

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

G09F 3/02

G09F 3/10



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03138686.5

[43] 公开日 2004年1月28日

[11] 公开号 CN 1471063A

[22] 申请日 2003.6.11 [21] 申请号 03138686.5

[30] 优先权

[32] 2002.6.11 [33] JP [31] 169673/2002

[71] 申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

共同申请人 油脂制品株式会社

[72] 发明人 松见志乃 山口登造 熊田浩明

木岛贤 木下信二 扬康次

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 庞立志

权利要求书1页 说明书21页

[54] 发明名称 高耐热标签

[57] 摘要

提供即使对暴露在高温的被粘材料也可使用的高耐热标签。即：(1)一种高耐热标签，其特征在于，具有支撑基材、和由在熔融时呈光学各向异性的热塑性树脂和/或热塑性聚酰亚胺构成的热熔融型粘接层；(2)上述(1)所述的标签，其特征在于，还具有胶粘层，按该胶粘层、热熔融型粘接层、支撑基材的顺序叠层；(3)上述(1)或(2)所述的标签，其特征在于，在熔融时呈光学各向异性的热塑性树脂由全芳香族液晶聚酯构成。

ISSN 1008-4274

1. 一种高耐热标签，其特征在于，具有支撑基材、和由在熔融时呈光学各向异性的热塑性树脂和/或热塑性聚酰亚胺构成的热熔融型粘接层。
- 5       2. 权利要求1所述的标签，其特征在于，还有胶粘层，按该胶粘层、热熔融型粘接层、支撑基材的顺序进行叠层。
3. 权利要求2所述的标签，其特征在于热熔融型粘接层的耐热性比胶粘剂层的耐热性高。
4. 权利要求1~3的任一项所述的标签，其特征在于，在熔融时  
10 呈光学各向异性的热塑性树脂由全芳香族液晶聚酯构成。
5. 权利要求1~4的任一项所述的标签，其特征在于，在熔融时呈光学各向异性的热塑性树脂是以(A)液晶聚酯为连续相、以(B)具有与液晶聚酯有反应性的官能团的共聚物为分散相的液晶聚酯树脂组合物。
- 15       6. 权利要求5所述的标签，其特征在于，与液晶聚酯有反应性的官能团是环氧基、噁唑基或氨基。
7. 权利要求1~6的任一项所述的标签，其特征在于，支撑基材由金属、玻璃或热固性树脂构成。
8. 权利要求1~7的任一项所述的标签，其特征在于，在支撑基  
20 材的层合热熔融型粘接剂层的相反的一面有以硅树脂为主成分的耐热涂料层。
9. 权利要求8所述的标签，在耐热涂料层上印刷有标示。
10. 权利要求2~8的任一项所述的标签，其特征在于，胶粘剂层所使用的胶粘剂以丙烯酸系胶粘剂为主成分。
- 25       11. 权利要求2~8的任一项所述的标签，其特征在于，胶粘剂层所使用的胶粘剂以聚硅氧烷系胶粘剂为主成分。

## 高耐热标签

## 技术领域

- 5 本发明涉及标签 (Label)，尤其是即使对于暴露于 350℃ 以上高温的被粘材料也可使用的高耐热标签。

## 背景技术

- 在食品、机械、化学等广泛的工业领域、在生产物或其包装上粘贴上印有记号、文字、图案等表示 (标示; 标识) 的标签, 例如, 在  
10 支撑基材的一面印有表示、在另一面具有胶粘层 (ねんちやくそう) 的标签, 用于工程管理。其代表性的例子是利用条型码标签的管理系统。该条型码管理系统, 通过从条型码标签上机械性地读出制品的制造状况、价格等信息, 完成制造、销售过程等的管理。

- 然而, 通常的条型码标签, 因为通过由丙烯酸树脂等构成的胶粘  
15 层与被粘材料贴合, 所以该层在 350℃ 以上这一苛刻的温度条件下有时分解与蒸发扩散, 在陶瓷工业、炼铁业、玻璃工业等有高温处理工序的工业领域, 例如, 具有 400~600℃ 的封入、退火工序的电视用显象管制造工序和热压延、热成型后的金属制品的加工工序等中存在不能使用的问题。

- 20 另外, 为了改善胶粘层的耐热性, 进行了使硅树脂与金属粉末等无机物复合化的研究 (特开平 7-334088 号公报、特开平 11-52861 号公报等)。然而, 由于作为基质的硅树脂的耐热性不够, 故存在高温下的粘接力未必充分的问题。

## 发明内容

- 25 本发明的目的在于, 鉴于上述的现状, 提供对暴露于高温的被粘材料也可使用的高耐热标签。

- 本发明人为解决上述课题潜心研究的结果, 发现, 具有作为粘接  
层 (粘合层; せちやくそう) 的由熔融时呈光学各向异性的热塑性树脂和/或热塑性聚酰亚胺这一特定树脂构成的热熔型粘接层的标  
30 签, 显示良好的耐热性, 同时发现在热熔型粘接层侧具有胶粘层的标签, 在低温下胶粘层可与被粘材料贴合, 在高温下胶粘层分解或流动除去, 与此同时, 热熔型粘接层熔融, 可与被粘材料贴合, 被粘

材料不论是低温下还是高温下均可贴合标签，从而完成了本发明。

即本发明提供：（1）以具有支撑基材和由熔融时呈光学各向异性的热塑性树脂和/或热塑性聚酰亚胺构成的热熔融型粘接层为特征的高耐热标签；（2）以在热熔融型粘接层侧还有胶粘层为特征的上述（1）的高耐热标签。

再者，本发明中，所谓高耐热粘着标签中的标签，也包括如带和片等那样根据其形状等不同而名称不同的标签类。

#### 发明的实施方案

以下，详细地说明本发明。

10 本发明的高耐热标签，其特征是，具有支撑基材和由熔融时呈光学各向异性的热塑性树脂和/或热塑性聚酰亚胺构成的热熔融型粘接层。在这里，支撑基材与热熔融型粘接层既可以直接层合，又可以通过粘接层层合。前者的场合，例如可采用热压接、后者的场合例如采用熔融层压、干式层压的手法叠层。

15 另外，本发明的高耐热标签，也可以在支撑基材的层合热熔融型粘接剂层的面的相反一面印刷表示，而且，也可以在热熔融型粘接层的层合支撑基材的面的相反一面、即热熔融型粘接层侧层合胶粘层。

在此，没有胶粘层时，高温下热熔融型粘接层熔融，与被粘材料贴合，但有胶粘层时，在低温下胶粘层与被粘材料贴合，在高温下胶粘层被分解或流动除去，与此同时，热熔融型粘接层熔融，与被粘材料贴合，所以可在低温下贴合标签。

