，烃树脂的含量约为 3-45pph，最好约为 5-30pph。

在本发明的实施中，当与粘合剂是至少一种丙烯酸烷酯单体和极性共聚单体的共聚物的丙烯酸粘合剂组合使用时，增粘树脂特别有用。一般来说，加入具有较高均聚物玻璃化温度的共聚单体，特别是极性共聚单体如丙烯酸，可增加粘合剂的粘结力，从而使粘合剂具有较强的剪切强度。市售氢化烃增粘树脂常与极性单体或具有氢键极性单体的丙烯酸聚合物不相容，这些增粘粘合剂常具有低的剪切强度，经一段时间老化后该粘合剂与基材的粘合力会下降。本发明粘合剂最好是透明的并基本无色.

在本发明实施中，可使用的丙烯酸聚合物的聚合技术包括，但不限于，常规的乳液聚合、溶剂聚合、本体聚合和辐照聚合(包括使用紫外光、电子束和γ辐照的活化)技术。原料可包括聚合引发剂，特别是种类和用量足以聚合可聚合组分(a)和(b)的热引发剂或光引发剂.

溶剂聚合在本领域中是众所周知的，它描述在各种文献中，如美国专利 Re24,906(Ulrich)和 4,554,324(Husman 等)。简单地说，该方法是向反应容器中加入单体、合适的溶剂(如乙酸乙酯)和任选的链转移剂，加入自由基引发剂，

吹入氮气并将该反应容器保持在升温下(通常约 40-100 ℃)直至反应完成(通常约 1-20 小时，取决于批量和温度)而实施的。合适的自由基引发剂是市售的，如购自杜邦公司商标为 VAZO 的商品。具体的例子包括 Vazo™64(2,2'-偶氮二异丁腈)和 Vazo™52 。合适的引发剂还包括氢过氧化物类，如叔丁基化过氧氢，以及过氧化物类，如过氧化苯甲酰和过氧化环己烷(cyclohexane peroxide)。可将烃树脂在聚合前加入单体中，或者在聚合后加入粘合剂混合物中。

乳液聚合也描述在美国专利 Re24.906 中，它将单体加入在反应容器中的蒸馏水、乳化剂和合适的引发剂中，吹入氮气并加热(通常加热至约 25-80 ℃的温度)直至反应完成。也可将烃树脂在聚合前加入单体中，或者在聚合后加入粘合剂混合物中。

本发明粘合剂也可用本体聚合方法制得，在该方法中将包括单体、增粘树脂和自由基引发剂的粘合剂组合物涂覆在平坦的基材(如聚合物膜)上并在低的氧压(即小于 1000ppm ，最好小于 500ppm)下将其暴露在能量源下直至聚合基本完成(即残余单体少于 10 % ，最好少于 5 % )。

或者，可用例如聚合物膜封闭形成显著的无氧气氛。在一个实例中，可在聚合前将膜叠合在涂覆的粘合剂组合物表层上。在另一个实例中，将粘合剂组合物置于可任选密封的袋中，随后将其暴露在能量(如热或紫外辐照)下形成粘合剂。接着可将该粘合剂从袋中取出使用，或者将袋置于热融涂覆机中，将其涂覆在基材上形成粘合带或其它类型的粘合剂涂覆基材。在形成粘合剂涂覆基材的情况下，袋材料应能与袋中的粘合剂一起进行热融涂覆，袋材料不应对要求的粘合剂最终性能造成不利影响。

较好的是，粘合剂组合物基本无溶剂。在本文中，术语“基本无溶剂”是指不使用大量的溶剂(即小于涂覆组合物的 5 重量% ，较好小于约 2 % ，最好不加入额外的溶剂)制得的粘合剂。粘合剂的制备包括用于聚合单体作为粘合剂的方法，以及用涂覆法制造最终制品(如用粘合剂制得的粘合带)的方法。术语“溶剂”是指水和用于工业中在工艺中是挥发性的常规有机溶剂。这些有机溶剂包括，例如甲苯、庚烷、乙酸乙酯、甲乙酮、丙酮及其混合物。

也可采用其它聚合方法，如美国专利 4,619,979(Kotnour 等)和美国专利 4,843,134(Kotnour 等)(均列于此引为参考)所述的连续自由基聚合法制备本发明粘合剂。

