

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02824202.5

[51] Int. Cl.

C08F 218/10 (2006.01)

C09J 133/00 (2006.01)

C09J 131/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1331900C

[22] 申请日 2002.11.25 [21] 申请号 02824202.5

[30] 优先权

[32] 2001.12.7 [33] EP [31] 01204789.0

[86] 国际申请 PCT/US2002/037770 2002.11.25

[87] 国际公布 WO2003/050199 英 2003.6.19

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.4

[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 A·艾克斯坦恩 E·B·T·莫能

[56] 参考文献

US5300554A 1994.4.5

US6084024A 2000.7.4

审查员 梁 爽

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 27 页

[54] 发明名称

热熔丙烯酸压敏粘合剂及其应用

[57] 摘要

本发明提供了一种热熔丙烯酸压敏粘合剂 (PSA)，其包含丙烯酸类聚合物，该聚合物具有来自一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸的 $C_1 - C_{20}$ 烷基酯的单元和来自一种或多种结构式 (I) 乙烯基酯的单元，式中每个 R_1 ， R_2 和 R_3 分别代表烷基，而且该乙烯基酯中的碳原子总数是 7 到 18。该 PSA 特别适用于将物体粘于低表面能基材上。

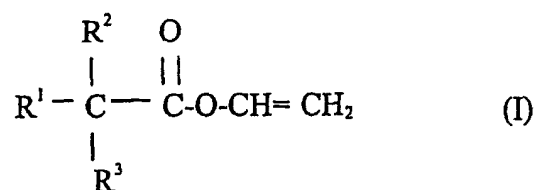
1. 一种热熔丙烯酸压敏粘合剂的使用方法，所述方法包括：

用所述热熔丙烯酸压敏粘合剂将一个物体粘附于表面张力不超过 40 毫牛/米的低表面能基材上，所述热熔丙烯酸压敏粘合剂包含一种丙烯酸类聚合物以及不超过 10 重量%的有机溶剂或水，该丙烯酸类聚合物具有：

0.5-10 重量%来自丙烯酸和/或甲基丙烯酸的单元；

30-90 重量%来自一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸的 C₁-C₂₀ 烷基酯的单元；

10-70 重量%来自一种或多种以下结构式的乙烯基酯的单元：



式中每个 R¹，R² 和 R³ 分别表示烷基，而且该乙烯基酯中的碳原子总数是 7 到 18；以及

0-20 重量%任选的来自其它共聚单体的单元，所述任选的其它共聚单体包括丙烯酸；甲基丙烯酸；衣康酸；丙烯酸 β-羧乙基酯，包括这些酸的盐；丙烯酰胺；甲基丙烯酰胺；取代的丙烯酰胺；N，N-二甲基丙烯酰胺；N，N-二乙基丙烯酰胺；丙烯腈；甲基丙烯腈；乙酸乙烯酯；N-乙烯基吡咯烷酮；N-乙烯基己内酰胺或(甲基)丙烯酸 N，N-二甲基氨乙酯；

所述聚合物中单体单元的总量为 100 重量%。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于 R¹，R² 和 R³ 中的至少一个表示甲基。

3. 如上述任一权利要求所述的方法，其特征在于所述粘附包括施加压力。

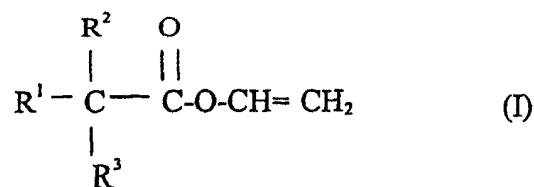
4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述粘附包括熔体挤出。

5. 一种预粘合剂组合物，包含：

(i) 一种单体混合物以及不超过 10 重量%的有机溶剂或水，该单体混合物由以下组分组成：

0.5—10 重量%的丙烯酸和/或甲基丙烯酸，

10—70 重量%的一种或多种下述结构式(I)的乙烯基酯：



式中每个 R^1 , R^2 和 R^3 分别表示烷基, 而且该乙烯基酯中的碳原子总数是 7 到 18,

30—90 重量%的一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_1 — C_{20} 烷基酯, 以及 0—20 重量%的其它任选共聚单体;

所述任选的其它共聚单体包括丙烯酸; 甲基丙烯酸; 衣康酸; 丙烯酸 β -羧乙基酯, 包括这些酸的盐; 丙烯酰胺; 甲基丙烯酰胺; 取代的丙烯酰胺; N, N-二甲基丙烯酰胺; N, N-二乙基丙烯酰胺; 丙烯腈; 甲基丙烯腈; 乙酸乙烯酯; N-乙基吡咯烷酮; N-乙基己内酰胺或(甲基)丙烯酸 N, N-二甲基氨基乙酯;

所述单体混合物中单体的总量为 100 重量%;

(ii) 一种或多种自由基引发剂; 和

(iii) 任选的一种或多种链转移剂。

6. 一种粘合剂组合物的制造方法, 它包括下列步骤:

(a) 提供权利要求 5 所述的预粘合剂组合物;

(b) 将所述预粘合剂组合物置于热和/或光化辐照下对该预粘合剂组合物进行聚合。

热熔丙烯酸压敏粘合剂及其应用

发明领域

本发明涉及一种热熔丙烯酸压敏粘合剂，特别涉及将其将片材等物体粘附于低表面能基材的应用。本发明还涉及一种制造该热熔丙烯酸压敏粘合剂的方法和一种制造粘合制品，特别是粘胶带或图象膜的方法。

发明背景

压敏粘合剂是施加压力后能粘附于基材的粘合剂。目前已知几类压敏粘合剂，包括丙烯酸粘合剂。丙烯酸粘合剂是基于丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯的均聚物或共聚物的粘合剂。丙烯酸粘合剂有广泛的应用，包括办公用胶带等粘胶带，或者作为粘合剂，将图象膜粘贴于汽车，公共汽车，火车和地铁等机动车上作为广告。丙烯酸粘合剂特别适于将片材等物体粘附于高表面能基材上。当基材具有低表面能时，丙烯酸粘合剂通常不太适用，一般也不能提供所需的粘合强度。低表面能基材是表面能低于 40 毫牛/米，通常低于 35 毫牛/米的基材。这种基材的实例包括聚烯烃基材，比如聚乙烯。

最近，在基材涂装方面的发展，比如涂装用于制造汽车，卡车，公共汽车，电车，地铁和火车的塑料或金属基材，导致这些涂装后基材的表面能降低。因此，用丙烯酸基粘合剂将图象膜粘贴于这些基材上变得很麻烦，已经试图开发新的粘合剂配方，以提高对这种低表面能基材的粘合性。不幸的是，这些开发出的粘合剂配方中有一些比丙烯酸基粘合剂更昂贵。还试图提高丙烯酸基粘合剂对低表面能基材的粘合性。比如，W096/05248 公开了一种增粘的压敏粘合剂乳液，据说对聚烯烃等低表面能基材的粘合性很好。该公开文件中的粘合剂基于一种聚合物乳液，它由一种单体混合物形成，该单体混合物包含 35 到 60 重量%的丙烯酸烷酯，15 到 35 重量%的乙烯基酯，15 到 35 重量%的二羧酸二酯和最高 5 重量%的不饱和羧酸。提到的优选的乙烯基酯是乙酸乙烯酯。该粘合剂配方仍然无法为低表面能基材，特别是对上述涂装后基材，提供所需的粘合水平。而且，该粘合剂配方是水基的，并不总是很理想。

美国专利 3654213 公开了一种溶剂基的丙烯酸压敏粘合剂，据说能粘合

各种基材，却没有提及这些基材的性质。该美国专利中的丙烯酸粘合剂是基于丙烯酸烷酯和来自叔烷酸的乙烯基酯的一种共聚物。据说使用这种乙烯基酯共聚单体能使该粘合剂聚合物和液态脂肪烃相容。在粘合剂配方中使用溶剂不利于环境。

