



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104349680 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 11

(21) 申请号 201280073836. 3

(22) 申请日 2012. 12. 05

(30) 优先权数据

61/621, 681 2012. 04. 09 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/067963 2012. 12. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/154610 EN 2013. 10. 17

(71) 申请人 艾利丹尼森公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 C·A·科赫 S·帕塔克

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

代理人 赵蓉民 陆惠中

(51) Int. Cl.

A23D 9/00 (2006. 01)

A61K 8/92 (2006. 01)

C09J 133/14 (2006. 01)

C09J 163/00 (2006. 01)

C09J 163/06 (2006. 01)

C09J 7/02 (2006. 01)

C09J 191/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书25页 附图3页

(54) 发明名称

基于可再生资源、UV 固化和相关方法的压敏粘合剂

(57) 摘要

一种实施方式为压敏粘合标签或带, 其包括面材和布置于所述面材上的压敏粘合剂组合物, 且所述压敏粘合剂组合物包括使环氧化天然存在油或脂肪与二聚酸反应而制成的产物。本发明的另一种实施方式为这样的一种方法, 所述方法包括: 使环氧化天然存在油或脂肪与二聚酸反应以形成 PSA 前体; 将所述 PSA 前体涂布到载体上并通过 UV 辐射固化所述 PSA 前体以形成压敏粘合剂。

开始	110
提供环氧化脂肪或油和至少又一种试剂	120
在升高的温度下使所述试剂以给定量的时间混合	130
添加催化剂	140
进行部分聚合以形成中间产物	150
将所述中间产物转移至织物或载体	160
进行进一步聚合 (固化)	170
停止	180

1. 形成压敏粘合剂的方法,所述方法包括:

在升高的温度下使环氧化天然存在油或脂肪与至少一种附加试剂在给定的一段时间反应以形成 PSA 前体;

将光酸产生剂与所述 PSA 前体混合;

将所述 PSA 前体施加到载体上;

使用辐射固化所述 PSA 前体以形成压敏粘合剂。

2. 权利要求 1 所述的方法,其进一步包括

在升高的温度下后固化所述产物少于大约 2 分钟的一段时间。

3. 权利要求 1 所述的方法,其进一步包括

在所述混合步骤之前将所述产物存放于环境条件下。

4. 权利要求 2 所述的方法,其中使用热辊来实施所述后固化。

5. 权利要求 1 所述的方法,其进一步包括

添加至少一种选自交联剂、催化剂、共引发剂、增粘剂、UV 吸收剂、增强剂和敏化剂的一种或多种的增强剂。

6. 权利要求 5 所述的方法,其中所述增强剂选自甲基三乙氧基硅烷、原硅酸四乙酯、1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚、季戊四醇、四乙二醇二甲醚、IRGACURE 819、乙酰苯、二苯酮、蒽和 ITX 的一种或多种。

7. 方法,其包括:

使环氧化天然存在油或脂肪与至少一种二聚酸,可选地二酸、和丙烯酸或乙烯基官能化试剂反应以形成 PSA 前体;

添加光敏引发剂;和

使用 UV 辐射固化所述 PSA 前体。

基于可再生资源、UV 固化和相关方法的压敏粘合剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求申请日为 2012 年 4 月 9 日的 U. S. I 临时申请号 61/621,681 的权益，其以引用的方式整体并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 本发明总体上涉及压敏粘合剂 (PSA) 领域。更具体地，本发明涉及由可再生资源如生物基材料形成的压敏粘合剂，和形成所述压敏粘合剂的方法。

[0005] 发明概述

[0006] 一方面，本发明提供形成压敏粘合剂的方法。所述方法包括使环氧化天然存在油或脂肪与二聚酸反应以形成压敏粘合剂前体。在本发明的另一个实施方式中，所述方法进一步包括所述压敏粘合剂前体的辐射固化。在本发明进一步的实施方式中，所述方法包括 UV 固化和热后固化。

[0007] 在另一种实施方式中，方法包括使环氧化天然存在油或脂肪与至少一种二聚酸和至少一种二酸反应以形成压敏粘合剂前体。

[0008] 在另一种实施方式中，方法包括使环氧化天然存在油或脂肪与至少一种二聚酸和至少一种附加成分反应以形成压敏粘合剂前体，所述附加成分选自单环氧化物、一元酸、多元醇、生物基多元醇、UV 增强剂和催化剂的一种或多种。

[0009] 在进一步的实施方式中，提供形成压敏粘合剂的方法，所述方法包括使环氧化天然存在油或脂肪与二酸反应以形成压敏粘合剂前体；将光催化剂添加至压敏粘合剂前体；和使用 UV 辐射固化所述压敏粘合剂前体以形成压敏粘合剂。

[0010] 在另一种实施方式中，方法包括使环氧化天然存在油或脂肪与二聚酸反应以形成 PSA 前体；将所述 PSA 前体涂布到载体上；和固化所述 PSA 前体以形成压敏粘合剂。

[0011] 在进一步的实施方式，形成压敏粘合剂的方法包括在升高的温度使环氧化天然存在油或脂肪与至少一种附加试剂在给定的一段时间反应以形成 PSA 前体；在升高的温度使光酸产生剂与所述 PSA 前体混合；将所述 PSA 前体施加到载体上；和用辐射固化所述 PSA 前体以形成压敏粘合剂。

[0012] 本发明也提供这些方法形成的压敏粘合剂。

[0013] 在另一方面，本发明提供包含面材和压敏粘合剂的压敏标签或带，所述压敏粘合剂包含由环氧化天然存在油或脂肪与二聚酸反应而制成的产品。在本发明的另一种实施方式中，所述面材包括由可再生资源制成的材料。

[0014] 应了解，本发明能够具有其它以及不同的实施方式，且其数个细节能够在各个方面进行修改，而所有这些皆不背离本发明。因此，应将本说明视为具有例示性而非限定性。

[0015] 附图简述

[0016] 图 1 是说明本发明的一种实施方式的流程图。

[0017] 图 2 是说明本发明的一种实施方式的流程图。

[0018] 图 3 是显示在根据本发明一种实施方式的一个实施例中峰值力对时间的 SPAT 图。

[0019] 发明详述

[0020] 在本发明的各个实施方式中,压敏粘合剂由一种或多种天然存在脂肪和 / 或油产生。所述天然脂肪或油是环氧化的,并且与二聚酸、二酸或其组合的一种或多种反应以产生所述创造性的压敏粘合剂。在本发明的其他实施方式中,压敏粘合剂由生物学基或生物基甘油酯产生。应了解,甘油酯包括甘油单酯、甘油二酯、甘油三酯和其组合。所述生物基甘油酯是环氧化的,并且与二聚酸、二酸或其组合的一种或多种反应。该配料被热固化、辐射固化或其组合以产生所述压敏粘合剂。这些方面和其他方面在本文得到如下描述。

[0021] 如本文所用,术语“天然存在 (naturally occurring)”或“天然 (natural)”脂肪和 / 或油主要指从植物、藻类或动物中获得的脂肪或油,而不是那些从石油或其他化石燃料中获得的材料。因此,术语“天然存在”或“天然”不包括从石油来源或化石燃料来源中直接或间接获得的油或其他材料。应了解,化石燃料的实例包括煤、石油基油和气体。本文所述天然脂肪和 / 或油指包括从植物、藻类或动物中获得的脂肪和 / 或油,并且也指那些已经经过各种纯化、加工、或化学反应的脂肪和 / 或油。

[0022] 当与甘油酯、甘油单酯、甘油二酯、甘油三酯和其组合结合使用时,术语“生物基”指那些从天然存在脂肪和 / 或油中获得的试剂。

[0023] 术语“可再生资源”指具有通过生物学或其他天然过程被取代和随着时间的推移——通常按年计——而补充的能力的天然资源。

[0024] 在整个公开中,除非另外说明,术语“脂肪”、“油”和其他试剂以单数和复数的形式互换而提到。需要理解的是,所提到的每种试剂还包括与该试剂天然地一起存在的或作为获得该试剂的过程结果的其他组分、混合物或杂质。例如,本发明中所使用的二聚酸可以是一元酸、二聚酸和三聚酸的混合物,本发明中所使用的二酸可以是二酸的混合物。

[0025] 来自植物、藻类或动物来源的天然脂肪和油的实例包括,但不限于豆油、棕榈油、橄榄油、玉米油、低芥酸菜子油、亚麻子油、菜子油、蓖麻油、椰子油、棉子油、棕榈仁油、米糠油、红花油、芝麻油、向日葵油、妥尔油、猪脂、牛脂、鱼油和其组合。通常,与天然脂肪和油有关的脂肪酸包含长链例如 C_8 至 C_{22} 部分,很多所述长链每条链包含多个双键。所述甘油分子具有三个羟基 ($OH-$) 基团。每种脂肪酸均具有羧基基团 ($COOH-$)。在甘油三酯中,甘油的羟基基团连接脂肪酸的羧基基团以形成酯键。

[0026] 油依据来源包含脂肪酸的分布。表 1 是一些常见油和脂肪中各种脂肪酸百分比的列表。虽然由双键的数量表示的不饱和充当聚合的潜在反应位点,但是双键相对惰性,除非其在如桐油等干性油中共轭。然而,在本文所述的一种或多种实施方式中,双键得到修饰,且基于该修饰发生了聚合。

[0027] 表 1

[0028]

