



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101076576 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 13

(21) 申请号 200580042381. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005. 11. 16

C09J 131/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09J 123/08 (2006. 01)

60/634, 184 2004. 12. 08 US

C09J 201/00 (2006. 01)

11/265, 911 2005. 11. 03 US

审查员 夏兰英

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 06. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/041565 2005. 11. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02006/062713 EN 2006. 06. 15

(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 科德尔·M·哈迪 马克·E·费根

斯科特·D·皮尔森

库尔特·C·梅兰肯

马修·T·斯科尔茨

(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 樊卫民 郭国清

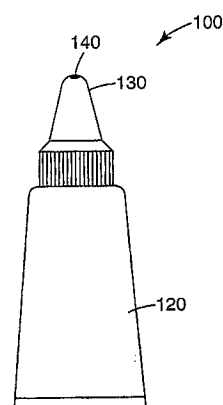
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 1 页

(54) 发明名称

水性粘合剂组合物

(57) 摘要

本发明公开了一种水性粘合剂组合物,其包括 pH 值小于 7 的聚合物粘合材料、阳离子增稠剂或由至少一种 pKa 小于 3 的阴离子单体形成的阴离子增稠剂、和水。粘合剂组合物的拉丝长度不超过 9cm,流挂距离不超过 10mm。



1. 一种水性粘合剂组合物,包括:
pH 值小于 7 的醋酸乙烯酯聚合物粘合材料;
阳离子交联聚合物增稠剂,其包含至少一种单体单元,该单体单元选自甲基丙烯酰氧基烷基三烷基铵盐、丙烯酰氧基烷基三烷基铵盐和季铵化的二烷基氨基烷基丙烯脒盐;和水;
其中水性粘合剂组合物的拉丝长度不超过 9cm,和流挂距离不超过 10mm。
2. 如权利要求 1 所述的水性粘合剂组合物,其中聚合物粘合材料的 pH 值不超过 5。
3. 如权利要求 1 所述的水性粘合剂组合物,其中水性粘合剂组合物的粘度为 3000 到 100000cP。
4. 如权利要求 1 所述的水性粘合剂组合物,其中水性粘合剂组合物的复数剪切模量不小于 100Pa。
5. 如权利要求 1 所述的水性粘合剂组合物,其中所述阳离子交联聚合物增稠剂包括阳离子缔合聚合物增稠剂。
6. 一种制品,包括:
具有分配开口的分配器容器;和
装在分配器容器内的根据权利要求 1-5 任一项所述的水性粘合剂组合物。
7. 如权利要求 6 所述的制品,其中分配器开口的截面面积为 $0.2 \sim 50\text{mm}^2$ 。

水性粘合剂组合物

背景技术

[0001] 本发明涉及改进的粘合剂。特别地,本发明涉及具有改良分散性能的改进的粘合剂。

[0002] 典型的市售粘合剂或白胶水具有 35 ~ 60% 的固形物,用 Brookfield 粘度计测得的粘度范围为 2000 到 300000cP。这些粘合剂或白胶水有一些缺点,例如,当应用于垂直表面时,如果不注意粘度的话,胶水会流动或垂挂。此外,这些胶水的分配性也很不精确。低粘度胶水的流动性太强,而高粘度胶水又具有过大的拉丝性。

[0003] 总的说来,更粘的胶水倾向于慢的“凝固(set)”,由于在温和的剪切下不容易扩散也不容易得到薄的涂层。粘稠的胶水在干燥时会加重纸基质的卷曲和弯曲效应,因此有时这是不合适的。

发明内容

[0004] 总的说来,本发明涉及改进的粘合剂、它们的制备和用于分配这种改良粘合剂的装置。

[0005] 在一个说明性的实施方案中,水性粘合剂组合物包括:pH 值小于 7 的聚合物粘合材料、阳离子增稠剂或由至少一种 pKa 小于 3 的阴离子单体形成的阴离子增稠剂、和水。该粘合剂组合物的拉丝长度(stringinglength)不超过 9cm,流挂距离不超过 10mm。

[0006] 在一个说明性的实施方案中,水性粘合剂组合物包括:pH 值小于 7 的聚合物粘合材料、阳离子增稠剂或由至少一种 pKa 小于 3 的阴离子单体形成的阴离子增稠剂、和水。该粘合剂组合物的相位滞后不超过 30 度。

[0007] 在一个说明性的实施方案中,水性粘合剂组合物包括:pH 值小于 7 的聚合物粘合材料、阳离子增稠剂或由至少一种 pKa 小于 3 的阴离子单体形成的阴离子增稠剂、和水。该粘合剂组合物的相位滞后不超过 30 度,流挂距离(sag distance)不超过 10mm。

[0008] 在另一个说明性的实施方案中,一种制品包括:具有分配开口的分配器容器和装在该分配器容器内的水性粘合剂组合物。该水性粘合剂组合物包括:pH 值小于 7 的聚合物粘合材料、阳离子增稠剂或由至少一种 pKa 小于 3 的阴离子单体形成的阴离子增稠剂、和水。该粘合剂组合物的相位滞后不超过 30 度。

[0009] 在另一个说明性的实施方案中,一种制品包括:具有分配开口的分配器容器和装在分配器容器内的水性粘合剂组合物。该水性粘合剂组合物包括:pH 值小于 7 的聚合物粘合材料、阳离子增稠剂或由至少一种 pKa 小于 3 的阴离子单体形成的阴离子增稠剂、和水。该粘合剂组合物的相位滞后不超过 30 度,流挂距离不超过 10mm。

[0010] 本发明的上述内容不是为了描述本发明的每一个公开的实施方案或每一种实施方式。下面的附图、详细说明和实施例更具体地说明了这些实施方案。

[0011] 附图简述

[0012] 将下面本发明不同实施方案的详细说明和附图结合起来考虑,可以更完全地理解本发明,其中:

[0013] 图 1 是说明性的粘合剂分配器的示意图。

[0014] 尽管本发明易于得到各种改进和替代形式,然而其中的特例以附图中例子的方式加以表示和详细地说明。然而,应该明白它的目的不是要将本发明局限于描述的特定实施方案。相反,它的目的是为了覆盖所有的在本发明的思想和领域内的改进、等价或替代实施方案。