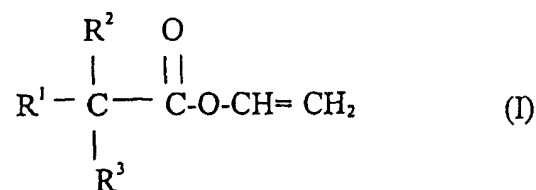
美国专利 5804610 描述了一种制造热熔丙烯酸粘合剂的方法，制造该粘合剂聚合物的单体与一种引发剂和链转移剂被一起包装在热塑性材料中。该包装中基本不含溶剂或水。当曝光于如紫外光时，使单体聚合形成粘合剂聚合物。如此获得的包装的粘合剂聚合物可以与包装材料一起被挤出在基材上，形成一种热熔丙烯酸粘合层。这种粘合剂的优点是不含溶剂和水。但是，列举的粘合剂组合物不能很好地粘合低表面能基材。而且，该专利实施获得的粘合剂组合物中形成凝胶可能会导致很难在挤出该粘合剂组合物时获得均匀的粘合层。

因此，最好能找到一种可以被用来粘合低表面能基材的热熔丙烯酸压敏粘合剂。最好这种热熔丙烯酸压敏粘合剂组合物制造方便而且成本低。

另外，最好能找到不含凝胶或其含量降低的热熔丙烯酸压敏粘合剂配方。

发明概述

本发明一方面提供了一种热熔丙烯酸压敏粘合剂，其包含种丙烯酸类聚合物，该聚合物具有来自一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_1-C_{20} 烷基酯的单元和来自一种或多种以下结构式乙烯基酯的单元：



式中每个 R^1 ， R^2 和 R^3 分别表示烷基，而且该乙烯基酯中的碳原子总数是 7 到 18。

已发现，由于存在上述结构式 (I) 的乙烯基酯，获得的丙烯酸热熔粘合剂能很好地粘合低表面能基材，即，表面张力不超过 40 毫牛/米，特别是不超过 35 毫牛/米的基材。还发现，当聚合物中存在上述结构式 (I) 的乙烯基酯共聚单体时，能减少或消除热熔丙烯酸粘合剂中凝胶的存在，从而能用这种热熔丙烯酸粘合剂挤出更均匀的粘合层。

第二方面，本发明提供了一种特别优选的热熔丙烯酸粘合剂组合物，其基本上不含有机溶剂和水，该粘合剂组合物包含丙烯酸类聚合物，该聚合物具有 0.5—10 重量%的来自丙烯酸和/或甲基丙烯酸的单元，10—70 重量%的来自一种或多种上述结构式(I)的乙烯基酯的单元，30—90 重量%来自一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_1 - C_{20} 烷基酯的单元，以及 0—20 重量%来自其它选选共聚单体的单元。术语“基本不含有机溶剂和水”是指该组合物不含有机溶剂和水，或者含有少量的有机溶剂或水，比如其含量不超过 10 重量%，优选不超过 5 重量%，更优选不超过 1 重量%。

第三方面，本发明提供了一种制造粘合制品的方法，该方法包括将本发明第二方面所述的粘合剂组合物熔融挤出在基材上形成压敏粘合层的步骤。

第四方面，本发明涉及制造如本发明第二方面所述的粘合剂组合物的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 提供一种预粘合剂组合物，该组合物包含(i)一种单体混合物，由 0.5—10 重量%的丙烯酸和/或甲基丙烯酸，10—70 重量%的一种或多种上述结构式(I)的乙烯基酯，30—90 重量%的一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_1 - C_{20} 烷基酯，以及 0—20 重量%的其它任选共聚单体组成，(ii)任选的一种或多种自由基引发剂和(iii)任选的一种或多种链转移剂；

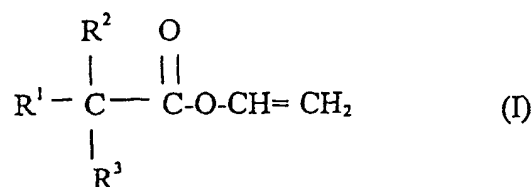
(b) 将所述预粘合剂组合物暴露于热和/或光化辐射中，聚合所述预粘合剂组合物。

第五方面，本发明提供了一种预粘合剂组合物，该组合物包含(i)一种单体混合物，由 0.5—10 重量%的丙烯酸和/或甲基丙烯酸，10—70 重量%的一种或多种上述结构式(I)的乙烯基酯，30—90 重量%的一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_1 - C_{20} 烷基酯，以及 0—20 重量%的其它任选共聚单体组成，(ii)任选的一种或多种自由基引发剂和(iii)任选的一种或多种链转移剂。

在本发明的一个优选实例中，上述粘合剂组合物和预粘合剂组合物与一种包装材料组合。术语“与一种包装材料组合”包括这样一些实例：粘合剂组合物或预粘合剂组合物位于片状或网状包装材料上，以及组合物基本或完全被包装材料包裹。特别合适和所需的包装材料包括一种热塑性材料，当与混合粘合剂组合物共同挤出时，其不会破坏粘合剂组合物的粘合剂性能，最好基本上不会对要求的粘合剂性能产生负面影响。

实施方式的详细说明

可用于本发明的热熔丙烯酸压敏粘合剂(PSA)基于丙烯酸类聚合物,该聚合物包括来自一种或多种以下结构式乙烯基酯的重复单元:



式中每个 R^1 , R^2 和 R^3 分别表示烷基,而且该乙烯基酯中的碳原子总数是 7 到 18。优选至少一个烷基是甲基。结构式(I)乙烯基酯的实例包括来自新戊酸,新己酸,新壬酸,新癸酸,新十一烷酸的乙烯基酯。市售结构式(I)乙烯基酯包括从 Resolution Performance Products(Rotterdam, The Netherlands)获得的牌号为 VeoVa™ 的叔碳酸乙烯基酯(vinyl versitate),包括 VeoVa™9, VeoVa™10 和 VeoVa™11。为了优化粘合剂组合物的性能,通常优选使用两种或多种结构式(I)乙烯基酯的混合物,比如 VeoVa™9 和 VeoVa™10 的组合, VeoVa™10 和 VeoVa™11 的组合, VeoVa™9 和 VeoVa™11 的组合,以及 VeoVa™9, VeoVa™10 和 VeoVa™11 的组合。

来自结构式(I)乙烯基酯的单元含量可以在很大范围内变化,通常至少是 5 重量%,优选至少是 10 重量%。来自结构式(I)乙烯基酯的单元含量优选范围为该丙烯酸类聚合物总重量的 10—70 重量%。

PSA 丙烯酸类聚合物还包括来自一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯的单元。这些酯的烷基可以是直链或支链的,包括 1 到 20 个碳原子,优选 3 到 18 个碳原子。通常,丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯来自非叔烷基醇。合适的丙烯酸酯单体包括丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸正-丁酯,丙烯酸月桂酯,丙烯酸 2-乙基己酯,丙烯酸环己酯,丙烯酸异-辛酯,丙烯酸十八烷酯,丙烯酸壬酯,丙烯酸癸酯,丙烯酸异冰片酯,和丙烯酸十二烷酯。还可以使用上述丙烯酸酯单体的相应甲基丙烯酸酯。该丙烯酸类聚合物中,来自丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯的单元含量通常是至少 20 重量%,优选是至少 30 重量%,优选范围是 30 或 40%到 90 重量%。

PSA 丙烯酸类聚合物可以包含来自其它单体的单元。特别是,该丙烯酸类聚合物通常包含极性共聚单体,包括离子性和非离子性极性单体。其实例包括丙烯酸,甲基丙烯酸,衣康酸,丙烯酸 β -羧乙基酯,包括这些酸的盐;丙

烯酰胺，甲基丙烯酰胺，取代的丙烯酰胺，比如 N，N-二甲基丙烯酰胺和 N，N-二乙基丙烯酰胺，丙烯腈，甲基丙烯腈，乙酸乙烯酯，N-乙烯基吡咯烷酮，N-乙烯基己内酰胺和(甲基)丙烯酸 N，N-二甲基氨乙酯。

特别优选的丙烯酸类聚合物是这样一种聚合物：含有 0.5—10 重量%的来自丙烯酸和/或甲基丙烯酸的单元，10—70 重量%的来自一种或多种结构式(I) 乙烯基酯的单元，30—90 重量%的来自一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸的 C₁-C₂₀ 烷基酯的单元，以及 0—20 重量%的来自其它任选共聚单体的单元。

