



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕申请号 92115002.4

〔51〕Int.Cl⁵

C09J133 / 02

〔43〕公开日 1993年7月7日

〔22〕申请日 92.12.30

〔30〕优先权

〔32〕91.12.31 〔33〕US 〔31〕816,593

〔71〕申请人 明尼苏达州采矿制造公司

地址 美国明尼苏达

〔72〕发明人 A·I·艾弗拉特斯

J·D·马尔墨

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 吴大建

C09J 7 / 02

说明书页数: 44 附图页数:

〔54〕发明名称 可去除的,低熔体粘度的丙烯酸型压
敏粘合剂

〔57〕摘要

本发明涉及一种永久可去除的,低熔体粘度的丙烯酸型压敏粘合剂,其包含有一种丙烯酸低级烷基酯,一种丙烯酸高的烷基酯和一种交联剂。

<23>

权 利 要 求 书

1。一种丙烯酸压敏粘合剂，它包含：

a) 约10至约50%重量的至少一种丙烯酸高级烷基酯；其中烷基具有12至26个碳原子；

b) 约50至约90%重量的至少一种其烷基具有4至12个碳原子的丙烯酸低级烷基酯，而所述丙烯酸高级和低级烷基酯的烷基不同时具有12个碳原子；和

c) 足量的阻止粘合剂转移的交联剂，所得的粘合剂组合物具有高的剥离强度，并保持良好的可去除性。

2。权利要求1的粘合剂，其中该丙烯酸低级烷基酯的烷基是直链的且具有4至8个碳原子。

3。权利要求1的粘合剂，其中该丙烯酸高级烷基酯的烷基具有13至26个碳原子。

4。权利要求1的粘合剂，其中该交联剂选自：多官能团丙烯酸酯类，多官能团甲基丙烯酸酯类，发色基团取代的卤代甲基一均一三嗪类，二苯甲酮类，苯乙酮类硅烷类和单烯属不饱和芳香酮类。

5。权利要求1的粘合剂，其中该交联剂的用量为该粘合剂重量的约0.05至约1.0%。

6。权利要求1的粘合剂，其中该粘合剂包含约30至约50%重量的该丙烯酸高级烷基酯；约50至约70%重量的该丙烯酸低级烷基酯和约0.1至约0.5%重量的该交联剂。

7。一种粘合剂涂敷的片材，该片材是有一个承受粘合剂的主表面，该粘合剂包含：

a) 约 10 至约 50 % 重量的至少一种丙烯酸高级烷基酯，其中烷基具有 12 至 26 个碳原子；

b) 约 50 至约 90 % 重量的一种丙烯酸低级烷基酯，其中烷基具有 4 至 12 个碳原子，而该丙烯酸低级和高级烷基酯的烷基不同时具有 12 个碳原子；和

c) 足量的阻止粘合剂转移的交联剂，其中该粘合剂组合物具有高的剥离强度，并同时保持良好的可去除性。

8. 权利要求 7 的片材，其中粘合剂包含约 30 至约 50 % 重量的该丙烯酸高级烷基酯；约 50—70 % 重量的该丙烯酸低级烷基酯和约 0.05—0.1 % 重量的该交联剂。

9. 权利要求 8 的片材，其中该交联剂占该粘合剂重量的约 0.1—0.5 %。

10. 权利要求 7 的片材，其中该丙烯酸高级烷基酯的烷基具有 13 至 26 个碳原子。

11. 权利要求 7 的片材，其中该交联剂选自，多官能团丙烯酸酯类多官能团甲基丙烯酸酯类、二苯甲酮类、苯乙酮类、发色基团取代的卤代甲基-均-三嗪类、硅烷类和单烯属不饱和芳香酮类。

12. 一种制备压敏粘合剂涂敷片材的方法，它包括如下步骤：

a. 聚合粘合剂混合物，该混合物它包含 a) 约 10 至约 50 % 重量的至少一种丙烯酸高级烷基酯，其中烷基具有 12 至 26 个碳原子； b) 约 50 至约 90 % 重量的一种丙烯酸低级烷基酯，其中该烷基具有 4 至 12 个碳原子，而该丙烯酸 低级烷基和高级烷基酯的烷基不同时具有 12 个碳原子； 和 c) 足量的阻止粘合剂转移的交联剂所得粘合剂组合物具有高的剥离强度，并同时保持良好的可去除性；

- b. 涂敷粘合剂于该片材上并干燥；和
- c. 通过暴露该粘合剂于紫外光下 固化粘合剂。

13. 权利要求1 2 的方法，进一步包括以下步骤，

- a. 固化该可聚合的粘合剂。
- b. 在固化粘合剂于该片材上之前，加热和涂敷该粘合剂。

14. 权利要求1 2 的方法，其中该粘合剂包含：约3 0 至约5 0 %重量的该丙烯酸高级烷基酯，约5 0 至约7 0 %重量的该丙烯酸低级烷基酯和约0. 1 至约0. 5 %重量的该交联剂。

15. 权利要求1 3 的方法，其中该粘合剂包含：约3 0 至约5 0 %重量的该丙烯酸高级烷基酯，约5 0 至约7 0 %重量的该丙烯酸低级烷基酯和约0. 1 至约0. 5 %重量的该交联剂。

16. 权利要求1 4 的方法，其中该交联剂选自：多官能团丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类，二苯酮类，苯乙酮类和发色基团取代的卤代甲基-均-三嗪类。

