(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104105770 B
(45)授权公告日 2016.04.06

(21)申请号 201280069136.7
(22)申请日 2012.12.05
(30)优先权数据
61/568,099 2011.12.07 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.08.06
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/067976 2012.12.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/086014 EN 2013.06.13
(73)专利权人 由俄勒冈州高等教育管理委员会代表的俄勒冈州立大学
地址 美国俄勒冈州
(72)发明人 K·李 A·李
(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
代理人 王媛 钟守期
(51)Int.Cl.
C09J 163/00(2006.01)
C09J 191/00(2006.01)
C09J 7/02(2006.01)
(56)对比文件
WO 2011023255 A1,2011.03.03,
US 7122592 B2,2006.10.17,
WO 2006068483 A1,2006.06.29,
WO 2005061646 A1,2005.07.07,
US 7163720 B1,2007.01.16,
US 6255367 B1,2001.07.03,
US 6427599 B1,2002.08.06,
US 2011244160 A1,2011.10.06,
审查员 张志良

权利要求书3页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

植物油基压敏粘合剂

(57)摘要

一个实施方案为一种压敏粘合剂构件，其包含：(a)背衬基底；和(b)置于背衬基底上的压敏粘合剂组合物，其中压敏粘合剂组合物包括由以下物质制得的产物：(i)至少一种环氧化植物油与；(ii)二聚酸或其酸酐，三聚酸或其酸酐，多聚脂肪酸或其酸酐，或它们的混合物。另一个实施方案为一种压敏粘合剂构件，其包含：(A)背衬基底；和(B)置于背衬基底的压敏粘合剂组合物，其中压敏粘合剂组合物包括由以下物质制得的产物：(i)至少一种环氧化植物油与；(ii)预聚物或低聚物的两个链末端用羧酸基团封端的预聚物或低聚物，或预聚物或低聚物的支链和链末端中的至少两个用羧酸基团封端的支化的预聚物或低聚物，其中羧酸封端的预聚物或低聚物由(a)二元酸与(b)具有至少两个环氧基团的缩水甘油基或环氧化化合物、二元醇或多元醇、二胺、或它们的结合物反应制得。

CN 104105770 B

1. 一种压敏粘合剂构件，其包括：

(A) 背衬基底；和

(B) 置于背衬基底上的压敏粘合剂组合物，其中压敏粘合剂组合物包括由以下物质直接反应制得的反应产物

(i) 至少一种环氧化植物油和；

(ii) 二聚酸或其酸酐，三聚酸或其酸酐，多聚脂肪酸或其酸酐，或它们的混合物。

2. 一种压敏粘合剂构件，其包括：

(A) 背衬基底；和

(B) 置于背衬基底上的压敏粘合剂组合物，其中压敏粘合剂组合物包括由以下物质制得的产物

(i) 至少一种环氧化植物油与；

(ii) 预聚物或低聚物的两个链末端用羧酸基团封端的预聚物或低聚物，或预聚物或低聚物的支链和链末端中的至少两个用羧酸基团封端的支化的预聚物或低聚物，其中羧酸封端的预聚物或羧酸封端的低聚物由 (a) 过量的二元酸与 (b) 具有至少两个环氧基团的缩水甘油基化合物或环氧化化合物、或它们的结合物反应制得。

3. 权利要求 1 的构件，其中 (ii) 包括二聚酸。

4. 权利要求 3 的构件，其中二聚酸每分子平均具有两个羧酸基团。

5. 权利要求 1、3 或 4 中任一项的构件，其中二聚酸为油酸和 / 或亚油酸的二聚物。

6. 权利要求 1 的构件，其中组分 (ii) 包括三聚酸。

7. 权利要求 1 的构件，其中组分 (ii) 包括多聚脂肪酸。

8. 权利要求 1、4、6 或 7 中任一项的构件，其中环氧化植物油为环氧化的大豆油。

9. 权利要求 1、4、6 或 7 中任一项的构件，其中压敏粘合剂组合物包括至少约 50 重量％所述产物，基于压敏粘合剂组合物的总重量计。

10. 权利要求 1、4、6 或 7 中任一项的构件，其中压敏粘合剂以 2 至 10mg/cm^2 的涂布水平置于背衬基底上。

11. 权利要求 1、4、6 或 7 中任一项的构件，其中环氧化植物油与一元酸或其酸酐反应以生成改性的环氧化植物油，随后使改性的环氧化植物油与组分 (ii) 反应。

12. 权利要求 2 的构件，其中二元酸包括二聚酸。

13. 权利要求 2 的构件，其中二元酸包括癸二酸。

14. 权利要求 2、12 或 13 中任一项的构件，其中二元酸与二缩水甘油基醚反应。

15. 权利要求 2 的构件，其中压敏粘合剂组合物包含一种聚合物，该聚合物为 (i) 与 (ii) 的反应产物。

16. 一种制备压敏粘合剂构件的方法，包括：

使 (i) 至少一种环氧化植物油与 (ii) 二聚酸或其酸酐、三聚酸或其酸酐、多聚脂肪酸或其酸酐、或它们的混合物直接反应；以及

在背衬基底上由所得反应产物形成压敏粘合剂。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述方法包括：

初始使环氧化植物油与组分 (ii) 反应以生成一种预聚物产物；

将预聚物产物施于背衬基底上或防粘衬里上；以及

进一步使预聚物产物反应以生成压敏粘合剂组合物。

18. 权利要求 17 的方法，其中初始的环氧化植物油与组分 (ii) 的反应包括在 30 至 300℃的温度下加热环氧化植物油与组分 (ii) 的混合物。

19. 权利要求 17 或 18 的方法，其中进一步的预聚物产物的反应包括在 100 至 300℃的温度下加热置于背衬基底上的预聚物产物。

20. 权利要求 16 至 18 中任一项的方法，其中首先使环氧化植物油与至少一种一元酸或酸酐反应，得到改性的环氧化植物油；并且使改性的环氧化植物油与组分 (ii) 反应。

21. 权利要求 16 至 18 中任一项的方法，其中与环氧化植物油反应的组分 (ii) 的量为使组分 (ii) 的羧酸基团与环氧化植物油的环氧基团的摩尔比为 3:1 至 1:3。

22. 权利要求 20 的方法，其中与环氧化植物油反应的一元酸或酸酐的量足够使每 1 摩尔改性环氧化植物油中留下 1.5 至 6 环氧基团。

23. 权利要求 17 或 18 的方法，其中

将预聚物产物施于一片防粘衬里或背衬基底上；

将一片背衬基底置于与所述防粘衬里相对的预聚物涂层的表面，或将一片防粘衬里置于与所述背衬基底相对的预聚物涂层的表面，以形成防粘衬里 / 预聚物产物 / 背衬基底组件；

对所得组件施压；并且

至少将背衬基底或防粘衬里上的预聚物产物加热以制备压敏粘合剂组合物。

24. 权利要求 16 的方法，其中所述方法包括：

初始使环氧化植物油与组分 (ii) 反应，以制备预聚物产物；

将预聚物产物施加至第一防粘衬里上；

将第二防粘衬里置于与第一防粘衬里相对的预聚物涂层表面上以形成第一防粘衬里 / 预聚物产物 / 第二防粘衬里组件；

对所得组件施压；

将得到的组件加热；

移除第二防粘衬里；并且

将背衬基底放置于与第一防粘衬里相对的预聚物涂层的表面上以形成第一防粘衬里 / 预聚物产物 / 背衬基底组件。

25. 权利要求 24 的方法，其中第一防粘衬里和第二防粘衬里各自具有对预聚物产物不同的粘合排斥特性。

26. 权利要求 24 或 25 的方法，其中初始的环氧化植物油与组分 (ii) 的反应包括在 30 至 300℃的温度下加热环氧化植物油与组分 (ii) 的混合物。

27. 权利要求 24 或 25 的方法，其中在 100 至 300℃的温度下加热得到的组件。

28. 权利要求 16 的方法，其中组分 (i) 与 (ii) 为仅有的用于形成压敏粘合剂的聚合物形成反应物。

29. 权利要求 16 的方法，还包括，使组分 (ii) 或其他二元酸与一种试剂反应以提供一种预聚物或低聚物的两个链末端用羧酸基团封端的预聚物或低聚物，或一种支链和链末端中的至少两个用羧酸基团封端的支化的预聚物或低聚物，并随后使羧酸封端的预聚物或羧酸封端的低聚物与环氧化植物油反应。

30. 权利要求 16、17 或 29 中任一项的方法，其中组分 (ii) 包括二聚酸。

31. 一种制备压敏粘合剂组合物的方法，包括 ：

(a) 使至少一种环氧化植物油与至少一种一元酸或其酸酐反应得到改性的环氧化植物油 ；以及

(b) 使改性的环氧化植物油与二聚酸或其酸酐、三聚酸或其酸酐、多聚脂肪酸或其酸酐、或它们的混合物反应，以制备压敏粘合剂组合物。

32. 一种制备压敏粘合剂组合物的方法，包括 ：

使 (i) 至少一种环氧化植物油与 (ii) 二聚酸或其酸酐、三聚酸或其酸酐、多聚脂肪酸或其酸酐、或它们的混合物直接反应以制备压敏粘合剂组合物，其中与环氧化植物油反应的组分 (ii) 的量为使组分 (ii) 中的羧基与组分 (i) 中的环氧基团的摩尔比为 3:1 至 1:3。

33. 一种制备压敏粘合剂组合物的方法，包括 ：

(a) 使 (i) 二元酸与 (ii) 至少一种二缩水甘油基醚反应以提供一种预聚物或低聚物的两个链末端用羧酸基团封端的预聚物或低聚物，或一种预聚物或低聚物的支链和预聚物或低聚物的链末端中的至少两个用羧酸基团封端的支化的预聚物或低聚物，以及

(b) 使至少一种环氧化植物油与羧酸封端的预聚物或羧酸封端的低聚物反应以制备压敏粘合剂组合物。

34. 权利要求 33 的方法，其中二元试剂包括二聚酸。

35. 权利要求 33 的方法，其中二元试剂包括癸二酸。

36. 权利要求 33 至 35 中任一项的方法，其中与环氧化植物油反应的羧酸封端的预聚物或羧酸封端的低聚物的量为使羧基与环氧基的摩尔比为 3:1 至 1:3。

37. 通过权利要求 31 的方法制备的压敏粘合剂组合物。

38. 通过权利要求 32 的方法制备的压敏粘合剂组合物。

39. 通过权利要求 33 的方法制备的压敏粘合剂组合物。

40. 一种压敏粘合剂构件，其包括 ：

(A) 背衬基底 ；和

(B) 置于背衬基底上的压敏粘合剂组合物，其中压敏粘合剂组合物包括由以下物质制得的产物

(i) 至少一种环氧化植物油和 ；

(ii) 二聚酸或其酸酐，三聚酸或其酸酐，多聚脂肪酸或其酸酐，或它们的混合物，

其中环氧化植物油与一元酸或其酸酐反应以生成改性的环氧化植物油，随后使改性的环氧化植物油与组分 (ii) 反应。

41. 一种制备压敏粘合剂构件的方法，包括 ：

首先使环氧化植物油与至少一种一元酸或酸酐反应，得到改性的环氧化植物油 ；

使 (i) 至少一种环氧化植物油与 (ii) 二聚酸或其酸酐、三聚酸或其酸酐、多聚脂肪酸或其酸酐、或它们的混合物反应 ；以及

在背衬基底上由所得反应产物形成压敏粘合剂。

植物油基压敏粘合剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2011年12月7日提交的第61/568,099号美国临时申请的优先权，其全文纳入本文中。

背景技术

[0003] 压敏粘合剂(PSA)(又称为“自粘合剂”或“自粘接粘合剂”)为非反应性粘合剂，当施加轻微压力时，其在室温下与多种不同的表面联结。不需要溶剂、热或辐射以活化粘合剂。其在压敏胶带和/或箔、多用途标签、便签、汽车装饰、包装、医疗和各种其他产品中具有广泛的应用。

[0004] 目前，大部分市售可得的PSA衍生自橡胶、丙烯酸、改性丙烯酸和硅氧烷基配方，它们主要是由基于石油化学品的聚合物制得。考虑到石油和天然气是将要耗尽的非可再生资源，其在自然界中的供应有限且成本不断增加，提供可以由可再生天然材料制备的PSA组合物是理想的。另外，特别希望PSA的制造和使用不产生环境污染。

[0005] 植物油为最丰富的可再生材料之一。在美国每年生产约200亿磅。目前，不到6亿磅的大豆油用于工业应用。因此，有大量大豆油可用于新的工业应用。

[0006] 植物油主要为根据植物、作物和生长条件而具有不同组成的长链饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的甘油三酯的混合物。不饱和脂肪酸中的双键可以通过合适的反应转化为更具反应性的环氧乙烷部分(环氧官能团)。环氧化植物油(EVO)如环氧化大豆油(ESO)为市售可得的并且在橡胶、塑料、树脂、涂料和各种热固性复合材料中广泛应用。

[0007] 使用植物油作为原料制备PSA具有许多优点，例如低成本、低毒性、固有的生物可降解性和相当高的纯度。已经公开三种由植物油制备PSA的一般方法(见WO 2008/144703)。在第一种方法中，可自由基聚合的官能团例如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团被首先引入至脂肪酸、脂肪酯(fatty ester)或植物油并随后通过自由基聚合方法例如紫外辐射而聚合形成PSA。官能团的引入通常通过环氧化脂肪酯或环氧化油与丙烯酸/甲基丙烯酸反应而实现。在聚合反应过程中，各种丙烯酸或甲基丙烯酸单体可用于与丙烯酸酯化的脂肪酯/脂肪酸/油共聚。在该方法中，仍然使用基于石油化学品的丙烯酸酯。该方法被认为是制备基于石油化学品的PSA的传统自由基聚合方法的扩展。在第二种方法中，脂肪酯或植物油首先被环氧化。环氧化脂肪酯或环氧化植物油随后通过阳离子催化的环氧环的开环聚合形成PSA。一些其他的环氧化合物可以与环氧化脂肪酯或环氧化植物油共聚以改进PSA的性能。第三种方法包括脂肪酸、脂肪酯或植物油上的碳碳双键与其他可自由基聚合的化合物如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯直接聚合。与干性油如桐油中的碳碳双键不同，植物油中的大部分碳碳双键不是共轭的，因此在自由基聚合过程中具有相对低的反应性。在该第三种方法中，脂肪酸、脂肪酯或植物油在自由基聚合前必须改性以形成共轭的双键。