25 本发明的高耐热标签，其特征是具有上述那样的叠层结构，作为支撑基材，如果是耐热性优异的材料就没有特殊限制，例如，可列举铝、铅、铁、铜等的金属箔、玻璃纤维纸、陶瓷纤维纸、芳香族聚酰胺纤维纸、热固性聚酰亚胺树脂、环氧树脂、玻璃板、玻璃片、陶瓷板、陶瓷片等。优选使用铝箔等的金属箔。当然，也可在层合热熔融型粘接层的面相反的一面，实施作为标签所必需的信息的印刷。

因此，作为理想的叠层结构，例如，可列举印刷层/金属箔/（粘接层）/热熔融型粘接层、印刷层/金属箔/（粘接层）/热熔融型粘接层/胶粘层等的叠层结构。

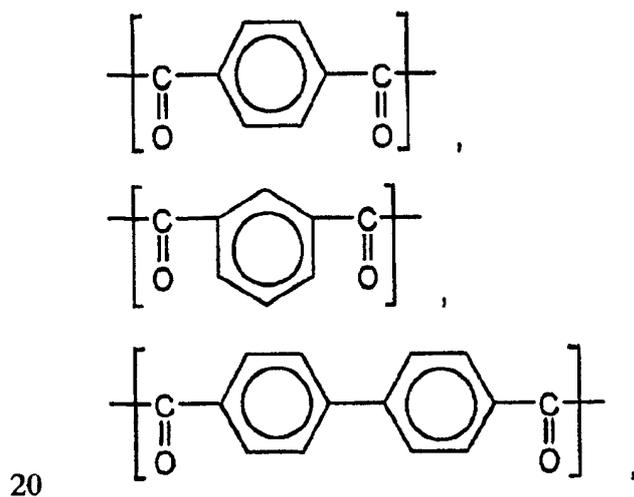
30 另外，作为热熔融型粘接层，可使用熔融时呈光学各向异性的热塑性树脂和/或热塑性聚酰亚胺。

作为熔融时呈光学各向异性的热塑性树脂、例如，可列举全芳香族系或半芳香族系的聚酯、聚酯酰亚胺、聚酯酰胺等，和含有它们的树脂组合物等。优选是全芳香族系或半芳香族系的聚酯，即液晶聚酯、含有该液晶聚酯的树脂组合物，进一步优选是全芳香族系液晶聚酯或含有该液晶聚酯的树脂组合物。

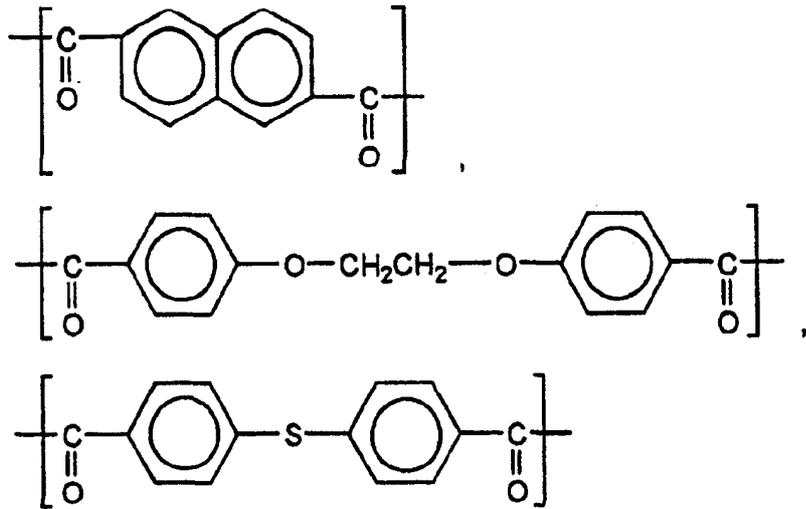
这里所说的液晶聚酯是称为热致液晶聚合物的聚酯。作为其代表例，例如，可列举：

- (1) 由芳香族二羧酸、芳香族二元醇和芳香族羧基酸的组合构成的液晶聚酯；
- 10 (2) 由不同种类的芳香族羧基酸的组合构成的液晶聚酯；
- (3) 芳香族二羧酸与芳香族二元醇的组合制的液晶聚酯；
- (4) 使芳香族羧基酸与聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯反应制得的液晶聚酯；等等，通常，是在 400℃ 以下的温度形成各向异性熔融体的物质。再者，也有时代替这些芳香族二羧酸、芳香族二元醇及芳香族羧基酸，使用它们的酯形成性衍生物。此外，也有时代替这些芳香族二羧酸、芳香族二元醇及芳香族羧基酸，使用用卤素原子、烷基、芳基等取代了环的物质。

