



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98814108.6

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1106280C

[22] 申请日 1998.6.6 [21] 申请号 98814108.6

[86] 国际申请 PCT/US98/11742 1998.6.6

[87] 国际公布 WO99/64235 英 1999.12.16

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.6

[71] 专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 C·D·霍伊尔 T·M·迪茨

J·H·韦尔金德雷

D·R·弗罗内克

[56] 参考文献

EP318230 1989.05.31

WO9610491 1996.04.11

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 徐 迅

权利要求书 4 页 说明书 26 页

[54] 发明名称 油漆替代品贴花

[57] 摘要

本发明提供了一种贴花，它包括含氟聚合物背衬和在该背衬上的丙烯酸酯共聚物压敏粘合剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种飞机，它含有外表面以及该表面上的贴花，其中贴花包含：

背衬，它具有至少一个经处理的表面，并含有氟化聚合物；和

5 在经处理表面上的压敏粘合剂层，该层含有丙烯酸酯共聚物，该共聚物含有共聚单体，单体含有至少一种单官能的(甲基)丙烯酸烷酯单体和至少一种单官能的可自由基共聚的含酸增强单体，该增强单体的均聚物玻璃转化温度高于(甲基)丙烯酸烷酯单体的均聚物玻璃转化温度。

2. 一种贴花，它含有：

10 背衬，它具有至少一个经处理的表面，并含有氟化聚合物；和

在经处理表面上的压敏粘合剂层，该层含有丙烯酸酯共聚物，该共聚物含有共聚单体，单体含有至少一种单官能的(甲基)丙烯酸烷酯单体和至少一种单官能的可自由基共聚的含酸增强单体，该增强单体的均聚物玻璃转化温度高于(甲基)丙烯酸烷酯单体的均聚物玻璃转化温度；其中：

15 贴花在施加到铝基材上并在室温下浸泡在磷酸酯液压液中 30 天后，它在室温下的剥离强度至少为 25 牛顿/100 毫米；和

贴花在-51℃下的剥离强度至少 30 牛顿/100 毫米。

3. 根据权利要求 2 所述的贴花，该贴花是可贴合的。

20 4. 根据权利要求 3 所述的贴花，贴花在施加到铝基材上并在室温下浸泡在烃液体中 14 天后，贴花在室温下的剥离强度至少为 30 牛顿/100 毫米。

5. 一种贴花，它含有：

背衬，它具有至少一个经处理的表面，并含有非全氟化的氟化聚合物；和

25 在经处理表面上的压敏粘合剂层，该层含有丙烯酸酯共聚物，该共聚物含有共聚单体，单体含有至少一种单官能的(甲基)丙烯酸烷酯单体和至少一种单官能的可自由基共聚的含酸增强单体，该增强单体的均聚物玻璃转化温度高于(甲基)丙烯酸烷酯单体的均聚物玻璃转化温度；其中：

贴花在施加到铝基材上并在室温下浸泡在磷酸酯液压液中 30 天后，它在室温下的剥离强度至少为 25 牛顿/100 毫米；和

贴花在-51℃下的剥离强度至少 30 牛顿/100 毫米。

30 6. 根据权利要求 5 所述的贴花，它在-51℃下的剥离强度至少为 40 牛顿/100 毫米。

7. 根据权利要求 5 所述的贴花，它是可贴合的。

8. 根据权利要求 7 所述的贴花, 贴花在施加到铝基材上并在室温下浸泡在烃液体中 14 天后, 贴花在室温下的剥离强度至少为 30 牛顿/100 毫米。

9. 一种贴花, 它含有:

背衬, 它具有至少一个经处理的表面, 并含有非全氟化的氟化聚合物; 和

5 在经处理表面上的压敏粘合剂层, 该层含有交联的丙烯酸酯共聚物, 该共聚物含有共聚单体, 单体含有至少一种单官能的(甲基)丙烯酸烷酯单体和至少一种单官能的可自由基共聚的含酸增强单体, 该增强单体的均聚物玻璃转化温度高于(甲基)丙烯酸烷酯单体的均聚物玻璃转化温度;

10 其中贴花在施加到铝基材上并在室温下浸泡在烃液体中 14 天后, 贴花在室温下的剥离强度至少为 30 牛顿/100 毫米。

10. 一种贴花, 它含有:

背衬, 背衬有至少一个经处理过的表面, 且含有非全氟化的氟化聚合物; 和

15 在经处理表面上的压敏粘合剂层, 该压敏粘合剂层含有丙烯酸酯共聚物, 该共聚物含有共聚单体, 共聚单体包括至少一种单官能的(甲基)丙烯酸烷酯单体以及至少一种单官能的可自由基共聚的含酸增强单体, 该增强单体的均聚物玻璃转化温度高于(甲基)丙烯酸烷酯的均聚物玻璃转化温度; 其中贴花:

是可贴合的;

贴花在施加到铝基材上并在室温下浸泡在烃液体中 14 天后, 它在室温下的剥离强度至少为 30 牛顿/100 毫米;

20 贴花在施加到铝基材上并在室温下浸泡在磷酸酯液压液中 30 天后, 它在室温下的剥离强度至少为 25 牛顿/100 毫米;

在-51℃下的剥离强度至少为 30 牛顿/100 毫米。

11. 根据权利要求 10 所述的贴花, 其中(甲基)丙烯酸烷酯单体均聚后的玻璃转化温度不超过 0℃, 且可自由基聚合的含酸的增强单体均聚后的玻璃转化温度至少为
25 10℃。

12. 根据权利要求 11 所述的贴花, 其中单官能的(甲基)丙烯酸烷酯单体选自丙烯酸 2-甲基丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、聚乙氧基化甲氧基丙烯酸酯及其混合物。

13. 根据权利要求 11 所述的贴花, 其中可自由基共聚的含酸增强单体是单官能的(甲基)丙烯酸单体。
30

14. 根据权利要求 13 所述的贴花, 其中单官能的(甲基)丙烯酸增强单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸及其混合物。

15. 根据权利要求 10 所述的贴花, 其中丙烯酸酯共聚物还包含至少一种非离子型交联剂。

16. 根据权利要求 15 所述的贴花, 其中非离子型交联剂选自: 共聚的烯类不饱和和化合物, 该化合物在激发状态下能夺取氢; 具有至少两个与羧酸基团反应的官能团
5 的化合物; 不能共聚的化合物, 该化合物在激发状态下能夺取氢; 及其混合物。

17. 根据权利要求 16 所述的贴花, 其中丙烯酸酯共聚物进一步包含含有至少两个烯类不饱和部分的丙烯酸类交联单体。

18. 根据权利要求 10 所述的贴花, 其中所述背衬是两个相对的表面经处理过的背衬。

10 19. 根据权利要求 10 所述的贴花, 其中所述背衬是用电晕或化学蚀刻方法处理过的背衬。

20. 根据权利要求 19 所述的贴花, 其中背衬是在氮气或氮气和氢气的气氛下经电晕处理过的背衬。

15 21. 根据权利要求 10 所述的贴花, 其中背衬含有四氟乙烯、六氟丙烯和 1,1-二氟乙烯的三元共聚物。

22. 根据权利要求 10 所述的贴花, 其中背衬含有六氟丙烯和 1,1-二氟乙烯的共聚物。

23. 根据权利要求 10 所述的贴花, 其中背衬含有四氟乙烯和乙烯的共聚物。

24. 根据权利要求 10 所述的贴花, 其中背衬含有聚氟乙烯。

20 25. 根据权利要求 10 所述的贴花, 其中贴花是片材形式。

26. 根据权利要求 10 所述的贴花, 其中贴花是三维形状。

27. 一种覆盖基材的方法, 该方法包括将权利要求 1 所述的贴花粘合在基材上的步骤。

28. 根据权利要求 27 所述的方法, 其中与贴花粘合的基材包括涂过底漆的表面。

25 29. 根据权利要求 27 所述的方法, 其中与贴花粘合的基材包含铝表面。

30. 根据权利要求 27 所述的方法, 其中与贴花粘合的基材是飞机、火车或汽车的一部分。

31. 根据权利要求 27 所述的方法, 其中贴花在基材上的印花上形成保护性覆盖层。

30 32. 根据权利要求 27 所述的方法, 其中基材包括涂过漆的表面, 且贴花粘合在涂过漆的表面上。

33. 根据权利要求 32 所述的方法, 其中贴花是印花的形式。

34. 根据权利要求 10 所述的贴花, 其中背衬还包括着色剂。

35. 根据权利要求 10 所述的贴花, 其中背衬是可贴合的。

36. 根据权利要求 10 所述的贴花, 其中背衬在室温下浸泡在烃液体中 14 天后, 背衬显示出重量变化不超过 10%。

37. 根据权利要求 10 所述的贴花, 其中背衬在室温下浸泡在磷酸酯液压液中 30
5 天后, 背衬显示出重量变化不超过 10%。

38. 根据权利要求 10 所述的贴花, 其中背衬含有两种或多种聚合物的共混物。

39. 根据权利要求 38 所述的贴花, 其中背衬含有氟化聚合物与少量非氟化聚合物的共混物。

40. 根据权利要求 39 所述的贴花, 其中背衬含有氟化聚合物和少量聚氨酯的共
10 混物。

油漆替代品贴花

5

发明背景

飞机上的油漆可起保护外表面以及提供装饰的作用。油漆在控制的环境下进行施涂，以减少对环境和人体健康的危害，因此导致成本非常高。目前的飞机油漆技术采用大量的挥发性有机化合物和重金属，例如二氯甲烷和甲基乙基酮和铬。这些材料对工作人员和环境有潜在的危害。因此，希望不需要给飞机上涂油漆。