17. 权利要求1 5 的方法，其中该交联剂选自：发色基团取代的卤代甲基-均-三嗪类，二苯甲酮类，苯乙酮类和单烯属不饱和芳香酮类。

18. 一种制备压敏粘合剂涂层片材的方法，它包括如下步骤：

a. 紫外预聚合粘合剂混合物得到浆状粘稠液，而该混合物包含
a) 约1 0 至约5 0 %重量的至少一种丙烯酸高级烷基酯，其中烷基具有1 2 至2 6 个碳原子； b) 约5 0 至约9 0 %重量的至少一种丙烯酸低级烷基酯，其中烷基具有4 至1 2 个碳原子，而该丙烯酸低级和高级烷基酯的烷基不同时具有1 2 个碳原子。

b. 加交联剂到该混合物中；

- c. 涂覆含交联剂的该混合物到该片材上；和
- d. 紫外聚合该混合物。

19. 权利要求18的方法，其中该粘合剂包含，约30至约50%重量的该丙烯酸高级烷基酯；约50至约70%重量的该丙烯酸低级烷基酯和约0.1至约0.5%重量的该交联剂。

20. 一种制备压敏粘合剂涂覆片材的方法，它包含如下步骤：

- a. 聚合粘合剂混合物，它包含，a) 约10至约50%重量的至少一种丙烯酸高级烷基酯，其中烷基具有12至26个碳原子。
- b) 约50至约90%重量的至少一种丙烯酸低级烷基酯，其中烷基具有4至12个碳原子，而该丙烯酸低级和高级烷基酯的烷基不同时具有12个碳原子，和c) 足量的阻止粘合剂转移的交联剂，而所得粘合剂具有高的剥离强度，并同时保持良好的可去除性；
- b. 涂覆该粘合剂于该片材上；和
- c. 干燥该粘合剂；和
- d. 在湿环境中固化该粘合剂。

21. 权利要求20的方法，其中该粘合剂包含，约30至约550%重量的该丙烯酸高级烷基酯，约50至约70%重量的该丙烯酸低级烷基酯和约0.1至约0.5%重量的该交联剂。

说 明 书

可去除的、低熔体粘度的丙烯酸 型压敏粘合剂

本发明涉及一种永久可去除的、低熔体粘度的丙烯酸型压敏粘合剂。特别是，本发明涉及一类包含一种丙烯酸低级烷基酯，一种丙烯酸高级烷基酯和一种交联剂的粘合剂。

粘附于底物上的可去除的压敏粘合剂(P S A)，设想可以进行粘结，经过很长时间后可以从各种各样的基质物上多次剥离而不损坏和破壞基质物，因而具有很多的商业用途。例如，遮蔽带、可撕开的标签或办公便条、防护膜和医用带，它们必须能快速粘结在金属、纸张、塑料和皮肤上，但必须同样能从这些不同的基质物上光滑地剥离，而不留下任何粘合剂残留物或损坏某种特殊的基质物的表面。

就基质物而言，理想的可去除的粘合剂必须具备足够的粘性(或快粘性)以便粘合剂快速地固定在所选择的基质物上，具有适当的剥离强度以防止当除去粘合剂时而损坏基质物的表面，和具有适当的粘结强度以控制粘合剂转移到基质物上去。同样必须控制粘结强度以限制表面上粘合剂的冷流，而它能导致剥离强度随时间增长而不必要地增加。综合平衡这些压敏粘合剂的性能，特别是对可去除的粘合剂而言，使配方设计者面临不少困难。

美国专利 N O . 3 · 6 9 1 · 1 4 0 (Silver) 披露了使用固状固有粘性的压敏粘合剂微球体，当它粘结在第一基质物上之后，再去接触第二基质物时，可以很容易地从第二基质物上去除而不会使

第一基质物或第二基质物脱层。微球体粘合剂一方面表现出高度的可去除性，另一方面有转移到接触表面比如第二基质物表面的趋势。

美国专利 N o. 5 0 4 5 , 5 6 9 (Delgado) 披露了空心状固有粘性的压敏粘合剂丙烯酸酯的微球体，由于它们的特殊结构形态，提供了增强的剥离和撕裂强度，并且比以固状丙烯酸酯基的微球体为基础的、“可回复性”的粘合剂有更少的粘合剂转移到基质物上。虽然空心微球体粘合剂在基质物上显示出较低的粘合剂的转移，但是它们仍然不能达到理想的粘合剂转移程度。

比较起来，美国专利 N o. 4 , 5 9 9 , 2 6 5 (Esmay) 披露了一种具有高度的粘结强度的粘合剂。所披露的该粘合剂是一种丙烯酸酯，它具有低粘性和保持从各种普通基质物上的剥离性。Esmay 指出，通过胶带的粘合剂层的交联和使用少量的极性单体（高达 3 % 摩尔的强极性单体，如丙烯酸）以及在共聚的粘合剂中具有 8 — 1 2 个碳侧链的丙烯酸烷基酯，可以使所需要的低粘性和高粘结强度的平衡赋予可去除的粘合剂。与 Esmay 的粘合剂相关的一个缺点是粘合剂在固化前能透过基质物，比如纸张，而渗出过多的单体，这种渗透是不希望有的，因为会损坏基质物。

美国专利 N o. 4 , 7 3 7 , 5 5 9 (Kellen 等人) 描述了另外一种使粘合剂交联的方法。Kellen 等人给出一种 P S A 的配方，其中，该粘性流动和粘结性渐增可通过在至少一种丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯中加入少量的自由基聚合光致交联剂（一种单烯属不饱和芳香酮，最后是 4 — 丙烯酰 — 氧代 — 二苯甲酮）来控制。Kellen 等人的粘合剂是为粘合皮肤而配制的。

美国专利 N o. 3 , 6 3 3 , 7 5 4 (Beede) 披露了一种热

活性的多相压敏粘合剂共聚物的应用，它的熔点高于35°C，玻璃化转变温度(T_g)低于5°C。在室温下该粘合剂无粘性，在此温度下结晶的或有序的相和无定形的或无序的相共存。在皮肤温度(约35°C)下，该共聚物变成无定形的，则粘合剂是粘性的。此现象可以是可逆的，通过冷却粘合剂可使其从基质物上除去，而侧链的结晶化可提供足够的粘结强度以阻止粘合剂向基质物的转移。

