[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C09J 7/02
C09J 9/00
C09J 11/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93108928.X

[45]授权公告日 2002 年 7 月 31 日

[11]授权公告号 CN 1088465C

[22]申请日 1993.6.25
[21]申请号 93108928.X
[30]优先权
[32]1992.6.26 [33]US [31]07/904,850
[73]专利权人 明尼苏达州采矿制造公司
地址 美国明尼苏达州
[72]发明人 K·D·威尔森 L·A·美克斯纳
S·R·比米斯 C·D·卡尔霍恩
B·R·利
[56]参考文献

US4023570A	1977. 5.17	A61F1316
US5087494A	1992. 2.11	C09J702

审查员 王珍仙

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 孙 爱

权利要求书 5 页 说明书 38 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 能定位的和能改变位置的粘合剂制品

[57]摘要

一种粘合剂片含有(1)背衬和(2)具有至少一个拓扑学 显微结构表面的粘合剂层,该表面含有基本上均匀分布的和从 粘合剂层向外伸出的许多桩,这些桩不是必须地含有一种或多 种珠,其中这些桩具有基本上平的顶部,这些顶部含有小于 25% 的粘合剂层的总表面接触面积,这些桩具有至少为 15μm 的高度。

ISSN1008-4274

2002.1.8

权 利 要 求 书

1. 一种粘合剂片，含有（1）背衬和（2）具有至少一个拓扑学显微结构化表面的粘合剂层，该表面含有基本上均匀分布的和从粘合剂层向外伸出的平均高度在15到200μm的许多粘合剂桩，其中这些桩具有基本上平的顶部，这些顶部含有小于或等于25%的粘合剂层的总表面接触面积，并且与桩的底部邻接的和桩之间的粘合剂平面表面大于30%的总粘合剂层。

2. 权利要求1的粘合剂片，其中桩的顶部和侧面之间的内角小于150°。

3. 权利要求1的粘合剂片，进一步含有压纹的衬层，它具有低粘合性的表面和一些凹陷，一些或全部桩位于这些凹陷中。

4. 权利要求1的粘合剂片，其中的粘合剂层是由压敏粘合剂组成的。

5. 权利要求1的粘合剂片，其中的背衬是防粘衬层。

6. 权利要求1的粘合剂片，其中的桩是以一系列预定的不同高度排列的，其中最高的桩的高度至少为15μm。

7. 权利要求1的粘合剂片，其中桩包括许多复合桩，其中这些复合桩含有粘合剂和一种或多种珠。

8. 权利要求7的粘合剂片，其中的珠基本上被粘合剂覆盖。

9. 权利要求7的粘合剂片，其中的珠是完全被围绕在粘合剂中的。

10. 权利要求7的粘合剂片，其中的珠是有机或无机的颗粒。

11. 权利要求 10 的粘合剂片，其中的珠具有与粘合剂层的折射率相似的折射率。

12. 权利要求 7 的粘合剂片，其中的背衬是防粘衬层。

13. 权利要求 7 的粘合剂片，进一步含有压纹的衬层，它具有低粘合性的表面和一些凹陷，一些或全部桩位于这些凹陷中。

14. 一种包括根据权利要求 1 或 7 的粘合剂片的装饰性图示制品，其中的背衬含有（a）至少一层装饰性图形和任选的（b）至少一层柔性的膜。

15. 权利要求 14 的装饰性图示制品，进一步含有至少一层透明的涂层。

16. 一种包括根据权利要求 1 或 7 的粘合剂片的反射制品，其中背衬是反射的薄层。

17. 一种双面粘合剂片，含有:

（1）具有非结构化的第一表面和拓扑学显微结构化的第二表面的第一粘合剂层，第二表面含有基本上均匀分布的和从粘合剂层向外伸出的平均高度在 15 到 200μm 的许多粘合剂桩，其中这些桩具有基本上平的顶部，这些顶部含有小于或等于 25% 的粘合剂层的总表面接触面积，并且与桩的底部邻接的和桩之间的粘合剂平面表面大于 30% 的总粘合剂层；和

（2）具有非结构化的第一表面和拓扑学显微结构化的第二表面的第二粘合剂层，第二表面含有基本上均匀分布的和从粘合剂层向外伸出的平均高度在 15 到 200μm 的许多粘合剂桩，其中这些桩具有基本上平的顶部，这些顶部含有小于或等于 25% 的粘合剂层的总表面接触面积，并且与桩的底部邻接的和桩之间的粘合

剂平面表面大于 30% 的总粘合剂层，其中的第一和第二粘合剂的非结构化表面是相互邻接的。

18. 权利要求 17 的双面粘合剂片，其中的第一和第二粘合剂层是不同的粘合剂。

19. 权利要求 17 的双面粘合剂片，进一步含有在第一和第二粘合剂层之间的并且与第一和第二粘合剂层的非结构化的表面邻接的底涂层。

20. 权利要求 17 的双面粘合剂片，进一步含有在第一和第二粘合剂层之间的并且与第一和第二粘合剂层的非结构化的表面邻接的背衬。

21. 一种双面粘合剂制品，含有粘合剂层，在此粘合剂层的两个表面都具有拓扑学显微结构化的表面，其中显微结构化的表面含有基本上均匀分布的和从粘合剂层向外伸出的平均高度在 15 到 200μm 的许多粘合剂桩，其中这些桩具有基本上平的顶部，这些顶部含有小于或等于 25% 的粘合剂层的总表面接触面积，并且与桩的底部邻接的和桩之间的粘合剂平面表面大于 30% 的总粘合剂层。

22. 根据权利要求 21 的双面的粘合剂制品，其中在包括多个复合桩，其中这些复合桩含有粘合剂和一种或多种珠。

23. 一种转移带，含有至少一个拓扑学显微结构化的表面，该表面含有基本上均匀分布的和从粘合剂层向外伸出的平均高度在 15 到 200μm 的许多粘合剂桩，其中这些桩具有基本上平的顶部，这些顶部含有小于或等于 25% 的粘合剂层的总表面接触面积，并且与桩的底部邻接的和桩之间的粘合剂平面表面大于 30% 的总粘

合剂层。

24. 根据权利要求 23 的转移带，其中桩包括多个复合桩，其中这些桩含有粘合剂和一种或多种珠。

25. 根据权利要求 1 的粘合剂片，其中桩包括多个只有粘合剂的桩和复合桩，其中复合桩包括粘合剂和一种或多种珠。

26. 根据权利要求 1－13，17－20 和 25 任一项的粘合剂片，其中桩的中心之间的平均距离大于桩的平均直径。

27. 根据权利要求 14－16，21 和 22 任一项的粘合剂制品，其中桩的中心之间的平均距离大于桩的平均直径。

28. 根据权利要求 23 或 24 的转移带，其中桩的中心之间的平均距离大于桩的平均直径。

29. 一种粘合剂制品，包括具有至少一个拓扑学显微结构化的表面，该表面含有基本上均匀分布的和从粘合剂层向外伸出的平均高度在 15 到 200μm 的许多粘合剂桩，其中这些桩含有粘合剂和任选的一种或多种珠，这样以致显微结构化的表面在粘合对象上滑动并且该粘合剂制品粘住粘合对象。

30. 一种制备权利要求 7 的粘合剂制品的方法，含有以下步骤：

（a）制备珠的浆料；

（b）将此浆料涂在压纹的衬层上来填充压纹衬层中的凹陷；

（c）擦净压纹的衬层以除去过量的浆料；

（d）用粘合剂溶液涂覆填充了的压纹衬层；和

（e）在干燥前使粘合剂溶液吸收进入到珠中并围绕着珠。

31. 根据权利要求 30 的方法，其中步骤（d）的粘合剂溶液含

稀释剂，其中稀释剂是反应性单体。

32. 一种制备权利要求 7 的粘合剂制品的方法，含有以下步骤：

（a）将胶乳树脂涂在压纹的衬层上来部分地填充衬层；

（b）擦净压纹的衬层以除去过量的胶乳树脂；

（c）干燥树脂以部分地干燥或聚结胶乳树脂；

（d）用粘合剂溶液涂覆部分地填充了的压纹衬层；

（e）在干燥前使粘合剂溶液吸收进入到珠中并围绕着珠。

33. 根据权利要求 30 或 32 的方法，其中步骤（d）和（e）的粘合剂溶液是胶乳粘合剂溶液。

说　明　书

能定位的和能改变位置的粘合剂制品

本发明涉及具有能定位的和能改变位置的粘合性的粘合剂制品。特别是涉及具有至少一个显微结构的粘合剂表面的粘合剂制品。

压敏粘合剂（PSA）片、膜和带往往难于粘到粘合对象的准确位置上并且不夹带空气，这主要是由于 PSA 的预粘合性或“快粘”性所致。这种情况特别符合于具有高粘合强度和/或低温粘合性能的“攻击性的” PSA_s。为了使 PSA 膜和带更易于使用，已经研究了几种方法和结构。

例如，应用助剂如洗涤剂和水一般是用于消除预粘合。配方是不同的，但一般包括水、表面活性剂或润滑剂、和加快形成粘合和干燥的溶剂（一般是醇）。这些液体能在粘合剂和粘合对象之间形成膜，因此防止了接触和预粘合。不幸的是，液体难于除去并且液体的清除很少是彻底的。另外，大多数应用助剂影响粘合剂的性能并且妨碍在粘合剂和粘合对象之间迅速地形成稳固的粘合。应用助剂还可能损坏或弄脏粘合对象的表面。

固体应用的助剂，例如颗粒、粉末或滑石也用于防止预粘合（例如参见 U. S.）. 4376151 和 4556595）。虽然这些技术使应用变得很容易并且为容易定位和改变位置创造了条件，但是与粘合对象形成稳固的粘合是缓慢的，一般需要接触 1—7 天。

一些从粘合剂表面突出的非粘性物质的不连续的涂层，也

可被用于防止使用中 PSA 的预粘性。尽管可以将这些制品贴着粘合对象放置并可以在粘合对象的表面上自由地移动，但是在使粘合剂制品永久地粘合到粘合对象上以前，这些制品缺乏使粘合剂弱地和临时地粘合到粘合对象上的任何手段。当轻轻地贴着粘合对象表面放置时，这些粘合剂膜和带没有粘合性。这样的涂层包括形成图案的聚合物涂层、颗粒和膜（例如参见 U. S3554835，4023570，4054697，4151319 和 U. K1541311）。