可使用任何一种上面所述的聚合方法将本发明粘合剂配制成热融粘合剂和/或热活化粘合剂。热活化粘合剂是那种在室温无粘性，但通过加热产生粘

性的粘合剂。

在本发明较好的实例中，将烃增粘树脂溶解在丙烯酸酯单体或丙烯酸糊浆中。在本文中，术语“糊浆”是指一种混合物，根据所采用的涂覆方法将其增稠至可涂覆的粘度(即较好约为 300-10,000 厘泊或更高)，它包括其中的单体已部分聚合形成糊浆的混合物，以及用填料(如二氧化硅等)增稠的单体混合物。较好的是，本发明糊浆是用本领域已知的并且可被热能或辐照(如紫外光)活化的自由基引发剂对单体进行部分聚合形成的。在某些情况下，最好向糊浆中加入额外的单体以及再加入光引发剂和其它助剂。向丙烯酸酯单体或糊浆中加入至少一种有效量的自由基引发剂。随后将混合物涂覆在任选地涂覆有剥离涂层的基材(如透明的聚酯膜)上，在富氮气氛中置于紫外光辐照下形成压敏粘合剂。或者，可用第二层剥离涂覆的聚酯膜覆盖涂覆的粘合剂以除去氧气。紫外辐照最好由发射光谱主要约在 280-400nm，峰值约在 350nm，光密度约小于 20 毫瓦/平方厘米($mW/cm^2$)的紫外灯提供。可将粘合剂置于第二能源中进行随后的辐照以交联或进一步固化粘合剂。这种能源包括热、电子束、γ 辐照和高能紫外灯(如汞弧灯)。本发明粘合剂组合物特别适宜于用紫外辐照进行聚合，因为适用的烃增粘树脂在混入组合物以后不会分相(以粘合剂浑浊或不透明为证)并且不会产生能抑制(即完全终止)或延缓聚合过程并导致不合要求的高残留单体/挥发性低聚物含量的颜色(如黄色)。

在另一个实例中，在粘合剂组合物中使用热活化引发剂。可将该组合物涂覆在经剥离处理的膜上，用第二层经剥离处理的膜覆盖之，将该复合物置于传热流体中，加热至足以有效聚合的温度。

适用的自由基引发剂包括热和光活化引发剂。适用的热自由基引发剂的例子包括上面溶剂聚合中所述的热引发剂。在一个较好的实例中，引发剂是光引发剂，包括但不限于，取代的甲基苯基酮如 2,2-二甲氧基-2-2 苯基甲基苯基酮，苯偶姻醚如苯偶姻甲醚，取代的苯偶姻醚如茴香偶姻甲醚，取代的α-乙酮醇如 2-甲基-2-羟基丙酰苯。共聚光引发剂也是适用的。光引发剂的用量取决于其类型和分子量，按 100 重量份单体和任选的共聚单体计，其用量约为 0.001 重量份(pph)-5pph。较好的用量约为 0.1-1pph。

也可对压敏粘合剂进行交联以形成更大的剪切强度。对于辐照固化，适用的交联剂包括多官能丙烯酸酯类，如美国专利 4,379,201(Heilman)所述的交联剂，包括但不限于 1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2-乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯，及其混合物，光活化的三嗪类，如美

国专利 4,329,384(Vesley 等)、 4,330,590(Vesley)和 4,391,687(Vesley)所述的三嗪，可共聚的芳香酮共聚单体，如美国专利 4,737,559(Kellen 等)所述的芳香酮，有机硅烷类，苯酮类，异氰酸酯类和二酰胺类。

一般交联剂的用量约为 0.002-5pph ， 最好约 0.01-0.5pph 。该用量取决于交联剂的官能度和分子量以及要求的粘合剂性能。

可使用物理交联剂，如 Husman 等的美国专利 4,554,324(列于此引为参考)披露的可共聚的大单体。大单体适用的量约为 1pph-20pph ， 最好为 2-10pph 。

可在组合物中加入获得要求性能所需量的其它助剂，只要它们不影响要求的粘合剂最终性能即可。适用的助剂包括染料、颜料、二氧化硅、疏水性二氧化硅、纤维素、纤维、玻璃或聚合物珠、聚合物颗粒、导电性或导热性颗粒。

压敏粘合剂可以以粘合剂物质以带状置于剥离衬里上的转移粘合带、载体层位于两层粘合剂之间的双涂覆粘合带、或者粘合剂置于永久性背衬上的压敏粘合带的形式提供。剥离衬里包括，例如纸、聚合物膜、纺织或无纺织物，它们至少在一个主表面上，最好两个主表面都用剥离试剂(如硅氧烷、全氟多醚、TEFLON™等)处理。永久性粘合带背衬包括、但不限于纸、泡沫塑料片(如丙烯酸泡沫，聚乙烯泡沫，聚氨酯泡沫)、聚合物膜和片、金属箔和纺织和无纺织物。用于双涂覆粘合带的载体层包括那些适合于作为永久性粘合带背衬的材料并且可以在粘合带的每一侧具有不同的粘合剂。例如，将本发明压敏粘合剂置于载体层的一侧，在载体层的另一侧放置第二种粘合剂。第二种粘合剂可以是相同的或不同类型的压敏粘合剂，如丙烯酸、合成橡胶、天然橡胶、或硅氧烷压敏粘合剂、热熔性或热固性粘合剂。可将粘合剂转移带层压在背衬或载体上，或者将粘合剂组合物涂覆在载体背衬上并原位固化之制得本发明粘合带。