欧洲专利申请号90/13420(Stewart等人)披露了温度活化的压敏粘合剂，它能在预定的温度范围内快速地从非粘性向粘性转变。类似于Beede的多相粘合剂，这种温度依赖粘合剂取决于侧链可结晶单体的精心选择，特别是那些具有至少10个碳原子的直链脂族侧链的单体，包括 $C_{12}-C_{22}$ 的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯。Stewart等人详细说明了这些组分，当使用某种可共聚单体的混合物时，必须包含至少50%重量的具有可结晶侧链的单体。然而在室温下，这些粘合剂实质上是非粘性的。

在使用PSAs时，同样希望结合热熔融可加工性粘合剂的可去除特性及其在方法上、经济上和环境上的优点。迄今，绝大多数制备丙烯酸型热熔PSAs的尝试受到限制，因为这些材料在室温下具有弱的粘结强度或者发现在快速熔融加工设备中和实际操作中，即使在高温下使用，也太粘。如上所述，保持足够粘结强度，在永久可去除的PSAs的配方设计中是一个很重要的因素。

典型地，不是微球体的丙烯酸型聚合PSAs的粘结强度可以用各种方法来加以改进，但每一种方法都有其本身的缺点，特别是当设计者希望让PSA保持低熔体粘度时。一方面可通过提高丙烯酸聚合物的分子量来改进粘结强度，但另一方面不可避免地和难以接受地升

高了熔体粘度；也可以增加极性单体（如丙烯酸）的用量来改进粘结强度，而粘结强度这一性能在许多粘合剂的应用方面是很有用的。然而，正如美国专利 N O. 3,008,850 (Ulrich) 所述，增加极性单体的用量会导致较大的粘结性的渐增，最后，通过粘合剂的共价交联可提高粘结强度。共价交联虽然使粘结强度合乎需要地提高，但排除了熔融加工的潜力。

物理交联在美国专利 N O. 4,554,324 (Husman 等人)，中进行过叙述。Husman 等人披露了一种热熔可加工的丙烯酸酯 P S A，通过因对柔软的丙烯酸酯骨架进行接枝化学改性而在丙烯酸酯链中增加高的 T_g 聚合物部分，从而使粘结强度，高粘性和低熔体粘度达到所需要的平衡。这些高 T_g 聚合物部分提供了玻璃化区域结构，它能提高粘合剂的低湿粘结强度，而不会显著地增大组合物的熔体粘度。然而，所列举化合物的剥离粘结强度趋向于超过所要求的从大多数基质物上可去除的数值。

因此，目前需要一种永久可去除丙烯酸型压敏粘合剂，它表现出粘性，剥离强度和粘结强度的优良的平衡，它被设计成能从各种基质物上除去而不损坏或将粘合剂残余物积聚在基质物上，并且在时间增长之后，粘结强度不会过分地渐增。

除非另外加以说明，术语“丙烯酸酯”是指除了丙烯酸酯外还包括甲基丙烯酸酯。

本发明的永久性可去除丙烯酸型压敏粘合剂，包含：

- a) 约 10 ~ 50 % 重量的至少一种丙烯酸高级烷基酯，其烷基具有 12 ~ 26 个碳原子；
- b) 约 50 ~ 90 % 重量的至少一种丙烯酸低级烷基酯，其烷基

具有4～12个碳原子，其中，所述丙烯酸高级和低级烷基酯不能同时具有12个碳原子的烷基链；和

c) 足量的交联剂，使粘合剂具有足够的粘结强度，以阻止粘合剂显著地转移。

在本发明的一个实施方案中，丙烯酸低级烷基酯具有一个烷基，该烷基是直链的，并且有4～8个碳原子。

在本发明的另一个实施方案中，丙烯酸低级烷基酯具有一个烷基，该烷基是支链的，并且有4～12个碳原子。

在本发明的一个优选的实施方案中，丙烯酸高级烷基酯具有一个烷基，该烷基是支链的，并且有13～26个碳原子。

本发明同样提供涂敷有永久性可去除丙烯酸粘合剂组合物的压敏粘合剂片材。

此外，本发明披露了用本发明的丙烯酸型粘合剂组合物制备粘合剂涂敷片材的方法。

本发明的永久性可去除的、低熔体粘度的丙烯酸型压敏粘合剂包含三种组分：(1) 至少一种丙烯酸低级烷基酯，其烷基含有约4～12个碳原子，(2) 至少一种丙烯酸高级烷基酯，其烷基含有约12～26个碳原子和(3) 足量的交联剂，以给予粘合剂以粘结强度。

用来制备本发明中可去除的、低熔体粘度的压敏粘合剂的丙烯酸或甲基丙烯酸直链的或支链的低级烷基酯，是直链的或支链的非叔烷基醇的单官能团不饱和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，且其烷基含有约4～12个碳原子。这些低级直链和支链丙烯酸酯在压敏粘合剂技术领域是公知的，它们提供低玻璃化转变温度和粘弹特性等性能，从而使

材料自然具备粘性。本发明使用的关于短链的丙烯酸和甲基丙烯酸低级烷基酯的实例包括（但不限于），丙烯酸正丁酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸—2—乙基己酯，丙烯酸异辛酯，丙烷酸正辛酯，甲基丙烯酸正辛酯，丙烯酸2—甲基丁酯，丙烯酸异壬酯，丙烯酸异戊酯，丙烯酸异癸酯，甲基丙烯酸异癸酯，丙烯酸4—甲基—2—戊酯，以及它们的混合物。本发明优选的低级丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸酯包括：丙烯酸异辛酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸2—乙基己基酯。