CONTROLTAC 牌的粘合剂用无规分布的、部分地嵌入粘合剂中的空心玻璃微球，作为防止接触和预粘合的一种手段（见 U. S3331279）。另一方面，U. S. 3314838 讲述了一种类似的结构，其中给突出于粘合剂表面的空心微球的顶部涂一薄层 PSA。施加压力压碎这些微球，使粘合剂接触到粘合对象并立即形成稳固的粘合。

对付预粘合的其它方法包括在 PSA 表面形成易损坏的塑性的突出部分（见 U. S. P3301741），或者突出于粘合剂表面的颗粒的微小的不连续群（见 EPO0429269A_1）。在最后一个实施例中，这些颗粒可以是发粘的粘性微球，因此当施加轻微的压力时形成与粘合对象的弱粘合，当施加较高的压力时形成稳固的粘合。然而，这种多重的粘合结构通常是更难于制造的。

微球和形成图案的粘合剂还被报道表现出能改变位置的性能（见 U. S3691140 和 4166152）。可变形的微球，例如 U. S4735837 中所述的，给予不平的或粒状的表面和能改变位置的粘合。在所有的这些情况中，粘合剂膜容易形成与粘合对象的弱的、能改变位置的粘合，但是不能形成稳固的、永久的粘合。

拓扑学结构的粘合剂也已经公开了。例如，为了永久地减

少 PSA/粘合对象的接触面积并因此减少了 PSA 的粘合强度，已经叙述了比较大规模的压纹粘合剂（见 EPO0279579）。不同的粘合剂层拓扑结构包括凹形的和凸形的 V 形沟纹或半球，以及其它三维空间形状。通常，与平滑表面的粘合剂相比，这些拓扑结构使粘合剂片、膜和带具有较低的剥离粘合值。在许多情况中，这些拓扑结构的粘合剂还表现出随着接触时间增加的粘合性的变化。

上述粘合剂制品显示出不同类型的能定位的和能改变位置的性能。为了改变粘合剂的表面性能而加入颗粒或将颗粒放在粘合剂上，能改变整体粘合性能。这些粘合剂制品一般具有较差的防粘衬附着性、较差的老化性、较差的加工性和较差的粘合性的问题。在标记图形的应用中，它们往往会在不损坏结构的能定位性的情况下难以印刷。此外，当用透明的膜制造粘合剂制品并将它贴到透明的粘合对象上时，颗粒（当对着粘合对象挤压时）大到足以被看见，并造成视觉的不完美性，特别是在背面照亮的标记图形应用中。

简单地说，在本发明的一个方面，提供一种具有背衬和至少一个拓扑学显微结构的粘合表面的粘合剂片。显微结构的粘合剂表面包含均匀分布的一些粘合剂桩，这些桩遍布粘合剂表面的功能部分并且从粘合剂表面向外伸出。只含粘合剂的桩一般含有相同的粘合物质作为基础粘合剂层。这些桩具有基本上是平的顶部，这些顶部一般具有总粘合剂面积的 1—25%的接触面积。这些桩的平均高度至少为 15μm。显微结构的粘合剂表面的特性允许粘合剂片与粘合对象的弱粘合，因此提供容易改变位置的性能和在特定情况下的定位性能。

有利的是，显微结构的粘合剂表面还使粘合剂片的应用成

为可能，以致迅速地形成与粘合对象的稳固永久的粘合。通过施加用于使粘合剂片粘贴到粘合对象的压力来控制粘合强度。

在本发明的另一方面，这些桩是粘合剂和一种或多种珠的复合物，这些珠包括基本上被粘合剂所覆盖的珠。优选的是，这些桩粘合剂和许多珠的复合物。有利的是，对于老化，这些桩和粘合剂的粘合性能是稳定的。这些珠可以是有机或无机的颗粒，包括但不限于聚合物、玻璃、陶瓷、粘合的珠或金属。这些珠不必完全填满那些桩或不必存在于所有的桩中。

在另一方面，复合的桩提供了粘合剂片的改进的光学性能，特别是当用于背面照亮的情况时，例如标记的仪表板。选择复合桩中的珠，以便几乎和粘合剂的折射率一致。珠的折射率的这样的与粘合剂的一致，导致改善了用于背面照亮的标记或窗的标志膜的透明性并减少了该膜的光雾。

在又一方面，拓扑学的显微结构表面包含均匀分布的只含粘合剂的桩和复合的桩。使用只含粘合剂的桩或复合桩的任何设想的结构，都适于与混合的桩（即只含粘合剂的桩和复合桩）一起使用。

有利的是，当带有防粘衬时，本发明的粘合剂制品对于经受各种印刷和转变操作的严酷条件，例如切割、涂覆、干燥和层压操作，是足够牢固的。依靠所选用的特殊粘合剂和拓扑学显微结构（即复合桩或只含粘合剂的桩），这种粘合剂制品是能定位的或能改变位置的，它还表现出粘住的粘合性。因此，可以将这些粘合制品容易并且干净地粘到各种表面上，包括是工业车辆的特征的波纹表面和铆钉上。

在本申请书：

“粘合剂”指的是粘合剂组合物，也可以指粘合剂制品的粘

合层；

“珠”指的是颗粒，这些颗粒可以是球形的、立方形的、不规则形状的、实心的、多孔的、空心的、有弹性的、无弹性的、粘性的或非粘性的；

“膜”是指薄的、柔性的塑料片，并且还可以称为背衬或载基（Carrierweb）；

当单独使用“粘”时包括只含粘合剂的粘、复合粘或它们的组合。

“能定位的”是指可以将粘合剂或压敏粘合剂的表面贴着粘合对象的表面放置，并且容易在粘合对象的表面上滑动到适当的位置而不会预粘合到粘合对象上；施加的压力是通常使粘合剂制品粘合到粘合对象上所需的压力；

“能除去的”是指可将粘合剂或压敏粘合剂表面粘合到粘合对象的表面上，并且可以将粘合剂和背衬同时从粘合对象上除去而不出现层的损坏、“二次粘合”的不足、粘合剂的迁移或背衬的分裂；

“能改变位置的”是指可将粘合剂或压敏粘合剂的表面贴到并粘合到粘合对象上，然后将它们除去（一般是在 24 小时以内）并再用，而不会使背衬、粘合剂或粘合对象变形、损伤外表或破坏；能改变位置的粘合剂不必是能定位的、或者反之亦然；

“片”是指可以是矩形或其它形状（例如字母形状）的薄的大表面积的制品；后者可以分别是能改变位置的或者，当按照想要的图形由载体可分离地承载时，共同地是能改变位置的，此外可以将这些粘合剂制品以长的卷材或以分开的片材的形式出售；

“基本上均匀地分布”是指在呈规则或不规则图案的整个粘合剂表面的范围内，在粘合剂表面的功能部分上的桩的单位平均密度是均匀的，上述图案是使那个粘合剂表面成为能定位的和/或能改变位置的所必需的；

“粘合对象”是指将粘合剂制品施加到上面的表面；以及

“粘性”是指粘合剂和粘合对象之间瞬时接触的粘合性，并且粘性也可以是粘合对象的特性。

在附图中，每个图都是示意图，

图 1 是本发明粘合剂制品的平面的截面示意图；

图 2 是用扫描电子显微镜（SEM）获得的电子显微照片，它是以规则图案遍布粘合剂层排列的本发明粘合剂桩的平面图；

图 3 是用 SEM 获得的说明现有技术实施方案颗粒群的电子显微照片；

图 4 是用 SEM 获得的图 3 中所说明的颗粒群表面的电子显微照片；

图 5 是用 SEM 获得的含有粘合剂和珠的一个本发明复合桩的电子显微照片；

图 6 是图 5 中所说明的复合桩的 6—6 位的截面；

图 7 是图 2 中说明的粘合剂桩在 7—7 位的截面图；和

图 8 是用 SEM 获得的图 5 中说明的复合桩表面的电子显微照片的放大。

本发明是一种具有至少一个拓扑学显微结构的粘合剂表面和背衬的粘合剂片。这种显微结构的粘合剂表面含有从该粘合剂表面向外伸出的均匀分布的一些粘合剂桩。这些桩一般含有相同的粘合物质作为基础粘合剂层。这些桩具有基本上是平的顶部，这些顶部一般具有总粘合剂面积的 1—25%的接触面积。

这些桩的平均高度为至少 15μm。这种显微结构的粘合剂表面允许粘合剂片与粘合对象的弱粘合，因此使需要的容易改变位置成为可能。

有利的是，显微结构的粘合剂表面还使这种粘合剂片的应用成为可能，以致迅速地形成与粘合对象的稳固永久的粘合。通过在粘合剂片上轻压，这些桩提供能改变位置的粘合。通过压扁这些桩并使基础粘合层与粘合对象接触，可以形成比较稳固的粘合。有利的是，本发明的显微结构粘合剂表面不影响粘合剂或背衬的老化性能，也不会有损于完全形成了的永久粘合。

通过参照图 1—2 和 5—8，可以说明本发明的几个实施方案。为了与本发明对比，在图 3 和 4 中说明了现有技术的颗粒群。

参照图 1 和 2，将粘合剂片 10 进行了图解说明，它包含附在粘合剂层 14 上的背衬 12，其中的粘合剂层含有均匀地彼此隔开的拓扑学显微结构的桩 16，它是突出在粘合剂层的表面 17 上的。再用衬层 18 覆盖粘合剂层 14。衬层 18 含有均匀地彼此隔开的凹陷 20。一般是在制造粘合剂片 10 的过程中，将粘合剂层 14 涂在衬层 18 上，在那里使粘合剂混合物流进桩形的凹陷 20 中。然后将背衬 12 层合到粘合剂层 14 的平面的表面 13 上。虽然将背衬 12 图解说明为一个单层，但是可以由多层组成背衬 12，多层是由热塑性物质、另外的粘合剂层、底涂层、保护涂层、载体层和本领域技术熟练的那些人知道的任何其它结构及结构的组合（例如标记薄膜、转移或防粘衬、转移带、涂有粘合剂的膜状泡沫、编织和非编织的片、纸以及金属箔）所构成的。当背衬 12 是衬层时，适合的衬层是与衬层 18（在下文中）所确定的相同。

虽然图 1 说明桩 16 是从粘合剂层表面 17 向外伸出的，即在背衬 12 的对面，但是也可以设想桩 16 可从粘合剂表面向外朝着界面 13 伸出，即进入到背衬 12 中。将这样的结构用于粘合剂的转移带。此外，除了界面 13 是显微结构的以外，粘合剂表面 17 也可以是显微结构的，即含有许多桩 16。