发明内容

[0008] 本文公开了压敏粘合剂组合物、压敏粘合剂构件 (pressure sensitive adhesive construct)，制备压敏粘合剂组合物的方法和制备压敏粘合剂构件的方法。

[0009] 本文公开的一个实施方案是一种压敏粘合剂构件，其包括：

[0010] (A) 背衬基底；和

[0011] (B) 置于背衬基底上的压敏粘合剂组合物，其中压敏粘合剂组合物包括由以下物质制得的产物

[0012] (i) 至少一种环氧化植物油和；

[0013] (ii) 二聚酸或其酸酐，三聚酸或其酸酐，多聚脂肪酸或其酸酐，或它们的混合物。

[0014] 本文公开的另一个实施方案为一种压敏粘合剂构件，其包括：

[0015] (A) 背衬基底；和

[0016] (B) 置于背衬基底的压敏粘合剂组合物，其中压敏粘合剂组合物包括由以下物质制得的产物

[0017] (i) 至少一种环氧化植物油和；

[0018] (ii) 预聚物或低聚物的两个链末端用羧酸基团封端的预聚物或低聚物，或预聚物或低聚物的支链和预聚物或低聚物的链末端中的至少两个用羧酸基团封端的支化的预聚物或低聚物，其中羧酸封端的预聚物或低聚物由 (a) 过量的二元酸与 (b) 具有至少两个环氧基团的缩水甘油基化合物或环氧化化合物、二元醇或多元醇、二胺、或它们的结合物反应制得。

[0019] 本文公开的另一个实施方案为一种压敏粘合剂构件，其包括：

[0020] (I) 背衬基底；和

[0021] (II) 置于背衬基底的压敏粘合剂组合物，其中压敏粘合剂组合物包含一种交联聚酯缩合产物，其包括

[0022] (A) 环氧化植物油组分和；

[0023] (B) 选自以下的组分：

[0024] (i) 二聚酸或其酸酐，三聚酸或其酸酐，多聚脂肪酸或其酸酐，或它们的混合物；

[0025] (ii) 预聚物或低聚物的两个链末端用羧酸基团封端的预聚物或低聚物，或预聚物或低聚物的支链和预聚物或低聚物的链末端中的至少两个用羧酸基团封端的支化的预聚物或低聚物，其中羧酸封端的预聚物或低聚物由 (a) 过量的与 (b) 具有至少两个环氧基团的缩水甘油基化合物或环氧化化合物反应的二元酸、二元醇或多元醇、二胺、或它们的结合物制得；或

[0026] (iii)(i) 与 (ii) 的结合物。

[0027] 本文公开的另一实施方案为制备压敏粘合剂构件的方法，包括：

[0028] 使 (i) 至少一种环氧化植物油与 (ii) 二聚酸或其酸酐、三聚酸或其酸酐、多聚脂肪酸或其酸酐、或它们的混合物反应；以及

[0029] 在背衬基底上由所得的反应产物形成压敏粘合剂。

[0030] 本文公开的另一实施方案为制备压敏粘合剂组合物的方法，包括：

[0031] (a) 使 (i) 二元酸与 (ii) 至少一种试剂反应以提供预聚物或低聚物的两个链末端用羧酸基团封端的预聚物或低聚物，或预聚物或低聚物的支链链末端中的至少两个用羧酸基团封端的支化的预聚物或低聚物；以及

[0032] (b) 使至少一种环氧化植物油与羧酸封端的预聚物或羧酸封端的低聚物反应以制备压敏粘合剂组合物。

[0033] 本文还公开了制备压敏粘合剂组合物的方法，包括：

[0034] 使 (i) 至少一种环氧化植物油与 (ii) 二聚酸或其酸酐、三聚酸或其酸酐、多聚脂肪酸或其酸酐、或它们的混合物反应以制备压敏粘合剂组合物，其中与环氧化植物油反应的组分 (ii) 的量为组分 (ii) 中羧基与组分 (i) 中环氧基团的摩尔比为 3:1 至 1:3。

[0035] 本文公开的另一实施方案为制备压敏粘合剂组合物的方法，包括：

[0036] (a) 使至少一种环氧化植物油与至少一种一元酸或其酸酐反应得到改性的环氧化植物油；以及

[0037] (b) 使改性的环氧化植物油与 (i) 二聚酸或其酸酐、三聚酸或其酸酐、多聚脂肪酸或其酸酐、或它们的混合物反应，或与 (ii) 预聚物或低聚物的两个链末端用羧酸基团封端的预聚物或低聚物、或预聚物或低聚物的支链和链末端中的至少两个用羧酸基团封端的支化的预聚物或低聚物反应，以制备压敏粘合剂组合物。

[0038] 本文还公开了一种方法，包括将本文公开的压敏粘合剂施用于第一基底并随后将施用压敏粘合剂的第一基底粘性联结至第二基底上。

[0039] 上文由以下详细描述而更加显而易见，所述详细描述参考附图进行。

附图说明

[0040] 图 1 示出用于制备本文公开的 PSA 和 PSA 构件的反应性挤出和反应性压延 (calendar) 的结合。

具体实施方式

[0041] 如本文所使用，除非上下文另外清楚指出，单数术语“一个”、“一种”和“该”包括复数指代。同样，如本文所使用，术语“包含”是指“包括”。

[0042] 术语“脂族”定义为包括如上描述的烷基、烯基、炔基、卤代烷基和环烷基基团。“低级脂族”基团是具有 1 至 10 个碳原子的支化或未支化的脂族基团。

[0043] 术语“烷基”指的是 1 至 24 个碳原子的支化或未支化的饱和烃基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十四烷基、十六烷基、二十烷基、二十四烷基等。“低级烷基”为具有 1 至 10 个碳原子的饱和支化或未支化烃。优选的烷基具有 1 至 4 个碳原子。烷基可以为“取代的烷基”，其中一个或多个氢原子被取代基如卤素、环烷基、烷氧基、氨基、羟基、芳基或羧基所替代。

[0044] 术语“芳基”指的是任何碳基的芳香族基团，包括但不限于苯基、萘基等。术语“芳基”还包括“杂芳基”，其定义为具有至少一个并入到芳香族基团的环内的杂原子的芳香基团。杂原子的实例包括但不限于氮、氧、硫和磷。芳基可以被一个或多个基团取代，包括但不限于烷基、炔基、烯基、芳基、卤素、硝基、氨基、酯、酮、醛、羟基、羧酸或烷氧基，或芳基可以未被取代。

[0045] 术语“环烷基”指的是由至少三个碳原子组成的非芳香族碳基环。环烷基的实例包括但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。术语“杂环烷基”为如上所定义的环烷基，其中环的至少一个碳原子被杂原子例如但不限于氮、氧、硫或磷所替代。

[0046] 术语“杂烷基”是指其中原本为烷基的主链中的至少一个碳原子被杂原子例如O、S或N替代的烷基。

[0047] 如本文所述，预聚物可以为在预聚合反应后但在（进一步）聚合和固化反应之前的反应产物混合物。反应混合物可由具有宽范围的分子量的多种聚合物组成。低聚物具有较低的聚合度（相对低分子量）。预聚物混合物可包括低聚物或由低聚物组成。

[0048] 本文公开了基于环氧化植物油(EVO)的新的PSA组合物，以及制备PSA制剂、PSA胶带和/或其箔、以及其他PSA产品的方法。通常，EVO与二聚酸、三聚酸和/或多聚脂肪酸反应得到PSA。例如，本文中公开的制备PSA产物的方法是通过使至少一种EVO与二聚酸反应实现，或通过先将二聚酸与至少一种二环氧化物(diepoxy)预聚合以制备两个链末端用羧酸基团封端的热塑性环氧聚合物或低聚物、随后通过用至少一种EVO固化所得的热塑性环氧聚合物或低聚物实现。对产物的化学结构进行特别设计以满足作为PSA应用的标准。所述组合物的聚合物通常具有等于室温或低于室温的玻璃化转变温度T_g，且具有适当的化学和/或物理交联的密度，其使聚合物在足够的内聚强度（“干”）和良好的初期粘性和粘合力之间达到平衡。例如，PSA组合物的T_g可以为-100至50℃，优选-80至40℃，更优选-50至30℃。应注意的是，应精细调节PSA的T_g以满足PSA最终产品的不同要求。例如，优选的用于低剥离标签的PSA应具有-50至-30℃的T_g。优选的用于冷冻标签(freezer label)的PSA应具有-45至-30℃的T_g。优选的用于低温标签的PSA应具有-25至-10℃的T_g。优选的用于PSA胶带的PSA应具有-10至10℃的T_g。优选的用于高剥离标签的PSA应具有0至10℃的T_g。优选的用于一次性用品的PSA应具10至30℃的T_g。交联密度就以下方面而言是适于PSA的，即，最终组合物具有上述适当的T_g、足够的内聚强度、以及良好的初期粘性和粘合力。此外，可精细调节组合物的交联密度以满足PSA的标准以及PSA最终产品的不同要求。

[0049] 本文公开的某些实施方案使得能够由EVO与二聚酸或其酸酐、三聚酸或其酸酐、多聚脂肪酸或其酸酐、或它们的混合物反应直接制备PSA，或由EVO与两个链末端用羧酸基团封端的预聚物或低聚物、或与支链和链末端中的至少两个用羧酸基团封端的支化或超支化聚合物或低聚物反应直接制备PSA，前述预聚物或低聚物衍生自二元酸与二缩水甘油醚、二环氧化合物、二醇、二胺或它们的结合物反应，后述支化或超支化聚合物或低聚物衍生自多元酸与具有至少两个环氧基团的缩水甘油基化合物或环氧化化合物、二醇或多元醇、二胺或它们的混合物反应。EVO/“二元酸”反应产物的进一步反应对于使其能够用作PSA不是必要的。

[0050] 本文公开的PSA粘合剂组合物的某些实施方案在室温下表现出粘合性或胶粘性、无味、且不是用有机溶剂和/或有毒催化剂制备，仅仅由可再生材料组成（即，它们不是由化石燃料例如石油化学品或煤基化学品制备或衍生）。

[0051] 在一个实施方案中，PSA组合物包括在升温下由至少一种EVO和能得到PSA的二聚酸、三聚酸和/或多聚脂肪酸、和任选地至少一种一元酸或其酸酐衍生物制备的聚酯缩合产物。

[0052] EVO可以通过将植物油的至少部分双键转化为更具反应性的环氧乙烷部分而由植物油制备。在具体的实施方案中，“EVO”通常指的是使用任何方法例如所谓的原位过甲酸方法（其在工业中应用最广）将植物油的双键完全或部分环氧化所得的植物油的任意衍生

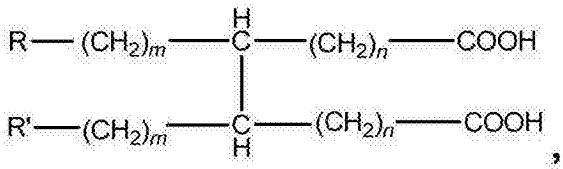
物。在本文中,“植物油”指的是一类多不饱和甘油三酯,其由三个连接至甘油分子的脂肪酸组成。通常,脂肪酸为每个链具有多个双键的长链(C12 至 C24 或甚至更长)材料。植物油可以为棕榈油、橄榄油、低芥酸菜子油、玉米油、棉籽油、大豆油、亚麻籽油、菜籽油、蓖麻油、椰油、棕榈仁油、米糠油、红花油、芝麻油、葵花油或其他多不饱和植物油(包括天然存在和基因改性二者)或其混合物。也可以用作“EVO”组分的合适的多不饱和甘油三酯还可以包括海洋来源的不饱和油,如鲱鱼油,沙丁鱼油,青鱼油。在某些实施方案中,如果需要,可以在一种混合物中使用多于一种 EVO。EVO 通常具有明显大于 2 的官能度(包括环氧基团和其可能的羟基基团),当与二聚酸、三聚酸、和/或多聚脂肪酸聚合时可以得到具有相当高交联密度的聚合物,并且因此增加了聚合物的模量和降低了其作为 PSA 的实用性。因此,在一些实施方案中,进行组合物的改性和/或优化反应条件以获得适合用于 PSA 组合物的具有适当交联密度的聚酯。交联密度和/或聚合物模量应适于 PSA,以使得最终组合物具有上述适当的 T_g、足够的内聚强度、以及良好的初期粘性和粘合力。此外,可精细调节交联密度和/或聚合物模量以满足 PSA 的标准和最终 PSA 产品的不同要求。EVO 如 ESO 和环氧化亚麻籽油也易于由供应商例如 Spectrum Chemical Mfg Corp,California 和 Sigma-Aldrich Corp,Missouri 购得。

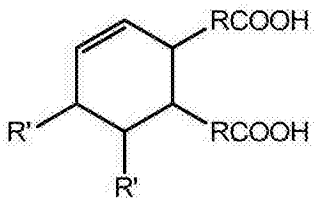
[0053] EVO 每个甘油三酯可以包含约 1.5 至约 6 个环氧基团(或甚至更多)。优选 EVO 包含 2 至 5、更优选 2.5 至 4.5 个官能度(环氧数目)。EVO 的环氧官能度可以通过使少于起始植物油所有双键量的双键环氧化而控制。或者,根据具体的实施方案,本发明 PSA 组合物中使用的高官能度 EVO 可以任选地通过与至少一种一元酸或其酸酐衍生物(“改性剂”)反应而改性以降低其环氧官能度,并在随后的与二聚酸、三聚酸和/或多聚脂肪酸的聚合中——如下文更详细描述——以降低交联的比率和密度。EVO(或改性的 EVO)的环氧官能度决定了 EVO 与二聚酸、三聚酸和/或多聚脂肪酸的聚合中的交联的比率和密度。改性剂的使用和用量以及聚合温度和时间的选择同样为最终决定 PSA 性能的因素。

