



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104144997 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 12

(21) 申请号 201280062844. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 12. 13

C09J 123/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09J 11/00 (2006. 01)

61/579, 302 2011. 12. 22 US

C09J 7/02 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/069361 2012. 12. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/096068 EN 2013. 06. 27

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 S · J · 王 J · 塞斯 马京晶

M · A · 沃尔特斯 V · 布哈蒂

S · W · 巴尼

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会 马慧

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

基于烯烃嵌段共聚物的压敏粘合剂

(57) 摘要

本发明制备了组合物共混物,所述组合物共混物为可热熔融加工的压敏粘合剂。所述组合物共混物包含至少一种烯烃嵌段共聚物、至少一种弹性体聚合物和至少一种增粘树脂。所述组合物共混物还可包含附加组分,诸如,例如至少一种增塑剂。所述组合物共混物可用于通过将所述可热熔融加工的压敏粘合剂共混物组合物设置在基材的至少一部分上来制备诸如条带的制品。

1. 一种组合物共混物, 包含:
至少一种烯烃嵌段共聚物;
至少一种弹性体聚合物; 和
至少一种增粘树脂, 其中所述共混物包含可热熔融加工的压敏粘合剂。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述组合物共混物包含:
10-70 重量%的烯烃嵌段共聚物;
1-70 重量%的弹性体聚合物; 和
10-70 重量%的增粘树脂。
3. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述烯烃嵌段共聚物包含至少一个包含结晶乙烯的嵌段和至少一个包含至少一种 C_3-C_{20} α - 烯烃的嵌段。
4. 根据权利要求 3 所述的组合物, 其中所述至少一个包含结晶乙烯的嵌段占所述烯烃嵌段共聚物的小于 30 重量%。
5. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述烯烃嵌段共聚物具有小于 0.90g/cm^3 (克 / 立方厘米) 的密度, 和约 100°C 至约 120°C 的熔体温度。
6. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述弹性体聚合物具有在 25°C 下以 1 赫兹的速率测得的小于 2×10^6 帕斯卡的储能模量。
7. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述弹性体聚合物包含基于苯乙烯的嵌段共聚物、基于 (甲基) 丙烯酸酯的共聚物或聚烯烃弹性体。
8. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其中所述基于苯乙烯的嵌段共聚物包含苯乙烯 - 异戊二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯 - 异丁烯 - 苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯 - 乙烯 - 丙烯 - 苯乙烯嵌段共聚物或它们的混合物。
9. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其中所述基于 (甲基) 丙烯酸酯的聚合物包含至少一种 C_1-C_{20} 烷基 (甲基) 丙烯酸酯单体。
10. 根据权利要求 9 所述的组合物, 其中所述基于 (甲基) 丙烯酸酯的聚合物还包含至少一种选自 (甲基) 丙烯酸、(甲基) 丙烯酰胺、苯乙烯或取代的苯乙烯的增强单体。
11. 根据权利要求 9 所述的组合物, 其中所述基于 (甲基) 丙烯酸酯的聚合物在小袋内制备。
12. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其中所述聚烯烃弹性体包含聚异丁烯 (PIB)、乙 - 丙烯橡胶 (EPR)、乙烯 - 丙烯 - 二烯单体橡胶 (EPDM)、乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α - 烯烃的共聚物或它们的组合。
13. 根据权利要求 12 所述的组合物, 其中所述聚烯烃弹性体包含乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α - 烯烃的共聚物, 其具有小于 0.87g/cm^3 (克 / 立方厘米) 的密度。
14. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述增粘树脂具有低于 120°C 的软化点。
15. 根据权利要求 1 所述的组合物, 还包含至少一种增塑剂。
16. 一种制品, 包含:
具有第一表面和第二表面的基材; 和
设置在所述基材的所述第一表面的至少一部分上的可热熔融加工的压敏粘合剂共混物组合物, 所述共混物组合物包含:
至少一种烯烃嵌段共聚物;

至少一种弹性体聚合物 ;和
至少一种增粘树脂。

17. 根据权利要求 16 所述的制品,其中所述基材包括膜、隔离衬片、条带背衬、金属箔、板或制品的外表面。

18. 根据权利要求 16 所述的制品,其中所述可热熔融加工的压敏粘合剂共混物组合物具有约 13 微米至约 1.27 毫米 (0.5 密耳至 50 密耳) 的厚度。

19. 根据权利要求 17 所述的制品,其中所述基材包含条带背衬,并且所述制品包含条带。

20. 根据权利要求 19 所述的条带,其中所述条带具有如使用改进型式的 ASTM 测试方法 D3330-90 用聚丙烯基材测得的至少 10 牛顿 / 分米的室温剥离粘附力。

基于烯烃嵌段共聚物的压敏粘合剂

技术领域

[0001] 本发明整体涉及包含烯烃嵌段共聚物的压敏粘合剂组合物。

背景技术

[0002] 粘合剂已用于各种标记、固定、保护、密封和掩蔽用途。粘合剂条带通常包含背衬（或基材）以及粘合剂。一类粘合剂，即压敏粘合剂，对于许多应用是特别有用的。其他类型的可用粘合剂包括热熔融粘合剂，其在室温下为固体，但在升高的温度下变得发粘并且可流动，然后在冷却时重新硬化。

[0003] 压敏粘合剂为本领域中的普通技术人员熟知，其在室温下具有某些特性，这些特性包括以下项：(1) 有力而持久的粘着力；(2) 用不超过指压的压力即可粘附；(3) 具有足够固定在粘附体上的能力；以及 (4) 足够的内聚强度以便使其从粘附体干净地移除。已发现可很好地用作压敏粘合剂的材料为经设计和配制而表现出所需粘弹性，从而使得粘着力、剥离粘附力和剪切强度达到所需平衡的聚合物。用于制备压敏粘合剂最常用的聚合物为天然橡胶、合成橡胶（如，苯乙烯 / 丁二烯共聚物 (SBR) 和苯乙烯 / 异戊二烯 / 苯乙烯 (SIS) 嵌段共聚物）、各种（甲基）丙烯酸酯（如，丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯）共聚物和有机硅。这些类型的材料各有优点和缺点。

[0004] PCT 公布 W02009/029476 (陶氏环球技术有限公司 (Dow Global Technologies, Inc.)) 中描述了粘合剂组合物，其包含：(i) 至少一种乙烯 / α -烯烃共聚体；(ii) 至少一种增粘剂；和 (iii) 油类或低分子量聚合物。

[0005] PCT 公布 W02009/133175 (TESA SE) 描述了一种粘合剂条带，其包含载体和施加至载体的至少一侧的粘合物。所述粘合物包含密度范围为 0.86–0.89g/cm³ 并且最低结晶熔点为 105℃ 的烯烃聚合物，并且包含增粘剂树脂。所述烯烃聚合物包含乙烯或丙烯以及至少一种选自 C2–C10 烯烃的另外共聚单体。其可为嵌段共聚物、接枝聚合物或基于聚丙烯的多相聚合物。

[0006] PCT 公布 W02010/026172 (HENKEL AG&CO KGAA) 描述了一种热熔融喷雾粘合剂，其包含 5–40% 的至少一种基于乙烯的共聚物和至少一种 C3–C20 α -烯烃（通过茂金属聚合催化）、10–65% 的至少一种增粘树脂、0 至 35% 的增塑剂以及 0.01 至 30% 的添加剂。