本发明可用来制备压敏粘合剂的丙烯酸或甲基丙烯酸高级烷基酯单体是非叔烷基醇的单官能团丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，其烷基含有约12～26个碳原子，优选的是含有约13～26个碳原子。这些丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的长侧链增高了聚合物的缠结分子量和有利于聚合物的熔融加工。在本发明所使用的浓度中，侧链没有发生结晶，所得聚合物是无定形的。如果出现显著的结晶，材料的模量将增加，而这将导致压敏粘性的降低。这些丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的长烷基链会增加粘合剂的非极性，因而减弱了特殊的分子间相互作用，比如氢键，酸碱反应，等等，这些作用引起粘合剂和对这些作用敏感的基质物之间粘性的过量的增加。

本发明关于所使用的丙烯酸酯和甲基丙烯酯的举例包括以下组分，（但不限于以下列组分）丙烯酸月桂酸，甲基丙烯酸月桂酯，丙烯酸异十三酯，丙烯酸正十四酯，甲基丙烯酸正十四酯，丙烯酸正十六酯，甲基丙烯酸正十六酯，丙烯酸正十八酯，甲基丙烯酸正十八酯，丙烯酸二十酯，丙烯酸二十六酯，以及它们的混合物。优选的长侧链丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸酯包括：丙烯酸月桂酯，甲基丙烯酸月桂酯，丙烯酸十八酯，甲基丙烯酸十八酯，丙烯酸二十六酯，丙烯

酸二十酯和丙烯酸异十三酯。

能增强可去除压敏粘合剂组合物的粘结强度的交联剂包括以下组份(但不限于以下组份)：多官能团丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯；三嗪一，二苯酮一和苯乙酮一衍生的光致交联化合物；和硅烷。

优选的交联剂可根据制备本发明粘合剂所使用的工艺方法而选择。对于经过初始聚合反应后不需熔融加工的组合物，可使用多官能团丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，如二丙烯酸1·4—丁二醇酯和二丙烯酸1·6—己二醇酯，作为交联剂。其它一些在本发明中可用作交联剂的多官能团丙烯酸单体，已在美国专利N O. 4·379·201(Heilmann等人)中公开，该专利结合本文作为参考。

发色基团取代的卤代甲基—均—三嗪化合物。如美国专利N O. 4·329·384(Vesley等人)，N O. 4·330·590(Vesley)和N O. 4·379·201(Vesley)所描述的，所有这些专利均结合于本文作参考，它们也是组合物或应用中理想的交联剂，而不需要熔融加工或溶剂铸模。

硅烷类也能用作交联剂。合适的硅烷类包括具有单烯属不饱和官能团的三烷氧基硅烷类。其它一些合适的硅烷类包括含有二烷氧基或单烷氧基取代的硅烷基团的硅烷类，其中，该硅烷基含有单烯属不饱和官能团。

本发明中经过初始聚合反应之后需要进一步加工和通过暴露在紫外线下进行交联的组合物，可使用几种优选类型的交联剂，它们包括：发色基团取代的卤代甲基—均—三嗪化合物，如上述在Vesley的专利中所描述的，所有这些专利将结合本文作为参考；单烯属不饱和芳香酮类，特别是4—丙烯酰—氧化一二苯甲酮，如美国专利

N O. 4 , 7 3 7 , 5 5 9 中 K e l l e n 等人所描述的，该专利将结合本文作为参考。

本发明的压敏粘合剂应当包含：约 10 至 50% 重量的至少一种丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯，其中，该烷基是直链或支链的且具有 12 至 26 个碳原子；约 50 至 90% 重量至少一种丙烯酸直链低级烷基酯（C₄—C₈）或丙烯酸支链低级烷基酯（C₄—C₁₂）；和赋予粘合剂以粘结强度的足量的交联剂。更为优选的是，这种新颖的和非显而易见的压敏粘合剂应当包含：约 30 至 50% 重量的丙烯酸或甲基丙烯酸高级直链或支链烷基酯，其中该烷基具有 12—26 个碳原子；约 50 至 70% 重量丙烯酸或甲基丙烯酸低级直链或支链烷基酯，其中该烷基具有 4 ~ 12 个碳原子；和约 0.05 至 1.0% 重量，及优选为约 0.1 至 0.5% 重量的交联剂。该粘合剂必须具有足够的粘性以粘结在接触表面上和具有足够的剥离粘结性以使涂敷粘合剂的基质物能容易地从接触表面去除。

光学处理粘合剂可使用任何溶液聚合法进行聚合。在优选的方法中，单体和溶剂与交联剂一起被引入到一个四口反应器中，该反应器装有搅拌器、温度计、冷凝器、加料漏斗和量热计各一个。当单体引入到反应器后，将浓的热引发剂溶液加入到加料漏斗中。然后往加料后的整个反应器和加料漏斗中通 N₂ 气以获得一个惰性的气氛。通完 N₂ 气后，将反应器的溶液加热至约 55 °C，然后加入引发剂。约 20 小时后能得到 98 ~ 99% 的转化率。

如果此溶液涂敷到基质物上而不需要进一步加工处理，则可通过暴露在紫外光下固化涂层。

如果溶液不用来铸塑，而需要热熔融涂敷，则可除去溶剂。通过

将混合物施加至一个硅化防粘衬垫中，然后加热让溶剂挥发，从而除去溶剂。因此，得到一种固态的粘合剂产物。然后将该粘合剂从约 145 °C 加热至约 170 °C 以降低熔体粘度，将其涂敷到一合适基质物上，通过将其暴露在紫外光下而固化。

另外一种应用本发明粘合剂的方法包括：单体混合物经紫外（UV）预聚合得到一种浆状粘稠液，接着加入交联剂，然后在浆状混合物中加入一种合适的交联剂。其次，将此浆状混合物刮涂到一基质物上，在惰性气氛中进行紫外聚合，以得到最终的粘合剂涂层。