[0054] 在某些实施方案中,EVO(可以为如本文所述的改性的 EVO)与二聚酸、三聚酸和/或多聚脂肪酸反应。这些化合物的每个分子可含有两个以上羧酸官能团,其包括但不限于,二聚酸、三聚酸、多聚脂肪酸(包括其可通过加氢得到的饱和形式)、或它们的混合物。二聚酸、或二聚脂肪酸是可通过使不饱和脂肪酸通常在粘土(例如,蒙脱石粘土)催化剂下二聚合制备得到的二羧酸。同样地,三聚酸和多聚脂肪酸为其中所得分子分别由三个和更多个脂肪酸分子组成的相应产物。尽管三聚酸和多聚脂肪酸分别由三个和更多个羧酸基团组成,但从缩聚化学的角度来说它们也可以被认为是“二元酸”。妥尔油脂肪酸(tall oil fatty acid)(主要由油酸和亚油酸组成)和其他植物油的脂肪酸(例如,芥酸、亚麻酸)、海洋油的脂肪酸或动物脂(例如,高油酸动物脂)的脂肪酸可以为制备二聚酸、三聚酸和多聚脂肪酸或其混合物的原料。(见,例如“Preparation of Meadowfoam Dimer Acids and Dimer Esters and Their Use as Lubricants”D.A.Burg 和 R.Kleiman(JAOCS.1991),“Fats and oils as oleochemical raw materials”K.Hill(Pure Appl.Chem.2000))。二聚酸、三聚酸或多聚脂肪酸可以由植物油制备或衍生意味着 PSA 组合物可以完全由可再生资源制备。

[0055] 在某些实施方案中,二聚酸为不饱和脂肪酸的二聚物、或二聚物和少量(至多 10 重量%)不饱和脂肪酸单体或三聚物的混合物。三聚酸为不饱和脂肪酸的三聚物、或三聚

酸和少量（至多 10 重量%）不饱和脂肪酸单体或二聚物的混合物。多聚脂肪酸含有 4 个或更多个不饱和脂肪酸残基。二聚酸、三聚酸或多聚脂肪酸可以为二聚、三聚或多聚不饱和脂肪酸的混合物。优选的不饱和脂肪酸包括每个分子含有 12 至 24 个碳原子和至少一个不饱和键的羧酸。优选的含有一个不饱和键的酸包括例如油酸、反油酸和二十二烯酸。优选的含有两个不饱和键的脂肪酸包括山梨酸和亚油酸。优选的含有三个或更多个不饱和键的脂肪酸包括亚麻酸和花生四烯酸。二聚酸、三聚酸或多聚脂肪酸可部分或完全氢化。示例性的二聚酸具有以下结构：

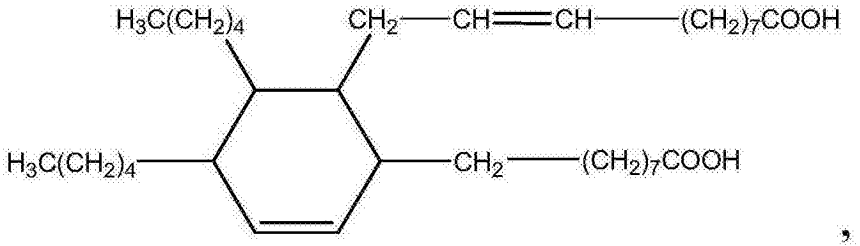
[0056]  或 ，

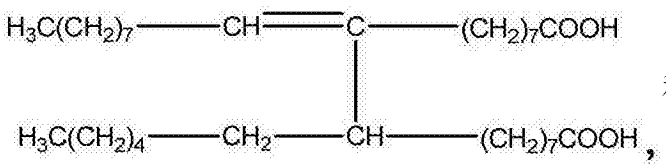
[0057] 

[0058] 其中 R 和 R’为相同或不同的、独立地含有 1 至 30 个碳原子的饱和、不饱和或多不饱和的直链或支化烷基，且 n、m、n’和 m’相同或不同，在 0 至 20 的范围内。在单官能羧酸部分之间可以有多于一个的 C-C 交联。或者，R 和 R’为相同或不同的、独立地含有 1 至 20 个碳原子、或独立地含有 1 至 8 个碳原子的饱和、不饱和或多不饱和直链烷基；n 和 m 相同或不同，独立地为 1 至 10，或独立地为 4 至 16。在其他非限制性实施方案中，R 可以为丁基，且 R’可以为辛基；n 可以为 8，且 m 可以为 14。

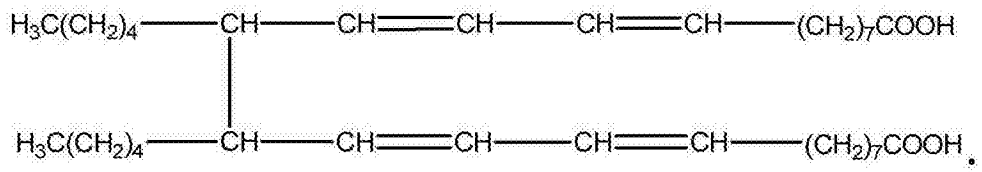
[0059] 在另一个实施方案中，二聚酸可具有见于第 No. 3,287,273 号美国专利中的定义，该专利通过引用的方式全部纳入本说明书中。这类市售的二聚酸通常是由不饱和 C_{18} 脂肪酸聚合以形成 C_{36} 二元二聚酸而制备。根据所述方法中使用的原材料，C_{18} 单体酸可以为亚油酸或油酸或其混合物。因此，所得二聚物可以是亚油酸二聚物、油酸二聚物或它们的混合物。

[0060] 示例性的二聚酸包括：

[0061] ，

[0062]  和 ，

[0063]



[0064] 三聚酸和多聚脂肪酸的结构包括三个或更多个不饱和脂肪酸残基。它们可以为不饱和脂肪酸、其二聚酸、和/或其三聚酸以及多聚脂肪酸之间经由Diels-Alder和/或自由基机理的反应产物。

[0065] 根据其他实施方案，EVO(可以为本文所述的改性的EVO)与羧酸封端的预聚物或羧酸封端的低聚物反应以制备PSA，其中羧酸封端的预聚物或羧酸封端的低聚物衍生自过量的二元酸与至少一种试剂的反应以提供一种预聚物或低聚物两个链末端用羧酸基团封端的预聚物或低聚物。羧酸封端的预聚物或羧酸封端的低聚物于是本身可起到“二元酸”的作用。优选地，预聚物或低聚物以单体二元酸起始反应物终止，以使预聚物或低聚物的两个链末端用羧酸基团封端。预聚物或低聚物为以单体二元酸终止以使链末端为二元酸部分(即，羧酸基团)的缩聚产物。预聚合可将“硬”片段/嵌段引入聚合物中，从而提高最终PSA的强度和模量。例如，PSA产物可通过首先使二元酸与至少一种二环氧化物预聚合以制备两个链末端用羧酸基团封端的热塑环氧聚合物或低聚物、随后通过用至少一种环氧化植物油固化所得热塑性环氧聚合物或低聚物而制备。

[0066] PSA制备中使用的二元酸可包括含有两个羧酸官能团的任何化合物及其衍生物或类似物。从缩聚化学的角度来说，每个分子包括两个可替代的活性氢原子但该氢原子不是羧基一部分的化合物也被认为是二元酸。例如，“可替代的活性氢原子”可以为羟基(-OH)、胺基(-NHR和$-NH_2$)或硫醇基团(-SH)、磺酰胺等的部分。如果需要，可以在一种混合物中使用多于一种二元酸。二元酸可以为含有最高达30个碳原子、优选2至22个碳原子的脂族(线性、支化或环状)饱和羧酸，例如，草酸、丙二酸、衣康酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸、和二十二烷二酸。二元酸也可以为芳香族酸及其衍生物，包括但不限于邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。二元酸还可以由其他衍生物如酸酐制备。具体实例包括但不限于琥珀酸酐、衣康酸酐和邻苯二甲酸酐。二元酸或酸酐衍生物优选衍生自天然资源。除了用于制备二元酸的高能耗传统方法外，已经完整报道了由可再生原料得到各种二元酸的替代方法(见例如“Lipids as renewable resources:current state of chemical and biotechnological conversion and diversification”J.O.Metzger和U.Bornscheuer(Appl.Microbiol.Biotechnol.2006))。三元或更高官能度的酸包括但不限于1,2,3,4-丁烷四羧酸、乙二胺四乙酸、柠檬酸、三聚酸、多聚脂肪酸等。优选由可再生原材料得到或衍生的那些，例如三聚酸、多聚脂肪酸和柠檬酸。柠檬酸是一种三元有机酸，存在于多种水果和植物中，最显著的是柑橘类水果中。柠檬酸是全世界范围内生产和消耗的日用化学品；柠檬酸在2007年的全球生产量超过160万吨，且其世界需求仍然快速增长(见，例如“citric acid production”M.Berovic和M.Legisa(Biotechnol.Annu.Rev.2007)。“二元酸”也包括如上所述的二聚酸、三聚酸和多聚脂肪酸。

[0067] 过量的三元酸或更高官能度酸与合适试剂(例如，二环氧化物或多环氧化物)的预聚合可产生水溶性和/或热塑性的支化(可以为超支化)的聚合物或低聚物，所述聚合

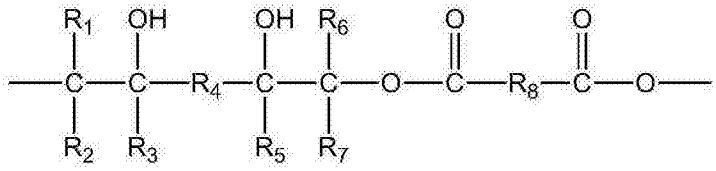
物或低聚物的支链和链末端中的至少两个或全部用羧酸基团封端。例如，一个支链和一个链末端可各自用羧酸基团封端。在另一个实例中，两个以上支链可各自用羧酸基团封端。在另一个实例中，不是支链而是各个链末端可用羧酸基团封端。通过仔细地选择单体对、设计单体的进料比以及优化反应条件和操作，可获得丰富系列的水溶性和 / 或热塑性支化或超支化聚合物或低聚物，所述聚合物或低聚物的支链和链末端中的至少两个或全部用羧酸基团封端。在某些实施方案中，羧酸基团可以侧基存在。

[0068] 可用于制备羧酸封端的预聚物或低聚物的示例性试剂包括二环氧化物或多环氧化物，例如含有至少两个环氧基团的缩水甘油基化合物和环氧化化合物；二醇或多元醇；以及二胺。

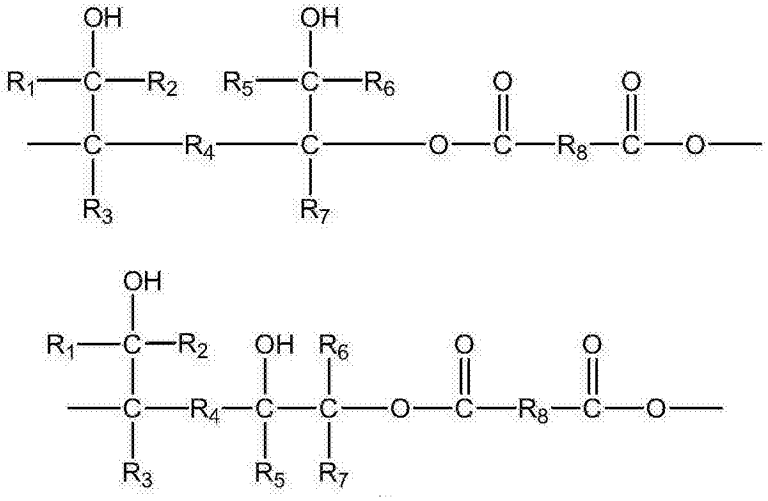
[0069] 示例性二环氧化物为含有二缩水甘油醚和至少两个环氧基团的环氧化化合物，例如双酚 A 二缩水甘油醚、双酚 F 二缩水甘油醚、双酚 A 丙氧基化二缩水甘油醚、双酚 A 乙氧基化二缩水甘油醚、二乙二醇二缩水甘油醚、1,3- 丁二醇二缩水甘油醚、1,4- 丁二醇二缩水甘油醚、聚（乙二醇）二缩水甘油醚、聚（丙二醇）二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、1,2,3,6- 四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、1,2- 环己烷二羧酸酯二缩水甘油醚、1,4- 环己烷二甲醇二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、用二缩水甘油醚封端的聚（二甲基硅氧烷）、环氧化亚油酸酯、以及具有两个环氧官能团的环氧化植物油。此外，从缩聚化学的角度来说，以下化合物也用作二环氧化物：三元或更高环氧官能度化合物，例如，三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚、N,N- 二缩水甘油基 -4- 缩水甘油氧基苯胺、三（4- 羟苯基）甲烷三缩水甘油醚、三（2,3- 环氧基丙基）异氰脲酸酯、环氧化植物油、具有不少于两个官能团的环氧化脂肪酸酯，例如环氧化亚麻酸酯等。

[0070] 上述衍生自二环氧化物或多环氧化物的预聚物或低聚物的示例性重复单元如下所示：

[0071]

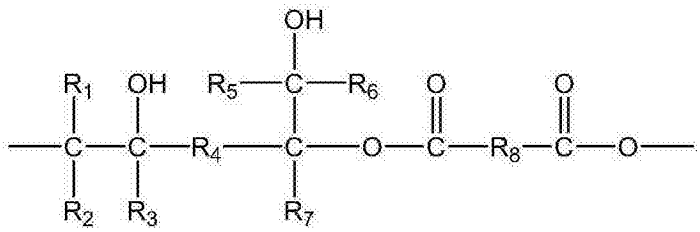


[0072]



[0073] 或

[0074]

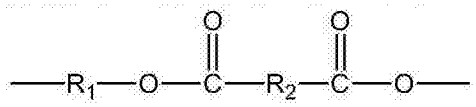


[0075] 其中，R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7和 R_8各自独立地表示氢或取代或未取代的烷基或杂烷基。

[0076] 示例性二醇包括但不限于，乙二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,8- 辛二醇、1,2- 丙二醇、1,2- 丁二醇、2,3- 丁二醇、1,3- 丁二醇、1,2- 戊二醇、乙基己二醇(ethohexadiol)、对 - 孟烷 -3,8- 二醇、2- 甲基 -2,4- 戊二醇等。示例性多元醇包括但不限于，丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、麦芽糖醇、山梨醇、木糖醇和异麦芽酮糖醇(isomalt).