[0007] PCT 公布 W02011/011729 (BOSTIK INC) 描述了一种热熔融粘合剂，其包含组分的共混物，所述组分包含约 5–50 重量% 的烯烃嵌段共聚物；约 10–70 重量% 的第一增粘树脂；约 0–65 重量% 的不同于第一增粘树脂的第二增粘树脂；约 0–60 重量% 的增塑剂；约 0–20 重量% 的芳族增强用树脂；约 0.1–5 重量% 的稳定剂；和约 1–40 重量% 的第二聚合物。热熔融粘合剂组合物的粘度在 163℃ 下等于或小于约 20,000mPa*s。

发明内容

[0008] 本文公开了压敏粘合剂和包含压敏粘合剂的制品。所述压敏粘合剂为可热熔融加工的组合物共混物。组合物共混物的一些实施例包含至少一种烯烃嵌段共聚物、至少一

种弹性体聚合物和至少一种增粘树脂。在一些实施例中,所述组合物共混物包含 10-70 重量%的烯烃嵌段共聚物、1-70 重量%的弹性体聚合物和 10-70 重量%的增粘树脂。所述组合物共混物可包含附加组分,例如至少一种增塑剂。

[0009] 本发明还公开了粘合剂制品。在一些实施例中,所述制品包含具有第一表面和第二表面的基材,和设置在基材的第一表面的至少一部分上的可热熔融加工的压敏粘合剂共混物组合物。可以使用多种基材。在一些实施例中,所述基材包含条带背衬,并且所述制品包含条带。这些条带制品的一些实施例对诸如聚丙烯的低表面能基材具有高粘附力,如使用改进型式的 ASTM 测试方法 D3330-90 用聚丙烯基材测得的室温剥离粘附力为至少 10 牛顿/分米的条带所证实。

具体实施方式

[0010] 许多类别的压敏粘合剂作为溶液提供,通常为含大量溶剂的溶液。在涂布或分配后,需要移除溶剂以产生粘合剂层。常常通过使用升高温度的加工如用烘箱加热来移除溶剂。这样的溶剂移除步骤可能增加所形成制品的成本,因为溶剂移除需要额外的步骤。不只是所涉及的额外步骤,由于所述溶剂是挥发性的并通常易燃,故这些步骤常常需要专门的照管、防护和设备。此外,粘合剂溶液的装运会增加额外的开支,因为溶剂增加了重量并且由于溶剂的存在而可能需要特殊的装运防护。环境问题也是溶剂型粘合剂体系所伴随的问题,因为即便使用溶剂回收设备,溶剂也很可能释放到环境中。

[0011] 因此,已开发出 100%固体粘合剂体系。其中,这些 100%固体体系为可热熔融加工的粘合剂,包括可热熔融加工的压敏粘合剂。当用热熔融加工代替溶剂加工时出现了难题。使用热熔融递送体系常常难以复制溶剂递送粘合剂层的性质。具体地讲,因为粘合剂必须通过挤出机或其他热熔融加工设备,故可使用的聚合物熔体粘度和分子量将受限制。例如,可能由于热熔融加工的分子量限制而难以产生具有高剪切性能的粘合剂。

[0012] 因此,仍需要可热熔融加工的新压敏粘合剂。本文公开了包含至少一种烯烃嵌段共聚物的组合物共混物。嵌段共聚物为具有通式结构 AB、ABA 或 $(AB)_n$ 的聚合物,其中 A 嵌段为热塑性“硬”嵌段而 B 嵌段为弹性体“软”嵌段。在室温下,硬嵌段聚结以形成物理交联。然而,在加热时物理交联溶解并且聚合物变为可流动的。在冷却时,物理交联重新形成。这赋予嵌段共聚物所需的可热熔融加工性但仍具有高室温内聚强度。本发明所公开的组合物共混物除至少一种烯烃嵌段共聚物之外还包含至少一种弹性体聚合物和至少一种增粘树脂。所述共混物包含可热熔融加工的压敏粘合剂。这些压敏粘合剂可用于制备诸如条带的制品。

[0013] 除非另外指明,否则说明书和权利要求书中所使用的所有表达特征尺寸、量和物理特性的数值均应理解成由术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均为近似值,这些近似值可以根据本领域的技术人员使用本文所公开的教导内容寻求获得的期望性质而变化。以端点表述的数值范围包括归入该范围内的所有数值(例如,1 到 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5)以及该范围内的任何范围。

[0014] 如本说明书以及所附权利要求中所用,单数形式“一个”、“一种”和“所述”涵盖具有多个指代物的实施例,除非该内容另外明确指出。例如,提及“一层”可涵盖具有一层、两

层或多层的实施例。如本说明书以及附加的权利要求书中所使用,术语“或”一般以包含“和/或”的意思使用,除非内容有另外清楚的表述。

[0015] 如本文所用,术语“粘合剂”指可用于将两个粘合体粘附在一起的聚合物组合物。粘合剂的例子有压敏粘合剂。

[0016] 本领域中的普通技术人员熟知,压敏粘合剂组合物具有包括以下特性在内的特性:(1) 有力且持久的粘着力;(2) 用不超过指压的压力即可粘附;(3) 具有足够固定在粘合体上的能力;以及(4) 足够的内聚强度,以便干净地从粘合体上可移去。已发现可很好地用作压敏粘合剂的材料为经设计和配制而表现出所需粘弹性,从而使得粘着力、剥离粘附力和剪切保持强度达到所需平衡的聚合物。得到适当的性质平衡不是一个简单的过程。

[0017] 如本文所用,术语“可热熔融加工的”意指材料能够被热熔融加工而无显著劣化。

[0018] 如本文所用,术语“重量%”和“%重量”可互换使用,是指每 100 总份组合物中组分的重量份数。

[0019] 术语“玻璃化转变温度”和“T_g”可互换地使用,指材料或混合物的玻璃化转变温度。除非另外指明,否则玻璃化转变温度值通过差示扫描量热法(DSC)测定。

[0020] 如本文所用,术语“储能模量”对于材料和混合物而言具有其典型的材料科学含义,是指通过动态力学分析(DMA)技术所测定的储能模量值,除非另外指明。

[0021] 本发明的组合物共混物包含至少一种烯烃嵌段共聚物、至少一种弹性体聚合物和至少一种增粘树脂。所述共混物包含可热熔融加工的压敏粘合剂。所述共混物还可包含附加的任选添加剂。

[0022] 在一些实施例中,所述组合物共混物包含 10-70 重量%的烯烃嵌段共聚物、1-70 重量%的弹性体聚合物和 10-70 重量%的增粘树脂。

[0023] 出于多种原因,希望将烯烃嵌段共聚物用于可热熔融加工的压敏粘合剂中。这些材料不仅具有上述嵌段共聚物的所需特性而且具有其他所需特性,例如对低表面能基材的良好粘附力,并且源自易得的原料例如乙烯和 α -烯烃。这些材料中存在的所需嵌段共聚物特征为物理交联,所述物理交联在室温和略高温下存在以赋予聚合物良好的内聚强度,但易于在热熔融加工温度下熔融以允许热熔融共混和涂布。