本发明的粘合剂也能够聚合，具体是通过让单体与溶剂、引发剂和某种硅烷交联剂一起加入到一个装有搅拌器、温度计、量热计和冷凝器的三口反应器中。将单体加入到反应器之后，装有反应物的反应器用 N₂ 气吹扫，然后加热至 55 °C。经过约 20 小时后，得到 97—98 % 的转化率。然后将此产物涂敷到基质物上，并在烘箱中干燥。一般，一种催化剂可以在进行涂敷和烘箱烘干之前加入到溶液中。在水汽的存在下可获得一种交联的粘合剂而不需要作进一步的处理。

本发明的可去除的 PSA 取决于其粘度，它能经过任何不同的常规涂敷方法进行涂敷，如辊涂，刮涂，热熔涂敷，或挤出。该组合物可应用于一部分合适柔性的或非柔性的底材或片材的至少一个表面，经固化后制备涂敷 PSA 的片状材料。例如，将组合物置于底材上形成胶带。或用于片材上形成压敏胶片。在许多用途中，优选将组合物涂于片材的两面。那些本技术领域熟练的操作人员将会认识到，新型的粘合剂应能用于各种片材和底材，而且能同时涂敷在片材或底材的两面。有用的柔性底材包括纸张，塑料膜如聚丙烯，聚乙烯，聚氯乙

烯，聚四氟乙烯，聚酯（如聚对苯二酸一乙二醇酯），聚酰亚胺膜（如杜邦公司的“Kapton”），乙酸纤维素、乙基纤维素。底材也可以是人工合成或天然材料如棉花、尼龙、人造丝、玻璃或陶瓷材料的纺丝织物，或者可以是无纺布如天然或人工合成纤维或它们的混合物的气流织网。另外，合适的底材可以是金属，金属化聚合物膜或陶瓷片材。PSA涂敷的片材能与PSA组合物一起以任何已知制品的形式使用，如标签、胶带、转移胶带（包含承载在至少一个防粘衬垫上的PSA膜）、信号标志、覆盖物、商标标记等等。适当的时候可使用底漆，但它们并不总是必需的。

测试方法

可去除性

本发明的粘合剂，在某一剥离速率范围和在室温下存放不同时间后，如果能够干净地从试验基质物上除去而不引起任何对试验基质物的损坏，则认为是可去除的。

一条宽0.127分米、涂有待测剂的片材贴放在聚酯 处理过的聚酯或纸的试验基质物的水平表面上，至少有1.27分米长度的紧密接触。沿每一方向用2kg硬橡胶辊在片材上辊压三遍。如果在试验基质物和试验片材之间包夹有气泡，则扔掉此试样。经过一天或一周的贮放，让涂敷过的片材的两自由端对折几乎靠在一起，使撕开角度大约在135°。用手以各种剥离速率拉自由端。根据下面的速率和记录来判断可除性和剥离力。

好——试样从试验基质物上除去而没有损坏或没有留下残余物在试验基质物上，并且表现出高的剥离力，在一定剥离速率范围内还不

损坏纸质底材：

较好——试样从试验基质物上除去而没有损坏或留下残余物在试验基质物上，但是仅能以低的剥离速率从试验基质物上除去，而不损坏纸质底材；

粗糙——试样从试验基质物上除去没有损坏或留下残余物在试验基质物上，但是太费力以致于不能光滑地除去；

撕裂——试样在试验基质物上表现出太高的剥离粘结性，使试验基质物和／或纸质底材在任何剥离速度都发生撕裂或脱层。

发花现象——当试样从聚酯及经处理过的聚酯样品上除去时，在试验的基质物上留下一层薄的非粘性粘合剂残余物；和

弱——试样具有低粘性和低的剥离强度。

粘结失败——试样既在纸质底材上又在试验基质物上留下粘合剂的残余物。

剥离粘结力

剥离粘结力是以特定的角度和剥离速度从试验基质物上除去涂敷过的柔性片材所需的力。在实例中，这些力以牛顿／每分米片材宽度来表示。方法如下：

一条宽 0.127 分米、涂有待测粘合剂的片材贴在聚酯、处理过的聚酯或纸张之类的试验基质物的水平表面上，至少有 1.27 分米长度的紧密接触。沿每一方向用 2 公斤硬橡胶辊在片材上辊压三遍。如果在试验基质物和试验片材之间产生气泡，则扔掉此试样。让涂敷过的片材的两自由端对折几乎靠在一起，使撕开角度为 180°。自由端固定在粘合试验机的刻度上。聚酯或纸质试验基质物夹紧在拉力试验机的夹头中，而夹头能使基质物自刻度以 2.3 米／分钟的恒

