[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08J 5/12
C09J 7/00
C09J 7/02

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94194067.5

[45]授权公告日 2001 年 9 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1071353C

[22]申请日 1994.10.14
[21]申请号 94194067.5
[30]优先权
[32]1993.11.10 [33]US [31]08/150,692
[86]国际申请 PCT/US94/11593 1994.10.14
[87]国际公布 WO95/13315 英 1995.5.18
[85]进入国家阶段日期 1996.5.8
[73]专利权人 美国 3M 公司
地址 美国明尼苏达州
[72]发明人 迈克尔·A·约翰逊
佩吉·S·威利特
迈克尔·L·图梅
克莱顿·A·乔治 伊藤晃
[56]参考文献

EP386909A1	1990. 9.12	C09J4/06
US3515615	1970. 6. 2	B32B15/08
US5032209	1991. 7.16	B32B27/08
审查员 李茂家
[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 吴惠中

权利要求书 3 页 说明书 42 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 可熔融流动的材料及表面密封方法

[57]摘要

本发明提供一种通过使包含热塑性层的片状材料与底材接触并加热片状材料至 较高温度,从而赋予底材以形貌特征或保护特征的方法。本发明还提供一种包 含至少一个基本上由一种或多种室温下为半晶状的热塑性的、可熔融流动的聚 合物组成的层的片状材料。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种赋予底材形貌特征或保护特征的方法，包括下述步骤：

(a) 提供一种具有第一和第二主要面并包含热塑性层的片材，所述热塑性层包含一种或多种具有选自－OH、－NH、－CONH、－COOH、－NH_2、－SH、酸酐、氨基甲酸酯或环氧基的官能团的官能化的热塑性聚合物；

(b) 使上述片材的第一主要面与上述底材接触，让上述片材的第二主要面暴露在外；

(c) 加热上述片材；和

(d) 使上述片材和上述底材冷却，其中，上述片材仍粘附在底材上。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述官能团选自－OH、－COOH 或－NH。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述热塑性聚合物在室温下是半晶状的。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述聚合物是聚酯。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述聚合物是含羟基官能团的聚酯。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述含羟基官能团的聚酯是聚己内酯。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述片材还包含在第一主要面上的非晶形聚合物的第二层。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，还包括在所述片材的第二主要面上涂漆。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述片材包含与所

述漆料反应，在所述片材和漆料之间的边界上形成交联的接触面的官能团。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，还包括加热所述的片材和其上面的涂料，以使所述涂漆和片材在它们的边界形成交联的接触面。

11. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述漆料是三聚氰胺漆或环氧漆。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述底材是上过漆的、上过底漆的或裸露的金属。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述片材还包含热固性成分。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述热固性成分包含环氧树脂以及可视需要而加入的用于聚化上述环氧树脂的固化剂。

15. 一种赋予底材形貌特征或保护特征的方法，包括下述步骤：

(a) 提供一种具有第一和第二主要面并包含一敷层的片材，所述敷层包含一种或多种 Tg 大于 −30℃的官能化的非晶形聚合物和/或一种或多种官能化的半晶状聚合物，其中，所述非晶形聚合物和半晶状聚合物中的至少一种具有选自−OH、−NH、−CONH、−COOH、$-NH_2$、−SH、酸酐、氨基甲酸酯或环氧基的官能团；

(b) 使上述片材的第一主要面与上述底材接触，让上述片材的第二主要面暴露在外；

(c) 加热上述片材；和

(d) 使上述片材和上述底材冷却，其中，上述片材仍粘附在底材上。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述非晶形和半晶状聚合物中的至少一种是聚酯。

17. 如权利要求15所述的方法，其特征在于，所述非晶形和半晶状聚合物中的至少一种是含羟基官能团的聚酯。

18. 如权利要求15所述的方法，其特征在于，所述片材还包含热固性成分。

19. 如权利要求18所述的方法，其特征在于，所述热固性成分包括环氧树脂以及可视需要而加入的用于聚合上述环氧树脂的固化剂。

20. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述片材的第二主要面包含具有尺寸稳定性的热塑性膜。

21. 如权利要求20所述的方法，其特征在于，所述热塑性膜是取向过的聚酯膜。

22. 一种可熔融流动的片材，其特征在于，包括第一层和与第一层相邻的第二层，上述第一层包含潜在的热固性的可熔融流动的组合物，上述第二层包含热塑性的可熔融流动的组合物，片材还包括位于上述第一层和第二层之间的作为第三层的聚合物膜。

23. 一种片材，其特征在于，包括第一层和与第一层相邻的第二层，所述第一层具有包含压敏热固性胶粘剂的潜在性的，热固性的可熔融流动的组合物，所述第二层具有包含室温下为半晶状的聚合物的热塑性的可熔融流动的组合物。

24. 一种制品，其特征在于，具有底材和片材，片材粘合性地结合在底材上，其特征在于，所述片材包含第一层和与第一层相邻的第二层，所述第一层包含潜在性的，热固性的可熔融流动的组合物，所述第二层包含热塑性的可熔融流动的组合物。

25. 如权利要求24所述的制品，其特征在于，所述底材是垫片。

00·12·18

说　明　书

可熔融流动的材料及表面密封方法

发明领域

本发明涉及一种使用可熔融流动的片材使表面的外貌得到保护和美化的方法。

背景技术

有时，希望和需要使表面的外貌得到保护和/或美化，这在工业领域中有许多应用之处。这些应用包括在汽车车身上使用可上漆的封缝料。迄今，已有多种材料用作封缝料，被用来填补结构中的空隙和阻止污垢、水分和其它物质的进入。

根据具体应用的要求，封缝料是以液体或固体形式提供的。在汽车工业，如美国专利No.4,900,771 (Gerace 等)所述，数十年来，糊状塑料溶胶被用来密封金属接缝。当被加热时，这些材料通过其所含PVC(聚氯乙烯)粒子在增塑剂中溶胀并熔化至固体材料中而起作用。通常，由于增塑剂含量高，漆料不易粘附在PVC封缝料上。此外，PVC封缝料不能再生，当被燃烧时，会释放HCl。由于该原因，欧洲不用PVC封缝料。

热熔性密封胶和粘合剂一般是固体热塑性物质，当加热时，它们会快速熔融，然后，待冷却后，形成牢固的结合。典型的热融粘合组合物含聚烯烃，本领域的技术人员都知道，聚烯烃不易上漆，并且，聚烯烃难以粘附在非多孔性的金属表面上，如难以粘附在钢和铝表面上。

使用时，施用捻缝材料，将液体封缝料的珠滴涂布在接缝上，然后操作者需要将材料刷平或修整成一较均匀的膜。使用液体封缝料需要技能。并且，接缝的密封效果往往欠佳。液体封缝料不能用于可见部位，因为不能获得均匀的外表。

目前，倾向于使用更便于用户使用的封缝料系统如胶绳或胶带，这是因为这些材料的处理性能有利于迅速安装和使用后不必除去多

余的材料。以 PVC 为基的封缝胶带和胶绳材料已开始找到自己合适的用途。其它材料也同样地作为胶条或胶带在市场上一直有供应。

美国专利 No.3,659,896 (Smith 等)描述了一种半固化的、可固化的高分子型密封胶条组合物，该组合物以液体聚硫聚合物为基材，用于将遮风屏与汽车车身进行粘合和密封。密封胶条在玻璃和金属上均可粘附，这样，遮风屏在室温下立即被密封；其进一步的固化发生于在环境条件下与湿气的接触中。

美国专利 No.4,490,424 (Gerace)描述了一种热熔性密封胶带，该胶带具有包在塑料树脂包层中的热熔性胶粘剂芯。上述塑料树脂与热熔性胶粘剂芯在液体和固体状态下均能共存。

在工业领域，需要一种便于用户使用的、易于上漆的、可熔融的密封胶材料，这种材料应可用于可见部位和不可见部位并能作成胶条或胶带使用。

热固性压敏胶粘剂是已知的且被用于包括装配汽车和各种设备的许多工业领域中。美国专利 No.5,086,088 (Kitano 等)对这些胶粘剂作了描述。这些胶粘剂是压敏的，即，在粘结温度下是粘性的，通常以压敏胶粘转移带的形式使用，在该转移带中，胶粘层设在防粘内衬上。该转移带还可包含用于强化胶粘层的无纺布织物。使用时，转移带在环境条件下将一个面与另一个面粘合。然后将接合面加热至足以使胶粘剂达到热固状态的温度。

在一些具体应用中，宜使用热固性压敏胶带，这种胶带具有非粘着性表面，在使用温度下可被活化至胶粘状态。

这种具体应用的一个例子是汽车装配生产线，在这种生产线上，在上漆前，通过在车身上安装铰链将车门暂时连接在车身上。将车门上的铰链对准车身上的狭长口，使车门固定在汽车上，然后用一个或多个垫片和相应的螺栓将铰链紧固在车身上。将车身上漆后，从铰链上取下车门，以便安装内部部件。最好垫片能固定在铰链上，这样，当重新连接车门时，可准确地对准铰链而不必花时间去重新对准。

日本专利公开说明书 1989 年 67417 号描述了一种用粘性热固性胶膜固定在车门铰链上的垫片。该垫片被用作将铰链接合在车身上的螺栓的一个校准构件。所述胶膜的两面是粘性的，易于受到装配车间

常见的灰尘、油垢等的污染。而被污染的表面必须予以清洗，以保证有效的粘合。所述胶膜还往往很薄，取拿不便，而除去防粘衬里以使胶膜粘合在垫片和被栓接的表面的工作对操作者而言将是劳动密集的操作，这阻碍了装配生产线的自动化。

本领域技术人员知道，可用热固性胶粘剂使作为载体的无纺布纤维饱和以增加胶粘剂的刚性，从而使胶膜更便于取拿，但这将增加成本并且不能避开上述胶膜的其它缺陷。

日本专利公开说明书 1978 年 42280 号描述了一种具有用热熔性材料涂布过的一种热固性片材的复合片。热熔性材料系用于涂布热固性树脂片以使操作者可避免皮肤与热固性胶粘剂直接接触。热固性材料和热熔性材料之间不会反应，可互相兼容，其特征在于，它们的熔融温度的最大差值是 50℃。热熔性材料在热固性材料固化前熔化并与其混合。

日本专利公开说明书 1992 年第 189885 号描述了一种由丙烯酸酯类共聚物和环氧树脂制成的热固性压敏胶粘剂。该胶粘组合物可被涂布于无纺布材料的一面或双面，无纺布材料系作为预浸料坯用于增加胶粘片的强度。

最好使用室温(约 21℃)下在至少一个主要面上基本无粘性的热固性压敏胶带，当用于与其它底材粘接时，可使用胶带的二个主要面。

发明概述

本发明提供一种胶粘复合物，它包括热固性压敏胶粘剂层和在室温下基本无粘性的热熔性胶粘剂层。热熔性胶粘剂的热活化温度宜为约 50℃至用于固化热固性胶粘剂的温度。

本发明还提供一种用于与垫片粘接的胶粘复合体，它可在环境温度下与垫片粘接，它还可经过一热循环后将垫片与一表面粘合，本发明并提供一种与上述复合体粘接的垫片。

本发明还提供一种将上述复合体与垫片粘合的方法。

本发明还进一步地提供一种热熔性封条及其使用方法。

本发明还提供一种赋予底材形貌特征或保护特征的方法，该方法包括下述步骤：

(a) 提供一种具有第一和第二主要面并包含热塑性层的片材，所述热塑性层包含一种或多种具有选自-OH、-NH、-CONH、-COOH、$-NH_2$、-SH、酸酐、氨基甲酸酯或环氧基的官能团的官能化的热塑性聚合物；