① 来源于芳香族二羧酸的重复结构单元：

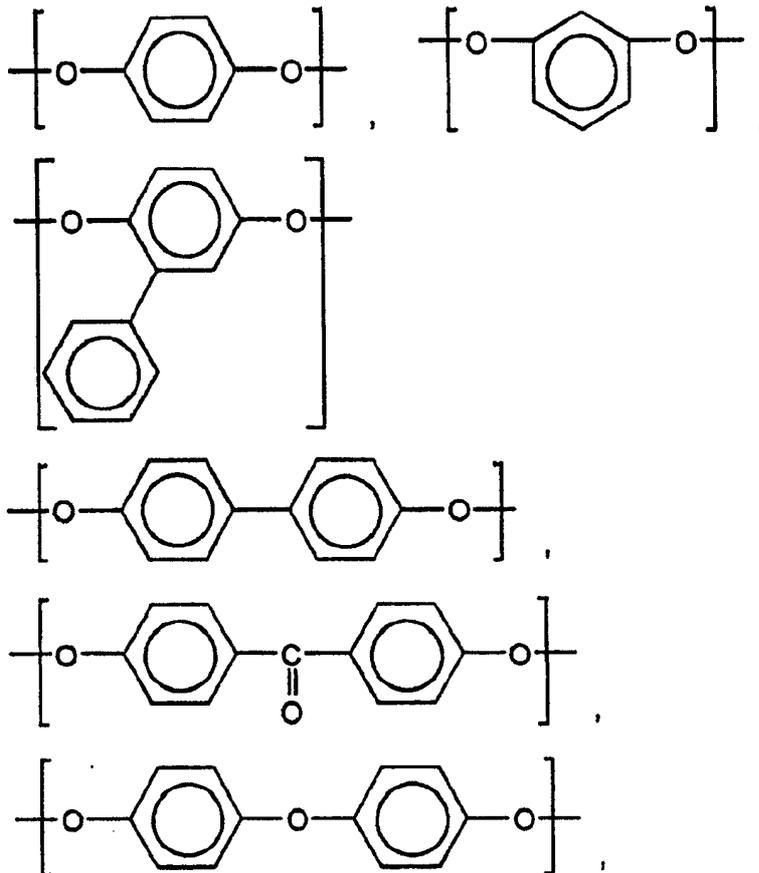


各结构的环中的氢原子也可以用卤素原子、烷基、芳基取代。



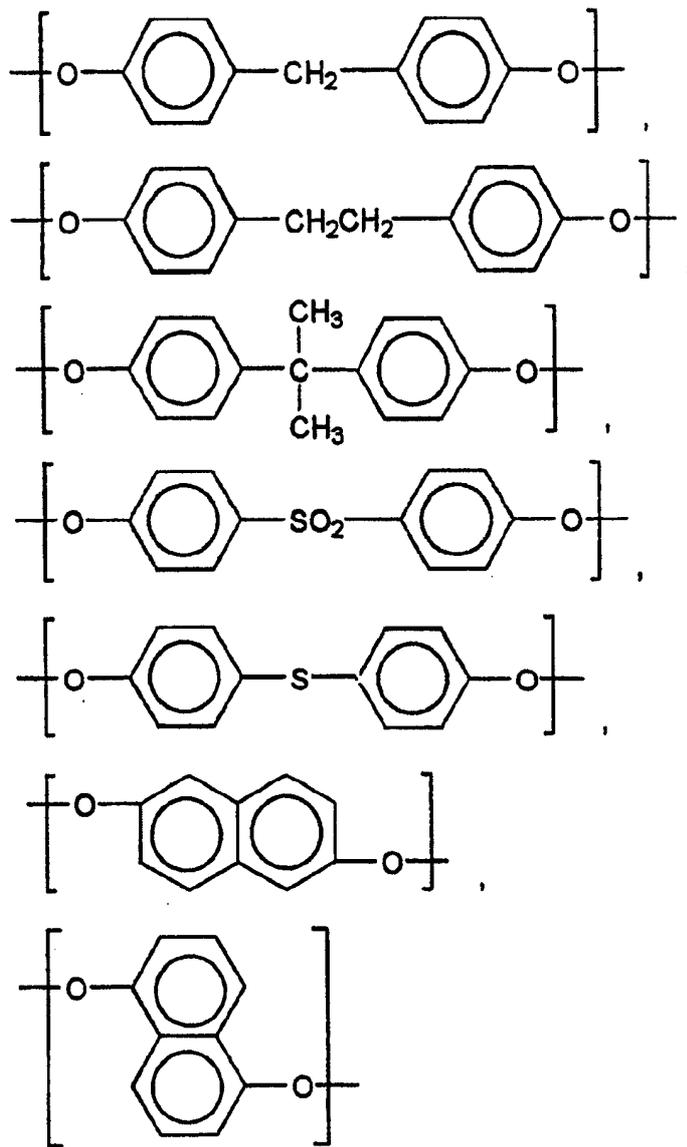
各结构的环中的氢原子也可以用卤素原子、烷基、芳基取代。

②来源于芳香族二元醇产生的重复结构单元：



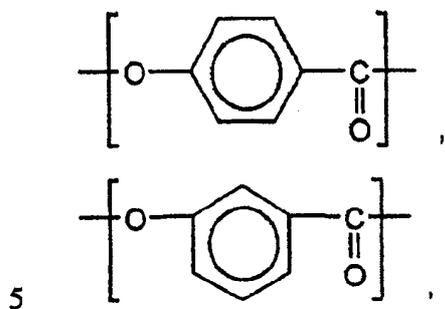
5

各结构中的环中的氢原子也可以用卤素原子、烷基、芳基取代。

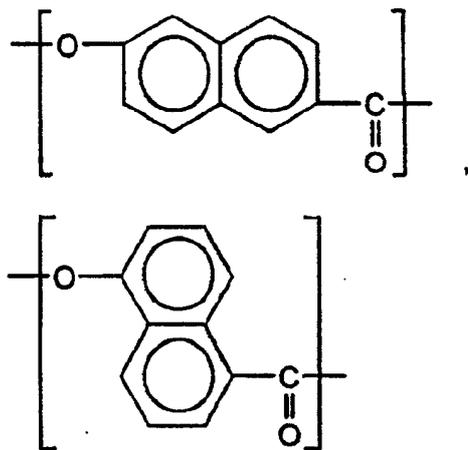


各结构的环中的氢原子也可以用卤素原子、烷基、芳基取代。

③来源于芳香族羧酸的重复结构单元：



5

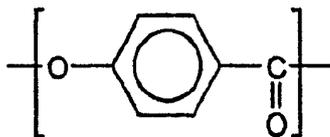


各结构的环中的氢原子也可以用卤素原子、烷基、芳基取代。

从耐热性、机械特性、加工性的平衡考虑，最优选的液晶聚酯是

含

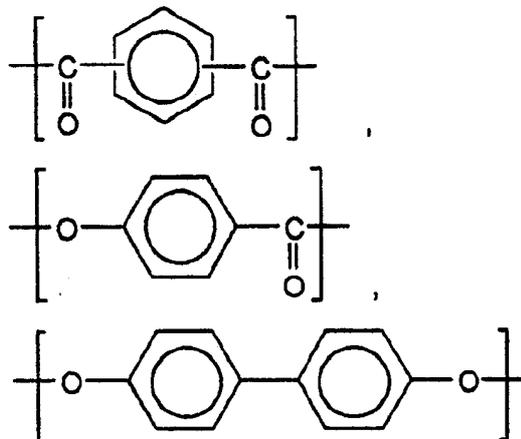
5



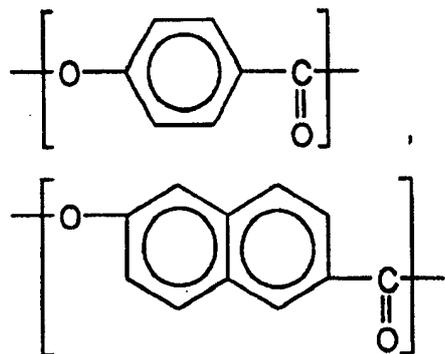
重复结构单元的聚酯，进一步优选是含该重复结构单元至少为整体的30摩尔%以上的聚酯。具体地讲，重复结构单元的组合优选下述(I)~(VI)的任一种。

10

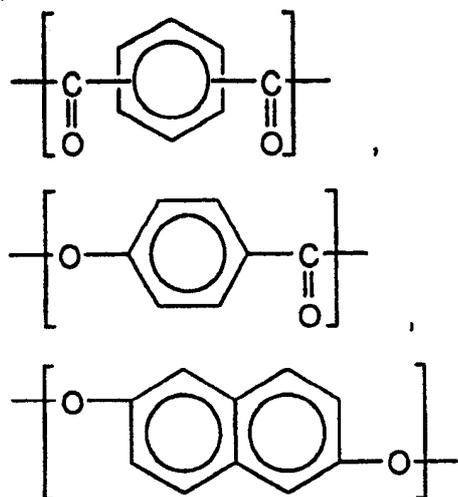
(I)