[0024] 由于越来越多的诸如塑料的低表面能材料掺入到制品中并且具有粘合剂和粘合剂制品(例如条带)需要粘附的低表面能表面,对低表面能基材的粘附力变得日益重要。这些低表面能材料中的许多材料为烯烃或基于烯烃,因此烯烃嵌段共聚物对这些材料具有高亲和力并且对这些表面提供良好粘附力。

[0025] 然而,作为一种类型,烯烃嵌段共聚物材料与例如发现作为压敏粘合剂具有很多用途的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物相比往往具有较高的储能平台模量(storage plateau moduli)。此高储能平台模量可通过添加高水平的添加剂例如增粘剂和增塑剂来补偿,但是添加高水平的此类添加剂可不利地影响压敏粘合剂特性。具体地讲,高水平的此类添加剂可导致压敏粘合剂的震动剥离(shocky peel)及其内聚强度降低。压敏粘合剂通常需要平滑剥离而非震动剥离,因为震动剥离是不一致的,剥离力在一些点处非常高而在其他点处非常低。内聚强度的降低也是不可取的,因为如上所述,降低的内聚强度会导致较低的剪切强度。

[0026] 在本发明中,已制备得到组合物共混物,所述组合物共混物能够补偿烯烃嵌段共

聚物材料的较高储能平台模量而不损失所需压敏粘合剂特性（即，对低表面能基材的高粘附力，平滑而非震动剥离和高内聚强度（例如剪切保持力中所反映的））。

[0027] 多种烯烃嵌段共聚物材料适用于本发明的组合物共混物中。特别有用的是烯烃嵌段共聚物，其包含至少一个结晶乙烯硬嵌段和至少一个含有至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃的软嵌段。一般来讲，合适的烯烃嵌段共聚物为其中所述至少一个结晶乙烯硬嵌段占烯烃嵌段共聚物的小于 30 重量%的烯烃嵌段共聚物。在一些实施例中，所述至少一个结晶乙烯硬嵌段占烯烃嵌段共聚物的小于 15 重量%。

[0028] 在一些实施例中，烯烃嵌段共聚物具有小于 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ （克/立方厘米）的密度，和约 100°C 至约 120°C 的熔体温度。在一些实施例中，熔体温度为约 110°C 至约 120°C 。已经发现的是，具有这些参数的烯烃嵌段共聚物对于热熔融加工和良好的压敏粘合剂特性而言均特别有用。

[0029] 合适的烯烃嵌段共聚物材料的例子描述于 PCT 专利公布 No. W02009/029476（陶氏环球技术有限公司）中并且使用 INSITE 催化剂“chain shuttling technology（链穿梭技术）”制备，如例如 PCT 专利公布 No. W02005/090427、W02005/090426 和 W02005/090425 以及 US 专利公布 No2006/199939 中所述。特别有用的是可以商品名 INFUSE 从密歇根州米德兰的陶氏化学公司（DOW Chemical Company, Midland, MI）商购获得的那些聚合物。合适的材料包括 INFUSE 嵌段共聚物 D9817.10、D9817.15、D9807.10 和 D9807.15，其中 INFUSE D9807.15 是特别合适的。

[0030] 共混物组合物还包含弹性体聚合物。弹性体聚合物往往与烯烃嵌段共聚物材料具有良好的相容性并且能够缓和烯烃嵌段共聚物材料的较高储能平台模量性质。弹性体聚合物结合增粘树脂以及任何其他任选的添加剂，能够向压敏粘合剂（与例如需要加热以变得发粘而在室温下不发粘的热熔融粘合剂相反）赋予所需特性，即高的低表面能粘附力、与震动剥离相对的平滑剥离以及良好的内聚强度，如通过剪切保持力所证实。

[0031] 多种弹性体聚合物是合适的。一般来讲，弹性体聚合物具有在 25°C 下以 1 赫兹的速率测得的小于 2×10^6 帕斯卡的储能模量。可使用本领域中常见的动态力学分析（DMA）技术来测量模量。合适的弹性体聚合物的例子包括基于苯乙烯的嵌段共聚物、基于（甲基）丙烯酸酯的共聚物、聚烯烃弹性体等。

[0032] 在一些实施例中，弹性体聚合物包含基于苯乙烯的嵌段共聚物。合适的基于苯乙烯的嵌段共聚物的例子包括苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物及其混合物。合适的基于苯乙烯的材料例子包括可以商品名“KRATON”例如 KRATON D1161、KRATON D1118、KRATON G1657 等从德克萨斯州休斯敦的科腾公司（Kraton Corp., Houston, TX）商购获得的材料。

[0033] 在一些实施例中，弹性体聚合物包含基于（甲基）丙烯酸酯的聚合物。一般来讲，合适的基于（甲基）丙烯酸酯的聚合物为无规共聚物并且包含（甲基）丙烯酸酯单体并且可包含额外的可共聚单体。合适的基于（甲基）丙烯酸酯的聚合物的例子包括包含至少一种 C_1-C_{20} 烷基（甲基）丙烯酸酯单体的那些。此类聚合物如例如美国专利 No. Re24906（Ulrich）中所述通过（甲基）丙烯酸酯共聚单体的聚合制备。所述聚合物常常包含“增强用共聚单体”。增强用共聚单体为作为均聚物通常具有为 20°C 或更高的 T_g 的单

体。增强单体常常为酸性或碱性共聚单体。一般来讲,随着(甲基)丙烯酸酯无规酸性共聚物的制备中使用的增强单体的比例增大,自聚合物形成的所得粘合剂的内聚强度增大。

[0034] 通常,可调整弹性体(甲基)丙烯酸酯共聚物以使所得的玻璃化转变温度(T_g)低于约 0°C 。此类共聚物通常衍生自包含约 40 重量%至约 98 重量%、常常至少 70 重量%或至少 85 重量%或甚至约 90 重量%的至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单体,所述(甲基)丙烯酸烷基酯作为均聚物的 T_g 低于约 0°C 。

[0035] 此类(甲基)丙烯酸烷基酯单体的例子为其中烷基包含约 4 个碳原子至约 12 个碳原子的那些,并且包括但不限于丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异癸酯,以及它们的混合物。

[0036] 增强用共聚单体的例子包括(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、取代的丙烯酰胺如 N,N-二甲基丙烯酰胺、衣康酸、(甲基)丙烯腈、醋酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸氰基乙酯、N-乙烯基己内酰胺、马来酸酐、丙烯酸羟烷基酯、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基丙烯酰胺、 β -羧乙基丙烯酸酯、新癸酸、新壬酸、新戊酸、2-乙基己酸或丙酸的乙烯基酯、偏二氯乙烯、苯乙烯、取代的苯乙烯、乙烯基甲苯和烷基乙烯基醚。特别合适的是丙烯酸。可以任何合适的比例使用所述可共聚的增强单体,只要所得(甲基)丙烯酸酯共聚物的 T_g 低于约 0°C 即可。通常,增强单体占(甲基)丙烯酸酯共聚物的约 2 重量%至约 50 重量%或约 5 重量%至约 30 重量%。