对于大部分用途，为了与粘合制品可被贴到上面的粘合对象的凹凸不平相适应，粘合剂片 10 的粘合层 14 的厚度应至少为 25μm。

还是参照图 1 和 2，可将桩 16 基本上均匀地分布在粘合剂层的表面 17 的功能部分上，例如，只沿本发明的宽片或带的一个边均匀地分布，以使这个边能准确地改变位置，此后粘合剂片的其余部分固着地放置就位并且因此不需要粘合剂。粘合剂制品具有从顶部到底部，从一侧到另一侧、会聚到中心或从中心扩散等等的桩的密度梯度，这也在本发明的范围内。

可以使粘合剂桩 16 具有某种形状，以致以平行于粘合剂层的平面所获取的桩的截面可以是椭圆形的、圆形的、多边形的、矩形的、星形的、环形的、不规则形的以及它们的任何组合。参照图 7，桩 16 具有基本上平的顶部，表面不平度最好低于 5μm。桩的顶部和侧面之间的内侧角（α）优选不大于 150°，更优选在 80°—135°。桩 16 的底部和粘合剂表面 17 之间的夹角不象上面的内角那样要求严格，并且可以是切成圆角的。

一系列的桩超过粘合剂表面的平均高度应至少为 15μm。这些桩的最大高度一般为 200μm，优选为 150μm，更优选为 50μm。这个高度可以不同，但是这种高度的变化最好是无规则的，也就是说，不希望有许多较低的桩聚集在一起。此外，粘合剂桩 16 的平均高度（h）大约为 15μm，因此考虑了在各个桩范围内

的高度变化。然而，高度（h）和内角（α）部分地是选择的供实施本发明用的粘合剂组合物的函数。桩的高度最好是均匀的，但是，在许多桩具有制造的高度差异，这是在本发明的范围内。为了有利地进一步控制可定位和/或可改变位置的性能，有许多桩具有预先决定的高度差异，这也在本发明的范围内。例如，一系列的桩可以具有 15μm 和 25μm 的高度以提供三种程度的粘合，轻微的压力接触 25μm 的桩，较大的压力接触 15μm 的桩，然后充分的压力提供由粘合剂表面产生的永久的粘合。

当桩太低时，这些桩势必会在剥离的前面压扁，由此引起比较稳固的永久粘合。值得注意的是，与只含粘合剂的桩相比，对于复合桩（以下参照图 5—7 所述的）来说高度（h）和内角（α）的考虑不太严格。但是，为了方便和节省资源，相同的成形衬可用于复合桩 28 以及粘合剂桩 16。复合桩 28 中的珠 34 有减小复合桩 28 的高度和角度的严格性的倾向。

参照图 5—8，粘合剂片具有拓扑学显微结构的粘合剂表面和背衬（未表示出），其中显微结构的粘合剂表面包含从粘合剂表面 30 伸出的均匀分布的复合桩 28。桩 28 是粘合剂和珠 34 的复合体，珠 34 基本上被粘合剂所覆盖。虽然优选的全部表面形成了粘合剂表面，一小部分珠可能是在该表面的上面或下面，没有被粘合剂所覆盖，这也是在本发明的范围内。有利的是，本发明的复合桩 28 构成的粘合剂表面是既能定位的又能改变位置的。

逐一地参照图 6 和 8，珠 34 被包围在桩 28 里面。在图 6 中用示意图说明了这种情况。尽管图 6 说明桩 28 是用珠 34 填满的，但是还可能有一些桩只是部分地用珠填充。与图 4（现有技术）中说明的明亮、集中的形状（珠未被粘合剂覆盖）成鲜明

的对比，按照图 8 中的进一步说明，珠 34 在粘合剂表面 32 中表现为 muted 形状（因为珠被粘合剂所覆盖）。

对比和参照图 3 和 4，说明了 EPO042969A$_1$ 中所述的颗粒群。颗粒群 160 突出于粘合剂表面 170。颗粒群 160 由粘合剂和许多珠 150 组成。珠 150 在颗粒群 160 上形成非粘着性表面。

当本发明的粘合剂片用于装饰用途时，这些珠最好基本上小于粘合剂层的厚度，以致在被压入粘合剂层以后，这些珠不损坏背衬的露出面。例如，当粘合剂层是大约 20—40μm 厚时，每个珠的平均直径最好小于 20μm，优选平均直径为 1—15，更优选为 1—10μm。注意，这些珠一般是一些尺寸的混合。与较大的颗粒相比，小于大约 0.5μm 的珠可能比较难以使用并且比较昂贵。在非装饰用途中，例如标记带，这些珠可以超过粘合剂的厚度。首先用胶乳树脂涂覆压敏了的衬层，以部分地填充凹陷，擦净衬层的表面并使树脂干燥或聚结，由此也能制造复合桩。然后用粘合剂溶液涂刷干燥或聚结了的树脂。这样的方法就地形成了“珠”。

一般可以通过直接将粘合剂涂在显微结构的衬层上来形成桩。对复合桩来说，通过直接将粘合剂涂在显微结构的衬层上，可以形成桩，该衬层中的小凹陷已经预先用珠和可选择的功能上足够量的聚合粘合剂填充。另一方面，通过首先涂粘合剂/珠的浆料，然后只涂粘合剂，可以形成复合桩。只要第二次涂的粘合剂与首先涂的粘合剂足够相适合的话，第二次涂的只含粘合剂的涂料在化学上可以是不同的粘合剂。在使用过程中除去衬层之后，通常必须使这些桩保持在粘合剂（第二次涂的）的表面上。

制备含有复合桩的粘合剂制品的方法包括以下步骤：(a)制

备珠的浆料，(b)将此浆料涂在压纹衬层上以填充此压纹衬层中的凹陷，(c) 擦净压纹衬层以除去过量的浆料，(d) 用粘合剂溶液涂覆填充过的压纹衬层，和 (e) 在干燥前使粘合剂溶液吸附和围绕着珠。粘合剂溶液可以是胶乳粘合剂溶液或含反应性单体即可聚合的单体作稀释剂的溶液。

用于本发明粘合剂制品的优选衬层是低粘性表面的聚合的塑料膜。此衬层可以是保护衬层、防粘衬层等等。当通过以上概述的第一种方法制备粘合剂制品时，可将此塑料膜压纹以形成凹陷。可压纹的塑料膜可以是自载的，但是优选的衬层是牛皮纸，它的一个或一个以上的表面带有薄的可压纹的聚乙烯涂层，该涂层被硅氧烷防粘涂层所覆盖。有用的自载塑料膜包括但不限于增塑的聚（氯乙烯）和双轴取向的聚（对苯二酸乙二醇酯）和聚丙烯，它们都是经济的并具有优良的强度、韧性和二维稳定性。压纹衬层内的凹陷形状一般最好是具有基本上平的底部的截头圆锥形。

用于本发明的背衬的非限定性的例子可以是薄的或厚的塑料的（合成的或天然的），反射的片状的织物（编织和非编织的），纸，金属箔，复合防粘衬层等。可以这样构成背衬，以致形成的制品是图示制品、转移带、双面带、凉篷等。此外，背衬可包括另外的功能和装饰层，例如透明涂层、装饰性图形层、耐灰尘和耐气候涂层、现有技术已知的粘合剂层、可网板印刷的油墨层、载体层、粘合促进剂层、多层半透明的膜等。现有技术中已知的并且可以使用的这样的功能和装饰层，是根据本技术领域技术熟练的那些人知道的技术施加或层合的。

包含至少一个拓扑学显微结构表面的粘合剂制品的具体的但非限定性的例子包括：(1) 依次为压纹衬层，显微结构的粘

合剂表面和柔性的热塑性背衬；(2) 依次为压纹衬层，显微结构和压纹的衬层；(3) 依次为压纹的衬层，双面的显微结构的粘合剂层，压纹的衬层；(4) 依次为压纹的衬层，显微结构的粘合剂层，热塑性层，现有技术已知的粘合剂层，聚氯（乙烯）膜，现有技术已知的粘合剂层和透明的涂层；以及 (5) 依次为压纹的衬层，显微结构的粘合剂层，粘合促进剂层，显微结构的粘合剂层，压纹的衬层。虽然举了几个例子说明一些制品的不同的多层结构，但是具有至少一个显微结构的粘合剂表面的任何粘合剂制品都是在本发明的范围内。在使用多于一个显微结构的粘合层的情况下，用于几层的粘合剂体系不需要是相同的。

由衬层中的凹陷形成的相邻的桩之间的距离可能影响粘合剂片的粘合或能定位的性能。桩的距离是这样的，以致只含粘合剂的平顶的桩的接触表面优选占粘合剂层总表面面积的 1—25%，更优选为 1—10%。相邻的桩之间的距离可以视一些因素而定，例如桩高度、直径、形状，粘合剂组合物，以及粘合剂制品背衬的紧度。此外，桩之间的空隙，即与桩的底部邻接的并且在桩之间的平面的粘合剂表面大于总粘合剂层的 30%。例如（参照图 1）当相邻的桩 16 中心之间的距离 (d_2) 已经是在 0.01—0.5mm（优选为 0.2—0.4mm）范围内并且大于桩 16 的直径 (d1) 时，一般就已经获得了粘合剂表面的优良的能改变位置性。基本上小于 0.1m 的距离（在这种情况中）可能会造成桩的接触表面的面积覆盖了在大于 25%的粘合剂表面并减小了粘合强度。复合桩的形状和尺寸都不象只含粘合剂的桩那样严格，总接触面积一般为总粘合剂表面的 25%，或小于 25%。

粘合剂片可以使用现有技术已知的任何压敏粘合剂，此粘

合剂最好具有攻击性的粘附性并通过与粘合对象（例如标志牌）的接触形成稳固的粘合。粘合剂组合物最好是压敏粘合剂。压敏粘合剂的好处是其固有的柔韧性和伸长性能。作为一类，这些类型的粘合剂必然能在本发明的实施中很好地使用。