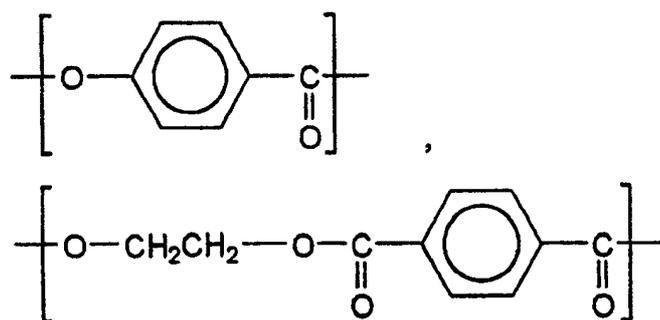
(II)



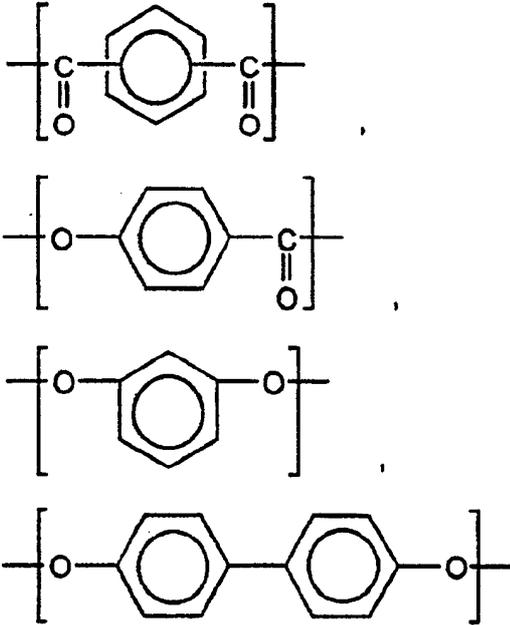
(III)



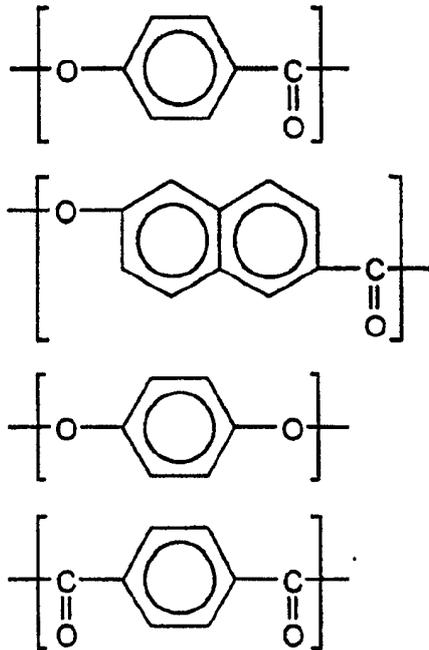
(IV)



(V)



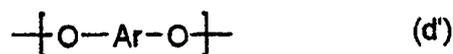
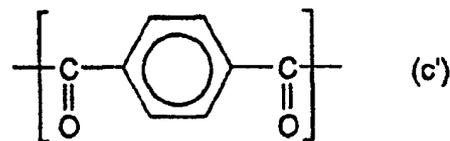
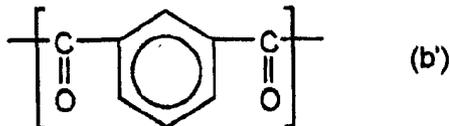
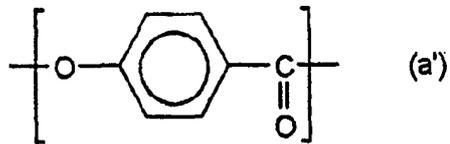
(VI)



关于该液晶聚酯 (I) ~ (VI) 的制法, 例如在特公昭 47-47870 号公报、特公昭 63-3888 号公报、特公昭 63-3891 号公报、特公昭 56-18016 号公报、特开平 2-51523 号公报等中记述。这些之中优选是 (I)、(II) 或 (IV) 的组合, 更优选是 (I) 或 (II) 的组合。

尤其是要求高的耐热性的领域, 液晶聚酯优选使用由下述重复单

元 (a') 30~80 摩尔%、重复单元 (b') 0~10 摩尔%、重复单元 (c') 10~25 摩尔%、重复单元 (d') 10~35 摩尔%构成的液晶聚酯。



5 (式中, Ar 是 2 价的芳香族基)。

重量单元 (d') 优选上述的二元醇, 在要求耐热性特别高的用途中优选全芳香族的二醇。

本发明的液晶聚酯中, 从环境问题等的观点考虑要求使用后焚烧等容易排气的领域, 在此前所列举的各种要求领域的优选组合中, 最  
10 优选使用采用只由碳、氢、氧构成的组合得到的聚酯。

作为用于热熔融型粘接层的在熔融时呈光学各向异性的热塑性树脂, 从成型加工性、所得薄膜性能的观点考虑, 更优选使用以 (A) 液晶聚酯为连续相、以 (B) 具有与液晶聚酯有反应性的官能团的共聚物为分散相的液晶聚酯树脂组合物。

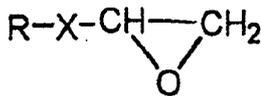
15 上述液晶聚酯树脂组合物所使用的成分 (B), 是具有与液晶聚酯有反应性的官能团的共聚物。作为这种与液晶聚酯有反应性的官能团, 若与液晶聚酯有反应性则可以是任一种, 具体地可列举噁唑基和环氧基、氨基等。优选是环氧基。环氧基等也可以作为其他官能团的一部分而存在, 作为这种例子可列举缩水甘油基。

20 在共聚物 (B) 中, 作为向共聚物中引入这种与液晶聚酯有反应性的官能团的方法没有特殊限定, 可以用众所周知的方法进行。例如可在共聚物的合成阶段, 将有该官能团的单体通过共聚以引入, 也可以

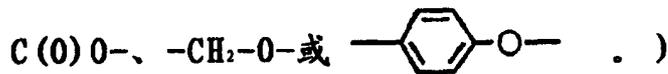
将有该官能团的单体与共聚物进行接枝共聚。

作为具有与液晶聚酯有反应性的官能团的单体，优选使用含有缩水甘油基的单体。作为含有缩水甘油基的单体，例如优选使用下述通式表示的不饱和羧酸缩水甘油酯、不饱和缩水甘油醚。

5



(式中，R 表示有乙烯系不饱和键的  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{13}$  的烃基，X 表示-



10 这里，作为不饱和羧酸缩水甘油酯，例如可列举丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、衣康酸二缩水甘油酯、丁烯三羧酸三缩水甘油酯、对苯乙烯羧酸缩水甘油酯等。