[0015] 发明详述

[0016] 本发明适用于粘合剂及其生产,以及用于分配这些改良粘合剂的装置。本发明各个方面的评价将通过讨论下面提供的例子而得到,尽管本发明并不局限于此。

[0017] 对下面定义的术语,这些定义将被使用,除非不同的定义在权利要求或其他地方特别地给出。

[0018] 术语“聚合物”将被理解为包括聚合物、共聚物(也就是由两种或更多种不同的单体形成的聚合物)、齐聚物和它们的组合,由于聚合物、齐聚物或共聚物可以通过例如共挤出或包括酯交换反应的反应形成相容的共混物。除非特别指明,也包括嵌段和无规共聚物。

[0019] 除非特别指明,所有用在说明书和权利要求中的用于表达组分数量、性能如分子量、反应条件等的数字在所场合都应被理解为可以使用术语“大约”修饰。综上所述,除非指出不是这样,在下面的说明书和所附的权利要求中提出的数字参数是近似的,根据对本领域所属技术人员利用本发明的知识寻求的所需性质,这些参数可以变化。至少,根据权利要求的范围不是意图限制等价物意图的应用。尽管本发明范围内设定的数字范围和参数是近似的,但在具体实施例中设定的数值是精确的。因此,任何数值内在地包含有一定的从他们各自的试验测量中产生的标准偏差而导致的误差。

[0020] 重量百分比、百分比重量、wt%等是同义的,指的是一种物质的浓度,由该物质的重量除以组合物的重量再乘以 100 得到。

[0021] 用端点的数字范围引用包括在这一范围内的所有数字。(例如,1 到 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5)

[0022] 本说明书和随附的权利要求中使用的单数形式包含了所指对象的复数,除非在内容中明确地表明不是这样。因此,例如称组合物中含有“化合物”,包含了两种或多种化合物的混合物。如在本说明书和所附权利要求书中使用的那样,除非明确说明,术语“或”通常也具有“和/或”的意思。

[0023] 本发明提供了一种改良的粘合剂。该改良的粘合剂包括:聚合物粘合材料,和由至少一种 pKa 小于 3 的阴离子单体形成的增稠剂阳离子或阴离子增稠剂。该改良的粘合剂具有如下物理性质的一种、两种或更多种:有限的拉丝长度,有限的相位滞后,有限的流挂距离,使粘合剂保持流动性的粘度,有限的凝固时间,复数剪切模量范围。这些性质很多都可以用下面“方法”部分提出的测试方法测定。

[0024] 该粘合剂组合物具有有限的拉丝长度。粘合剂的拉丝长度可以用下面“方法”部分定义的拉丝长度方法测定。有限的拉丝长度有助于精确的涂抹流动性的粘合剂。在一些实施例中,粘合剂组合物的拉丝长度为 0 到 9cm 或 0 到 5cm。

[0025] 该粘合剂组合物具有有限的剪切模量相位滞后。剪切模量相位滞后或“相位滞后”可以用下面方法部分定义的相位滞后方法测定。在一些实施方案中,粘合剂组合物相位滞后为 0 到 45 度、或 0 到 30 度、或 0 到 20 度。

[0026] 当应用于垂直表面时,该粘合剂组合物具有有限的流挂距离。流挂距离或抗流挂性可以用下面方法部分定义的流挂距离方法测定。有限的流挂距离有助于在其使用的表面上保持住粘合剂。在一些实施方案中,粘合剂组合物的流挂距离为 0 到 10mm,或 0 到 5mm,或 0 到 3mm,或 0 到 2mm。

[0027] 该粘合剂组合物具有适当的粘度以保持其流动性。粘度可以在室温(23-25 摄氏度)和 20rpm 时通过带有 #6 转筒的 Brookfield RVT 粘度计测定。在一些实施方案中,粘合剂组合物的粘度至少为 3000 或 5000 或 10000cP。在另一些实施例中,粘合剂组合物的粘度为 100000cP 或以下、75000cP 或以下、50000cP 或以下。在其他的实施方案中,粘合剂组合物的粘度范围为 3000 到 50000cP、或 3000 到 30000cP 或 10000 到 30000cP。

[0028] 该粘合剂组合物具有有限的凝固时间。粘合剂的凝固时间可以用下面方法部分定义的凝固时间方法测定。在一些实施方案中,粘合剂组合物的凝固时间为 0 到 180 秒,或 0 到 75 秒,或 0 到 60 秒,或 0 到 45 秒。

[0029] 该粘合剂组合物具有一定的复数剪切模量 G^* 范围。复数剪切模量 G^* 可以用下面方法部分定义的复数剪切模量方法测定。在一些实施方案中,粘合剂组合物的复数剪切模量 G^* 为 50 到 1000Pa 或 100 到 600Pa。

[0030] 在一些实施方案中,水性粘合剂组合物包括 pH 值小于 7 的聚合物粘合材料,阳离子增稠剂或由至少一种 pKa 小于 3 的阴离子单体形成的阴离子增稠剂,和水。该粘合剂组合物具有不超过 9cm 的拉丝长度和不超过 10mm 的流挂距离。在另一些实施方案中,水性粘合剂组合物包括:pH 值小于 7 的聚合物粘合材料,阳离子增稠剂或由至少一种 pKa 小于 3 的阴离子单体形成的阴离子增稠剂,和水。该粘合剂组合物具有不超过 30 度的相位滞后。在其他实施方案中,水性粘合剂组合物包括:pH 值小于 7 的聚合物粘合材料,阳离子增稠剂或由至少一种 pKa 小于 3 的阴离子单体形成的阴离子增稠剂,和水。该粘合剂组合物具有不超过 30 度的相位滞后和不超过 10mm 的流挂距离。在其他实施方案中,上述各个物理性质的两个或更多可以根据需要组合。

[0031] 该改进的粘合剂组合物可由粘合性聚合物、离子型增稠剂和水混合而成。离子型增稠剂可以是阳离子增稠剂或由至少一种 pKa 小于 3 的阴离子单体形成的阴离子增稠剂。在一些实施方案中,粘合剂组合物的玻璃化转变温度范围是 -60 到 100 摄氏度或 -50 到 50 摄氏度、-20 到 30 摄氏度。如这里所用的,粘合剂组合物的玻璃化转变温度是从干燥的粘合剂组合物得到的。在一些说明性的实施方案中,根据需要粘合剂组合物的固含量为 5 到 85wt%、或 30 到 85wt%、或 60 到 80wt%。

[0032] 在一些说明性的实施方案中,粘合剂组合物的 pH 值小于 7、或 6 或小于 6、或 5 或小于 5、或 4 或小于 4。在其他说明性的实施方案中,粘合剂组合物的 pH 值可以为 2 到 6、或 3 到 6、或 4 到 6。