定速度移动开。辊压后的停留时间是30秒。当胶带自玻璃表面剥离后，以牛顿为单位读取刻度并记录。

缩写和商品名称

A A——丙烯酸

A B P——4—丙烯酰一氧化一二苯甲酮

B A——丙烯酸正丁酯

E C A——丙烯酸=+酯

H C A——丙烯酸=+六酯

H D D A——双丙烯酸1·6—己二醇酯

I O A——丙烯酸异辛酯

I T D A——丙烯酸异十三酯

L A——丙烯酸月桂酯

L M A——甲基丙烯酸月桂酯

O D A——丙烯酸十八酯

O A C M——丙烯酸正辛酯

O D M A——甲基丙烯酸十八酯

S I L——甲基丙烯酰基氧代丙基三甲氧基硅烷，商品名称为

Silane A—174，联合碳化物公司

V A Z O T M 64 2·2—偶氮双(异丁腈)，杜邦公司出售

除非另有说明，百分数在本说明书和权利要求中均指重量百分数。

实施例 1

在一个500毫升装有搅拌器、冷凝器、温度计、加料漏斗和量热计的四口反应器中，加入84.0克I O A、75克O D A(在乙

酸乙酯中，含 4.8% 固体）、12.1 克乙酸乙酯和 0.92 克 A B P（在乙酸乙酯中含 2.6% 固体），将在 20 克乙酸乙酯中的含有 0.36 克 V A Z O T M 64 的溶液加入到加料漏斗中。反应器中溶液和加料漏斗中原料都用氩气（或氮气）吹扫。然后将反应器中的溶液加热至 55 °C，并加入引发剂。经过约 20 小时后，得到 98—99% 的转化率。反应后混合物以溶液形式涂敷到重量轻的没涂底漆的纸上。可以观察到粘合剂溶液没有渗透纸张。得到粘合剂溶液的、厚度为 0.5 至 1.0 密耳的烘干的涂层。该涂层以 2.5 米/分钟的速度三次从紫外光下通过（P P G 紫外处理装置，配备 30 瓦 / 2.5 厘米的中压汞灯）。

按如上所述的可去除性试验方法，将涂敷的纸张粘结到两个不同的试验基质物上：一种是 100 mm 厚未处理的聚（对苯二酸—乙二醇酯）片（“P E T”，市场上有 P P 2410，明尼苏达矿业和制造业公司），第二种是 100 mm 厚经过膜表面由水解的乙酸纤维素处理的聚（对苯二酸—乙二醇酯）片（“处理过的 P E T”，市场上有 G 3120，明尼苏达矿业和制造业公司）。经过一天和一周的贮放，两试验基质物的样品进行可去除性测试。

试验结果如表 I。

表 I
可去除性

组 分	重量比率 w t. %	P E T		处理过的 P E T	
		一天	一星期	一天	一星期
I O A / O D A / A B P	70 / 30 / 0.2	好	好	好	好

对比实施例 c—1，c—2 和 c—3

根据实施例 1 的操作方法，制备实施例 c—1，c—2，c—3 中样品，但是样品的制备不采用丙烯酸或甲基丙烯酸直链或支链高级烷基酯。这些组合物的可去除性记录于表 2。

表 2 可去除性

例	组分	重量 比率 W t. %	P E T		处理过的 P E T	
			1 天	1 星期	1 天	1 星期
C—1	I O A / O A / A B P	7 0 / 3 0 / 0 • 2	较好	较好	较好	较好
C—2	I O A / O A C M / A B P	7 0 / 3 0 / 0 • 2	粗糙	撕裂	撕裂	撕裂
C—3	I O A / E A / A B P	7 0 / 3 0 / 0 • 2	较好	较好	较好	较好

这些实施例表明，在本发明的可去除粘合剂组合物中需包括至少一种丙烯酸或甲基丙烯酸直链或支链高级烷基酯。

实施例 2 — 5

根据实施例 1 方法制备实施例 2 — 5 中的样品。它们的可去除性记录在表 3 。

表3 可去除性

例	组 分	重量 W t. %	P E T		处理过的 P E T	
			1 天	1 星期	1 天	1 星期
2	I O A / Q D A / A B P	9 0 / 1 0 / 0 • 2	好	好	好	好
3	I O A / Q D A / A B P	8 0 / 2 0 / 0 • 2	好	好	好	好
4	I O A / Q D A / A B P	6 0 / 4 0 / 0 • 2	好	好	好	好
5	I O A / Q D A / A B P	5 0 / 5 0 / 0 • 2	好	好	好	好

实施例 2—5 表明， IGA／ODA 粘合剂从两试验的基质物上可去除的组成范围。

对比实施例 C—4 和 C—5

根据实施例 1 中的方法制备对比例 C—4 和 C—5 中的样品。在此两对实施例中，丙烯酸高级烷基酯的组分超过本发明粘合剂的范围。

表4 可去除性

例	组 分	重量 比率 W t. %	P E T			处理过的 P E T
			1 天	1 星期	1 天	
C—4	I O A / O D A	4 0 / 6 0				撕裂
	/ A B P	/ 0 . 2				
C—5	I O A / L A	3 0 / 7 0				弱
	/ A B P	/ 0 . 2				

可以看到，对比例 C—4 具有太大的粘结性而使基质物撕裂，而 C—5 实际上无粘性。

实施例 6—1 5

根据实施例 1 中的方法制备实施例 6—1 5 中的样品。但使用了不同的丙烯酸和甲基丙烯酸高级烷基酯。试验结果记录于表 5。

实施例 6—1 5 表明，粘合剂从两试验基质物上都可以去除的丙烯酸和甲基丙烯酸高级烷基酯的变化的组分范围。

表 5

例	组 分	重量 比率 W t. %	P E T		处理过的 P E T	
			1 天	1 星期	1 天	1 星期
6	I O A / L M A	9 0 / 1 0				
	/ A B P	/ 0 • 2	好		好	好
7	I O A / L M A	8 0 / 2 0				
	/ A B P	/ 0 • 2	好		好	好
8	I O A / L M A	5 0 / 5 0				
	/ A B P	/ 0 • 2	好		好	好
9	I O A / O DMA	9 0 / 1 0				
	/ A B P	/ 0 • 2	好		好	好

(接上表)

10	I O A / O D M A ✓ A B P	7 0 / 3 0 ✓ 0 • 2	好	好	好	好
11	I O A / O D M A ✓ A B P	9 0 / 1 0 ✓ 0 • 2	好	好	好	好
12	I C A / I T D A ✓ A B P	7 0 / 3 0 ✓ 0 • 2	好	好	好	好
13	I O A / E C A ✓ A B P	7 0 / 3 0 ✓ 0 • 3	好	好	好	好
14	I O A / H C A ✓ A B P	7 0 / 3 0 ✓ 0 • 3	好	好	好	好
15	I O A / I T D A ✓ A B P	6 0 / 4 0 ✓ 0 • 2	好	好	好	好