(b) 使上述片材的第一主要面与上述底材接触，让上述片材的第二主要面暴露在外；

(c) 加热上述片材；和

(d) 使上述片材和上述底材冷却，其中，上述片材仍粘附在底材上。

上述片材还可包含在第一主要面上的非晶形聚合物的第二层。

此外，在该方法中，还可在上述片材的第二主要面上涂漆。

较好的是，上述片材包含与上述漆料反应、在片材和漆料之间的边界上形成交联的接触面的官能团。

更好的是，将上述片材和其上面的涂料加热，使所述涂漆和片材在它们的边界形成交联的接触面。

另外，上述片材还可包含热固性成分。所述热固性成分可包含环氧树脂以及可视需要而加入的用于聚化上述环氧树脂的固化剂。

还有，片材的第二主要面可包含具有尺寸稳定性的热塑性膜。所述热塑性膜最好是取向过的聚酯膜。

本发明还提供一种赋予底材形貌特征或保护特征的方法，该方法包括下述步骤：

(a) 提供一种具有第一和第二主要面并包含一敷层的片材，所述敷层包含一种或多种 Tg 大于约-30℃的官能化的非晶形聚合物和／或一种或多种官能化的半晶状聚合物，其中，所述非晶形聚合物和半晶状聚合物中的至少一种具有选自-OH、-NH、-CONH、-COOH、$-NH_2$、-SH、酸酐、氨基甲酸酯或环氧基的官能团；

(b) 使上述片材的第一主要面与上述底材接触，让上述片材的第二主要面暴露在外；

(c) 加热上述片材；和

(d) 使上述片材和上述底材冷却，其中，上述片材仍粘附在底材上。

上述片材还可包含热固性成分。所述热固性成分可包括环氧树脂以及可视需要而加入的用于聚合上述环氧树脂的固化剂。

本发明还提供一种可熔融流动的片材，它包括第一层和与第一层相邻的第二层，上述第一层包含潜在的热固性的可熔融流动的组合物，上述第二层包含热塑性的可熔融流动的组合物，片材还包括位于上述第一层和第二层之间的作为第三层的聚合物膜。

本发明还提供一种片材，它包括第一层和与第一层相邻的第二层，所述第一层具有包含压敏热固性胶粘剂的潜在性的，热固性的可熔融流动的组合物，所述第二层具有包含室温下为半晶状的聚合物的热塑性的可熔融流动的组合物。

本发明还提供一种制品，它具有底材和片材，片材粘合性地结合在底材上，所述片材包含第一层和与第一层相邻的第二层，所述第一层包含潜在性的，热固性的可熔融流动的组合物，所述第二层包含热塑性的可熔融流动的组合物。

附图的简要说明

下面将结合下列附图对本发明作更详细的说明。

图 1a 是加热前的位于汽车顶沟(1)中的本发明片材(2)的剖视图。

图 1b 是加热后的图 1a 所示片材的剖视图。

图 2 是本发明双层片材的剖视图。一层用(3)表示，另一层用(4)表示。

图 3a 是本发明另一种双层片材的剖视图。一层用(5)表示，另一层用(b)表示。

图 3b 是加热前的位于汽车顶沟(1)中的图 3a 所示片材的剖视图。

图 3c 是加热后的位于汽车顶沟(1)中的图 3a 所示片材的剖视图。

图 4a 是垫片(8)的俯视图，本发明的片材(7)与其粘附在一起。

图 4b 是沿图 4a 中的 4b 线的剖视图。片材(7)具有两个层(9)和(10)。

图 4c 是插入了螺栓(11)的图 4a 的实例的剖视图，螺栓(11)系用于将车门铰链(12)与车门框(13)连接。

图 5a 和 5b 是实施例 22 和 23 的参照图。

本发明的详细说明

本发明包括使用可熔融流动的片材使底材的外貌得到保护和/或美化。一般而言，本发明方法包括在底材上面放置可熔融流动的片材，加热该片材以使其充分软化，从而使其与底材粘合。当在室温下将可熔融流动的片材放在底材上时，片材基本上无粘性。当片材被加热时，它首先软化和贴合到底材表面上，从而使陷在其中的空气被流动物质挤出。再进入加热循环，当片材变得更热时，它变成粘性并使底材表面足以被湿遍而与其粘合。在一些具体应用中，片材也会熔融和流动，以消除凹陷、表面不平和/或填补空隙。

当片材与底材表面粘合后，片材可仍是可熔融流动的，即热塑性的，重新加热可使其再次流动。当片材被加热时，它会固化或交联，并变成热固性，这样，当再加热时，它不再流动；或片材中的一部分会固化或交联，即变成热固性，而另一部分的片材仍是热塑性的。

本发明的方法在工业领域中有许多具体应用。本发明方法的一个应用是在汽车工业，本发明方法可用于一种密封汽车上的接缝的工艺。通过该工艺，例如通过上述工艺，首先制备片材。然后，将片材施用于待密封的接缝上面。在片材硬化前使其流动，将接缝完全密封和粘合。控制片材边缘的流动，可使底材表面呈现具有美感的外观。然后可将硬化的片材的暴露面上漆或装饰以与汽车车身一致。

本发明方法的另一个应用是在底材表面如汽车车身上加入装饰或标志或设计要素。装饰或标志的一个例子是汽车制造商的标识。设计要素的一个例子是汽车内部装璜，它可以强化和突出汽车车身的弧度和对上过底漆的金属结构予以保护而不需复杂的将金属压平以获得所需形状。在这种方法中，片材首先通过例如冲切法形成所需的装饰或标志或设计要素的形状。通过使用本发明的方法，可提供一种呈现美感的、具有与被粘接的表面相应的光滑的过渡线的装饰或标志。

在本发明方法的另一具体应用中，片材最初粘附的底材是临时性底材，例如一次性使用的衬里。将片材硬化成一定形状，以得到控制的边缘流动之后，可使用例如与片材本身截然不同的胶粘剂系统将硬化的片材紧固(例如粘附)在永久性的底材上，因为硬化了的片状材

料可能缺乏结实的压敏粘合特性。用这种方式，本发明方法可用于将成形、硬化了的片材如信号敷贴在木门等表面上。

在将汽车涂漆以遮蔽金属中不好看的瑕疵、点焊点和车顶金属板与车身金属板焊接的搭接口之前，可将熔融流动的片材先置于汽车顶沟中。

在一特殊的具体实例中，可熔融流动的片材被切成宽度略大于顶沟宽度、长度与顶沟长度相等的条料。顶沟可以是未上过底漆的、未上过底漆但部分被惯用的封缝料密封过的、用惯用的底漆上过底漆的、或上过底漆又涂过油漆的。通常，在施用条料之前，先用下面将详细描述的电解沉积涂层法给汽车上底漆。然后在沟中加热条料，由此，条料物质流动起来并将顶沟中的任何不平处和搭接口补平，在沟内产生光滑的、具有美感的外表。同时，可熔融流动的条料还粘附在顶沟的内表面，在沟中产生一保护性密封层，防止雨水、尘埃和雪等进入顶沟所引起的生锈和腐蚀。在该应用中，其中的条料宽度略大于顶沟的宽度，条料物质还沿顶沟的长度呈现凹形，从而产生一个将水排出车顶的通道。

条料物质宜与油漆相容并且要让油漆干燥和固化时油漆不会起皱或开裂，同时，与油漆和顶沟的表面均紧密粘合。

然后将置有条料的汽车上漆并将其送入一约170℃的烘箱，进行固化循环约20分钟。也可涂布一层透明的保护层并予以固化。应该理解，烘箱固化时间和温度视油漆生产线、油漆和透明层固化要求而异。通常，可在约120～200℃的范围内循环约20～40分钟。

在一较佳实施方式中，油漆还与可熔融流动的条料物质起化学反应，以改善油漆与可熔融流动条料间的粘合。油漆与条料物质的反应使条料物质在(和靠近)条料与油漆的接触面的部位变成热固性，而接触层下面的条料物质仍为热塑性。

在另一较佳实施方式中，可熔融流动的条料本身是热固性物质，它在固化循环中与油漆反应，并同时固化，产生热固性条料。固化可通过下述热或辐射的方式进行。

在又一实施方式中，可在汽车上漆后将条料置于顶沟中。然后，可用惯用的加热器如红外加热器或石英卤灯加热顶沟区域，将条料熔

化，使其粘附在顶沟上而无需作进一步的处理。在该实施方式中，可将条料与颜料混合，以产生一种对比或互补的颜色。熔融的封条材料可仍为热塑性的或在条料的各厚度处均变成热固性，或仅在条料的表面变成热固性。

可熔融流动的片材宜为固体，在室温下可或不可有粘性。在一些实例中，熔融的密封用片材还具有热熔性胶粘剂的功能。热熔性胶粘剂材料的熔点宜为约 50℃。在本文中，“热熔性胶粘剂组合物”是指一种室温(约 21℃)下为固体和非粘性的组合物，但它在加热后，会熔化至足以湿遍底材表面而粘附其上。熔点小于 50℃的胶粘剂在热气候下于贮存过程中，可能会过早熔化，以及在下述要求用冲压机冲切或冲出一个部件的具体应用中效果不佳。

可使用惯用的成片技术将片材制成片状，这些技术包括用加热的压模挤压片材；将片材加热至一合适的熔化温度并用刮涂法将其涂在防粘衬里上；用幕涂法将熔融的片材进行涂布；或将片材悬浮于溶剂中后涂于防粘膜上并吹干熔剂。鉴于环境的原因，较佳的方法是采用无溶剂系统。

可熔融流动的片材的厚度视其拟定的最终用途而异。当用于密封用途时，片材宜具有足够的厚度，这样可使材料流动并补平凹穴、鼓疱和其它表面不平处或填补接缝间的空隙。较适用的厚度范围为约 0.05～25 毫米。当一般用于密封并希望是保护性密封时，厚度范围可为 0.10～25 毫米，以 0.20～10 毫米为佳，最好是 0.34～6 毫米。

可熔融流动的片材可包装成卷状片材、带卷状片材，即，材料的长度大于宽度，或切成最终用途所需的尺寸或形状的成叠的片材。如果可熔融流动的片材的组合物是粘性的，可在相邻两片材间或在卷状片材的包装纸间夹入一层防粘衬里。在一些其中的一层是粘性的双层片状结构中，非粘性层可充当衬里而不需另加衬里。如果片材中包括在片材中的潜在的光活化的催化剂，宜将片材避光包装和在无光辐射的情况下运输直至临用。

还可通过使用桶式卸料机、筒式分装机等将可熔融流动的片材的组合物进行包装，以供热熔涂板机系统使用。然后可在使用时加热该组合物，并在熔融状态下将其涂布在底材上。该方法将需要涂布该组