当需要泡沫状压敏粘合带时，单体或糊浆可含有微球。适用的微球的粒径约为 5-200 微米，较好约为 10-80 微米。适用的市售微球包括购自 Kema Nord Plastic 商品名为 “ Expancel ” 的可膨胀微球以及购自 Matsumoto Yushi Seiyaku 名为 “ Micropearl ” 的微球。这些微球可加热膨胀并以膨胀的形态混入粘合剂组合物中，或者以未膨胀的形态加入粘合剂组合物中，随后加热，形成泡沫状粘合带。也可使用玻璃或陶瓷微球。微球的适用量为压敏粘合剂组合物体积的约 2 %-75 %。

也可根据美国专利 4,415,615(Esmay 等)(列于此引为参考)所述对压敏粘合剂组合物进行发泡以形成泡沫状粘合带。

或者，也可使用例如美国专利 4,894,259(Kuller)、 4,818,610(Zimmerman

等)和 4,895,783(Zimmerman 等)所述的方法使使用本发明压敏粘合剂的粘合带形成多层粘合带。

本发明粘合剂适合于在各种不同的表面上，包括低表面能表面如热塑性烯烃、热塑性聚氨酯、乙烯丙烯二烯单体橡胶、挡风条、汽车车体侧嵌条、汽车油漆表面、其它塑料表面和金属表面上进行很好地粘结。还可将粘合剂施涂在基材上制成标签、医用粘合带、装饰带、外科被单等。

在室温经三天老化后的 90° 剥离粘合力至少为 11N/dm 表明本发明粘合剂特别适合于在汽车油漆表面上使用。

下面非限制性的实施例用于进一步更详细地说明本发明。

试验方法

静态剪切强度试验 1

将一条 1.27 × 2.54cm 的压敏粘合带层压在 20mil(0.51mm)厚尺寸约 2.54 × 5.08cm 经阳极处理的铝板上。将第二块相同尺寸的板置于粘合带上使之有 2.54cm 重叠，并使两块板的顶端相互间以相反的方向伸出。随后用 6.8kg 钢辊碾压试样，使试样与板的总接触面积为 1.27 × 2.54cm 。用作第二块板的基材可以是不锈钢(SS)或者是如下面剥离粘合力试验中所述的指明油漆种类的漆面板。将制得的板在室温(即约 21 ℃)至少保压(dwell)1 小时。随后将板置于 70 ℃的烘箱中并与垂直成 2° 夹角放置以防止剥落。将 500g 重物悬挂在试样的自由端。以分钟为单位记录负荷试样从板上剥落所需的时间。如果在 10,000 分钟内不发生剥落，则终止试验，将结果记为 10,000+分钟。

静态剪切强度试验 2

根据 ASTM D3654M-88 进行本试验。用轻微的压力将 1.27cm 宽，约 6cm 长的试样施加在不锈钢试验板上并有约 2cm 与试验板重叠。粘合带的自由端临时地用一剥离表面支承。用 2kg 硬质橡胶包覆的钢辊对试样碾压 6 次，修整试样使之有 12.7 × 12.7mm 与不锈钢板叠合。随后将不锈钢板以与垂直约成 2° 的夹角(防止粘合带从不锈钢板上剥离)安装在试验架上并向粘合带的自由端施加 1kg 的负荷。以分钟为单位记录剥落所需的时间。 10,000 分钟后终止试验。如果不久就发生剥落，记录粘合剂剥落方式。

90°剥落粘合力

将压敏粘合剂片层压在 5mil(0.127mm)厚经阳极处理的铝片上。从中切下一条 1.27 × 11.4cm 的粘合带并施加在一金属基材上，所述金属基材涂有下列底漆/透明漆汽车油漆组合物中的一种:

| | |
|---|---|
| RK-8010 | 购自杜邦公司 |
| E-176 | 购自 BASF |
| UCC-1000 | 购自 PPG Industries |
| RK-3939 | 购自杜邦公司 |
| RK-8004 | 购自杜邦公司 |

接着用 6.8kg 硬质橡胶辊对试条来回碾压 4 次。试验前，将试验在下列条件下老化:

| | |
|---|---|
| A | 室温 5 秒钟 |
| B | 室温 20 分钟 |
| C | 室温 3 天 |
| D | 70 ℃ 5 天 |

老化后，将试样安装在 Instron™拉伸试验机上，将粘合带以 90° 角度以 30.5cm/分钟和 1.27cm/分钟的速度拉出。测得的结果以磅/0.5 英寸为单位，将其换算成牛顿/分米(N/dm)。

180°剥离粘合力

根据 ASTM D3330-87 进行本试验。将一条 1.27cm 宽和约 20cm 长的粘合带粘合在试验板的一端，固定另一端使得试条不与试验板接触。随后用 2kg 硬质橡胶包覆的钢辊碾压试条并保压不同的时间。所采用的试验板和保压时间在各个实施例中规定。接着将粘合带的自由端向内折叠，以 30cm/分钟的反向剥离速率在聚丙烯表面，或者以 228cm/分钟的反向剥离速率在玻璃表面上测量 180°玻璃粘合力。记录剥离力。除非另有说明，所有的剥落方式都是粘合剂从试验基材上的剥落方式。