脂肪酸	碳 #	双 键 #	低 芥 酸 菜 子	玉 米	棉 子	亚 麻 子	橄 榄	棕 榈	菜 子	大 豆	高 油 酸
肉豆蔻酸	14	0	0.1	0.1	0.7			1	0.1	0.1	
肉豆蔻脑酸	14	1									
棕榈酸	16	0	4.1	10.9	21.6	5.5	13.7	44.4	3	11	6.4
棕榈油酸	16	1	0.3	0.2	0.6		1.2	0.2	0.2	0.1	0.1
十七烷酸	17	0	0.1	0.1	0.1			0.1			
十七烷油酸	17	1			0.1						
硬脂酸	18	0	1.8	2	2.6	3.5	2.5	4.1	1	4	3.1
油酸	18	1	60.9	25.4	18.6	19.1	71.1	39.3	13.2	23.4	82.6
亚油酸	18	2	21	59.6	54.5	15.3	10	10	13.2	53.2	2.3
亚麻酸	18	3	8.8	1.2	0.7	56.6	0.6	0.4	9	7.8	3.7
花生酸	20	0	0.7	0.4	0.3		0.9	0.3	0.5	0.3	0.2
顺式 9-二十 碳烯酸	20	1	1						9		0.4
二十碳二烯酸	20	2							0.7		
山萘酸	22	0	0.3	0.1	0.2			0.1	0.5	0.1	0.3
芥酸	22	1	0.7						49.2		0.1
二十四烷酸	24	0	0.2						1.2		

[0029] 在本发明的特定实施方式中，一种或多种特定种类的生物基甘油酯可用于形成所述压敏粘合剂。例如，甘油酯包括甘油单酯、甘油二酯、甘油三酯和其组合。在一些实施方式中，甘油酯包括大比例的甘油三酯，然而应了解，本发明包括使用与生物基甘油酯相关的甘油单酯、甘油二酯和其他组分。应了解，所述甘油单酯和甘油二酯通常包含很多前述指出的本文所述脂肪酸。

[0030] 环氧化脂肪和油

[0031] 本申请的环氧化天然存在脂肪或油可以与二聚酸、二酸、或其组合中的一种或多种反应。更具体地，所述反应可包含生物基甘油酯，该生物基甘油酯包括天然存在脂肪或油的甘油三酯。甘油酯被环氧化，然后与二聚酸、二酸或其组合的一种或多种反应。

[0032] 环氧化油可包括环氧化甘油三酯、环氧化甘油二酯、环氧化甘油单酯和部分环氧化的等同物。市场有售的环氧化豆油及其衍生物的实例包括 Cognis/BASF 提供的 DEHYSOL、Arkema 提供的 VIKOFLEX、和 Galata Chemicals 提供的 DRAPEX。除了环氧化豆油之外，环氧化棕榈油、环氧化玉米油、环氧化亚麻子油和其他的也是市场有售的，且预期其结合本发明是有用的。

[0033] 所述环氧化天然存在脂肪或油也可由天然脂肪或油形成。一种或多种天然存在脂肪或油可经过反应，通过该反应，环氧官能团通过所述甘油酯中双键的环氧化作用而引入所述脂肪或油的甘油三酯、甘油二酯、和 / 或甘油单酯。然后，环氧化材料可与附加成分反应。

[0034] 使环氧化油反应

[0035] 如所提到的，一种或多种环氧化天然脂肪或油可与以下组分的一种或多种反应以形成压敏粘合剂：(i) 二聚酸，(ii) 二酸，和其组合。

[0036] 除了使用这些多官能组分的一种或多种,可使用一种或多种单环氧化物、一元酸、醇和其组合。通常,利用双官能组分与环氧化天然脂肪或油反应,以获得具有足够的分子量而充当合适压敏粘合剂的聚合产物。然而,对于特定的应用,可以设想,一种或多种单官能试剂可用于调整得到的聚合产物的网络密度或其他特征。

[0037] 不受理论的约束,据信产生 PSA 前体的反应发生于酸基和环氧基之间。然后,所述 PSA 前体可涂布到合适的载体上,并随后在织物上固化或交联以产生 PSA。所述固化步骤可通过热方法或通过辐射方法如 UV 完成。固化的机制可由环氧-环氧、环氧-羧基、或环氧-羟基官能度之间的反应限定。可添加含有环氧的活性稀释剂以控制交联的程度和成品聚合物的柔韧性。不受理论的约束,据信所得的聚合物的 Tg 需要低于打算使用该产物时的温度。所得聚合物的交联点密度需要相对低,以获得压敏粘合剂的特性。

[0038] 由脂肪酸制成的二聚酸

[0039] 环氧化脂肪或油可与二聚酸反应以形成感兴趣的压敏粘合剂。二聚酸是由油酸和亚油酸等不饱和脂肪酸的二聚所形成的二羧酸。二聚条件导致了包括无环、单环和多环物质的结构的混合。市场有售的二聚酸通常也包含低水平的一元酸、大多数水平的二聚酸和相当数量的多官能酸或三聚酸。有用的二聚酸可以是粗的、蒸馏的、和氢化的。市场有售的二聚酸实例包括,来自 Arizona 商标名称为 UNIDYME、来自 Cognis/BASF 商标名称为 EMPOL 和来自 Croda 商标名称为 PRIPOL 的二聚酸。

[0040] 二酸

[0041] 环氧化脂肪或油可与二酸反应以形成感兴趣的压敏粘合剂。二酸的实例包括但不限于琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸。

[0042] 一元酸

[0043] 预期一元酸与本发明结合也是有用的。在一种实施方式中,一元酸有助于控制交联点密度的程度。实例包括,但不限于硬脂酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸等脂肪酸,以及混合脂肪酸,如源自椰子油的椰油脂肪酸。

[0044] 催化剂

[0045] 可采用催化剂来提高反应速率。可用的典型催化剂包括,但不限于胺、咪唑、酚和金属络合物。实例包括二甲基苄胺 (DMBA)、三乙胺、三乙醇胺、2-乙基-4-甲基咪唑、2,4,6-三(二甲氨基)酚和乙酰丙酮铬 (CrAA)。市场有售的活性铬 (III) 络合物的实例包括,但不限于来自 Ampac 的 AMC2,和来自 Dimension Technology Chemical Systems, Inc. 的 HYCAT。锌螯合催化剂也可从 King Industries 以商标名称 NACURE 获得。

[0046] 光酸产生剂 (PAG)

[0047] 通过使环氧化油与二聚酸和 / 或二酸反应制成的 PSA 前体可进一步固化。在一些实施方式中,辐射固化可能是可取的。当使用辐射固化时,可能需要将光催化剂(光敏引发剂)添加至所述产物。典型的光催化剂包括,但不限于光酸产生剂 (PAGs) 和光碱产生剂。不受理论的约束,据信光酸可能是有用的,因为其基于长寿的 H⁺ 催化剂。因此,其可不需要氮气等惰性气体覆盖。此外,光酸在环氧化物的开环聚合中是合适的试剂。市场有售的光酸实例包括,但不限于,来自 Dow Corning 的 UVI-6976 和 UVI-6992,来自 GE Silicones 的 UV 9390C 01P 和来自 Polyset Inc 的 PC 2506。基于原材料的重量,光酸的量可以为从约 0.05 至约 5%。在一些实施方式中,基于原材料的重量,光酸的量可以为从约 0.1 至 1.5%。

在一些实施方式中,当环氧化油中有高环氧含量时,可利用更低量的 PAGs 和更低剂量的能量来获得相同水平的固化。在本发明的其他实施方式中,可使用光碱。市场有售的光碱的一个实例是 IRGACURE 907。

[0048] 多元醇

[0049] 环氧基可与多元醇反应。多元醇可源自石油,如聚丁二烯二醇,或源自植物,如蓖麻油,或来自环氧化豆油的多元醇。生物基多元醇市场有售,包括但不限于 Biobased Technologies 的 Agrol 和 Diamond 产品、Dow 的 Renuva 产品线、Cargill 的 BiOH 产品、Aldrich 的蓖麻油。

[0050] 在一些实施方式中,将多元醇如蓖麻油连同光酸产生剂添加至环氧化油和二聚酸和 / 或二酸配料,可改进 PSA 的固化动力学和性能。不受理论的约束,据信醇可加速环氧化油的开环聚合。醇掺入 PSA 配料还可产生更软和更粘的粘合剂。醇的量相对于环氧化脂肪或油的量可从约 5 : 95 至约 60 : 40。当环氧化脂肪或油减少时,可利用更高量的 PAG 来补偿固化速率的降低。

[0051] 其他添加剂

[0052] 如前所述,除了一种或多种前述二聚酸、二酸之外,各种环氧化天然存在脂肪酸酯、环氧化脂肪酸、或环氧化甘油二酯可包括在与环氧化脂肪或油的反应中。

[0053] 也可添加填料、增粘剂、增塑剂、生物基增粘剂或增塑剂等附加添加剂以进一步改变所得压敏粘合剂的特性。

[0054] 包含如磺酸、硫酸酯、磷酸酯等官能团的附加试剂也可用来将这些官能团并入所得聚合网络。

[0055] 包含环氧基或羟基基团的材料也可用来掺入附加类型的官能度。预期有用的材料包括,但不限于丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和其组合。

[0056] 一种或多种溶剂可添加至所述试剂、试剂混合物、和 / 或添加至所得的聚合产物。可使用一系列广泛的溶剂如有机溶剂。典型的有机溶剂包括但不限于庚烷或甲苯。

[0057] 可添加一系列其他添加剂以进一步改变所述生物基压敏粘合剂的粘合性能或改进所述生物基压敏粘合剂的加工,如涂布或固化。这些添加剂可以增强诸如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 等低表面能基材上的剥离性能。预期有用的添加剂的实例包括但不限于松香基增粘剂如 Foral 85。