[0077] 上述衍生自二醇的预聚物或低聚物的一个示例性重复单元如下所示：

[0078]

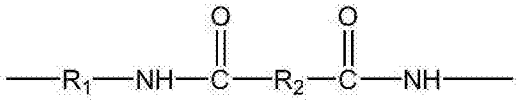


[0079] 其中，R_1和 R_2各自独立地代表氢或取代或未取代的烷基或杂烷基。

[0080] 示例性二胺包括但不限于，1,2- 二氨基乙烷、1,3- 二氨基丙烷、丁 -1,4- 二胺、戊 -1,5- 二胺、己 -1,6- 二胺、1,2- 二氨基丙烷、二苯基乙二胺、二氨基环己烷、邻二甲苯二胺、间二甲苯二胺、对二甲苯二胺、邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、2,5- 二氨基甲苯、二甲基 -4- 苯二胺、N,N'- 二 -2- 丁基 -1,4- 苯二胺、4,4'- 二氨基联苯、1,8- 二氨基萘，和其他具有两个以上伯氨基 ($-NH_2$) 的化合物。

[0081] 上述衍生自二胺的预聚物或低聚物的一个示例性重复单元如下所示：

[0082]



[0083] 其中，R_1和 R_2各自独立地表示氢或取代或未取代的纯烷基 (homoalkyl) 或杂烷基。

[0084] 可以形成 PSA 组合物的一部分的一元酸（例如在某些实施方案中作为“改性剂”）可以为仅包含一个羧基的任何有机化合物，例如游离酸或其衍生物。如果需要，在一种混合物中可以使用多于一种一元酸。一元酸可以为含有最高达 36 个碳原子、优选 1 至 24 个碳原子的脂族（直链、支化或环状）饱和酸，例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸、十九烷酸、二十烷酸、二十一烷酸、二十二烷酸、二十三烷酸和二十四烷酸。一元酸还可以为芳香族酸及其衍生物，如苯甲酸、萘酸及其衍生物。如本领域普通技术人员所理解的，一元酸也可以由其他衍生物如酸酐制备。具体实例包括但不限于，乙酸酐和丙酸酐。一元酸优选衍生自天然资源。例如，游离脂肪酸可以通过衍生自植物和动物来源的天然脂肪和油的水解获得。关于这一点，尽管优选饱和脂肪酸，然而为了成本考虑，也可以使用游离脂肪酸或其酯的混合物作为原料。

[0085] 在具体实施方案中，除(i)EVO、(ii)二聚酸、三聚酸和/或多聚脂肪酸(或羧酸封端的衍生自二元酸的预聚物或低聚物)、(iii)以及任选的一元酸外，反应混合物还可以包含约0.05至10.0、更特别是0.1至10.0重量份的催化剂，优选约0.1至2重量份，基于反应物的重量计，特别是当反应在低温下进行时(例如<120℃)。催化剂可以减少反应混合物的固化时间(例如，至1至6分钟的固化时间)。一些催化剂可以有效地用于催化羧酸基团或酸酐基团(来自二聚酸、三聚酸和/或多聚脂肪酸(或羧酸封端的衍生自二元酸的预聚物或低聚物))与环氧基团(来自EVO)之间的反应。这些催化剂可以为：

[0086] (1)胺，特别是叔胺，实例包括但不限于三乙胺、三甲胺、三正戊胺、三辛胺、三癸胺、三月桂胺、三(二十烷)胺、二十二烷基二辛基胺、三十烷基二丁基胺、2-乙基己基二正丙胺、异丙基二(正十二烷基)胺、异丁基二(正二十烷基)胺、2-甲基二十二烷基二(2-乙基己基)胺、三十烷基二(2-丁基癸基)胺、正十八烷基二(正丁基)胺、正二十烷基二(正癸基)胺、正三十烷基正十二烷基甲基胺、正辛基二甲基胺、正癸基二乙基胺、正十二烷基二乙基胺、正十八烷基二甲基胺、正二十烷基二甲基胺、正辛基正十二烷基甲基胺、正癸基正二十烷基乙基胺、正辛基二甲基胺、正癸基二甲基胺、正十二烷基二甲基胺、正十四烷基二甲基胺、正十六烷基二甲基胺、正十八烷基二甲基胺、正二十烷基二甲基胺、二(正辛基)甲基胺、二(正癸基)甲基胺、二(正十二烷基)甲基胺、二(正十四烷基)甲基胺、二(正十六烷基)甲基胺、二(正十八烷基)甲基胺、二(正二十烷基)甲基胺、正辛基正十二烷基甲基胺、正癸基正十八烷基甲基胺、二甲基苄基胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N-甲基二苯基胺、三苯基胺、N-甲基-N-十二烷基苯胺吡啶、2-甲基吡啶、三乙醇胺、N-甲基吗啉、N-甲基哌啶、N-乙基哌啶、N,N-二甲基哌嗪、1-甲基咪唑、1-丁基咪唑、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一-7-烯、1,5-二氮杂二环[5.4.0]十一-5-烯、1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯、1,4-二氮杂二环[2.2.2]-辛烷、四甲基胍、N,N,N',N'-四甲基-1,8-二氨基萘、2-苯基-2-咪唑啉、2-乙基咪唑、双(2-乙基己基)胺等；

[0087] (2)金属盐或络合物，实例包括但不限于，三(乙酰丙酮)铬(III)、2-乙基己酸铬(III)、AFC促进剂AMC-2(购于Ampac Fine Chemical LLC的铬(III)络合物溶液)、己酸铬(III)、辛酸铬(III)、硬脂酸铬(III)、环烷酸铬(III)、3,5-二异丙基水杨酰基铬(III)螯合物、双(3,5-二异丙基水杨酰基)-单羟基铬(III)螯合物、乙酸锌、乙酸锌二水合物、乙酰丙酮锌、辛酸锌、月桂酸锌、水杨酸锌、甘氨酸锌、葡萄糖酸锌、油酰肌氨酸锌、环烷酸锌、2-乙基己基酸锌磷酸盐、丁酸锌磷酸盐、二-2-乙基己基二硫代磷酸锌、十二碳烯基琥珀酸丁基半酯的锌盐、N-丁基水杨醛亚胺锌(II)螯合物、异戊酸锌、琥珀酸锌、二丁基二硫代氨基甲酸锌、辛酸亚锡、2-乙基己基酸亚锡(II)磷酸盐、乙基乙酰乙酸钛螯合物、乙酰乙酸钛螯合物、三乙醇胺钛螯合物、辛酸锆、6-甲基己二酮锆、三氟乙酰丙酮锆(IV)、3,5-二异丙基水杨酰基镍(II)螯合物、乙酰丙酮镍、N-丁基水杨醛亚胺镍(II)螯合物、3,5-二异丙基水杨酰基锰(II)螯合物、环烷酸锰、环烷酸锰、2,4-戊二酸镁、辛酸铁、亚油酸铁、乙酰丙酮铁(III)、辛酸钴、环烷酸钴、乙酰丙酮钴(III)、N-丁基水杨醛亚胺钴(II)螯合物、N-丁基水杨醛亚胺钴(III)螯合物、3,5-二异丙基水杨酰基钴(II)螯合物、N-丁基水杨醛亚胺铜(II)螯合物、3,5-二异丙基水杨酰基铜(II)螯合物、3,5-二异丙基水杨酰基氧钒(IV)螯合物、乙酰丙酮铝、乳酸铝、二月桂酸二丁基锡、二丁基锡氧化物、丁基氯化锡二氢氧化物、环烷酸铈、辛酸钙、辛酸铋、乙酸锂、乙酸钠、乙酸钾等；

[0088] (3) 季铵化合物，实例包括但不限于四丁基溴化铵、四丁基碘化铵、四丁基硫酸氢铵、四丁基氟化铵、四丁基氯化铵、四乙基溴化铵、四乙基碘化铵、四丙基溴化铵、四丙基碘化铵、四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、四甲基碘化铵、四辛基溴化铵、苄基三乙基氯化铵、苄基三丁基氯化铵、苄基三甲基氯化铵、苄基三甲基溴化铵、丁基三乙基溴化铵、甲基三辛基氯化铵、甲基三辛基氯化铵、甲基三丁基氯化铵、甲基三丁基溴化铵、甲基三乙基氯化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、鲸蜡基三甲基（或十六烷基三甲基）溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、苯基三甲基氯化铵、苯扎氯铵、十六烷基二甲基苄基溴化铵、西他溴铵 (cetalkonium chloride)、十六烷基二甲基苄基氯化铵、西他氯铵、四丁基高氯酸铵、四丁基对甲苯磺酸铵、四乙基对甲苯磺酸铵、十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵、四乙基甲苯磺酸铵、四丁基甲苯磺酸铵、十六烷基三甲基甲苯磺酸铵、苯基三甲基溴化铵、苄基三甲基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、四甲基氢氧化铵等；

[0089] (4) 季鏻化合物，实例包括但不限于四丁基溴化鏻、乙基三苯基碘化鏻、乙基三苯基溴化鏻、乙基三苯基碘化鏻、丁基三苯基溴化鏻、苄基三苯基氯化鏻、甲基三苯基溴化鏻、甲基三苯基碘化鏻、四苯基溴化鏻、三苯基溴化鏻、甲基三苯基氯化鏻、丁基三苯基氯化鏻、（甲氧基甲基）三苯基氯化鏻等；

[0090] (5) 膦，例如三苯基膦等；

[0091] (6) 碱金属氢氧化物，例如氢氧化钾、氢氧化钠等。

[0092] 催化剂可以在由初始进料直至涂布反应混合物的预聚合过程中的任何时间点加入。在某些实施方案中，重要的是当催化剂可以均匀分布时加入催化剂。

[0093] PSA组合物还可以包括添加剂和填料。填料可以初始存在于原料如脂肪酸酯中，或可以故意加入。添加剂如增粘剂、有色颜料、遮光剂、加工用油增塑剂、溶剂和胶带技术中已知的其他组分可以掺入至PSA中。

[0094] 在某些实施方案中，本文公开的聚酯缩合产物是压敏粘合剂组合物的主要组分，意味着压敏粘合剂组合物包括至少约50、特别是至少约70、更特别是至少约80且最特别是至少约90重量%的聚酯缩合产物，基于压敏粘合剂组合物的总重量计。

[0095] EVO与二聚酸或其酸酐、三聚酸或其酸酐、多聚脂肪酸或其酸酐、羧酸封端的预聚物或低聚物或者它们的混合物的预聚合反应可以通过在控制的条件下（尤其是反应温度和时间）将EVO和二聚酸或其酸酐、三聚酸或其酸酐、多聚脂肪酸或其酸酐、羧酸封端的预聚物或低聚物或者它们的混合物以及任选的一元酸或其酸酐衍生物的反应混合物加热至交联不明显发生并且中间反应混合物的粘度适于进行刮涂的程度而完成。如果需要，反应优选在不含氧的惰性气氛例如在氮气中进行，因为酯在高温下易于氧化成深色产物。聚合组合物可以看作二部分体系，其中EVO组分（未改性或用一元酸改性）构成一部分（组分(i)），二聚酸或其酸酐、三聚酸或其酸酐、多聚脂肪酸或其酸酐、和/或羧酸封端的预聚物或低聚物（和任选地至少一种一元酸）构成第二部分（组分(ii)）。所述两部分可以通过以下三种方法混合在一起：(1) 加热前将两部分在室温下混合；(2) 加热前将熔融态或液体状态的组分(i)与固体状态的组分(ii)在室温下混合；(3) 在混合和加热前组分(i)和(ii)均为熔融态或液态。

[0096] 在某些具体实施方案中，在与EVO组分（未改性或任选地用一元酸改性）聚合之

前，首先将二元酸与二环氧化物（含有至少两个环氧基团的缩水甘油基化合物或环氧化化合物）、二元醇或多元醇、二胺等进行预聚合，以得到两个链末端用羧酸基团封端的预聚物或低聚物，或支链和链末端中的至少两个用羧酸基团封端的支化或超支化聚合物或低聚物（如上所述），该预聚合反应在 20 至 300℃的适当温度范围下进行 1 至 300 分钟，优选 60 至 220℃下进行 3 至 240 分钟，且更特别 80 至 180℃进行 5 至 120 分钟。在预聚合反应中，二元酸中的羧酸基团与缩水甘油基、环氧乙烷基团、羟基或胺基团的摩尔比（分别在二缩水甘油醚、环氧化化合物、二醇或二胺的情况下）是重要的，这是由于摩尔比控制了末端单元的性质、所得预聚物的分子量和粘度。摩尔比应大于 1 以确保所得预聚物的两个链末端用羧酸基团封端；但摩尔比不小于 1.0001，优选 1.005 至 100，更特别为 1.02 至 20，以帮助控制所得预聚物的分子量和粘度。例如，分子量（数均分子量）应不大于 100,000，优选不大于 50,000，更特别地不大于 20,000；在操作温度和搅拌速率下，粘度应不大于 1,000,000，优选不大于 100,000，更特别地不大于 50,000。还可以使用用于有效催化羧酸基团或酸酐基团和环氧基团之间反应的催化剂，以提高预聚反应速率（如上所述）。催化剂的用量可以为约 0.05 至 10.0 重量份、更特别地为 0.1 至 10.0、优选约 0.2 至 5 重量份，基于反应物的总重量计。

[0097] 根据具体实施方案，新的 EVO 基 PSA 组合物可以通过在 30℃至 300℃的适当温度范围下加热反应混合物 1 至 120 分钟而制备，优选在 60 至 220℃下加热 3 至 60 分钟，且更特别地为在 80 至 180℃下加热 4 至 30 分钟。以下列举了反应混合物（催化剂可以任选地包括在混合物中）的几个实施方案：

[0098] (i) 未改性的 EVO 和二聚酸或其酸酐；

[0099] (ii)EVO（之前用一元酸或酸酐改性）和二聚酸或其酸酐；

[0100] (iii) 未改性的 EVO 和三聚酸或其酸酐；

[0101] (iv)EVO（之前用一元酸或酸酐改性）和三聚酸或其酸酐；

[0102] (v) 未改性的 EVO 和多聚脂肪酸或其酸酐；

[0103] (vi)EVO（之前用一元酸或酸酐改性）和多聚脂肪酸或其酸酐；

[0104] (vii) 未改性的 EVO，以及单体（不饱和脂肪酸）、二聚酸、三聚酸和 / 或多聚脂肪酸的混合物；所述单体是用于制备上述混合物的不饱和的脂肪酸，且可看作是用于改性 EVO 的一元酸；