烃树脂

用于这些实施例中的芳香烃增粘树脂是根据上面的描述制得的，其性能特征列于表 2 。

表 2　　烃树脂性能

| | |
|---|---|
| 软化点 | 98 ℃ |
| 凝胶渗透色谱法分子量 | |
| $M_w$(重均分子量) | 520 |
| $M_n$(数均分子量) | 330 |
| $M_w/M_n$(多分散度) | 1.6 |
| $M_Z$(Z 平均分子量) | 900 |
| 芳香度[1] % | 27 |
| 玻璃化温度(DSC 中点) | 51 ℃ |
| Saybolt 颜色(10 % 在甲苯中的溶液) | 28 |
| 老化 Gardener 颜色(50 % 在溶剂中的溶液) | 5 |
| 在 175 ℃ 5 小时 | |
| 熔融 Gardner 颜色 | <1 |
| 蜡雾点[2] | 70 ℃ |
| 挥发性、重量 %(在 175 ℃ 5 小时) | 1.2 |

(1) %芳香质子(按芳香单体计约 95 % )

(2)20Escorene EVA UL7750， 40 树脂， 40 石蜡(65C MP)

实施例 1

如下制得压敏粘合剂组合物：将 54 份丙烯酸异辛酯(IOA)、 36 份丙烯酸丁酯(BA)、 10 份丙烯酸(AA)和 0.04 份苯偶酰二甲基缩酮光引发剂(Escacure™ KB-1，购自 Sartomer Co.)在密闭的容器中混合并吹入氮气，在连续地吹入氮气的同时，用紫外黑灯(GE F15T8 BL，购自通用电器公司，用黑带子部分结系使按照工业标准 G 电源(unit)测得的光密度约为 0.15mW/cm$^2$)辐照，形成可涂覆粘度估计约 3000 厘泊的糊浆。向糊浆中另外加入 0.16 份苯偶酰二甲基缩酮、 0.15 份 2,4-二(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-s-三嗪、 20 份上述烃树脂和 0.06 份 1,6-己二醇二丙烯酸酯。混匀后，将混合物以 0.076 毫米的厚度用刮刀涂覆在已涂覆硅氧烷剥离涂层的透明聚酯膜上。随后在氮气惰性室(50ppm 氧)将其置于 90 % 发射光谱位于 300-400nm，峰值位于 350nm 的荧光黑灯下辐照。本方法形成压敏粘合剂转移带。在涂覆卷材的上方和下方使用荧光黑灯在 1.2mW/cm$^2$(G 电源)辐照 2.2 分钟，并增至 2.2mW/cm$^2$ 辐照 4.4 分钟。

按照美国专利 4,415,615(Esmay 等)所述制得泡沫塑料片材料并用聚酰胺树

脂底涂之。随后将压敏粘合剂转移带热层压在泡沫塑料片材料上。

按照前面所述的方法测量涂覆压敏粘合剂的泡沫塑料片材料的 90° 剥离粘合力，结果列于表 3 。并观察压敏粘合剂的物理性能和挥发量(Vol.)。

实施例 2-4

如实施例 1 制得实施例 2 试样，但在粘合剂中使用 10pph 烃树脂。分别如实施例 1 和 2 制得实施例 3 和 4 的试样，但是不加三嗪，而是加入 0.1pph1,6-己二醇二丙烯酸酯和 0.1pph 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。所有试样均层压在泡沫塑料片材料上，如实施例 1 所述进行制备和试验。

比较例 C1-C7

如实施例 1 制得比较例 C1-C3 试样，并如实施例 3 制得比较例 C4-C7 试样，但是省去增粘树脂或使用下列市售树脂:

| | |
|---|---|
| C1 | 无增粘树脂 |
| C2 | 20 份 Regalrez™6108(购自 Hercules, Inc.) |
| C3 | 20 份 Regalrez™3102(购自 Hercules, Inc.) |
| C4 | 无增粘树脂 |
| C5 | 20 份 Foral™85(购自 Hercules, Inc.) |
| C6 | 20 份 Regalrez™6108 |
| C7 | 20 份 Regalrez™3102 |