合物的特殊设备。

可熔融流动的材料可涂布和粘附在包括塑料、金属、陶瓷、玻璃和纤维材料在内的绝大多数底材上；尤其适用于上过底漆的、裸露的或上漆过的金属底材如铝、冷轧钢、镀锌钢和烧瓷钢。

可熔融流动的片材可包括一个或多个其它层以用于如下详述的各种目的。这些层包括热固性熔化密封层、热固性压敏粘接剂层、压敏粘接剂层、第二可熔融流动层(即具有与第一可熔融流动层不同的玻璃化温度的层)、可在两层之间的接触面上与可熔融流动的层进行交联的层、可延展的层、无纺物层或聚合物膜(即一种热塑性膜，它宜在施工或使用温度下具有尺寸稳定性)。将附加层与可熔融流动层粘合的各种方法包括工业上已知的技术，如热层压、与压敏粘接剂粘合、将第二层与可熔融流动层共挤压、热熔涂布、将第二层直接涂布在第一层上，等等。

可用于本发明的可熔融流动的片材包括具有可与工业上使用的典型的油漆如环氧漆、三聚氰胺漆反应的官能团的热塑性聚合物。

较佳的热塑性聚合物是玻璃化温度大于-30℃的官能化的粉状或半晶状聚合物以及玻璃化温度小于-30℃的官能化了的半晶状聚合物。有用的聚合物为那些具有官能团的聚合物，这些官能团包括-OH、-NH、-CONH、-COOH、-NH_2、-SH、酸酐、氨基甲酸酯和环氧基。较佳的官能团是-OH、-COOH 和-NH。有用的聚合物的例子有聚酯、聚酰胺、官能化了的乙烯／甲基丙烯酸酯(例如那些用-OH 基团官能化了的乙烯／甲基丙烯酸酯)、乙烯／丙烯酸、聚硫、聚缩醛(例如聚乙烯醇缩丁醛)、具有合适官能团的聚烯烃(例如乙烯／(甲基)丙烯酸、丙烯／(甲基)丙烯酸、乙烯／(甲基)丙烯酸酯、丙烯／(甲基)丙烯酸酯)、聚己内酯、环氧聚己内酯组合物以及在母案申请即美国专利申请 08／047,862 中描述的环氧聚酯热熔性组合物和它们的可配伍的掺合物。

可用作可熔融流动的片材的较佳物质包括聚己内酯和具有羟基和羧基末端的聚酯，它们在室温下可以是无定形的或半晶状的。更佳的是末端为羟基的、室温下呈半晶状的聚酯。“无定形的”物质具有玻璃化温度，但在差示扫描式热量计(DSC)上测量时显不出可被量度

的晶体熔点。若如下文所述使用光引发剂时，玻璃化温度宜小于光引发剂的分解温度，但不应高于约 120℃。“半晶状的”物质显示可由 DSC 测得的晶体熔点，最好其最高熔点为约 200℃。

当片材被加热至无定形态后再冷却时，可观察到以雾浊或乳浊出现的聚合物的结晶性。当聚酯聚合物被加热至熔融状态并被刮涂在衬里上以形成片材时，聚合物呈无定形而片材看上去是清晰的并完全透光。当片材中的聚合物冷却时，形成许多晶畴且表现出如下的结晶性特征：片材变成雾浊，然后变成半透明或不透明态。通过将具有不同结晶度的半晶状聚合物和无定形聚合物的任何相容的组合物进行混合，可改变聚合物的结晶度。一般而言，宜在上漆前将加热至无定形态的物料静置足够时间使其恢复至半晶体态，这样，可使油漆施涂在均匀一致的表面上。片材的雾浊提供了一种方便的、非破坏性的确定聚合物已发生了某种程度的结晶化的方法。

聚合物可含成核剂，使在给定温度下的结晶速度加快。可将油漆催化剂如对甲苯磺酸等加入聚酯以及三聚氰胺中，以改善可熔融流动层与油漆和涂层的粘合。

较佳的聚酯在室温下是固体。较佳的聚酯材料具有约 7,500～200,000 的数均分子量，以约 10,000～50,000 为佳，最好是约 15,000～30,000。

对本发明有用的聚酯成分包括二羧酸(或它们的二酯相当物)和二醇的反应产物。二酸(或二酯相当物)可以是含 4～12 个碳原子的饱和的脂肪酸(包括有支链的、无支链的或环上有 5～6 个碳原子的环状化合物)和／或含 8～15 个碳原子的芳香族酸。合适的脂族酸的例子是丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1, 12－十二烷二酸、1, 4－环己烷二羧酸、1, 3－环戊烷二羧酸、2－甲基丁二酸、2－甲基戊二酸、3－甲酸己二酸等。合适的芳香族酸包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、苯二甲酸、4, 4'－二苯酮二羧酸、4, 4'－二苯甲烷二羧酸、4, 4'－二苯硫醚二羧酸和 4, 4'－二苯胺二羧酸。二酸中的二个羧基间的结构宜仅含碳和氢。最好该结构是亚苯基。也可使用上述二酸的掺合物。

二醇包括有支链的、无支链的或含 2～12 个碳原子的脂族二醇。合适的二醇的例子包括乙二醇、1, 3－丙二醇、1, 2－丙二醇、1, 4－丁

二醇、1,3—丁二醇、1,5—戊二醇、2—甲基—2,4—戊二醇、1,6—己二醇、环丁烷—1,3—二(2′—乙醇)、环己烷—1,4—二甲醇、1,10—癸二醇、1,12—十二烷二醇和新戊二醇。也可使用长链二醇,包括聚亚氧烷基乙二醇,其中的亚烷基含 2～9 个碳原子,最好为 2～4 个碳原子。还可使用上述二醇的掺合物。

有用的、商品化了的末端为羟基的聚酯材料包括可由 Hüls America 公司购得的各种饱和直链的、半晶状共聚多酯,例如 Dynapol™ S1401、Dynapol™ S1402、Dynapol™ S1358、Dynapol™ S1359、Dynapol™ S1227 和 Dynapol™ S1229。可由 Hüls America 公司购得的有用的、饱和直链的无定形共聚多酯包括 Dynapol™ S1313 和 Dynapol™ S1430。

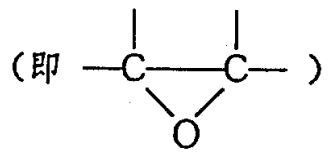
通过在约 100～150℃的温度下将聚酯树脂熔化,形成熔融物质并刮涂在衬里如涂过硅酮的防粘纸上,可将上述聚酯铸成片材。聚酯材料还可包括填料,如以下在环氧聚酯组合物中将要详述的填料。

由上述聚酯形成的片材尤其适用于涂封和粘附至如上述成型在汽车上的顶沟中的具有缝隙和不平处的表面。此外,已发现这些聚酯能产生可与三聚氰胺漆和环氧漆相容的表面并能经受至少二个一般的漆料固化循环(即 120℃下 20～30 分钟和 200℃下 20～30 分钟)。并且还发现,当被环氧漆和三聚氰胺漆涂覆时,这些聚酯会在可熔融流动的片材与油漆的接触面上与油漆反应。

对可熔融流动的片材而言,较佳的是环氧聚己内酯组合物和环氧聚酯热熔性组合物。聚己内酯在土壤中可生物降解。尤其佳的是环氧聚酯热熔性组合物,它在辐射下固化,产生高强度的与被粘附的底材具有良好粘附性的涂封材料。含环氧基的物质赋予组合物极限强度和耐热性,而聚酯成分使片材保持与底材一致的形状并产生与底材的初始粘合性,光引发剂则可使组合物在辐射下固化(即共价交联)。根据需要,本发明的热熔性组合物还可包括含羟基的物质以赋

予热熔性组合物可挠曲性和柔韧性。对环氧/聚酯片材而言，较佳的聚酯是上述末端为羟基和羧基的官能物质。尤以具有一定结晶度的和羟基为末端的聚酯为佳。

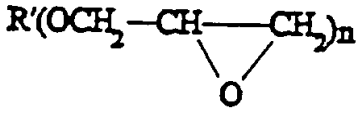
可用于本发明组合物的含环氧基物质是任何可通过开环反应而进行聚合的具有至少一个环氧环

（即  ）

的有机化合物。这些物质（统称为环氧化物）包括单体环氧化物和聚合环氧化物，可以是脂族的、脂环族的或芳香族的。这些物质一般每分子中平均具有至少二个环氧基（最好每分子中具有二个以上的环氧基）。每个分子中的环氧基的“平均”数的定义为：含环氧基物质中的环氧基数除以所含环氧分子的总数。聚环氧化物包括具有环氧基末端的线型聚合物（如聚亚氧烷基乙二醇的二甘油醚）、具有环氧基单元骨架的聚合物（如聚丁二烯聚环氧化物）和具有环氧基侧端的聚合物（如甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物或共聚物）。含环氧基物质的分子量可为 58 至约 100,000 或更大。在本发明的热熔性组合物中，还可使用各种含环氧基物质的混合物。

有用的含环氧基物质包括那些含环氧环己烷基团的化合物，如环氧环己烷甲酸酯，代表性的化合物有 3,4—环氧环己烷甲酸 3,4—环氧环己基甲酯、3,4—环氧—2—甲基环己烷甲酸 3,4—环氧—2—甲基环己基甲酯和己二酸二（3,4—环氧—6—甲基环己基甲）酯。关于这类有用的环氧化物的更详细的一览表，可参见美国专利 No. 3,117,099。

尤其适用于本发明的又一类含环氧基物质包括下式所示的缩水甘油醚单体，

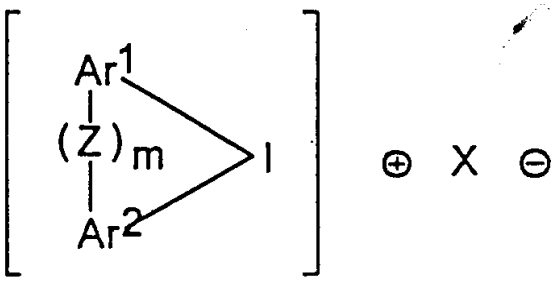


式中，R′表示烷基或芳基，n是1～6的整数。具体例子有，可由多元酚与过量的氯代醇如表氯醇反应制得的多元酚的缩水甘油醚（如2，2—双(2,3—环氧丙氧基酚基)丙烷的二缩水甘油醚)。可用于本发明的这类环氧化物的进一步的例子描述在美国专利No.3,018,262中。