[0033] 例如,醋酸乙烯酯聚合物包括醋酸乙烯酯均聚物和醋酸乙烯酯共聚物如醋酸乙烯酯-乙烯(VAE)。这些醋酸乙烯酯聚合物可以和水一起形成聚合物分散物。醋酸乙烯酯基聚合物可由通常的乳液聚合得到并有大量的商业供应。

[0034] 一种或多种共聚单体可以和醋酸乙烯酯共聚。在一些实施方案中,醋酸乙烯酯聚合物包括醋酸乙烯酯、乙烯和任选一种或多种其他烯键式不饱和单体。其他烯键式不饱和单体的说明性的例子是: C_3-C_{10} 的链烷酸例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和异巴豆酸以及

它们和 C_1 - C_{18} 烷醇例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和 2-乙基己醇的酯；乙烯基卤化物，如氯乙烯； α ， β -不饱和 C_4 - C_{10} 链烯二酸，例如马来酸、富马酸和衣康酸和它们与同一 C_1 - C_{18} 烷醇的单酯和二酯；含氮的单烯烃不饱和单体，例如腈、酰胺；N-羟甲基酰胺；N-羟甲基酰胺和烯丙基氨基甲酸酯的低碳链烷酸的醚，例如丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基烯丙基氨基甲酸酯和 N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基烯丙基氨基甲酸酯的低碳烷基醚或低碳链烷酸酯。在本发明中使用的说明性的醋酸乙烯酯-乙烯（乳液）聚合物是市售的产品。例子有 Air Products Polymers, L.P., (Allentown, PA) 提供的 AIRFLEX™320、AIRFLEX™323、AIRFLEX™400、AIRFLEX™400H、AIRFLEX™401、AIRFLEX™405、AIRFLEX™410、AIRFLEX™420、AIRFLEX™423、AIRFLEX™426、AIRFLEX™460、AIRFLEX™465、AIRFLEX™7200、AIRFLEX™920、AIRFLEX™EN421、AIRFLEX™EP 17、AIRFLEX™315、AIRFLEX™418、AIRFLEX™EF350、AIRFLEX™EF940, Forbo Adhesive, LLC (Durham, NC) 提供的 ELVACE™722、ELVACE™725、ELVACE™731、ELVACE™732、ELVACE™733、ELVACE™734、ELVACE™735、ELVACE™736、ELVACE™737、ELVACE™739、ELVACE™741、ELVACE™758, Vinamul Polymers, (Enoree, SC) 提供的 DUR-O-SET™E-200、DUR-O-SET™E-200、DUR-O-SET™E-230、DUR-O-SET™E-130、DUR-O-SET™E-200HV、DUR-O-SET™E-150、DUR-O-SET™E-260、DUR-O-SET™E-100、DUR-O-SET™E-220、DUR-O-SET™E-171HS、DUR-O-SET™C-325、DUR-O-SET™C-310、DUR-O-SET™C-335、RESYN™1025、RESYN™1072、RESYN™1601、RESYN™SB-321 和 H. B. Fuller Co. (St Paul, MN) 提供的 WB-3621、WB-3621。上面提到的商业化的醋酸乙烯酯聚合物典型的粘度范围是 500 到 3000cP。

[0035] 应注意，当使用下述的阳离子型增稠剂时，在醋酸乙烯酯粘合性聚合物中要优选使用少量或不使用在所用 pH 值下是阴离子的单体。阴离子单体和聚阳离子聚合物增稠剂的离子作用会导致粘合剂不稳定。然而，如果醋酸乙烯酯粘合性聚合物中的阴离子单体的 pKa 值大于 pH 值时，这些单体以质子化的形式存在因而是相容的。例如，我们发现阳离子增稠剂可以成功地增稠具有链烷酸单体的醋酸乙烯酯聚合物。

[0036] 醋酸乙烯酯聚合物在粘合剂组合物中可以有任何所需的量。在一些实施方案中，根据需要醋酸乙烯酯聚合物在粘合剂组合物中的含量为 5 到 75wt%、或 20 到 75wt%、或 50 到 75wt%。

[0037] 酸溶胀的增稠剂通常可分为两类：阳离子型增稠剂和含有至少一种 pKa 小于 3、或小于 2.5、或小于 2 的单体的增稠剂。如这里所用的，“pKa”定义为单体的 pKa，一旦单体聚合，由于离子间的相互作用 pKa 将难于测定。

[0038] 本发明的阳离子型聚合物选自有稳定电荷的季胺盐聚合物（那些含有季胺盐的聚合物如下面所述的 Polyquaternium 4, 10, 24, 32, 37 等）以及被合适的质子酸质子化的叔、仲、伯胺官能化聚合物。在一个实施方案中，质子化的阳离子型聚合物基于叔胺。如果使用者不小心使皮肤接触到粘合剂，能被合适的酸质子化的阳离子型聚合物不会导致不适的皮肤刺激。合适的酸包括被氧任选取代的 C_1 - C_{10} 烷基羧酸（例如醋酸， α -羟基酸如乳酸、葡糖酸等）， C_1 - C_{10} 的烷基磺酸（例如甲磺酸和乙磺酸）， C_1 - C_{10} 的硫酸氢烷基酯（例如硫酸氢甲酯）和矿物酸（例如，氢氯酸、氢硼酸、硫酸和磷酸等）。质子化的阳离子型聚合物上的电荷是 pH 值依赖性的。因为这个原因，为了使聚合物充分地质子化，pH 值必须适当地

调整并使之小于胺的 pKa。使用的 pH 值小于 7, 或小于 6, 或小于 5。应该注意的是并不需要使某一特定聚合物上的所有胺都质子化。质子化水平将达到的程度取决于 pH 值。对某一聚合物为得到最佳的增稠效果, 可能只要质子化已有胺基团的一小部分, 而对其他聚合物可能要质子化几乎所有的胺基。

[0039] 季、叔、仲、伯胺官能化聚合物可以选自天然聚合物、改性的天然聚合物以及合成聚合物。这些聚合物可以溶解或溶胀于水性粘合剂分散剂中。此外, 这些聚合物可能也含有憎水性的侧链, 由此形成缔合聚合物。