作为不饱和缩水甘油醚，例如可列举乙烯基缩水甘油醚，烯丙基缩水甘油醚、2-甲基烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯基缩水甘油醚、苯乙烯-对-缩水甘油醚等。

15 在共聚物(B)中，优选含有不饱和羧酸缩水甘油酯单元和/或不饱和缩水甘油醚单元 0.1~30 重量%。

20 作为共聚物(B)使用有上述那样的官能团的共聚物。作为其具体例，例如可列举(甲基)丙烯酸酯-乙烯-(不饱和羧酸缩水甘油酯和/或不饱和缩水甘油醚)共聚物橡胶。这种情况下，详细的机理虽尚不清楚，但通过加入(甲基)丙烯酸酯，能使共聚物整体的耐热性、加工性提高。

25 这里，所谓(甲基)丙烯酸酯，是由丙烯酸或甲基丙烯酸与醇制得的酯。作为醇，优选  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  的醇。作为(甲基)丙烯酸酯的具体例，可列举丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸-2-乙基乙酯、甲基丙烯酸-2-乙基乙酯等。再者，作为(甲基)丙烯酸酯可单独使用其一种，或者也可以并用二种以上。

在上述的共聚物橡胶中，(甲基)丙烯酸酯单元优选超过 40 重量%但不到 97 重量%、更优选 45~70 重量%，乙烯单元优选 3 重量%以上

但不到 50 重量%、更优选 10~49 重量%，不饱和羧酸缩水甘油醚单元和/或不饱和缩水甘油醚单元优选 0.1~30 重量%、更优选 0.5~20 重量%。

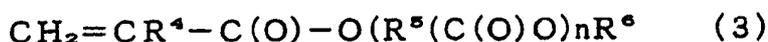
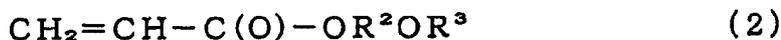
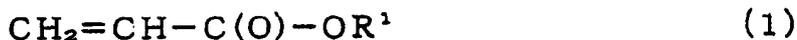
当在上述范围外时，有时机械性能不充分而不理想。

5 该共聚物橡胶，可采用通常的方法，例如使用自由基引发剂的本体聚合、乳液聚合、溶液聚合进行制造。再者，代表性的聚合方法是特开昭 48-11388 号公报、特开昭 61-127709 号公报等所述的方法，在生成自由基的聚合引发剂的存在下，可采用压力 500 kg/cm<sup>2</sup> 以上、温度 40~300℃ 的条件进行制造。

10 作为共聚物 (B) 的其他具体例，也可例举出具有与液晶聚酯有反应性的官能团的丙烯酸橡胶、和具有与液晶聚酯有反应性的官能团的乙烯基芳香族烃化合物-共轭二烯化合物的嵌段共聚物橡胶。

作为这里所说的丙烯酸橡胶，优选是以从通式 (1) ~ (3) 所示化合物中选出的至少一种单体为主成分的丙烯酸橡胶。

15



(式中，R<sup>1</sup>表示 C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub> 的烷基或氧烷基。R<sup>2</sup>表示 C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub> 的亚烷基，R<sup>3</sup>表示 C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub> 的烷基。R<sup>4</sup>表示氢原子或甲基，R<sup>5</sup>表示 C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub> 的亚烷基，R<sup>6</sup>表示 C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 的烷基或其衍生物，n 表示 1~20 的整数。)

20 作为上述通式 (1) 所表示的丙烯酸烷基酯的具体例，例如可列举丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸氧乙酯等。

25 另外，作为上述通式 (2) 所表示的丙烯酸烷氧基烷基酯，例如可列举丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸丁氧基乙酯、丙烯酸乙氧基丙酯等。可以使用它们的一种或两种以上作为丙烯酸橡胶的主成分。

作为这样的丙烯酸橡胶的构成成分，可根据需要使用可与从上述通式 (1) ~ (3) 所表示的化合物中选出的至少一种单体共聚的不饱

和单体。

作为这种不饱和单体的例子，可列举苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、丙烯腈、卤化苯化烯、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙烯基萘、N-羟甲基丙烯酰胺、醋酸乙烯、氯乙烯、偏氯乙烯、丙烯酸苄酯、  
5 甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、马来酸等。

上述那样的丙烯酸橡胶的理想构成成分比，是从上述通式(1)~(3)所示的化合物中选出的至少一种单体40.0~99.9重量%，不饱和和羧酸缩水甘油酯和/或不饱和缩水甘油醚0.1~30.0重量%，可与从上述通式(1)~(3)所示的化合物中选出的至少一种单体共聚的不饱和单体0.0~30.0重量%。  
10

该丙烯酸橡胶的构成成分比在上述的范围内时，组合物的耐热性和耐冲击性、成型加工性良好，故优选。

该丙烯酸橡胶的制法没有特殊限制，例如可采用特开昭59-113010号公报、特开昭62-64809号公报、特开平3-160008号公报、或WO  
15 95/04764等所述的众所周知的聚合法，在自由基引发剂的存在下可采用乳液聚合、悬浮聚合、溶液聚合或本体聚合来制造。

另外，作为具有与前述液晶聚酯有反应性的官能团的乙烯基芳香族烃化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物橡胶，例如可列举将由以(a)乙烯基芳香族烃化合物为主体的链段(sequence)与以(b)共轭二烯化合物为主体的链段(sequence)构成的嵌段共聚物环氧化制得的橡胶、将该嵌段共聚物的加氢物环氧化制得的橡胶等。  
20

这里，作为乙烯基芳香族烃化合物，例如可列举苯乙烯、乙烯基甲苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、乙烯基萘等，其中优选苯乙烯。

作为共轭二烯化合物，例如，可列举丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、3-丁基-1,3-辛二烯等，优选丁二烯或异戊二烯。  
25

这样的乙烯基芳香族烃化合物-共轭二烯化合物嵌段共聚物或其加氢物，可用众所周知的方法制造，例如，特公昭40-23798号公报、特开昭59-133203号公报等所述方法。

作为共聚物(B)具体例，除上述那样的橡胶外，作为热塑性树脂，  
30 可列举由(a)乙烯单元50~99重量%、(b)不饱和羧酸缩水甘油酯单元和/或不饱和缩水甘油醚单元0.1~30重量%、优选0.5~20重量%、(c)乙烯系不饱和酯化合物单元0~50重量%构成的含有环氧基的

## 乙烯共聚物。

这里，作为乙烯系不饱和酯化合物(c)，可列醋酸乙烯酯、丙烯酸  
5 乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、  
甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯等羧酸乙烯酯， $\alpha$ ， $\beta$ -不饱和羧酸  
烷基酯等。最优选醋酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯。