可用于本发明的商品化了的含环氧基的物质有一大群。尤其是，可容易购得的环氧化物包括环氧十八烷、表氯醇、氧化苯乙烯、氧化乙烯基环已烯、缩水甘油、甲基丙烯酸缩水甘油酯、双酚A的二缩水甘油醚（如具有下述名称的商品：Shell化学公司的EPON828、EPON1004、和EPON1001F，以及Dow化学公司的DER－332和DER－334)、双酚F的二缩水甘油醚（如Ciba－Geigy公司的ARALDITE GY281)、乙烯基环已烯二氧化物（如联合碳化物公司的ERL4206)、3,4－环氧环已烷甲酸3,4－环氧环已基甲酯（如联合碳化物公司的ERL－4221)、2－(3,4－环氧环已基－5,5－螺－3,4－环氧)环已烷－间二噁烷（如联合碳化物公司的ERL－4234)、已二酸二环氧环戊酯（如联合碳化物公司的ERL－4299)、二环氧二聚戊烷(如联合碳化物公司的ERL－4269)、环氧化的聚丁二烯（如FMC公司的OXIRON 2001)、含环氧官能团的硅氧烷树脂、环氧硅烷（如联合碳化物公司生产的β－(3,4－环氧环已基)乙基三甲氧基硅烷和γ－缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷)、阻燃环氧树

脂（如 Dow 化学公司生产的溴化双酚型环氧树脂 DER－542）、1，4－丁二醇二缩水甘油醚（如 Ciba－Geigy 公司的 ARALDITE RD－2）、氢化双酚 A－表氯醇为基的环氧树脂（如 Shell 化学公司的 EPONEX 1510）和酚醛树脂的多缩水甘油醚（如 Dow 化学公司的 DEN－431 和 DEN－438）。

可用于本发明组合物的光引发剂是阳离子性的，包括下述三种：芳香族碘鎓配盐、芳香族锍配盐和茂金属盐。有用的芳香族碘鎓配盐具有下述结构式：



式中，Ar^1 和 Ar^2 表示 4～20 个碳原子的芳香基团，选自苯基、噻吩基、呋喃基和吡唑基。Z 选自氧、硫 $>S=O$、$>C=O$、$O=\overset{|}{\underset{|}{S}}=O$、$R-N<$〔R 表示芳基（含 6～20 个碳，如苯基）或酰基（含 2～20 个碳，如乙酰基、苯甲酰基等）〕、碳碳键或 $R_1-\overset{|}{\underset{|}{C}}-R_2$（$R_1$ 和 R_2 选自氢、C_1～C_4 烷基游离基、C_2～C_4 链烯基游离基。m 是 0 或 1，X 是含卤配位阴离子，选自四氟硼酸根、六氟磷酸根、五氟羟基锑酸根、六氟砷酸根和六氟锑酸根。

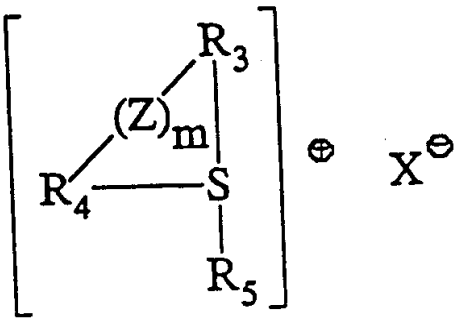
视需要，Ar^1 和 Ar^2 表示的芳基可含一个或多个稠合苯并环（如萘基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基等）。若需要，芳基还可被一个或多个非碱性基团取代，只要这些基团基本上

不与环氧化物和羟基官能团反应即可。

对有用的碘鎓配盐的说明可参见美国专利No. 4,256,828。较佳的芳香族碘鎓配盐是六氟磷酸二芳基碘鎓和六氟锑酸二芳基碘鎓。

可用于本发明组合物的芳香族碘鎓配盐仅在光谱的紫外区域是光敏性的。但通过使用用于已知的可光解的有机卤化物的敏化剂，可将它们增感至光谱的近紫外和可见光区域。敏化剂的例子有芳香胺和有色芳香族多环烃。

适用于本发明组合物的芳香族锍配盐类光引发剂可由下式表示：



式中，R_3、R_4 和 R_5 可相同或不同，只要其中的至少一个基团是芳香族的即可。这些基团可选自具有4～20个碳原子的芳香族部分（如取代的或未取代的苯基、噻吩基和呋喃基）和具有1～20个碳原子的烷基游离基。“烷基”一词包括取代的烷基游离基（例如，取代基如卤素、羟基、烷氧基、芳基等）。最好是 R_3、R_4 和 R_5 各为芳香基团。Z、m和X的定义均与上述碘鎓配盐中的相同。

若 R_3、R_4 或 R_5 是芳香基团，视需要，它可任意地具有一个或多个稠合苯并环（如萘基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基等）。这些芳香基团，若有需要，还可被一个或多个基本不与环氧化物和羟基官能团反应的非碱性基团取代。

优选三芳基取代的盐，如六氟锑酸三苯基锍。有用的锍配盐被更

全面地描述在美国专利 No. 4,256,828 中。

可用于本发明的芳香族锍配盐本来仅在光谱的紫外区域是光敏性的。但通过使用例如美国专利 No. 4,256,828 所描述的经过选择的一群敏化剂，可将它们增感至光谱的近紫外和可见光区域。

有用的茂金属盐可具有下式：

$$\left[(L^1)(L^2)M^P\right] + {}^{q}Y_r$$

式中，

M^P 表示选自 Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe 和 Co 的金属；

L^1 表示提供 π 电子的 1 个或 2 个配位体，配位体可以相同或不同，选自取代的或未取代的 η^3—烯丙基、η^5—环戊二烯基、η^7—环庚三烯基和选自 η^6—苯和取代的 η^6—苯属化合物以及具有 2～4 个均能向 M^P 价电子层提供 3～8 个 π 电子的稠环的化合物的芳香族化合物；

L^2 表示无或有 1～3 个提供偶数的 δ 电子的配位体，配位体可相同或不同，选自一氧化碳或亚硝鎓离子；

但条件是，由 L^1 和 L^2 提供给 M^P 的总电荷加上金属 M^P 上的离子电荷结果应在配合物上有一个净的残余正电荷 q；以及

q 表示整数 1 或 2，为配合物阳离子的剩余电荷；

Y 表示选自 AsF_6^-、SbF_6^- 和 SbF_5OH^- 的含卤配合物阴离子；

r 表示整数 1 或 2，为中和配合物阳离子上的电荷 q 所需的配合物阴离子的数目。

美国专利 No. 5,089,536 对有用的茂金属盐作了更全面的描述。茂金属盐可与反应促进剂如叔醇的草酸酯一起使用。

有用的商品化了的光引发剂包括 3M 公司的芳族锍配盐 FX—

512、联合碳化物公司的芳族锍配盐 UVI－6974 和 Ciba－Geigy 公司的茂金属配盐 IRGACURE™261。

视需要，本发明的热熔性组合物还可包含含羟基的物质。含羟基的物质可以是任何具有羟基官能团的液体或固体有机物质，羟基官能团应至少 1 个，更好的是 2 个，最好是约 3 个。含羟基有机物质应没有其它含"活性氢"的基团如氨基或巯基。含羟基有机物质还应基本不含可能对热和光解不稳定的基团，这样，该有机物质在约 100℃以下的温度或在固化过程中，当受到光化或电子束辐射时，将不会分解或释出挥发性成分。

该有机物质宜含 2 个或多个脂族伯羟基或仲羟基(即，羟基直接与非芳族碳原子结合)。羟基可以在末端或为聚合物或共聚物的侧基。含羟基物质的数均当量宜为约 31～2250，以约 80～1000 为佳，最好是约 80～350。

具有 1 个羟基官能团的合适的有机物质的代表性例子有链烷醇、聚亚氧烷基乙二醇的单烷基醚和亚烷基二醇的单烷基醚。

有用的单体多羟基有机物质的代表性例子包括亚烷基二醇(如 1,2－乙二醇、1,3－丙二醇、1,4－丁二醇、2－乙基－1,6－己二醇、二羟甲基环己烷、1,18－二羟基十八烷和 3－氯－1,2－丙二醇)、多羟基烷烃(如丙三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇和山梨糖醇)和其它多羟基化合物如 N,N－二(羟乙基)苯甲酰胺、2－丁烯－1,4－二醇、蓖麻油等。

有用的含羟基聚合物的典型例子包括聚亚氧烷基多醇(如聚亚氧乙基和聚亚氧丙基二醇和三醇，二醇的当量为 31～2250，三醇的当量为 80～350)、各种分子量的聚环氧丁烷二醇、末端为羟基的聚酯和末端为羟基的聚内酯。

有用的商品化了的含羟基物质包括 QO 化学公司的聚环氧丁烷二醇的 POLYMEG 系列，如 POLYMEG650、1000 和 2000；

E. I. duPont de Nemours 公司的聚环氧丁烷二醇的 TERATHANE 系列，如 TERATHANE650、1000 和 2000；BASF 公司的聚环氧丁烷二醇(POLYTHF)；Monsanto 化学公司的聚乙烯醇缩醛类树脂的 BUTVAR 系列，如 BUTVAR B－72A、B－73、B－76、B－90 和 B－98；联合碳化物公司的聚己内酯二醇的 TONE 系列，如 TONE0200、0210、0230、0240 和 0260；Miles 公司的饱和聚酯多醇的 DESMOPHEN 系列，如 DESMOPHEN2000、2500、2501、2001KS、2502、2505、1700、1800 和 2504；Ruco 公司的饱和聚酯多醇的 RUCOFLEX 系列，如 S－107、S－109、S－1011 和 S－1014；Dow 化学公司的三羟甲基丙烷(VORANOL 234－630)和甘油环氧丙烷加合物(VORANOL 230－238)；Millikan 公司的聚氧烷基化的双酚 A 的 SYNFAC 系列，如 SYNFAC8009、773240、8024、8027、8026 和 8031；Arco 化学公司的聚亚氧丙基多醇的 ARCOL 系列，如 ARCOL425、1025、2025、42、112、168 和 240。

用于本发明组合物的含羟基有机物质的量可在一较大范围内变化，视各种因素如含羟基物质与含环氧基物质和聚酯成分两者的相容性、含羟基物质的当量和官能度以及在最终的固化的组合物中所需的物理性能等而定。

根据需要而加入的含羟基物质对调整本发明的热熔性组合物的柔韧性尤其有用。当含羟基物质的当量增加时，热熔性组合物的柔韧性也相应地增大，虽然粘结强度会随着下降。同样地，含羟基物质的当量的减少会导致柔韧性的下降和粘结强度的提高。因此，应在平衡这两个性能的基础上选定含羟基物质的当量，合适的平衡视具体应用而定。

柔韧的熔接组合物对形成用于低温下即约 0℃以下封接的软片材是有用的。若使用含羟基物质调整熔封组合物的柔韧性，优选具有约 31～2250 当量的聚亚氧乙基二醇和具有约 80～350 当量的聚亚

氧乙基三醇。尤以具有约31～2250当量的聚亚氧丙基二醇和具有约80～350当量的聚亚氧丙基三醇为佳。

以本发明的可熔融流动的组合物的总量为100份计，所含环氧基物质为0.01～95份，相应的聚酯成分为99.99～5份。较佳的是，本发明的可熔融流动的组合物包含0.1～80份含环氧基物质和相应的99.9～20份聚酯成分。最佳的是，本发明的可熔融流动的组合物包含0.5～60份含环氧基物质和相应的99.5～40份聚酯成分。相对于聚酯成分，增加含环氧基物质的量时一般会导致可熔融流动组合物的极限强度和耐热性的提高和柔韧性以及粘度的下降。增加聚酯的量一般会导致可熔融流动组合物的极限强度和耐热性的下降，但柔韧性和生强度则会增强。因此，这二个成分的相对量须根据最终组合物所需性能加以平衡。