现有技术公认压敏粘合剂是一种标准类的物质。这些物质是一些粘合剂，它们在室温（例如 15—25℃）下在干（除了残余的溶剂以外基本上不含溶剂）态是攻击性地和永久地胶粘的，并且仅仅通过接触而不需要大于用手的压力就牢固地粘合到各种不同的表面上。为了对象纸、玻璃纸、玻璃、塑料、木头和金属这样的材料施加保持稳固粘合的力，不需要用水、溶剂或热来活化这些粘合剂。这些粘合剂具有足够的内聚保持性和弹性，以致不管它们的攻击性粘性，可以用手指摸它们并将它们从不滑的表面除去，而不留下显著的残余（参见）TestMethods for Pressure-Sensitive Tapes, 6th Ed., Pressure Sensitive Tape Council, 1953)。压敏粘合剂和压敏粘合带是众所周知的，并且已经充分研究了在这样一些粘合剂中想要的宽范围性能和平衡的性能（参见 U. S. 4374883 和 "Pressure—Sensitive Adhesives" in Treatise on Adhesion and Adhesives Vol. 2, "Materials," R. I. Patrick, Ed., Marcel Dekker, Inc., N. Y., 1969)。用作压敏粘合剂的物质或组合物能购得的并且是在文献（例如 Houwink and Salomon, Adhesion and Adhesives, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, Netherlands, 1967; Handbook of Pressure—Sensitive Adhesive Technlogy, Donates Satas, Ed., VanNostrand Reinhold Co., N. Y., 1982）中充分讨论过的。

压敏粘合剂在化学上一般是由橡胶—树脂材料、丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂、聚硅氧烷树脂等组成的。在各种各样的专

利文献中，在压敏粘合剂配方方面描述了组合物和改进的是U. S. RE24906、2652351、3740366、3299010、3770708、3701758、3922464、3931087、4022560、4077926、4387172、4418120、4629663等。这些橡胶树脂、丙烯酸、聚硅氧烷和聚氨酯类压敏粘合剂以及任何其它的压敏粘合剂一般是可用于本发明中的。在U.S专利申请07/513679（1990年4月24日申请）和07/513680（19904月24日申请）中，详细地描述了一些优选类型的低粘性压敏粘合剂，本文中引用这样的描述供参考。

如果非压敏粘合剂、热活化或溶剂活化的粘合剂表现出要求的弹性伸长性能（即至少120%），也可以使用它们。但是，由于它们比较难用并且在使用过程中有较大的夹带空气的可能性，所以与压敏粘合剂相比它们是不太优选的实施方案。

如果粘合剂在升高的温度（它是在这一温度下被使用的）下成为粘性的，在室温下它基本上可以是非粘性的。另一方面，粘合剂对于触摸可以是非粘性的但对于其它粘合对象是攻击性粘性的。这些粘合剂是粘合对象的特效药并且在粘合对象和粘合剂片之间产生适当的粘合。

在需要较厚的压敏粘合剂涂层的场合，涂多层粘合剂或者就地光聚合粘合剂可能是合乎要求的。例如，通过暴露于紫外线辐射中可以使用单体的丙烯酸烷基酯、可共聚的单体（例如丙烯酸）和不是必须的聚合物的混合共聚，形成压敏粘合剂状态。

粘合剂制品可用于许多用途，这样的非限定性的例子包括车辆上的装饰和指示标记，signage建筑物，仪表板，凉篷，带，例如转移带，双面带，摄影的和其它形式的带，用于油漆喷涂的屏蔽，壁纸等等。

通过以下实施例进一步说明本发明的目的和优点，但是不应该将这些实施例中所述的特殊物质和用量以及其它条件和细节不正当地认为是对本发明的限制。除了其中说明的或明显地是另外制造的以外，所有物质都是能买到的。

根据本领域技术熟练人员知道的自由基聚合技术，例如在 Odian, Principles of Polymerization, 3rd. John Wiley and Sons, New York, 1991 中所述的方法，制备用于制备粘合剂溶液 1—3 和 5 的粘合剂树脂所包含的丙烯酸类共聚物。在以下实施例中，所有的份数是以重量表示的。粘合剂溶液 1，2 和 5 的每一种都是在配制成的 24 小时内涂覆的。

180°剥离背面的数据提供了在 22℃时的粘合强度和除去的容易程度的比较。滑动程度的数据为滑动和改变位置的容易程度提供了在 40—43℃时接触粘合性与定位和改变位置的容易程度的比较。%浸湿面积的数据为在规定的使用条件下粘合剂层和粘合对象之间的静态接触的量提供了比较。

粘合剂溶液 1

在乙酸乙酯中以 10—25%的固含量混合丙烯酸异辛酯—丙烯酸（93：7）共聚物（100 份）和 1，1' —（1，3—亚苯基二羰基）双（2—甲基氮丙啶）（0.01 份，以后称为“双酰胺”）交联剂。

粘合剂溶液 2

在乙酸乙酯中以 10—45%的固含量混合丙烯酸异辛酯—丙烯酸（90：10）共聚物（100 份）和双酰胺（0.02 份）交联剂。

粘合剂溶液 3

在异丙醇和戊烷中以 25—30%的固含量混合丙烯酸异辛酯—丙烯酸（95.5：4.5）共聚物（73 份）、NEWPORT S 树脂（17 份，得自 Arizona Chemical Co.）和 UNITAC72M70 树脂（10 份，得自 Union Camp Corp.）。

粘合剂溶液 4

象 U.S4330590 的实施例 1 和 5—7 中所述的那样，将部分聚合的丙烯酸异辛酯（90 份）和丙烯酸（10 份）的混合物与 Irgacure651（0.1 份，得自 Ciba Geigy 的 2，2—二甲氧基—2—苯基苯乙酮）和 XL—353（0.2 份，得自 3M 的 2，4—双（三氯甲基）—6—（3，4—二甲氧基苯基）—1，3，5—三嗪）混合，在这里引用上述专利中的那样的叙述作参考。

粘合剂溶液 5

在乙酸乙酯中以 40—45%的固含量混合丙烯酸异辛酯—丙烯酸（93：7）共聚物（100 份）和双酰胺（0.04 份）交联剂。

压纹的防粘衬层

用于实施例中的防粘层是带有市售聚硅氧烷防粘涂层的涂有聚乙烯的纸。通过热压纹，例如 U.S3301741 中所述的并引用在这里供参考的那样，制备压纹的防粘衬层。对于实施例 1—4、5—12、13—15、20—40、C_3、C_{11}和 C_{12}，被压纹的凹陷所覆盖的表面面积从 2 至 11%不等，大部分试样在 3 和 6%之间。实施例 16—19 的衬层有较大的表面面积被压纹的凹陷所覆盖。

在以下表中，将凹陷/英寸^{2}转化成相应的每英寸行数（lpi）的桩密度。

表 I

凹陷/英寸^2	每英寸的行数 (lpi)
1250	35
1600	40
2500	50
4225	65
7225	85

填充了颗粒的压纹防粘衬层的制备

通过将过量的珠涂料（干的或最好是分散在液体中的）涂到衬层上，然后用橡胶、塑料或金属刮刀擦掉过量的涂料，例如在 EPO 0429269A$_1$ 中所述的那样，用珠或颗粒选择地填充压纹防粘衬层中的凹陷。

背衬

用于制备实施例的背衬是 60μm 厚的增塑的白色乙烯基膜，它与 3M 的带有 CONTROLTAC 牌粘合剂的 180—10 膜相同，或者是透明的 60μm 厚的 PET 膜，与 3M 的 639SCOTCHCAL 牌膜相同。

剥离试验

进行的剥离试验是 ASTM 的方法 D3330 (1992) 和 Pressure Sensitive Tpae Council 方法 PSTC—1 (1989) 的改进。用 3M 的 SCOTCHCAL3650 粘合剂膜作背衬，层合防粘衬层上的显微结构的粘合剂和膜的试样。背衬膜使试样膜和粘合剂在剥离背面

试验过程中不致于受过分的拉伸。在使用以前，在22℃，50%相对湿度的恒温恒湿的房间中将这些试验平衡至少24小时。将背衬3的带状试样切割成2.54cm宽的条。用DuPont "PrepSol"洗净用铬酸盐处理过的铝质试验板的表面。除去防粘衬层，并用180g或2kg的滚子以2.54cm/秒的速度向下滚动（每个试样滚子向下通过两次），使粘合剂条粘到铝板上。在粘好后大约5分钟，用Lloyd张力试验机以30.5cm/分的十字头速度按180°剥离背面，由此来测试剥离粘合力。在几种情况下记录了"〈0.01" kg/cm的剥离粘合力值。这种值说明剥离的力是有限的但小于张力试验机的测试范围，并在本文中将这种剥离的力称为"粘住的粘合性。"

试验和评价滑动和改变位置的容易程度

将平放的玻璃板或铝板加热到40—43℃并用甲基·乙基酮（MEK）洗净。将一片大约为15cm×23cm的要被试验的压敏粘合剂片粘合剂面朝上地放在玻璃板上加热大约15—60秒。移动此粘合剂片并立即将它的粘合剂面向下地放在加热的板上，并且使它放置至少10秒钟。提起此片的边缘并横向地拉动它。如果它自由地滑动，就将它评价为"1"。如果它有阻力地滑动但是能将它容易地提起脱离那个表面，就将它评价为"2"。如果它不滑动但是能提起它并能将它改变位置而不会损坏，就将它评价为"3"。如果它粘到该板上并且不能将它改变位置而不损坏，就将它评价为"4"。

浸湿面积的测量

象在以上关于剥离试验的段落中所述的那样，将试样粘到清洗过的玻璃板上。从侧面照亮这些玻璃片，并用装有宏观镜头的摄象机（4810 Series solid—state CCD camera, Cohu, Inc., San

Diego，CA）从上面观察粘合剂。粘合剂接触玻璃的地方，观察到明亮的图象，而未接触的区域是暗的。用计算机的图象记录和分析系统（JAVA software from Jandel Scientific and PCVision digitizing computer/video interface card）取样大约 1 英寸^{2}的图象。按照明亮的图象/总图象的比值来计算接触或%浸湿面积。%浸湿面积的记录值是 4 个取样位置的平均值。这些值的标准偏差大约是总面积的 2%。

还按以上所述的那样制备试样，并且用来自以上视觉比较的测量图象，根据光学显微照片计算粘合剂浸湿的面积。使用反射光，玻璃与粘合剂接触的区域是较暗的。在数据表中以"～%"浸湿表示这些计算的接触值。

实施例 1—12 和 C1—C2

实施例 1—12 和 C1—C2 表明，具有由粘合剂桩组成的显微结构粘合剂表面的粘合剂膜可以暂时地粘上并且容易改变位置，直至要求比较永久的粘合为止。通过用较大的压力施加到粘合剂膜上，可迅速地获得永久的粘合。

根据以下通用的方法制备这些实施例。将粘合剂溶液 1 涂在带有方形排列图象的凹陷（在表 II 中给出了尺寸和出现率）的压纹防粘衬层上，形成干厚为 30—40μm 的粘合剂层。将 60μm 厚的乙烯基膜层合到在防粘衬层上的粘合剂层上，产生压敏粘合剂膜。除去防粘衬层并在显微镜下检查粘合剂的表面。用电子显微镜检查粘合剂桩的尺寸和形状。每个试样都显示出基本上复制了防粘衬层表面的粘合剂表面。