[0058] 添加剂还可用来进一步提高固化速度或显著降低给定固化速率的催化剂的量。例如,多官能分子,如包含一个以上羟基、羧酸酯、硫醇、乙烯醚、硅烷、硅氧烷或环氧官能度的分子,通过提供额外的可交联位点可以起到扩大交联效果的作用。这些添加剂的非限制性实例包括,甲基三乙氧基硅烷、原硅酸四乙酯、1,4- 环己烷二甲醇二缩水甘油醚、季戊四醇、四乙二醇二甲醚及其衍生物。通常,这些添加剂可以以按起始聚合物的重量计高达约 10% 的浓度来使用。这些添加剂可通过提高光酸的生成或通过提供额外的可交联位点来促进交联。

[0059] 此外,可添加被称为 UV 增强剂或敏化剂的可以增强 UV 吸收的添加剂,以进一步改进固化动力学。这些添加剂的实例包括蒽、乙酰苯、二苯酮等,和任何 UV 引发剂。例如,与 PAGs 单独相比,占总重量的约 1% 至约 5% 的异丙基 -9H- 噻吨 -9- 酮 (ITX, UV 增强剂) 连

同 PAGs 可显著改进固化动力学。

[0060] 尽管在 PSAs 的形成中使用化石基组分通常并非优选,将要理解本发明包括这些组分作为添加剂使用,以获得所得网络中特定期望的性质或特性。例如,本发明包括将本文所述的压敏粘合剂与一种或多种组分结合,所述组分由不可再生资源中获得或产生,如来源于化石燃料的聚合物或组分。在这方面,本文所述的由天然脂肪和 / 或油形成的压敏粘合剂可以任选地与聚合物结合以选择性地调整或控制所得材料的性质,所述聚合物从包含丙烯酸或环氧化物官能度或其他侧基的不可再生资源中获得。这种性质的非限制性实例是交联点密度。基于该策略的技术使配料设计师能够特异地修改和 / 或调整最终产品材料的性质和性能特性。该技术使所得材料的性质能够实现特定的“平衡”。在本发明的一种实施方式中,源于可再生资源的材料的比例为至少 25%,且在进一步的实施方式中,为至少 75%。

[0061] 反应方法

[0062] 在本发明的一个实施方式中,一种或多种环氧化天然油和 / 或脂肪——更具体地为其中的生物基环氧化甘油酯和甘油三酯——与一种或多种 (i) 二聚酸、(ii) 二酸、或其组合之间的反应在升高的温度下进行,且任选地与催化剂一起进行,以提高反应的速度。应了解,虽然本文提供的描述主要是就使从生物基油和 / 或脂肪中获得的环氧化甘油三酯发生反应而言,但本发明也包括使用甘油单酯、甘油二酯和其各种组合。

[0063] 在本发明的一种实施方式中,反应在反应器中并且在足以取得足够高到可以获得可涂布的浆状物的转化率的条件下进行,所述可涂布的浆状物是可流动的粘性材料。然后,在足够高的温度下,该可流动、相对粘性的材料在催化剂的存在下被沉积在织物或其他合适的构件上以提升转化率。

[0064] 更具体地,使用一系列聚合技术可形成各种创造性压敏粘合剂。例如,反应可通过一些诸如但不限于整体聚合、溶解聚合和织物聚合的技术进行。也可设想,可使用这些技术的组合。也可设想,这些技术的一种或多种利用光催化阳离子聚合以取得期望的聚合产物。

[0065] 在整体聚合方法中,本体聚合通过提高温度和任选地将一种或多种可溶性引发剂添加至液态的环氧化天然脂肪或油而进行。

[0066] 反应可以是批次反应、进料批次反应、或连续反应。当环氧化油与二聚酸和二酸反应时,进料批次反应可允许较高的二酸掺入。在进料批次反应中,一部分组分可最初添加,剩下的可隔一定间隔添加。该进料批次反应可产生具有很高粘度而没有显著凝胶化的 PSA 前体。

[0067] 对于特定的应用和 / 或聚合技术,可期望多官能组分构成大部分原材料。如前所述,可添加一种或多种单官能剂以控制或另外地调整交联点密度。然而,如果在溶剂型聚合中以高浓度使用过量的多官能组分,可能出现凝胶化,导致不容易涂布且总体上不适合于压敏粘合剂的不溶性材料。因此,可优选的是,多官能组分构成少数比例的原材料。反应系统中使用的多官能组分和其他组分所使用的特定比例依据一系列因素而定,所述因素包括,但不限于官能团的数量和成分的分子量。

[0068] 使用织物聚合技术也可形成压敏粘合剂。从这个角度,相对粘性的反应混合物 PSA 前体初步形成,然后沉积于织物或其他构件上,允许或另外地促进反应进行,从而产生创造性的压敏粘合剂。

[0069] 在一些实施方式中,可部分聚合试剂以形成 PSA 前体。然后,可将 PSA 前体转移到织物、线、或其他接收表面。一旦被适当地沉积于或另外地施加于感兴趣的表面或组分上,PSA 前体可经历进一步的聚合以获得创造性的压敏粘合剂。图 1 是说明这个过程的流程图。该过程开始于步骤 110。在步骤 120,提供环氧化脂肪或油和至少一种附加试剂。所述至少一种附加试剂可以是二聚酸、二酸或其组合。在步骤 130,在升高的温度下,所述试剂以给定量时间混合。任选地,在步骤 140 添加催化剂。然后,在步骤 150,在升高的温度下,允许所述试剂在给定量的时间部分地聚合。当可流动的 PSA 前体形成时,部分聚合可过渡到下一个步骤,所述 PSA 前体具有适合于将材料作为涂料施加到织物上的粘度。在涂布情况下,所述适当的粘度依施加的方法而定可从几厘泊 (cP) 至几千泊。可用来指示该部分聚合结束的另一个参数是凝胶百分比。在反应的开始,凝胶百分比是 0。当值达到低水平,例如约 1% 时,部分聚合的材料可转移至下一个步骤。部分聚合可通过将反应混合物暴露于适当量的热和 / 或辐射而进行。接着,在步骤 160,将 PSA 前体转移至织物或其他合适的载体。一个示例性的转移方法是通过涂布。所述合适的载体可以是剥离衬垫、面材、纸或聚合膜。在步骤 170,进行进一步的聚合,比如通过暴露于附加的热和 / 或辐射。所述过程在步骤 180 停止。因此,本发明包括组分的初始聚合等操作与整体聚合结合以获得期望的系统粘度,接着将中间的、部分聚合的产物施加到感兴趣的表面上,随后,当在感兴趣的表面上时,运用织物聚合进一步聚合所述产物。

[0070] 在本发明的一个实施方式中,热聚合用于初始反应器中聚合阶段以产生 PSA 前体。然后,热处理之后的辐射固化可用于织物上的聚合和固化。图 2 是进一步说明该过程的流程图。该过程开始于步骤 210。在步骤 220,提供环氧化脂肪或油和至少一种附加试剂。所述至少一种附加试剂可以是二聚酸、二酸或其组合。在步骤 230,在升高的温度,所述试剂在给定量的时间混合。任选地,在步骤 240 添加催化剂。然后,在步骤 250,在升高的温度,允许试剂在给定量的时间部分地聚合以形成 PSA 前体。在步骤 260 可提供光敏引发剂,随后在步骤 270,使光敏引发剂与 PSA 前体混合。所述光敏引发剂可以是光酸、光碱或其他合适的种类。接着,在步骤 280,可将 PSA 前体转移至织物或其他合适的载体。在步骤 290,通过暴露于给定的剂量的辐射源进行进一步聚合。UV 是为了这个目的的示例性的、但非限制性的辐射源。在步骤 300,通过在给定的时间暴露于附加热使样品后固化。该过程在步骤 310 停止。

[0071] 根据本发明的压敏粘合剂可在范围从通用标签、办公用品标签、工业胶带和医疗应用的多种应用中用作纸或膜面材上的可除去的或永久性的粘合剂。面材可以是纸、涂料纸、泡沫、聚合物膜、透明的、不透明的、半透明的或金属化的塑料膜、金属化的纸、纸背的箔、金属箔、编织的、非编织的织物、加强材料和再生纸。面材可由生物基聚合物形成。要贴标签的基材可以是瓶、罐头、容器、导管、袋、小袋、封皮、包裹、盒和纸板盒。生物基 PSA 可覆盖面材的整个面、或图案化涂布。生物基 PSA 可与源自石油基资源的 PSA 结合使用以取得期望的性质或成本节省。非限制性的示例性配置包括具有生物基 PSA 作为其中一层的多层 PSA、或具有生物基 PSA 作为其中一种图案形成 PSA 的图案化涂布 PSA。

[0072] 生物基 PSA 配料的辐射固化

[0073] 本发明的生物基 PSA 配料可通过加热、辐射固化、或其组合来固化。在一些实施方式中,辐射固化可提供更快的固化速度和因此更快的生产速度。根据使用的能量来源,辐射

固化方法包括但不限于紫外 (UV) 固化和电子束 (EB) 固化。

[0074] 为 UV 固化反应可添加 PAGs。在选择光酸中, PAG 在环氧化油中的溶解度应当予以考虑。PAG 在环氧化油中的溶解度可通过延长的混合、或在更高的温度下混合来提高。

[0075] 也可使用市场有售的光碱来固化配料。IRGACURE 907 是这类光碱的非限制性实例。其可以固化 DRAPEX 6.8, 但与 1wt% 水平的光酸相比需要更高的 UV 剂量。