[0040] 如这里所用的, 可溶性聚合物是指在稀溶液中 (也就是说, 约 0.01-0.1% 重量比, 在所需溶剂体系中不存在任何不溶的添加剂, 如粘合剂), 经充分时间的加热使任何可溶组分溶解后, 没有明显可观察到的粒径大于 1 微米的颗粒的聚合物, 粒径用光散射测量, 例如使用由位于马萨诸塞州波士顿的 Malvern 公司提供的 Malvern MastersizerE 激光粒度分析仪。

[0041] 如这里所用的, 可溶胀聚合物是指在稀溶液中 (也就是说, 约 0.01-0.1% 重量比, 在所需溶剂体系中不存在任何不溶的添加剂, 如粘合剂), 经充分时间的加热使任何可溶组分溶解后, 有明显 (也就是说, 可检测到) 大量粒径大于 1 微米的颗粒的聚合物, 粒径用光散射测量, 例如使用由位于马萨诸塞州波士顿的 Malvern 公司提供的 Malvern Mastersizer E 激光粒度分析仪。

[0042] 如这里所用的, 缔合聚合物是指每个大于约 8 个碳原子的聚合物分子中含有大于 2 个憎水性侧链的聚合物。在一些实施方案中, 烷基侧链具有至少 8 个碳原子, 或至少 12 个或至少 14 个碳原子以保证充分的范德华相互作用以增强增稠效果。如果使用全氟代的侧链代替烃侧链, 链长可以减小。

[0043] 下面介绍合适的阳离子型聚合物的部分例子。可溶的阳离子型天然聚合物衍生物包括阳离子改性的纤维素聚合物。文献报道阳离子改性的纤维素聚合物溶于水。本发明发现这些聚合物是有用的。一些优选的改型纤维素产品以商品名“CELQUAT”(新泽西州, Bridgewater, National Starch and Chemicals Corp.) 和“UCARE”(新泽西州, Edison, Amerchol 公司) 销售。“CELQUAT”是多乙氧基化纤维素和二甲基二烯丙基氯化铵的共聚物, 具有美国化妆品、盥洗用品和香料协会 (CTFA) 命名 Polyquaternium-4。合适的“CELQUAT”聚合物是“CELQUAT”SC-230M 和 H-100。“UCARE”是羟乙基纤维素和三甲基氯化铵取代环氧的聚合物季铵盐, 具有 CTFA 命名 Polyquaternium-10。“CELQUAT”聚合物具有高的阳离子取代程度。一个“CELQUAT”聚合物的例子是“CELQUAT”JR-30M。

[0044] 已发现羟乙基纤维素和三甲基氯化铵取代环氧的烷基改性季铵盐是有用的。该聚合物具有 CTFA 命名 Polyquaternium-24, 由新泽西州 Edison 的 Amerchol 公司以商品名“QUATRISOFT”LM-200 商业供应。

[0045] 可溶的阳离子型合成聚合物包括合成阳离子线形聚合物。本发明中有用的合成阳离子线形聚合物具有高的阳离子电荷密度 - 通常大于阳离子单体的 10% 重量、或大于 25% 重量、或大于 50% 重量。这在增强物理性质同时确保充分的溶解性。总的来说, 本发明中有用的聚合物具有充分的分子量, 可以在少于 5% 重量聚合物时获得增稠效果, 不会太高以致牺牲在此定义的粘合性能例如, 拉丝长度、剪切模量相位损耗、粘度和凝固时间。尽管在充分增稠时聚合物的组成将影响分子量, 聚合物分子量范围通常为约 50000 道尔顿到约

3000000 道尔顿、或约 100000 道尔顿到约 1000000 道尔顿。均聚物可以包括下面单体中的一种：甲基丙烯酰氧基烷基三烷基铵盐、丙烯酰氧基烷基三烷基铵盐和季铵化的二烷基氨基烷基丙烯酰胺盐。在一些实施方案中，聚合物是包括至少两种单体的共聚物，这些单体选自：三烷基氨基烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯盐、二烷基二烯丙基铵盐、丙烯酰胺烷基三烷基盐、甲基丙烯酰胺烷基三烷基盐和烷基咪唑啉鎓盐、N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基己内酰胺、甲基乙烯基醚、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯和丙烯腈。盐的反离子可以包括，但不限于 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、和 $CH_3(CH_2)_nSO_4^-$ ，其中 $n = 0-4$ ，和上面所述酸的共轭碱。

[0046] 一系列的不同季铵化作用的季铵盐共聚物可以基于带有甲基、乙基或丙基侧链的氨基丙烯酸酯的均聚或共聚物合成。这些单体也可以和其他非离子单体共聚，包括季铵化的丙烯酸均聚物，如 2- 甲基丙烯酰胺乙基三甲基氯化铵和 2- 甲基丙烯酰胺乙基甲基二乙基溴化铵的均聚物和季铵化的丙烯酸酯单体和水溶性单体的共聚物。

[0047] 另一个有用的可溶性阳离子型聚合物是同聚丙烯腈链段连接的 N, N- 二甲基氨基丙基-N- 丙烯酰基脒（用硫酸二乙酯季铵化）。该嵌段共聚物由新泽西州 Paterson 的 Lipo 化学公司以商品名“HypanQT-100”供应。

[0048] 很多轻微交联的可溶胀聚合物可作为粘合剂体系中的增粘剂。总的来说，这些可溶胀聚合物导致更小的拉丝性。过度交联会使聚合物不能充分溶胀而不能增加组合物的粘度。为保证充分的溶胀，如果使用化学交联剂，交联剂的浓度是相当低的，例如，根据干燥聚合物的重量，小于 1000ppm，或小于 500ppm。

[0049] 一类适合本发明使用的交联聚合物包括丙烯酰胺和至少一种其他季铵单体，这些单体选自：三烷基氨基烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯盐、二烷基二烯丙基铵盐、丙烯酰胺烷基三烷基铵盐、甲基丙烯酰胺烷基三烷基铵盐和包括烷基咪唑啉鎓盐的单体。反离子可以包括 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、和 $CH_3(CH_2)_nSO_4^-$ ，其中 $n = 0 \sim 4$ ，和上面所述酸的共轭碱。其他也可加入的共聚单体包括 N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基己内酰胺、甲基乙烯基醚、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯等。在一个实施方案中，聚合物包括聚（2- 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵）聚二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯，具有 CTFA 命名 Polyquaternium-37。在另一个实施方案中，聚合物含有丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵，具有 CTFA 命名 Polyquaternium-32。汽巴精化（瑞士 Basel）以“SALCARE”SC95，SC96 和 SC92 提供这些聚合物。