表 3 试验数据

| 实施例 | 外观 | [1]Vol | [2]剥离粘合力 (N/dm 30.48cm/分钟) | | | | [2]剥离粘合力 (N/dm 1.27cm/分钟) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 重量% | A | B | C | D | A | B | C | D |
| 1 | 透明 | 1.6 | 179 | 294 | 396 | 588 | 151 | 203 | 326 | 333 |
| 2 | 透明 | 1.1 | 130 | 168 | 214 | 637 | 63 | 91 | 249 | 364 |
| C1 | 透明 | 0.5 | 88 | 109 | 158 | 609 | 32 | 39 | 105 | 354 |
| C2 | 不透明/白色 | 1.2 | 77 | 84 | 193 | 581 | 39 | 39 | 70 | 354 |
| C3 | 不透明/白色 | 1 | 81 | 116 | 129 | 571 | 46 | 60 | 77 | 354 |
| 3 | 透明 | 1.8 | 175 | 186 | 399 | 627 | 151 | 245 | 298 | 371 |
| 4 | 透明 | 1.2 | 121 | 175 | 245 | 641 | 67 | 119 | 200 | 364 |
| C4 | 透明 | 0.6 | 84 | 112 | 172 | 571 | 35 | 60 | 109 | 326 |
| C5 | 透明/黄色 | 3.8 | 210 | 231 | 533 | 574 | 60 | 112 | 294 | 343 |
| C6 | 不透明/白色 | 1.4 | 77 | 109 | 98 | 606 | 42 | 49 | 105 | 350 |
| C7 | 不透明/白色 | 1.2 | 88 | 88 | 168 | - | 46 | 60 | 119 | 350 |

[1]Vol.: 在 121 ℃加热 2 小时前后用重量法测定挥发物并用重量百分数表示。

[2]用于剥离粘合力试验的油漆表面是 RK-8010。

表 3 的数据表明本发明紫外辐照固化的压敏粘合剂是透明的，与油漆表面具有增强的剥离粘合力并不增加挥发性物质的量。

实施例 5

如实施例 3 制得压敏粘合剂组合物(用 20pph 上述烃树脂增粘剂)但是单体组成为 46.25 份 IOA、 46.25 份 BA 和 7.5 份 AA。将粘合剂热层压在如实施例 1 所述制得的泡沫塑料上，并在各种汽车油漆基材上进行试验。结果列于表 4。

比较例 C8

如实施例 5 制备压敏粘合带，但是省略 20 份烃树脂。结果列于表 4。

表 4　在汽车油漆上的试验

| 试验基材 | 试验 | 实施例 5 | 比较例 C8 |
|---|---|---|---|
| E-176 | 90° 剥离粘合力-N/dm-A | 242 | 84 |
| | 90° 剥离粘合力-N/dm-B | 336 | 133 |
| | 90° 剥离粘合力-N/dm-C | 525 | 216 |
| UCC | 90° 剥离粘合力-N/dm-A | 221 | 95 |
| | 90° 剥离粘合力-N/dm-B | 273 | 133 |
| | 90° 剥离粘合力-N/dm-C | 501 | 221 |
| RK-3939 | 90° 剥离粘合力-N/dm-A | 371 | 154 |
| | 90° 剥离粘合力-N/dm-B | 448 | 224 |
| | 90° 剥离粘合力-N/dm-C | 511 | 529 |
| E-176 | 静态剪切强度-在 158°F 的分钟数 | 10,000+ | 10,000+ |
| SS | 静态剪切强度-在 158°F 的分钟数 | 10,000+ | 10,000+ |
| 无 | 挥发性物质-% | 1.19 | 0.8 |

表 4 的数据表明，与不含烃树脂的组合物相比，本发明压敏粘合剂对各种油漆基材具有优良的粘合力。

实施例 6

如下制得压敏粘合剂组合物：在一容器中混合 45 份丙烯酸异辛酯(IOA)、10 份丙烯酸和 0.04pph 苯偶酰二甲基缩酮光引发剂(KB-1，购自 Sartomer Co.)。向该容器中吹入氮气，随后用氮气连续鼓泡，用黑光紫外灯(GE F15T8 BL，购自通用电器公司，)在按照工业标准 G 电源测得的光密度为 0.15mW/cm$^2$ 下辐照该混合物，形成涂覆粘度估计约 3000 厘泊的糊浆。接着向糊浆中加入下列物料：45 份丙烯酸丁酯、0.1pph1,6-己二醇二丙烯酸酯、0.1pph 三丙烯酸酯(OTA-480，购自 Radcure)、16pph 前面所述烃增粘剂、和额外的 0.16pph 苯偶酰二甲基缩酮光引发剂，并在辊磨机中混合约 20 小时直至所有组分都溶解并形成透明的溶液。在涂覆前一刻，加入 0.4pph $SnCl_2$/丙二醇(重量比 80/20)溶液并在辊磨机上混合约 30 分钟。将组合物以 0.06 毫米的厚度刮刀涂覆在两层已涂覆硅氧烷剥离涂层的透明聚酯膜之间，形成压敏粘合剂，但是光密度分布如下：0.75mW/cm$^2$ 辐照 2.43 分钟、1.6mW/cm$^2$ 辐照 2.43 分钟、2.8mW/cm$^2$ 辐照 2.44 分钟。如实施例 1 所述制得压敏粘合剂片材料并试验之。测得的挥发物