[0037] 在某些实施例中,弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物衍生自约 1 重量%至约 20 重量%的丙烯酸和约 99 重量%至约 80 重量%的丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯或丙烯酸正丁酯中的至少一者。在一些实施例中,弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物衍生自约 2 重量%至约 10 重量%的丙烯酸和约 90 重量%至约 98 重量%的丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯或丙烯酸正丁酯中的至少一者。

[0038] 特别合适的一类弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物为含在热塑性小袋内的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物。通常,这些共聚物自身即为粘合剂。这些粘合剂和制备其的方法见述于例如美国专利号 No. 5, 804, 610 (Hamer 等人) 和 No. 6, 294, 249 (Hamer 等人) 中。小袋中(甲基)丙烯酸酯聚合物的聚合为这些固有地发粘的聚合物提供非常方便的处理和分配。

[0039] 上面的专利公开提供了制备包装起来的粘弹性组合物如压敏粘合剂的方法,其中所述包装材料在聚合后保留下来(并因此成为最终产品的一部分)。所述方法包括:

[0040] (a) 提供预粘合剂组合物,所述预粘合剂组合物在暴露于透射能量时聚合以提供可热熔融加工的(甲基)丙烯酸酯无规共聚物粘合剂;

[0041] (b) 用包装材料基本围绕所述预粘合剂组合物;

[0042] (c) 将预粘合剂组合物暴露于能够使预粘合剂组合物聚合的透射能量;和

[0043] (d) 使预粘合剂组合物进行聚合以提供可热熔融加工的(甲基)丙烯酸酯无规共聚物粘合剂。

[0044] 包装材料选择为使得在将可热熔融加工的(甲基)丙烯酸酯无规共聚物粘合剂组合物与包装材料熔融并混合在一起时其基本不会不利地影响可热熔融加工的(甲基)丙烯酸酯无规共聚物粘合剂组合物的期望粘合剂特性。可通过选择预粘合剂组合物、包装材料以及其他因素来控制期望的粘合剂特性,例如剥离强度和剪切强度。预粘合剂组合物在暴

露于透射能量时聚合。

[0045] 一般来讲,所述预聚合混合物为单体混合物,其包含 50-100 重量份的一种或多种非叔烷醇的单体丙烯酸或甲基丙烯酸酯,并且所述烷基基团具有 1-20 个碳原子(例如,3-18 个碳原子)。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、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异冰片酯和丙烯酸十二烷基酯。还可用的是芳族丙烯酸酯、含芳基基团的丙烯酸酯,例如丙烯酸苄酯和丙烯酸环苄酯。预聚合混合物还可包含约 0 至 50 份的共聚单体。一类可用的共聚单体包括均聚物玻璃化转变温度高于丙烯酸酯均聚物的玻璃化转变温度、有时称为增强用共聚单体的那些。属于这一类的合适的共聚单体的例子包括丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、取代的丙烯酰胺如 N,N-二甲基丙烯酰胺、衣康酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸氰基乙酯、N-乙烯基己内酰胺、马来酸酐、丙烯酸羟烷基酯、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基丙烯酰胺、 β -羧乙基丙烯酸酯、新癸酸、新壬酸、新戊酸、2-乙基己酸或丙酸的乙基酯(例如可以商品名“Vynates”得自康涅狄格州丹伯里的联合碳化物公司(Union Carbide Corp., Danbury, Conn.))、偏二氯乙烯、苯乙烯、乙烯基甲苯和烷基乙烯基醚。

[0046] 一般来讲,预粘合剂组合物包含适当的引发剂,通常为光引发剂。可用的光引发剂包括取代的苯乙酮(如苄基二甲基缩酮和 1-羟基环己基苯基酮)、取代的 α -酮醇(如 2-甲基-2-羟基苯丙酮)、苯偶姻醚(如苯偶姻甲基醚、苯偶姻异丙基醚)、取代的苯偶姻醚(如茴香偶姻甲基醚)、芳族磺酰氯和光活性脞。光引发剂可以每 100 份总单体约 0.001 至约 5.0 重量份、通常每 100 份总单体约 0.01 至约 5.0 重量份、更通常每 100 份总单体 0.1 至 0.5 重量份的量使用。

[0047] 通常,聚合的预聚合物混合物的重均分子量可在约 50,000 至约 3,000,000 范围内,或者约 100,000 至约 1,800,000 范围内,更通常约 200,000 至约 1,500,000 范围内。

[0048] 在一些实施例中,弹性体聚合物包含聚烯烃弹性体。合适的聚烯烃弹性体的例子包括聚异丁烯(PIB)、乙-丙烯橡胶(EPR)、乙烯-丙烯-二烯单体橡胶(EPDM)、乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃的共聚物或它们的组合。在一些实施例中,聚烯烃弹性体包含乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃的共聚物,其具有小于 0.87g/cm^3 (克/立方厘米)的密度。合适的聚烯烃弹性体的例子包括以下市售材料:商购自新泽西州弗伦翰公园的巴斯夫公司(BASF Florham Park, NJ)的 OPPANOL B15(PIB)和 OPPANOL B30(PIB);得自俄亥俄州阿克伦的朗盛公司(LANXESS, Akron, OH)的 Keltan1200A(EPR);得自德克萨斯州休斯敦的埃克森美孚公司(ExxonMobil Corp. Houston, TX)的 VISTAMAXX6206(EPR);和得自德克萨斯州自由港的陶氏化学公司(DOW Chemical Corp., Freeport, TX)的 ENGAGE8130(乙烯-辛烯-共聚物)。尤其可用的是 OPPANOL B15、OPPANOL B30、Keltan1200A 和 ENGAGE8130。

[0049] 所述组合物共混物还包含与组合物共混物的其他组分至少部分相容的至少一种增粘树脂。常常使用两种或更多种增粘树脂的组合。通常,增粘树脂或树脂组合具有低于 120°C 的软化点。在一些实施例中,增粘树脂或树脂组合的软化点低于 110°C 、低于 100°C 或甚至 95°C 。软化点低于 95°C 的增粘树脂在一些实施例中可为特别有用的。合适的增粘树脂包括例如萜烯酚醛树脂、松香、松香酯、氢化松香的酯、合成烃树脂以及它们的

组合。多种可商购获得的增粘树脂是可获得的并且适用于组合物共混物中。合适的增粘树脂的例子包括以下可商购获得的增粘树脂：商购自特拉华州威灵顿的赫克力士公司 (Hercules Inc., Wilmington, DE) 的 FORAL85、PICCOLYTE AO 和 HERCOLYN D 树脂；商购自德克萨斯州休斯顿的埃克森美孚公司的 ESCOREZ2520 和 ESCOREZ5300；商购自田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司 (Eastman Chemical, Kingsport, TN) 的 STAYBELITE Ester3-E、REGALREZ1094 和 REGALITE R1090；商购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的克雷威利公司 (CRAY VALLEY, Exton, PA) 的 WINGTACK ET；商购自韩国京畿道市的可隆股份有限公司 (Kolon Industries Corp., City Kyunggi-Do, Korea) 的 SUKOREZ100 和 SUKOREZ110。尤其合适的增粘树脂包括以下可商购获得的增粘树脂：FORAL85、ESCOREZ5300、REGALITE R1090、WINGTACK ET 和 SUKOREZ100。