在过去的 30 年里，作为油漆体系的候选方法，带子已被用于保护飞机基材。例如，聚氨酯带已被用于保护飞机前缘基材以防雨水、沙子、冰雹和其它空气中的颗粒损坏。缓冲垫型的聚氨酯带已被用来吸收小石头和碎片的撞击能量，给天线、机身以及复合机翼提供保护。印有图形的薄膜带已被用于飞机标记和印花。这些带包括具有显著优点的聚合物背衬和粘合剂；然而，它们的用途通常有限，因为温度差异、流体作用等原因，飞机外部所要求的环境是少见的。因此需要有一种油漆替代技术来抵抗飞机所接触的恶劣环境，并可用于飞机的整个表面上。已经公开替代油漆的贴花包括具有压敏粘合剂的含氟聚合物，在 1997 年 6 月 9 日的 Aviation Week & Space Technology 中公开了一种挤出的氟化聚合物膜，在该膜上具有丙烯酸压敏粘合剂。

20

发明概述

本发明提供了一种特殊的贴花，它包括：背衬，该背衬具有至少一个经处理过的表面，且含有氟化的聚合物；以及在背衬的经处理表面上的压敏粘合剂层。该压敏粘合剂含有丙烯酸酯共聚物，该共聚物含有共聚单体，单体包含至少一种单官能(甲基)丙烯酸烷酯单体以及至少一种单官能的可自由基共聚的含酸增强单体，该增强单体的均聚物玻璃转化温度高于(甲基)丙烯酸烷酯单体的均聚物玻璃转化温度。该贴花在施加到铝基材上并在室温下浸泡在磷酸酯液压液中 30 天后，其在室温下(20-25℃)的剥离强度至少约为 25 牛顿/100 毫米(N/100mm)。它在-51℃下的剥离强度至少约 30 牛顿/100 毫米。

25

30

在本发明的另一个实施方案中，贴花包括：背衬，该背衬具有至少一个经处理过的表面，且含有非全氟化的氟化聚合物；以及在该背衬经处理表面上的压敏粘合

剂层。该压敏粘合剂含有丙烯酸酯共聚物。贴花在施加到铝基材上并在室温下浸泡在磷酸酯液压液中 30 天后，它在室温下的剥离强度至少约为 25 牛顿/100 毫米。它在-51℃下的剥离强度至少约 30 牛顿/100 毫米。

在本发明的另一实施方案中，贴花包括：背衬，该背衬具有至少一个经处理过的表面且含有非全氟化的氟化聚合物；以及在该背衬经处理表面上的压敏粘合剂层。该压敏粘合剂含有交联的丙烯酸酯共聚物。贴花在施加到铝基材上并在室温下浸泡在烃液体中 14 天后，它在室温下的剥离强度至少约为 30 牛顿/100 毫米。

在本发明的另一实施方案中，贴花包括：背衬，该背衬具有至少一个经处理过的表面且含有非全氟化的氟化聚合物；以及在该背衬经处理表面上的压敏粘合剂层。该压敏粘合剂含有丙烯酸酯共聚物，该共聚物含有共聚单体，共聚单体包括至少一种单官能的(甲基)丙烯酸烷酯单体以及至少一种单官能的自由基共聚的含酸增强单体，该增强单体的均聚物玻璃转化温度高于(甲基)丙烯酸烷酯的均聚物玻璃转化温度。贴花是可贴合的，贴花在施加到铝基材上并在室温下浸泡在烃液体中 14 天后，它在室温下的剥离强度至少约为 30 牛顿/100 毫米，贴花在施加到铝基材上并在室温下浸泡在磷酸酯液压液中 30 天后，它在室温下的剥离强度至少约为 25 牛顿/100 毫米，且它在-51℃下的剥离强度至少约 30 牛顿/100 毫米。

本发明还提供了一种飞机，它含有外表面以及外表面上的贴花，其中贴花包括具有至少一个经处理表面且含有氟化聚合物的背衬，以及在该背衬经处理表面上的压敏粘合剂层。该压敏粘合剂含有丙烯酸酯共聚物，该共聚物含有共聚单体，共聚单体包括至少一种单官能的(甲基)丙烯酸烷酯单体以及至少一种单官能的自由基共聚的含酸增强单体，该增强单体的均聚物玻璃转化温度高于(甲基)丙烯酸烷酯的均聚物玻璃转化温度。

较佳实施方案详述

本发明涉及贴花，尤其涉及代替基材上油漆的贴花。这些贴花可用于交通工具上，例如飞机、火车和汽车。它们可用于上过油漆的、涂过底漆(例如环氧底漆、铬化的底漆)的或裸露的表面。它们可用于金属表面，尤其是铝表面上，该表面可以是阳极化表面、铬酸盐处理过的表面(经 Amchem Products, Inc., Abmoler, PA 的 Alodine 1200 处理得到)或是用其它方法处理过的表面。它们可用于复合材料(例如碳纤维增强的塑料)表面上。

本发明的贴花可以有各种性状、大小和厚度。它们可以是片材，或可以是有三维形状的制品，如热成形的行李箱。这些三维形状的贴花例如可用于飞机的翼尖或

机头上。如果是片材，则贴花的厚度通常约为 12-760 微米，若是三维物体，则贴花的厚度通常约为 170-760 微米。

本发明的贴花可用作印花和装饰性贴花，或可作为保护性贴花，例如用来减少腐蚀和磨损。它们可以多层形式使用，例如在印花上有保护性贴花或在保护性贴花
5 上有印花。显然，本发明的贴花可用来完全覆盖交通工具(如飞机)的外表面，作为油漆的替代物，作为油漆上的保护性涂层，或是作为油漆下的涂层。它们能以贴花边缘重叠或形成对接的方式施加。

本发明的贴花在各种环境条件下是稳定的，这些环境条件包括各种温度和湿度，以及接触水分和液体时的环境条件。即，本发明的贴花宜具有贴合性和耐液体性，
10 并在各种条件下与各种表面粘合良好。本文所用的术语“可贴合的”贴花是一种能施加到各种轮廓和/或复杂表面上并在应用所需的时间内与整个表面保持紧密接触的贴花。较佳的是，可贴合的贴花能通过下文实施例所述的贴合性试验。

较佳的，本发明的贴花能耐受烃类液体(如喷气发动机燃料)。这是指，贴花在施加到铝基材上并在室温下浸泡在烃液体中 14 天后，它在室温下的剥离强度至少约
15 为 30 牛顿/100 毫米。更佳的是，在这种接触后，贴花的剥离强度至少约为 35 牛顿/100 毫米。

较佳的，本发明的贴花还能耐受磷酸酯液压液(如 SKYDROL 液压液)。这是指，贴花在施加到铝基材上并在室温下浸泡在磷酸酯液压液中 30 天后，它在室温下的剥离强度至少约为 25 牛顿/100 毫米。更佳的是，在这种接触后，贴花的剥离强度至少
20 约为 35 牛顿/100 毫米。

较佳的，本发明的贴花还表现出在低温下有显著的剥离强度。这是指，本发明的贴花在-51℃下的剥离强度至少约为 30 牛顿/100 毫米。更佳的，剥离强度至少约为 40N/100mm。最佳的，-51℃下的剥离强度至少约为 60N/100mm。

本发明的贴花包括具有至少一个经处理过的表面的背衬以及在该表面上的压敏
25 粘合剂。该背衬包括氟化聚合物，较佳的是非全氟化的聚合物。压敏粘合剂包括丙烯酸酯共聚物，较佳的是交联的丙烯酸酯共聚物。显著的且令人惊奇的是，丙烯酸酯压敏粘合剂共聚物可有利地用于本发明的贴花中，因为它们在较宽的温度范围内，尤其是在低温下，对各种基材表现出所需的粘合剂性能。

30 背衬

本发明贴花的背衬包括一种或多种氟化聚合物。在这里，聚合物包括均聚物和共聚物。共聚物包括含有两种或多种不同单体的聚合物，包括三元共聚物、四元共

聚物等。较佳的，氟化聚合物从烯类不饱和单体制得。并且，氟化聚合物还宜为非全氟化的。即，尽管它们可从全氟化单体制得，但所得聚合物例如具有 C-H 和 C-F 键。

5 较佳的，适用于制得用于本发明贴花的背衬的氟化聚合物是形成可贴合的、耐液体片材的那些聚合物。本文所用的术语“可贴合的”背衬是一种能施加到各种轮廓和/或复杂表面上并在应用所需的时间与整个表面保持紧密接触的背衬。较佳的，贴合的背衬能通过下文实施例所述的贴合性试验。耐液体的背衬是一种在烃类液体(如喷气发动机燃料)或磷酸酯液压液(如 SKYDROL 液压液)中于室温分别浸泡 14 和 30 天后重量变化不超过约 10%的背衬。

10 一类有用的氟化聚合物包括衍生自偏二氟乙烯(也称为“VF₂”或“VDF”)的共聚单元。这些材料通常包括至少约 3%(重量)的衍生自 VF₂ 的共聚单元，它可以是均聚物或与其它烯类不饱和单体的共聚物，这些烯类不饱和单体例如是六氟丙烯(“HFP”)、四氟乙烯(“TFE”)、三氟氯乙烯(“CTFE”)、2-氯五氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、全氟二烯丙基醚、全氟-1,3-丁二烯等。这些含氟单体还可以与不含氟的末端不饱和烯类单体(如乙烯或丙烯)共聚。较佳的这些含氟聚合物包括四氟乙烯-六氟丙烯-1,1-二氟乙烯三元共聚物以及六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物。市售的此类含氟聚合物材料例如包括购自 Dyneon LLC of Oakdale, MN 的 THV200、THV400 和 THV500 含氟聚合物以及购自 Solvay Polymers Inc., Houston, TX 的 SOLEF11010。