若使用光引发剂，其添加量可为含环氧基物质和聚酯成分的合计量的约0.01～4%。增加光引发剂的量可加快固化速度。增加光引发剂的量还可降低能量辐射要求。光引发剂的量由组合物所需的固化速度、辐射源强度和组合物厚度而定。

在一些应用中，下述方法是有用的：首先，仅在片材的表面辐射固化可熔融流动的组合物，然后再热固化整个片材。例如，对可光化辐射固化的环氧聚酯片材进行光化辐射，固化片材的表面，然后将片材置于上述顶沟中，这样，片材如图1b所示，沿顶沟形成凹面。然后将条料加热至足以将条料粘附在沟中的表面上的温度，并固化片材的整个部分。其结果，在片材上形成一层表皮，这有助于产生一个基于视觉和功能原因而需要的光滑表面。

包含聚醚多醇的可熔融流动的组合物可用于使可熔融流动的片材形成与底材表面相应的形状并在与底材永久性地粘合之前，将所藏空气赶出。

另外，视需要，可在(以含环氧基物质、聚酯成份、光引发剂和根

据需要而加入的含羟基物质为主要组分）的组合物中加入高至占总体积50%的各种填料、辅助剂、添加剂等，如硅石、玻璃、粘土、滑石、颜料、着色剂、玻璃珠、玻璃泡、玻璃或陶瓷纤维、抗氧化剂等，以减少组合物的重量或成本，调节粘度和提供额外的补强作用。可吸收固化过程中所使用的辐射的填料等的使用量应以不影响固化反应为准。

宜于足以液化组合物的高温下，在一合适的容器（如果使用光引发剂，容器最好是不透过光化辐射的）中混合各种成分来制备含上述聚酯和环氧聚酯材料的可熔融流动的组合物，这样，组合物在搅拌下可有效地混合至各成分完全熔融掺合而不会发生热分解。各成分可同时加入或依次加入，但以先混合含环氧基物质和聚酯成分，然后加入含羟基物质，接着，再加入光引发剂为宜。可熔融流动的组合物在熔融相中应是相容的，即，各成分不应出现肉眼可观察到的相分离。

用环氧聚酯组合物制成的可熔融流动的片材可以是粘性的或非粘性的。液体和固体含环氧基物质的混合物可用于制造粘性片材。

使用中，含光引发剂的可熔融流动的片材可在辐射源的辐射下，于片材被施用于底材之前，或于此过程之中，或之后，活化用于含环氧基物质的固化的催化剂。当片材受到任何光化辐射（即，波长在紫外或可见光区域的辐射）源的辐射时，催化剂即被活化。合适的辐射源包括汞灯、氙灯、炭棒弧光灯、钨丝灯、石英卤素灯、荧光、阳光等。辐射时间应足以使催化剂活化，可在小于1秒至20分钟或更多间变化，视使用的反应物的量和类型、辐射源、离辐射源的距离和片材厚度而定。

用热能，例如在烘箱中固化片材可缩短完全固化所需要的时间。固化时间和温度视聚酯成分的玻璃化温度、光引发剂的浓度和辐射条件等而异。一般的固化循环条件是约50～200℃下5～30分钟。可使用一个以上的热循环来固化片材。

组合物还可通过电子束辐射进行固化，所需剂量一般为小于1兆拉德至100兆拉德或更多。固化速度易在给定的光照和辐照条件随着光引发剂量的增大而加快。固化速度还随着辐射强度或电子剂量的增大而加快。

基于各种目的，可熔融流动的片材还可含其它层。可将第二可熔融流动层粘附在第一可熔融流动片材的一个主要面上，以改善表面的形貌特征和美学特征。

此外，本发明片材的一个或多个层可包含其它成分。这些成分的例子有聚缩醛、增强共聚物和聚己内酯二醇。进一步的例子有甲基丙烯酸缩水甘油酯、硅烷和其它用于使两个分离的聚合物相产生交联的物质。

可熔融流动的片材还可有第二层以改善胶带的户外耐候性。

可熔融流动的胶带的第二层可包括热膨胀剂，如发泡剂、起泡剂、可膨胀的聚合物微球等，以赋予表面以凸形。

包含在可熔融流动的片材中的还可有织造网或非织造网或稀松的布。可使用胶粘剂或热层压技术将网状物层压在可熔融流动层上或插入二个可熔融流动层之间。非织造网的加入被发现对控制可熔融流动层的流动有用。织造网或非织造网还被用于增加片材的强度，以改善其加工性能。

其它可包含在可熔融流动的片材中的物质是热塑性膜。该膜宜在其所会经受的温度下，即，当加热片材至引起片材流动和/或热固所需的温度以将可熔融流动的片材涂布在底材上时，或是在涂布后，被例如暴露于冷气候温度、阳光下等之时，具有尺寸稳定性，有用的膜包括聚氨酯膜、取向过的聚酯膜、聚酰亚胺膜等。膜可被用于产生供上漆用的光滑表面或在可熔融流动的片材被粘附在某一表面上后用作修饰好的成品表面。

具有不同熔融流动特性的两个或多个可熔融流动层可层压在一

起，形成可熔融流动的片材。例如，可将顶层调配成比底层具有更大的流动性，而将底层调配成具有更高的强度以使处理性能更佳，这样，当加热时，顶层会流动并包覆底层。

在另一实施例中，压敏粘合剂(PSA)层可被贴附在可熔融流动层上，这样，在加热熔融流动层之前，可将可熔流动的片材置于底材表面上。熔融流动层可少许流动，在可熔融流动的片材上形成圆形边缘而不在 PSA 周围流动，或可流动至足以包覆 PSA，这样，PSA 边缘将不会暴露。

有用的 PSA 包括嵌段共聚物 PSA，如苯乙烯一异戊二烯一苯乙烯嵌段共聚物，它可用热熔法涂布或溶剂法涂布；丙烯腈 PSA；丙烯酸酯 PSA，如醇部分具有约 4～12 个碳原子的非叔醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和任选的可共聚的活性单体的共聚物，它可使用包括溶剂聚合、乳液聚合和辐射聚合的已知技术进行聚合；天然橡胶 PSA、硅氧烷 PSA 和乙酸乙烯酯 PSA。通过任何已知的技术，包括将 PSA 直接涂布在片材上并固化 PSA 或烘干除去溶剂、将 PSA 转粘胶带层压在片材上、将热熔性 PSA 与可熔融流动层共挤压等，可将 PSA 粘附在可熔融流动的片材上。

在一较佳实施方式中，PSA 是丙烯酸酯共聚物。可用于共聚物的酯包括丙烯酸正丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 2一乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十二烷酯以及它们的混合物。

若被使用，可共聚活性单体是具有比由丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯制成的均聚物的玻璃化温度更高的均聚物玻璃化温度的单体。有用的活性单体包括丙烯酸、丙烯酸异冰片酯、N一乙烯基吡咯烷酮、丙烯腈、N一乙烯基己内酰胺、N一乙烯基哌啶、N，N一二甲基丙烯酰胺和衣康酸。

当使用活性单体时，丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的含量一般为约

50～100 重量份，活性单体的含量相应地为约 50～0 重量份。

按已知方法，通过在有机溶剂如乙酸乙酯中混入引发剂如偶氮二异丁腈，加入所需比例的单体，然后在较高的温度如 80℃下加热，直至聚合反应完毕，借此制备上述压敏粘合剂。粘合剂还可通过本领域已知的方法，由 UV 聚合和电子束聚合制备。压敏粘合剂还可从许多供应商那儿以转粘胶带的形式购得。这些胶带包括 3M 公司生产的产品号 465、467 和 468。

在又一实施方式中，可熔融流动的片材包括一层热固性 PSA，它在室温下是粘性和压敏的，并在加热下固化成热固性粘合剂。这类可熔融流动的片材可用于将两个表面粘合在一起，即，在较低温度下，即约室温下，用热固性 PSA 一侧将片材粘附在第一面上，然后在较高温度下，即在可熔融流动层的熔融温度下，用可熔融流动一侧将片材粘附在第二面上。当在较高温度下加热底材时，PSA 也固化，形成具有很高粘合强度的热固性粘合剂。在该应用中，可选择可熔融流动层以使其在较高温度下的流动变得最小，这样，可熔融流动的物质不会流出粘合面。

对该实施方式而言，较佳的可熔融流动层包括上述聚酯和官能化的聚烯烃。

合适的热固性 PSA 包括热固性成分和压敏粘合剂成分。以 PSA 成分为 100 重量份计，热固性成分的含量一般为约 25～150 份。

热固性 PSA 的可涂布组合物可用各种方法制成，包括将溶剂为基的 PSA、热固性树脂和热固性固化剂掺合在一起；将压敏弹性体如丁腈橡胶溶入溶剂中，并与热固性树脂和固化剂混合；将可用于制备 PSA 的单体或预聚物如可制备上述丙烯酸酯共聚物的单体与热固性树脂和固化剂掺合，并将掺合物进行光聚合。

可用于 PSA 成分的物质包述上述用于 PSA 的物质。较佳的物

质包括丙烯腈和丙烯酸酯，尤以丙烯酸酯为佳。

热固性成分是热固性树脂，如环氧树脂、聚氨酯树脂和酚醛树脂。较佳的热固性树脂是环氧树脂和聚氨酯树脂，尤以环氧树脂为佳。有用的环氧树脂如上所述。环氧树脂可以是固体、液体或它们的混合物，只要该环氧树脂可与 PSA 成分混合即可。较佳的环氧化物包括酚醛环氧树脂、双酚环氧树脂、氢化环氧树脂、脂族环氧树脂、氢化双酚环氧树脂、酚醛清漆环氧树脂和它们的混合物，其中，尤以双酚 A 的二缩水甘油醚为佳。

在一较佳实施方式中，热固性 PSA 是具有下述成分的组合物的光聚合反应产物：(i)上述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的预聚物(即，部分聚合成一般为约 100～10,000 厘泊的粘性浆料)或单体浆料；(ii)视需要加入的上述活性共聚单体；(iii)环氧树脂；(iv)光引发剂；和(v)用于环氧化物的可热活化的硬化剂。可按本文引作参考的美国专利 No. 5,086,088 中所述步骤制备粘合剂。

可用于聚合预聚物或单体浆料的光引发剂可以是任何惯用的可被例如紫外光活化的自由基引发剂。合适的光引发剂的例子有 2,2－二甲氧基－2－苯基乙酰苯(Ciba－Geigy 公司生产的 Irgacure™651)。光引发剂的使用量应以足能聚合单体为准，一般每 100 重量份预聚物或单体浆料中使用约 0.01～5 份。

当加热时，在组合物中加入可热活化的固化剂以改善环氧树脂的固化。硬化剂可以是任何类型的，但优选胺类硬化剂，如双氰胺和聚胺盐。合适的固化剂商品有 Omicron 化学公司生产的 Omicure™ 和 Ajinomoto 化学公司生产的 Ajicure™。固化剂的用量应以足能固化环氧树脂为度，一般每 100 份环氧树脂中使用 0.1～20 重量份，以 0.5～10 重量份为佳。