用于本发明的 PSA 组合物可以通过预粘合剂组合物的聚合，特别是自由基聚合而制备，该预粘合剂组合物包含一种或多种结构式(I) 乙烯基酯单体和一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯，以及其它上述所需的单体。该预粘合剂组合物通常还包括自由基引发剂，能在暴露于热或光化辐射或在它们组合条件下引发自由基聚合。

在一个具体实例中，该预粘合剂组合物与一种包装材料组合。该包装材料通常选择这热塑性的，当预粘合剂组合物混合和与其挤出时，该包装材料不会损害 PSA 要求的粘合剂性能。要求的粘合剂性能由使用者和应用类型确定，可以包括，比如剥离强度和剪切强度。在一个优选实例中，该预粘合剂组合物被包装材料完全包裹。优选有 0.1 到 500 克预粘合剂组合物被包装材料完全包裹。在另一个优选实例中，有 3 到 100 克预粘合剂组合物被包装材料完全包裹。在另一个实例中，该预粘合剂组合物位于一个片材的表面，或介于一对基本平行的包装片材之间。在另一个本发明实例中，该预粘合剂组合物基本或完全被一个中空形状的包装材料包裹，该包装材料的长度：截面积平方根的比值至少是 30:1。

包装材料优选在粘合剂的加工温度(即，该粘合剂流动时的温度)或低于该温度时发生熔融。包装材料的熔点优选是 200℃或更低，优选是 170℃或更低。在一个优选实例中，熔点是 90℃到 150℃。包装材料可以是一种易柔性热塑性聚合膜。包装材料较好优选乙烯-乙酸乙烯酯，乙烯-丙烯酸，聚丙烯，聚乙烯，聚丁二烯，或离聚物膜。在一个优选实例中，包装材料是一种乙烯-丙烯酸或乙烯-乙酸乙烯酯膜。

在实施本发明时，可以使用厚度约是 0.01—0.25 毫米的膜。厚度约是 0.025—0.127 毫米，使膜在加工时具有很好的强度，同时又是足够薄，能迅速热封，并使所用膜材料的量最少。

包装材料的量取决于材料类型和要求的最终性能。包装材料的量通常占预粘合剂组合物和包装材料总重量的约 0.5-20%。优选包装材料量为 2-15 重量%，更优选为 3-5%。这种包装材料可以包含增塑剂，稳定剂，颜料，香料，填料，滑爽剂，防粘连剂，阻燃剂，抗静电剂，微波敏感剂，导热颗粒，导电颗粒，和/或增加膜的柔性，易操作性，清晰度，和其它有用性能的其它物质，只要它们不会对粘合剂的要求性能产生负面影响即可。包装材料应该适用于所用的聚合方法。比如，对要求透过包装材料进行光聚合而言，必须使用对在进行聚合所需的波长下的紫外辐射是足够透明的膜材料。

预粘合剂组合物的熔点优选是 40℃或更低，更优选是 25℃或更低。在一个优选实例中，该预粘合剂组合物的熔点是 0℃或更低。该预粘合剂组合物在 25℃时的粘度优选小于 50000 厘泊，更优选 5000 厘泊。

预粘合剂组合物中可以包括少量挥发性的，不可聚合的溶剂，用来溶解其它添加剂，比如交联剂。预粘合剂组合物优选包含小于 10 重量%的溶剂。在一个优选实例中，预粘合剂组合物包含小于 5 重量%的溶剂，在另一个优选实施例中，预粘合剂组合物包含小于 1 重量%的溶剂。在一个优选实例中，预粘合剂组合物基本上不含溶剂。

通常，预粘合剂组合物可以包括合适的引发剂。对紫外光聚合反应而言，通常包括光引发剂。有用的光引发剂包括取代的苯乙酮，比如苄基二甲醛缩苯乙酮和 1-羟基环己基苯基酮，取代的 α -酮醇，比如 2-甲基-2-羟基苯基乙基酮，苯偶姻醚，比如苯偶姻甲醚，苯偶姻异丙醚，取代的苯偶姻醚，比如茴香偶姻甲醚，芳香族磺酰氯，和光活性肟。光引发剂的用量是每 100 份单体总量约用 0.001-5.0 重量份，优选是每 100 份单体总量约用 0.01-5.0 重量份，更优选是每 100 份单体总量用 0.1-0.5 重量份。

对于热聚合反应而言，通常包括热引发剂。可用于本发明的热引发剂包括但并不限于偶氮，过氧化物，过硫酸盐，和氧化还原引发剂。

适用的偶氮引发剂包括但并不限于 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(VAZO™52)；2,2'-偶氮二(异丁腈)(VAZO™64)；2,2'-偶氮二-2-甲基丁腈(VAZO™67)；和(1,1'-偶氮二(1-环己腈)(VAZO™88)，均从 DuPont Chemicals 获得；和从 Wako Chemicals 获得的 2,2'-偶氮二(异丁酸甲酯)(V-601)和 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐(V-50)。还适用偶氮引发剂是 2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)，以前从 DuPont Chemicals 获得的 VAZO™33。

适用的过氧化物引发剂包括但并不限于过氧化苯甲酰，过氧化乙酰，过氧化月桂酰，过氧化癸酰，过氧二碳酸二鲸蜡酯，二(4-叔-丁基环己基)过氧二碳酸酯(PERKADOX™16S，从 AKZO Chemicals 获得)，二(2-乙基己基)过氧二碳酸酯，叔-丁基过氧新戊酸酯(Lupersol™11，从 Atochem 获得)，叔-丁基过氧-2-乙基己酸酯(Trigonox™21-C50，从 Akzo Chemicals, Inc. 获得)，和过氧化二枯基。

适用的过硫酸盐引发剂包括但并不限于过硫酸钾，过硫酸钠，和过硫酸铵。

适用的氧化还原引发剂包括但并不限于上述过硫酸盐引发剂和焦亚硫酸氢钠和亚硫酸氢钠等还原剂的组合；基于有机过氧化物和叔胺的体系(比如，过氧化苯甲酰加二甲基苯胺)；和基于有机氢过氧化物和过渡金属的体系，比如氢过氧化枯烯加环烷酸钴。

其它引发剂包括但并不限于频哪醇，比如四苯基 1,1,2,2-乙二醇。

热引发剂的用量是每 100 份单体总量约用 0.01—5.0 重量份，优选是 0.025—2 重量%。

还可以使用热引发剂和光引发剂的组合，制备本发明的组合物。比如，预粘合剂组合物中可以在一个反应式挤出机中，通过使用热引发剂，经过一定的转化被聚合，形成的组合物(仍然处于预粘合剂状态)与包装材料(比如，袋状或壳状)和光引发剂组合，在将其曝光于紫外辐射时，完成聚合反应。相反，初始聚合可以被光引发剂引发，然后使用一种热引发剂完成聚合反应。热引发剂和光引发剂也可以一起使用，而不是按顺序加入。

优选的组合物还包括链转移剂，控制聚合物的分子量。链转移剂是能调节自由基聚合反应的物质，是本领域公知的。适用的链转移剂包括卤化烃，比如四溴化碳；硫化合物，比如月桂基硫醇，丁硫醇，乙硫醇，巯基乙酸异辛酯(IOTG)，巯基乙酸 2-乙基己酯，巯基丙酸 2-乙基己酯，2-巯基咪唑，和 2-巯基乙醚；和溶剂，比如乙醇，异丙醇，和乙酸乙酯。

所用链转移剂的量取决于要求的分子量和链转移剂的类型。溶剂可以作为链转移剂，但是它们通常不具有与硫化合物一样的反应活性。链转移剂的用量一般是每 100 份单体总量约用 0.001—10 重量份，优选约是 0.01—0.5 重量份，最优选约是 0.02—0.20 重量份。

一种优选的预粘合剂组合物，包含：

(i)一种单体混合物，由 0.5—10 重量%的丙烯酸和/或甲基丙烯酸，10—70 重量%的一种或多种上述结构式(I)乙烯基酯，30—90 重量%的一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸的 C1-C20 烷基酯，以及 0—20 重量%的其它任选共聚单体组成；