[0076] 固化反应可使任何可用的 UV 系统来实施。这类系统的实例包括装备有 400W/in (瓦特每英寸, 或 WPI) 的金属卤化物弧光灯的 Intelliray 400 台式 UV 系统。固化 PSA 配料所需的辐射剂量可能与环氧化油的类型, 聚合的程度 (在给定的系统中) 有关, 且可能依据分子的环氧含量而定。高环氧含量可在相对低的能量剂量和更低的 PAG 浓度下固化。

[0077] 固化的程度可通过一些物理性质来表示, 如粘度和凝胶百分比。粘度随着配料稠化和固化而升高。凝胶百分比是已经交联的材料的量的度量, 可通过不溶部分在给定溶剂的材料总量中的百分比来表示。

[0078] 配料可通过加热而进一步后固化。不受理论的约束, 据信加热主要通过提高扩散速率来提高反应。热后固化可减少获得相同的凝胶含量所需的 PAG 的量。热固化可通过本领域技术人员已知的手段实现, 如通过热隧道、炉、红外线灯、和 / 或热辊。

[0079] 环氧化脂肪或油的改性

[0080] 在一些实施方式中, 通过在环氧化脂肪或油和二聚酸或二酸的聚合期间使试剂与乙烯基、丙烯酸或甲基丙烯酸官能团掺合, 可固化粘合剂。通过使包含酸的丙烯酸单体如丙烯酸或甲基丙烯酸反应, 或通过使包含羟基的丙烯酸单体如丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯反应、或通过使包含环氧的丙烯酸单体如甲基丙烯酸缩水甘油酯反应, 丙烯酸官能团可掺入到聚合物上。一旦在环氧化脂肪或油和二聚酸 / 二酸聚合物上具有丙烯酸官能度, 其可使用诸如己二醇二丙烯酸酯等多官能丙烯酸酯和诸如二苯酮等 UV 光引发剂配制, 并涂布到释放装置或面材上, 然后通过 UV 辐射固化。

[0081] 测试方法

[0082] 180 度剥离

[0083] 直接涂布于 PET 膜上或从剥离衬垫层压至 PET 膜的粘合剂样品被切成约 2.54cm 乘以约 20cm 的测试带。其滚落到不锈钢试板、HDPE 或卡纸板上, 伴随 2kg 的橡胶包裹的钢辊以约 30cm/min 的速率往返地移动。在 24 小时的停留时间之后, 测试带在 Instron Tensile 测试仪中以约 30cm/min 的速率从测试板剥离, 与测试板呈 180 度, 即, 折叠回其自身上且与所属板的表面平行。将粘合带从测试板除去的力以磅每英寸 (1b/in) 来计量。进行三次测试并报告平均值。

[0084] 剪切

[0085] 使用 2kg 的橡胶包裹的钢辊将涂布于 PET 上的粘合剂样品层压至不锈钢 (SS) 板, 伴随带的自由端延伸越过所述板。粘合剂接触面积为 1.27cm 乘以 1.27cm。在室温下停留 20 分钟后, 将板与垂直线呈 2° 角放置, 500g 的重物从自由端悬挂。以分钟计测量失效前的时间。

[0086] 凝胶

[0087] 凝胶含量根据以下方法测量: 将约 15mg 的样品压在来自 Millipore Corporation, Bedford, MA 的预称重 10 微米聚丙烯过滤器上。记录过滤器的重量 (W1) 和

样品的重量 (W2)。过滤器被折叠成半月形并围绕边缘热密封以产生样品小袋,然后将其放置于 22mL 充满乙酸乙酯的闪烁管内。该管翻滚 24 小时。从管中取出样品小袋,用相同的溶剂漂洗,在金属盘中用蛤壳包裹,并放置于 90℃ 的炉中 3 个小时。在干燥之后,再次称重样品,并记录其重量 (W3)。测试重复三次,这里报告平均值。以 wt% 来表示的凝胶含量基于以下公式计算:

[0088] 凝胶含量 = $((W3-W1)/W2) \times 100$

[0089] Tg

[0090] 使用 TA Instrument DSC Q2000 以 5℃/min 的加热速率测量每个样品的玻璃化转变温度 (Tg)。

[0091] 球形探头粘合实验 (SPAT)

[0092] 使用具有 1" 直径的不锈钢球形探头的 SPAT 测试仪来进行分析,测试速度为 0.04mm/sec,压缩力为 4.5N。

[0093] UV 测量

[0094] 在整个实施例中,所有 UV 测量通过 Virginia 的 EIT Inc 提供的 UV measuring puck UVicure Plus 进行。除非另有说明,只提供 UV-A 测量。

[0095] 代表性实施例

[0096] 以下是提供形成创造性压敏粘合剂的指导的代表性实施例。

[0097] 实施例 1:环氧化豆油 (ESO) (Edenol D81, 6.51g) 和二聚酸 (UNIDYME 14, 6.51g) 在 50mL 的圆底烧瓶中使用磁性搅拌棒混合并在加热罩中加热至 140℃。添加乙酰丙酮铬 (0.016g), 混合物聚合 20 分钟。将聚合物涂布于 1 密耳的 PET 膜上并在炉中 160℃ 下固化 20 分钟。所得压敏粘合剂结构导致对不锈钢的剥离为 1.27lbs/in、对聚乙烯的剥离为 0.36lbs/in 并且剪切超过 10,000 分钟。聚合物在乙酸乙酯中具有 84% 的凝胶,通过 DSC 测量的玻璃化转变温度 -18℃。

[0098] 实施例 2:环氧化豆油 (DRAPEX 6.8, 6.51g)、二聚酸 (UNIDYME 14, 6.55g) 和己二酸 (0.52g) 在 50mL 的圆底烧瓶中使用磁性搅拌棒混合并在加热罩中加热至 140℃。添加乙酰丙酮铬 (0.016g), 混合物聚合 15 分钟。聚合物涂布于 1 密耳的 PET 膜上并在炉 160℃ 下固化 20 分钟。所得压敏粘合剂结构导致对不锈钢的剥离为 2.01lbs/in, 对聚乙烯的剥离为 1.01lbs/in 并且剪切超过 10,000 分钟。聚合物在乙酸乙酯中具有 63% 的凝胶,通过 DSC 测量的玻璃化转变温度为 -28℃。

[0099] 实施例 3:环氧化豆油 (VIKOFLEX 7170, 5.51g)、二聚酸 (UNIDYME 14, 6.50g) 和环氧化大豆油酸甲酯 (VIKOFLEX7010, 1.0g) 在 50mL 的圆底烧瓶中使用磁性搅拌棒混合并在加热罩中加热至 140℃。添加乙酰丙酮铬 (0.017g), 混合物聚合 25 分钟。混合物涂布于 1 密耳的 PET 膜上并在炉中 160℃ 下固化 60 分钟。所得压敏粘合剂结构导致对不锈钢的剥离为 1.86lbs/in、对聚乙烯的剥离为 0.58lbs/in 并且剪切超过 1500 分钟。聚合物在乙酸乙酯中具有 53% 的凝胶。

[0100] 实施例 4:部分环氧化的豆油 (5% 环氧乙烷含量, 6.50g)、二聚酸 (UNIDYME 14, 6.50g) 和己二酸 (0.51g) 在 50mL 的圆底烧瓶中使用磁性搅拌棒混合并在加热罩中加热至 140℃。添加乙酰丙酮铬 (0.018g), 混合物聚合 40 分钟。混合物涂布于 1 密耳的 PET 膜上并在炉中 160℃ 下固化 60 分钟。所得压敏粘合剂结构导致对不锈钢的剥离为 0.91lbs/in 并

且剪切超过 10,000 分钟。聚合物在乙酸乙酯中提供 11% 的凝胶。

[0101] 实施例 5: 环氧化豆油 (DRAPEX 6.8, 6.5g)、二聚酸 (UNIDYME 14, 6.50g) 和己二酸 (0.5g) 在 50mL 的圆底烧瓶中使用磁性搅拌棒混合并在加热罩中加热至 140℃。混合物聚合 100 分钟, 然后允许冷却至 90℃。添加光敏引发剂 (Polyset PC2506, 0.14g), 混合物涂布于 1 密耳的 PET 膜上并在中压汞 UV 灯下固化 (300W/in, 150ft/min 线速度, 78mJ/cm², 1.2W/cm²)。所得压敏粘合剂结构导致对不锈钢的剥离为 1.1lbs/in 并且剪切超过 2000 分钟。聚合物在乙酸乙酯中具有 20% 的凝胶。

[0102] 实施例 6-10: 实施例 6-10 根据实施例 1 提到的程序来制备。表 2 总结了所使用的每种组分的量和 PSA 的性能。可以观察到的是, 大多数实施例在不锈钢上的剥离值大于 11lbs/in。一些实施例具有大于 10,000 分钟的剪切值。这些实施例的凝胶百分比的范围从 20% 至 84%。

[0103] 表 2

[0104]