(Vol.)小于 2 %。在 RK-8004 油漆基材上测定剥离粘合力，试验结果如下:

| 剥离粘合力@30.48cm/分钟-N/dm | | | 剥离粘合力@1.27cm/分钟-N/dm | | |
|---|---|---|---|---|---|
| A | B | C | A | B | C |
| 231 | 368 | 385 | 91 | 270 | 263 |

实施例 7

以下列方法制备增粘的溶液粘合剂: 向装有冷凝器、加料漏斗、带有半月形聚四氟乙烯叶片的玻璃搅棒和机械搅拌器的 1 升裂解树脂(split-resin)烧瓶中加入 178.43g 乙酸乙酯。由与变压电源相连的外罩提供热量。还加入 55g 由 104.5g 丙烯酸异辛酯(IOA)、 99.0g 丙烯酸正丁酯(BA)、 16.5g 丙烯酸(AA)、 2.12g 4-丙烯酰氧基二苯酮(“ ABP ” -25 % 在乙酸乙酯中的溶液)和 1.01g VAZO™64(2,2'-偶氮二异丁腈，一种购自杜邦的引发剂)组成的丙烯酸酯单体混合物。在 150 rpm 搅拌该溶液。

将该溶液加热回流，在 60 分钟内通过加料漏斗向烧瓶中滴加剩余的丙烯酸酯单体混合物。一旦所有丙烯酸酯单体全部加入，在将溶液的搅拌速度增至 350 rpm 的同时将溶液回流 3 小时。冷却至室温后，在室温在 0.5 g/dl 的浓度测定聚合物在乙酸乙酯中在室温的比浓对数粘度. 比浓对数粘度为 0.5dl/g。

向该溶液中按每 100 份丙烯酸酯(丙烯酸烷酯和共聚单体)加入 20 份前面所述的烃树脂制备增粘的溶液粘合剂。随后将增粘的溶液粘合剂涂覆在透明的聚氯乙烯膜上(Scotchcal™#3334，购自 3M 公司)并用烘箱干燥形成约 40 微米厚的干燥涂层。将干燥的粘合剂涂层置于高强度 UV 光(中压汞灯，不惰性化)下使用约 100mJ/cm$^2$ 的剂量使之交联、制备粘合带试样。使用 2kg 硬质橡胶包覆的金属辊(碾压 3 次)将粘合带试样施加在油漆(E-176，购自 BASF 的底漆/透明漆汽车油漆)的金属试验板上，如上所述以 30cm/秒的剥离速率试验 180° 剥离粘合力。试验结果列于表 5。

比较例 C9 和 C10

用实施例 7 的方法制备、涂覆和试验比较例 C9 的试样，但是用氢化松香基的增粘树脂(Foral™85，一种购自 Hercules, Inc 的氢化木松香)代替实施例 7 中的烃树脂。用相似的方法制备、涂覆和试验比较例 C10 的试样，但是不向溶液粘合剂组合物中加入增粘树脂。试验结果列于表 5。

表 5

剥离粘合力

(保压时间和老化条件，单位 N/dm)

| 实施例 | 20 分钟<br>室温 | 3 天<br>室温 | 7 天<br>70 ℃ |
|---|---|---|---|
| 7 | 89.8 | 99.5 | 129.8 |
| C9 | 69.7 | 76.0 | 118.4 |
| C10 | 53.1 | 66.0 | 98.9 |

这些结果清楚地表明，实施例 7 的增粘粘合剂组合物证实极性丙烯酸酯粘合剂组合物具有优良的老化剥离性能。另外，实施例 7 试样的透明度与非增粘的比较例 C10 的试样相似，而比较例 C9 的试样轻微发黄。

实施例 8-10 和比较例 C11

按照美国专利 4,569,960(Blake)所述的方法由 100 份溶液聚合的 75:25 丙烯酸正丁酯:丙烯酸共聚物、85 份磷酸酯(Rhodafac™ PE-510，一种购自 Rhone-Poulenc 的复合有机磷酸酯的游离酸)和 3.6 份碱金属氢氧化物(氢氧化钾)制备增粘的水分散性压敏粘合剂组合物。如表 6 所列向这些粘合剂组合物中加入不同量的前面所述烃树脂和部分氢化的松香增粘剂(Foral™AX，购自 Hercules, Inc-比较例 C11)。将这些增粘的组合物以 50-60 微米的厚度用刮刀涂覆至 8.1kg/令 Cristex™薄纸(购自 Crystal Paper Co.)上。制得约 2.5 × 10.2cm 的粘合带试样并如前面所述相对于不锈钢(“SS”)和聚酯织物(PET，商标为 WrapTelT™ 购自 Standard Textiles)试验基材试验即时的 180° 剥离粘合力。