在胶粘剂组合物中进一步加入促进剂是有用的，因为组合物所受到的热量可能不足以完全活化(固化环氧树脂的)固化剂。促进剂

可使粘合剂在较低的温度下和/或较短的受热时间内固化。咪唑类化合物和尿素衍生物尤其适用于本发明，有用的化合物包括异氰脲酸2,4—二氨基—6—(2′—甲基咪唑基)—乙基螺均三嗪酯、2—苯基—4—苄基—5—羟甲基咪唑、六咪唑基邻苯二酸镍和甲苯双（二甲基尿素）。促进剂的使用量在每100重量份环氧树脂中可高达20份。

在用热固性PSA制造可熔融流动的片材时，以所需的胶粘剂厚度，将上述溶剂型组合物涂布在柔性网布上，最好涂布在具有硅氧烷涂层的防粘衬里上，在低于其热固的温度下加热胶粘剂以除去溶剂。

然后将胶粘剂层压在可熔融流动的片材上，供进一步使用。另外，可将组合物直接涂布在可熔融流动的片材上，在低于其热熔活化的温度下干燥。

在又一实施方式中，通过将浆料组合物涂布在硅氧烷防粘衬里上和在惰性气氛下，即在基本无氧的气氛如氮气氛下进行光聚合，并用紫外光辐照组合物，制备具有上述热固性PSA成分的光聚合浆料组合物。通过用基本能透过紫外光的第二聚合物膜盖覆涂层和照射膜，可足够产生惰性的气氛。然后将胶粘剂层压在可熔融流动层上。或者，可用可熔融流动层的片材代替顶层或底层防粘衬里。

还有，可将非织造的或增强的稀松的布夹入层与层之间，或埋入热固性PSA层中，以产生附加强度，改善处理性能。

上述具有热固性PSA的可熔融流动的片材尤其适用于装配汽车时垫片的粘合。通过将垫片层压在一片已被切割成例如冲切成或冲压成具有垫片大小和形状的热固性PSA上，进行垫片的制造。然后用手工或自动装置将切成的热固性PSA层压在垫片上，其可用于在较高温度下进行胶粘的可熔融流动的一面暴露在外。或者，将热固性PSA粘合在适于制造垫片的金属片上。片材的可熔融流动层在室温下无粘性。然后用金属片冲压出所需大小的垫片。

使用中，在将车门对准并连接在汽车车架上时，用垫片将螺栓紧

固在门的铰链上。然后油漆汽车并将其送入烘房进行固化循环，干燥和固化油漆。片材的可熔融流动面在烘房中也熔化至足以紧密地粘合在车架的金属面上。然后取下车门，以安装车内部件，可按垫片位置所示，将车门重新连接在对准的位置上。这种垫片粘合的方法可使汽车装配过程中垫片的装入自动化，并可消除与先前已知的垫片粘合方法有关联的衬里和胶粘剂污染问题。

在用于垫片粘合时，可熔融流动的片材的厚度宜为约10～25微米，最好是25～100微米。大于约250微米可能会导致热固性操作过程中可熔融流动物质从垫片中泄出，这可能会影响垫片与车架之间粘合的强度。热固性压敏胶粘剂层应为约10～300微米，以约30～200微米为佳。

试验步骤

重叠剪切强度

用一条尺寸为2.54cm×1.27cm的可熔融流动胶带将二块2.5cm×5cm的PPG ED—11板（Advance涂布技术公司生产的用电沉积法涂过底漆的钢板，这里，也称为ED—11板）粘合，使其重叠区域为2.54cm×1.27cm。在具体实施例所示温度下加热试样，将二块板粘合在一起，然后冷却至室温至少约16小时。接着将板在Instron™抗张试验机上以每分钟5厘米的十字头速度进行试验。以兆帕(MPa)为单位，记录破坏粘结所需张力。

粘合垫片的胶粘剂剪切强度

按JISK6850测试粘合剪切强度。使用二块1.6毫米厚的钢板作为底材。在板与板之间加入胶粘剂，在温度为140℃、压力为500克/平方厘米的条件下固化60分钟。将板冷却至室温，然后进行试验。使用张力试验机，以50毫米/分的夹头分离速度测试胶粘剂剪切强度。

较佳的胶粘剂具有 50kgf/cm² 以上的剪切强度。

打孔性

使用压动冲床，以 30kgf/cm² 的压力在粘合材料上冲切与垫片上的孔相应的园形。每一粘合材料采用 5 个试样。按下述标准评价试样。

良好：无打孔失败。从热熔的膜中没有压敏热固性胶粘剂泄出。横切面的外观良好。

较难打孔：1 个或 2 个试样打孔不完全。热固性胶粘剂从热熔的膜中少许泄出。

胶粘剂的泄漏

使用测试胶粘剂剪切强度时用过的试样，肉眼检测压敏热固性胶粘剂或热熔的膜从钢板中泄漏的情况。标准如下：

无泄漏：　好

微量泄漏：　可

大量泄漏：差

本发明的具体实施方式将通过下述非限定性的实施例加以说明。除非特别说明，份表示重量份。

实施例 1～2

在实施例 1 中，将 100 份含羟基官能团的半晶状聚酯树脂(Hüls America 公司生产的 Dynapol™ 1402)加热至约 110℃，形成熔融混合物，制备可熔融流动的片材。用刀杆式涂布器将熔融混合物涂布在涂过硅氧烷的牛皮纸上，形成 1.0 毫米厚的片材。将片材冷却至室温，约 2 小时后，变成不透明的，表示已结晶化。

在实施例 2 中，将 10 份双酚 A 二缩水甘油醚(Shell 化学公司

生产的EPON™ 828)和89份DYNAPOL™ S1402以及1份六氟锑酸三苯基锍（如美国专利No. 4,321,951第5栏第48行至第7栏第48行所述）混合，并在约110℃下混合约1小时。用刀杆式涂布器(加热至127℃)将所得混合物涂布在涂过硅氧烷的牛皮纸上，形成1.0毫米厚的片材。冷却片材至室温。

试验例1和2

将尺寸为约2.5cm×7.6cm的实施例1和2的试样胶带与一2.5cm宽的阳极氧化过的铝条交叉地放置（而该阳极氧化过的铝条的位置与一较大的阳极氧化过的铝板（以下称为阶板)交叉)，在烘箱中于177℃下加热30分钟。两条胶带均在铝条和板之间有流出，并产生带圆角和光滑过渡段的具有美感的光滑表面。两条胶带还在板上的铝条的原始大小之外流出，并牢固地粘附在板上。

然后将各试样切成1.9厘米宽、约25.4厘米长的胶条并置入内侧宽度1.9厘米的U形槽中。各U形槽是通过将二块冷轧钢弯成90°并将它们点焊在一起而形成的，这样，在U形槽中形成渐渐下降的拼缝。将置入了胶条的U形槽倾斜约15℃并在烘箱中于177℃下加热30分钟，然后冷却至室温。两根胶条均有流出，有效地涂封了拼缝并在槽中产生了一个光滑的表面而该表面上看 不出有搭接口。

将胶条的较低的边缘标记在U形槽上，然后，将两个U形槽以15°的角度在120℃的烘箱中放置30分钟，接着冷却。由后来的加热引起的流动在实施例1中是约3.2毫米，在实施例2中是约25.4毫米。

将实施例1和2的各一个附加试样在阶板上进行试验并在177℃下加热30分钟，用含白水基型涂料（PPG工业公司生产的HWB 90934)将所有4个试样（将2个原试样进行先前的热循环，而2个新试样不进行后继的热循环)进行上漆，并在121℃下加热5分

钟。按厂家的说明书将两部分透明涂料（CNCT2AH 的 A 部分和 CNCT2AH 的 B 部分，均由 PPG 工业公司生产）混合并在所有 4 个板上喷漆。然后将板在 140℃下加热 30 分钟，接着冷却。可熔融流动的胶条上的油漆层与周围的金属面在光泽、颜色和映像清晰度（这是其像镜面一样的表面特性的标示）方面相同。可熔融流动的胶条与金属面之间的油漆过渡段光滑，没有任何断线或油漆边缘分离的痕迹。

然后，将在油漆前曾被加热以使胶带热熔的试样在 120℃的烘箱中放置 30 分钟。冷却后，在各板中均未观察到任何另外的流动，表面保持光滑和美感。放置了实施例 2 的可熔融流动的胶条的板在烘箱温度下，表面有轻微的起皱，当冷却至室温后，皱纹即消失。

上述实施例和试验描述了本发明的较佳实施方式，其中，在金属面上产生了密封的、具有美感和可涂漆的表面。

实施例 3

将实施例 1 的可熔融流动层切割成 2.5cm×7.6cm 的条，置于 ED—11 板上，并在 177℃的烘箱中加热 30 分钟。然后冷却板块，用上述白色基型涂料和透明的涂料漆油漆，然后在 121℃的烘箱中放置 30 分钟，固化油漆。可熔融流动胶带在板上形成具有圆边的突起。然后将板平放在 177℃的烘箱中加热 30 分钟，并不影响油漆表面或使突起有任何变形。接着将板在 177℃烘箱中与水平面成 75°放置 30 分钟。在板被加热的同时，突起变成泪珠状而油漆表面保持原样。在 75°的位置将板冷却至室温，突起恢复其原来形状。

除了穿过油漆层冲一个针眼至可熔融流动层外，以 75°的角度将同一块板重新加热。加热后，下面的可熔融流动层仍是热塑性的并渗出针眼。

上述实施例说明油漆与可熔融流动的片材的反应界面的形成。

实施例 4

将一尺寸为约 2.5cm×7.6cm 的实施例 1 的可熔融流动片材的条料置于涂布了硅氧烷防粘剂的聚酯膜上，并在 177℃的烘箱中放置至变得透明（这表明它已变成无定形）。从烘箱中取出条料，并冷却至室温（21～23℃间）。仍透明的条料在室温下具有足以粘附在 ED—11 上的粘性。然后为使条料粘附在板上将板在 120℃加热 10 分钟，接着在 177℃再加热 30 分钟。随后油漆试样，并在 140℃的烘箱中固化 30 分钟。本实施例说明在永久性地粘附在底材上以前可怎样地把本发明的一种具体实物放置在底材上。

实施例 5

将实施例 1 的可熔融流动的片材层压在一丙烯酸酯转粘带（467 转粘胶带，3M 公司生产）。将尺寸为 2.5cm×7.6cm 的条料层压在阳极氧化过的铝板上，将尺寸为 2.54cm×1.27cm 的条料层压在上述 ED—11 重叠剪切板上。将试样在 177℃的烘箱中放置 15 分钟，然后在室温下冷却至它们变得不透明（约 90 分钟）。

试样很好地粘附在阳极氧化过的铝板上，可熔融流动的片材包覆了 PSA。测试重叠剪切试样，测得平均重叠剪切强度为 253.8 磅/平方英吋。未观察到 PSA 与可熔融流动的片材之间的粘合。