实施例号	ESO 来源	ESO 量	二聚酸来源	二聚酸量	二酸类型	二酸量	温度	光固化条件		聚合时间	固化温度	固化时间	剥离-SS		剪切	凝胶	Tg
								催化剂/光敏剂	敏化剂/光敏剂				lbs/in	lbs/in	min	%	°C
1	DEPNOL 181	6.51	UNIDYME 14	6.51	-	-	140	CrAA	0.016	20	160	20	1.27	0.36	>10000	84	-18
2	DRAPEX 8	6.51	UNIDYME 14	6.55	己二酸	0.52	140	CrAA	0.015	15	160	20	2.0	1.0	>10000	63	-28
3	VIROFLEX 170	5.51	UNIDYME 14	6.50	-	-	140	CrAA	0.017	25	160	60	1.86	0.88	1500	53	-
4	SA FES0	6.5	UNIDYME 14	6.50	己二酸	0.51	140	CrAA	0.018	40	160	60	0.9	-	>10000	11	-
5	DRAPEX 8	6.5	UNIDYME 14	6.50	己二酸	0.5	140	POLYSET PC2506	0.14	300W/in	-	-	1.1	-	2000	30	-
6	DEPNOL 181	6.0	UNIDYME 14	6.0	-	-	140	DMBA	2滴	25	160	160	0.23	-	>10000	54	-
7	DEPNOL 181	5.52	UNIDYME 14	6.52	己二酸	0.51	100	CrAA	0.018	130	160	40	1.5	1.1	>10000	82	-
8	DEPNOL 181	6.56	EMPOLIO62	6.50	己二酸	0.50	140	CrAA	0.017	120	160	20	1.27	0.61	>10000	59	-
9	DEPNOL 181	6.5	UNIDYME 14	6.51	-	-	140	AMC2	4滴	10	160	20	1.53	-	800	77	-
10	DRAPEX 8	6.51	EMPOLIO62	6.50	己二酸	0.50	140	AMC2	4滴	5	160	20	2.76	1.5	95	66	-

[0105] 实施例 11 至 15: 对于实施例 11 至 15, 流量约 90mW/cm² (UV-A) 的 Intelliray400 台式 UV 系统用作 UV 源。距离样品约 10 英寸放置的 250WPI 红外线灯用于热后固化。

[0106] 环氧化豆油 (DRAPEX 6.8, 6.5g) 和己二酸 (2.0g) 在 50mL 的圆底烧瓶中使用磁性搅拌棒混合, 并在加热罩中加热至 140℃。混合物聚合 20 分钟, 然后添加光敏引发剂 (UVI-6976)。所述混合物混合约 15 分钟。混合物涂布于 1 密耳的 PET 膜上并在具有约 90mW/cm² 的 Intelliray-400UV 灯下固化不同量的时间, 接着是 1 分钟的 IR 灯暴露。表 3 是在乙酸乙酯中测量的凝胶百分比的总结。每种所得聚合物摸上去是粘的。使用一滴 PAG (实施例 14), 90mW/cm² 剂量的两秒 UV 固化造成了与在 160℃ 下 20 分钟热固化类似的凝胶百分比。随着过夜老化, 凝胶百分比达到较高的 70 百分位。结果显示在这些聚合物中 UV 固化确实导致了非常高的凝胶%。此外, 要交联这些聚合物和产生最初非常粘的膜, 少量的 UVI-6976 是必要的。

[0107] 表 3

[0108]

		%凝胶							
	PAG 浓度	反应器 之外	2 s, 90 mW/cm2		5 s, 90 mW/cm2		10 s, 90 mW/cm2		热固化
实施 例			初 始	24 小时 老化	初 始	24 小时 老化	初 始	24 小时 老化	(160 C, 20 mins)
11	7 滴 (~0.14 g)	43a	72		74		72		75
12	5 滴 (~0.10 g)	3	77		78		77		52
13	3 滴 (~0.06 g)	1	71	78	77	78	75	79	56
14	1 滴 (~0. 03g)	1	63	76b	69	75b	70	75b	62
15	无 PAG	2							

[0109] a- 次日形

[0110] 成

[0111] b- 周末

[0112] 在乙酸乙

[0113] 酯中翻滚

[0114] 实施例 16 至 18 :在实施例 16 至 18 中,添加不同量的单官能环氧,1,2 环氧十二烷至 DRAPEX 6.8。表 4 是对每个实施例的 UV 固化行为观察的总结。实施例 16 的玻璃化转变温度是 -19℃,实施例 18 的玻璃化转变温度降低至 -33℃。结果表明使用单官能环氧能够有效降低所得聚合物的 T_g。

[0115] 表 4

[0116]

实施 例	Drapex 6.8 (g)	1,2 环氧十二烷 (g)	UV-6976 (mg)	T _g (度 C)
16	0.5	0.1	~5 mg, 1wt % 的 Drapex 6.8	-19
17		0.2		
18		0.3		-33

[0117] 实施例 19-32 :实施例 19 至 32 根据实施例 5 提到的程序来制备,光敏引发剂 Polyset PC2506 由各种类型不同量的 PAGs 代替。对于每个实施例,通过改变样品在 UV 源下经受的通过数量,样品暴露于不同剂量的 UV 辐射。运用配有磁控管驱动 Uvitron D-bulb 的 Lesko Conveyer UV 系统在运输机的中心内以 50ft/min 使用 225mJ/cm²(1.3W/cm²) 的剂量固化大多数样品。运用 America Ultraviolet 以在运输机的中心所测的 50ft/min 使用 230mJ/cm²(约 900mW/cm² 的流量或辐照度) 的剂量固化实施例 31 和 32。表 5 是特性的总结。结果表明,凝胶百分比随着增加的 UV 剂量而增加。大多数样品对不锈钢具有可以接受的剥离。实施例 20 和 21 获得超过 10,000 分钟的剪切值。

[0118] 表 5

[0119]

实施例 #	组分	热固化条件	UV 固化剂量	% 凝胶	剥离 (S)	lbs/in	失效模式(M)	剪切 (分钟)	
19	6.5 g Drapex 6.8	110 min	反应器之外	0.5	平均值	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140-149C	3 次通过 (50 ft/min)	33	1	0.05	内聚	4.3	
	0.5 g 己二酸		5 次通过 (50 ft/min)	40	0.9	0.2	污点	215.5	
	15 滴 UVI 6976		7 次通过 (50 ft/min)	55	0.8	0.05	污点	335.6	
			60 分钟, 60C	25					
20	6.5 g Drapex 6.8	110 min	反应器之外	0.6	平均值	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140-146C	3 次通过 (50 ft/min)	44	0.48	0.03	洁净	1879.7	
	0.5 g 己二酸		5 次通过 (50 ft/min)	46	0.68	0.09	洁净	10K	
	20 滴 UVI 6976		7 次通过 (50 ft/min)	46	0.73	0.03	洁净	10K	
			60 分钟, 160C	37					
21	6.5 g Drapex 6.8	105 min	反应器之外	0.3	平均值	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 4	140-156C	3 次通过 (50 ft/min)	44	1.29	0.03	50 CF	10K	
	0.5 g 己二酸		5 次通过 (50 ft/min)	46	1.33	0.02	50% CF	10K	
	15 滴 UVI 6976		7 通过 (50 ft/min)	48	1.3	0.01	内聚	10K	
22	6.5 g Drapex 6.8	90 min	反应器之外	1	平均值	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme	140-145C	3 次通过 (50	37	1.59	0.03	内聚		

[0120]

	14		ft/min)						
	0.5 g 己二酸		5 次通过 (50 ft/min)	39	1.5	0.06	内聚		
	15 滴 UVI 6976		7 次通过 (50 ft/min)	44	1.29	0.09	内聚		
23	6.5 g Drapex 6.8	105 min	反应器之外	0.6	平均值	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140-146C	3 次通过 (50 ft/min)	44	1.24	0.07	50% CF		
	0.5 g 己二酸		5 次通过 (50 ft/min)	45	1.5	0.02	50% CF		
	17 滴 UVI 6976		7 次通过 (50 ft/min)	47	1.34	0.03	50% CF		
24	6.5 g Drapex 6.8	100 分钟	反应器之外	0.6	平均值	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140-149C	3 次通过 (50 ft/min)	44	1.62	0.06	内聚		
	0.5 g 己二酸		5 次通过 (50 ft/min)	45	1.51	0.02	内聚		
	20 滴 UVI 6976		7 次通过 (50 ft/min)	47	1.43	0.06	内聚		
25	6.5 g Drapex 6.8	85 min	反应器之外	0.3	平均值	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 148C	3 次通过 (50 ft/min)	35	1.48	0.04	混合		
	0.5 g 己二酸		5 次通过 (50 ft/min)	40	1.55	0.02	混合	43.2	
	~100 mg UV 9390C		7 次通过 (50 ft/min)	41	1.23	0.05	25% Tr	64.1	
26	6.5 g Drapex 6.8	90 min	反应器之外	0.5	平均值	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 148C	3 次通过 (50 ft/min)	51	0.56	0.06	洁净	10K	
	0.5 g 己二酸		5 次通过 (50 ft/min)	53	0.61	0.04	洁净	3.9	
	~120 mg UV 9390C								
27	6.5 g Drapex 6.8	~ 120 min	反应器之外	0.8	平均	STD	FM		

[0121]

					值				
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 148C	3 次通过 (50 ft/min)	56	0.36	0.02	洁净		
	0.5 g 己二酸								
	~120 mg UV 9390C								
28	6.5 g Drapex 6.8	95 min	反应器之外	0.5	平均值	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 143C	3 次通过 (50 ft/min)	34	1.03	0.04	内聚		
	0.5 g 己二酸		5 次通过 (50 ft/min)	38	没有进行测试				
			7 次通过 (50 ft/min)	43					
29	6.5 g Drapex 6.8	75 min	反应器之外	0.6	平均值	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 148C	3 次通过 (50 ft/min)	38	1.19	0.1	污点	26.7	
	0.5 g 己二酸	2 步骤	5 次通过 (50 ft/min)	42	0.85	0.05	洁净	10K	
	~100 mg UV 9390C								
30	6.5 g Drapex	130 min	反应器之外	0.1	平均值	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140-141	3 次通过 (50 ft/min)	49	0.56	0.04	洁净	10K	
	0.5 g 己二酸	2 步骤	5 次通过 (50 ft/min)	49	0.59	0.05	洁净		
	0.196 g PC-205								
31	6.5 g Drapex 6.8	105 min	反应器之外	-	平均值	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 144C	3 次通过 (100 ft/min)	50	0.59	0.02	洁净	10K	
	0.5 g 己二酸	2 步骤	5 次通过 (100 ft/min)	51	0.64	0.02	洁净	(American UV)	
	1.02 wt % PC-2506								
32	6.5 g Drapex 6.8	120 min	反应器之外	1	平均值	STD	FM		
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 144C	1 次通过 (100 ft/min)	42	0.9	0.07	洁净	(American UV)	
	0.5 g 己二酸	2 步骤	3 次通过 (100 ft/min)	48	0.48	0.1	洁净		