另外，对这些试样进行工业洗涤试验。该试验是如下进行的：将粘合带试样置于由 1g 织物洗涤剂在 200ml 去离子水中形成的 80 ℃ 溶液(pH=10.0)中浸泡 30 分钟。根据洗涤后试样上发现的粘合剂残余物的量，将经洗涤的试样按 1(差)至 5(优)评价。仅当经洗涤的试样上没发现粘合剂残余物时才评价为“5”，而“1”表明没有粘合剂溶解的证据。中间的分数表示粘合带或纸纤维有些结块。

表 6

| 实施例 | 增粘剂 (重量份) | 剥离粘合力 (SS， N/dm) | 剥离粘合力 (PET， N/dm) | 水中分散性 |
|---|---|---|---|---|
| 8 | 12.3 | 64.1 | 11.6 | 5 |
| 9 | 24.6 | 81.0 | 15.3 | 5 |
| 10 | 36.9 | 83.2 | 10.4 | 5 |
| C11 | 24.6* | 49.9 | 10.3 | 3 |

*Foral™AX

这些结果清楚地表明本发明水分散性增粘压敏粘合剂的优良性能。剥离粘合力和水分散性均高于由于松香增粘的制剂。另外，这些结果进一步证明这种氢化烃增粘树脂的均匀混合物在高极性的丙烯酸酯压敏粘合剂组合物中具有优良的性能和相容性。

实施例 11 和比较例 C12-C19

下列实施例说明与用于丙烯酸酯压敏粘合剂配方中的市售其它类型合成烃增粘剂相比，本发明增粘树脂的化学惰性。在所有这些实施例中，用实施例 1 的 UV 聚合方法本体聚合 90/10 IOA/AA 单体混合物，但是不使用交联剂(即无三嗪或 1.6-己二醇二丙烯酸酯)。制备比较例 C12 试样时不使用任何增粘树脂，而在聚合前向实施例 11 和比较例 C13-C19 的单体混合物中加入 20 份表 7 中所列的增粘树脂。由于不使用交联剂，所以可用不同分子量的聚苯乙烯作为标准在四氢呋喃中通过凝胶渗透色谱法(GPC)分析试样。聚合后还观察试样的透明度。结果列于表 7 。聚合前所有试样都是透明的。

表 7

| 实施例 | 使用的增粘剂 | GPC 测得的 $M_z$ | 光学透明度 |
|---|---|---|---|
| 11 | 烃树脂 | 725,000 | 无色透明 |
| C12 | 无 | 1,800,000 | 透明 |
| C13 | Foral™85 | 180,000 | 透明，微黄 |
| C14 | Regalrez™1018[1] | 1,360,000 | 朦胧 |
| C15 | Regalrez™1094[2] | 1,200,000 | 模糊 |
| C16 | Regalrez™3102[3] | 1,250,000 | 模糊 |
| C17 | Regalrez™6108[4] | 1,530,000 | 模糊 |
| C18 | Escorez™5380[5] | 1,700,000 | 朦胧 |
| C19 | Escorez™5300[6] | 1,825,000 | 模糊 |

[1]晶体透明的烃增粘树脂，环球软化点 16-20 ℃，购自 Hercules, Inc.

[2]晶体透明的烃增粘树脂，环球软化点 90-98 ℃，购自 Hercules, Inc.

[3]晶体透明的烃增粘树脂，环球软化点 98-106 ℃，购自 Hercules, Inc.

[4]晶体透明的烃增粘树脂，环球软化点 104-112 ℃，购自 Hercules, Inc.

[5]氢化环二烯增粘树脂，环球软化点 79-90 ℃，在 50 % 甲苯溶液中 Gardner 颜色<1，购自 Exxon Chemicals Co.

[6]氢化环二烯增粘树脂，环球软化点 105 ℃，在 50 % 甲苯溶液中 Gardner 颜色<1，购自 Exxon Chemicals Co.

结果表明在这种高极性丙烯酸粘合剂中其它合成增粘剂(比较例 C14-C19)具有差的相容性，并且聚合后变得难以混溶。 Regalrez™1018 和 Regalrez™1094 增粘剂被完全氢化； Regalrez™3102 和 Regalrez™6108 增粘剂被部分氢化。

实施例 12-14

按照 Young 等的美国专利 4.952.650(列于此引为参考)的实施例 5 所述的方法，用 0.5 重量 % ZnO 悬浮稳定剂制备 96:4 丙烯酸异辛酯:甲基丙烯酸悬浮压敏粘合剂。分别用 10 、 20 和 30pph 烃树脂增粘部分这种悬浮压敏粘合剂，各自形成实施例 12 、 13 和 14 试样。所有这些试样都证实具有可接受的即时和经老化的对皮肤的粘合力。