(ii)任选的一种或多种自由基引发剂；和

(iii)任选的一种或多种链转移剂。

预粘合剂组合物还可以包含有效量的交联剂，该交联剂在热熔涂覆粘合剂之后被活化。通常，该交联剂含量以 100 份组分(i)计约为 0.01—5.0 重量份。可以在热熔挤出之前或过程之中，向聚合的粘合剂中添加交联剂，或者将其添加入预粘合剂组合物中。在添加入预粘合剂组合物中时，粘合剂中的交联剂可保持原来物质状态，或者可与单体发生共聚。优选在热熔涂覆之后引发交联，优选用紫外单独辐射或 γ 射线，电子束等电离辐射引发交联(使用电离辐射时任选使用单独的交联剂)。可以在聚合之后和热熔涂覆之前添加的优选交联剂包括多官能的丙烯酸酯，比如 1,6-己二醇二丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，和取代的三嗪，比如 2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-S-三嗪和 2,4-双(三氯甲基)-6-(3,4-二甲氧基苯基)-S-三嗪，如美国专利 4329384(Vesley 等)和 4330590(Vesley)中所述。另一类优选的交联剂是可共聚的不含邻-芳族羟基的单-烯基不饱和芳香酮共聚单体，如美国专利 4737559(Kellen 等)中所公开。具体实例包括对-丙烯酰氧基二苯甲酮，对-丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮，对-N-(甲基丙烯酰氧乙基)-氨基甲酰基乙氧基二苯甲酮，对-丙烯酰氧基苯乙酮，邻-丙烯酰氨基苯乙酮，丙烯酸化的蒽醌，和类似物。

另一种适用的交联剂是 1,5-双(4-苯甲酰基苯甲酸基)戊烷。其它适用交联剂是夺氢羰基试剂，比如蒽醌，二苯甲酮，及其衍生物，如 Martens 等在美国专利 4181752 中所公开。

将丙烯酸酯共聚物曝光于紫外辐射中，比如中压汞弧光灯，能使其交联。优选用来活化交联剂的主要紫外辐射能量波长不同于用于聚合的能量波长。比如，可以用低强度黑光进行聚合，用汞弧光灯进行以后的交联。

预粘合剂组合物还可以包括增粘树脂，用来增加粘合剂的粘性。增粘树脂也可以在热熔涂覆步骤中添加。适用的增粘树脂包括松香酯，萜烯，酚类，和脂肪族，芳香族，或脂肪族与芳香族合成烃纯单体树脂的混合物。市售的

可用增粘树脂实例包括 Foral™85 和 Eastman Chemical Company(Kingsport, TN/USA) 出售的商品名是 Regalite™ 的烃树脂, 和从 Schenectady International, Inc. 获得的 SP-553 砒烯酚树脂。如果使用了增粘树脂的话, 其含量是每 100 份单体总量约用 1-50 重量份。

在一些实例中, 可以在聚合之前, 将聚合物溶解在单体中, 对粘合剂特性进行改性, 或形成一种浆料或单体混合物。这些聚合物实例包括硅氧烷压敏粘合剂, 丙烯酸类聚合物和共聚物, 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 丙烯腈共聚物, 和如美国专利 4554324 中所述的可共聚大分子单体。

预粘合剂组合物中可以包括其它添加剂, 或在热熔涂覆时添加, 改变粘合剂的性能。这些添加剂, 或填料, 包括增塑剂, 颜料, 玻璃或聚合泡或聚合珠(可以是发泡的或不发泡的), 纤维, 增强剂, 疏水或亲水二氧化硅, 碳酸钙, 增韧剂, 阻燃剂, 抗氧化剂, 如聚酯, 尼龙和聚丙烯等聚合细颗粒, 和稳定剂。添加剂的加入量要足以获得要求的最终性能。

为了获得本发明的粘合剂组合物, 将预粘合剂组合物聚合。将预粘合剂组合物暴露于热和/或光化辐射中进行聚合反应。暴露于热可通过如红外辐射或热传导的热辐射进行。曝光于光化学辐射, 包括可见光或紫外光的曝光。通常要求聚合反应进行到单体转化率至少是 90%, 优选至少是 95%。

可将包装的组合物浸入温度约 40℃—100℃的热交换介质中, 保持足够长的时间, 进行热聚合反应, 使组合物聚合。热交换介质可以是一种强制的或冲击的气体或液体, 比如水, 全氟化液体, 甘油, 或丙二醇。热聚合需要的热量还可以由金属压板, 加热的金属辊, 或微波能量提供。

聚合发生时的温度取决于引发剂的活化温度。比如, 使用 VAZO™64(一种从 DuPont Company 购得的引发剂)的聚合反应在约 80℃时进行, 而 70℃时可使用 Vazo™52(也从 DuPont Company 购得)。优选聚合反应在受控温度下在合适的液体热交换介质中进行。一种适用的液体热交换介质是水, 被加热至要求的反应温度。还可以使用市售传热流体。

聚合反应也可以通过曝光于紫外(UV)辐射中进行, 如美国专利 4181752 中所述。在一个优选实例中, 聚合反应是在 UV 黑光下进行的, 该黑光具有超过 60%, 优选超过 75%的发射光谱在 280 到 400 纳米(nm), 强度约在 0.1—25 毫瓦/平方厘米。

在光聚合时, 最好在聚合过程中在包装的预粘合剂组合物周围鼓吹冷空

气，或使包装的预粘合剂组合物运行通过冷压板，或将包装的预粘合剂组合物浸入水浴或传热流体中，对温度进行控制。优选将包装的预粘合剂组合物浸入水浴中，水温在约 5℃—90℃之间，优选低于约 30℃。搅动水或流体有助于防止反应时出现过热点。

在一个优选实例中，将预粘合剂组合物暴露于热和/或光化辐射，并且使预粘合剂组合物发生聚合之后，至少部分预粘性溶液转化成粘合剂，该粘合剂包含至少一种聚合物，其重均分子量至少是 50000。聚合的粘合剂组合物的重均分子量范围约为 50,000—3,000,000，优选约为 100,000—1,800,000，最优选约为 200,000—1,500,000。

进一步发现，在通过聚合预粘合剂组合物制得的粘合剂组合物中，丙烯酸类聚合物包含相当大量的来自结构式(I)乙烯基酯的单元的二单元组。因此发现结构式(I)的乙烯基酯没有在丙烯酸类聚合物中完全无规地结合，而是倾向于形成嵌段。因此，粘合剂组合物中的丙烯酸类聚合物通常具有一定含量的二单元组，该二单元组由至少 10 摩尔%，一般至少是 20 摩尔%的仅来自结构式(I)的乙烯基酯的单元所构成。而且，所形成的丙烯酸类聚合物中，AVA 型二单元组的含量低于用来测定二单元组序列的分析技术检测限，其中 A 表示来自丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的单元，V 表示来自结构式(I)乙烯基酯的单元。

由预粘合剂组合物的聚合反应获得的粘合剂组合物可以被挤出或热熔涂覆在基材上，用来制造粘合制品。通常通过将粘合剂组合物和任选的包装材料引入一个容器中，并在其中将粘合剂组合物和可选的包装材料熔融来进行粘合剂组合物的挤出。然后将这种熔融的粘合剂组合物挤出或热熔涂覆在要求的基材上，形成粘合制品，比如压敏粘合片。形成的粘合层厚度可以在很大的范围内变化，取决于预期应用。粘合层的厚度通常为 0.1—400 微米，优选在 15—150 微米。比如，对基材而言，可以用一种片材作为胶带背衬或剥离衬。优选将粘合剂组合物放入处于足以使热熔粘合剂组合物熔融的温度下的热熔涂布机中，并充分混合形成可涂覆的混合物，再将其涂覆在基材上来进行聚合的粘合剂热熔涂覆。这个步骤可以很方便地在加热挤出机，批量罐熔融器，按需即时熔融设备，或一个手提式热熔粘合剂喷枪中完成。如果添加了交联剂，则然后可以将涂覆的粘合剂曝光于足量 UV 辐射或电离辐射中，进行交联。优选在涂覆之后引发交联。

所述步骤可以在线进行，即，预粘合剂组合物可以被包装材料包裹，聚合，热熔涂覆形成胶带，任选地被交联，或者，这些步骤也可以在不同的时间和地点分别进行。比如，可以先对包装的预粘合剂组合物进行聚合，在另一时间再进行挤出和交联。