[0050] 所述组合物共混物除了上述弹性体聚合物和增粘树脂之外可另外包含其他添加剂，只要添加剂不会不利地影响压敏粘合剂的可热熔融加工性或粘合剂特性。这些添加剂可包括例如增塑剂、交联剂、UV 稳定剂、抗静电剂、着色剂、抗氧化剂、杀真菌剂、杀细菌剂、有机和 / 或无机填料颗粒等。

[0051] 任选地，可向组合物共混物中加入低水平的增塑剂（例如低于约 10 重量份）。多种描述为“增塑剂”的可商购获得的材料都是合适的，只要所加增塑剂与组合物共混物的其他组分相容即可。代表性的增塑剂包括聚氧乙烯芳基醚、己二酸二烷基酯、磷酸 2- 乙基己基二苯酯、磷酸叔丁基苯基二苯酯、己二酸二 (2- 乙基己基) 酯、甲苯磺酰胺、二苯甲酸二丙二醇酯、聚乙二醇二苯甲酸酯、聚氧丙烯芳基醚、二丁氧基乙氧基乙基缩甲醛和己二酸二丁氧基乙氧基乙酯。尤其合适的是可商购自俄亥俄州克里夫兰的菲洛公司 (Ferro Corp., Cleveland, OH) 的增塑剂 SANTICIZER141 (2- 乙基己基二苯基磷酸酯)。

[0052] 本发明的压敏粘合剂可通过多种热熔融技术制备。一般来讲，所述方法包括提供热熔融混合设备，向热熔融混合设备提供烯烃嵌段共聚物、弹性体聚合物、增粘树脂和任意光学添加剂以制备可热熔融加工的混合物，将可热熔融加工的混合物混合以形成组合物共混物，从热熔融混合设备中移除共混物，并形成可热熔融加工的压敏粘合剂。

[0053] 多种热熔融混合技术适于制备本发明的压敏粘合剂，这些技术使用多种热熔融混合设备。既可以使用间歇混合设备又可以使用连续混合设备。间歇式方法的例子包括使用 BRABENDER（例如可从新泽西州南哈肯萨克 C.W. 布拉本德仪器公司 (C.W. Brabender Instruments, Inc.; South Hackensack, NJ) 商购获得的 BRABENDER PREP CENTER) 或 BANBURY 内混式与辊轧式设备（例如可从康乃狄克州安索尼亚法雷尔公司 (Farrel Co.; Ansonia, CN) 获得的设备）的那些。连续方法的例子包括单螺杆挤出、双螺杆挤出、圆盘挤出、往复式单螺杆挤出和销钉机简单螺杆挤出。连续方法可采用分配元件、销钉混合元件、静态混合元件和分散元件如 MADDOCK 混合元件和 SAXTON 混合元件。可以使用单个热熔融混合设备或者可以使用热熔融混合设备的组合来制备本发明的热熔融共混物和压敏粘合剂。在一些实施例中，可能可取的是使用不止一件热熔融混合设备。例如，可以使用一台挤出机（例如单螺杆挤出机）来热熔融加工容纳在热塑性小袋内的可热熔融加工的弹性体（甲基）丙烯酸酯无规共聚物。该挤出机的输出可被进给到第二挤出机（例如双螺杆挤出机）中以与其他的组分热熔融混合。

[0054] 将热熔融混合的输出涂布到基材上以形成粘合剂层。如果使用间歇装置，可以从

装置取出热熔融共混物、置于热熔融涂布机或挤出机中并涂布到基材上。如果使用挤出机来制备热熔融共混物,可以将共混物直接挤出到基材上以连续的形成方法形成粘合剂层。在连续形成方法中,可以将粘合剂拉出膜模头并随后接触移动的塑料幅材或其他合适的基材。如果要使粘合剂为胶带的一部分,则基材可为条带背衬。在一些方法中,将条带背衬材料与粘合剂从膜模头共挤出并然后将所述多层构造冷却而在单个涂布步骤中形成胶带。如果要使粘合剂为无基材胶带,则粘合剂层可为自支撑膜,基材可为隔离衬片或其他剥离基材。形成后,可通过使用直接方法(例如冷却辊或水浴)和间接方法(例如空气或气体喷射)骤冷来使粘合剂层或膜硬化。

[0055] 上述方法可用于形成一系列广泛的粘合剂制品。这些制品包含具有第一表面和第二表面的基材,和设置在基材的第一表面的至少一部分上的可热熔融加工的压敏粘合剂。所述可热熔融加工的压敏粘合剂包含上述组合物共混物。

[0056] 多种基材适用于本发明的制品中。合适基材的例子包括膜、隔离衬片、条带背衬、金属箔、板、制品的外表面等等。基材可为刚性或柔性的。刚性基材的例子包括玻璃片材、刚性聚合物片材和器件表面(例如金属)。柔性基材的例子包括膜、片材、箔、条带背衬、隔离衬片等。基材可包含聚合物材料、玻璃材料、陶瓷材料、含金属材料(如金属或金属氧化物),或它们的组合。基材可包含材料的多层,例如支承层、底漆层、硬涂层、装饰设计等。

[0057] 膜基材的例子包括聚合物膜,例如包含下列物质的那些:聚碳酸酯、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯)、聚氨酯、聚(甲基)丙烯酸酯(例如,聚甲基丙烯酸甲酯)、聚乙烯醇、聚烯烃(例如聚乙烯和聚丙烯)、聚氯乙烯、聚酰亚胺、三醋酸纤维素、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物,等等。

[0058] 隔离衬片的例子包括纸张,如牛皮纸,或聚合物膜,如聚乙烯、聚丙烯或聚酯。可将衬片的至少一个表面用隔离剂(例如有机硅、含氟化合物或其他基于低表面能的剥离材料)处理以提供隔离衬片。合适的隔离衬片和用于处理衬片的方法在(例如)美国专利 No. 4, 472, 480、No. 4, 980, 443 和 No. 4, 736, 048 中有所描述。衬片可在其被赋予粘合剂的表面上具有微结构以在粘合剂膜的表面上形成微结构。然后可移除衬片使具有微结构化表面的粘合剂膜暴露。

[0059] 条带背衬的例子包括聚合物膜(例如上述的那些)、金属膜、纸张、皱纹纸、泡沫等。在一些实施例中,条带背衬包括剥离表面(通常称为低粘附力背胶层或 LAB),位于与涂布有压敏粘合剂的表面相对的表面上。此 LAB 表面允许制品卷起和展开。

[0060] 金属箔的例子包括金属或金属合金薄膜,例如铝箔、锡箔等。

[0061] 板的例子包括玻璃板和聚合物板。通常这些聚合物板像玻璃一样是透明的。聚合物板的例子包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)板和聚碳酸酯(PC)板。

[0062] 可热熔融加工的压敏粘合剂层根据期望的制品用途、基材的性质等可具有范围广泛的厚度。通常,可热熔融加工的压敏粘合剂具有约 13 微米至约 1.27 毫米(0.5 密耳至 50 密耳)的厚度。