[0050] 其他可溶胀聚合物（也就是轻微交联聚合物）可以用离子化辐射交联制备。例如，含有 N- 乙烯基己内酰胺如 N- 乙烯基吡咯烷酮的聚合物当用伽玛射线照射时分子量会增加，可以形成交联。这种交联允许更有效的增稠（达到一定的粘度需要更少的聚合物）并增加舒适度。用伽玛射线照射导致交联的其他聚合物包括，例如，“LUVIQUAT HM552”（甲基氯化乙烯基咪唑啉鎓和乙烯基吡咯烷酮的共聚物，具有 CTFA 命名 Polyquaternium-16）和“GAFQUAT HS-100”（乙烯基吡咯烷酮 / 甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵共聚物，具有 CTFA 命名 Polyquaternium-28）。

[0051] 使用多元不饱和单体例如马来酸二烯丙酯的化学交联也可证明是有效的。其他合适的交联剂是多元烯键式不饱和化合物，其中烯键基团是联结有氮或氧原子的乙烯基（包括取代乙烯基，例如异丙烯基）、烯丙基和 / 或甲代烯丙基。这里使用的乙烯基、烯丙基和甲代烯丙基包括其取代衍生物。实例性的例子有二乙烯、二烯丙基、或二甲代烯丙基酯、醚、酰

胺或脲。美国专利第 5, 225, 473 号 (Duan) 和第 4, 931, 282 号 (Asmus 等人) 中公开了具体的例子。

[0052] 一系列交联聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 材料可通过马来酸二烯丙酯共价交联或线形 PVP 粉末的辐照交联制备。用这些技术制备的交联 PVP 在水溶液中能形成高度溶胀的胶体颗粒, 由此产生粘稠的溶液。

[0053] 缔合聚合物可以用在本发明组合物的增稠体系中。由于憎水侧链的憎水或范德华缔合作用, 这些聚合物具有增稠作用。尽管它们的分子量相对较低, 这些聚合物能形成粘稠的凝胶状水溶液。水溶性聚合物可以通过引入长链憎水基团改性。

[0054] 一类缔合聚合物基于包括至少一种氨基丙烯酸酯单体和至少一种具有至少 12 或至少 14 个碳原子单体的共聚物。一个市售的例子是 National Starch 以“STRUCTURE PLUS™”名称提供的丙烯酸酯 / 氨基丙烯酸酯 / (C₁₀-C₃₀) 烷基 PEG-20 衣康酸酯共聚物。

[0055] 另一类缔合聚合物基于非离子型的烯键式不饱和单体, 其中至少一个单体有至少 12 或至少 14 个碳原子。一个例子是 Aqualon 提供的名为“NATROSOL PLUS”的十六烷基羟乙基纤维素, 它利用缔合机理增强它产生的粘度。十六烷基的接枝侧链可以和邻近的烷基憎水基缔合。这些聚合物间的缔合作用能提高聚合物的增粘效率。

[0056] 其他阳离子聚合物也是有用的, 包括在美国专利第 6, 123, 933 号中描述的氨氧聚合物, Clariant 公司以商品名 DIAFORMERZ-711, Z-712, Z-731 和 Z-751 提供这些聚合物。在酸性条件下这些聚合物带有净阳离子电荷。此外, 也可使用两亲性聚合物, 例如 Clariant 公司以商品名 DIAFORMERZ-400 提供的甲基丙烯酰乙基甜菜碱 / 丙烯酸酯共聚物。也可以使用美国专利第 6, 590, 051 号中描述的两亲性聚合物。

[0057] 本发明中使用的阴离子增稠剂含有至少一种单体, 该单体含有至少一种 pKa 小于 3、或小于 2.5、或小于 2 的阴离子基团。在这种条件下, 当酸性的 pH 值小于 5 甚至低到 3 时, 相当数目的基团将离子化。总的来说, 用含低 pKa 值单体的聚合物来增稠的粘合剂组合物所需的最小 pH 值应至少比 pKa 高 0.5 或 1 单位, 以保证充分的离子化。

[0058] 这类合适的聚合物是基于磷酸或磺酸官能化单体的聚合物。这些单体的 pKa 值小于 2。重要的是羧酸官能化单体 pKa 值大于 3, 由此在低 pH 值时不能很好地增稠 (或根本不能)。本发明合适的离子型聚合物增稠剂包括但不限于以下单体衍生的聚合物: AMPS 钠盐 (2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙烷磺酸的钠盐)、磺丙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、磺甲基化的丙烯酰胺、磺酸烯丙酯、磺酸乙烯钠盐、乙烯基磷酸或其的组合物, 或这些或其他可聚合的磷酸或硫酸的其他可溶性单体。含有硫酸盐和磷酸盐基团的聚合物也是有用的。

[0059] 这些低 pKa 值的单体可以和其他烯键式不饱和单体共聚, 例如: C₃-C₁₀ 的链烯酸, 如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、异巴豆酸和它们与 C₁-C₃₀ 的醇, 如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、2- 乙基己醇、十八烷醇和山嵛醇以及烷氧基化的醇, 如有 1-100 摩尔环乙烷的多乙氧基化的月桂醇、十八烷醇和山嵛醇的酯; 乙烯基卤化物, 如氯乙烯; α , β - 不饱和 C₄-C₁₀ 链烯二酸, 例如马来酸、富马酸和衣康酸和它们与同一 C₁-C₁₈ 烷醇的单酯和二酯; 含氮的单烯键式不饱和单体, 例如腈、酰胺; N- 羟甲基酰胺; N- 羟甲基酰胺和烯丙基氨基甲酸酯的低碳链烷酸的醚, 例如丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N- 羟甲基丙烯酰胺、N- 羟甲基甲基丙烯酰胺、N- 羟甲基烯丙基氨基甲酸酯和 N- 羟甲基丙烯酰胺、N- 羟甲基甲基丙烯酰胺、N- 羟甲基烯丙基氨基甲酸酯的低碳烷基醚或低碳链烷酸酯。有用的共聚单体还有 N- 乙烯基吡咯烷

酮、N- 乙烯基己内酰胺、苯乙烯、烷氧基化单体、含有憎水侧链的单体等。阴离子增稠剂的例子包括,例如,北卡罗来纳州 Mt. Holly 的 Clariant 公司提供的 ARISTOFLEX AVC(丙烯酸二甲基牛磺酸铵 / 乙烯吡咯烷酮共聚物) 和 ARISTOFLEX HMB(丙烯酸二甲基牛磺酸铵 / 山萘醇聚醚 (beheneth)-25 甲基丙烯酸酯共聚物)。