在本发明一个实例中，当基材是胶带背衬时，形成胶带。典型的胶带背衬包括纤维素材料，比如纸，皱纹纸，和布(包括织造布和无纺布)；膜，比如双轴取向的聚酯，聚氯乙烯，聚氨酯，双轴和单轴取向的聚丙烯，尼龙；泡沫材料，比如聚乙烯泡沫材料和丙烯酸泡沫材料；和金属箔，比如铝箔。背衬的背面即与承载粘合层的面相背的一面通常经过处理，使之具有硅氧烷等剥离涂层，并且背衬可以在热熔涂覆之前进行处理，从而加强粘合剂对背衬的粘合性。适用于加强粘合剂对背衬粘合性的处理包括化学底涂和电晕处理。

在本发明另一个实例中，当基材是剥离衬时，形成转移胶带。可用剥离涂层涂覆剥离衬的一面或两面，最终使用者在使用时从基材上剥离转移胶带。另外，粘合剂可以涂覆在背衬的一面或两面上，形成一种双面涂覆的胶带。而且，粘合剂可以涂覆在临时基材上，然后在进一步加工步骤中，被层压至最终基材上。在另一个实例中，基材的部分表面被热熔粘合剂粘合于另一部分表面上。在另一个本发明实例中，将粘合剂或由粘合剂制成的粘胶带用于阻尼振动或用途密封剂。

在一个特别优选的实例中，本发明的 PSA 位于适于形成图形和/或文字的电子切割膜上。电子切割膜通过使用计算机控制的切割工具如刀或描形针在电子切割膜表面上形成图形和/或文字。因此，计算机上运行的软件程序根据代表要求字符，文字或图形的电子数据控制切割工具，在切割膜上切下要求的字符，文字或图象。市售电子切割设备包括 Gerber Scientific Products of Manchester, Connecticut and Zund Systemtechnik AG, Altstätten Switzerland。

在一个实例中，切割膜可以是具有本发明的 PSA 的聚氯乙烯膜。PSA 通常用剥离衬保护。当要求的图形或文字要粘贴到表面上时，通常要将这种剥离衬除去。膜可以是着色的，也可以是不着色的，和/或是透明的，包括半透明的，或是不透明的。

在另一个实施例中，电子切割膜可以是一种多层膜，如 W098/55296 中所

公开，而本申请中公开的多层膜中的粘合层是本发明的 PSA。本申请的多层膜包含芯层，其一面是耐磨层，另一面是粘合剂底涂层，PSA 位于粘合剂底涂层上。芯层通常是聚烯烃膜，比如聚乙烯，聚丙烯和乙烯与丙烯的共聚物。耐磨层包括耐磨聚合物，比如乙烯-丙烯酸甲酯离聚物树脂，比如从 Dupont de Nemours 获得的 Surllyn™ 离聚物。适用的粘合剂底涂层包括乙烯和极性共聚单体的共聚物。具体实例包括乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物，比如从 Dupont de Nemours 获得的 ELVAX™。

与本发明有关的是，可以用丙烯酸粘合剂组合物将物体粘附至低表面能基材上。这种低表面能基材是表面张力不超过 40 毫牛/米，优选不超过 35 毫牛/米的基材。这种基材的实例包括聚烯烃，比如聚乙烯和聚丙烯。在一个特别重要的实例中，低表面能基材是一种选自涂装的金属或塑料基材的基材。术语“涂装的”是指该基材上具有一种装饰性涂层，比如有色涂层，提供光泽或消光等效果的涂层。比如，涂装的基材可以是火车，飞机，汽车，卡车，公共汽车或地铁等机动车上涂装的金属或塑料部分。

以下非限制性实施用来将进一步说明本发明。

实施例

测试方法

凝胶含量，%

对包装的粘合剂部分进行称重，减去计算出的包装膜重量，求得粘合剂聚合物的净重(W1)。然后将包装的粘合剂切成若干片，并置于含有 160 克四氢呋喃(THF)的广口玻璃瓶中。将瓶搅动 2 天。制得的聚合物溶液用预称重的丝网(W2)过滤，并在强制通风烘箱中在 105℃下干燥 48 小时。对带有干燥的，不溶于 THF 的凝胶颗粒包装膜的丝网称重，然后减去计算得到的包装膜重量，求得干燥凝胶颗粒和丝网的重量(W3)。

通过下式计算凝胶含量百分比：

$$\text{凝胶含量}\% = ((W3 - W2) / W1) * 100。$$

测定单体序列三单元组

根据标准 C-13 核磁共振(C^{13} NMR)技术利用 300 兆赫仪器测定单体序列三单元组。用 NMR 具体测定是否任何给定的乙烯基酯单体单元在每一侧有丙烯

酸酯基团(被称为 AVA 三单元组), 一侧是丙烯酸酯基团而另一侧是乙烯基酯单体(被称为 AVV 三单元组), 或两侧都是乙烯基酯单体(被称为 VVV 三单元组)。给定乙烯基酯 CH 主链的 C^{13} 共振随其相邻基团的性质而变化。AVA 三单元组具有 73 到 70ppm 的化学位移, AVV 三单元组具有 70 到 68ppm 的化学位移, VVV 三单元组具有 68 到 65.6ppm 的化学位移。三单元组含量结果以摩尔分数表示。

180° 剥离粘合性

除去一条压敏粘合转移胶带的一个保护衬里, 胶带尺寸是 12.7 厘米×2.54 厘米。然后用橡胶辊筒滚压样品, 将暴露的压敏粘合剂层压至镀铝聚酯膜(厚度是 25 微米, 从 Tricon Veredelungs GmbH, Freiburg, Germany 获得的 ID-Nr. 7KF002R0250.023.001)的铝表面上。然后除去第二保护衬里, 将胶带的粘合表面粘贴至 12 厘米×5 厘米的测试板表面上, 测试表面已经分别用异丙醇和 50: 50 的异丙醇与水混合物进行了清洁。将层压的粘合膜用 2.05 千克的硬橡胶筒滚压两遍。将这种方法制备的测试样品在 21℃ 分别调节 20 分钟, 24 小时或 3 天。

然后将测试样品固定在剥离测试机上, 根据 PSTC-1(Pressure-Sensitive Tape Council, Chicago, IL/USA)中所述的通用步骤, 从待测基材上剥离胶带, 角度是 180°, 剥离速度是 300 毫米/分钟。结果以牛顿/厘米(N/cm)表示。取三次测试的平均值。

90° 剥离粘合性

按照 PSTC-2(Pressure-Sensitive Tape Council, Chicago, IL/USA)中所述的通用方法进行 90° 剥离粘合性测试。

方法 A. 用于一面具有薄 PSA 的丙烯酸泡沫材料

用厚度是 0.135 毫米的阳极化铝片(从 Lawrence & Frederick Inc., Streamwood, IL 获得)作为胶带样品的背衬, 该样品包含层压在较薄的压敏层上的丙烯酸泡沫材料厚层。然后除去另一个衬里, 将胶带粘贴于 12 厘米×5 厘米的测试板表面上, 测试表面已经分别用异丙醇和 50: 50 的异丙醇与水混合物进行了清洁。用 2.05 千克的硬橡胶辊滚压该层压粘合膜两遍。分别将该片在室温下(约 21℃)调节约 20 分钟, 24 小时或 3 天, 然后固定在剥离测试

机上，以 90° 的角度和 30 厘米/分钟的速度拉掉胶带。表格中报出的结果以牛顿/厘米(N/cm)为单位。取三次测试的平均值。

方法 B. 用于转移胶带和双面涂层胶带

从一条 12.7 厘米 $\times$ 2.54 厘米的压敏粘合转移胶带上除去一个保护衬里，用橡胶辊滚压样品，将暴露的压敏粘合剂层压于镀铝聚酯膜(厚度是 25 微米，从 Tricon Veredelungs GmbH, Freiburg, Germany 获得的 ID-Nr. 7KF002R0250.023.001)的铝表面上。然后除去第二个保护衬里，将胶带的粘合表面粘贴在 12 厘米 $\times$ 5 厘米的测试板表面上，测试表面已经分别用异丙醇和 50:50 的异丙醇与水混合物进行了清洁。用 2.05 千克的硬橡胶辊筒滚压该层压粘合膜两遍。测试样品在 21°C 下分别调节 20 分钟，24 小时或 3 天。