20 另一类有用的含氟聚合物包括衍生自一种或多种六氟丙烯(“HFP”)、四氟乙烯(“TFE”)、三氟氯乙烯(“CTFE”)和/或其它全卤化单体的共聚单元，以及还衍生自一种或多种含氢和/或未氟化的烯类不饱和单体的共聚单元。有用的烯类不饱和单体包括亚烷基单体，如乙烯、丙烯、1-氢五氟丙烯、2-氢五氟丙烯等。较佳的此类含氟聚合物是聚(四氟乙烯)和乙烯的共聚物。市售的此类含氟聚合物材料例如包括购自 DuPont Films of Buffalo, NY 的 TEFZEL LZ300 含氟聚合物。

25 其它有用的含氟聚合物，较佳的是非全氟化的聚合物，包括聚氟乙烯，如购自 DuPont Films of Buffalo, NY 的 TEDLAR TAW 15AH8。还可用含氟聚合物的共混物来制备本发明贴花的背衬。例如，可采用两类不同非全氟化的含氟聚合物的共混物，以及非全氟化的含氟聚合物与全氟化的含氟聚合物的共混物。另外，可采用含氟聚合物和非含氟聚合物，例如聚氨酯和聚乙烯的共混物，只要共混物中的一种聚合物是含氟聚合物，非含氟聚合物的用量为少量。用于本发明的含氟聚合物背衬可用各种方法来制备，这些方法包括浇铸和挤塑方法，但较佳的是对它们进行挤塑。

背衬通常是具有两个主表面的片材形式。通常，对至少一个表面进行处理，以

允许压敏粘合剂粘合，但也可对两个相对的表面进行处理。这些处理方法包括电晕处理，尤其是在含氮气或氮气和氢气的气氛下进行电晕放电，如申请人的受让人于_____(代理人案卷号 No. 53573USA8A)提交的题目为“聚合物的电晕处理”的待批申请 No. _____ 中公开的那些。另一个有用的处理方法包括用蔡基钠进行化学蚀刻。这些处理方法公开在《聚合物界面和粘合》，Souheng Wu.编，Marcel Dekker, Inc., NY 和 Basel, 279-336 页(1982)以及《聚合物科学和工程百科全书》第二版增补卷，John Wiley & Sons, 674-689 页(1989)中有所公开。如果在实施例描述的低温剥离试验中浸泡时粘合剂/背衬界面没有破裂，则处理条件就足够了。

背衬可能是透明无色的。或者，它们可包括着色剂，如颜料或染料。较佳的，着色剂是无机颜料，如美国专利 No. 5,132,164(Moriya 等)中公开的那些。颜料可掺入一种或多种能与一种或多种氟化聚合物共混的非氟化的聚合物中。

丙烯酸酯共聚物粘合剂

如上所述，丙烯酸酯压敏粘合剂共聚物具有惊人的优点，因为它们在宽的温度范围内，尤其是低温下，对各种基材表现出所需的粘合剂性能。这些材料具有粘性、内聚性、拉伸性和弹性四者的综合性能，且玻璃转化温度(T_g)低于约 20°C 。因此，它们在室温下(例如约 20°C 至 25°C)摸上去有粘性(可用手指触摸试验或常规测定装置测得)，并易在施加轻微压力后形成有用的粘合剂粘合。Dahlquist 标准尺度(如《压敏粘合剂技术手册》，第 2 版，D. Satas 编，Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 171-176 页(1989)中所述)给出了可接受的压敏粘合剂的定量描述，其通常指储能模量(G')小于约 3×10^5 帕斯卡(在 $20-22^{\circ}\text{C}$ 、10 弧度/秒下测定)的材料具有压敏粘合剂性能，而 G' 超过该数值的材料没有压敏粘合剂性能。

较佳的聚丙烯酸酯衍生自：(A)至少一种单官能的(甲基)丙烯酸烷酯单体(即，丙烯酸烷酯和甲基丙烯酸烷酯单体)；和(B)至少一种单官能的可自由基共聚的含酸增强单体。该增强单体的均聚物玻璃转化温度(T_g)高于(甲基)丙烯酸烷酯单体的 T_g ，并且是增加所得共聚物的玻璃转化温度和模量的单体。这里，“共聚物”指含有两种或多种不同单体的聚合物，包括三元共聚物、四元共聚物等。

较佳的，用于制备本发明的压敏粘合剂共聚物的单体包括：组分(A)-a 单官能的(甲基)丙烯酸烷酯单体，该单体均聚后通常玻璃转化温度不超过约 0°C ；和组分(B)-a 单官能的可自由基共聚的含酸增强单体，该单体均聚后，通常玻璃转化温度至少约为 10°C 。单体 A 和 B 的均聚物玻璃转化温度的精确度通常在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 内，是用差示扫描量热法测得的。

单体 A 是单官能的丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯(即(甲基)丙烯酸酯), 它赋予共聚物柔性和粘性。较佳的, 单体 A 的均聚物 T_g 不大于约 0°C 。较佳的, (甲基)丙烯酸酯的烷基基团平均约有 4 至 20 个碳原子, 更佳的平均约有 4 至 14 个碳原子。烷基链中任选地含有氧原子, 从而例如形成醚或烷氧基醚。单体 A 的例子包括, 但不局限于, 丙烯酸 2-甲基丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸 4-甲基-2-戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正-辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸正-癸酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异癸酯和丙烯酸异壬酯。其它例子包括, 但不局限于, 聚乙氧基化或聚丙氧基化的甲氧基(甲基)丙烯酸酯(即, 聚(环氧乙烷/环氧丙烷)单-(甲基)丙烯酸酯大分子单体)、聚甲基乙烯基醚单(甲基)丙烯酸酯大分子单体和乙氧基化的或丙氧基化的壬基-苯酚丙烯酸酯大分子单体。这些大分子单体的分子量通常约为 100 克/摩尔至 600 克/摩尔, 较佳的约 300 克/摩尔至 600 克/摩尔。可用作单体 A 的较佳的单官能(甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸 2-甲基丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯和聚(乙氧基化)的甲氧基丙烯酸酯(即, 甲氧基为末端的聚(乙二醇)单-丙烯酸酯或聚(环氧乙烷)单-甲基丙烯酸酯)。分类为 A 单体的各种单官能单体的混合物可用来制备压敏粘合剂共聚物, 该共聚物可用于制备本发明的贴花。

单体 B 是单官能的可自由基共聚的含酸增强单体, 它提高了共聚物的玻璃转化温度。本文所用的术语“增强”单体是提高粘合剂模量从而提高粘合剂强度的那些单体。较佳的, 单体 B 均聚物 T_g 至少约为 10°C 。本文所用的术语“含酸的”单体是包括酸官能团(如丙烯酸或甲基丙烯酸官能团)的那些单体。单体 B 的例子包括, 但不局限于, 丙烯酸和甲基丙烯酸, 衣康酸, 巴豆酸、马来酸和富马酸。可用作单体 B 的较佳的增强性单官能丙烯酸单体包括丙烯酸和甲基丙烯酸。分类为 B 单体的各种增强单官能单体的混合物可用来制备共聚物, 该共聚物可用于制备本发明的保护性贴花。

任选的, 如果需要, 除了含酸单体外, 共聚物还可包括单官能的可自由基共聚的中性增强单体。这些单体的例子包括, 但不局限于, 丙烯酸 2,2-(二乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸 2-(苯氧基)乙酯、丙烯酸联苯酯、丙烯酸叔丁基苯酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸二甲基金刚烷酯、丙烯酸 2-萘酯、丙烯酸苯酯和 N-乙烯基吡咯烷酮。这些中性增强单官能单体的混合物可用来制备用于制备本发明贴花的共聚物。

丙烯酸酯共聚物宜配制成使所得 T_g 低于约 25°C , 更佳的低于约 0°C 。这些丙

烯酸酯共聚物宜包括约 80%(重量)至 96%(重量)的至少一种(甲基)丙烯酸烷酯单体和大约 4%(重量)至 20%(重量)的至少一种可共聚的含酸增强单体。更佳的, 丙烯酸酯共聚物含有大约 85%(重量)至 95%(重量)的至少一种(甲基)丙烯酸烷酯单体和大约 6%(重量)至 15%(重量)的至少一种可共聚的含酸增强单体。这些重量百分数以单体总重量计。

在本发明贴花的压敏粘合剂中, 如果需要的话, 可采用能与或不能与单体 A 和 B 共聚的一种或多种非离子型交联剂。交联剂在本文中称为组分 C。通常, 组分 C 改进了压敏粘合剂的粘合性, 并改善了其内聚强度。交联剂通常产生化学交联(例如共价键)。在将贴花施加到基材上之前, 交联官能度被消耗, 即, 它与单体 A 和 B 或其共聚物基本上完全反应。

当组分 C 含有烯类不饱和度时, 则它可通过不饱和的烯键与单体 A 和 B 共聚来插入共聚物骨架。这些交联剂公开在美国专利 No. 4,379,201(Heilmann 等人), 4,737,559(Kellen 等人), 5,073,611(Rehmer 等人)和 5,506,279(Babu 等人)中。或者, 组分 C 可基本上与聚合物骨架无关。此类材料例如可通过与单体 B 的羧酸侧基反应(如美国专利 No. 5,604,034(Matsuda)中所述), 或通过光敏化的氢夺取反应(如美国专利 No. 4,330,590(Vesley)和 4,329,384(Vesley))来引起交联。Matsuda 公开了采用官能团能与羧酸基团反应的多官能交联剂, 而 Vesley 描述了能在紫外光辐照(例如波长约 250 纳米至 400 纳米的辐射)时引起交联的添加剂。