[0060] 离子型增稠剂在粘合剂组合物中可以有任何有用的量。在一些实施方案中,根据需要,酸溶胀的增稠剂在粘合剂组合物中含量从 0.01 到 10wt%、或 0.01 到 5wt%、或 0.01 到 3wt%、或 0.1 到 10wt%、或 0.1 到 5wt%、或 0.1 到 3wt%。

[0061] 本发明粘合剂组合物任选地也可加入填料。填料可以是有机或无机填料,在粘合剂中可以有任何有用的量。填料可以是有机或无机添加剂,例如,抗氧化剂、稳定剂、抗臭氧剂、增塑剂、染料、紫外吸收剂、HALS、增粘剂和颜料。也可加入抗菌剂以阻止细菌生长等。本发明的粘合剂组合物任选地包括着色剂,例如颜料或染料,以提供色彩或颜色,也可使用荧光增亮剂。

[0062] 图 1 是一个示例性的粘合剂分配器 100,可以贮存并分配这里描述的改良粘合剂。分配器 100 包括一个粘合剂贮存部分 120,其中含有分配前的粘合剂。在一些实施方案中,贮存部分 120 用柔性材料如聚合物材料制成。分配器含有任何有用量的粘合剂,例如,0.5 到 5000ml、或 0.5 到 1000ml、或 50 到 500ml。分配器 100 包括一个安在贮存部分 120 上的分配部分 130。分配部分 130 包括一个分配开口 140。在一个实施方案中,使用者用手指对柔性贮存部分 120 施加压力,迫使粘合剂材料向前通过分配开口 140 涂到应用物品上。在一些实施方案中,根据需要分配开口 140 面积范围为 0.05 到 50mm²、0.1 到 30mm²、0.1 到 10mm²、0.2 到 1.8mm²、0.5 到 1.5mm²、或 0.75 到 1.25mm²。

[0063] 这里所述的粘合剂组合物可以用手压从精密开口的分配器容易并精确地分配。在粘合剂分配过程中,粘合剂流变性能和精密开口的分配器结合可以提供优异的控制性,允许使用者毫不费力地以任何形状使用粘合剂(细或粗的点、条纹、线等)。由于在被粘结构间以适度的层压轻压时粘合剂很容易扩散,粘合剂的流变性能有助于在温和的碾压压力下形成薄的带状线,也就是可以用手轻压将纸卡原料层压在一起。此外,当以小液滴或精细的连续珠使用时,这里所述的阳离子增稠粘性聚合物提供的流变性能减少 / 消除粘合剂的拉丝趋势,可允许更精确地使用粘合剂。

[0064] 本发明的优点将用下面的例子加以说明。然而,这些例子中引用的具体材料和数量,以及其他条件和细节应被理解为技术中的广泛应用,而不应理解为对发明的过度限制。

[0065] 测试方法

[0066] 凝固时间

[0067] 该试验包括以下步骤:

[0068] 1. 在第一张试纸上(6" 宽, Thilmany50# 漂白阳性原纸)涂覆一条(5-10cm 宽)粘合剂(~3 克),得到一个 0.23mm 厚的湿胶涂层;

[0069] 2. 在粘合剂还是湿的时候,在第一张试纸上层压已被预先裁成 0.5" 宽条的第二张试纸;

[0070] 3. 用一个 4.5 磅重的橡胶滚滚动层压两张纸;

[0071] 4. 间隔固定时间撕下 0.5" 宽的纸条,确定达到撕下试纸条所需的足够的强度所要的时间。

[0072] 抗流挂性或流挂距离

[0073] 粘合剂的抗流挂性按以下方法测试：在靠近水平放置的 $\sim 15\text{cm} \times 25\text{cm}$ 净厚 2mil 的聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）膜的一端，滴加一滴 0.1ml 粘合剂。

[0074] 滴加粘合剂后立即将 PET 薄膜垂直放置，使粘合剂液滴在条的顶部，使粘合剂可以顺着薄膜条的长度往下流。

[0075] 粘合剂流动停止后，测量并记录粘合剂已流过的距离（以毫米计）。具体测量的距离是从垂直放置前最初粘合剂液滴底部边界到粘合剂流动停止时粘合剂流动最底部的距离。

[0076] 拉丝长度

[0077] 该试验方法提供了一种使用粘合剂时估计其拉丝程度的测试方法。总的来说该试验方法包括以恒定的速率通过一个垂直安装的注射器针头挤出粘合剂，胶水从针头出来然后落到下面台子上，形成胶水纤维 / 条，然后测定其长度。

[0078] 胶水条越长拉丝程度越高，越短则拉丝程度越低。该试验方法在温度为 22°C 相对湿度为 50% 的恒温室内进行，并需要使用到下面的设备：

[0079] 1. 注射器泵，货号 55-2226，Harvard 仪器公司，So Natick, MA01760

[0080] 2. $16\text{ga} \times 38\text{mm}$ PrecisionGlide™ 针头 16G $11/2$ 一次性注射器针头， 1.19mm ID，Becton Dickinson & Co, Franklin Lakes, NJ 07417-1884

[0081] 3. 10ml Luer Norm-Ject 一次性注射器，Henke Sass Wolf GMBH, Tuttlingen, 德国

[0082] 4. 两端分别带有阴 / 阳 Luer 接口的 3.2mm ID $\times 152\text{mm}$ 长的 Teflon 管，提供注射器和针头间的软连接

[0083] 5. 升降台

[0084] 6. 升降台架

[0085] 7. 小实验室夹

[0086] 8. 0.45mm 厚的透明聚碳酸酯制的圆柱型套筒 $\sim 14\text{cm}$ 直径 $\times 38\text{cm}$ 高，在合适位置开槽以除去夹子和清理 Teflon 管。

[0087] 设备准备和布置

[0088] 注射器 / 管子 / 针头按如下方式组合布置：注射器水平地安在注射器泵中，针头垂直安装，使挤出的粘合剂直接从针头尖端向下流出。

[0089] 小夹子同插座架的垂直部件相连，针头用夹子固定以保持试验时的方向。升降台放在升降台架上针头下面，提供一个可收集流下的粘合剂的移动平台。升降台活动的范围总共 $\sim 38\text{cm}$ ，也就是说，升降台能升高接触到针头的尖端，并在针头尖端下降低 38cm 。