然后将测试样品固定在剥离测试机上，以 90° 的角度和 300 毫米/分钟的剥离速度拉掉胶带。以牛顿/厘米(N/cm)表示结果。取三次测试的平均值。

静态剪切(23°C)

通常按照 PSTC-7(Pressure-sensitive Tape Council, Chicago, IL/USA)中所述的方法进行静态剪切测试。将压敏粘合转移胶带层压至 0.025 毫米厚度的镀铝聚酯片上，切割成 12.7 厘米 $\times$ 1.27 厘米的尺寸。将样品的一端分别粘贴至不锈钢板或一个透明粉末涂层板上，该板已经预先如上所述进行了清洁。粘合面积是 2.54 厘米 $\times$ 1.27 厘米。在 23°C 下调节 20 分钟后，在样品另一端附加一个 1000 克的砝码。然后将平板与垂直倾斜 2° 悬挂，以确保剪切模式破坏，测量以分钟(min)为单位的样品从板上被拉扯下来的时间。10000 分钟之后停止试验。列出数值是三次测试的平均值。

静态剪切(70°C)

重复 23°C 静态剪切测试，区别在于

- 1) 测试温度升高至 70°C 而且
 - 2) 测试胶带和垂直测试板之间的粘合面积是 2.54 $\times$ 2.54 厘米。
- 还使用了一个 1000 克的砝码。

静态剪切(90°C)

对丙烯酸泡沫胶带进行该测试。重复 23°C 静态剪切测试，区别在于：

- 1) 测试温度升高至 90℃。
- 2) 粘合面积是 0.5 厘米×0.5 厘米而且
- 3) 使用的砝码重 250 克。

测试表面的清洁步骤:

- A. 用浸有异丙醇的纸巾擦拭测试板一次，并用 1：1 的异丙醇/水混合物擦拭两次。
- B. a)用浸透甲基乙基酮(MEK)的纸巾擦拭， b)用浸透双丙酮醇的纸巾擦拭，并且最后 c)用浸透 1：1(体积比)的水与异丙醇混合物的纸巾擦拭，对不锈钢基材，进行清洁。
- C. 作为基材的浮法玻璃面是通风面，并用浸透异丙醇的纸巾擦拭进行清洁。

用于 180° 剥离粘合性测试和静态剪切测试的基材

基材	来 源	清洁步骤
透明粉末 涂层 (PCC)	从 PPG Industries Lacke GmbH, Wuppertal, Germany 获得的 Enviracryl PCC 10106	A
PP	从 Precision Punch & Plastics, Minneapolis, USA 获得的 PP Panels natural	A
PE	IKF Schoen, Duesseldorf, Germany	A
SS		B
浮法玻璃	Glas Schreuer, Neuss, Germany	C

PP=聚丙烯，PE=聚乙烯，SS=不锈钢

实施例中所用的物质

乙烯基酯单体

Veova™9-Versatic 9(一种含有 11 个碳原子的高度支化三级结构合成饱和单羧酸)的乙烯基酯。Veova™9 均聚物的 T_g=70℃，从 Resolution Performance Products(Rotterdam, The Netherlands)获得。

Veova™10-Versatic 10(一种含有 11 个碳原子的高度支化三级结构合成饱和单羧酸)的乙烯基酯。Veova™10 均聚物的 T_g=-3℃，从 Resolution

Performance Products(Rotterdam, The Netherlands)获得。也被称为新癸酸。

Veova™11-Versatic 11(一种含有 11 个碳原子的高度支化三级结构合成饱和单羧酸)的乙烯基酯。Veova™11 均聚物的 $T_g = -40^\circ\text{C}$ ，从 Resolution Performance Products(Rotterdam, The Netherlands)获得。

增粘剂

Foral™105-E-一种高度氢化的季戊四醇(松香)酯，软化点是 105°C ，从 Eastman Chemical Company(Kingsport, TN/USA)获得。

Foral™85-E-一种高度氢化的甘油(松香)酯，软化点是 85°C ，从 Eastman Chemical Company(Kingsport, TN/USA)获得。

Foralyn™90-一种氢化的甘油(松香)酯，软化点是 89°C ，从 Eastman Chemical Company(Kingsport, TN/USA)获得。

Regalite™R7100-一种部分氢化的烃树脂，软化点是 102°C ，从 Eastman Chemical Company(Kingsport, TN/USA)获得。

Picco HM 100-一种改性的芳香烃树脂，软化点是 100°C ，从 Eastman Chemical Company(Kingsport, TN/USA)获得。

Wingtack™Plus-一种改性的聚萘烯烃树脂，软化点是 94°C ，从 Goodyear Chemical(Akron, OH US)获得。

Sylvares TP 2019-一种萘烯酚树脂，软化点是 123°C ，从 Arizona Chemicals S.A. (Niort Cedex, France)获得。

SP-553 是一种萘烯酚树脂，软化点在 $112-118^\circ\text{C}$ 之间，从 Schenectady 获得。

交联剂

(2, 3-二(三氯甲基)-4-(4-甲氧基苯基)-1, 3, 5-三嗪，从 3M Co., St. Paul, MN/USA 获得的 XL-353。

链转移剂

IOTG-巯基乙酸异辛酯

实施例 1

将单片膜(从 Huntsman Packaging Corp. 获得的 VA-24)的两条侧边热封在一起形成一个管子, 该膜包含乙烯-乙酸乙烯酯聚合物, 具有 6%的乙酸乙烯酯, 膜厚度是 25 微米。将管子的一端热封成宽 4.5 厘米的压扁的矩形袋。这些操作是使用液体型, 灌装和封口机完成的。

然后在聚合膜管子中装入一种混合物, 该混合物包含 30 重量%的丙烯酸 2-乙基己酯(2-EHA), 30 重量%的丙烯酸丁酯(BA), 5 重量%的丙烯酸(AA), 25 重量%的 VeoVal1(一种含有 11 个碳原子的高度支化三级结构合成饱和单羧酸的乙烯基酯, 均聚物 $T_g = -40^\circ\text{C}$, 从 Resolution Performance Products (Rotterdam, The Netherlands) 获得)和 10 重量%的 VeoVA10(一种含有 11 个碳原子的高度支化三级结构合成饱和单羧酸的乙烯基酯, 均聚物 $T_g = -3^\circ\text{C}$, 从 Resolution Performance Products (Rotterdam, The Netherlands) 获得)和一种光引发剂, 从 Ciba Specialty Chemicals, Basel, Switzerland 获得的 IrgacureTM184(1-羟基-环己基-苯基-酮), 该引发剂量以 100 份单体混合物计为 0.2 重量%, 对应于 0.2pph。

然后将装料后的袋在上部通过单体横向密封, 形成 4.5 厘米宽, 10 厘米长和中心处厚约 5 毫米的各袋。

每个袋包含约 20 克单体混合物。EVA 膜对丙烯酸酯-乙烯基酯共聚物的重量比约为 0.8/20。因此, 最终粘合剂组合物中含有约 4 重量%的由袋包装材料产生的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

将多条袋子置于保持约 20°C 的水浴中并在强度是 23.5 毫瓦/平方厘米的紫外辐射下曝光 980 秒。辐射由约 90%的发射在 300 纳米-400 纳米之间的灯提供, 发射峰在 351 纳米。

对制得的粘合剂进行上述测试方法中的凝胶含量测试。用这种方法测出不含凝胶。

然后将袋装入一个 ZSK 25 型 Werner-Pfleiderer (Stuttgart, Germany) 正向旋转(co-rotating)双螺杆挤出机(L: D=46)中。该挤出机具有九个口和 11 个温度区。配混螺杆在第二, 第四, 第六和第八机筒段中具有四个捏合部分。第一捏合部分由右旋捏合单元构成。所有其它捏合部分都由左旋捏合单元构成。挤出机中的温度分布在第一段的 120°C 和模头的 180°C 之间。