上述实施例说明可熔融流动的片材上的 PSA 层在将片材固定在其位置上直至其被加热以涂封表面上的应用。

实施例 6～10

混合 2 种具有不同结晶度的含羟基官能团的聚酯并进行涂布以形成实施例 1 所述的片材。作为结晶速度的指标，测定片材变成不透明所需时间。所用的聚酯材料是 Dynapol™ 1402（一种弱晶性聚酯

树脂和 Dynapol™ 1359（一种具有较高结晶性的聚酯树脂）。各树脂的量如表 1 所示。表 1 所示数据表明，结晶速度是可以改变的。

表　1

	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
Dynapol™ S1402	100	75	50	25	0
Dynapol™ S1359	0	25	50	75	100
结晶时间(分)	140	110	15	9	7

实施例 11～18 和 C1～C3

对各种热塑性材料的流动性和与油漆的粘附性进行评估。材料为 1～3 毫米厚的片材。实施例 11 的制备方法与实施例 1 的相同。区别仅在于实施例 11 是 1 毫米厚的片材，而实施例 12 的制备法与实施例 2 的相同，但实施例 12 的厚度是 2 毫米。其余片材的制造方法如下：在具有防粘涂层的聚酯衬里间置入材料的粒料并用烙铁加热至材料熔融进入片材中至约 0.08～0.15 毫米厚。将多块片材叠合在一起至形成厚度计为约 1 和 3 毫米的更厚的片材。

将试样在（上述）阶板上于 177℃下放置 20 分钟，观察其流动性。

然后用白水基型涂料（PPG 工业公司的 HWB 90934）涂漆，并在 140℃下加热 5 分钟。按厂家的说明书将二部分透明涂料（CNCT2AH 的 A 部分和 CNCT2BE 的 B 部分，均为 PPG 工业公司产品）混合，喷漆在板上。然后在 140℃下加热板并冷却过夜。接着将板重新加热至 140℃并持续 20 分钟。

对材料进行测试，项目如下：(1)加热后、涂漆前的流动性（OK 表示材料流动但保持粘性；L 表示材料液化）；(2)涂漆、固化油漆和重新加热后的油漆质量（OK 表示表面外观良好；不合格表示油漆

开裂或未固化)；(3)重新加热后(OK 表示外观无任何变化；EDGE 表示油漆在片材的周围开裂；不合格表示油漆开裂和聚合物从裂缝中流出)；(4)交叉排线粘附性，以用 ASTM D3359－90 测得的仍粘附在可熔融流动的片材上的油漆的百分比表示(100%是令人满意的，不合格表示在试验得以进行前，试样失效)。试验结果详见表 2。

表　2

实施例	可熔融流动材料	350℃下加热20分钟	涂漆和在141℃下加热30分钟	141℃重新加热20分钟	油漆粘附性%
11	实施例1	OK	OK	OK	100
12	实施例2	OK	OK	OK*	100
13	A	OK	OK	OK	100**
14	B	OK	OK	EDGE	100
15	C	OK	OK	OK	100
16	D	OK	OK	不合格	100**
17	E	OK	OK	不合格	20
18	F	OK	不合格	不合格	不合格
C1	G	L	不合格	不合格	不合格
C2	H	L	不合格	不合格	不合格
C3	I	L	不合格	不合格	不合格

A—TS—1502，Sherex 公司产品

B—BUTVAR™B79，聚乙烯醇缩丁醛，Monsato 公司产品

C—Surlyn™1650，乙烯—丙烯酸膜，Dupont 公司产品

D—Primacor™3440，乙烯—丙烯酸，Dow 化学公司产品

E—Elvax™260，乙烯—乙酸乙烯酯，Dupont 公司产品

F—SCX8008，丙烯酸多醇，J. C. Johnson 公司产品

G—Carbowax™8000，联合碳化物公司产品

H—Carbowax™20M，联合碳化物公司产品

I—TMP(三羟甲基丙烷)，Aldrich 化学公司产品

* 当受热时，油漆表面起皱，冷却后，表面即变平滑

** 油漆膜发脆

实施例 19～21

实施例 19 是按实施例 1 的方法制得的可熔融流动的片材，但厚度为约 2 毫米。实施例 20 是用由实施例 1 制得的二块片材制成的，厚度为 1.27 毫米，二块片材之间有一块尼龙无纺布。无纺布为 0.3 盎司/平方码(Fiberweb N. A. 公司生产的 CEREX™)，系用一加热的烙铁层压在位于二片聚硅氧烷涂过的聚酯防粘衬里之间的第一片片材上。然后用相同方法层压第二片片材。在层压过程中，片材变成透明。实施例 21 的制造方法与实施例 20 的相同，但使用聚酯无纺布材料 (0.5 盎司/平方码，Reemay 2250，Reemay 公司产品)。

实施例 19～21 的试验方法如下：将实施例 19～21 的片材切成 2.54cm×20.3cm 的条料，纵向放置在将上过底漆的 ED—11 金属板弯曲而成的金属曲面上 (弯板从与水平面成约 30°的角度开始弯曲)。将弯板在 177℃的烘箱中放置 10 分钟。冷却后，观察到实施例 19 的试样明显地沿着板的两侧流下。实施例 20 的试样有少量的流出，但由于尼龙布的收缩而缩去了约 8%。实施例 21 的试样同样有少量的流出，但无收缩。

上述实施例说明可怎样使用非纺织的纤维制品来控制可熔融流动的片材的流动。

实施例 22 和 23

按实施例 2 的方法制造片材，厚度为 0.076 毫米。用紫外光(低强度黑光)辐照实施例 22 的片材 5 分钟。然后切割各实施例的片材，并层叠成 0.72 毫米厚的片材。再将片材切割成 2.54cm×7.62cm 的条料，覆盖在二块重叠的金属板上，然后在 177℃下加热 30 分钟。图 5a 和 5b 表示加热前(图 5a)和加热后(图 5b)的金属板和片材。将板冷却，二个实施例的试样均有足以涂封接缝的流出物。未经辐照的实施例 23 的试样在重叠的板的梯阶上产生更光滑的外表，而在实施例

22 中，两块板上的梯阶更明显。然后将板用 BASF 公司的黑色型涂料涂布、固化、用两分透明涂料再进行涂布并固化。二个试样的油漆状况均佳，交叉排线粘附性为 100%。

上述实施例说明对片材进行辐照可改变表面整合性。

实施例 24

按实施例 2 的方法制造可交联的、可熔融流动的片材，但通过将 10 份脂环族环氧化物（联合碳化物公司生产的 ERL－4221）与 89 份弱晶性饱和线型共聚多酯（DYNAPOL™S1420）和 1 份六氟锑酸三苯基锍混合并涂布成 2 毫米厚而制成组合物。按实施例 1 的方法制造第二可熔融流动的片材，但厚度为 2 毫米。将二块片材彼此紧靠着地放置并位于具有硅氧烷防粘层的聚酯衬里之间，在 177℃下加热 10 分钟，形成 4 毫米厚的片材。将条料切割成约 2.54 厘米宽，并放入宽 1.25 厘米、深约 1.9 厘米，顶部置有可交联的片材的车顶沟原型中。将置入条料的车顶沟原型在 177℃的烘箱中放置 20 分钟。冷却后，条料沿原型的长度保持具有美感的凹面。其底层已熔化并流入原型中的拼缝中，胶带的侧面紧密地粘附在车顶沟的侧面，有效地涂封车顶沟。观察到一些气泡包在其内，它们可能与胶带的厚度有关。

实施例 25

用 UV 黑光照射实施例 24 的 2 毫米厚的可交联的、可熔融流动的片材 20 秒钟，光解其表面，使用的仪器是 E.I.T.（弗吉尼亚州电子仪器和技术公司）的 Uvirad 辐射仪（型号 No. VR365CH3），总能量为 160 毫焦耳/平方厘米。与实施例 24 同样，切割条料，纵向地使其起折痕并使被光解的侧面向里，然后，置入实施例 24 所述的原型车顶沟中并使被光解的侧面朝上。接着，在 177℃下加热原型 20 分

钟。较薄的条料在条料和车顶沟原型之间产生更光滑的过渡线，并与原型侧面紧密粘合。在条料和原型之间观察到一些包在其中的气泡，但气泡不影响条料的具有美感的表面特性。

实施例 26～34

按实施例 2 的方法制造可熔融流动的片材，但组合物和材料如表 3 所示作了变化。实施例 26～31 为 2 毫米厚，实施例 32～34 为 1 毫米厚。所有试样均显示良好的流动性和具有 100% 的油漆粘附性。

表 3　可熔融流动的组合物

实施例	PET	环氧化物			催化剂	
		1	2	3	1	2
26	94	5			1	
27	96	3			1	
28	89	10			1	
29	94		5		1	
30	96		3		1	
31	89		10		1	
32	89			10		1
33	94			5		1
34	96			3		1

PET—Dynapol™S1420

环氧化物 1—双酚 A 的二缩水甘油醚低聚物(Epon™1001，购自 Shell Chemical Co.)

环氧化物 2—Epon™1002

环氧化物 3—双酚 A 的二缩水甘油醚(Epon™828，购自 Shell Chemical Co.)

催化剂 1—六氟锑酸三苯基锍

催化剂 2—描述在美国专利 No. 5,089,536 中

六氟锑酸(η^6—二甲苯(混合异构体))(η^5—环戊二烯基)铁(1+)

实施例 35

按实施例 1 的方法制造 0.254 毫米厚的可熔融流动的片材。第二层的制造方法如下：

将丙烯酸丁酯和 N—乙烯基己内酰胺按 50：50 的比例混合，制成溶液。用滚筒将 75 份丙烯酸丁酯、75 份丙烯酸丁酯/N—乙烯基己内酰胺溶液、50 份甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯共聚物(Acryloid™ B—60，Rohm and Hass 公司产品)和 110 份双酚 A 的二缩水甘油醚低聚物(Epon™1001)在缸中混合至环氧化物和共聚物溶于溶液中，制成可熔融流动的组合物(57.7%丙烯酸酯和 42.3%环氧化物)。往上述溶液中加入 0.15 份 2,2—二甲氧基—2—苯基乙酰苯(Irgacure™651，Ciba—Geigy 公司产品)、0.15 份抗氧化剂(Irgacure™1010，Ciba—Geigy 公司产品)、1.0 份四溴化碳、3.86 份双氰胺(Hyhard™100，购自 SKW 化学公司)，1.38 份苯二甲酸六(咪唑基)镍、2 份玻璃泡(C15—250，3M 公司产品)和 7 份氧化硅(Cab—o—Sil™ M—5，Cabot 公司产品)。用高速剪切混合器混合组合物，然后用滚压机混合约 24 小时。然后将组合物脱气，并刮涂在用硅氧烷涂布过的 0.05 毫米厚的聚酯衬里与衬里之间至厚约 2.0 毫米。接着用紫外光源照射被涂布的组合物，紫外光源的发射谱线的 90%在 300～400nm 间，最大值在 351nm。织物上的光强度为 1.88 毫瓦特/平方厘米和 1.29 毫瓦特/平方厘米。所用的总能量为 653.8 毫焦耳。制成的可熔融流动的胶带在室温(约 21℃)下基本无粘性。