较佳的, 组分 C 是(1)可共聚的烯类不饱和化合物, 它在激发状态下能夺取氢, (2)具有至少两个与羧酸基团反应的反应官能团的化合物, 或(3)不能共聚的化合物, 它在激发状态下能夺取氢。组分 C1 是能与单体 A 和/或 B 聚合的可自由基聚合的单体。组分 C2 和 C3 基本上没有烯键不饱和度, 因此通常不能与单体 A 和/或 B 共聚。各种交联剂的混合物可用来制备本发明的压敏粘合剂。

一类非离子型交联剂(即组分 C1)是烯类不饱和的化合物, 它与单体 A 和 B 共聚并在聚合物受辐射时, 在聚合物上产生自由基。该化合物的例子包括美国专利 No. 4,737,559(Kellen 等人)中所述的丙烯酸化的二苯甲酮, 购自 Sartomer Company, Exton, PA 的对-丙烯酰氧基-二苯甲酮, 以及美国专利 No. 5,073,611(Rehmer 等人)中所述的单体, 包括对-N-(甲基丙烯酰基-4-氧杂 1,5-亚戊基)-氨基甲酰氧基二苯甲酮、N-(苯甲酰基-对-亚苯基)-N'-(甲基丙烯酰氧基亚甲基)-碳化二亚胺, 以及对-丙烯酰氧基-二苯甲酮。美国专利 No. 5,506,279(Babu 等人)在第 5-6 栏描述了另一种合适的烯类不饱和交联剂, 它在该文中称为式 2, 是{2-[4-(2-羟基-2-甲基-丙-1-酮)苯氧基]}乙基(2-甲基-2-(2-甲基-2-丙-1-酮)氨基)丙酸酯。在激发状态下能夺取氢的烯类不饱和化合物

宜包括丙烯酸类官能团。这些交联剂的混合物可用来制备用于本发明中的压敏粘合剂。

第二类非离子型交联剂(即, 组分 C2)是基本上没有烯类不饱和度且能与单体 B 的羧酸基团反应的交联化合物。它包括至少两个与羧酸基团反应的官能团。它可以在单体 A 和 B 聚合前或已形成部分聚合的浆料后加入单体 A 和 B 的混合物中, 或是加入单体 A 和 B 的共聚物中。这些组分的例子包括, 但不局限于, 如美国专利 No. 5,604,034(Matsuda)中所述的 1,4-双(亚乙基亚氨基羰基氨基)苯; 4,4-双(亚乙基氨基羰基氨基)二苯基甲烷; 1,8-双(亚乙基亚氨基羰基氨基)辛烷; 1,4-甲苯二异氰酸酯; 和 1,6-己二异氰酸酯。另一个例子是美国专利 No. 4,418,120(Kealy 等人)中所述的 N,N'-双-1,2-亚丙基间苯二甲酰胺。其它的此类交联剂购自 K.J. Quin and Co., Seabrook, NH 和 EIT Inc., Lake Wyllie, SC。C2 交联剂的其它例子包括二环氧化物、二酞酐、双(酞胺)和双(酞亚胺)。这些交联剂的混合物可用来制备用于本发明的压敏粘合剂。

第三类非离子型交联剂(即组分 C3)是这样一种化合物, 它基本上没有烯类不饱和度, 不能与单体 A 和 B 共聚, 且在激发状态下能夺取氢。将其加入单体 A 和 B 的共聚物中, 或是单体 A 和 B 的部分聚合的浆料中。在辐照该混合物后, 组分 C3 在聚合物或部分聚合的材料上产生自由基。这些组分的例子包括, 但不局限于, 美国专利 No. 4,330,590(Vesley)中所述的 2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基)苯基-s-三嗪; 2,4-双(三氯乙基)-6-(3,4-二甲氧基)苯基-s-三嗪; 2,4-双(三氯甲基)-6-(3,4,5-三甲氧基)苯基-s-三嗪; 2,4-双(三氯甲基)-6-(2,4-二甲氧基)苯基-s-三嗪; 2,4-双(三氯甲基)-6-(3-甲氧基)苯基-s-三嗪, 以及美国专利 No. 4,329,384(Vesley)中所述的 2,4-双(三氯甲基)-6-蔡次甲基-s-三嗪和 2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基)蔡次甲基-s-三嗪。这些交联剂的混合物可用来制备用于本发明的压敏粘合剂。

除了组分 C1-C3 中的一种或多种外, 可采用的另一类交联剂是丙烯酸交联单体(组分 C4), 它含有至少两个丙烯酸部分, 丙烯酸基团之间的链宜平均有少于 12 个原子。此类交联剂的例子包括, 但不局限于, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、1,2-乙二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸月桂酯以及环氧乙烷改性的双酚 A 的二丙烯酸酯。

如果使用, 则使用有效量的交联剂, 这意味着该用量足以引起压敏粘合剂交联来提供足够的内聚强度, 以产生最终所需的对于感兴趣基材的粘合性能。较佳的, 如果使用, 交联剂的用量, 以单体总含量为 100 份计, 约为 0.01 份至 2 份。

如果使用光致交联剂, 则可将粘合剂置于波长约 250 纳米至 400 纳米的紫外光辐射下。在此较佳波长范围内粘合剂交联所需的辐射能约为 100 至 1500 毫焦/平方

厘米(mJ/cm^2), 更佳的约为 200 至 800 毫焦/平方厘米。

丙烯酸酯共聚物的制备

本发明的丙烯酸酯压敏粘合剂可用各种自由基聚合方法来合成, 这些方法包括
5 溶液、辐射、本体、分散体、乳液和悬浮液聚合方法。单体聚合形成用于本发明压敏粘合剂组合物中的共聚物通常利用热能、电子束辐射、紫外光辐射等来进行。这些聚合可用聚合引发剂来实现, 该引发剂可以是热引发剂或光引发剂。合适的光引发剂例子包括, 但不局限于, 苯偶姻醚如苯偶姻甲醚和苯偶姻异丙基醚, 取代苯偶姻醚如茴香偶姻, 取代的苯乙酮如 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮以及取代的 α -酮醇如
10 2-甲基-2-羟基苯基-乙基酮。市售的光引发剂例子包括购自 Ciba-Geigy Corp., Hawthorne, NY 的 IRGACURE 651 和 DAROCUR 1173 以及购自 BASF, Parsippany, NJ 的 LUCERIN TPO。合适的热引发剂例子包括, 但不局限于, 过氧化物如过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、过氧化甲基乙基酮、氢过氧化枯烯、过氧二碳酸二环己酯以及 2,2-偶氮-二(异丁腈), 以及过苯甲酸叔丁酯。市售的热引发剂例子包括购自
15 ACROS Organics, Pittsburg, PA 的 VAZO 64 以及购自 Elf Atochem North America, Philadelphia, PA 的 LUCIDOL 70。聚合引发剂的用量能有效地促使单体聚合。较佳的, 聚合引发剂的用量约为 0.1 份至 5.0 份, 更佳的约 0.2 份至约 1.0 份(以单体总含量为 100 份计)。

如果采用光致交联剂, 则可将涂覆的粘合剂置于波长约为 250 纳米至 400 纳米
20 的紫外光辐射下。在此较佳波长范围内粘合剂交联所需的辐射能约为 100 至 1500 毫焦/平方厘米(mJ/cm^2), 更佳的约为 200 至 800 毫焦/平方厘米。

本发明的共聚物可用各种技术来制得, 这些技术可能包括或不包括溶剂或链转移剂(例如 CBr_4)来控制分子量。这些技术可能涉及使用合适的聚合引发剂。较佳的采用单体 A、B 以及交联剂的无溶剂聚合物方法公开在美国专利 No.
25 4,379,201(Heilmann 等人)中。首先, 使单体 A 和 B 的混合物在惰性环境下用 UV 辐射一段时间(该时间足以形成可涂布的基础浆料), 用部分光引发剂聚合该混合物, 然后加入交联剂和其余的光引发剂。然后将含有交联剂的此最终浆料(例如, 23°C 下 Brookfield 粘度约为 100 至 6000 厘泊, 用 No. 4 LTV 转轴在每分钟 60 转下测定)涂布到诸如背衬的基材上。一旦将浆料涂布到背衬上后, 通常在惰性环境(即不与单体
30 混合物反应的环境)下进行进一步聚合和交联。合适的惰性环境包括排除了氧的氮气、二氧化碳、氦气和氩气。足够惰性的气氛可以这样获得, 用一聚合物膜覆盖一层光活性浆料, 该膜例如是硅氧烷处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜, 它对通过

空气中膜的 UV 辐射或电子束和辐射是透明的。

用单体 A、B 以及任选的交联剂来制备共聚物的较佳的溶液聚合方法公开在美国专利 No. 5,073,611(Rehmer 等人)中。用于这些制备方法的合适溶剂例如包括, 烃, 如苯、甲苯、二甲苯、正己烷、环己烷及其酯、醇、醚以及它们的混合物。为了在
5 溶液中进行聚合, 使一些或全部溶剂与一些单体混合物以及一些或全部热引发剂一起加热。聚合开始后, 加入其余单体混合物以及有关的其余热引发剂和溶剂。聚合后, 可将组合物涂布到背衬上, 通过加热或不加热蒸发除去溶剂。