实施例 15 和比较例 C20

将用 10 份烃树脂(实施例 15)和 Foral™85(比较例 C20)增粘的 93.5/6.5 IOA/AA 粘合剂组合物以 100 微米(4mils)的厚度涂覆在 37.7 微米(1.5mil)经底涂的 PET 背衬上，用 0.15 重量 % 三嗪(2,4-二(三氯甲基)-6-(3,4-二甲氧基苯基)-s-三嗪)交联剂和低强度 UV 光(510mJ/cm$^2$PR 单位，平面强度 3.2mW/cm$^2$)对其进行固化和交联。固化后，将这些粘合剂转移至 50 微米(2mil)铝箔背衬上。在不同的背衬上(“ SS ” = 不锈钢； “ PC ” = 聚碳酸酯； “ PP ” = 聚丙烯)对这些试样进行前面所述的 90° 剥离粘合力和剪切粘合力试验。对室温(RT)剪切粘合力试验使用 1kg 负荷，而对于 70 ℃ 的剪切粘合力使用 500g 负荷。试验结果列于表 8 。

表 8

| 使用的试验 | 实施例 15(N/am) | 实施例 C20 |
|---|---|---|
| 初始剥离， SS | 72.9 | 73.1 |
| 3 天 RT 剥离， SS | 135.9 | 109.7 |
| 3 天 70 ℃剥离， SS | 146.7 | 129.6 |
| 初始剥离， PC | 79.0 | 76.6 |
| 3 天 RT 剥离， PC | 87.1 | 85.8 |
| 3 天 70 ℃剥离， PC | 47.7 | 42.7 |
| 初始剥离， PP | 51.9 | 47.9 |
| 3 天 RT 剥离， PP | 61.1 | 60.2 |
| 3 天 70 ℃剥离， PP | 54.5 | 64.1 |
| RT 剪切粘合力， SS(分) | 10,000+ | 1,255* |
| 70 ℃剪切粘合力, SS(分) | 3,413* | 23* |

*PSA 粘结剥落

表 8 表明，就不同表面上剥离粘合力的改善而言，本发明增粘组合物至少能与氢化松香脂基增粘剂相比较。令人惊讶的结果在于，在本体聚合过程中存在烃树脂会极大地增加剪切强度。相信这种剪切强度的增加是由于这类烃树脂很少影响这种聚合所导致的结果。

实施例 16-17 和比较例 C21-C22

本组实施例说明在含有丙烯酸异冰片酯(IBA)作为增强共聚单体的配方中制备热活化增粘丙烯酸粘合剂组合物。按照 Ulrich 的美国专利 Re24,906 所述的方法，通过在乙酸乙酯中聚合含 30 % 固体的 50/10/40/0.2 的 IOA/AA/IBA/ABP(比较例 C21)和 50/10/40/0.2 的 BA/AA/IBA/ABP(比较例 C22)单体组合物制得两种溶液组合物。该聚合反应用 0.3 重量%(按单体计)VAZO™64 引发，并在惰性气氛中在 55 ℃使反应进行约 20 小时。部分比较例 C21 的试样用 20pph(按固体计)的烃树脂增粘，形成增粘的丙烯酸粘合剂试样 16 。同样，部分比较例 C22 的试样用 20pph 的烃树脂增粘，形成试样 17 。

将四种试样均涂覆在 38.1 微米经底涂的聚酯(PET)上并烘箱干燥之。获得干燥厚度约 25.4 微米的干粘合剂。所有粘合带试样均为透明的并基本无粘性。尽管在粘合剂中混入了 ABP(4-丙烯酰氧基二苯酮)使之能 UV 交联，但是不使用 UV 固化。

分别用这些组合物制得 1.25cm 宽的粘合带试条，将这些试条热层压在不锈钢试验板上进行 180° 剥离粘合力和剪切粘合力试验．使粘合带/试验板结构件穿过热的层压机辊隙(在辊隙中的平均滞留时间为 2-3 秒)在 90 ℃和 110 ℃对试样进行热层压。对于剥离粘合力试验，试验 228cm/分钟的剥离速率，而对于静态剪切试验，将试样与试验板 1.25 × 1.25cm 重叠并向粘合带试样的自由端施加 1kg 的负荷。

在 90 ℃，仅增粘的试样 16 和 17 能成功地层压，这可以撕去背衬的剥离试验为证。对在该温度进行层压的非增粘的比较例试样 C21 和 C22 进行试验，其 180° 剥离粘合力约为 1.1N/dm 。在层压温度升至约 110 ℃以前，比较例试样 C21 和 C22 不能获得能撕去 PET 背衬的剥离粘合力。

对于增粘的和非增粘的试样还都进行了静态剪切强度试验。对于试样 16-17 和比较例试样 C21-C22 都没观察到剪切剥落，在 10,000 分钟后终止试验。这些实验清楚地表明可在热活化粘合剂组合物中成功地使用烃树脂增粘剂。增粘的热活化粘合剂保持了非增粘的丙烯酸粘合剂组合物特有的光学透明度和剪切强度，并可有利地降低使用温度而不影响剥离性能。

在不偏离本发明精神和范围的情况下，对本领域中的熟练技术人员来说本发明的各种变化和改进是显而易见的。因此，本发明包括在所附的权利要求范围内对本发明的改进和变化。