[0063] 特别合适的制品为条带制品,其中所述基材包含条带背衬。如上所述,多种条带背衬是合适的。尤其合适的条带背衬为聚合物膜。

[0064] 如前所述,由本发明的组合物共混物制备的压敏粘合剂的所需特征之一是其良好粘附到低表面能基材的能力。此粘附力可通过对例如烯烃基材如聚丙烯的粘附力来展示。

可通过测试条带与低表面能表面之间形成的粘结的剥离强度来测试粘附力。例如,可按上述制备条带制品并使用改进型式的 ASTM 测试方法 D3330-90 用聚丙烯基材而非不锈钢基材来测试 180° 剥离粘附力。在一些实施例中,本发明的条带对聚丙烯的剥离粘附力为至少 10 牛顿 / 分米。

[0065] 本发明包括如下实施例。

[0066] 在各实施例中为组合物共混物。第一实施例包括一种组合物共混物,所述组合物共混物包含:至少一种烯烃嵌段共聚物;至少一种弹性体聚合物;和至少一种增粘树脂,其中所述共混物包含可热熔融加工的压敏粘合剂。

[0067] 实施例 2 为根据实施例 1 所述的组合物,其中所述组合物共混物包含:10-70 重量%的烯烃嵌段共聚物;1-70 重量%的弹性体聚合物;和 10-70 重量%的增粘树脂。

[0068] 实施例 3 为根据实施例 1 或 2 所述的组合物,其中所述烯烃嵌段共聚物包含至少一个包含结晶乙烯的嵌段和至少一个包含至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃的嵌段。

[0069] 实施例 4 为根据实施例 3 所述的组合物,其中所述至少一个包含结晶乙烯的嵌段占所述烯烃嵌段共聚物的小于 30 重量%。

[0070] 实施例 5 为根据实施例 3 所述的组合物,其中所述至少一个包含结晶乙烯的嵌段占所述烯烃嵌段共聚物的小于 15 重量%。

[0071] 实施例 6 为根据实施例 1-5 中任一项所述的组合物,其中所述烯烃嵌段共聚物具有小于 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ (克 / 立方厘米) 的密度,和约 100°C 至约 120°C 的熔体温度。

[0072] 实施例 7 为根据实施例 1-5 中任一项所述的组合物,其中所述烯烃嵌段共聚物具有小于 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ (克 / 立方厘米) 的密度和约 110°C 至约 120°C 的熔体温度。

[0073] 实施例 8 为根据实施例 1-7 中任一项所述的组合物,其中所述弹性体聚合物具有在 25°C 下以 1 赫兹的速率测得的小于 2×10^6 帕斯卡的储能模量。

[0074] 实施例 9 为根据实施例 1-8 中任一项所述的组合物,其中所述弹性体聚合物包含基于苯乙烯的嵌段共聚物、基于(甲基)丙烯酸酯的共聚物或聚烯烃弹性体。

[0075] 实施例 10 为根据实施例 9 所述的组合物,其中所述基于苯乙烯的嵌段共聚物包含苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物或它们的混合物。

[0076] 实施例 11 为根据实施例 9 所述的组合物,其中所述基于(甲基)丙烯酸酯的聚合物包含至少一种 C_1-C_{20} 烷基(甲基)丙烯酸酯单体。

[0077] 实施例 12 为根据实施例 11 所述的组合物,其中所述基于(甲基)丙烯酸酯的聚合物还包含至少一种选自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯或取代的苯乙烯的增强单体。

[0078] 实施例 13 为根据实施例 11 或 12 所述的组合物,其中所述基于(甲基)丙烯酸酯的聚合物在小袋内制备。

[0079] 实施例 14 为根据实施例 9 所述的组合物,其中所述聚烯烃弹性体包含聚异丁烯(PIB)、乙-丙烯橡胶(EPR)、乙烯-丙烯-二烯单体橡胶(EPDM)、乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃的共聚物或它们的组合。

[0080] 实施例 15 为根据实施例 14 所述的组合物,其中所述聚烯烃弹性体包含乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃的共聚物,其具有小于 $0.87\text{g}/\text{cm}^3$ (克 / 立方厘米) 的密度。

[0081] 实施例 16 为根据实施例 1-15 中任一项所述的组合物,其中所述增粘树脂具有低于 120℃的软化点。

[0082] 实施例 17 为根据实施例 1-16 中任一项所述的组合物,其中所述增粘树脂具有低于 95℃的软化点。

[0083] 实施例 18 为根据实施例 1-17 中任一项所述的组合物,还包含至少一种增塑剂。

[0084] 在各实施例中为制品。实施例 19 为一种制品,所述制品包括:具有第一表面和第二表面的基材;和设置在所述基材的所述第一表面的至少一部分上的可热熔融加工的压敏粘合剂,所述共混物组合物包含:至少一种烯烃嵌段共聚物;至少一种弹性体聚合物;和至少一种增粘树脂。

[0085] 实施例 20 为根据实施例 19 所述的制品,其中所述基材包括膜、隔离衬片、条带背衬、金属箔、板或制品的外表面。

[0086] 实施例 21 为根据实施例 19 或 20 所述的制品,其中所述可热熔融加工的压敏粘合剂包含:10-70 重量%的烯烃嵌段共聚物;1-70 重量%的弹性体聚合物;和 10-70 重量%的增粘树脂。

[0087] 实施例 22 为根据实施例 19-21 中任一项所述的制品,其中所述烯烃嵌段共聚物包含至少一个包含结晶乙烯的嵌段和至少一个包含至少一种 C_3-C_{20} α -烯烃的嵌段。

[0088] 实施例 23 为根据实施例 22 所述的制品,其中所述至少一个包含结晶乙烯的嵌段占所述烯烃嵌段共聚物的小于 30 重量%。

[0089] 实施例 24 为根据实施例 22 所述的制品,其中所述至少一个包含结晶乙烯的嵌段占所述烯烃嵌段共聚物的小于 15 重量%。

[0090] 实施例 25 为根据实施例 19-24 中任一项所述的制品,其中所述烯烃嵌段共聚物具有小于 0.90g/cm³(克/立方厘米)的密度,和约 100℃至约 120℃的熔体温度。

[0091] 实施例 26 为根据实施例 19-24 中任一项所述的制品,其中所述烯烃嵌段共聚物具有小于 0.90g/cm³(克/立方厘米)的密度,和约 110℃至约 120℃的熔体温度。

[0092] 实施例 27 为根据实施例 19-26 中任一项所述的制品,其中所述弹性体聚合物具有在 25℃下以 1 赫兹的速率测得的小于 2×10^6 帕斯卡的储能模量。

[0093] 实施例 28 为根据实施例 19-27 中任一项所述的制品,其中所述弹性体聚合物包含基于苯乙烯的嵌段共聚物、基于(甲基)丙烯酸酯的共聚物或聚烯烃弹性体。

[0094] 实施例 29 为根据实施例 28 所述的制品,其中所述基于苯乙烯的嵌段共聚物包含苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物或它们的混合物。

[0095] 实施例 30 为根据实施例 28 所述的制品,其中所述基于(甲基)丙烯酸酯的聚合物包含至少一种 C_1-C_{20} 烷基(甲基)丙烯酸酯单体。

[0096] 实施例 31 为根据实施例 30 所述的制品,其中所述基于(甲基)丙烯酸酯的聚合物还包含至少一种选自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯或取代的苯乙烯的增强单体。