作为该含有环氧基的乙烯共聚物的具体例，例如可列举由乙烯单  
元与甲基丙烯酸缩水甘油酯单元构成的共聚物、由乙烯单元和甲基丙  
10 烯酸缩水甘油酯单元及丙烯酸甲酯单元构成的共聚物、由乙烯单元和  
甲基丙烯酸缩水甘油酯单元及丙烯酸乙酯单元构成的共聚物、由乙  
烯单元和甲基丙烯酸缩水甘油酯单元及醋酸乙烯酯单元构成的共聚物  
等。

该含有环氧基的乙烯共聚物的熔体质量流动速率(以下，有时称  
为MFR。JISK7210、190℃、2.16kg载荷)优选是0.5~100g/10分，  
更优选是2~50g/10分。熔体指数也可以在该范围外，但当熔体指数  
15 超过100g/10分时，制成组合物时机械物性不好，当低于0.5g/10分  
时与成分(A)的液晶聚酯的相溶性差，故不理想。

另外，该含有环氧基的乙烯共聚物，优选为弯曲刚性模量10~  
1300kg/cm<sup>2</sup>范围的共聚物，更优选为20~1100kg/cm<sup>2</sup>的共聚物。

弯曲刚性模量在该范围外时，有时组合物的成型加工性和机械性  
20 质不充分。

该含有环氧基的乙烯共聚物，通常采用高压自由基聚合法制造，  
该聚合法是在自由基发生剂存在下、在500~4000大气压、100~300  
℃下，在适当的溶剂或链转移剂的存在下或不存在下使不饱和环氧化  
合物和乙烯共聚。另外，也可采用在聚乙烯中混合不饱和环氧化合物  
25 和自由基发生剂，在挤出机中进行熔融接枝共聚的方法来制造。

如上述那样，本发明中的共聚物(B)可以是热塑性树脂也可以是  
橡胶，还可以是热塑性树脂与橡胶的混合物。更优选所得组合物的热  
稳定性和柔软性优异的橡胶，其中，优选使用(甲基)丙烯酸酯-乙烯  
(不饱和羧酸缩水甘油酯和/或不饱和缩水甘油醚)共聚物橡胶。此  
30 外，在本发明的共聚物(B)中，构成该共聚物的单体的种类数，如果  
可聚合则没有特殊限制。

另外，共聚物(B)优选是结晶的溶解热量不到3J/g的共聚物。

优选门尼粘度 3~70 的共聚物,更优选 3~30 的共聚物、最优选 4~25 的共聚物。

这里所说的门尼粘度是指按照 JIS K6300 在 100℃用大转子测定的值。

5 当在这些的范围外时,有时组合物的柔软性降低,故不理想。

另外,共聚物(B),从环境问题等的观点考虑在要求使用后焚烧等容易排气的领域、在此前列举的理想组合中,最优选使用采用只由碳、氢、氧构成的组合得到的共聚物。

10 本发明中的热熔融型粘接层,优选由以上述那样的液晶聚酯(A)为连续相、以具有与液晶聚酯有反应性的官能团的共聚物(B)为分散相的液晶聚酯树脂组合物构成。

液晶聚酯(A)不是连续相时,存在所得组合物的耐热性降低的倾向,故不理想。

15 在具有这种官能团的共聚物与液晶聚酯的树脂组合物中,虽然其机理的详情不清楚,但可认为,该组合物的成分(A)与成分(B)之间发生反应,成分(A)形成连续相,与此同时成分(B)进行微细分散,因此所得组合物的机械物性提高。

20 这种液晶聚酯树脂组合物的一种实施方案,是含有液晶聚酯(A)56.0~99.9重量%、优选70.0~99.9重量%、进一步优选85~98重量%和具有与液晶聚酯有反应性的官能团的共聚物(B)44.0~0.1重量%、优选30.0~0.1重量%、进一步优选15~2重量%的树脂组合物。

25 成分(A)不到56.0重量%时,有时由该组合物制得的薄膜的耐热性和耐药品性等降低而不理想。另外,成分(A)超过99.9重量%时,有时该组合物的成型加工性降低,而且在价格上也变为高价,故不理想。

30 作为制造这种液晶聚酯树脂组合物方法,可使用众所周知的方法。例如,可列举在溶液状态下混合各成分,使溶剂蒸发,或者在溶剂中使之沉淀的方法。从工业化的观点考虑优选在熔融状态下将各成分进行混炼的方法。熔融混炼可以使用一般使用的单螺杆或双螺杆挤出机、各种捏合机等混炼装置。最优选双螺杆高速混炼机。

在混炼时,各成分可以预先用转鼓或亨舍尔混合机之类的装置将各成分均匀地混合,在需要的情况下,省去混合,各自分别开定量供

给到混炼装置中的方法也可以使用。

在本发明所使用的熔融时呈光学各向异性的热塑性树脂中，在不损害性能的范围，根据需要可在制造工序中或之后的加工工序中添加热稳定剂、阻燃剂等各种添加剂。

5 这种在熔融时呈光学各向异性的热塑性树脂，通常以薄膜的形式使用。关于薄膜的制造方法没有特殊限定，例如，可列举从 T 型模头挤出熔融树脂并卷绕的 T 模法、从设置环状压模的挤出机将熔融树脂挤出成圆筒状、并冷却卷绕的吹塑成膜法、热压法、或使用压延机或辊筒的成型法等，优选 T 型模头法、吹塑成膜法。

10 另一方面，热熔型粘接层所使用的热塑性聚酰亚胺，如果是显示热塑性的聚酰亚胺则没有特殊限制，通常可使二胺与酸酐反应而制得。

这里，作为二胺，例如可使用苯二胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基砷、二氨基二苯基醚、2,2-二(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、1,3-二(3-氨基苯氧基)苯、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二甲基联苯胺、4,4'-二氨基-对-三联苯、4,4'-二氨基-对四联苯、2,8-二氨基二苯基氧化物等；作为酸酐，例如可使用偏苯三酸酐、均苯四酸二酐、联苯四羧酸二酸酐、二苯甲酮四羧酸二酐等，可分别使用一种或适宜组合两种以上使用。

20 关于该热塑性聚酰亚胺的制法没有特殊限制，例如可采用特开平 5-47854 号公报等所述的方法。热塑性聚酰亚胺通常以薄膜的形式使用，作为薄膜的制法没有特殊限制，例如，可列举将作为聚酰亚胺前体的聚酰亚胺酸的溶液流延、干燥、进行加热的铸塑法、从 T 型模头挤出熔融树脂并卷绕的 T 型模头法、从设置环形压模的挤出机将熔融树脂挤出成圆筒状、并冷却卷绕的吹塑成膜法、热压法、或使用了压延机或辊筒的成型法等，优选 T 型模头法、吹塑成膜法。

25 本发明的高耐热标签，如上述那样是以具有熔融型粘接层为特征的标签。该粘接层为了进一步提高耐热性，可以适当添加作为添加剂的金属粉末和有机纤维等无机化合物和/或有机化合物，也可以进行加  
30 热处理等后加工。