[0105] (viii)EVO（之前用一元酸或酸酐改性），以及单体（不饱和脂肪酸）、二聚酸、三聚酸和 / 或多聚脂肪酸的混合物；所述单体是用于制备上述混合物的不饱和的脂肪酸，且可看作是用于改性 EVO 的一元酸；

[0106] (ix) 未改性的 EVO 和羧酸封端的二聚酸预聚物或低聚物；

[0107] (x)EVO（之前用一元酸或酸酐改性）和羧酸封端的二聚酸预聚物或低聚物；

[0108] (xi)EVO、一元酸或酸酐、以及二聚酸或其酸酐；

[0109] (xii)EVO、一元酸或酸酐、以及三聚酸或其酸酐；以及

[0110] (xiii)EVO、一元酸或酸酐、以及多聚脂肪酸或其酸酐。

[0111] 在某些实施方案中，最终反应混合物中的仅有的形成 PSA 的反应性组分为 (i) EVO（改性或未改性）和 (ii) 二聚酸或其酸酐、三聚酸或其酸酐、多聚脂肪酸或其酸酐，或它们的混合物。在进一步的实施方案中，最终反应混合物的仅有的形成聚合物的反应性组分

为(i)EVO(改性或未改性)和(ii)羧酸封端的二元酸预聚物或低聚物。

[0112] 组合物可以具有最高达约5或120分钟的开放时间(open time),取决于二元酸的性质、EVO的官能度、混合方法、反应温度以及催化剂的性质和用量(如上所述)。如本文所使用,"开放时间"表示从两部分混合直至交联进行至混合组合物不能再施用的时间。通常,反应温度越高,开放时间越短。在较低的温度下,羧酸基团主要被环氧基团消耗。但是在更高的温度下,环氧基团和衍生自羧基-环氧基反应的羟基都可以与羧酸基团反应。随着反应进一步进行,羧酸-羟基酯化反应主导反应,结果是交联密度增加并且混合的组合物变得更难以涂布并且更不适于PSA。可以控制反应以生成适于PSA的具有低玻璃化转变温度、足够的内聚强度和良好的初期粘性和粘合力的涂料。

[0113] 在本文公开的常规EVO基PSA组合物中,二聚酸或其酸酐、三聚酸或其酸酐、多聚脂肪酸或其酸酐、和/或羧酸封端的预聚物或低聚物可以羧酸基团与EVO(或改性EVO)环氧基团的摩尔比为约3:1至约1:3、优选2:1至1:1.8、更优选1.2:1至1:1.1的摩尔比使用。

[0114] 在某些实施方案中,初始或第一阶段聚合通过将反应混合物仅加热至交联未明显出现且第一阶段反应混合物的粘度足够低从而能将反应混合物刮涂至PSA背衬材料或防粘衬里(release liner)(例如硅氧烷化的防粘衬里)的程度而完成。例如,在操作温度和搅拌速率下,粘度应不大于200,000mPa·s,优选不大于200,000mPa·s、更特别地不大于100,000mPa·s。PSA背衬材料可以为纸、玻璃纸、塑料膜、布、胶带或金属箔。

[0115] 随后将所得的在背衬上的预聚物涂层在例如空气循环烘箱、红外线炉中加热,从而发生聚酯的适当交联,以得到适于PSA应用的具有足够的内聚强度、良好的初期粘性和粘合力的"干"粘合剂层。

[0116] 根据具体实施方案,可以在混合的组合物加热后立刻使用玻璃棒在开放时间内将均匀的混合物刮涂在PSA背衬基底(如纸和PET膜)或硅氧烷化的防粘衬里上,从而在背衬或衬里上以涂布水平约2至约10mg/cm^{2}制备混合的组合物的均匀薄层。在本文中应当注意"单体"反应混合物(例如,EVO和二聚酸)本身通常为低粘度,并且实际上可能过低而难以方便处理。为增加其粘度至更想要的水平,在涂布之前,将"单体"反应混合物部分地聚合至所需程度,以使达到合适高的二元酸转化率但是未明显出现交联,从而形成具有合适粘度的透明"浆体"。

[0117] 根据一些具体实施方案,随后将所得的在PSA背衬上的粘合剂涂层在如保持在100-300℃的空气循环烘箱中加热10秒至100分钟,优选在120-250℃下加热30秒至80分钟,且更特别地在150-200℃下加热1至60分钟,以使聚酯发生适当交联,得到适用于PSA的具有足够的内聚强度、良好的室温初期粘性和内聚强度的"干"粘合剂层。通常,反应温度越高,完成聚合反应至理想程度所需的加热持续时间越短。然而,在选择烘箱温度前,应考虑PSA背衬或硅氧烷化的防粘衬里的热稳定性。

[0118] 尽管不囿于任何理论,但认为,由于热作用,仍存在于PSA背衬上的预聚合物中的反应活性基团(羧酸基团、和环氧基团和/或羟基)被活化至能够进一步聚合和交联的程度。对于PSA应用,需要交联,特别是当需要增加粘合剂的内聚强度而不过度影响其顺应性(compliance)时。然而,过高的交联密度对于PSA性能可能是有害的,严重损失顺应性,如剥离测试所反映。因此,为了PSA体系的适当交联,可以精细调节在该阶段的反应温度和时

间。

[0119] 本文还公开了基于改性EVO的新的PSA组合物，以及制备所述PSA制剂和PSA胶带和/或其箔的方法。在该实施方案中，PSA组合物包括改性EVO和至少一种二聚酸、三聚酸和/或多聚脂肪酸在升温下制备的聚酯缩合产物，其中改性EVO通过至少一种EVO和至少一种一元酸或其酸酐衍生物在升温下反应而制备。在本文中应注意，该改性由于引入羟基而同时增加了EVO的亲水性，这有助于EVO和二元酸之间的反应，并且改善了反应混合物对胶带背衬例如纸的涂布“浸透性(wet-out)”。

[0120] 新的EVO基PSA可以通过混合（通过上述的任何混合方法）和加热改性EVO和至少一种二聚酸或其酸酐衍生物、三聚酸或其酸酐、多聚脂肪酸或其酸酐、或羧酸封端的预聚物或低聚物（和任选的一元酸或其酸酐衍生物）而制备。改性EVO事先通过EVO与至少一种一元酸或其酸酐衍生物以及催化剂（如上所述，如果需要）在80至300℃范围内的适当温度下反应10秒至300分钟而制备，优选在100至220℃下反应30秒至200分钟，更特别地在120至180℃下反应1至120分钟。通常，在该EVO改性阶段中，不论反应温度和反应时间如何，都不会发生交联反应。反应温度越高，完成改性所需的加热的持续时间越短。在较低温度下，羧酸基团主要被环氧基团消耗，但是在较高温度下，衍生自羧酸-环氧反应的羟基可以与羧酸基团反应。根据具体实施方案，在本PSA组合物中用于与EVO反应的一元酸的用量优选为在1mol改性EVO中剩余约1.5至约6mol，更优选约2至约5mol，更特别地约2.5至约4.5mol环氧基团。

[0121] 如此形成的改性EVO随后进一步与下列物质混合（通过上述的任何混合方法）并反应：至少一种二聚酸或其酸酐、三聚酸或其酸酐、和/或多聚脂肪酸或其酸酐，或二聚酸、三聚酸和/或多聚脂肪酸的结合物、或两个链末端用羧酸基团封端的预聚物或低聚物、或支链和链末端中的两个或全部用羧酸基团封端的支化或超支化聚合物或低聚物（如上所述），以及任选的一元酸或其酸酐衍生物以及，如果需要，催化剂（如上所述），混合和反应适当地在30至300℃范围内10秒至120分钟，优选在60至220℃下30秒至60分钟，且更特别地在80至180℃下1至30分钟。混合的组合物可以具有开放时间最高达约10或120分钟，取决于二元酸性质、改性EVO的官能度、混合方法、反应温度和催化剂的性质和用量（如上所述）。

[0122] 根据具体实施方案，可以在加热混合的组合物之后立刻使用玻璃棒在开放时间内将均匀的混合物刮涂在PSA背衬基底（如纸和PET膜）或硅氧烷化的防粘衬里上，从而在背衬或衬里上以涂布水平约2至约10mg/cm^{2}制备混合的组合物的均匀薄层。随后将所得的PSA背衬上的粘合剂涂层在如保持在100-300℃的空气循环烘箱中加热10秒至100分钟，优选在120-250℃下加热30秒至80分钟，且更特别地在150-200℃下加热1至60分钟，以使聚酯发生适当交联，得到适用于PSA的具有足够的内聚强度、良好的初期粘性和粘合力的“干”粘合剂层。通常，反应温度越高，完成聚合反应至理想程度所需的加热持续时间越短。然而，在选择烘箱温度前，应考虑PSA背衬或硅氧烷化的防粘衬里的热稳定性。

[0123] 防粘衬里上的PSA组合物涂层也可用一片背衬材料覆盖，得到夹层组件，随后挤压（例如用橡胶轧辊）所述夹层组件以实现粘合剂在PSA背衬上足够的浸透。随后，从夹层组件中移除防粘衬里，粘合剂转移至PSA背衬上。随后将所得的背衬上的粘合剂涂层在如空气循环烘箱中加热，以使聚酯能够发生适当交联，以得到适于PSA的具有足够的内聚

强度、良好的初期粘性和粘合力的干粘合剂层。

[0124] 应注意，背衬基底上的涂层在加热后可能不具有良好的外观，在 PSA 背衬上出现无粘合剂或几乎无粘合剂的斑点，可能是由于在聚合反应和交联过程中粘合剂的收缩。为了解决该问题，开发出一种新技术，即“薄层反应器”，并将其施用至 PSA 体系，即，首先将粘合剂组合物刮涂至硅氧烷化的防粘衬里的硅氧烷化表面；随后用一片 PSA 背衬材料或另一片防粘衬里覆盖所得的硅氧烷化的防粘衬里上的粘合剂涂层，得到起“薄层反应器”作用的夹层组件。

[0125] 在一些具体实施方案中，由防粘衬里和背衬材料组成的夹层组件可作为一个整体被加热以固化 PSA 组合物，且随后移除该防粘衬里。在其他具体实施方案中，PSA 组合物、PSA 胶带或其他包含所述组合物的 PSA 产品可借助对粘合剂组合物具有不同粘合排斥能力的两种硅氧烷化的防粘衬里进行制备。首先在预聚反应后立即将反应混合物刮涂至部分硅氧烷化的防粘衬里的硅氧烷化表面上；随后用一片完全硅氧烷化的防粘衬里（硅氧烷化表面向内）覆盖所得的粘合剂涂层，得到夹层组件，挤压（例如用橡胶轧辊）所述夹层组件以实现粘合剂组合物和两个衬里之间的良好接触。“部分”硅氧烷化的防粘衬里是指防粘衬里表面部分地被硅氧烷试剂覆盖。“完全”硅氧烷化的防粘衬里是指防粘衬里表面基本上被硅氧烷试剂覆盖，从而具有比“部分”硅氧烷化的防粘衬里更好的对粘合剂组合物的粘合排斥能力。随后将夹层组件在如空气循环烘箱中加热，以使聚酯能够发生交联，以得到适于 PSA 应用的具有足够的内聚强度、良好的初期粘性和粘合力的干粘合剂层。然后，将完全硅氧烷化的防粘衬里快速剥离而不带走任何粘合剂组合物，之后立即且仔细地将一片背衬材料如纸、双轴取向聚丙烯 (BOPP) 薄膜、或 PVC 薄膜覆盖至粘合剂层。随后挤压（例如用橡胶轧辊）新的“夹层”以实现粘合剂在背衬材料上的足够浸透，从而提供足够的粘合性。夹层组件冷却后，部分硅氧烷化的防粘衬里可以容易地剥离并且粘合剂组合物完全转移至背衬材料。在这些实施方案中，第一防粘衬里例如部分硅氧烷化的防粘衬里具有比第二防粘衬里例如完全硅氧烷化的防粘衬里更小的对最终粘合剂组合物的粘合排斥性。换言之，第二防粘衬里与第一防粘衬里相比可以更容易地移除，意味着可以移除一个防粘衬里而 PSA 组合物仍然粘附在另一个防粘衬里上。可以任选保留硅氧烷化的防粘衬里以保护背衬材料上的粘合剂层。该技术的优点包括但不限于，(1) 可以很大程度上避免 PSA 组合物的收缩，(2) 可避免用于制备 PSA 组合物的低分子量原料渗入纸背衬而使所得的 PSA 胶带具有油腻或脏的外观，以及 (3) 在低热变形温度和 / 或较差热稳定性的材料（例如 PP 和 PVC）用作 PSA 背衬材料的情况下，可避免在高温（例如在 160℃）下进行烘箱加热。

[0126] 根据具体实施方案，本 PSA 可以用于制备许多不同类型的 PSA 胶带。因此，可以使用各种柔性胶带背衬和衬里，包括膜（透明的和不透明的）、塑料如 PET、BOPP 和 PVC 膜或改性天然物质如玻璃纸、布、纸、非织造纤维结构、金属箔、金属化塑料箔、排列细丝 (aligned filaments) 等。

[0127] 粘合剂层可以使用含有粘合排斥层、例如含有由硅氧烷组成的分隔层的纸或膜覆盖，用于保护 PSA 背衬上的粘合剂层。PSA 膜、胶带或箔的背面可以用粘合排斥性涂料（例如硅氧烷涂料）涂布以便于 PSA 辊轧。

[0128] 在另一个实施方案中，本文公开的 PSA 及其 PSA 胶带的制备可以使用反应性挤出和反应性压延的结合而连续进行，其示于图 1。反应性压延装置为包括一系列置于烘箱室内

的轧辊的装置。在一个实施方案中，轧辊可以是未加热的并且置于预设温度下的烘箱室内部。在另一个实施方案中，可以使用加热的轧辊并且整个压延装置不需要装在烘箱室内。

[0129] 如图 1 所示，预聚反应在单螺杆挤出机或双螺杆挤出机中使用反应性挤出连续进行。来自挤出机的热预聚物立即涂布在背衬材料（例如膜或纸等）或防粘衬里上，然后与对粘合剂组合物具有不同粘附能力的另一防粘衬里层压以得到夹层组件。然后，夹层组件转移至加热的压延轧辊或置于在预设温度下的烘箱室中的压延轧辊。该过程的持续时间可以通过调节轧辊的数量和尺寸或烘箱室内组件的移动距离而精细调节，以使聚酯进行适当交联，以得到适于 PSA 的具有足够的内聚强度、良好的初期粘性和粘合力的干粘合剂层。