[0090] 聚碳酸酯套筒用作防风器，以减少任何空气流动对下落的粘合剂丝的影响。套筒放在升降台上位于针头筒圆周的圆心。套筒上有两个经向的槽允许小夹子和软管在升降台在升高或降低时通过套筒。

[0091] 针头用带有切断轮的电磨截短，得到针头筒尾端为方形、长 6.4mm 针头，也就是说针头从中心突出 6.4mm 。截短的针头筒用 320 粗砂纸清理毛刺。方头的针头筒可以使从针头出来的粘合剂均匀的释放，使现有针头对挤出的粘合剂产生拖曳或扭曲的趋势最小。

[0092] 试验步骤

[0093] 用于此试验的粘合剂不含气泡。把注射器头浸入粘合剂中然后缓慢地抽出活塞，将粘合剂加入注射器中。在此操作中必须小心以避免将空气引入到粘合剂中，因为这会对试验结果产生有害的影响，也就是说，释放的粘合剂中的气泡会引起丝的破裂，导致流下的丝过早地断裂。

[0094] 吸入粘合剂的注射器同软连接管和针头装在一起，并安装到注射器泵中。泵开始提供 1.75 毫升 / 分 (ml/min) 的粘合剂流速。注射器针头最初用手托住使其开口朝上，以除去软管、接头或针头中的空气。当看到针头中形成没有气泡的粘合剂流时关掉泵。降针头的指向反转过来（直接朝下释放），将针头夹在用于试验的位置，升降台和圆柱型套筒放在上面所述的位置。为开始试验，升降台放在距针头尖端 2.5cm 的位置，开启泵，形成粘合剂流。如果粘合剂流是稳定和连续的，将台子以 1cm 的间隔缓慢地降低，在每一高度观察 5 秒，直到粘合剂流断裂。然后升高台子直到粘合剂流重新接上并形成连续的液流。台子逐步降低到液流断裂的点，记录形成连续液流的距离（也就是说从针头尖端到升降台的距离）。

[0095] 这一步骤再重复两次，得到总共 3 个独立的能形成连续液流的最大距离的测量值。如果一开始液流就是不连续的，就将升降台升到聚物流接上形成连续流的位置，再继续上面所述的步骤完成试验。对某些粘合剂，在测试过程中收集到升降台上的粘合剂可能会堆积起来，这样当记录最大连续流长度时升降台上的堆积必须考虑进去，也就是说堆积距离（从升降台到粘合剂堆顶部的高度）要从测得的总长度中减去。三次测量的平均值记录为“连续纤维拉丝长度”，单位为厘米。如果一次注射器填充不能完成试验，试验可以在前一步骤高度使用另一注射器填充重新开始并完成。

[0096] 剪切模量（相位滞后“ δ ”和复数剪切模量“ G^* ”）

[0097] 样品的动态力学性能用 Bohlin CVO 120 HR NF 流变仪测定。Bohlin 流变仪由 Malvern Instruments Ltd., Enigma Business Park, Grovewood Road, Malvern, Worcestershire, United Kingdom, WR 14IXZ. 提供。所有测量在 25 摄氏度下用 Bohlin C25Mooney-Couette 粘度计进行。C25 杯的顶部放置一个冷阱以阻止样品干燥。Malvern 仪器公司也提供蒸发阱。

[0098] 感兴趣的动态力学性质是复数剪切模量 G^* 和相位滞后，有时也称为相位位移。这两个参数经常用来描述材料，特别是粘弹性材料的应力与应变间的关系。和低模量材料比，高模量材料对施加的应力有更大的抵抗性，导致更小的应变。根据定义，相位滞后在 0 到 90 度之间，代表样品对所受应力的弹性和粘性响应的相对水平。相对震动的应力，完全弹性（胡克）材料的相位滞后是 0 度，而完全粘性材料的相位滞后是 90 度。

[0099] 每一样品装入粘度计 17 克测量 G^* 和 δ 。样品平衡到 25°C，以 $50s^{-1}$ 的剪切速率剪切 30 秒，然后再每一试验开始前休息 30 秒。正弦震动应力以 1Hz 的频率施加到每一样品上。十倍应力振幅，以对数式从 0.1Pa 增加到 100Pa 选作试验条件。使用在 1.7Pa 下仪器记录的 G^* 和 δ 的值。

[0100] 实施例

[0101] 材料

[0102] Elvace™ 731，含有 ~ 55% 固体的 VAE 共聚物乳液，pH 4-5，Forbo 粘合剂，LLC，Durham，北卡罗来那。

[0103] Elvace™ 735, 含有~ 55%固体的 VAE 共聚物乳液, pH 4-5, Forbo 粘合剂, LLC, Durham, 北卡罗来那。

[0104] Resyn™ 1025, 含有~ 55%固体的 VA 均聚物乳液, pH 4-5, Vinamul 聚合物, Briedgwater, 新泽西。

[0105] Structure Plus™, 丙烯酸酯/氨基丙烯酸酯/C₁₀₋₃₀ 烷基 PEG-20 衣康酸酯共聚物, National Starch and Chemical Co., Briedgwater, 新泽西。

[0106] Aristoflex™ HMB, 丙烯酰二甲基牛磺酸铵/山萘醇聚醚-25 甲基丙烯酸酯共聚物, Clariant 公司, Muttentz, 瑞士。

[0107] Aristoflex™ AVC, 丙烯酰二甲基牛磺酸铵/乙烯吡咯烷酮共聚物, Clariant 公司, Muttentz, 瑞士。

[0108] Salcare™ SC92, 矿物油中的丙烯酰胺/甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵交联共聚物, ~ 50%固体, 汽巴精化, Basel, 瑞士。