用单体 A、B 以及交联剂制备共聚物的胶乳聚合方法公开在美国专利 No. 5,424,122(Crandall 等人)中。例如, 混合单体 A、B 和交联剂, 以及亲油的非离子型
10 自由基引发剂、水和非离子型表面活性剂, 进行胶乳乳液聚合。对混合物进行匀化, 形成乳液后, 引发自由基聚合(通常靠加热实现), 同时在惰性气氛下搅拌乳液。聚合后, 将胶乳涂布到固体基材上并干燥, 通常在至少约 65°C 的温度下干燥。如果需要, 可加入或除去水来得到合适的涂料粘度。

然后用各种涂布方法将压敏粘合剂组合物施涂到背衬上, 这些方法包括刮涂、
15 缝式刮涂或逆向辊涂。如果组合物含有溶剂, 则其在一定温度(例如约 65°C 至 120°C)下干燥一定时间(例如, 数分钟至约一小时), 从而提供粘合性贴花。粘合剂层厚度可在约 10 微米至数百微米的宽范围内变化(例如大约 200 微米)。

一旦粘合剂组合物基本上完全固化并任选地交联而形成了一种贴花, 贴花的粘合剂表面可任选地用临时性可除去的剥离衬里(即保护性衬里)来加以保护, 该剥离衬
20 里例如是聚烯烃(如聚乙烯或聚丙烯)或聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯)膜或塑料膜。这些膜可经过剥离材料如硅氧烷、蜡、氟碳化合物等处理。只有粘合剂组合物基本上完全固化并任选地交联从而基本上没有不饱和度后, 才将本发明的粘合性贴花施加基材上。

25 任选的粘合剂添加剂

用于本发明贴花的丙烯酸酯压敏粘合剂组合物可包括常规添加剂, 如增粘剂、增塑剂、流动改性剂、中和剂、稳定剂、抗氧化剂、填充剂、着色剂等, 只要它们不影响粘合剂的液体耐受性即可。不能与用来制备丙烯酸酯共聚物的单体共聚的引发剂也可用来提高聚合和/或交联的速度。这些添加剂可以各种组合形式使用。如果
30 使用, 它们的加入量应不会对压敏粘合剂的所需性能或其形成纤维的性能有明显的不利的影响。通常, 这些添加剂可以大约 0.05 至 25%(重量)的量(以丙烯酸酯为基的压敏粘合剂组合物总重量计)掺入这些体系。

贴花的制备

本发明的贴花可用标准的成膜和粘合剂涂布技术来制备。通常，将含氟聚合物挤出到诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的载体上来形成背衬，该载体可以是平滑的或粗糙的用于有光或无光背衬。然后使背衬冷却并固化。然后处理背衬的外露表面，以增强压敏粘合剂层的粘合性。然后将一层压敏粘合剂层施加到背衬的经处理表面上。可采用各种涂布技术，例如刮涂、辊涂等。粘合剂例如还可利用溶剂浇铸技术来施加。或者，可将粘合剂层层压到背衬上。因此，可以使粘合剂预聚合然后施加到背衬上，或例如作为预聚物施加然后在背衬上固化。如上所述，可将剥离衬里施加到上述粘合剂层上。在一些情况下，可能希望通过剥离衬里固化粘合剂。如果需要，可除去背衬的载体，如上所述对背衬的外露面进行处理，以增强对压敏粘合剂的粘合性，这是将本发明贴花施加到另一本发明贴花顶部的应用场合所要求的。

实施例

15 本发明提供下列实施例以说明本发明考虑到的较佳实施方案，但是本发明并不局限于这些实施例。除非另有说明，所有的百分数和份数均用重量表示。

贴花试片制备

以下列方式制备试片。在使用前，用异丙醇洗涤 7.6 厘米×11.4 厘米×0.063 厘米铝试片(2024-T3，购自 Q-Panel Lab Products, Cleveland, OH)三次。将尺寸为 2.54 厘米×11.4 厘米的 3M Scotch Brand 898 高性能带(购自 3M Company, St. Paul, MN)包在试片的一条纵向边缘上，从而使试片的每个相对表面被大约 1.2 厘米的带覆盖。然后，提供三条 2.54 厘米×15.2 厘米的贴花试条，除去它们的剥离衬里。用 2 千克硬橡胶辊滚压两次，沿经洗涤的铝试片宽度方向(7.6 厘米)施加试条；这使得每一试条有 7.6 厘米伸出带状纵向边缘。这样使每一试条得到一个 8.8 厘米的垂片部分，它包括 1.2 厘米宽的带状纵向边缘和试条伸出试片边缘 7.6 厘米的部分。将尺寸与该垂片相同的 3M Scotch Brand 898 高性能带粘到每个垂片的背面，以防止测试时垂片拉伸。在一些例子中，试条沿其整个长度被增强；这在显示那些实施例的表中有注明。评价其上有试条的试片的液体耐受性。还评价它们在室温和较冷温度下的剥离强度，在一些情况下，在置于烃和液压液后进行评价。

测试方法

烃液体耐受性

方法 A

用方法 A 评价用来制备本发明贴花的背衬对烃液体的耐受性。除去背衬的载片，
5 每个膜取 2.85 平方厘米的样品，称重，获得初始平均值，然后全部浸泡在烃液体
PHILJET A Aviation 燃料和 PFA 55-MB(购自 Philips 66 Company, Bartlesville, OK)中。
14 天后，取出样品，擦去表面过多的液体，对每个样品重新称重。浸泡后平均重量
在初始平均重量的 $\pm 10\%$ 范围内的膜评定为“合格”；浸泡后平均重量超出初始平均
重量的 $\pm 10\%$ 的膜评定为“不合格”。

方法 B

10 用方法 B 评价如下文实施例所述那样制得的本发明贴花对烃液体的耐受性。试
片如上文“贴花试片制备”中所述的那样制得，室温下保存 72 小时，然后浸在含有
PHILJET A Aviation 燃料和 PFA 55-MB 的容器内，然后密封容器。剥离衬里留在试
条的垂片部分上。贴花试条的外露边缘在浸泡前没有密封。室温下浸泡 14 天后取出
15 每个试片，擦去过量的液体，用镊子进行测试，以确定试条边缘是否仍与基材粘合。
用肉眼检查试条，将沿整个边缘估计有小于 5%的边缘被提起的试条评定为“合格”。
在浸泡时与试片完全分层、或表现出溶胀、卷曲或从铝板上脱落的迹象、或估计有
大于 5%的边缘被提起的试条均被评定为“不合格”。

在烃液体中浸泡 14 天后，测试一些试片的剥离强度。从液体中取出后，擦拭整
20 个试片的外表面，除去过量的液体。在取出后 1 小时内，按照下述的“剥离强度”(方
法 A)测试每一试片。

液压液耐受性

方法 A

25 用方法 A 评价用来制备本发明贴花的背衬对阻燃液压液的耐受性。测试如“烃
液体耐受性-方法 A”中所述的那样进行，并作下列修改。用阻燃磷酸酯液压液
57SKYDROL 500B-4GL(购自 Aviall, Eagan, MN)代替 PHILJET A Aviation 燃料和 PFA
55-MB，浸泡时间为 30 天。浸泡后平均重量在初始平均重量 $\pm 10\%$ 范围内的膜评定
为“合格”；浸泡后平均重量超出初始平均重量的 $\pm 10\%$ 的膜评定为“不合格”。

方法 B

30 用方法 B 评价本发明贴花对阻燃液压液的耐受性。试片如上文“贴花试片制备”
中所述的那样制得，如上文“烃液体耐受性-方法 B”那样测试，并作下列改动。用

阻燃剂磷酸酯液压液 57SKYDROL 500B-4GL 代替 PHILJET A Aviation 燃料和 PFA 55-MB, 浸泡时间为 30 天。然后取出每个试片, 擦去过量的液体, 用镊子进行测试, 以确定试条边缘是否仍与基材粘合。用肉眼检查试条, 将沿整个边缘估计有小于 5% 的边缘被提起的试条评定为“合格”。在浸泡时与试片完全分层、或表现出溶胀、卷曲或从铝板上脱落的迹象、或估计有大于 5% 的边缘被提起的试条均被评定为“不合格”。在液压液中浸泡 30 天后, 测试一些试片的剥离强度。从液体中取出后, 擦拭整个试片的外表面, 除去过量的液体。在取出后 1 小时内, 按照下述的“剥离强度”(方法 A)测试每一试片。

10 贴合性 方法 A

用方法 A 来评价用于制备本发明贴花的背衬的贴合性。将两块 7.62 厘米×25.4 厘米、厚度为 1 毫米的裸露的铝板相互重叠放置, 得到 5.08 厘米×25.4 厘米的重叠部分。用一排 MS20470 AN470-6-6 通用头铆钉(如《标准飞机手册》第 5 版 64 页所述)经过中心向下并沿重叠部分的长度方向将板铆接在一起。铆钉相隔 2.54 厘米放置, 因此得到的试板通常有 9 个铆钉。在载片上 10.0 厘米×30.5 厘米的背衬样品上层压 3M Brand No. 966 层压带(购自 3M Company, St. Paul, MN)。用小的橡胶辊和手工压力将层压带施加到与载片接触侧相反的背衬面上。除去载片, 从背衬/层压带组件上切下 3 条 5.08 厘米×7.62 厘米的试条。然后除去层压带粘合剂的剥离衬里, 用手沿长度方向将试条施加到铆接的铝板上, 从而使每个试条覆盖 2 个铆钉。用手指压力和/或平的柔软塑料片用力朝下摩擦试条, 以确保与平板与铆钉紧密接触。室温下 48 小时后, 用肉眼评价每一试条的贴合性。铆钉底部整个周围估计有少于 5% 的脱开的那些实施例被评定为“通过”。

方法 B

25 用方法 B 评价如下文实施例所述制得的本发明贴花的贴合性。在从粘合剂上除去剥离衬里后, 如方法 A 所述评价贴合性, 并作下列改动。用贴花试条代替其上粘有层压带的背衬试条。

30 剥离强度 方法 A

在室温下(24℃)评价具有贴花试条的试片的剥离强度。具体地说, 按照 PSTC-1(11/75)测试如上文“贴花试片制备”那样制得的试片, 该制备方法在美国专利 No.