[0122]

			ft/min)					
	1.00 wt % PC-2506		3 次通过 (150 ft/min)	41	0.84	0.05	洁净	

[0123] 实施例 33-45: 根据以下程序制备实施例 33 至 45 以研究反应的潜在放大: 26g DRAPEX 6.8、26g EMPOL 1062 和 2g 己二酸在 140°C 使用机械混合反应 220 分钟。然后, 所述样品通过在约 70°C 下与 PAGs 辊压捏合而配制, 并且重复该过程直到获得均匀的溶液。

然后,在涂布到约 2-4 密耳的缝隙之前一刻将所得配料加热至 70℃。在装备有中压汞灯的运输机系统上以 150ft/min 的织物速度使用约 75mJ/cm² 的剂量进行固化。这些组成得到成功加工,表明这些配料可适当地放大。分析了所得样品的%凝胶、180 度剥离 SS 和剪切 (1/2×1/2×500g)。表 6 总结了关键的性能数据。结果表明以下:(a)% - 凝胶稳定且高(对于 UV 固化的样品),并且总体上与 UV 能量很好地成比例,即,更长的暴露(更低的线速度)产生稍高一点的%凝胶,(b) 粘合剂性能与低的标准差相一致,且总体上与 UV 能量(流量和线速度)成比例,和(c) 所有样品离开 SS 基材的失效模式是粘合剂。

[0124] 表 6

[0125]

实施 例 #	PAG 类型	PAG 量	通过的数量 x 速 度 (ft/min)	% 凝 胶	基材	剥离平均 值 (lb/in)	失效模 式	剪切 min.
33	w 非 PAG 和非 UV 固 化			2.2				
34	PC2506	0.75%	3x100	45.9	SS	0.78	洁净	10000+ min.
35	PC2506	0.75%	3x125	45.6	SS	0.79	洁净	5.1 min.
36	PC2506	0.75%	3x150	43.6	SS	1.11	洁净	5.7 min.
37	PC2506	1%	3x100	46.7	SS	0.67	洁净	7.8 min.
38	PC2506	1%	3x125	44.7	SS	0.58	洁净	10000+ min.
39	PC2506	1%	3x150	43.7	SS	0.94	洁净	0 min.
40	UVI6976	1.50%	3x100	48.0	SS	0.90	洁净	10000+ min.
41	UVI6976	1.50%	3x125	47.3	SS	1.20	洁净	10000+ min.
42	UVI6976	1.50%	3x150	46.9	SS	0.95	洁净	2237.5 min.
43	UVI6976	2%	3x100	48.0	SS	0.88	洁净	10000+ min.
44	UVI6976	2%	3x125	48.8	SS	0.69	洁净	10000+

[0126]

								min.
45	UVI6976	2%	3x150	46.2	SS	1.09	洁净	50.6 min.

[0127] 实施例 46 :DRAPEX 6.8/UNIDYME 14/ 己二酸 (6.5g/6.5g/0.5g)。允许初始与 2g DRAPEX 6.8 进行反应,剩余的 4.5g 添加持续 0.5 至 1.5 小时。

[0128] 实施例 47 :初始添加 4.5g DRAPEX 6.8,初始粘度升高后添加 2g (通过监测磁性搅拌棒的旋转来表明),并且允许反应进行到第二粘度形成。

[0129] 实施例 46 和 47 在 80℃ 的粘度为大约 150cP,表明使用进料批次能够获得高粘度而没有显著凝胶化。当使用 1.5wt% 的 UVI-6976 来固化时,两个样品都显示大于 1.21bs/in 的剥离力。

[0130] 对于实施例 48 至 54,在一步过程或两步过程中制备所述配料,所述一步过程或两

步过程如每个实施例各自的表中“条件”一列下面所述。在一步过程中，在初始聚合的末尾添加光催化剂，不将压敏粘合剂前体冷却至环境条件。在两步过程中，压敏粘合剂前体冷却至环境条件。在约 80 至 100℃ 下添加并混合光催化剂。然后，涂布混合物并经历进一步的固化反应。

[0131] 实施例 48-50：根据实施例 5 提出的程序使用不同量的 PC-2506 来制备实施例 48 至 50。在 75mJ/cm² 剂量（在 150ft/mm 下测量）的名义剂量下，每个样品通过以不同的线速度从运输机系统上的中压汞灯下经过而暴露于不同量的辐射，且多达 3 次。如表 7 所示，所有样品展示出可接受的剥离和凝胶百分比。实施例 49 显示了好的剪切，即使在 150ft/min 下。

[0132] 表 7

[0133]

实施 例 #	样品组成	条件	UV 固化 条件	凝胶 (%)	剥离 (lbs/in)			剪切 (分钟)
48	6.5 g Drapex 6.8	120 分钟	反应器之外	1	平均值	STD	FM	
	6.5 g New Unidyme 14	140- 144C	1 次通过 (100ft/min)	42	0.9	0.07	洁净	1.8
	0.5 g 己二酸	2 步 骤	3 次通过 (100ft/min)	48	0.48	0.1	洁净	-
	1.00 wt % PC-2506		3 次通过 (150ft/min)	41	0.84	0.05	洁净	840.0
49	6.5 g Drapex 6.8	100 分钟	反应器之外	1	平均值	STD	FM	
	6.5 g New Unidyme 14	140- 148C	1 次通过 (100ft/min)	32 - 37	0.92	0.09	洁净	296.1
	0.5 g 己二酸	2 步 骤	1 次通过 (125ft/min)	23 - 32	0.95	0.03	洁净	114.8
	1.00 wt % PC-2506		1 次通过 (150ft/min)	15 - 29	1.07	0.06	洁净	2285.2
50	6.5 g Drapex 6.8	110 分 钟	反应器之外	0.3	平均值	STD	FM	
	6.5 g New Unidyme 14	140 - 143	3 次通过 (100ft/min)	43	1.17	0.1	洁净	10.8
	0.5 g 己二酸	2 步骤	3 次通过 (125ft/min)	39	1.18	0.1	洁净	2.7
	0.75% wt % PC- 2506		3 次通过 (150ft/min)	34	1.39	0.1	洁净/ 混合	285

[0134] 实施例 51 和 52：实施例 51 和 52 制备如下：在 140℃，6.5g DRAPEX 6.8 和 6.5g UNIDYME14 在 4 滴二甲基苄胺的存在下反应。使用实施例 51 中的 3wt% 的 UVI-6976 和实施例 52 中的 1.5wt% 的 UVI-6976 来配制聚合物。表 8 是每个样品的加工条件和 % 凝胶的总结。不管 UV 剂量如何，使用约 3% UVI 6976 可获得高凝胶值。另一方面，1.5% 的 UVI-6976 在相似的加工条件下产生了低凝胶百分比。该结果提示需要极小的 PAG 浓度以中和初始碱。还观察到 UVI-6976 的存在也影响了热途径，其中即使在 160℃ /60min 后，涂料还是油性的。当二甲基苄胺增加到 1% 时，聚合物在室温开始交联且难以涂布。

[0135] 表 8

[0136]

实施 例 #	组分	条件	剂量	%凝胶
			灯强度/ 速度/通过的数量	
51	6.5 g Drapex 6.8	90 分钟	反应器之外无凝胶	
	6.5 g Unidyme 14	140 - 148C	300WPI / 150 fpm / 1x	62
	4 滴 DmBA	2 步骤	300WPI / 100 fpm / 1x	68
	0.92 (3%) UVI 6976		200WPI / 150 fpm / 1x	39
			200WPI / 100 fpm / 1x	56
			125WPI / 150 fpm / 1x	63
			125WPI / 100 fpm / 1x	57
52	6.5 g Drapex 6.8	120 mins	反应器之外无凝胶	
	6.5 g Unidyme 14	140 - 145C	300WPI/150fpm/1x	3
	4 滴 DmBA	2 步骤	300WPI/100fpm/1x	7
	0.16 (1.5%) UVI 6976		200WPI/150fpm/1x	2
			200WPI/100fpm/1x	2
			125WPI/150fpm/1x	3
			125WPI/100fpm/1x	1

[0137] 实施例 53 和 54 :在实施例 53-54 中,通过添加 2、4 和 5wt% 的 Foral-85 (Arizona Chemicals) 来制备数个 UV 可固化的 ESO/ 二聚体二酸聚合物组合物。表 9 提供了总结条件和结果。该原料聚合物被加热至 140°C,接着在添加 PAG 之前在约 100°C 下添加 Foral-85。该样品显示了在低剂量和高速度下稳定的高凝胶百分比和一些有前景的剥离和剪切性能 (American UV, 200 瓦特 / 英寸 (WPI), 150fpm)。

[0138] 表 9

[0139]

实施	组分	条件	剂量	% 凝	剥离 lbs/in	FM	剥离 lbs/in	FM	剪切 (分钟)
----	----	----	----	--------	-----------	----	-----------	----	------------

[0140]