实施例 16—20

根据实施例 1 的方法制备实施例 16—20 中的样品。但是用丙烯酸丁酯来代替丙烯酸异辛酯。此外，它们使用了不同重量比率的丙烯酸丁酯。试验结果如表 6 所示。

表 6 可去除性

例	组 分	重量 比率 Wt. %	P E T		处理过的 P E T 1星期
			1天	1星期	
16	B A / O D A / A B P	9 0 / 1 0 / 0 . 2	好	好	好
17	B A / O D A / A B P	8 0 / 2 0 / 0 . 2	好	好	好
18	B A / O D A / A B P	7 0 / 3 0 / 0 . 2	好	好	好
19	B A / O D A / A B P	6 0 / 4 0 / 0 . 2	好	好	好
20	B A / O D A / A B P	5 0 / 5 0 / 0 . 2	好	好	好

实施例 1 6—20 表明，粘合剂从两试验基质物上都是可去除的丙烯酸丁酯的组分范围。

对比实施例 C—7 和 C—8

根据实施例 1 的方法制备对比例 C—7 和 C—8 中的样品。此两对比例中丙烯酸高级烷基酯组分超过了本发明粘合剂的范围。试验结果记录于表 7 中。

表 7 可去除性

例	组 分	重量 比 率 Wt. %	P E T		处理过的 P E T	
			1 天	1 星期	1 天	1 星期
C—6	B A / O D A / A B P	4 0 / 6 0 / 0 • 2	极优	撕裂	撕裂	撕裂
C—7	B A / O D A / A B P	3 0 / 7 0 / 0 • 2	弱	弱	弱	弱

可以看到，对比例 C—6 具有太高的粘结性，而 C—7 实际上无粘性。

实施例 2 1

本实施例叙述了本发明热熔可加工性粘合剂的制备及其可去除性。

在一个 500 毫升的装有搅拌器、温度计、冷凝器和量热计的四口反应器中，加入 84.0 克 IOA、75 克 ODA（在乙酸乙酯中含 48% 固体）、121 克乙酸乙酯和 0.92 克 ABP（在乙酸乙酯中含 26% 固体），以及 0.36 克 VAZO TM 64 溶于 20 克乙酸乙酯中所得的溶液。在反应器的溶液中用 N₂ 气吹扫以得到惰性气氛，然后将反应器中的溶液加热至 55°C，并保持 20 小时。得到 98—99% 的转化率。此混合物以溶液的形式涂敷到一个硅化的防粘衬垫上，并在烘箱中于 65°C 干燥 15 分钟。固体聚合物从衬垫上揭开然后放进一个的活塞式涂敷器中。将固体聚合物加热至 145—170°C，然后涂敷到一卷 30 磅的机械抛光的画卷纸料上。涂层从 25 米/分钟的速度从紫外光下通过三次（PPG 紫外线过滤器，配备 30 瓦/2.5 厘米的中压汞灯）。从而得到此热熔融粘合剂的 0.4 至 1.0 密耳厚的涂层。

按如上所述的可去除性的试验方法，涂敷后的纸张粘结到两种不同的试验基质物上，一种是 100 mm 厚未处理的聚（对苯二酸—乙二醇酯）片材（“PET”，市场上有 PP2410，明尼苏达矿业和制造业公司），第二种是 100 mm 厚膜表面由水解的乙酸纤维素处理过的聚（对苯二酸—乙二醇酯）片材（“处理过的 PET”，市场上有 G3120 明尼苏达矿业和制造业公司）。经过一天和一个星期

贮存，两试验基质物的样品，进行可去除性测试。试验结果记录于表8。

表 8 可去除性

例 组	重量 比率 Wt. %	P E T		处理过的 P E T	
		1 天	1 星期	1 天	1 星期
21	100% / 0.2	70 / 30 / 0.2		好	好
	A B P				好

实施例22—27

根据实施例21来制备实施例22—27中的样品。组分和组分的重量比率记录于表9。

表 9 可去除性

例	组 分	重量比率 W t. %	P E T		处理过的 P E T	
			1 天	1 星期	1 天	1 星期
2 2	I O A / O D A / A B P	9 0 / 1 0 / 0 . 2	好	好	好	好
2 3	I O A / Q D A / A B P	8 0 / 2 0 / 0 . 2	好	好	好	好
2 4	I O A / O D A / A B P	6 0 / 4 0 / 0 . 2	好	好	好	好
2 5	B A / O D A / A B P	7 0 / 3 0 / 0 . 2	好	好	好	好
2 6	B A / O D A / A B P	6 0 / 4 0 / 0 . 2	好	好	好	好
2 7	B A / O D A / A B P	5 0 / 5 0 / 0 . 2	好	好	好	好

可以看到，实施例20—25均表现出良好的可去除性。

实施例28—31

根据实施例21的方法制备实施例28—31引用的样品，只是改变组分和重量范围。实施例28—31在各种基质物上都试验了剥离粘结力。使用三种不同的试验基质物，一种是100mm厚未处理的聚(对苯二酸—乙醇酯)片(“PET”),第二种是100mm厚，膜表面由水解的乙酸纤维素处理的聚(对苯二酸—乙二醇酯)片(“处理过的PET”),和第三种是复印纸。这些样品在三种不同试验基质物上作剥离粘结力测试。试验结果如表10所示。

表 10 剥离粘结力 (N/dm)

例	组分	重量比率 Wt. %	P E T	处理过的纸	
				的 P E T	
2 8	I O A / O D A /	6 0 / 4 0 /	1 • 8	0 • 7	1 • 3
	A B P	0 • 2			
2 9	B A / O D A /	7 0 / 3 0 /	9 • 2	9 • 2	1 0 • 5
	A B P	0 • 2			
3 0	B A / O D A /	6 0 / 4 0 /	1 5 • 1	1 3 • 6	2 5 • 8
	A B P	0 • 2			
3 1	B A / O D A /	5 0 / 5 0 /	7 • 4	8 • 3	6 • 8
	A B P	0 • 2			