- 5,670,557(Dietz 等人)中有进一步的描述。室温(约 24℃)下放置约 72 小时后,提起每一试条的垂片末端,使试片的带状纵向边缘外露。然后将试片的带状纵向边缘夹在拉伸试验机(装备有 1 千牛静态载荷传感器的 Instron 通用测试仪 #4201 型,购自 Instron Company Corporation, Canton, MA)。将试条的垂片与载荷传感器相连,以 180°
- 5 的角度、30.5 厘米/分钟的速度剥离。以盎司为单位,记录将试条从铝板上拉下所需的剥离粘合力,记录下在 5.1 至 7.6 厘米之间的平均值。评价三条试条,将结果合并起来得到盎司/英寸为单位的平均值,将其转换和标准化成牛顿/100 毫米。

方法 B

- 10 如上文方法 A 所述制得其上有贴花试条的试片并进行评价,并作下列改动。拉伸试验机装有 Instron Environmental Chamber System #3116 型。将每一试片冷却至-51℃,于该温度下平衡 10 分钟。平衡后,测定剥离粘合力,并如方法 A 所述,测定剥离强度。对于在测试时断裂的那些样品,标上记号"b"。断裂的试样在断裂点处的剥离强度平均值高于 35 牛顿/100 毫米。

15

术语表

AA	丙烯酸
3,4-DMT	2,4-双(三氯甲基)-6-(3,4-二甲氧基)苯基-s-三嗪,一种光敏化的交联剂(在美国专利 No. 4,330,590(Vesley)中有所描述)
DYNEON THV 200	四氟乙烯、六氟丙烯和 1,1-二氟乙烯的含氟热塑性三元共聚物,购自 Dyneon LLC, Oakdale, MN
DYNEON THV 400	四氟乙烯、六氟丙烯和 1,1-二氟乙烯的含氟热塑性三元共聚物,购自 Dyneon LLC, Oakdale, MN
DYNEON THV 500	四氟乙烯、六氟丙烯和 1,1-二氟乙烯的含氟热塑性三元共聚物,购自 Dyneon LLC, Oakdale, MN
FLUOROETCH	含氟聚合物预粘合蚀刻剂,认为是钠/萘基,由 Acton Technologies, Inc., Pittston, PA 提供
HDDA	1,6-己二醇二丙烯酸酯交联剂
IOA	丙烯酸异辛酯
IRGACURE 651	2,2-二甲基-2-苯基-苯乙酮,光引发剂,购自 Ciba-Geigy Specialty Chemicals, Corporation, Tarrytown, NY
4-MT	2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基)苯基-s-三嗪(在美国专利

	No. 4,330,590 中有所描述)
PP	聚丙烯
PTFE	聚四氟乙烯
PERSPEX CP-41	未改性的聚甲基丙烯酸甲酯, 购自 ICI Acrylics, Inc., St. Louis, MO
SOLEF 1008	聚偏二氟乙烯膜, 购自 Solvay Polymers Inc., Houston, TX
SOLEF 11010	1,1-二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物膜, 购自 Solvay Polymers Inc., Houston, TX
TEDLAR TAW15AH8	聚氯乙烯膜, 购自 DuPont Films, Baffalo, NY
TEFZEL LZ300	聚四氟乙烯和乙烯的共聚物膜, 购自 DuPont Films, Baffalo, NY
UHMW PE	超高分子量聚乙烯膜
VAZO 64	热引发剂, 购自 ACROS Organics, Pittsburg, PA

在参阅了下列非限制性实施例后, 将会更全面地了解本发明。测试方法以及实施例中给出的所有尺寸均是标称尺寸。

实施例 1

- 5 用螺杆直径为 1.9 厘米、模头宽度为 20.3 厘米的 Haake 挤出机, 采用 165rpm 的螺杆速度和 1.5 米/分钟的片料速度, 将 DYNEON THV 500 挤出到 51 微米的聚对苯二甲酸乙二醇酯载片上至厚度为 88.9 微米 $\pm$ 12 微米, 制得透明的含氟聚合物膜。挤出机模头距离载片大约 1.9 厘米。挤出机有三个区, 区 1 设为 204 $^{\circ}$ C, 区 2 设为 216 $^{\circ}$ C, 区 3 设为 227 $^{\circ}$ C, 模头温度设为 210 $^{\circ}$ C。如上文“烃液体耐受性”(方法 A)、“液
- 10 压液耐受性”(方法 A)和“贴合性”(方法 A)所述, 评价样品的流体耐受性和贴合性。结果示于表 1。

实施例 2

- 用螺杆直径为 1.9 厘米、模头宽度为 20.3 厘米的 Haake 挤出机, 采用 165rpm
- 15 的螺杆速度和 1.5 米/分钟的片料速度, 将 DYNEON THV 400 挤出到 51 微米的聚对苯二甲酸乙二醇酯载片上至厚度为 88.9 微米 $\pm$ 12 微米, 制得透明的含氟聚合物膜。挤出机模头距离载体大约 1.9 厘米。挤出机有三个区, 区 1 设为 193 $^{\circ}$ C, 区 2 设为 216 $^{\circ}$ C, 区 3 设为 232 $^{\circ}$ C, 模头温度设为 243 $^{\circ}$ C。如实施例 1 所述评价样品的流体耐受性

和贴合性。结果示于表 1。

实施例 3

用螺杆直径为 1.9 厘米、模头宽度为 20.3 厘米的 Haake 挤出机，采用 165rpm
5 的螺杆速度和 1.5 米/分钟的片料速度，将 DYNEON THV 200 挤出到 51 微米的聚对
苯二甲酸乙二醇酯载片上至厚度为 88.9 微米 $\pm$ 12 微米，制得透明的含氟聚合物膜。
挤出机模头距离载体大约 1.9 厘米。挤出机有三个区，区 1 设为 204℃，区 2 设为 237
℃，区 3 设为 249℃，模头温度设为 249℃。如实施例 1 所述评价样品的流体耐受性
和贴合性。结果示于表 1。

10

实施例 4

如实施例 1 所述，评价 50.8 微米厚的 TEDLAR TAW15AH8 膜样品的流体耐受
性和贴合性。结果示于表 1。

15

实施例 5

如实施例 1 所述，评价 127 微米厚的 TEFZEL LZ300 膜的流体耐受性和贴合性。
结果示于表 1。

实施例 6

20 用螺杆直径为 1.9 厘米、模头宽度为 20.3 厘米的 Haake 挤出机，采用 165rpm
的螺杆速度和 1.5 米/分钟的片料速度，将 SOLEF 11010 挤出到 51 微米的聚对苯二
甲酸乙二醇酯载片上至厚度为 88.9 微米 $\pm$ 12 微米，制得透明的含氟聚合物膜。挤出
机模头距离载体大约 1.9 厘米。挤出机有三个区，区 1 设为 183℃，区 2 设为 210℃，
区 3 设为 224℃，模头温度设为 232℃。如实施例 1 所述评价样品的流体耐受性和贴
25 合性。结果示于表 1。

对比例 1

用螺杆直径为 1.9 厘米、模头宽度为 20.3 厘米的 Haake 挤出机，采用 165rpm
的螺杆速度和 1.5 米/分钟的片料速度，将 SOLEF 1008 挤出到 51 微米的聚对苯二甲
30 酸乙二醇酯载片上至厚度为 88.9 微米 $\pm$ 12 微米，制得透明的含氟聚合物膜。挤出机
模头距离载体大约 1.9 厘米。挤出机有三个区，区 1 设为 160℃，区 2 设为 202℃，
区 3 设为 224℃，模头温度设为 224℃。如实施例 1 所述评价样品的流体耐受性和贴

合性。结果示于表 1。

对比例 2

用螺杆直径为 1.9 厘米、模头宽度为 20.3 厘米的 Haake 挤出机，采用 165rpm 的螺杆速度和 1.5 米/分钟的片料速度，将 90 份 SOLEF 1008 和 10 份 PERSPEX CP-41 的混合物挤出到 51 微米的聚对苯二甲酸乙二醇酯载片上至厚度为 88.9 微米±12 微米，制得含氟聚合物/丙烯酸类共混物膜。挤出机模头距离载体大约 1.9 厘米。挤出机有三个区，区 1 设为 160℃，区 2 设为 202℃，区 3 设为 224℃，模头温度设为 224℃。如实施例 1 所述评价样品的流体耐受性和贴合性。结果报道在表 1 中。

10

表 1

实施例	背衬	烃液体	液压液	贴合性
1	THV 500	合格	合格	合格
2	THV 400	合格	合格	合格
3	THV 200	合格	合格	合格
4	TEDLAR TAW15AH8	合格	合格	合格
5	TEFZEL LZ300	合格	合格	合格
6	SOLEF 11010	合格	合格	合格
CE1	SOLEF 1008	合格	合格	不合格
CE2	SOLEF 1008/PERSPEX CP-41	合格	合格	不合格

实施例 7

以下列方式提供本发明的贴花。将 1550 克丙烯酸异辛酯(IOA)、172 克丙烯酸(AA)和 0.7 克 IRGACURE 651 光引发剂一起在 4.0 升玻璃瓶中混合，制得预混浆料。给瓶加盖，通过盖中的小孔将氮气加入混合物中。在用氮气吹扫 10 分钟后，轻轻旋转混合物，并将其置于两个 15 瓦黑光灯泡(Sylvania F15T8/350BL 型)的紫外光(UV)辐射下，直至获得肉眼估计粘度约为 1000 厘泊的浆料。中止氮气吹扫和辐照，在预混浆料中加入 3.1 克二丙烯酸己二醇酯(HDDA)、3.0 克 2,4-双(三氯甲基)-6-(3,4-二甲氧基)苯基)-s-三嗪(3,4-DMT)和 3.4 克 IRGACURE 651，将该混合物放入密封瓶内在滚