[0097] 实施例 32 为根据实施例 30 或 31 所述的制品,其中所述基于(甲基)丙烯酸酯的聚合物在小袋内制备。

[0098] 实施例 33 为根据实施例 28 所述的制品,其中所述聚烯烃弹性体包含聚异丁

烯 (PIB)、乙 - 丙烯橡胶 (EPR)、乙烯 - 丙烯 - 二烯单体橡胶 (EPDM)、乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α - 烯烃的共聚物或它们的组合。

[0099] 实施例 34 为根据实施例 33 所述的制品,其中所述聚烯烃弹性体包含乙烯与至少一种 C_3-C_{20} α - 烯烃的共聚物,其具有小于 0.87g/cm^3 (克 / 立方厘米) 的密度。

[0100] 实施例 35 为根据实施例 19-34 中任一项所述的制品,其中所述增粘树脂具有低于 120°C 的软化点。

[0101] 实施例 36 为根据实施例 19-34 中任一项所述的制品,其中所述增粘树脂具有低于 95°C 的软化点。

[0102] 实施例 37 为根据实施例 19-36 中任一项所述的制品,还包含至少一种增塑剂。

[0103] 实施例 38 为根据实施例 19-37 中任一项所述的制品,其中所述可热熔融加工的压敏粘合剂具有约 13 微米至约 1.27 毫米 (0.5 密耳至 50 密耳) 的厚度。

[0104] 实施例 39 为根据实施例 19-38 中任一项所述的制品,其中所述基材包条带背衬并且所述制品包含条带。

[0105] 实施例 40 为根据实施例 39 所述的制品,其中所述条带具有如使用改进型式的 ASTM 测试方法 D3330-90 用聚丙烯基材测得至少 10 牛顿 / 分米的室温剥离粘附力。

[0106] 实例

[0107] 这些实例仅仅是用于示例性目的,并且无意于限制所附权利要求的范围。除非另外指明,否则实例以及说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。除非另外指明,否则所用溶剂和其他试剂均得自威斯康星州密尔沃基市的西格玛 - 奥德里奇化学公司 (Sigma-Aldrich Chemical Company ;Milwaukee, Wisconsin)。使用以下缩写 :cm = 厘米 ;in = 英寸 ;RPM = 转 / 分钟 ;kg = 千克 ;lb = 磅 ;Pa = 帕斯卡 ;min = 分钟 ;hr = 小时 ;CTH = 受控的温度和湿度。术语“重量%”、“%重量”和“wt%”可互换使用。

[0108] 缩写表

[0109]

缩写或 商品名	说明
OBC	烯烃嵌段共聚物,以“INFUSE D9807”从德克萨斯州自由港的陶氏化学公司(DOW Chemical Corporation, Freeport, TX)商购获得
SIS	25°C 下储能模量为 $3.5 \times 10^5\text{Pa}$ 的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物,可以“KRATON D1161”从德克萨斯州休斯敦的科腾聚合物公司(Kraton Polymers, Houston, TX)商购获得。

[0110]

增粘剂-1	基于脂环族烃的增粘剂,以“REGALITE R1090”从田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, TN)商购获得。
增粘剂-2	基于脂环族烃的增粘剂,以“REGALREZ 1094”从田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司商购获得。
增粘剂-3	氢化松香酯,以“FORAL 85”从田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司商购获得。
增粘剂-4	基于脂肪族烃的增粘剂,以“WINGTACK ET”从宾夕法尼亚州埃克斯顿的克雷威利美国有限责任公司(Cray Valley USA, LLC; Exton PA)商购获得。
增粘剂-5	以“ESCOREZ 5300”从德克萨斯州休斯敦的埃克森美孚公司(ExxonMobil; Houston TX)商购获得。
弹性体-1	25°C/1Hz 下的储能模量为 0.8×10^5 Pa 的聚异丁烯共聚物弹性体,以“OPPANOL B15”从新泽西州弗伦翰公园的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, NJ)商购获得。
弹性体-2	25°C/1Hz 下的储能模量为 1.3×10^5 Pa 的聚异丁烯共聚物弹性体,以“OPPANOL B30”从新泽西州弗伦翰公园的巴斯夫公司商购获得。
弹性体-3	25°C/1Hz 的储能模量为 7×10^5 Pa 的无定形乙烯-丙烯共聚物弹性体,以“KELTAN 1200”从俄亥俄州阿克伦的朗盛公司(LANXESS, Akron OH)商购获得。
弹性体-4	通过无溶剂聚合方法使用美国专利 No. 5,804,610 (Hamer 等人)中所述的聚合包装的预粘合剂组合物制备的丙烯酸-2-乙基己酯-丙烯酸共聚物(2EHA/AA)小袋中的弹性体。所述组合物包含 2EHA/AA = 95/5, 具有 0.02% 的巯基乙酸异辛酯(IOTG)、15% 的 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮(IRGACURE 651)。
MTA	四乙酸镁
AO	抗氧化剂,以“IRGANOX 1076”从新泽西州弗伦翰公园的巴斯夫公司商购获得。
PET 膜	涂聚酯底漆的膜,以“HOSTAPHAN 3SAB”从南卡罗来纳州格里尔的三菱聚酯薄膜公司(Mitsubishi Polyester Film, Inc.; Greer SC)商购获得。

[0111] 测试方法

[0112] 90° 角剥离粘附强度测试。

[0113] 使用 ASTM 国际标准 D3330 方法中所述的工序,用 IMASS SP-200 滑动 / 剥离测试仪(得自马萨诸塞州阿科德的艾玛氏有限公司(IMASS, Inc., Accord MA))以 305mm/ 分钟

(12 英寸 / 分钟) 的剥离速率测量 90° 角的剥离粘附强度。使用干薄纸或用所示溶剂润湿的薄纸通过用力手压的方式将面板擦拭 8 至 10 次来制备表 A 中所示的测试基材面板。将此工序重复两次以上。使清洁的面板干燥。将待测试的粘合剂条带样品切割成尺寸为 1.27cm×20cm(1/2 英寸 × 8 英寸) 的条, 然后用 2.0kg(4.5 磅) 的橡胶辊 (滚动两次) 将所述条滚压到清洁后的面板上。测试之前将带有基材的层合条带在 23℃ / 50% 相对湿度 (受控的温度和湿度 CTH) 保存 30 分钟的保压时间。在一些实例中, 使层合条带在 70℃ 下老化 24 小时, 然后在所述 23℃ / 50% 相对湿度 (CTH) 下进行测试。针对每个实例测试两个样品, 平均值用牛顿 / 分米 (N/dm) 表示。

[0114] 表 A: 剥离粘接强度测试面板基材

[0115]

基材材料	清洁方案
HDPE : 高密度聚乙烯	含有异丙醇的润湿薄纸
PP : 聚丙烯	含有异丙醇的润湿薄纸
TPO : 热塑性烯烃	干燥薄纸 - 无溶剂
SS : 不锈钢	含有庚烷的润湿薄纸