另外，构成熔融型粘接层的热塑性树脂，通过加热而软化，与被粘体有粘合性，其软化温度(FT)通常是 150~500℃、优选是 200℃~

450℃、更优选是250℃~400℃。作为耐热性，在10℃/分的升温速度、在氮气中测定分解温度时的热重量测定中的重量减少20%的温度是350℃以上为好，更优选是450℃以上，最优选是除前述条件外，重量减少60%的温度为600℃以上。

- 5 这里所谓软化温度(FT)，是指用毛细管型血流速度计测定，把按4℃/分的升温速度加热熔融的树脂，在载荷100kgf/cm<sup>2</sup>的条件下，从内径1mm、长10mm的喷嘴挤出时，该熔融粘度显示出48,000泊的温度(℃)。

10 本发明的高耐热标签，是以具有上述那样的支撑基材和热熔融型粘接层为特征的标签，但在热熔融型粘接层侧也可以具有胶粘层。

作为构成这种胶粘层的胶粘剂没有限定，可以使用一般所知道的丙烯酸系、橡胶系、聚硅氧烷(silicone)系等。例如，丙烯酸系胶粘剂主要使用乳液型、溶剂型，橡胶系胶粘剂主要使用乳液型、溶剂型、热熔型，此外聚硅氧烷系主要使用溶剂型。另外，胶粘层通常通过把这种胶粘剂涂布在热熔融型粘接层而形成。涂布可以是热熔融型粘接层的整个面，也可以是其一部分。其方法没有特殊限制，可以采用众所周知的涂布方法进行涂布。具体地讲，例如涂布溶剂型的胶粘剂时，使用刮刀涂布机或逆辊涂布机在脱模纸侧涂布胶粘剂，干燥后，调湿脱模纸后、贴合在热熔融型粘接层上等的方法优选使用。

- 20 作为丙烯酸系胶粘剂，作为其构成成分，可列举体现粘着性的主单体、提高聚集力的共聚单体、提高粘接力及具有与交联剂反应的官能团的单体的共聚物，也可以使用交联剂使之交联。

25 作为主单体，例如，可列举丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正辛酯等烷基的C<sub>2</sub>~C<sub>14</sub>的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正辛酯等烷基的C<sub>1</sub>~C<sub>14</sub>的甲基丙烯酸烷基酯，也可以将两种以上组合使用。

30 作为提高聚集力的共聚单体，可列举丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯等烷基的C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>的丙烯酸酯，还有苯乙烯、醋酸乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺等，这些之中可以将两种以上组合使用。还可以在该胶粘剂中自由地加入各种添加剂。

而且，为提高粘着性、与交联剂的反应，可列举丙烯酸、甲基丙

烯酸等单羧酸和马来酸、谷氨酸等多元羧酸及它们的酸酐、以及甲基丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯等具有羟基的羧酸衍生物等，这些之中，可以将两种以上组合使用。

5 另外，作为交联剂，一般可使用环氧树脂、蜜胺树脂、尿素树脂、聚异氰酸酯、酚化合物、氨基化合物、酸酐、金属氧化物等，可适当地选择以适应于前述有官能团的单体的种类。

10 另外，聚硅氧烷系胶粘剂由聚合物成分和交联树脂这 2 个主要成分构成，作为聚合物主要使用在主要以 $-\text{SiO}(\text{CH}_3)_2-$ 为重复单元的聚合物的长链末端有残存的硅烷醇基 $(\text{SiOH})$ 的高分子量的聚二亚甲基硅氧烷、或聚二甲基苯基硅氧烷。另外交联用树脂具有三维硅酸酯结构、末端为三甲基硅氧烷基。

可以认为，聚合物末端的硅烷醇基与交联用树脂的成分末端的三甲基硅氧烷适当地反应、通过部分交联，长链部分和交联部分以及末端部分微观地进行相分离，成为不连续相而体现粘着性。

15 为了提高聚硅氧烷系胶粘剂的粘着力，也可以提高硅氧烷交联密度，作为催化剂可以使用有机过氧化物、氨基硅烷、有机酸金属盐等。

另外，作为橡胶系胶粘剂，可以使用天然橡胶系、苯乙烯/丁二烯胶乳系、热塑性橡胶系、丁基橡胶系等。

20 上述那样的胶粘层经受高温时则被流动除去，若不影响耐热熔融粘接层的粘接则不一定必须分解，但分解温度（热重量测定中重量减少 20% 的温度）优选比熔融时呈光学各向异性的热塑性树脂、热塑性聚酰亚胺低。

再者，有胶粘层时，为了在其外侧保护胶粘剂，也可以层合脱模纸或脱模薄膜。

25 另外，本发明的高耐热标签，也可以在支撑基材的层合热熔型粘接剂层的相反一面有印字层。作为这样的印字层，可使用一般使用的耐热涂料。作为其树脂成分，除了硅树脂外，可列举将醇酸树脂，聚氨酯树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、蜜胺树脂等涂料用途中所使用的树脂进行硅氧烷改性所得的树脂。另外，作为颜料可列举铁、镍、铬、钛、铝等的金属氧化物、玻璃、粘土和镁、钙、钡等的碱土类金属氧化物和它们的复合氧化物。为了使印字鲜明，优选使用白色的耐热涂料。  
30

### [实施例]

以下，通过实施例详细地说明本发明，但本发明并不只限于实施例。再者，各物性采用以下所示的方法进行测定。

#### [物性的测定法]

5       软化温度 (FT)：是表示熔体流动性的指标，其测定法使用毛细管式血流速度计 (岛津制作所 (株) 制、高速式流速测验器-CFT500 型) 进行测定，把以 4℃/分的升温速度加热熔融的样品树脂 (约 2g) 在 100kg/cm<sup>2</sup> 的载荷下从内径 1mm、长度 10mm 的喷嘴挤出时，用表示该熔融粘度为 48,000 泊的温度 (℃) 表示。

10       耐热性 (热分解温度)：用热重量测定装置 (セイコーインスツルメンツ (株) 社制的示差热重量同时测定装置 TG/DAT 6200) 在氮气气氛下、按 100℃/分的升温速度加热样品，测定重量变化。