可以看出，实施例 28—31 表现出合适的剥离粘结力。

实施例 32

按实施例 28—31 中的同样的方法制备实施例 32 的样品。但是制备时以两种丙烯酸高级烷基酯代替一种使用。试验结果如表 11 所示。

表 11

例	组 分	重量比率 w t. %	P E T		处理过的 P E T
			1 天	1 星期	
3 2	I O A / O D A / L M A / A B P	7 0 / 2 0 / 1 0 / 0 . 2	好	好	好
					好

可以看出，实施例3 2 表现出良好的可去除性。

实施例3 3 — 3 4

按照实施例1 的同样的方法制备实施例3 3 — 3 4 的样品。但是变化交联剂 A B P的比率试验结果记录于表1 2 中

表 1 2

例	组 分	重量比率 W t. %	剥离粘结力		
			P E T	处理过的P E T	纸
3 3	I O A / O D A /	7 0 / 3 0 /	0 • 3	6 • 6	1 • 5
	A B P				
3 4	I O A / O D A /	7 0 / 3 0 /	0 • 4	0 • 7	0 • 7
	A B P				

对比实施例 8-C

对比实施例 8-C 是按照实施例 1 的同样的方法制备样品，只是不使用任何交联剂。其结果记录于表 1-3 中。

表 13

例	组 分	重量比率		剥离粘结力		
		W t.	%	P E T	处理过的 P E T	纸
8—c	I O A / O D A / A B P			7 0 / 3 0 / 0		粘结失败

实施例 3-5—3-8

实施例 3-5 的样品是按下述方法制备样品：0.1 克 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮（商品名：Escacure KB1，Sartomer 公司出品）溶于 100 g 丙烯酸异辛酯和丙烯酸十八酯的 70/30 单体混合物。此单体混合物用 N₂ 气吹扫，然后在一组 40 瓦荧光紫外灯下进行预聚合得到一种浆状粘稠混合物。然后，将 0.18 克 HDDA 与 0.1 克 Escacure KC1 一起加入到浆状混合物中。

将混合物刮涂到一基质物上，然后在惰性气氛中，在一排荧光紫外灯下完全聚合。所使用的三种不同基质物是：一种是 100 mm 厚未处理的聚(对苯二酸-乙二醇酯)片（“PET”），第二种是 100 mm 厚、膜表面由水解的乙酸纤维素处理的聚(对苯二酸-乙二醇酯)片（“处理过的 PET”），和第三种是复印纸。这些样品在三种试验底物上作剥离粘结力测试。

实施例 3-6—3-8 是按照实施例 3-5 的同样的方法制备样品，只是改变 HDDA 和 / 或 ODA 的用量。

实施例 3-5—3-7 中组分和重量比率及其试验结果记录于表 1-4 中。

表 14

例	组 分	重量比率 W t. %	剥离粘结力		
			PET	处理过的 PET	纸
3 5	I C A / C D A / H D D A	7 0 / 3 0 / 0 • 1	2 2 • 5	3 0 • 4	4 8 • 4
3 6	I O A / O D A / H D D A	7 0 / 3 0 / 0 • 2	1 7 • 5	2 0 • 4	2 4 • 7
3 7	I O A / O D A / H D D A	8 0 / 2 0 / 0 • 1	3 4 • 8	3 1 • 7	5 2 • 1
3 8	I O A / O D A / H D D A	8 0 / 2 0 / 0 • 2	2 0 • 6	2 4 • 3	3 0 • 2

实施例 3-9-1

实施例 3-9 的样品是按如下方法来制备：在一个 500 ml 的装有搅拌器、温度计、冷凝器和量热计的三口反应器中，加入 8.4 克 IODA，7.5 克 ODA（乙酸乙酯中，含 48% 固体），12.1 克乙酸乙酯和 0.2 克硅烷交联剂（商品名：硅烷 A-174，联合碳化物公司）。其次，加入溶于 20 克乙酸乙酯中的 0.35 克 VAZOTM 溶液。然后，反应器用 N₂ 气吹扫，并加热到 55 °C，恒温约 20 小时。

在涂敷前，约 0.04 克二月桂酸二丁基锡催化剂混入溶液中。此物料涂敷到基质物上然后在烘箱中干燥。使用三种不同的试验基质物：一种是 100 mm 厚未处理的聚（对苯二酸—乙二醇酯）片（“PET”），第二种是 100 mm 厚、膜表面用水解的乙酸纤维素处理的聚（对苯二酸—乙二醇酯）片（“处理过的 PET”），和第三种是复印纸。测试三个试验底物上的剥离粘结力。

以同样的方法制备实施例 4-0 和 4-1 的样品只是改变了 SIL 的用量。所得到的试验结果记录于表 15 中。

表 15

例 组 分	重量比率 W t. %	剥离粘结力		纸
		P E T	处理过的P E T	
3 9 I O A / O D A / S I L	7 0 / 3 0 /			
	0 . 2	2 . 4	3 . 5	5 . 3
4 0 I O A / O D A / S I L	7 0 / 3 0 /			
	0 . 3	1 . 8	1 . 8	1 . 8
4 1 I O A / O D A / S I L	7 0 / 3 0 /			
	0 . 4	1 . 5	1 . 5	1 . 6

总之，上面叙述的是一种新颖和非显而易见的低熔体粘度的粘合剂。虽然已经叙述过本发明的说明性实施例和举例，但是必须清楚，它们仅仅是用来解释和说明本发明，而本发明并不限于这些实施例。用本技术领域常用技术措施进行的改进被认为是在本发明的范围内，如同下列权利要求书所包括的内容。