[0116] 静态剪切强度

[0117] 按照 ASTM 国际标准 D3654 工序 A 中所述在 23℃ / 50% 相对湿度 (RT) 下用 1000g 负载来测定静态剪切强度。用剥离粘接强度测试中所述的清洁面板和粘附条带的方法将尺寸为 1.27cm×15.24cm(1/2 英寸 × 6 英寸) 的条带测试样品粘附到 1.5 英寸 × 2 英寸的不锈钢 (SS) 面板上。条带与面板重叠的部分为 1.27cm×2.5cm, 将带本身在粘合剂侧折叠, 然后再折叠。将钩子挂在第二折叠部分中, 并通过将条带网装固定在钩子上进行固定。将砝码连接到钩子上, 然后将面板悬挂在 23℃ / 50% CTH 的室中。记录以分钟计的失效时间。如果 20,000 分钟后没有观察到失效, 停止测试并记录 20,000 分钟的值。

[0118] 实例 1-3 和比较例 C1-C2

[0119] 通过将表 1 中所示量的 OBC 和 SIS 与 50 重量%的增粘剂-2 和 1 重量%的 A0 在双螺杆挤出机中共混来制备压敏粘合剂组合物样品, 其中机筒温度设定为 300℃, 螺杆速度为 300RPM, 模头温度设定为 280℃。通过将组合物以 51 微米 (2 密尔) 的标称厚度和约 15.2 厘米 (6 英寸) 的宽度通过下落式模头 (drop die) 涂布到 PET 膜上来制备条带。使用上述测试方法来测试条带的 90° 剥离粘附力和静态剪切强度。用表 1 中示出的基材和条件进行 90° 剥离粘接强度测试。

[0120] 表 1

[0121]

实例	OBC (重 量%)	SIS (重 量%)	90° 剥离 (N/dm) HDPE ^a	90° 剥离 (N/dm) SS ^a	90° 剥离 (N/dm) PP ^a	90° 剥离 (N/dm) PP ^b	90° 剥离 (N/dm) TPO ^a	90° 剥离 (N/dm) TPO ^b	静态 剪切力 (min)
1	38	13	25.2	72.5	14.1	149.5	12.2	100.9	20,000
2	25	25	46.0	114.8	37.8	124.9	37.5	85.3	20,000
3	13	38	58.6	120.2	38.2	130.9	125.5	87.1	20,000
C1	50	0	3.7	20.6	10.3	20.8	0.3	13.1	20,000
C2	0	50	62.6	131.0	100.4	113.4	28.8	103.6	20,000

[0122] a :在 CTH 下于基材上经 30 分钟保压时间后的 90° 剥离粘附力。

[0123] b :层合条带在基材上于 70℃ 下老化 24 小时,然后在 CTH 下测试后的 90° 剥离粘附力。

[0124] 实例 4-6 和比较例 C3

[0125] 按照以上实例 1-3 所述制备和测试粘合剂组合物和条带,不同的是使用下表 2 中所示的各种增粘剂(如“粘性 ID”列)。每个实例中的增粘剂的量为 50 重量%,A0 的量为 1 重量%,如以上实例 1-3 中的。

[0126] 表 2

[0127]

实例	OBC (重 量%)	SIS (重 量%)	粘 性 ID	90°剥 离 (N/dm) HDPE ^a	90° 剥离 (N/dm) SS ^a	90° 剥离 (N/dm) PP ^a	90° 剥离 (N/dm) PP ^b	90° 剥离 (N/dm) TPO ^a	90° 剥离 (N/dm) TPO ^b	静态 剪切力 (min)
C3	50	0	4	9.6	38.3	9.2	116.7	30.2	92.4	20,000
4	25	25	4	58.0	134.0	130.2	111.1	16.7	128.1	20,000
5	25	25	5	37.6	94.2	110.3	87.5	15.9	58.7	20,000
6	25	25	3	51.0	120.8	94.9	89.9	126.3	107.1	20,000

[0128] a :在 CTH 下于基材上经 30 分钟保压时间后的 90° 剥离粘附力。

[0129] b :层合条带在基材上于 70℃ 下老化 24 小时,然后在 CTH 下测试后的 90° 剥离粘附力。

[0130] 实例 7-9 和比较例 C4-C5

[0131] 按照以上实例 1-3 所述制备和测试粘合剂组合物和条带,不同的是使用弹性体 -4(下表 3 中称为 ELAS)代替 SIS。弹性体 -4 容纳在尺寸为 13×5 厘米的 47 克小袋内。所述组合物还包含 50 重量%的增粘剂 -3、1 重量%的 A0,并且另外包含 3 重量份的 MTA 每 100 重量份弹性体 -4。

[0132] 表 3

[0133]

实例	OBC (重量%)	ELAS (重量%)	90° 剥离 (N/dm) HDPE ^a	90° 剥离 (N/dm) SS ^a	90° 剥离 (N/dm) PP ^a	90° 剥离 (N/dm) PP ^b	90° 剥离 (N/dm) TPO ^a	90° 剥离 (N/dm) TPO ^b	静态 剪切力 (min)
7	38	13	2.5	53.8	37.4	17.5	9.5	26.3	>10000
8	25	25	16.5	110.4	88.4	245.2	60.3	319.6	2501
9	13	38	33.9	139.7	135.9	245.2	142.2	245.2	442
C4	50	0	0.1	25.2	10.7	4.4	1.1	4.4	>10000
C5	0	50	14.8	153.3	152.5	148.9	153.9	236.4	294

[0134] a:在 CTH 下于基材上经 30 分钟保压时间后的 90° 剥离粘附力。

[0135] b:层合条带在基材上于 70℃ 下老化 24 小时,然后在 CTH 下测试后的 90° 剥离粘附力。

[0136] 实例 10-12 和比较例 C6

[0137] 对于实例 10-12,通过将 OBC(22 重量%) 和表 4 中示出的弹性体 (22 重量%) 与 56 重量%的增粘剂 -1 和 1 重量%的 A0 共混来制备压敏粘合剂组合物样品。对于比较例 C6,压敏粘合剂组合物样品包含 OBC(44 重量%),具有 56 重量%的增粘剂 -1 和 1 重量%的 A0,但不含弹性体。如以上实例 1-3 中所述,将所形成的组合物进料通过双螺杆挤出机。通过将组合物以 38 微米 (1.5 密尔) 的标称厚度和约 15.2 厘米 (6 英寸) 的宽度通过下落式模头涂布到 PET 膜上来制备条带。使用上述测试方法来测试条带的 90° 剥离粘附力和静态剪切强度。用表 4 中示出的基材和条件进行 90° 剥离粘接强度测试。

[0138] 表 4

[0139]

实例	弹性体 ID	90°剥离 (N/dm) HDPE ^a	90°剥离 (N/dm) PP ^a	90°剥离 (N/dm) SS ^a	静态剪切力 (min)
10	弹性体-1	13.8	96.5	69.4	683
11	弹性体-2	17.2	89.6	180.6	2149
12	弹性体-3	32.9	214.0	228.0	4274
C6	无	17.0	91.8	26.3	10000

[0140] a:在 CTH 下于基材上经 30 分钟保压时间后的 90° 剥离粘附力。