[0130] 植物油基 PSA 组合物和制备所述组合物的方法从商业和环境角度均是有吸引力的。这些新的 PSA 的优点包括但不限于：

[0131] (1) 原料可以全部衍生自天然丰富且可再生的资源，提供了基于石油化学品的 PSA 的替换方案；

[0132] (2) 产物为生物可降解的，因此通过使用含 PSA 产物而降低环境污染；

[0133] (3) 组成相对简单并且所有组分廉价、无毒且环境友好。可以不需要通常用于许多基于石油化学品的 PSA 中的添加剂如增粘剂和蜡；并且

[0134] (4) 制备 PSA 的方法耗时短且简单，因此便于低能耗的大规模生产。可以不使用任何有机溶剂或有危险的昂贵催化剂制备 PSA。所有过程为非常环境友好的。

[0135] 实施例 1

[0136] 本实施例描述了在三（乙酰丙酮）铬 (III)（基于反应混合物的重量计 0.92wt％）的存在下由 ESO（环氧当量～ 229）和二聚酸（氢化；购自 Aldrich；平均 M_n～ 570，二聚酸≥ 98％，单体≤ 1％，三聚酸≤ 1％）以环氧乙烷基团与羧酸基团的摩尔比为 1 :1.16 制备 PSA 组合物，以及借助于对粘合剂组合物具有不同粘合排斥性能的两种硅氧烷化的防粘衬里来制备包含所述组合物的 PSA 胶带。

[0137] 将三（乙酰丙酮）铬 (III)(0.009g) 和二聚酸 (5.76g，含有 20.2mmol 羧酸基团）加入至配有硅油浴和磁力搅拌的 50mL 圆底烧瓶中，然后在搅拌下通过预热油浴将混合物加热至最高达 100℃，以得到透明、浅紫色的粘稠溶液。然后向烧瓶中加入 ESO(3.98g，含有约 17.4mmol 环氧乙烷基团），所得混合物用氮气鼓泡两分钟。此后，在相同的温度下持续加热和搅拌 (500rpm)20 分钟以得到透明、浅紫色、粘稠“浆体”状的初始阶段（第一阶段）聚合物。然后从油浴中取出烧瓶，并将初始阶段聚合物浆体用玻璃棒以约 7mg/cm^2的涂布水平快速刮涂至一片部分硅氧烷化的防粘衬里的硅氧烷化表面上，以得到粘性的、形成纤维 (fiber-forming) 的“湿”涂层的均匀薄层。然后仔细地将粘合剂层用一片完全硅氧烷化的防粘衬里覆盖（硅氧烷化表面向内），得到“夹层”，随后用橡胶轧辊挤压夹层以实现粘合剂组合物和两种衬里之间的良好接触。随后，将“夹层”置于保持在 160℃的空气循环烘箱中。热引起涂层组合物的交联反应。在烘箱中 15 分钟后从烘箱中取出“夹层”。将完全硅氧烷化的防粘衬里剥离而不带走任何粘合剂组合物；立即且仔细地将一片纸覆盖在粘合剂层上。随后用橡胶轧辊挤压新的“夹层”以实现粘合剂在纸背衬上的足够浸透，从而提供足够的粘合性。在“夹层”冷却后，可以剥离部分硅氧烷化的防粘衬里，且粘合剂组合物完全转移至纸背衬上。可以任选地保留硅氧烷化的防粘衬里以保护纸背衬上的粘合剂层或将硅氧烷化的防粘衬里回收再利用。纸背衬上的粘合剂涂层为具有足够内聚强度的、透明的、

浅紫色的、光亮的、均匀的“干”粘合剂薄层，且未发现渗入纸背衬而使 PSA 胶带产生油状外观。由此获得的成品 PSA 胶带具有良好的初期粘性，当其从施加的表面（例如，金属、漆器、玻璃、人类皮肤）移除时形成粘丝结构，并且在不锈钢（316 型）上呈现出约 1.8 磅力 / 英寸的良好粘合力。以下描述了 90° 剥离粘合力测试方法和条件；在测试中样品被干净地移除，在面板上未留下粘合剂残余物。表 1 中示出了实验条件和 90° 剥离粘合力测试结果。

[0138] 以下程序描述了所有样品胶带在不锈钢上的 90° 剥离粘合力测试。根据 ASTM D3330/D3330M－04(2010)，将在粘合剂和基底之间的粘合强度的测量定义为粘合力，粘合力通常使用 90° 剥离粘合力测试方法通过在 90° 的角度和规定速度（12 英寸 / 分钟）下测量将压敏材料从不锈钢上移除所需的力而获得。于 23±1℃和 50±5% RH 下在 Instron 5582 测试仪上进行测试。样品胶带在不锈钢试验面板（302 型不锈钢，2 英寸 *5 英寸）上的示例性 90° 剥离粘合力测试由以下步骤组成：

[0139] (1) 用丙酮和 Kimwipe-Clark 巾清洗测试面板三次，将胶带施于面板前使面板适应约 10-12 分钟。

[0140] (2) 从每个 PSA 涂布的样品片上随机剪下 5 条样本。样本尺寸为 1 英寸 *12 英寸。

[0141] (3) 在样品的一端折叠约 0.5 英寸，粘合剂对着粘合剂以形成一个小条。将样品另一端与测试面板的一端接触，具有粘合剂的一面向下与不锈钢测试面板相对。握住样品被折叠的一端，以使其不与面板接触而是松散地置于面板上方。通过 4.5 磅硬橡胶轧辊以平行于面板长度的方向两次通过而挤压样品，以实现对面板表面的充分浸透，从而提供足够的粘合力。

[0142] (4) 使粘贴的样本胶带在测试前静置 1 分钟。

[0143] (5) 根据制造说明书设置并校准测试仪。使用 5 磅负载单元。

[0144] (6) 将样品胶带被折叠的一端以 90° 角度进行对折，并由面板上剥离 1 英寸。将样品被折叠的一端放置在测试仪的上钳，并开始测试。用于剥离测试的钳爪的移动速度为 12 英寸 / 分钟。在上钳向上移动时，面板沿着夹具以水平方向被动移动以使样本胶带在整个测试中保持 90° 剥离角。

[0145] (7) 在样品胶带的第一英寸被剥离后收集数据，并获得以磅为单位的剥离胶带的其余部分的平均剥离粘合强度。

[0146] (8) 重复上述步骤以测试其余 4 条样本，并对结果取平均值。

[0147] 表 1[a]

[0148]

实例[b]	第一阶段预聚合			第二阶段预聚合			催化剂 (phr)	固化时间[d] (分)	剥离强度[e] (磅力/英寸)
	酸、环氧化物；环氧乙烷/COOH	温度 (°C)	时间 (分钟)	ESO，摩尔比例[c]	温度 (°C)	时间 (分)			
1	DA, ESO 0.86	100	20				Cr-TAA 0.92	15	1.8
2	DA, ESO 0.95	80	25				AMC-2 0.88	15	1.7
3	DA, ESO 0.95	80	40				AMC-2 1.00	9	1.0
4	DA, ESO 0.95	80	87				AMC-2 1.00	12	0.9
5	DA, ESO 1.01	80	25				AMC-2 1.90	3.5	1.2
6	DA, ESO 1.01	80	50				AMC-2 1.06	8	1.3
7	DA, BPAGE 0.370	80	120	ESO 0.527	80	15	AMC-2 0.93	10	3.2
8[f]	DA, BPAGE 0.383	150	80	ESO 0.551	80	43	AMC-2 0.93	13	1.8
9	DA, BPAGE 0.383	150	80	ESO 0.551	80	15	AMC-2 0.93	12	2.0
10	SA, BPAGE 0.372	150	60	ESO 0.520	150	3	AMC-2 1.00	5	2.1

[0149] a：缩写：ESO，环氧化大豆油（环氧当量～229）；phr，每100重量份树脂所占的份数；DA，二聚酸（氢化；购自Aldrich；平均M_n～570，二聚酸≥98％，单体≤1％，三聚酸≤1％）；Cr-TAA，三（乙酰丙酮）铬（III）(Aldrich，97％）；AMC-2，AFC促进剂AMC-2(50重量％的铬（III）络合物溶液，购自Ampac Fine Chemical，LLC）；BPAGE，双酚A二缩水甘油醚（环氧当量～173）；SA，癸二酸（98％纯度）。

[0150] b：PSA背衬材料为纸，除了在实施例3和8中使用双轴取向的聚丙烯膜作为背衬材料，以及在实施例4和9中使用PVC膜作为背衬材料。

[0151] c：来自ESO的环氧乙烷基团与来自二元酸的羧酸基团的摩尔比。

[0152] d：在160℃空气循环烘箱中固化反应的时间，除了实施例5的反应在170℃烘箱中发生。

[0153] e：90°剥离粘合力测试方法，程序和条件描述于实施例1中；在测试中样品被干

净地移除，在面板上未留下粘合剂残余物。

[0154] f：根据 ASTM D3654/D3654M－06(2006)，同样在 23℃下在不锈钢 (302 型）基底上进行剪切破坏时间测试，使用 1000g 测试质量和 1 英寸 *1 英寸的测试面积。记录 >25 天的剪切破坏时间。

[0155] 实施例 2

[0156] 本实施例描述了在 AFC 促进剂 AMC-2（基于反应混合物的重量计 0.88 wt％）的存在下由 ESO（环氧当量～ 229) 和二聚酸（氢化；购自 Aldrich；平均 M_n～ 570，二聚酸≥ 98％，单体≤ 1％，三聚酸≤ 1％）以环氧乙烷基团与羧酸基团的摩尔比为 1:1.05 制备 PSA 组合物，以及借助于对粘合剂组合物具有不同粘合排斥性能的两种硅氧烷化的防粘衬里来制备包含所述组合物的 PSA 胶带。

[0157] 将 AMC-2(0.076g) 和二聚酸 (4.86g，含有 17.1mmol 羧酸基团）加入至配有硅油浴和磁力搅拌器的 50mL 圆底烧瓶中，在搅拌下通过预热油浴将混合物加热至最高达 80℃，得到透明的、浅绿色的粘稠溶液。然后向烧瓶中加入 ESO(3.72g，含有约 16.3mmol 环氧乙烷基团)，所得混合物用氮气鼓泡两分钟。此后，在相同的温度下持续加热和搅拌 (500rpm)25 分钟，以得到透明的、浅紫色的粘稠“浆体”状的初始阶段聚合物。然后从油浴中取出烧瓶，并将初始阶段聚合物浆体用玻璃棒以约 7mg/cm^2的涂布水平快速刮涂至一片部分硅氧烷化的防粘衬里的硅氧烷化表面上，以得到粘性的、形成纤维的“湿”涂层的均匀薄层。然后仔细地将粘合剂层用一片完全硅氧烷化的防粘衬里覆盖（硅氧烷化表面向内），得到“夹层”，随后用橡胶轧辊挤压夹层以实现粘合剂组合物和两种衬里之间的良好接触。随后，将“夹层”置于保持在 160℃的空气循环烘箱中。热引起涂层组合物的交联反应。在烘箱中 15 分钟后从烘箱中取出“夹层”。将完全硅氧烷化的防粘衬里剥离而不带走任何粘合剂组合物；立即且仔细地将一片纸覆盖在粘合剂层上。随后用橡胶轧辊挤压新的“夹层”以实现粘合剂在纸背衬上的足够浸透，从而提供足够的粘合性。在“夹层”冷却后，可以剥离部分硅氧烷化的防粘衬里，且粘合剂组合物完全转移至纸背衬上。可以任选地保留硅氧烷化的防粘衬里以保护纸背衬上的粘合剂层或将硅氧烷化的防粘衬里回收再利用。纸背衬上的粘合剂涂层为具有足够内聚强度的透明的、浅黄绿色的、光亮的、均匀的、“干”粘合剂薄层，且未发现渗入纸背衬而使 PSA 胶带产生油状外观。由此获得的成品 PSA 胶带具有良好的初期粘性，当其从施加的表面（例如，金属、漆器、玻璃、人类皮肤）移除时形成粘丝结构，并且在不锈钢 (316 型）上呈现出约 1.7 磅力 / 英寸的良好粘合力。实施例 1 中描述了 90° 剥离粘合力测试方法和条件；在测试中样品被干净地移除，在面板上未留下粘合剂残余物。表 1 中示出了实验条件和 90° 剥离粘合力测试结果。

[0158] 实施例 3

[0159] 本实施例描述了在 AFC 促进剂 AMC-2（基于反应混合物的重量计 1.00 wt％）的存在下由 ESO（环氧当量～ 229) 和二聚酸（氢化；购自 Aldrich；平均 M_n～ 570，二聚酸≥ 98％，单体≤ 1％，三聚酸≤ 1％）以环氧乙烷基团与羧酸基团的摩尔比为 1:1.05 制备 PSA 组合物，以及借助于对粘合剂组合物具有不同粘合排斥性能的两种硅氧烷化的防粘衬里来制备包含所述组合物的 PSA 胶带 (BOPP 膜作为背衬材料）。

[0160] 将 AMC-2(0.067g) 和二聚酸 (3.78g，含有 13.3mmol 羧酸基团）加入至配有硅油浴和磁力搅拌器的 50mL 圆底烧瓶中，在搅拌下通过预热油浴将混合物加热至最高达 80℃，以