压敏粘合材料中的残余单体和/或其它低分子量挥发性组分可以通过第九

机筒段的排气段减少。

双螺杆挤出机与齿轮泵相连，齿轮泵将熔融的粘合剂材料送入旋转棒模头，涂覆在硅氧烷涂层的纸剥离衬上。挤出的压敏粘合膜厚度约是 50 微米。

将制得的压敏粘合层曝光于电子束辐射中，进行交联。辐射剂量设定为 175 千伏加速电压下 6 兆拉德。

对各种表面进行 180° 剥离粘合性测试，评价其粘合剂性能，各种表面包括低表面能材料(含有透明粉末涂层的机动车用漆，聚丙烯，聚乙烯)以及标准基材，包括不锈钢和玻璃。在 23℃—70℃ 进行静态剪切测试。对不锈钢和透明粉末涂层漆表面测量剪切值。

按照上述测试方法中所述还测量粘合剂的凝胶含量。

用碳-13 核磁共振($C^{13}NMR$)在聚合过程中的五个进程点中的每一个(在表 3 中表示为 T1-T5)对实施例 1 粘合剂组合物进行评价。聚合时，按规则间隔从以后的 UV 聚合区中取样，并暴露于氧气中进行猝灭。然后用 NMR 测定聚合物中在乙烯基酯的每一侧有丙烯酸酯基团(AVA 三单元组)，或者一侧是丙烯酸酯基团，另一个则是乙烯基酯单体(AVV 三单元组)，或两侧都是乙烯基酯单体(VVV 三单元组)的任一给定乙烯酯单体单元的组成。结果列在表 3 中。

实施例 2-7

重复实施例 1，区别在于聚合混合物的单体组成按表 1 中所示修改。

用 NMR 对实施例 2—3 粘合剂的单体三单元组序列进行测定。结果列在表 3 中。

实施例 8-13

重复实施例 1，区别在于改变单体组成，以包括乙酸乙烯酯(VA)和 N，N-二甲基丙烯酰胺(DMA)。挤出机的温度分布也不同于实施例 1。第一温度区设定为 120℃，模头温度是 140℃。

粘合剂组成列在表 1 中，测试结果列在表 2 中。

对比例 1-3

对比例 1-3 的制备基本上分别与实施例 1，2 和 3 相同，区别在于叔碳酸的乙烯基酯被等重量的乙酸乙烯酯代替。化学组成列在表 1 中。

制得的聚合物很难进行热熔涂覆，通过挤出法无法获得厚度 100 微米的涂层。这些膜比实施例 1-13 的粘合剂差很多，粘性很小。因此没有定量测定粘合剂性能。

表 1

实施例	2-EHA	BA	AA	DMA	VA	Veova9	Veova10	Veova11
1	30	30	5	--	--	--	10	25
C1	30	30	5	--	35	--	--	--
2	45	30	5	--	--	20	--	--
C2	45	30	5	--	20	--	--	--
3	20	20	5	--	--	10	--	45
C3	20	20	5	--	55	--	--	--
4	75	--	5	--	--	20	--	--
5	40	--	5	--	--	10	--	45
6	42	30	8	--	--	20	--	--
7	47	30	3	--	--	20	--	--
8	33	30	--	2	--	--	10	25
9	32	29	--	5	--	--	10	24
10	31	28	--	8	--	--	9	24
11	33	30	--	--	2	--	10	25
12	32	29	--	--	5	--	10	24
13	27	30	--	--	8	--	10	25

表 2

实施例	凝胶, %	180° 剥离粘性, 牛/厘米					静态剪切, 分钟			
		PCC	PP	PE	SS	玻璃	漆, 23 °C	漆, 70 °C	SS, 23 °C	SS, 70 °C
1	0.0	5.2	4.14	1.84	4.72	6.44	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴
2	0.0	3.93	3.12	6.38	5.02	5.59	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴
3	0.0	5.05	4.17	6.56	6.21	7.47	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴
4	0.0	4.57	4.12	1.12	6.17	7.06	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴
5	0.0	4.96	4.55	1.32*	5.50	6.04	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴
6	0.0	4.82	2.79	0.97	5.08	6.16	--	--	4744	--
7	0.0	4.47	2.56	1.38	4.40	5.07	--	--	--	--
8	0.0	3.24	3.48	1.34	3.38	3.31	--	--	51	--
9	0.0	3.84	3.09	1.53	3.54	3.35	--	--	105	--
10	0.0	4.20	3.46	1.86	4.33	4.05	--	--	133	--
11	0.0	2.60	3.84	1.32	2.90	2.21	--	--	44	--
12	0.0	2.88	5.62	1.72	2.80	2.86	--	--	181	--
13	0.0	3.50	9.50	2.17	4.05	3.31	--	--	204	--

*=震荡的剥离性能

n. m. =未测量

表 3

实施 例	聚合 时间	AVA 三单 元组，摩 尔分数	AVV 三单 元组，摩 尔分数	VVV 三单 元组，摩 尔分数	乙烯基 酯转化 率，%	丙烯酸 酯转化 率，%	丙烯酸 转化 率，%
1	T1	*	*	*	31	86	90
	T2	*	0.79	0.21	53	99	100
	T3	*	0.47	0.53	77	100	100
	T4	*	0.38	0.62	95	100	100
	T5	*	0.40	0.60	98	100	100
2	T1	*	0.78	0.22	41	90	80
	T2	*	0.71	0.29	55	99	100
	T3	*	0.65	0.35	85	100	100
	T4	*	0.61	0.39	91	100	100
	T5	*	0.59	0.41	93	100	100
3	T1	*	0.75	0.25	27	84	70
	T2	*	0.73	0.27	46	98	100
	T3	*	0.40	0.60	84	100	100
	T4	*	0.31	0.69	95	100	100
	T5	*	0.32	0.68	97	100	100

*低于所用方法的检测限

表 3 表明在所用光聚合条件下，粘合剂共聚物接近完全聚合。表 3 还表明，在实施例 1 和 3 的粘合剂组合物中，丙烯酸酯单体优先在聚合开始时消耗，纯乙烯基酯序列更多是在聚合后期出现。与实施例 1 和 3 相比，实施例 2 粘合剂组合物在聚合后期产生纯乙烯基酯序列的倾向更小。

对比例 4-6

按照实施例 1 的方法制备对比例 4，区别在于不存在乙烯基酯单体。乙烯基酯单体被等重量的丙烯酸 2-乙基己酯(2-EHA)代替。丙烯酸丁酯也被 2-EHA 代替。使用与实施例 1 相同的引发剂，在表 4 列出的聚合温度和引发剂含量下引发聚合反应。

对比例 7 和 8

按照实施例 1 的方法制备对比例 7 和 8，其中不含乙烯基酯单体。使用与

实施例 1 相同的引发剂，在表 4 列出的聚合温度和引发剂含量下引发聚合反应。

对比例 9

对比例 9 的制备方法基本上与实施例 1 相同，区别在于单体包含 90 重量%的丙烯酸异辛酯(IOA)和 10 重量%的丙烯酸(AA)。对比例 9 的组合物包含链转移剂，巯基乙酸异辛酯(IOTG)，以降低制成聚合物的分子量。

挤出压敏粘合层，并测试其粘合剂性能。粘合剂性能测试结果列在表 5 中。

表 4

对比例	2-EHA, 重量%	IOA, 重量%	AA, 重量%	引发剂, 含量	聚合温度, °C	凝胶, %
C4	95		5	IRGACURE 651, 0.30pph	35	22.0
C5	95		5	IRGACURE 651, 0.20pph	15	10.4
C6	95		5	IRGACURE 651, 0.05pph	35	18.8
C7	95		5	IRGACURE 184, 0.20pph	15	5.6
C8	92		8	IRGACURE 184, 0.20pph	15	17.2
C9		90	10	IRGACURE 651, 0.15pph IOTG, 0.03pph	15	4.9

表 5

实施例	凝胶, %	180° 剥离粘合性, 牛/厘米					静态剪切, 分钟			
		PCC	PP	PE	SS	玻璃	漆, 23°C	漆, 70°C	SS, 23°C	SS, 70°C
C7	5.6	3.33	2.97	2.65	4.05	3.96	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴
C9	4.9	4.65	0.41*	1.72	6.67	8.20	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴

实施例 14-20

在挤出过程中，将实施例 1 和 2 制备的粘合剂组合物分别与增粘剂(Foral™105E，一种氢化松香酯，从 Eastman Chemical Company, Kingsport, TN/USA 获得)混合，挤出成一种压敏粘性膜。