在表 II 中总结了每个实施例的桩密度（以每平方厘米的桩数表示）和平均高度，以及剥离粘合力和%浸湿面积。当桩的

高度〉15μm 时，实施例 1—12 表现出较好的改变位置能力。用 2kg 的力施加给试样给出的剥离背面粘合力值，与用于具有平滑粘合剂表面的试样所获得的强度（见实施例 C1 和 C2）大致相同。

虽然在本领域中有人已经提出减少粘合剂的接触或浸湿面积基本上会导致减小粘合力和能改变位置的性能，但是可以看出粘合剂的接触面积只是影响本发明效果的一个因素。可以看出当用 180g 的力粘上时，实施例 4、7 和 12 的试样（桩高 15μm）具有与实施例 1—3、5、6 和 8—11 的试样相似的浸湿面积，但是这些短桩的试样具有只是稍微减少的粘合力值，并且是不容易能改变位置的。

参照表 II，请注意以下与通用的制备和试验方法的不同：

实施例 1：用 180g 的力粘到玻璃板上并部分地剥离背面的试样的显微镜检查表明在前面剥离的地方玻璃的粘合剂浸湿基本上不变；

实施例 4：用 180g 的力粘到玻璃板上并部分地剥离背面的试样的显微镜检查表明在前面剥离的地方出现几乎完全的玻璃的粘合剂浸湿；

实施例 C1：所用的衬层没有压纹，但是有 1μm 的平均不平度；

实施例 C2：所用的衬层没有压纹，但是有 3μm 的平均不平度；和

实施例 8：完全粘上的试样表明透过膜粘合剂图案有轻微的流露。

实施例 13—19 和 C3—C5

实施例 C3 和 C4 说明能改变位置的粘合剂性能如何受到桩的形状的不利影响。实施例 13 说明加热老化或“烘烤”在其

保护衬层上的粘合剂不会不利地影响能改变位置的特性。与此相反，实施例 14 说明加热老化与压纹衬层接触着的出自实施例 C5 的交联粘合剂，不能提供能改变位置的粘合剂膜。实施例 15 说明，在室温下随着接触时间的增加，粘合性能没有显著的变化。当使用 180g 向下滚压的重量粘上实施例 15 的试样时，在接触的 5 分钟和 24 小时后观察到几乎相同的剥离粘合力值和能改变位置的性能。当用 2kg 向下滚压的重量粘上实施例 15 的试样时，在接触的 5 分钟和 24 小时后观察到几乎相同的剥离粘合力值和永久粘合性。实施例 16—19 说明覆盖较多表面面积的较大的桩的效果。这些实施例也是能改变位置的并且迅速地形成比较永久的粘合，但是一般需要较大的作用力来获得比较稳固的粘合。结果概括在表Ⅲ中。

实施例 C3

将粘合剂溶液 1 涂在压纹防粘衬层（在表Ⅲ中给出了尺寸和凹陷密度）上，迅速地干燥，然后象实施例 1 中所述的那样进行层合。粘合剂表面的显微镜检查显示出突出在平滑的粘合剂表面上的部分形成的粘合剂桩的图案。由于夹带空气泡，所以粘合剂桩不能复制衬层的表面。在玻璃上的粘合剂浸湿面积（180g 作用力）基本上小于实施例 2 中的，还象实施例 4 中所述的那样在剥离的前面观察到几乎完全的浸湿。

实施例 C4

将粘合剂溶液 1 涂在从 3M180—10CONTROLTAC 牌粘合剂膜取出的防粘衬层上，干燥并象实施例 1 中所述的那样进行层合。此防粘衬层具有无规分布的半球形凹陷的图案，凹陷的

平均深度大约为 25μm，平均直径大约为 50μm，覆盖了大约 3% 的表面。粘合剂表面的显微镜检查显示出，在平滑的粘合剂表面上伸出大约 25μm 的半球形粘合剂突起的相应的无规图案。这些粘合剂突起物基本上复制了防粘衬层的表面。在玻璃上的初始的接触（未施加力）浸湿面积是低的（～10—15%）并且是由小圆点组成的。在贴上（没有使用外加的作用力）之后的 10 分钟内，浸湿面积增加到大于 50%。

实施例 13—19 和 C5

根据以下通用方法，制备实施例 13—19 和 C5。将粘合剂溶液 1 涂在带有方形排列图案的凹陷（在表 III 中给出尺寸和密度）的压纹防粘衬层上，形成干厚为 30—40μm 的粘合剂层。将 60μm 厚的乙烯基膜层合到在防粘衬层上的粘合剂层上，产生压敏粘合剂膜。除去防粘衬层并借助显微镜检查粘合剂表面。每个试样都显示出基本上复制了防粘衬层表面的粘合剂表面。表 III 中表示了从这些实施例获得的粘合力和浸湿值。

实施例 13

将 SCOTCHCAL 牌的 3650 粘合剂膜层合到来自实施例 3 的试样的膜面上，并将此复合物切成 2.54cm×20cm 的条。在烘箱中以 65℃温度在 370g 重量下老化（“烘烤”）这些条。老化过的粘合剂表面的显微镜检查显示出，在平滑的粘合剂表面伸出大约 20μm 的粘合剂桩的图案。这些粘合剂桩基本上复制了防粘衬层的表面。粘合剂表面和粘合性能和实施例 3 相同。

实施例 C5

将 SCOTCHCAL 牌的 3650 粘合剂膜层合到来自实施例 C1 的试样的膜面上，并将此复合物剪成 2.54cm×20cm 的条。在烘箱中以 65℃温度在 370g 重量以下老化（“烘烤”）这些条。老化过的粘合剂表面的显微镜检查显示出平滑的表面，粘合剂表面和粘合性能和实施例 C1 相同。

实施例 14

除去实施例 C1 的试样的防粘衬层，并将来自实施例 3 的压纹防粘衬层的试样层合到它的位置上。然后将 SCOTCHCAL 牌的 3650 粘合剂膜层合到上述试样的膜面上，并将此复合物剪成 2.54cm×20cm 的条。在烘箱中以 65℃温度在 370g 重量以下老化（“烘烤”）这些条，由此将显微结构给与粘合剂的表面。粘合剂表面的显微镜检查显示出部分形成的在平滑的粘合剂表面上突起的粘合剂桩的图案。在玻璃上浸湿的图形与实施例 3 相似，但是粘合性能与实施例 C5 相同。

实施例 15

接触老化试验

按照实施例 3 制备的粘合剂膜的试样用于剥离粘合剂试样，将此试样按实施例 1 中所述的那样粘在清洗过的受过阳极化处理的铝板上。在 22℃大约 5 分钟和 24 小时的接触时间后测量 180°剥离背面的粘合力。借助于显微镜检查 24 小时接触后分离了的试样。铝质试验板的加工面的图案能在剥离背面试验（24 小时接触老化）后的粘合剂的表面上清楚地看见。对试样施加 180g 力，图案只能在粘合剂桩的顶上看见。对试样施加 2kg

的力，图案覆盖了整个粘合剂的表面。

实施例 16—19

实施例 16—19 说明粘合剂桩的尺寸能影响形成比较永久的粘合和获得某种程度的粘合力值所需的作用力的量。甚至当施加 2kg 的力时，实施例 16、18 和 19 仍然能改变位置的。为了形成比较永久的粘合，必须用橡皮滚子来贴这些膜。获得的粘合力值稍微低于实施例 1—12 中的，但是这些粘合剂仍然是有作用的。

实施例 20—26 和 C6—C10

实施例 20—26 和 C6—C10 说明改变所用的粘合剂的组成的效果，例如较硬的、"较干的"粘合剂（粘合剂溶液 2），比较高交联的粘合剂（粘合剂溶液 5）以及软的、很粘的、非交联的粘合剂（粘合剂溶液 3）。为了获得优良的能改变位置的性能，只含较软的粘合剂的试样（实施例 22—24）要求桩的高度〉20μm。当粘合剂用较低的作用力贴上时（实施例 26 与实施例 3 比较），粘合剂的外加的交联使试样比较能改变位置。在表 IV 中总结了这些实施例所获得的粘合力和浸湿值。

实施例 20—22 和 C6—C7

根据以上通用方法制备实施例 20—22 和 C6—C7。将粘合剂溶液 2 涂在防粘衬层上（对于实施例 20—22），用具有表 IV 中给出的尺寸和出现率的凹陷的方形排列图案，将此衬层压纹过），以提供干厚为 30—40μm 的粘合剂层。将 60μm 厚的乙烯基膜层合到在防粘衬层上的粘合剂层上，产生压敏粘合剂膜。除

去防粘衬层，用显微镜检查粘合剂的表面。每个试样都显示出基本上复制了防粘衬层表面的粘合剂表面。

实施例 23—25 和 C8—C9

根据以下通用方法制备实施例 23—25 和 C8—C9。将粘合剂溶液 3 涂在防粘衬层上（对于实施例 23—25，用具有表 IV 中给出的尺寸和出现率的凹陷的方形排列图案，将此衬层压纹过），以提供干厚为 30—40μm 的粘合剂层。将 60μm 厚的乙烯基膜层合到在防粘衬层上的粘合剂层上，产生压敏粘合剂膜。除去防粘衬层，用显微镜检查粘合剂表面。每个试样都显示出基本上复制了防粘衬层表面的粘合剂表面。

实施例 26 和 C10

根据以下通用方法制备实施例 26 和 C10。将粘合剂溶液 5 涂在防粘衬层上（对于实施例 26，用具有表 IV 中给出的尺寸和出现率的凹陷的方形排列图案，将此衬层压纹过），以提供干厚为 30—40μm 的粘合剂层。将 60μm 厚的乙烯基膜层合到在防粘衬层上的粘合剂层上，产生压敏粘合剂膜。除去防粘衬层，用显微镜检查粘合剂表面。每个试样都显示出基本上复制了防粘衬层表面的粘合剂表面。

实施例 27—34 和 C11—C13

实施例 27—29 说明，用玻璃球填充的粘合剂桩产生了一种粘住粘合对象的能滑动地定位的粘合剂膜。“粘住的粘合性”和定位性能的组合使该粘合剂在准确定位的情况下特别容易贴上大片的粘合剂膜。对比起来，实施例 C11 是能定位的但是没有