筒上放置 30 分钟, 使这些物质溶解在预混浆料中, 得到最终的浆料。

用螺杆直径为 1.9 厘米、模头宽度为 20.3 厘米的 Haake 挤出机, 采用 165rpm 的螺杆速度和 1.5 米/分钟的片料速度, 将 DYNEON THV 500 挤出到 51 微米的聚酯载片上至厚度为 88.9 微米 $\pm$ 12 微米, 制得透明的含氟聚合物背衬。挤出机模头距离载体大约 1.9 厘米。挤出机有三个区, 区 1 设为 204℃, 区 2 设为 216℃, 区 3 设为 227℃, 模头温度设为 220℃。下面, 用 Acton Technologies, Inc.(Pittston, PA) 的 FLUOROETCH 方法处理背衬的顶表面。

用台衬刮刀(knife-over-bed)涂布工作台将最终的浆料涂布到含氟聚合物背衬的蚀刻表面上。刀锁定一个位置上, 以保持比所用的含氟聚合物背衬和载片的合并厚度大 50.8 微米的固定缝隙。然后使得到的复合物通过 9.1 米长的 UV 辐照室, 使所得涂布复合物上的最终浆料固化, 辐照室顶部装有灯泡, 灯泡的光谱输出为 300 纳米至 400 纳米, 最大值在 351 纳米处。温度设定点为 15.5℃, 灯泡的强度设定为 3.1 毫瓦/平方厘米。该室用氮气连续吹扫。通过涂布工作台和辐照室的片料速度为 4.6 米/分钟, 导致测得的总能量剂量为 368 毫焦/平方厘米(国立标准和技术研究院 (NIST) 单位)。在从粘合剂侧辐照后, 固化的粘合剂和背衬的最终总厚度约为 132 微米, 这表明固化的粘合剂厚度约为 43 微米。然后将 127 微米的聚乙烯剥离衬里层压到粘合剂外露侧上。然后, 除去聚酯载片, 用 Acton Technologies, Inc. 的 FLUOROETCH 方法处理背衬的另一背面。如上文“烃液体耐受性”(方法 B)、“液压液耐受性”(方法 B)、“贴合性”(方法 B)以及“剥离强度”(方法 A 和 B)中所述, 对获得的贴花进行测试。结果示于表 2。

实施例 8

按照下列方式提供本发明的有颜料的贴花。如上文实施例 7 所述制得最终浆料。通过挤塑 97%(w/w)透明的 DYNEON THV 500 与带 3%(w/w)灰色颜料的 DYNEON THV 200 的共混物(该有颜料的材料由 Americhem, Incorporated, Elgin, IL 制备, 因此所得灰色背衬的颜色符合联邦标准 595B, 颜色 #36320 的规格)的均一混合物, 制得灰色含氟聚合物背衬。如实施例 7 所述, 将该混合物挤出到 51 微米聚酯载片上至厚度为 88.9 微米 $\pm$ 12 微米, 并作如下改动。片料速度为 1.8 米/分钟, 区 1 温度设为 224℃, 区 2 设为 243℃, 区 3 设为 246℃, 模头温度设为 243℃。然后对所得背衬的一侧进行表面处理, 用最终浆料涂布, 辐照, 用聚乙烯剥离衬里覆盖固化的粘合剂, 并对背衬的另一背面进行处理, 这些均如实施例 7 所述。如实施例 7 所述评价所得贴花。结果示于表 2。

实施例 9

按照下列方式提供本发明的贴花。如实施例 7 所述制得预混浆料，并作如下改动。采用 1200 克 IOA、211 克 AA 和 0.5 克 IRGACURE 651 光引发剂。获得预混浆料后，中止氮气吹扫和辐照，加入 2.5 克 3,4-DMT 和 2.8 克 IRGACURE 651 光引发剂，将该混合物放入密封瓶内在滚筒上放置 30 分钟，使这些物质溶解在预混浆料中，得到最终的浆料。如实施例 7 所述，用该浆料来制备并评价贴花。结果示于表 2。

实施例 10

10 重复实施例 9 并作如下改动。所用的含氟聚合物背衬如实施例 8 所述。如实施例 7 所述评价得到的贴花。结果示于表 2。

实施例 11

首先制备溶液聚合物，然后将其涂布并干燥在含氟聚合物背衬上，制得本发明的贴花。更具体地说，在 1 升细口瓶中加入 70 重量份的 IOA、56 重量份的丙烯酸乙酯、14 重量份 AA、260 克乙酸乙酯和 0.42 克过氧化苯甲酰热引发剂。单体溶液用氮气以 1 升/分钟的速度吹扫 2 分钟。将该瓶密封并在 59℃旋转水浴中放置 24 小时。用庚烷稀释得到的聚合物溶液，得到 21%固体溶液。然后，加入 2.1 份含 5%(w/w)N,N'-双-1,2-亚丙基间苯二甲酰胺的甲苯溶液，将最终聚合物溶液倒在含氟聚合物背衬(如上文实施例 7 所述)上，用台衬刮刀涂布工作台涂布。刮刀和台之间的缝隙设为比所用的含氟聚合物背衬与载片的总厚度大 203 微米。在 12 米对流烘箱内干燥该涂布后的背衬。烘箱有三个区，第一个区设为 41℃，第二个区设为 60℃，第三个区设为 82℃。经涂布的背衬以 1.52 米/分钟的速度通过涂布工作台和干燥烘箱。干燥后，背衬和固化的粘合剂的总厚度约为 132 微米，这表明粘合剂厚度约为 43 微米。然后，将 127 微米的聚乙烯剥离衬里层压到粘合剂外露侧上，并将得到的贴花卷拢。最后，在解开后，如实施例 7 所述那样，处理背衬的另一背面。如实施例 7 所述评价所得的贴花。结果示于表 2。

实施例 12

30 重复实施例 11，只是作下列改动。采用的背衬与实施例 10 中所述的相同。如实施例 7 所述那样评价得到的贴花。结果示于表 2。

实施例 13

重复实施例 12, 并作下列改动。将 94 重量份的 IOA、6 重量份的 AA 以及 0.35%(重量)VAZO 64 热引发剂和乙酸乙酯/庚烷(60:40/w:w)的混合物加入瓶内, 得到 39%固体组合物, 制得粘合剂溶液。刮刀和台之间的涂布缝隙设为比所用的含氟聚合物背衬与载片的总厚度大 115 微米。如实施例 7 所述评价得到的贴花。结果示于表 2。

表 2

实施例	颜料	剥离强度 N/100mm		烃液体	液压液	贴合性
		-51℃	24℃			
7	没有	b	168	合格	合格	合格
8	3%灰色	b	180	合格	合格	合格
9	没有	b	140	合格	合格	合格
10	3%灰色	b	222	合格	合格	合格
11	没有	b	173	合格	合格	合格
12	3%灰色	b	182	合格	合格	合格
13	3%灰色	b	145	合格	合格	合格

注意: 上述实施例的所有试条沿其整个长度增强。

实施例 14-22 和对比例 3 和 4

制得一系列带, 其中溶液聚合的粘合剂中的交联剂含量在 0 至 0.38%(重量)范围内。如实施例 11 所述的相同方式制备溶液聚合物, 只是在涂布前, 在溶液聚合物中加入不同含量的 N,N'-双-1,2-亚丙基间苯二甲酰胺交联剂。搅拌该混合物, 直至交联剂完全溶解。然后将得到的混合物涂布到有颜料的含氟聚合物背衬(如上文实施例 8 所述)上, 按照实施例 11 所述进行干燥。表 3 中报道的交联剂总含量以最终干燥的粘合剂组合物的百分数形式给出。如实施例 9 那样评价所得的贴花。结果显示在表 3 中。

表 3

实施例	%x-1	剥离强度(N/100mm)				贴合性
		-51℃	24℃	液压液	烃液体	
14	-0-	b	96	35	98	合格
CE3	0.04	b	107	7	96	合格
15	0.05	b	119	25	109	合格
16	0.08	b	119	35	109	合格
17	0.12	b	128	58	98	合格
18	0.15	b	128	62	107	合格
19	0.19	b	123	68	124	合格
20	0.23	b	133	68	117	合格
21	0.25	b	107	65	105	合格
22	0.28	b	117	54	107	合格
CE4	0.38	b	77	11	79	合格

注意：x-1=交联剂

对比例 5

5 在 0.47 升玻璃瓶中加入 39.75 克 IOA、4.42 克 AA 和 0.02 克 IRGACURE 651 光引发剂。如实施例 7 所述那样进行，得到预混浆料。然后，在预混浆料中加入 0.094 克 HDDA 和 0.086 克 IRGACURE 651 光引发剂，将该混合物放入密封瓶内在滚筒上放置 30 分钟，从而使这些物质溶解在预混浆料中，得到最终的浆料。将最终的浆料涂布到有灰色颜料的含氟聚合物背衬的蚀刻表面(如实施例 10 所述那样制备)上，辐照，用聚乙烯剥离衬里覆盖固化的粘合剂，蚀刻背衬的另一背面，所有这些均如实施例 7 所述那样进行，并作如下改动。片料速度为 2.4 米/分钟，测得的总剂量为 681 毫焦/平方厘米(NIST 单位)。固化的粘合剂与背衬的最终总厚度约为 132 微米，这表明粘合剂厚度约为 43 微米。如实施例 9 所述的那样评价得到的贴花。结果显示在表 4 中。