挤出过程与实施例 1 相同，区别在于将增粘剂在某个部位(在第三入口)

泵入挤出机或将其分成两部分，并从入口 3 和 5 泵入。

每个挤出的粘合膜都分别在三种不同剂量水平下经受电子束辐射：6 兆拉德，8 兆拉德和 10 兆拉德。

表 6

实施 例	共聚物， 100 份	增粘剂 类型	增粘剂 含量， 份	电子束剂量， 兆拉德
14	实施例 1	Foral 105	40	10
15	实施例 1	Foral 105	10+30	10
16	实施例 2	Foral 105	30	6
17	实施例 2	Foral 105	30	8
18	实施例 2	Foral 105	30	10
19	实施例 2	Foral 105	10+20	10
20	实施例 2	Foral 105	15+15	10

表 7

实施例	180° 剥离粘合性 (PCC)， 牛/厘米	静态剪切，70℃ (漆)， 分钟
14	7.28	199
15	8.35	301
16	7.72	1029
17	7.28	1914
18	5.91	>10000
19	6.81	>10000
20	7.08	>10000

实施例 21-33

分别将实施例 1 或 2 的压敏粘合剂共聚物与其它增粘剂混合，制备其它实施例样品。共聚物总量为 100 份，增粘剂的添加量列在表 8 中。

挤出的粘合层用电子束辐射进行交联，并测量其粘合剂性能。测试结果列在表 9 中。

表 8

实施例	共聚物	增粘剂商品名	增粘剂, 份	电子束辐射
21	实施例 1	Foralyn 90	20	8
22	1	Foralyn 90	30	10
23	1	Foral 85E	40	10
24	1	Regalite R 7100	20	10
25	1	Picco HM100	20	10
26	1	Picco HM100	40	10
27	1	Wingtack+	20	8
28	1	Sylvarez 2019	20	10
29	1	Sylvarez 2019	30	10
30	1	Schenectady SP-553	20	10
31	1	Schenectady SP-553	40	10
32	2	Foralyn 90	30	10
33	2	Sylvarez 2019	30	10

表 9

实施例	180° 剥离粘合性, 牛/厘米	静态剪切 70℃, 分钟
21	6.14	>10000
22	6.90	474
23	6.55	95
24	5.82	>10000
25	6.85	>10000
26	7.80	180
27	5.60	>10000
28	6.61	>10000
29	7.28	6820
30	5.90	>10000
31	8.35	974
32	6.14	>10000
33	5.55	>10000

实施例 34-35

重复实施例 1 的粘合剂聚合步骤。然后将含有聚合粘合剂的袋送入挤出机中, 每 100 份聚合物/袋添加 0.15 份 UV 交联剂(二苯甲酮), 并与聚合物混合。二苯甲酮被首先以 25%固体含量溶解在 THF 中, 然后用泵送入挤出机。THF 和任何挥发性残余单体通过一个真空出口被除去。

将制得的压敏粘合剂挤出成膜, 厚度分别约为 50 微米和 125 微米, 然后

用高强度 UV 灯发出的 UV 辐射进行交联。UV 辐射量是 400 毫焦/平方厘米。

实施例 36-37

重复实施例 2，区别在于挤出时如实施例 34-35 所述添加 UV 交联剂(二苯甲酮)。如实施例 34-35 所述进行粘合膜的交联。制得实施例 36 和 37 的压敏粘合膜，厚度分别是 50 和 100 微米。

实施例 38

重复实施例 3，区别在于在挤出时如实施例 34-35 所述添加 UV 交联剂(二苯甲酮)。按实施例 34-35 所述进行粘合膜的交联。制得实施例 38 的压敏粘合膜，厚度是 50 微米。

表 10		
实施例	粘合剂厚度, 微米	静态剪切 (PCC) 70℃, 分钟
34	50	> 10000
35	125	2546
36	50	> 10000
37	100	> 10000
38	50	5200

实施例 39-40

重复实施例 1 直到聚合步骤。制成包装的粘合剂袋，然后如实施例 1 所述将其送入挤出机中。向每 100 份包装的粘合剂中分别添加 0.3 和 0.7 份的 UV 交联剂((2, 3-二(三氯甲基)-4-(4-甲氧基苯基)-1, 3, 5-三嗪)，从 3M 获得的 XL-353)。将 UV 交联剂 XL-353 溶解在四氢呋喃(THF)中，固体含量是 25 重量%。用从 ERC, Regensburg(Germany)获得的 ERC64.00HPLC 泵送该溶液。

制得的压敏粘合膜的厚度约为 50 微米，然后用高强度 UV 灯发出的 UV 辐射交联。UV 辐射量是 400 毫焦/平方厘米。

实施例 41-42

重复实施例 2，区别在于 UV 交联剂(三嗪)是如实施例 39-40 所述在挤出过程中添加的。如实施例 39-40 所述还进行粘合性的交联膜。制得压敏粘合膜的厚度是 50 微米。

表 11

实施例	共聚物, 100 重量份	增粘剂, 重量份	交联剂
39	实施例 1	40pph F 105E	0.3pph XL353
40	实施例 1	40pph F 105E	0.7pph XL353
41	实施例 2	40pph F 105E	0.5pph XL353
42	实施例 2	30pph F 105E	0.7pph XL353

表 12

实施例	180° 剥离(牛/厘米)	静态剪切(70℃), 分钟
39	8.07	202
40	6.70	>10000
41	6.93	300
42	6.18	>10000

实施例 43

在挤出过程中, 将实施例 1 中制备的粘合剂组合物(100 分重量份)与 40 重量份的氢化松香酯增粘剂(从 Eastman Chemical Company 获得的 Foral 105E)混合。螺杆速度增加至 500 转/分钟, 将增粘剂分成两部分, 从两个不同位置送入双螺杆挤出机中(10pph 送入入口 2, 30pph 送入入口 3)。

挤出的压敏粘合膜承载在一个硅化纸剥离衬上, 厚度是 35 微米, 挤出后直接用电子束固化, 加速电压是 175 千伏, 剂量是 6 兆拉德。制得的压敏粘合转移胶带(一个压敏粘合薄层)被层压至逆向反射片的背面上。

实施例 44

基本上如美国专利 4181752(Martens 等)所述, 用网状材料上的 UV 聚合反应制备一个丙烯酸压敏粘合泡沫材料厚层。丙烯酸类泡沫材料是 92.5 到 7.5 重量比的丙烯酸异辛酯(IOA)和丙烯酸(AA)的共聚物。作为交联剂的二丙烯酸己二醇酯(HDDA)用量是以 100 份丙烯酸类单体计为 0.12 重量份。另外, 进行网状材料上的聚合反应时, 还存在有 4pph 直径小于 115 微米的中空玻璃泡, 6pph 疏水热解法二氧化硅(从 Degussa 获得的 Aerosil R972)和 0.3pph 碳黑。丙烯酸类泡沫材料压敏粘合层的厚度约为 840 微米。

将 15 微米的聚酰胺基底涂层层压至丙烯酸类泡沫材料的一面。然后将实

施例 15 的压敏粘合转移胶带层压至底涂层上，制成一个两层的压敏粘胶带。

实施例 45

重复实施例 43，区别在于将实施例 25 的粘合膜层压至丙烯酸类泡沫材料压敏粘合层上，制成一个两层的粘胶带。

实施例 46

将实施例 1 的粘合转移胶带层压至 12 微米的聚酯膜的两面上，形成一个双面涂覆的粘胶带，厚约 125 微米。对于每个粘合层电子束条件是固化 175 千伏加速电压下 5.5 兆拉德。

实施例 47

将实施例 15 的试样层压至 12 微米聚酯膜的两面上，形成一个双面涂覆的粘胶带，区别在于电子束固化条件改变为 175 千伏下 6 兆拉德。

表 13

实施 例	厚度 微米	静态剪切，分钟		90° 剥离粘合性，牛/厘米				
		SS, 23℃	PCC, 70℃	PP	PE	PC	玻璃	ss
46	125	> 10000	>10000	2.75	6.95	6.25	7.08	5.64
47	125	1576	12	3.42sh	9.51	8.82	9.69	8.53

sh=震荡的剥离性能