得到透明的、浅绿色的粘稠溶液。然后向烧瓶中加入ESO(2.89g,含有约12.7mmol环氧乙烷基团),所得混合物用氮气鼓泡两分钟。此后,在相同的温度下持续加热和搅拌(300rpm)40分钟,以得到透明的、浅绿色的、粘稠"浆体"状的初始阶段聚合物。然后从油浴中取出烧瓶,并将初始阶段聚合物浆体用玻璃棒以约7mg/cm^{2}的涂布水平快速刮涂至一片部分硅氧烷化的防粘衬里的硅氧烷化表面上,以得到粘性的、形成纤维的"湿"涂层的均匀薄层。然后仔细地将粘合剂层用一片完全硅氧烷化的防粘衬里覆盖(硅氧烷化表面向内),得到"夹层",随后用橡胶轧辊挤压夹层以实现粘合剂组合物和两种衬里之间的良好接触。随后,将"夹层"置于保持在160℃的空气循环烘箱中。热引起涂层组合物的交联反应。在烘箱中9分钟后从烘箱中取出"夹层"。将完全硅氧烷化的防粘衬里剥离而不带走任何粘合剂组合物;立即且仔细地将一片BOPP膜覆盖在粘合剂层上。随后用橡胶轧辊挤压新的"夹层"以实现粘合剂在BOPP背衬上的足够浸透,从而提供足够的粘合性。在"夹层"冷却后,可以剥离部分硅氧烷化的防粘衬里,且粘合剂组合物完全转移至BOPP上。可以任选保留硅氧烷化的防粘衬里以保护BOPP背衬上的粘合剂层或将硅氧烷化的防粘衬里回收再利用。BOPP背衬上的粘合剂涂层为具有足够内聚强度的、透明的、浅黄绿色的、光亮的、均匀的"干"粘合剂薄层。由此获得的成品PSA胶带具有良好的初期粘性,当其从施加的表面(例如,金属、漆器、玻璃、人类皮肤)移除时形成粘丝结构,并且在不锈钢(302型)上呈现出约1.0磅力/英寸的良好粘合力。实施例1中描述了90°剥离粘合力测试方法和条件;在测试中样品被干净地移除,在面板上未留下粘合剂残余物。表1中示出了实验条件和90°剥离粘合力测试结果。

[0161] 实施例4

[0162] 本实施例描述了在AFC促进剂AMC-2(基于反应混合物的重量计1.00 wt%)的存在下由ESO(环氧当量~229)和二聚酸(氢化;购自Aldrich;平均M_n~570,二聚酸≥98%,单体≤1%,三聚酸≤1%)以环氧乙烷基团与羧酸基团的摩尔比为1:1.05制备PSA组合物,以及借助于对粘合剂组合物具有不同粘合排斥性能的两种硅氧烷化的防粘衬里来制备包含所述组合物的PSA胶带(PVC膜作为背衬材料)。

[0163] 将AMC-2(0.067g)和二聚酸(3.78g,含有13.3mmol羧酸基团)加入至配有硅油浴和磁力搅拌器的50mL圆底烧瓶中,然后在搅拌下通过预热油浴将混合物加热至高达80℃,以得到透明的、浅绿色的粘稠溶液。然后向烧瓶中加入ESO(2.89g,含有约12.7mmol环氧乙烷基团),所得混合物用氮气鼓泡两分钟。此后,在相同的温度下持续加热和搅拌(300rpm)87分钟以得到透明的、浅绿色的、粘稠"浆体"状的初始阶段聚合物。然后从油浴中取出烧瓶,并将初始阶段聚合物浆体用玻璃棒以约7mg/cm^{2}的涂布水平快速刮涂至一片部分硅氧烷化的防粘衬里的硅氧烷化表面上,以得到粘性的、形成纤维的"湿"涂层的均匀薄层。然后仔细地将粘合剂层用一片完全硅氧烷化的防粘衬里覆盖(硅氧烷化表面向内),得到"夹层",随后用橡胶轧辊挤压夹层以实现粘合剂组合物和两种衬里之间的良好接触。随后,将"夹层"置于保持在160℃的空气循环烘箱中。热引起涂层组合物的交联反应。在烘箱中12分钟后从烘箱中取出"夹层"。将完全硅氧烷化的防粘衬里剥离而不带走任何粘合剂组合物;立即且仔细地将一片PVC膜覆盖在粘合剂层上。随后用橡胶轧辊挤压新的"夹层"以实现粘合剂在PVC背衬上的足够浸透,从而提供足够的粘合性。在"夹层"冷却后,可以剥离部分硅氧烷化的防粘衬里,且粘合剂组合物完全转移至PVC背衬上。可以任选地保留硅氧烷化的防粘衬里以保护PVC背衬上的粘合剂层或将硅氧烷化的防粘衬里回收再利

用。PVC 背衬上的粘合剂涂层为具有足够内聚强度的、透明的、浅黄绿色的、光亮的、均匀的“干”粘合剂薄层。由此获得的成品 PSA 胶带具有良好的初期粘性，当其从施加的表面（例如，金属、漆器、玻璃、人类皮肤）移除时形成粘丝结构，并且在不锈钢（302 型）上呈现出约 0.9 磅力 / 英寸的良好粘合力。实施例 1 中描述了 90° 剥离粘合力测试的方法和条件；在测试中样品被干净地移除，在面板上未留下粘合剂残余物。表 1 中示出了实验条件和 90° 剥离粘合力测试结果。

[0164] 实施例 5

[0165] 本实施例描述了在 AFC 促进剂 AMC-2（基于反应混合物的重量计 1.90wt％）的存在下由 ESO（环氧当量～ 229）和二聚酸（氢化；购自 Aldrich；平均 M_n～ 570，二聚酸≥ 98％，单体≤ 1％，三聚酸≤ 1％）以环氧乙烷基团与羧酸基团的摩尔比为 1 :0.99 制备 PSA 组合物，以及借助于对粘合剂组合物具有不同粘合排斥性能的两种硅氧烷化的防粘衬里来制备包含所述组合物的 PSA 胶带。

[0166] 将 AMC-2(0.117g) 和二聚酸 (3.36g，含有 11.8mmol 羧酸基团）加入至配有硅油浴和磁力搅拌器的 50mL 圆底烧瓶中，然后在搅拌下通过预热油浴将混合物加热至最高达 80℃，以得到透明的、浅绿色粘稠溶液。然后向烧瓶中加入 ESO(2.71g，含有约 11.9mmol 环氧乙烷基团），所得混合物用氮气鼓泡两分钟。此后，在相同的温度下持续加热和搅拌 (500rpm)25 分钟以得到透明的、浅绿色的、粘稠“浆体”状的初始阶段聚合物。然后从油浴中取出烧瓶，并将初始阶段聚合物浆体用玻璃棒以约 7mg/cm^2的涂布水平快速刮涂至一片部分硅氧烷化的防粘衬里的硅氧烷化表面上，以得到粘性的、形成纤维的“湿”涂层的均匀薄层。然后仔细地将粘合剂层用一片完全硅氧烷化的防粘衬里覆盖（硅氧烷化表面向内），得到“夹层”，随后用橡胶轧辊挤压夹层以实现粘合剂组合物和两种衬里之间的良好接触。随后，将“夹层”置于保持在 170℃的空气循环烘箱中。热引起涂层组合物的交联反应。在烘箱中 3.5 分钟后从烘箱中取出“夹层”。将完全硅氧烷化的防粘衬里剥离而不带走任何粘合剂组合物；立即且仔细地将一片纸覆盖在粘合剂层上。随后用橡胶轧辊挤压新的“夹层”以实现粘合剂在纸背衬上的足够浸透，从而提供足够的粘合性。在“夹层”冷却后，可以剥离部分硅氧烷化的防粘衬里，且粘合剂组合物完全转移至纸背衬上。可以任选地保留硅氧烷化的防粘衬里以保护纸背衬上的粘合剂层或将硅氧烷化的防粘衬里回收再利用。纸背衬上的粘合剂涂层为具有足够内聚强度的、透明的、浅黄绿色、光亮的、均匀的“干”粘合剂薄层，且未发现渗入纸背衬而使 PSA 胶带产生油状外观。由此获得的成品 PSA 胶带具有良好的初期粘性，当其从施加的表面（例如，金属、漆器、玻璃、人类皮肤）移除时形成粘丝结构，并且在不锈钢 (316 型）上呈现出约 1.2 磅力 / 英寸的良好粘合力。实施例 1 中描述了 90° 剥离粘合力测试方法和条件；在测试中样品被干净地移除，在面板上未留下粘合剂残余物。表 1 中示出了实验条件和 90° 剥离粘合力测试结果。

[0167] 实施例 6

[0168] 本实施例描述了在 AFC 促进剂 AMC-2（基于反应混合物的重量计 1.06 wt％）的存在下由 ESO（环氧当量～ 229）和二聚酸（氢化；购自 Aldrich；平均 M_n～ 570，二聚酸≥ 98％，单体≤ 1％，三聚酸≤ 1％）以环氧乙烷基团与羧酸基团的摩尔比为 1 :0.93 制备 PSA 组合物，以及借助于对粘合剂组合物具有不同粘合排斥性能的两种硅氧烷化的防粘衬里来制备包含所述组合物的 PSA 胶带。

[0169] 将 AMC-2(0.092g)、二聚酸 (4.67g,含有 16.4mmol 羧酸基团) 和 ESO(4.02g,含有约 17.6mmol 环氧乙烷基团) 加入至配有硅油浴和磁力搅拌器的 50mL 圆底烧瓶中。所得混合物用氮气鼓泡两分钟,然后密封并在搅拌下通过预热油浴将混合物加热至最高达 80℃。在此温度下持续加热和搅拌 (500rpm)50 分钟以得到透明的、浅绿色的、粘稠溶液状的初始阶段聚合物。然后从油浴中取出烧瓶,并将初始阶段聚合物浆体用玻璃棒以约 7mg/cm^2的涂布水平快速刮涂至一片部分硅氧烷化的防粘衬里的硅氧烷化表面上,以得到粘性的、形成纤维的“湿”涂层的均匀薄层。然后仔细地将粘合剂层用一片完全硅氧烷化的防粘衬里覆盖 (硅氧烷化表面向内),得到“夹层”,随后用橡胶轧辊挤压夹层以实现粘合剂组合物和两种衬里之间的良好接触。随后,将“夹层”置于保持在 160℃的空气循环烘箱中。热引起涂层组合物的交联反应。在烘箱中 8 分钟后从烘箱中取出“夹层”。将完全硅氧烷化的防粘衬里剥离而不带走任何粘合剂组合物 ;立即且仔细地将一片纸覆盖在粘合剂层上。随后用橡胶轧辊挤压新的“夹层”以实现粘合剂在纸背衬上的足够浸透,从而提供足够的粘合性。在“夹层”冷却后,可以剥离部分硅氧烷化的防粘衬里,且粘合剂组合物完全转移至纸背衬上。可以任选地保留硅氧烷化的防粘衬里以保护纸背衬上的粘合剂层或将硅氧烷化的防粘衬里回收再利用。纸背衬上的粘合剂涂层为具有足够内聚强度的、透明的、浅黄绿色、光亮的、均匀的、“干”粘合剂薄层,且未发现渗入纸背衬而使 PSA 胶带产生油状外观。由此获得的成品 PSA 胶带具有良好的初期粘性,当其从施加的表面 (例如,金属、漆器、玻璃、人类皮肤) 移除时形成粘丝结构,并且在不锈钢 (316 型) 上呈现出约 1.3 磅力 / 英寸的良好粘合力。实施例 1 中描述了 90° 剥离粘合力测试方法和条件 ;在测试中样品被干净地移除,在面板上未留下粘合剂残余物。表 1 中示出了实验条件和 90° 剥离粘合力测试结果。

[0170] 实施例 7

[0171] 本实施例描述了在 AMC-2 的存在下由 ESO(环氧当量～ 229)、二聚酸 (氢化 ;购自 Aldrich ;平均 M_n～ 570,二聚酸≥ 98％,单体≤ 1％,三聚酸≤ 1％) 和双酚 A 二缩水甘油醚 (BPAGE,EEW = 172-174)(环氧乙烷基团总量与羧酸基团的摩尔比为约 1:1.11) 制备 PSA 组合物,以及借助于对粘合剂组合物具有不同粘合排斥性能的两种硅氧烷化的防粘衬里来制备包含所述组合物的 PSA 胶带。

[0172] 将 AMC-2(0.064g) 和二聚酸 (4.17g,含有 14.6mmol 羧酸基团) 加入至配有硅油浴和磁力搅拌器的 50mL 圆底烧瓶中。然后在搅拌下通过预热油浴将混合物加热至最高达 80℃,以得到透明的、浅绿色粘稠溶液。然后向烧瓶中加入 BPAGE(0.94g,含有约 5.4mmol 环氧乙烷基团),所得混合物用氮气鼓泡两分钟。此后,在相同的温度下持续加热和搅拌 (500rpm)120 分钟以得到具有高粘度 (在室温下) 的透明的、浅绿色“浆体”状的第一阶段聚合物。向混合物中加入 ESO(1.76g,含有约 7.7mmol 环氧乙烷基团),并在相同温度下持续加热和搅拌 (500rpm) 另外 15 分钟以得到具有高粘度 (在室温下) 的透明的、浅绿色“浆体”状的第二阶段预聚物。然后从油浴中取出烧瓶,并将第二阶段聚合物浆体用玻璃棒以约 7mg/cm^2的涂布水平快速刮涂至一片部分硅氧烷化的防粘衬里的硅氧烷化表面上,以得到粘性的、形成纤维的“湿”涂层的均匀薄层。然后仔细地将粘合剂层用一片完全硅氧烷化的防粘衬里覆盖 (硅氧烷化表面向内),得到“夹层”,随后用橡胶轧辊挤压夹层以实现粘合剂组合物和两种衬里之间的良好接触。随后,将“夹层”置于保持在 160℃的空气循环烘箱中。热引起涂层组合物的交联反应。在烘箱中 5 分钟后从烘箱中取出“夹层”。将完全硅氧

烷化的防粘衬里剥离而不带走任何粘合剂组合物；立即且仔细地将一片纸覆盖在粘合剂层上。随后用橡胶轧辊挤压新的“夹层”以实现粘合剂在纸背衬上的足够浸透，从而提供足够的粘合性。在“夹层”冷却后，可以剥离部分硅氧烷化的防粘衬里，且粘合剂组合物完全转移至纸背衬上。可以任选地保留硅氧烷化的防粘衬里以保护纸背衬上的粘合剂层或将硅氧烷化的防粘衬里回收再利用。纸背衬上的粘合剂涂层为具有足够内聚强度的、透明的、浅黄绿色、光亮的、均匀的、“干”粘合剂薄层，且未发现渗入纸背衬而使 PSA 胶带产生油状外观。由此获得的成品 PSA 胶带具有良好的初期粘性，当其从施加的表面（例如，金属、漆器、玻璃、人类皮肤）移除时形成粘丝结构，并且在不锈钢（316 型）上呈现出约 3.2 磅力 / 英寸的良好粘合力。实施例 1 中描述了 90° 剥离粘合力测试方法和条件；在测试中样品被干净地移除，在面板上未留下粘合剂残余物。表 1 中示出了实验条件和 90° 剥离粘合力测试结果。