15

实施例 23

 如对比例 5 所述的那样制备预混浆料，只是使用 41.8 克 IOA、4.6 克 AA 和 0.02 克 IRGACURE 651 光引发剂。然后，在预混浆料中加入 0.085 克 2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基)苯基-s-三嗪(4-MT)和 0.091 克 IRGACURE 651 光引发剂，将该混合物放入密

封瓶内在滚筒上放置 30 分钟,从而使这些物质溶解在预混浆料中,得到最终的浆料。如对比例 5 所述的那样,用该最终浆料制备贴花并作评价。结果显示在表 4 中。

实施例 24

5 重复对比例 5 并作如下改动。用 40.7 克 IOA、4.5 克 AA 和 0.02 克 IRGACURE 651 光引发剂制备预混浆料。然后,在预混浆料中加入 0.052 克 HDDA、0.045 克 4-MT 和 0.05 克 IRGACURE 651 光引发剂,将该混合物放入密封瓶内在滚筒上放置 30 分钟,从而使这些物质溶解在预混浆料中,得到最终的浆料。如对比例 5 所述的那样,用该最终浆料制备贴花并作评价。结果显示在表 4 中。

10

实施例 25

重复对比例 5 并作如下改动。将 611.1 克 IOA、67.9 克 AA 和 0.27 克 IRGACURE 651 光引发剂一起混合在 1 升玻璃瓶内,制得预混浆料。然后,在预混浆料中加入 1.2 克 HDDA、1.36 克 3,4-DMT 和 1.3 克 IRGACURE 651 光引发剂,将该混合物放入密封瓶内在滚筒上放置 30 分钟,从而使这些物质溶解在预混浆料中,得到最终的浆料。如对比例 5 所述的那样,用该最终浆料制备贴花并作评价。结果显示在表 4 中。

15

实施例 26

重复对比例 5 并作如下改动。用 39.4 克 IOA、4.4 克 AA 和 0.02 克 IRGACURE 651 光引发剂制备预混浆料。然后,在预混浆料中加入 0.06 克 HDDA、0.130 克 4-MT 和 0.089 克 IRGACURE 651 光引发剂,将该混合物放入密封瓶内在滚筒上放置 30 分钟,从而使这些物质溶解在预混浆料中,得到最终的浆料。如对比例 5 所述的那样,用该最终浆料制备贴花并作评价。结果显示在表 4 中。

20

实施例 27

25 重复对比例 5,只是用 102.3 克 IOA、13.9 克 AA 和 0.044 克 IRGACURE 651 光引发剂制备预混浆料。然后,在预混浆料中加入 0.21 克 HDDA、0.936 克 IOA/丙烯酸酰氧基二苯甲酮(ABP)为 75:25(w:w)的溶液、以及 0.232 克 IRGACURE 651 光引发剂,将该混合物放入密封瓶内在滚筒上放置 30 分钟,从而使这些物质溶解在预混浆料中,得到最终的浆料。如对比例 5 所述的那样,用该最终浆料制备贴花并作评价。结果显示在表 4 中。

30

表 4

实施例	HDDA x-1 %	其它 x-1%	剥离强度(N/100mm)				贴合性
			-51℃	24℃	液压液	烃液体	
CE5	0.18	没有	26	84	0	7	合格
23	没有	0.18 4-MT	40	79	49	39	合格
24	0.11	0.1 4-MT	44	77	67	47	合格
25	0.18	0.18 3,4-MT	54	110	68	65	合格
26	0.14	0.3 4-MT	39	77	54	44	合格
27	0.18	0.2 ABP	42	112	68	88	合格

注意：x-1=交联剂

对比例 6

- 5 如实施例 11 所述制得贴花，并作如下改动。含氟聚合物背衬的涂布有最终浆料的表面未经蚀刻。在将聚乙烯剥离衬里层压到固化粘合剂外露侧上后，如实施例 7 所述处理背衬的另一背面。如实施例 7 所述那样，评价所得的贴花。结果显示在表 5 中。

10

实施例 28

如实施例 10 所述那样，制备预混浆料。然后，在预混浆料中加入 2.5 克 3,4-DMT 和 2.8 克 IRGACURE 651 光引发剂，将该混合物放入密封瓶内在滚筒上放置 30 分钟，从而使这些物质溶解在预混浆料中，得到最终的浆料。如实施例 7 所述的那样，用该最终浆料制备贴花并作评价。结果显示在表 5 中。

15

实施例 29

- 如实施例 8 所述那样，制备预混浆料。然后，在预混浆料中加入 2.5 克 3,4-DMT 和 2.8 克 IRGACURE 651 光引发剂，将该混合物放入密封瓶内在滚筒上放置 30 分钟，从而使这些物质溶解在预混浆料中，得到最终的浆料。如实施例 9 所述那样，制得含氟聚合物背衬，并作如下改动。在速度为 0.6 米/分钟、宽度为 35.6 厘米下，在具有覆盖了聚硅氧烷电介质的旋转型电极的光辊处理机上，用 1%氢气在氮气中的气体混合物、17 焦/平方厘米的电晕放电处理待涂布粘合剂的背衬表面。如实施例 9 所述那样，将最终的浆料涂布到含氟聚合物背衬的电晕处理过的一面，然后辐照。然后除去载片，用 Acton Technologies, Inc.的 FLUOROETCH 方法处理背衬的另一背面。

20

如实施例 7 所述评价所得的贴花。结果显示在表 5 中。

实施例 30

重复实施例 29，并作如下改动。如实施例 29 所述对含氟聚合物背衬的两个表
5 面进行电晕处理。如实施例 7 所述评价获得的贴花。结果显示在表 5 中。

实施例 31

重复实施例 28，并作如下改动。采用实施例 10 中所述的有颜料的含氟聚合物
10 背衬。如实施例 7 所述评价获得的贴花。结果显示在表 5 中。

实施例 32

重复实施例 29，并作如下改动。采用实施例 10 中所述的有颜料的含氟聚合物
15 背衬。如实施例 7 所述评价获得的贴花。结果显示在表 5 中。

表 5

实施例	粘合剂侧 蚀刻剂	剥离强度(N/100mm)				贴合性
		-51℃	24℃	烃液体	液压液	
CE6	没有	4	7	不合格	不合格	合格
28	FluoroEtch	41	184	合格	合格	合格
29	电晕	319	187	合格	合格	合格
30	电晕	215	182	合格	合格	合格
31	FluoroEtch	59	179	合格	合格	合格
32	电晕	369	201	合格	合格	合格

注：上述实施例中的所有试条沿其整个长度增强。

实施例 33-35

将实施例 25 的尺寸为 7.62 厘米×11.43 厘米的贴花样品施加到大小相同的铝试
20 片(在“贴花试片制备”中有所描述)上。贴花完全覆盖了铝表面。然后，如实施例 9
所述并作如下改动，在室温下放置 1、24 和 48 小时后，测定剥离强度。将试条施加
到铝试片的贴花覆盖的表面上。制得三片这样的试片，每一放置时间用一片。结果
显示在下表 6 中。

表 6

实施例	放置时间(小时)	24℃下的剥离强度 (N/100mm)
33	1	52
34	24	56
35	48	51

实施例 36

5 如实施例 8 所述制备有颜料的含氟聚合物背衬，并作如下改动。将均匀的有颜料的含氟聚合物混合物挤出至厚度为 203 微米±20 微米。然后，处理背衬的顶表面，用最终的浆料涂布，辐照，用聚乙烯剥离衬里覆盖的粘合剂外露侧，所有这些均如实施例 7 所述那样进行。然后，在除去载片后，将尺寸为 61.0 厘米×61.0 厘米的贴花样品放在装备有真空的热成型机(购自 Heartland)中。其上有剥离衬里的贴花表面

10 向下放在热成型机的拖板上，用红外线加热器加热至 120℃至 135℃之间(用红外线传感器测定)。在达到该温度范围后，使拖板移动离开加热器至高度为 30.5 厘米、直径为 45.7 厘米的圆锥形模具上。将模具升至加热的贴花内，从而使贴花与模具周围贴合。随后，立即施加真空以确保贴花与模具之间均匀的紧密接触。约 2 分钟后，将贴花冷却至冷却至大约 24℃，然后解除真空，获得了具有压敏粘合剂的、其内表面

15 面上覆盖了剥离衬里的三维贴花。

对比例 7-14

 如实施例 7 所述，评价购自 3M Company 的几种带产品用作贴花的情况。结果显示在表 7 中。

表 7

实施例	带产品 编号#	背衬/粘合剂	剥离强度 (N/100mm)		烃液体	液压液
			-51℃	24℃		
CE7	855	尼龙/橡胶	5	49	不合格	不合格
CE8	2185	PP/橡胶	86	89	不合格	合格
CE9	63	PTFE/丙烯酸类	2	42	合格	合格
CE10	5498	PTFE/橡胶	12	40	不合格	合格
CE11	5490	PTFE/聚硅氧烷	131	52	不合格	合格
CE12	838	TEDLAR/丙烯酸类	12	72	不合格	不合格
CE13	9325	UHMW PE/丙烯酸 类	5	100	不合格	合格
CE14	5690	PET/丙烯酸类	-	65	合格	不合格

本文引用的所有专利、专利申请和出版物均各自纳入本文作为参考，正如它们单独被纳入作为参考的那样。不脱离本发明范围和精神的各种改动和变化对于本领域技术人员来说是显而易见的。本发明应当不局限于本文为描述目的而提出的那些内容。