例 #				胶							
			灯强度_速度_通 过的数量		不锈钢			HDPE			
53	13.0 g Drapex 6.8	90 分 钟	反应器之外_1	0.6	平 均 值	STD	FM	平 均 值	STD	FM	
	13.0 g Unidyme 14	140 - 146C	300WPI_100fpm_1x	49	0.9	0.08	洁净	0.5	0.02	洁净	
	1.0 g 己 二酸	2 步	300WPI_150fpm_1x	48	0.9	0.04	洁净	0.4	0.03	洁净	10000+
	2.5 wt % UVI 6976		200WPI_100fpm_1x	48	0.8	0	50% Tr	无样品剩余			154
	4% Foral 85		200WPI_150fpm_1x	47	1	0.02	洁净	0.5	0.03	洁净	10000+
	2% Foral 85		反应器之外_2	0.6							
			300WPI_50fpm_1x	53	0.5	0.01	洁净	0.2	4E- 04	洁净	10000+
			300WPI_100fpm_1x	49	0.6	0.1	洁净	0.2	0.004	洁净	3500
			300WPI_150fpm_1x	49	0.7	0.01	洁净	0.2	0.05	洁净	10000+
			200WPI_100fpm_1x	49	0.7	0.03	洁净	0.2	0.05	洁净	10000+
			200WPI_150fpm_1x	41	0.9	0.1	洁净	无样品剩余			
54	6.5 g Drapex 6.8	120 分 钟	反应器之外	1	平 均 值	STD	FM				
	6.5 g Unidyme 14	140 - 142C	300WPI_50fpm_1x	38	0.9	0.03	污点				
	0.5 g 己 二酸	冷却至 93C	300WPI_100fpm_1x	30	0.5	0.2	内聚				
	2.0 wt % UVI 6976	1 步	300WPI_150fpm_1x	30	0.3	0.1	内聚				
	5% Foral 85		300WPI_100fpm_2x	-	0.7	0.05	污点				

[0141] 实施例 55 :DRAPEX 6.8/UNIDYME 14/ 己二酸基料聚合物分别在 0.25wt % 和 0.66wt % 的 UVI-6976 下配制。使用目视观察和拇指法筛选样品。在 50fpm、75fpm 和 100fpm (所有都在 300WPI 下, American UV) 固化样品。在提供 UV 剂量后的 1 小时内, 所有样品在 0.66wt % 的 UVI-6976 下显现充分地固化。在 0.25wt % 的 UVI-6976 下, 使用热步骤 (70°C /60s) 来充分固化 50fpm 和 75fpm 的样品。

[0142] 实施例 56 :使用 1wt % 的 UVI-6976 和 1wt % 的四乙二醇二甲醚或季戊四醇来配制 DRAPEX 6.8/UNIDYME 14/ 己二酸基料聚合物。即使是在 200WPI 和 150fpm 的剂量下, 两个样品都发粘且轻微过度固化。

[0143] 实施例 57 :PAGs 与酸和醇的相容性。酸与 PAGs 的相容性通过在这些酸的存在下固化 DRAPEX 6.8 样品来检测。在相似的条件, 当 DRAPEX 6.8 将迅速形成膜时, 在 PRIPOL 1013 的存在下, 90s 的 UV 暴露后, 没有观察到可识别的粘度形成。作为对照实验, 观察到在 1% UVI-6976 和 50% 丙烯酸 (按环氧化植物油的重量计) 的存在下, 即使 10s 的 UV (90mW/cm²) 暴露, DRAPEX 6.8 也将聚合 / 交联成固态膜。丙烯酸单独不响应阳离子聚合。

[0144] 实施例 58 : 环氧化植物油与 PAGs 以大约 99 : 1 的重量比混合。该混合物暴露于 Uvitron Inc 的装备有 400WPI 金属卤化物灯的 Intelliray 400 台式 UV 系统 5 秒至 90 秒的一段时间, 使用大约 $90\text{mW}/\text{cm}^2$ (UV-A) 的流量。使用 250WPI 红外线灯在所述灯下大约 10 英寸进一步热固化该样品。表 10 是观察报告的总结。

[0145] 表 10

[0146]

ESO	PAG	观察报告
Drapex 6. 8	UVI-6992	未固化
Drapex 6. 8	UVI-6976	固化
Drapex 6. 8	UV 9390C	固化
Drapex 6. 8	PC-2506	固化
Edenol D81	UVI-6992	未固化
Edenol D81	UVI-6976	固化
Edenol D81	UV 9390C	固化
Edenol D81	PC-2506	固化
Vikofkex 5025		
Vikoflex 5075	UVI-6976	未固化
Vikoflex 5075	UV 9390C	未固化

[0147] 实施例 59 : 为了评估掺合对 Tg 和固化速率的影响, 将 ESO 与羟基封端的聚丁二烯以 50 : 50 和 75 : 25 的比例掺合, 接着添加 UVI-6976 (为 ESO 的重量的 1%) 和施加不同的固化条件。表 11 总结了结果。较低量的 ESO 导致较低的固化度。

[0148] 表 11

[0149]

ESO : OH- 聚丁二烯 比		固化条件, 秒		观察报告
		UV, $90\text{mW}/\text{cm}^2$	IR 灯	
Drapex 6.8	50: 50: 00	30	60 s	轻微固化
		90		发粘/脆性
	75: 25: 00	5		几乎固化
		20		完全固化
		30		完全固化
Edenol D81	50: 50: 00	60		未完全固化
		90		发粘, 未完全固化
	75: 25: 00	30		轻微固化
		60		完全固化

[0150] 实施例 60 : 各自为 6.5g 量的 DRAPEX 6.8 和 UNIDYME 14 在 50mL 的圆底烧瓶中使用磁性搅拌棒混合并在加热罩中加热至 140°C 。该混合物聚合 20 分钟, 然后添加 10 滴光敏

引发剂 (UVI-6976)。混合该混合物大约 15 分钟。将混合物涂布于 1 密耳的 PET 膜上。据此制备的两个样品在 Intelliray-400UV 灯下使用约 $90\text{mW}/\text{cm}^2$ 分别固化 20 秒和 30 秒。固化 20 秒的样品的凝胶百分比为 54%，而固化 30 秒的样品的凝胶百分比为 62%。使用 SPAT 研究所述样品随时间的稳定性。图 3 显示了在整个 7 天中以牛顿计的峰值力各自随时间的变化。数据显示所述样品随时间相对稳定。

[0151] 实施例 61:根据实施例 60 提出的程序制备样品,只不过在向三个独立的样品添加 PAG (UVI-6976) 时,各自添加少于 10wt% 的单官能和双官能环氧 DER 732, 1,2- 环氧十二烷和 Epon Resin 862。经过一周的数据收集,每一个样品都显示了 $\sim 0.51\text{lb}/\text{in}$ 的剥离 (ss)、剪切 ($> 10\text{K min}$, $1/2 \times 1/2 \times 500\text{g}$) 和稳定 SPAT 测量。结果显示少量的单官能和双官能环氧可进一步帮助调节粘合稳定性。

[0152] 实施例 62:各自为 6.5g 量的 DEHYSOL D81 和 UNIDYME 14 在 50mL 的圆底烧瓶中使用磁性搅拌棒混合并在加热罩中加热至 145°C 。该混合物聚合 150 分钟,然后添加 20 滴光敏引发剂 (UVI-6976)。混合该混合物大约 15 分钟。将混合物涂布于 1 密耳的 PET 膜上。在配有磁控管驱动 Uvitron D-bulb 的 Lesko Conveyer UV 系统下在运输机的中心内以 $50\text{ft}/\text{min}$ 使用 $225\text{mJ}/\text{cm}^2$ ($1.3\text{W}/\text{cm}^2$) 的剂量,分别在 3 次通过、5 次通过和 7 次通过的 $50\text{ft}/\text{min}$ 下固化据此制备的三个样品。刚刚脱离烧瓶的样品的凝胶百分比为 0.2%,而在 3 次通过、5 次通过和 7 次通过经过 UV 固化的样品的凝胶百分比分别变为 52%、53% 和 54%。三个样品在不锈钢上的平均剥离力分别为 $0.88\text{lbs}/\text{in}$ 、 $0.81\text{lbs}/\text{in}$ 和 $0.91\text{lbs}/\text{in}$ 。三个样品的剪切都超过 10,000 分钟。

[0153] 实施例 63DRAPEX 6.8 (D)/EMPOL 1062 (E)/ 己二酸的批次反应 (A) 分别使用 PC 2506 和 UVI-6976 来配制并涂布至 2 密耳的间隙,接着是 UV 和热固化 ($70^\circ\text{C}/5\text{min}$)。在 American Ultraviolet (中压汞) 上不仅仅是在不同的织物速度 (100fpm , 150fpm) 而且不同的灯强度 (300 瓦特 / 英寸 (WPI), 200WPI , 125WPI) 下固化组合物。两步固化实施如下:首先,提供适当的 UV 剂量,接着热固化 $70^\circ\text{C}/5\text{min}$ 或 $50^\circ\text{C}/5\text{min}$ 。表 12 总结了结果。

[0154] 表 12

[0155]

样品	光催化剂 (浓度)	通过次数 ×线速度 (ft/min)	反应注释	% 凝胶	凝胶 老化 %	基材	平均剥离 (lbs/in)	标准偏差 (剥离)	失效模式
E63- 初始			D/E/己 二酸为 13/13/1	2.4	2.6				
E63- 0.5- 1×150	PC 2506 (0.5%)	1×150	批次反 应运行 140C		56.4	SS	0.18	0.01	内聚
E63- 0.5- 3×150	PC 2506 (0.5%)	3×150	配制 0.5% 2506		59.1	SS	0.50	0.01	洁净
E63- 1%- 1×150	UVI- 6976 (1%)	1×150	另一半 1% UVI- 6976		53.5	SS	0.29	0.02	内聚
E63- 1%- 3×150	UVI- 6976 (1%)	3×150			58.9	SS	0.59	0.03	洁净