显示出粘住性，实施例 C11 具有一些桩，它们是由珠之间几乎没有或没有粘合剂的玻璃珠群组成的。

实施例 29 说明，甚至这些复合桩显著地低于只由粘合剂组成的桩（实施例 4）时，仍然观察到优良的能定位和能改变位置的性能。实施例 30 说明，复合桩与都是粘合剂的桩（实施例 C4）相比，桩的形状也是不太关键的。实施例 31 与实施例 C12 的对比说明，当用具有只部分地用珠填充的凹陷的衬层制备实施例时，与具有颗粒群的桩的粘合剂（实施例 C12）相比，具有复合桩的粘合剂（实施例 31）提供了优良的能定位的性能。在实施例 31 中，粘合剂代替了损失的玻璃珠以提供具有复合桩的、基本上复制了压纹衬层表面的粘合剂表面。比较起来，实施例 C12 只是部分地将小的成形差的玻璃珠群转移到粘合剂表面。对于随后使用 2kg 作用力的实施例 27—31 所获得的粘合力值，是与实施例 3—6 和 C2 的那些粘合力值相似的。这表面复合桩没有不利地影响粘合强度。实施例 32—34 说明，那些珠不必是玻璃的并且粘合剂和珠的匹配的折射率改善了贴上的粘合剂膜的光学性能。在应用和粘合特性方面透明膜的实施例 32—34 是能区别于实施例 27 的。当用 2kg 向下滚压的重量贴到聚碳酸酯板上并 (a) 从背面或 (b) 从板的侧面照明时，实施例 33 在所有的照明条件下都是光学透明的，实施例 32 的背面照明的条件下是光学透明的，在侧面照明的条件下有一点模糊，实施例 34 在所有的照明条件下都是模糊的。

实施例 C13 说明，用显著地小于粘合剂涂层厚度的玻璃珠填充的粘合剂大大地减少了粘合剂的粘性和粘合强度。

实施例 27—29 和 31—32

根据以下通用方法制备实施例 27—29、31 和 32。将粘合剂溶液 1 涂在防粘衬层上，形成干厚为 30—40μm 的粘合剂层。此防粘衬层带有方形排列的图案的含有 Potters 5000 SPHERI-GLASS 珠（得自 Potters Industries, Inc., Parisippany, NJ）的凹陷，表 V 中给出了每个试样的凹陷的尺寸和出现率。将 60μm 厚的乙烯基膜层合到在防粘衬层上的粘合剂层上，产生实施例 27—29 和 31 的压敏粘合剂膜。将 60μm 厚的透明的 PET 膜层合到防粘衬层上的粘合剂层上，产生实施例 32—34 的压敏粘合剂膜。除去防粘衬层，用显微镜检查粘合剂表面。每个试样都表明，粘合剂表面基本上复制了防粘衬层的表面。那些桩基本上复制了防粘衬层表面的凹陷，并且是由在粘合剂中的玻璃珠组成的。

粘合剂表面的电子显微照片显示了在粘合剂本体中玻璃珠的复合桩和在复合桩之间的基本上不含珠的粘合剂表面。

当将实施例 27—29 和 31 的试样放在平放的铝质试验板上或对着该板轻压时，粘合剂片可以容易地和反复地横过板面滑动或提起离开板面。当将该板保持在直立位置时，粘合剂片粘住板面，而且还容易地横过板面滑动并提起离开板面。将试样对着玻璃板轻压，并用显微镜检查浸湿的图形。观察到浸湿只发生在“桩”的顶部，并观察到每个圆形的浸湿点的直径是大约 75μm，并且是浸湿这个点内径的 30—90%。在表 V 中显示了这些实施例获得的粘合力和浸湿值。

实施例 30

从 3M180—10CONTROLTAC 牌粘合剂膜的试样取出防粘

衬层，并用 Potters 5000SPHERIGLASS 珠填充凹陷。将粘合剂溶液 1 涂到这个填充了珠的防粘衬层上，形成干厚为 30—40μm 的粘合剂层。将 60μm 厚的乙烯基膜层合到在防粘衬层上的粘合剂层上，产生压敏粘合剂膜。粘合剂表面的显微镜检查显示出覆盖该表面大约 3%的半球形突起的图案。这些突起物的高大约为 25μm，直径大约为 50μm，并且突出在平滑的粘合剂表面上。这些突起物基本上复制了防粘衬层表面的凹陷。并且是由粘合剂中的玻璃珠组成的。粘合剂表面的电子显微照片显示了由粘合剂本体中的玻璃珠组成的突出的半球和玻璃珠群之间的基本上不含珠的粘合剂表面。玻璃上的初始接触（180g 作用力）浸湿面积是低的（大约 4%）并且是由小圆点组成的。在延长接触（在 22℃，6 小时）的情况下没有较大地增加浸湿面积（180g 作用力）。可将此试样放在 22℃的一玻璃板上，它能在板面上滑动，但是当用 180g 的力向下滚压或当放在 40℃的玻璃板上时，它不能自由地滑动。虽然此试样是不能定位的，但是在这些后面的应用条件下它是能容易改变位置的。在表 V 中显示了实施例 30 所获得的粘合力和浸湿值。

实施例 C11

从实施例 C2 的试样除去平滑的防粘衬层，然后将压纹过的含有 Potter' s5000SPHERIGLASS 珠的防粘衬层试样层合在粘合剂上（相同的防粘衬层曾被用于制备实施例 27）。除去此衬层并将试样放在 40℃的平放的铝质试验板上。试样片对试验板没有粘合性并且容易横过板面滑动和提起离开板面。当使用 180g 或小于 180g 的作用力时，试样粘合剂片从直立的板面上掉下来。当用 2kg 的作用力贴上时，试样显示出优良的粘合性。在表

V 中总结了这个实施例获得的粘合力和浸湿值。突出的玻璃珠群的显微照片表明，它们基本上不含粘合剂，并且玻璃珠群之间的粘合剂表面基本上不含珠。

实施例 31

用于这个实施例的衬层带有部分地（大约 25%容积）用 Potter' s5000SPHERIGLASS 珠填充了凹陷。按实施例 27—29 所述的那样制备粘合剂膜。粘合剂表面的电子显微照片表明，突出的复合桩基本上复制了衬层的表面并且含有围绕着桩的上部边缘的玻璃珠。桩中的珠被粘合剂所覆盖，并且桩之间的粘合剂表面基本上不含珠。

实施例 C12

从实施例 C2 的试样除去平滑的防粘衬层，并将压纹了的部分地用 Potter' s5000SPHERIGLASS 珠填充过的防粘衬层试样层合在粘合剂上（同样的防粘衬层曾被用于制造实施例 31）。粘合剂表面和衬层的显微镜分析表明，只是部分地将玻璃珠群转移到粘合剂表面上（大约 75%），并且许多转移了的珠群是部分地成形的。试样片很难滑动横过玻璃表面并趋向于预粘合。当用 2kg 的作用力粘上时，试样显示出优良的粘合性。表 V 中总结了从这个实施例获得的粘合力和浸湿值。

实施例 32

象实施例 27 中所述的那样，将干燥后折射率为 1.47 的粘合剂溶液 1 涂到压纹了的防粘衬层上，此衬层在凹陷中含有 MR—7G 塑料珠（折射率为 1.49，平均直径为 7μm 的交联的聚

甲基丙烯酸甲酯珠，得自 Soken Chemical and Engineering Co.，Tokyo，Japan)。干燥涂在衬层上的粘合剂，并将透明的聚酯膜层合到粘合剂上，产生在防粘衬层上的自粘膜。粘合剂表面的显微镜检查表明，填充了珠的粘合剂桩基本上复制了衬层的表面。当放在平放的聚碳酸酯试验板上或对着该板轻压时，粘合剂片容易和反复地横过板而滑动或提起离开板面。当使该板保持在直立位置时，粘合剂片粘住而且仍然容易横过板面滑动或提起离开板面。当用 2kg 的作用力贴到聚碳酸酯板上时，试样紧紧地粘合住，并且当取下来时，试样表现出层的损坏。当粘贴在透明聚碳酸酯板上时，在背面照明的条件下，实施例 32 的试样是光学透明的，在侧面照明的条件下是轻微模糊的。

实施例 33

用塑料珠（得自 3M 的折射率为 1.47，平均直径为 3μm 的、交联的甲基丙烯酸甲酯一醋酸乙烯基酯共聚物珠）制备象实施例 32 中那样的透明的自粘膜。粘合剂表面的显微镜检查表明，粘合剂桩基本上复制了衬层的表面。用光学显微镜是不能看见这些珠的。当粘贴在聚碳酸酯板上时，在所有的照明条件下，实施例 33 的试样都是光学透明的。

实施例 34

用 Potter's 5000SPHERIGLASS 珠（平均直径 7μm，折射率为 1.51 的玻璃珠）制备象实施例 32 中那样的透明的自粘膜。当粘到透明的聚碳酸酯板上时，在所有的照明条件下实施例 34 的试样都是模糊的。

实施例 C13

将粘合剂溶液 1（30 份）与 Potters5000SPHERIGLASS 珠（70 份）混合在乙酸乙酯（140 份）中，然后涂在平滑的防粘衬层上，产生干厚为 30—40μm 的粘合剂层。将 60μm 厚的乙烯基膜层合到在衬层上的粘合剂上，产生压敏粘合剂膜。粘合剂表面的电子显微照片表明，和实施例 27—30 中的复合桩一样，粘合剂层覆盖了玻璃珠。当放在平放的铝质试验板上时，粘合剂片容易在板面上滑动或提起离开板面。当使该板处于直立位置时，粘合剂片粘住。在延长接触时间、提高粘贴压力或加热的情况下，粘合力基本上不增加。

实施例 35—40 和 C14

实施例 35—37 和 C13 表明，可以用其它粘合剂制造能改变位置的/耐久的粘合剂膜。象实施例 8 那样，实施例 37 显示出，在用 2kg 的力粘贴后透过粘合剂膜流露出粘合剂桩的图案。实施例 38—40 表明，可以使用大的塑料珠，并且它们对于获得的能改变位置的粘合剂的粘合强度能提供一些控制。

实施例 35—37 和 C14

将粘合剂溶液 4 涂在防粘衬层（对于实施例 35—37），此衬层是压纹过的，带有方形排列图案的凹陷，凹陷的尺寸和出现率在表 VI 中给出，在凹陷含有 Potter' s5000SPHERIGLASS 珠）上，并在惰性气氛中在紫外光辐射下固化。将 60μm 厚的乙烯基膜层合到在衬层上的粘合剂层上，产生压敏粘合剂膜。除去衬层，并用显微镜检查粘合剂表面。每个试样都显示出，在每种情况中基本上都复制了防粘衬层表面的粘合剂表面。突出物基