从各片材中取出聚酯衬里中的一个，用约 65.6℃的烙铁将第一和第二可熔融流动的片材热压在一起，形成一可熔融流动的复合片。

将一条复合片放置在表面有少许凹陷的金属板上，使片材的第一层与金属面接触，在 177℃下加热 30 分钟，然后冷却至室温。实施例 38 的试样未观察到由上述凹陷产生的任何表面缺陷。作为比较，用相同方法试验仅具有上述第二层的片材。第二片材的表面在叠盖

上述凹陷的片材上具有肉眼可见的陷口。

实施例 36

在约 250℃下，用一平面 T 型模具挤压 0.076 毫米厚的含 9%丙烯酸的乙烯/丙烯酸(PRIMACOR3440，Dow 化学公司产品)层，制成可熔融流动的片材。

将丙烯酸丁酯和 N－乙烯基已内酰胺的 50/50 混合物加热至约 50℃，形成溶液。用滚筒将 120 份丙烯酸丁酯、80 份丙烯酸丁酯/N－乙烯基已内酰胺溶液、50 份甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯共聚物(Acryloid™B－60，Rohm and Hass 公司产品)和 200 份双酚 A 的二缩水甘油醚低聚物(Epon™1001，Shell 化学公司产品)在缸中混合至环氧化物和共聚物溶于溶液中，制成可熔融流动的组合物(50%丙烯酸酯和 50%环氧化物)。往上述溶液中加入 0.2 份 2,2－二甲氧基－2－苯基乙酰苯(KB－1，Startomer 公司产品)、0.2 份抗氧化剂(Irgacure™1010，Ciba－Geigy 公司产品)、0.8 份四溴化碳、7.0 份双氰胺(DYHARD™100，SKW 化学公司产品)、3.0 份苯二甲酸六(咪唑基)镍、4 份玻璃泡(C15—250，3M 公司产品)和 14 份氧化硅(Cab－o－Sil™M－5，Cabot 公司产品)，形成混合物。按实施例 38 的步骤将混合物混合、涂布和固化，形成可熔融流动的胶带。

用上述烙铁将热熔性胶粘剂层层压在热固性可熔融流动的胶带上，制成胶粘复合片。

实施例 37

将 76 份丙烯酸丁酯、24 份 N－乙烯基吡咯烷酮和 0.04 份 Irgacure™651 光引发剂(Ciba－Geigy 公司生产的 2,2－二甲氧基－2－苯基乙酰苯)混合并用紫外(UV)光源在稳定的氮气吹扫下进行光聚合，形成具有约 2000 厘泊的浆料，由此制成压敏胶粘剂组合物。在稳定的搅拌下，将下述物质加入 100 份丙烯酸酯浆料中并搅拌约 2 个小时：0.1 份 Irgacure™651、40 份双酚 A 的二缩水甘油醚低聚物(Epikote™1001，Shell 化学公司产品)、50 份双酚 A 的二缩水甘油醚(ELA128，Shell 化学公司产品)、6.0 份双氰胺(CG1200，Omicron 公学公司产品)、3.5 份异氰脲酸 2,4－二氨基－6－〔2′－甲基咪唑基－(1′)〕－乙基螺均三嗪加合物(2MA－OK，Shikoku 化学公司产品)、5.0 份熔凝二氧化硅(Aerosil™972，DeGussa 公司产品)和 0.03 份已二醇二丙烯酸酯。接着将混合物脱气，刮涂在位于约 0.05 毫米厚的透明的、用聚硅氧烷涂过的聚酯防粘衬里上面的聚酰胺无

纺布(CEREX,FiberwebN.A.公司产品)的顶面上,形成每平方码0.3盎司的厚度。将相同的防粘衬里放置在涂布过的复合片的顶面上,用紫外灯光聚合涂布过的混合物,光源在网布上面和下面的平均强度约为1.1毫瓦特/平方厘米,这样,所用的总能量为500毫焦耳/平方厘米。所用的灯的发射谱线的约90%在300~400nm间,最大值在351nm。制成的热固性压敏胶带(TPSA)层的厚度约为0.3毫米。

在约250℃的温度下,用T型模具挤压含6.5%丙烯酸的乙烯/丙烯酸聚合物(PRIMACOR™3330,Dow化学公司产品),制成热熔性胶粘剂层(HMA)。层的厚度为50微米。

从压敏胶带中剥去一层衬里,然后在上面层压热熔性胶粘剂层,制成胶粘带复合片。试验复合片的粘合剪切强度、打孔性和泄漏情况。试验结果见表4。

实施例38

将150克丙烯腈橡胶(Nippol 1001,Nippon Zeon公司产品)溶解在400克丁酮中,制成热固性压敏胶粘剂。然后在溶液中加入下述物质并混合24小时,制得均匀混合物:100克Epicoat828、100克Epikote™1001、20克双氰胺、235克AmicurePN(环氧基固化剂,

Ajinomoto 公司产品)和 20 克氧化硅粉(Aerosil™ A－200，Nippon Aerosil 公司产品)。接着，将混合物刮涂在涂过聚硅氧烷的聚酯衬里上，于 70℃下干燥 15 分钟。制成的热固性压敏胶粘剂层的厚度为 100 微米。

将热固性压敏胶粘剂层层压在由实施例 37 制得的 50 微米厚的热熔胶粘剂层上，制成胶粘剂复合片。试验结果见表 4。

实施例 39～42

按实施例 38 的方法制成具有表 4 所示各种厚度的各层的胶粘剂复合片。试验结果同样见表 4。

表　　4

实施例	TPSA 厚度（微米）	HMA 厚度（微米）	剪切强度 (kg/cm^2)	打孔性	粘合材料的泄漏情况
37	300	50	未试验	OK	OK
38	100	50	162	OK	OK
39	100	100	175	OK	OK
40	100	200	166	OK	OK
41	50	100	164	OK	OK
42	300	50	未试验	未试验	未试验

实施例 43～46

将实施例 37 的热固性压敏胶粘剂层压在表 5 所示的各种热熔

胶粘剂层上。热固性压敏胶粘剂层的厚度为100微米。挤压表5所示热熔粘合树脂，制成热熔胶粘剂层。试验结果见表6。

表　　5

实施例	树脂类型	产品名称/制造商	熔点(℃)	厚度(微米)
43	烯树脂	DAF－899/Dow化学公司	83	75
44	烯树脂	8930/Toray Synthetic Film公司	90	50
45	聚酯树脂	4152B/Toray Synthetic Film公司	120	65
46	聚酯树脂	1152B/Toray Synthetic Film公司	80	65

表　　6

实施例	剪切强度(kg/cm^2)	打孔性	粘合材料的泄漏情况
43	170	OK	OK
44	90	OK	OK
45	165	OK	OK
46	174	OK	OK

说　明　书　附　图

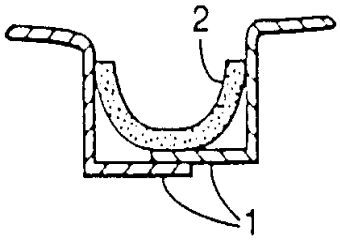


图　1a

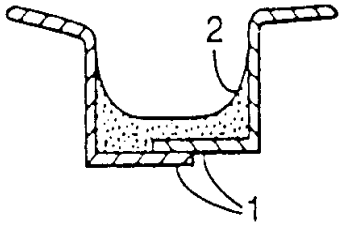


图　1b

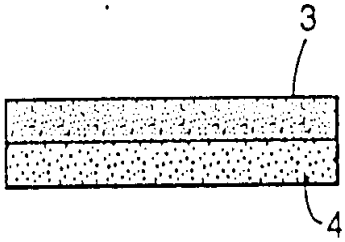


图　2

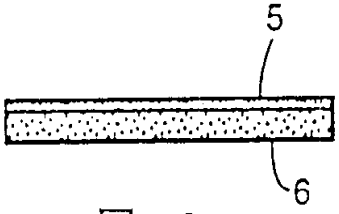


图　3a

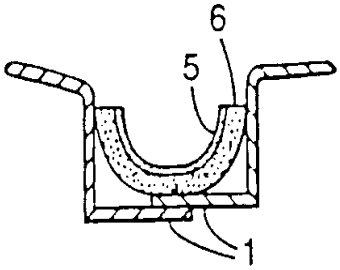


图　3b

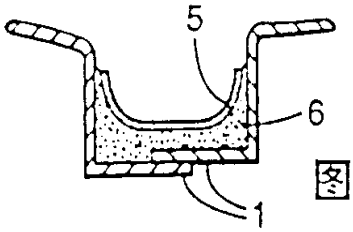


图　3c

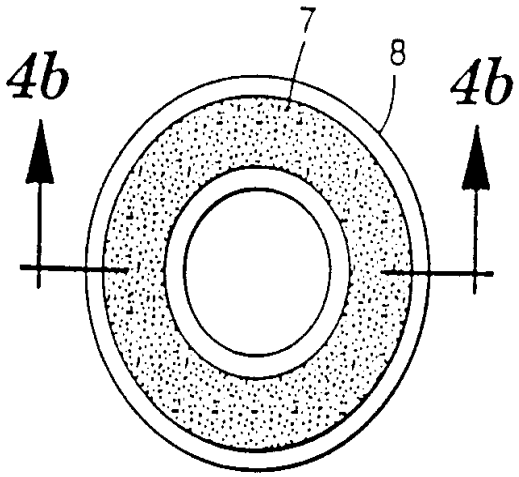


图 4a

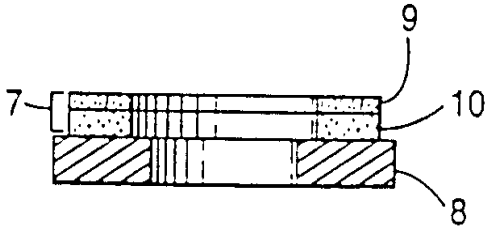


图 4b

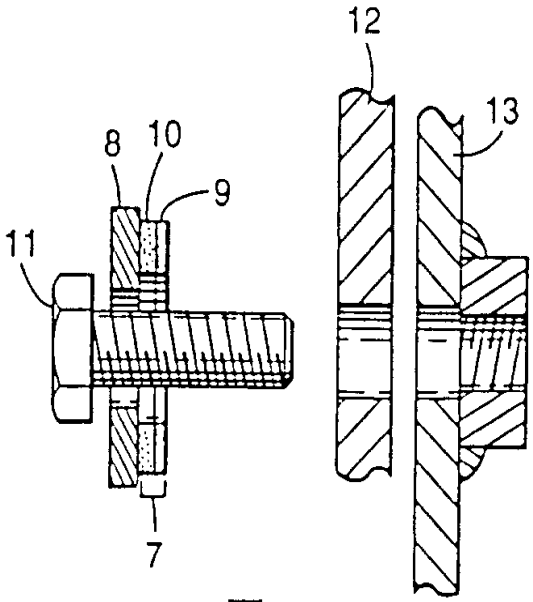


图 4c

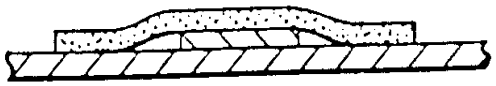


图 5a



图 5b