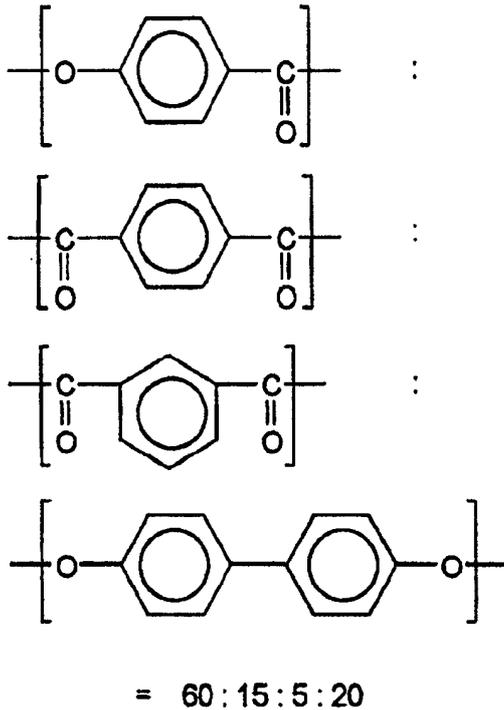
光学各向异性：样品树脂在熔融状态时的光学各向异性，是将置于加热台上的粒径 250 μm 以下的样品树脂粉末，在偏光下，用 25℃/分速度升温，通过肉眼观察或把透过光量记录在 XY 记录器上来进行测定。

耐热粘接性试验：使切成约 40mm 长的粘着标签样品粘贴在加热的 8mm 钢板 (被粘体) 上。原样地直接放冷，钢板达到室温后，用锤从钢板的后面敲打，或从约 1m 的高度落下，评价是否粘接。

20       参考例 1 (成分 (A) 的液晶聚酯)

把对-乙酰氧基苯甲酸 8.3kg (60 摩尔)、对苯二甲酸 2.49kg (15 摩尔)、间苯二甲酸 0.83kg (5 摩尔) 及 4,4'-二乙酰氧基联苯 5.45kg (20.2 摩尔) 加到有梳型搅拌叶的聚合槽中，在氮气气氛下边搅拌边升温在 320℃ 聚合 2 小时。一边用冷却管将此期间副产的醋酸气体液化回收、除去，一边在强力的搅拌下使之聚合，在熔融状态下把聚合物取出送往体系外，用细川ミクロン (株) 制的锤碎机，把制得的聚合物粉碎，形成 2.5mm 以下的粒子。再在旋转整炉中氮气气氛下将它在 280℃ 处理 5 小时，制得软化温度 333℃ 的粒子状的由下述重复结构单元构成的全芳香族聚酯。

30       以下，将该液晶聚酯简称为 A-1。该聚合物在加压下 340℃ 以上显示出光学各向异性。液晶聚酯 A-1 的重复结构单元如下：



### 参考例 2 (成分 (B))

按照特开昭 61-127709 号公报的实施例 5 中所述的方法，制得丙烯酸甲酯/乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯=60.0/37.0/3 (重量比)、门尼粘度=15 的橡胶。以下有时将该橡胶简称为 B-1。

这里，门尼粘度是按照 JIS K6300，在 100℃ 用大转子测定的值。

### 参考例 3 (液晶聚酯薄膜)

使用日本制钢(株)制的 TEX-30 型双螺杆挤出机在料筒设定温度 350℃、螺杆转速 200rpm 下，将 A-1 90 重量%、B-1 10 重量%进行熔  
10 融混炼制得组合物的粒料。该组合物粒料在加压下 340℃ 以上显示光学各向异性。该组合物粒料的软化温度是 328℃。

把该组合物的粒料供给备有圆筒模头的 Φ60mm 的单螺杆挤出机，在料筒设定温度 350℃、转速 60rpm 下熔融混炼，从直径 70mm、唇部  
15 间隔 1.0mm、模头设定温度 355℃ 的圆筒模头向上方挤出熔融树脂，此时向该圆筒状薄膜的中空部分压入干燥空气，使筒状薄膜膨胀，接着使之冷却后通入展平辊牵引，制得实测平均厚度约 25 μm 的液晶聚酯树脂组合物薄膜。对牵引方向的拉伸比(牵引速度/挤出速度)是 17.7，吹塑比(膨胀的筒状薄膜直径/模头唇部外径)是 2.3。

软化温度 (FT) 是 322℃、热分解温度 (重量减少 20%) 是 454℃。

#### 参考例 4

使丙烯酸正丁酯 97 重量份、丙烯酸 3 重量份、作为聚合引发剂的过氧化月桂酰 0.3 重量份溶解于醋酸乙酯中，在氮气氛中、醋酸乙酯的回流温度下使之反应 14 小时，制得丙烯酸系共聚物。在含所得丙烯酸系共聚物的 40%醋酸乙酯溶液中混合环氧系交联剂 0.1 重量份制得胶粘剂溶液。以下，有时将该胶粘剂溶液称为 T-1。

#### 实施例 1

作为支撑基材使用 500  $\mu\text{m}$  的铝板、作为热熔融型粘接层使用参考例 3 的薄膜，使用固形胶粘接两者制成标签样品。在没粘接热熔融型粘接层的面上用碳墨实施字和数字的印刷，制得表示标签。有时将该标签简称为 L-1。使用 L-1 进行耐热粘附性试验。把耐热粘接试验结果示于表 1。粘接时用 O 表示，未粘接时用 × 表示。

表 1

钢板温度 $^{\circ}\text{C}$	用锤敲打	1 m 落下
400	○	○
500	○	○
550	○	○
600	○	○

#### 15 实施例 2

在实施例 1 制得的 L-1 的热熔融型粘接层侧涂布参考例 4 制得的 T-1，在 60 $^{\circ}\text{C}$  的防爆型循环烘箱中干燥 2 小时，制得 25  $\mu\text{m}$  厚的胶粘层。在未涂布 T-1 的面用碳墨实施字母和数字的印刷，制得标签 L-2。

从室温到 350 $^{\circ}\text{C}$ ，L-2 可通过由 T-1 构成的胶粘层的粘着力粘合在钢板上。另外，在 350 $^{\circ}\text{C}$  以上的温度可得到与实施例 1 同样的结果。

#### 比较例 1

在作为支撑基材的 500  $\mu\text{m}$  的铝板上涂布参考例 4 制得的 T-1，在 60 $^{\circ}\text{C}$  的防爆型循环烘箱中干燥 2 小时，制得 25  $\mu\text{m}$  厚的胶粘层。在未涂布 T-1 的面用碳墨实施字母和数字的印刷，制得表示标签。有时将该标签称 L-3。使用 L-3 进行耐热粘附性试验。将耐热粘接试验结果示于表 2。用 O 表示粘接，用 × 表示未粘接。被粘体超过 450 $^{\circ}\text{C}$  时，胶粘

剂分解激烈，不能贴合上。

表 2

钢板温度 /℃	用锤敲打	1 m 落下
400	○	×
450	×	×
500	×	×
600	×	×

[发明效果]

- 5 本发明的耐热标签柔软性优异，即使在 400℃ ~ 600℃ 的高温域也具有优异的耐热性。另外，有胶粘层的本发明的耐热标签，在从室温到 600℃ 这一宽的温度范围，可直接贴在被粘体上，而且不会剥落，具有优异的耐热性。