本上复制了衬层表面的凹陷，并且是由粘合剂中的玻璃珠组成的。使用性能与实施例 27—29 相似。在表 VI 中显示了从这些实施例获得的粘合力和浸湿值。

实施例 38

将软的丙烯酸类树脂 NeoCrylA—1044 (Polyvinyl Chemical Inc.) 的溶液涂在压纹过的防粘衬层上，此衬层带有 1120 个凹陷/cm^2，凹陷深度为 20μm 的方形排列的图案，然后从表面擦净过量的液体，留下来的物质深积在凹陷中。使涂过的衬层干燥。衬层的显微镜检查表明，每个凹陷只是部分地用不规则形状的塑料珠填充的（小于 20%体积）。这些塑料珠一般是排列取向到凹陷的一侧。

然后将粘合剂溶液 5 涂到含珠的防粘衬层上，产生干厚为 30—40μm 的粘合剂层。将 60μm 厚的乙烯基膜层合到在衬层上的粘合剂上，产生压敏粘合剂膜。粘合剂表面的电子显微照片表明，基本完全复制了防粘衬层表面并基本上覆盖了塑料珠。

实施例 39

将 NelCrylA—1044 胶乳树脂 (Polyvinyl Chemical Inc.) 涂在如实施例 38 中所述的那样压纹过的防粘衬层上。干燥后，将涂覆过程重复两次。衬层的显微镜检查表明，每个凹陷都是部分地用不规则形状的塑料珠填充的（大约 50%体积）。这些塑料珠一般是排列取向到凹陷的一侧。

象实施例 38 中所述的那样，用这种衬层制备压敏粘合剂膜。粘合剂表面的电子显微镜照片表明，基本上复制了防粘衬层的表面并且基本上用粘合剂的薄层覆盖了塑料珠。

实施例 40

将硬的组有弹性的胶乳树脂 NeoCrylA－612（Polyvinyl Chemicals Inc.）涂在压纹过的防粘衬层上，并象实施例 38 中所述的那样从表面擦净过量的树脂。衬层的显微镜检查表明，每个凹陷都被部分地用不规则形着的塑料珠填充（少于体积的 20%）。这些塑料珠一般是排列取向到凹陷的一侧。

象实施例 38 中所述的那样，用这种衬层制备压敏粘合剂膜。粘合剂表面的电子显微照片表明，基本上复制了防粘衬层的表面并且基本上用粘合剂的薄层覆盖了塑料珠。

实施例 41

这个实施例说明了对于具有显微结构的粘合剂和衬层的粘合剂膜在电子切割机的性能方面的改进。使用用电子装置驱动刀片的切割机（Gerber Scientific Products，Inc.）。从带有 CONTROLTAC 牌 粘合剂的 3M180—10 膜的试样，和从根据实施例 3 和 27 制备的膜，切割上面的和下面的表面的字母。在出现“突然脱开”（“pop—off”）之前能切割的最小字母的尺寸对于每个膜分别被测定为 2.8，1.3 和 1.3cm 高。以 230cm/分的速度象 180°剥离背面那样测量每个试样的衬层粘合力。获得的值分别为 8.7，8.1 和 7.7g/cm。

在不脱离本发明的范围和精神的情况下，本发明的各种变更和改变对本领域技术熟练人员将是显而易见的，应该认识到，不能将本发明不适当地限制为本文中所列出的说明性的实施方案。

表 II

试样	滑动评价	植 尺寸 密度、高度	剥离粘合力 180g 向下滚压	剥离粘合力 2kg 向下滚压	在玻璃上的 浸湿180g 向下滚压	在玻璃上的 浸湿2kg 向下滚压
		lpi/μm	kg/cm	kg/cm	%	%
1	3	85/30	0.5	1.3	7	94
2	3	85/24	0.6	1.3	10	98
3	3	85/20	0.6	1.3	11	100
4	4	85/15	0.9	1.3	4	96
C1	4	0/3	1.2	1.3	94	98
C2	4	0/1	1.4	1.4	95	99
5	3	65/30	0.6	1.3	2	98
6	3	65/20	0.5	1.3	3	100
7	4	65/15	1.0	1.4	4	95
8	3	40/36	0.5	1.3	7	93
9	3	40/25	0.6	1.2	4	96
10	3	40/20	0.5	1.2	6	89
11	3	40/17	0.5	0.9	3	86
12	4	40/13	0.8	0.9	6	88

表 III

试样	滑动评价	桩尺寸 密度、高度	剥离粘合力 180g 向下滚压	剥离粘合力 2kg 向下滚压	在玻璃上的 浸湿180g 向下滚压	在玻璃上的 浸湿2kg 向下滚压
		lpi/μm	kg/cm	kg/cm	%	%
C3	4	65/26	1.1	1.3	~2	~98
C4	4	180 衬层	1.0	1.2	~15	~98
13 (烘过)	3	85/20	0.5	---	~6	---
C5 (烘过)	4	0/3	1.0	---	~90	---
14	4	85/20	0.9	---	~10	---
15	3	85/20 (试样 3)	0.2†	1.3‡	---	---
	3		0.3†	1.3‡	---	---
16	2	35/50 (125 μm直径)	0.5	0.6★	---	---
17	2	50/50 (125 μm直径)	0.4	1.1	---	---
18	1	50/125 (250 μm直径)	< 0.04	0.8	---	---
19	2	50/125 (250 μm直径)	0.4	0.8㊀	---	---

†在剥离试验之5分钟接触；‡在剥离试验之前24小时接触，★橡皮滚子施加1．1kg/cm的力；
㊀ 用橡皮滚子施加1．2kg/cm的力

表 Ⅳ

试样（粘合剂）	滑动评价	桩尺寸 密度、高度	剥离粘合力 180g 向下滚压	剥离粘合力 2kg 向下滚压	在玻璃上的 浸湿180g 向下滚压	在玻璃上的 浸湿2kg 向下滚压
		lpi/μm	kg/cm	kg/cm	%	%
20(2)	2	65/30	0.4	1.2	~6	~98
21(2)	3	65/20	0.6	1.2	~5	~99
22(2)	4	65/15	1.1	1.3	~5	~98
C6(2)	4	0/1	1.2	1.4	~70	~95
C7(2)	4	0/3	1.0	1.3	~75	~95
23(3)	3	65/30	0.7	1.4	6	97
24(3)	4	65/20	1.1	1.4	6	99
25(3)	4	65/15	1.2	1.4	---	---
C8(3)	4	0/3	1.4	1.4	~95	~98
C9(3)	4	0/1	1.3	1.4	~90	~97
26(5)	2	85/20	0.3	0.9	~8	~99
C10(5)	4	0/3	0.5	0.9	~90	~95

表 V

试样（粘合剂）	滑动评价	柱尺寸 密度、高度	剥离粘合力 180g 向下滚压	剥离粘合力 2kg 向下滚压	在玻璃上的 浸湿180g 向下滚压	在玻璃上的 浸湿2kg 向下滚压
		lpi/μm	kg/cm	kg/cm	%	%
27(1)	1	85/20	< 0.01	1.3	~2	~98
28(1)	1	85/16	< 0.01	1.2	~2	~97
29(1)	2	85/12	< 0.01	1.1	3	97
C11(1)	1	85/20	0.0	1.2	~0	~95
31(1)	1	85/17	< 0.01	1.2	~1	~98
C2(1)	4	0/1	见实施例 C2			
C12(1)	3	85/17	0.3	1.4	~2	~98
30(1)	2	(180衬层)	0.3	1.2	~4	~98
32(1)	-	85/20				
33(1)	-	85/20	珠和PSA的折射率的匹配改善了光学性能。剥离粘合力和定位能力与玻璃的实施例定性地相同。			
34(1)	-	85/20				

表 VI

试样（粘合剂）	滑动评价	忙尺寸 密度、高度	剥离粘合力 180g 向下滚压	剥离粘合力 2kg 向下滚压	在玻璃上的 浸湿180g 向下滚压	在玻璃上的 浸湿2kg 向下滚压
		lpi/μm	kg/cm	kg/cm	%	%
35(4)	1	65/40	< 0.01	0.7	---	---
36(4)	1	65/27	< 0.01	0.7	~4	~95
37(4)	2	65/16	0.03	0.7	---	---
C14(4)	4	0/1	0.7	0.7	---	---
38(5)	2	85/20	0.2	1.0	~5	~97
39(5)	2	85/20	0.1	0.9	~3	~97
40(5)	2	85/20	0.3	0.8	~5	~98
26(5)	2	85/20	0.3	0.9	~8	~99
C10(5)	4	0/3	0.5	0.9	~90	~95