[0173] 实施例 8

[0174] 本实施例描述了在 AMC-2 的存在下由 ESO（环氧当量～ 229）、二聚酸（氢化；购自 Aldrich；平均 M_n～ 570，二聚酸≥ 98％，单体≤ 1％，三聚酸≤ 1％）和 BPAGE(EEW ＝ 172-174)（环氧乙烷基团总量与羧酸基团的摩尔比为约 1:1.07）制备 PSA 组合物，以及借助于对粘合剂组合物具有不同粘合排斥性能的两种硅氧烷化的防粘衬里来制备包含所述组合物的 PSA 胶带 (BOPP 膜作为背衬材料）。

[0175] 将 AMC-2(0.065g) 和二聚酸 (4.17g，含有 14.6mmol 羧酸基团）加入至配有硅油浴和磁力搅拌器的 50mL 圆底烧瓶中。然后在搅拌下通过预热油浴将混合物加热至最高达 150℃，以得到透明的、浅绿色粘稠溶液。然后向烧瓶中加入 BPAGE(0.97g，含有约 5.60mmol 环氧乙烷基团），所得混合物用氮气鼓泡两分钟。此后，在相同的温度下持续加热和搅拌 (300rpm)80 分钟以得到具有高粘度（在室温下）的透明的、浅绿色“浆体”状的第一阶段聚合物。然后将混合物冷却至 80℃，随后向混合物中加入 ESO(1.84g，含有约 8.06mmol 环氧乙烷基团），并在相同温度下持续加热和搅拌 (300rpm) 另外 43 分钟以得到具有高粘度（在室温下）的透明的、浅绿色“浆体”状的第二阶段预聚物。然后从油浴中取出烧瓶，并将第二阶段聚合物浆体用玻璃棒以约 7mg/cm^2的涂布水平快速刮涂至一片部分硅氧烷化的防粘衬里的硅氧烷化表面上，以得到粘性的、形成纤维的“湿”涂层的均匀薄层。然后仔细地将粘合剂层用一片完全硅氧烷化的防粘衬里覆盖（硅氧烷化表面向内），得到“夹层”，随后用橡胶轧辊挤压夹层以实现粘合剂组合物和两种衬里之间的良好接触。随后，将“夹层”置于保持在 160℃的空气循环烘箱中。热引起涂层组合物的交联反应。在烘箱中 13 分钟后从烘箱中取出“夹层”。将完全硅氧烷化的防粘衬里剥离而不带走任何粘合剂组合物；立即且仔细地将一片 BOPP 膜覆盖在粘合剂层上。随后用橡胶轧辊挤压新的“夹层”以实现粘合剂在 BOPP 背衬上的足够浸透，从而提供足够的粘合性。在“夹层”冷却后，可以剥离部分硅氧烷化的防粘衬里，且粘合剂组合物完全转移至 BOPP 背衬上。可以任选地保留硅氧烷化的防粘衬里以保护 BOPP 背衬上的粘合剂层或将硅氧烷化的防粘衬里回收再利用。BOPP 背衬上的粘合剂涂层为具有足够内聚强度的、透明的、浅黄绿色、光亮的、均匀的、“干”粘合剂薄层。由此获得的成品 PSA 胶带具有良好的初期粘性，当其从施加的表面（例如，金属、漆器、玻璃、人类皮肤）移除时形成粘丝结构，并且在不锈钢 (302 型）上呈现出约 1.8 磅力 / 英寸的良好粘合力。实施例 1 中描述了 90° 剥离粘合力测试方法和条件；在测试中样品被干净地移除，在面板上未留下粘合剂残余物。表 1 中示出了实验条件和 90° 剥离粘合力测试

结果。

[0176] 根据用于PSA胶带的剪切粘合力的标准测试方法，上述样品的剪切破坏时间测定为大于25天；破坏模式为粘合力破坏，即，在测试中样品被干净地移除，在面板上未留下粘合剂残余物。粘合剂膜的内部强度或内聚强度被称为剪切力。这是粘合剂自身的内部强度的量度。剪切性能通常使用静态剪切测试方法量化。以下程序描述了根据ASTM D3654/D3654M－06(2006)的程序A对压敏胶带剪切粘合力的标准测试。该测试在23±1℃和50±5％ RH下在不锈钢基底(302型，光亮退火磨光，2英寸*5英寸)进行，使用1000克的测试质量和1英寸*1英寸的测试面积。样品胶带的示例性剪切粘合力测试由以下步骤组成：

[0177] (1)用丙酮和Kimwipe-Clark巾清洗测试面板三次，将胶带施加至面板前使面板适应约10-12分钟。

[0178] (2)从每个PSA涂布的样品片上随机剪下3条样本。样本尺寸为1英寸宽度。

[0179] (3)将测试样品置于测试面板的一端的中心，并在不加压力下用该胶带覆盖恰好1英寸*1英寸的面积。

[0180] (4)在胶带样品的自由端放置钩子，确保该钩子完全延伸横跨样品的宽度并对齐以均匀地分配负载。

[0181] (5)在测试台上放置测试组件，使得测试样品的自由端垂直，确保在样品上没有剥离力。

[0182] (6)单独准备各个样品并在1分钟内测试。为了开始测试，将1000 g质量轻轻地施加至钩子以使胶带样品上不引起剪切冲击力。

[0183] (7)记录胶带样品完全从测试面板上分离所用时间，以及破坏模式(内聚力破坏或粘合力破坏)。

[0184] (8)重复上述步骤以测试其他两条样品，并取结果的平均值。

[0185] 实施例9

[0186] 本实施例描述了在AMC-2的存在下由ESO(环氧当量～229)、二聚酸(氢化；购自Aldrich；平均M_n～570，二聚酸≥98％，单体≤1％，三聚酸≤1％)和BPAGE(EEW＝172-174)(环氧乙烷基团总量与羧酸基团的摩尔比为约1:1.07)制备PSA组合物，以及借助于对粘合剂组合物具有不同粘合排斥性能的两种硅氧烷化的防粘衬里来制备包含所述组合物的PSA胶带(PVC膜作为背衬材料)。

[0187] 将AMC-2(0.065g)和二聚酸(4.17g，含有14.6mmol羧酸基团)加入至配有硅油浴和磁力搅拌器的50mL圆底烧瓶中。然后在搅拌下通过预热油浴将混合物加热至最高达150℃，以得到透明的、浅绿色粘稠溶液。然后向烧瓶中加入BPAGE(0.97g，含有约5.60mmol环氧乙烷基团)，所得混合物用氮气鼓泡两分钟。此后，在相同的温度下持续加热和搅拌(300rpm)80分钟以得到具有高粘度(在室温下)的透明的、浅绿色“浆体”状的第一阶段聚合物。然后将混合物冷却至80℃，随后向混合物中加入ESO(1.84g，含有约8.06mmol环氧乙烷基团)，并在相同温度下持续加热和搅拌(300rpm)另外15分钟以得到具有高粘度(在室温下)的透明的、浅绿色“浆体”状的第二阶段预聚物。然后从油浴中取出烧瓶，并将第二阶段聚合物浆体用玻璃棒以约7mg/cm^2的涂布水平快速刮涂至一片部分硅氧烷化的防粘衬里的硅氧烷化表面上，以得到粘性的、形成纤维的“湿”涂层的均匀薄层。然后仔细地将

粘合剂层用一片完全硅氧烷化的防粘衬里覆盖（硅氧烷化表面向内），得到“夹层”，随后用橡胶轧辊挤压夹层以实现粘合剂组合物和两种衬里之间的良好接触。随后，将“夹层”置于保持在160℃的空气循环烘箱中。热引起涂层组合物的交联反应。在烘箱中12分钟后从烘箱中取出“夹层”。将完全硅氧烷化的防粘衬里剥离而不带走任何粘合剂组合物；立即且仔细地将一片PVC膜覆盖在粘合剂层上。随后用橡胶轧辊挤压新的“夹层”以实现粘合剂在PVC背衬上的足够浸透，从而提供足够的粘合性。在“夹层”冷却后，可以剥离部分硅氧烷化的防粘衬里，且粘合剂组合物完全转移至PVC背衬上。可以任选地保留硅氧烷化的防粘衬里以保护PVC背衬上的粘合剂层或将硅氧烷化的防粘衬里回收再利用。PVC背衬上的粘合剂涂层为具有足够内聚强度的、透明的、浅黄绿色、光亮的、均匀的、“干”粘合剂薄层。由此获得的成品PSA胶带具有良好的初期粘性，当其从施加的表面（例如，金属、漆器、玻璃、人类皮肤）移除时形成粘丝结构，并且在不锈钢（302型）上呈现出约2.0磅力/英寸的良好粘合力。实施例1中描述了90°剥离粘合力测试方法和条件；在测试中样品被干净地移除，在面板上未留下粘合剂残余物。表1中示出了实验条件和90°剥离粘合力测试结果。

[0188] 实施例10

[0189] 本实施例描述了在AMC-2的存在下由ESO（环氧当量～229）、癸二酸（98％纯度）和BPAGE（EEW＝172-174）（环氧乙烷基团总量与羧酸基团的摩尔比为约1:1.12）制备PSA组合物，以及借助于对粘合剂组合物具有不同粘合排斥性能的两种硅氧烷化的防粘衬里来制备包含所述组合物的PSA胶带。

[0190] 将AMC-2（0.070g）和BPAGE（1.580g，含有9.08mmol环氧乙烷基团）加入至配有硅油浴和磁力搅拌器的50mL圆底烧瓶中，并在搅拌下通过预热油浴将混合物加热至最高达150℃，以得到透明的、浅绿色粘稠溶液。向烧瓶中加入癸二酸（2.518g，含有约24.4mmol羧酸基团），所得混合物用氮气鼓泡两分钟。此后，在相同的温度下持续加热和搅拌（500rpm）60分钟以得到透明的、浅绿色“浆体”（略微混浊）状的第一阶段聚合物。向混合物中加入ESO（2.912g，含有约12.7mmol环氧乙烷基团），并在相同温度下持续加热和搅拌（500rpm）另外3分钟以得到具有高粘度的透明的、浅绿色“浆体”状的第二阶段预聚物。然后从油浴中取出烧瓶，并将第二阶段聚合物浆体用玻璃棒以约7mg/cm^{2}的涂布水平快速刮涂至一片部分硅氧烷化的防粘衬里的硅氧烷化表面上，以得到粘性的、形成纤维的“湿”涂层的均匀薄层。然后仔细地将粘合剂层用一片完全硅氧烷化的防粘衬里覆盖（硅氧烷化表面向内），得到“夹层”，随后用橡胶轧辊挤压夹层以实现粘合剂组合物和两种衬里之间的良好接触。随后，将“夹层”置于保持在160℃的空气循环烘箱中。热引起涂层组合物的交联反应。在烘箱中5分钟后从烘箱中取出“夹层”。将完全硅氧烷化的防粘衬里剥离而不带走任何粘合剂组合物；立即且仔细地将一片纸覆盖在粘合剂层上。随后用橡胶轧辊挤压新的“夹层”以实现粘合剂在纸背衬上的足够浸透，从而提供足够的粘合性。在“夹层”冷却后，可以剥离部分硅氧烷化的防粘衬里，且粘合剂组合物完全转移至纸背衬上。可以任选地保留硅氧烷化的防粘衬里以保护纸背衬上的粘合剂层或将硅氧烷化的防粘衬里回收再利用。纸背衬上的粘合剂涂层为具有足够内聚强度的、透明的、浅黄绿色、光亮的、均匀的、“干”粘合剂薄层，且未发现渗入纸背衬而使PSA胶带产生油状外观。由此获得的成品PSA胶带具有良好的初期粘性，当其从施加的表面（例如，金属、漆器、玻璃、人类皮肤）移除时形成粘丝结构，并且在不锈钢（316型）上呈现出约2.1磅力/英寸的良好粘合力。实施例1中描

述了 90° 剥离粘合力测试方法和条件；在测试中样品被干净地移除，在面板上未留下粘合剂残余物。表 1 中示出了实验条件和 90° 剥离粘合力测试结果。

[0191] 鉴于所公开的组合物、制造制品以及方法的主旨可以应用的许多可能的实施方案，应理解所示例说明的实施方案仅为优选实例。

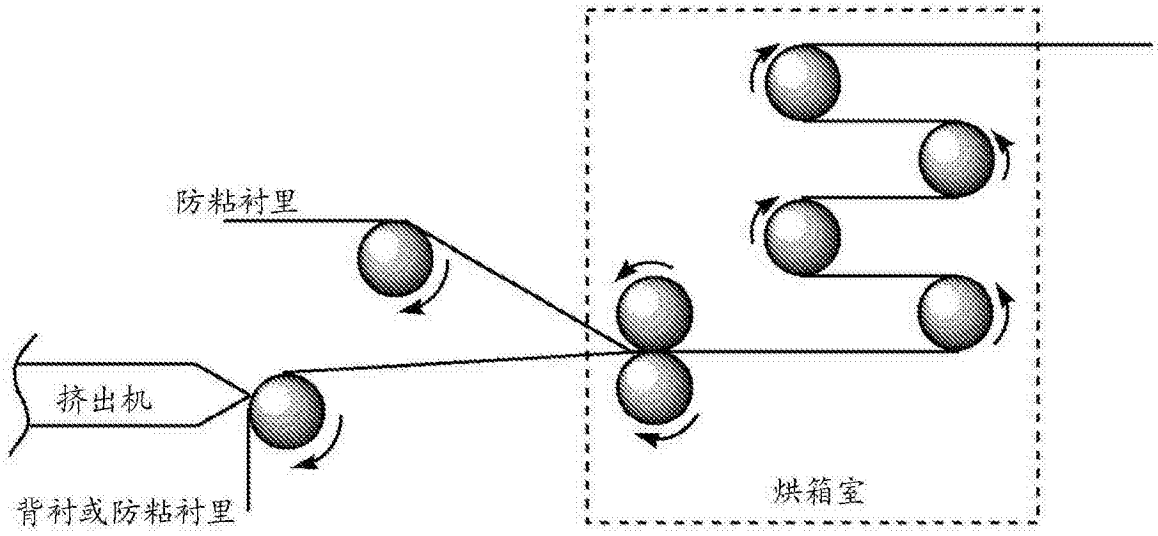


图 1