[0109] Salcare™ SC95, 矿物油中的二甲基氨乙基甲基丙烯酸酯的氯亚甲基季铵盐, ~ 50%固体, 汽巴精化, Basel, 瑞士。

[0110] Rheovis™ CDE 是含有~ 50%固体的、阳离子型的、不含丙烯酰胺的丙烯酸聚合物, 汽巴精化, Basel, 瑞士。

[0111] Sepigal™ 305 是聚丙烯酰胺和异构烷烃和月桂醇聚醚-7, Seppic, 巴黎, 法国。

[0112] 甘醇酸, Aldrich 化学公司, Milwaukee, 威斯康星。

[0113] Aleene's Fast Grab Tacky Glue™, Duncan Enterprises, Fresno, 加利福尼亚。

[0114] Aleene's Original Tacky Glue™, Duncan Enterprises, Fresno, 加利福尼亚。

[0115] Aleene's Quick Dry Tacky Glue™, Duncan Enterprises, Fresno, 加利福尼亚。

[0116] Elmer's Glue-All™, Elmer's Products Inc., Columbus, 俄亥俄。

[0117] 一般制备步骤

[0118] 这里描述的本发明的粘合剂例子典型地由粘合性聚合物、阳离子增稠剂和水组成。这些样品按如下方法制备: 在一个容器中一起加入粘合性聚合物、阳离子增稠剂和水, 用马达驱动螺旋桨充分混合得到均匀的混合物。制备后样品平衡 24 小时。

[0119] 比较例 C1、C2、C3、C4

[0120] 这些比较例是表 1 中所示的市售材料。这些粘合剂用上面设定的试验方法表征 Brookfield 粘度, 凝固时间, 拉丝性和流变性能。这些结果列于表 5 中。

[0121] 表 1

[0122]

实施例	粘合剂
C1	Elvace™ 731
C2	Elvace™ 735
C3	Resyn™ 1025

[0123] 实施例 1、2、3、4、5、6、7、8

[0124] 这些实施例用前述的方法制备, 含有的材料和数量(以 pph 计)列于表 2 中。单

位“pph”指每 100 重量份市售聚合物中含有的重量份数。得到的粘合剂用上面设定的试验方法表征 Brookfield 粘度,凝固时间,拉丝性和流变性能。这些结果列于表 5 中。

[0125] 表 2

[0126]

实施例	粘合剂	Structure Plus (pph)	乙醇酸 (pph)
1	Elvace™731	1	—
2	Elvace™735	1	—
3	Resyn™1025	1	—
4	Resyn™1025	2	—
5	Elvace™731	0.4	—
6	75% Elvace™731 25%水	8.9	1
7	50% Elvace™731 50%水	11.3	1
8	25% Elvace™731 75%水	13.3	1

[0127] 比较例 C4、C5、C6、C7

[0128] 这一系列的比较例含有普通的市售白胶水,列于表 3 中。这些实施例表征了 Brookfield 粘度,凝固时间,拉丝性和流变性能。这些结果列于表 5 中。

[0129] 表 3

[0130]

实施例	粘合剂
C4	Aleene's Fast Grab Tacky Glue™
C5	Aleene's Original Tacky Glue™
C6	Aleene's Quick Dry Tacky Glue™
C7	Elmer's Glue-All™

[0131] 实施例 9、10、11、12、13、14

[0132] 这些实施例用前述的方法制备,含有的材料和数量(以 pph 计)列于表 4 中。单位“pph”指每 100 重量份聚合物固体中含有的重量份数。得到的粘合剂用上面设定的试验方法表征 Brookfield 粘度,凝固时间,拉丝性和流变性能。这些结果列于表 4 中。

[0133] 表 4

[0134]

实施例	粘合剂	阳离子增稠剂	增稠剂量 (pph)
9	Elvace™731	Aristoflex™ HMB	0.5
10	Elvace™731	Aristoflex™ AVC	0.25
11	Elvace™731	Salcare™ SC92	1
12	Elvace™731	Salcare™ SC95	1
13	Elvace™731	Sepigal™ 305	1
14	Elvace™731	Rheovis™ CDE	1

[0135]

表 5

实施例	Brookfield 粘度 ¹	凝固时间	连续纤维拉丝长度	流挂距离	剪切模量 ²	
					G*, Pa	δ, 度
	cP	s	cm	mm	1Hz, 1.7Pa	1Hz, 1.7Pa
1	24500	45	6	0	244	10
2	25000	70	5	0	345	9
3	12500	80	4	2	364	19
C1	2500	45	1	62	16	32
C2	3000	60	1	30	8	49
C3	1500	66	1	97	2	73
4	13500	85	4	0	643	11
5	11500	45	3	5	81	15
6	15500	90	3	0	214	10
7	12000	85	3	1	157	10
8	10500	85	3	4	122	10
C4	195000	68	太粘无法测量		705	77
C5	41500	85	27	33	192	82
C6	8500	63	5	68	34	80

[0136]

表 5 (续)

实施例	Brookfield 粘度 ¹	凝固时间 s	连续纤维拉丝长度 cm	流挂距离 mm	剪切模量 ²	
					G*, Pa 1Hz, 1.7Pa	δ, 度 1Hz, 1.7Pa
C7	6000	105	2	115	29	88
9	17000	43	4	4	305	13
10	17500	45	3	2	320	12
11	35000	50	6	1	693	16
12	40000	48	5	0	877	12
13	42500	45	7	0	1031	13
14	16000	50	4	2	167	18

1- 数据测自 Brookfield RVT, #6 转筒, 20rpm, 除了 C4 在 5rpm 下测得。
2- 数据测自 Bohlin CVO 120 流变仪, C25 Mooney-Couette 几何图。

[0137] 所有专利、专利文件和引用文献的完全公开内容在此引用以供参考。前述的详细说明和实施例仅用于帮助清晰地理解。其中不需要理解为限制。本发明不局限于所示和说明的确切细节,对本领域技术人员明显的变化将包括在由权利要求所限定的发明中。

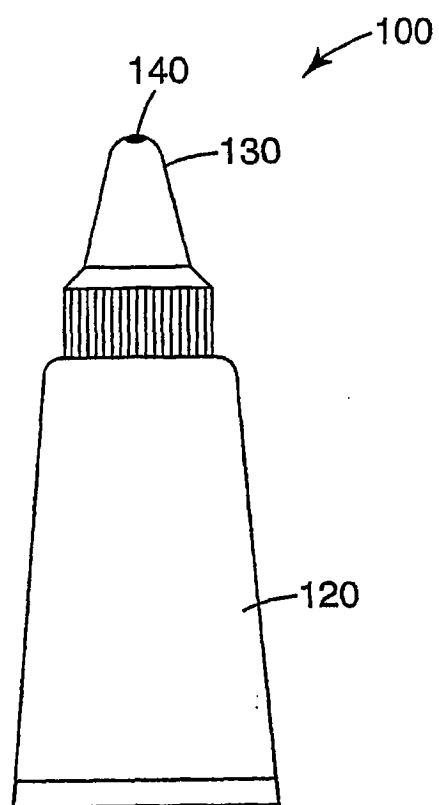


图 1