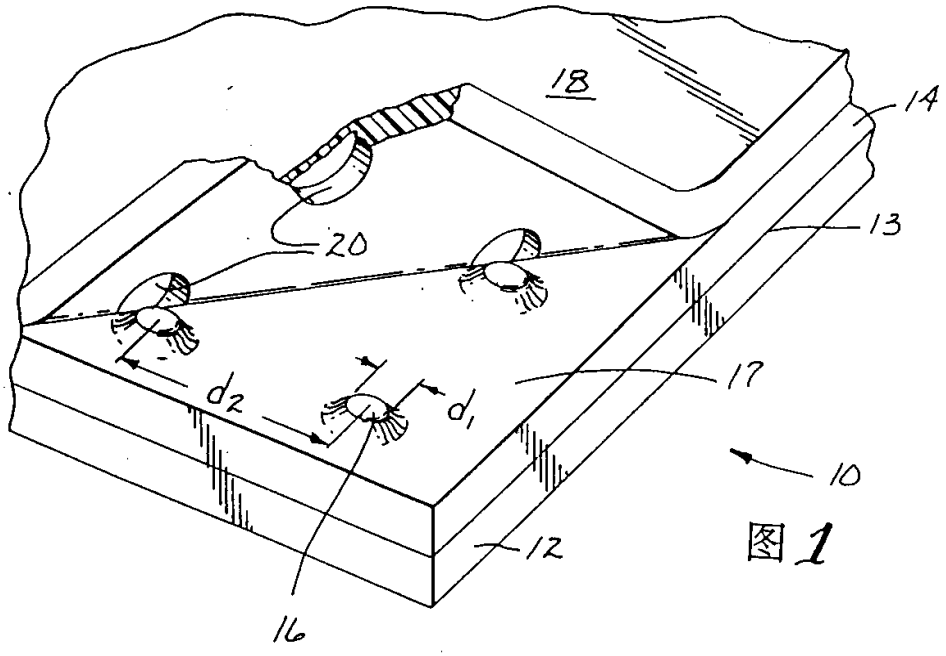

图 1

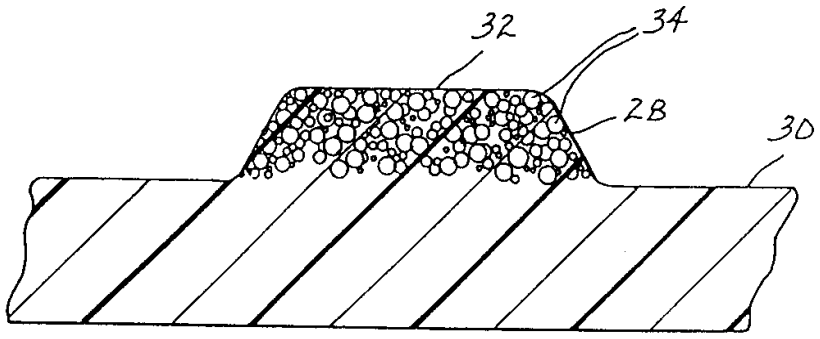

图 6

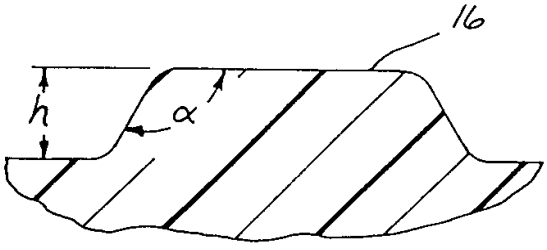

图 7

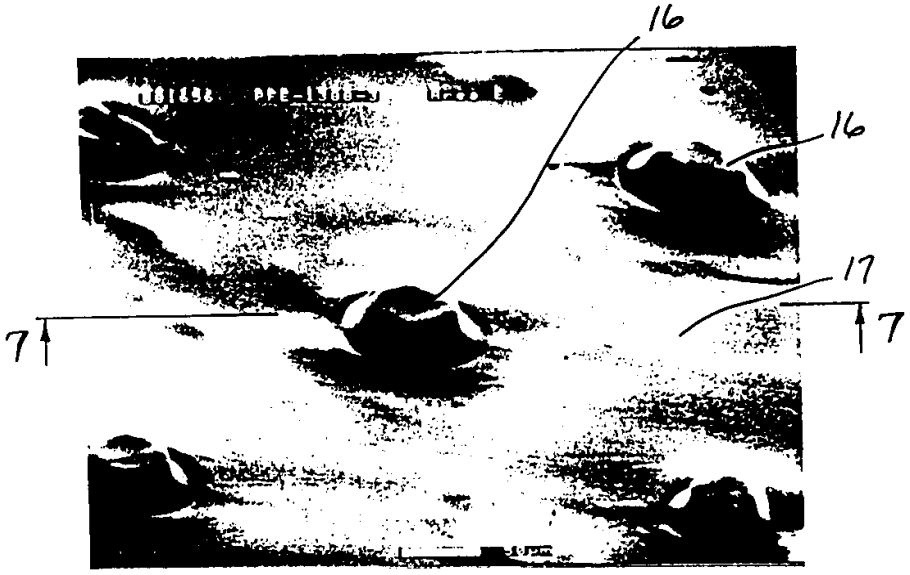

图 2

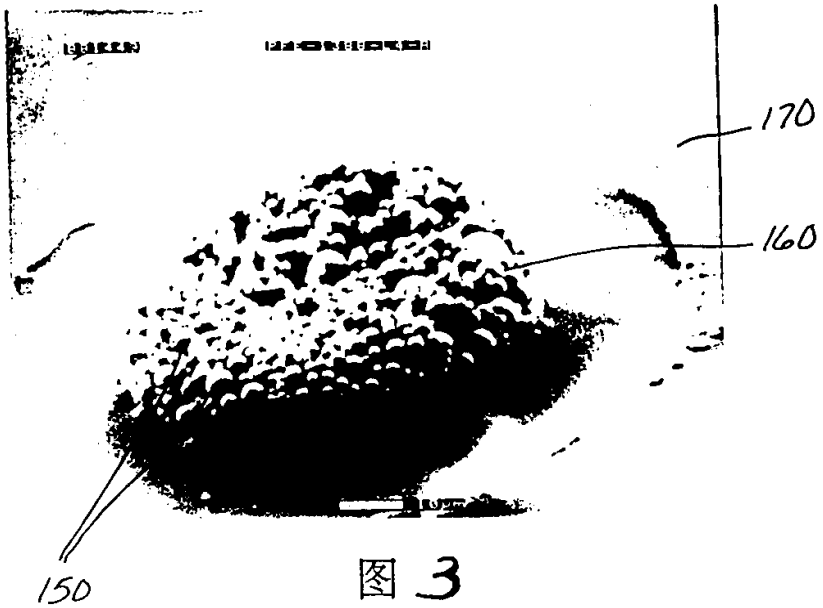

图 3

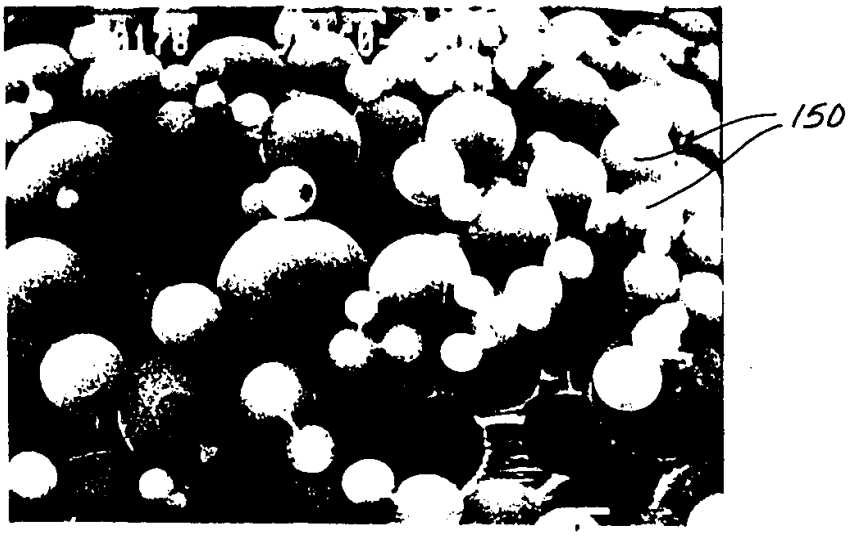

图 4

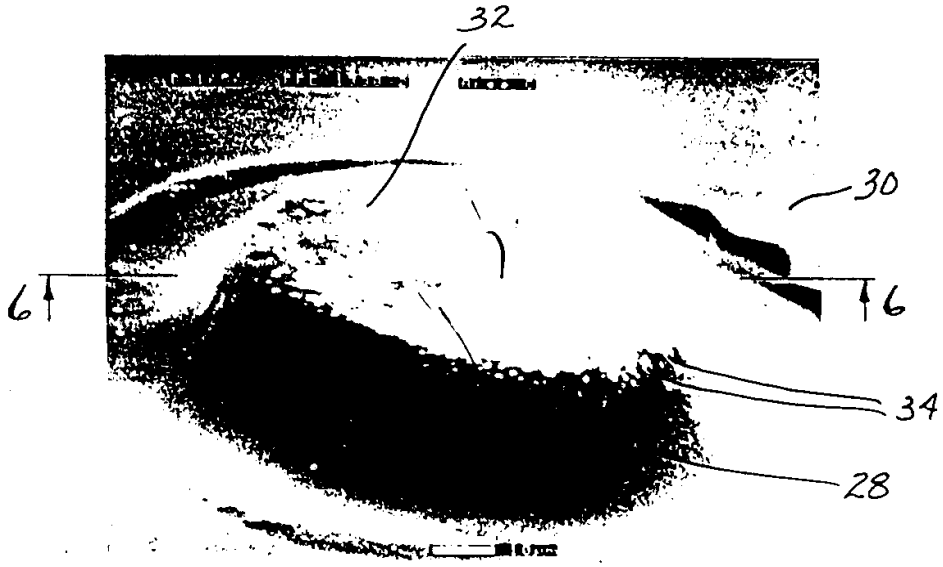

图 5

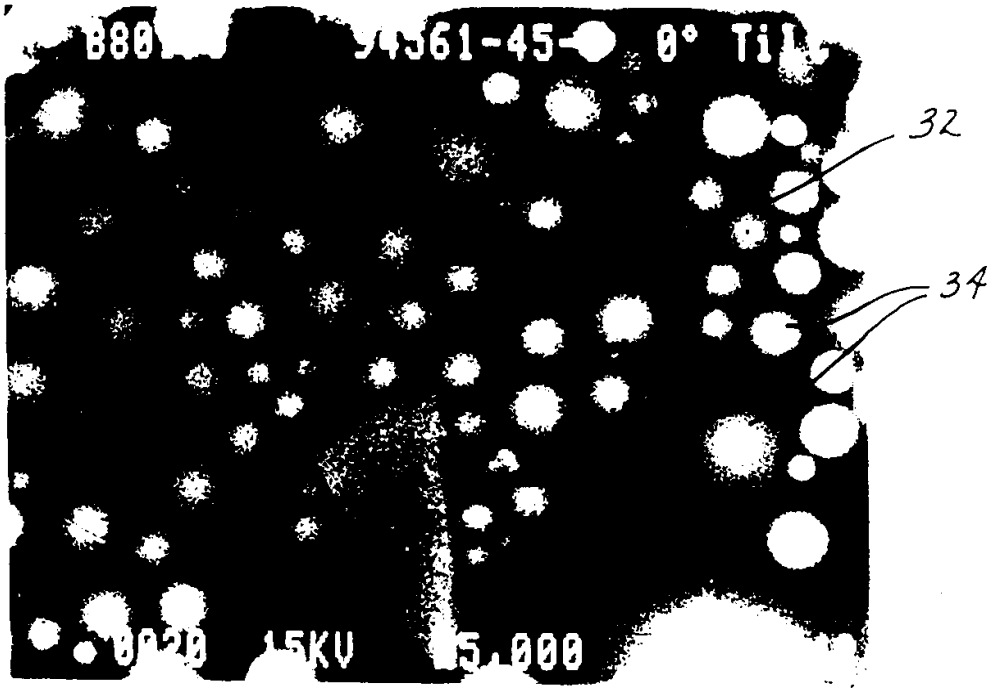

图 8