[0156] 实施例 64 : 在 140℃ 运行 30/70 进料批次, 接着使用 0.5wt% 的 PC 2506 或 1wt% 的 UVI-6976 来配制。在大约 70℃ 下制备配料并涂布到大约 2-4 密耳的间隙。涂料在不同的线速度 (300WPI) 下 UV 固化, 接着 70℃ /5min 的热后固化。表 13 总结了结果。

[0157] 表 13

[0158]

样品	光催化剂 (浓度)	通过次数× 线速度 (ft/min)	反应注释	%凝 胶	基材	平均剥离 (lbs/in)	标准 偏差 (剥 离)	失效 模式	涂布 重量 gsm
E64-初 始			D/E/己二酸 为 13/13/1	2.0					60- 100 gsm

[0159]

E64- 0.5- 1×150	PC 2506 (0.5%)	1×150	进料批次 30/70, 30 分钟	51.1	SS	0.40	0.05	洁 净	
E64- 0.5- 2×150	PC 2506 (0.5%)	2×150	在 140C 在 2-颈烧瓶中 运行	52.7	SS	0.60	0.2	洁 净	
E64- 0.5- 3×150	PC 2506 (0.5%)	3×150	0.5 PC- 2506, 1% UVI-6976	54.0	SS	0.42	0.2	洁 净	
E64- 1%- 1×150	UVI-6976 (1%)	1×150		34.9	SS	0.51	0.2	内 聚	
E64- 1%- 3×150	UVI-6976 (1%)	3×150		49.1	SS	1.18	0.3	洁 净	

[0160] 实施例 65 : 在 140℃ 运行进料批次 (30/70), 接着在大约 70℃ 下使用 0.5wt%

的 PC-2506 来配制。所配制的混合物涂布到大约 2-4 密耳的间隙,接着在不同的线速度 (150fpm 和 100fpm) 和灯强度 (300WPI, 200WPI 和 125WPI) 下暴露于 UV。在 50℃下 UV 固化的样品进一步暴露于热固化步骤 5 分钟。表 14 总结了关键结果。

[0161] 表 14

[0162]

样品	灯强度 (WPI)	通过次数 × 线速度 (ft/min)	反应注释	%凝 胶	基 材	平均剥离 (lbs/in)	标准偏 差 (剥 离)	失效模 式	涂布 重量 gsm
E65- 初始			D/E/A 为 6.5/6.5/0. 5	1.6					30- 40 gsm
E65- 125W- 1×100	125	1×100	进料批 次 30/70 @30 分 钟	56.3	SS	0.12	0.02	洁净	
E65- 125W- 1×150	125	1×150	在 140C 运行	52.8	SS	0.09	0.005	洁净	
E65- 200W- 1×100	200	1×100	0.5% PC 2506	55.0	SS	0.13	0.01	洁净	
E65- 200W- 1×150	200	1×150		54.9	SS	0.12	0.01	洁净	
E65- 300W- 1×100	300	1×100		55.9	SS	0.12	0.01	洁净	

[0163]

E65- 300W- 1×150	300	1×150		54.8	SS	0.11	0.01	洁净	
------------------------	-----	-------	--	------	----	------	------	----	--

[0164] 实施例 66 :利用 5 加仑的刮壁式反应器制备中试批次的 ES0/ 二聚酸粘合剂。表 15 显示了中试批次的配方 :

[0165] 表 15

[0166]

批次范围	16.81 Lbs		
反应器	批次%	lbs	
进料			
Unidyne 14	48.0%	8.07	
己二酸	4.0%	0.67	
Drapex 6.8	14.4%	2.42	
总反应器进料		11.16	
进料			
Drapex 6.8	33.6%	5.65	
总进料	100.0%	5.65	
总		16.81	
较少		5.6	
样品			
净得		11.21	
后加入	% BOR	lbs	g
CPI 6976	0.75%	0.084	38.2
总的后加入		0.084	38.2

程序:

添加反应器进料和设置搅拌器至40

油浴设置点至130C, 开始加热

一旦批次达到120C, 保持30分钟

(t=30) 在保持的末尾, 开始Drapex进料: 每5分钟1夸脱

每60 分钟撤除粘性样品, 然后在后期阶段30分钟

当80C 粘度为9.5-10 Pa*sec时反应完成

在1夸脱广口瓶中脱去4个样品 (每一个大约3/4完全/1.4 lbs)

进料CPI 6976后添加

施加真空

保持直到脱气或10分钟, 无论哪一种先出现

释放真空

流入带夹套的进料槽进行试验

[0167] 接着批次的粘度来确定材料适当的“B 阶段”以终止反应, 并后添加光敏引发剂 (CPI 6976), 目标是 9.5-10Pa*s, 而实际达到 11Pa*s。

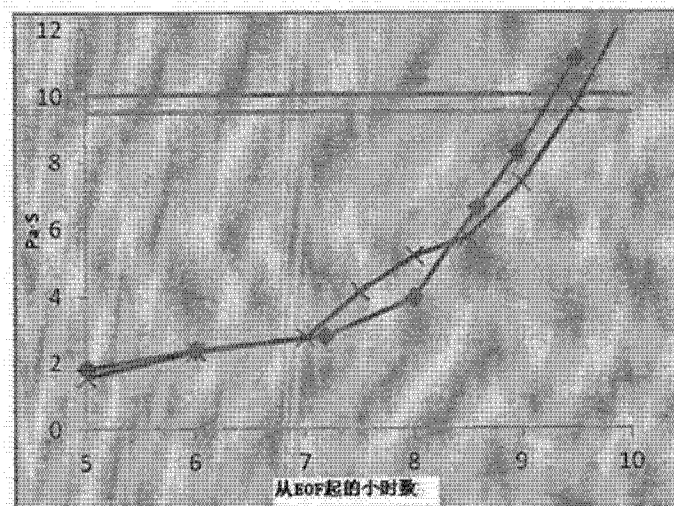
[0168] 运行表单:

[0169]

时间	小时	Pa*sec	说明
2:30			以 120C 反应器进料
5:05	0.0		进料结束
10:05	5.0	1.818	样品 1
11:05	6.0	2.37	
12:16	7.2	2.801	
13:05	8	3.96	
13:40	8.58	6.625	
14:03	8.97	8.257	
14:35	9.5	11.08	冷却

[0170]

[0171]



[0172] 中试涂布

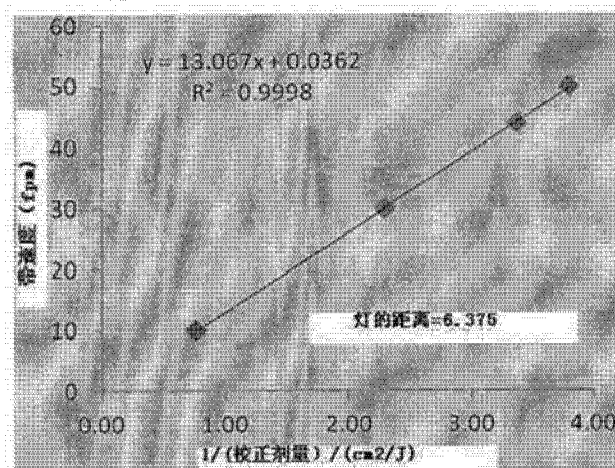
[0173] 然后, ES0/ 二聚酸配料在水套进料槽中机械搅拌下加热至 80℃。

[0174] 安排涂布机以在 2 密耳的 PET 衬垫上涂布, 该 PET 衬垫被捏至 50lb 的半光纸面材。校准所述涂布机 UV 光, 以在 50feet/min 的最大线速度获得 300mJ/cm²。在校准后, 确定的是, 我们将需要以 43.8fpm 的线速度运行以达到 300mJ/cm²。

[0175]

带速度	灯距离	微固化	J/cm2	cm2/J
10	3	1.02	2.43	0.41
30	3	0.33	0.78	1.28
50	3	0.20	0.47	2.11
50	4	0.18	0.44	2.29
10	6.38	0.56	1.32	0.76
30	6.38	0.18	0.44	2.29
50	6.38	0.11	0.26	3.80
43.8	6.38	0.13	0.30	3.38

[0176]



[0177] 在 43.8 fpm 实施涂布, 并且调整泵以争取达到 20gsm, 实际涂布重量为 17gsm。模具有 0.015”的垫片并连同递送系统加热至 80℃。涂布实施于 PET 衬垫上、经过 (冷) 炉和灯, 然后捏至 50 lb 的纸。

[0178] 在测试之前允许生成的材料在 TAPPI 室中平衡 2 天。生成的材料提供了对 HDPE 的可接受的剥离粘合性, 0.95、0.95、0.93、0.93 磅每英寸 (pli), 所有都为干净的剥离, 没有转印。

[0179] 本文中所指出的所有专利、公开的申请以及文章因此整体以引用的方式并入到这里。

[0180] 要理解的是, 本文中描述的一个实施方式的任何一个或多个特征或要素可以与另一实施方式的一个或多个其它特征或要素结合。因此, 本发明包括本文中描述的実施方式的要素或特征的任意一个与所有组合。

[0181] 应该理解的是, 本领域技术人员可以在不偏离所附权利要求所表达的本发明的原理和范围的情况下, 对在本文中已经描述和示出以解释本发明的性质的细节、材料以及要素和操作的安排作各种改变。

开始	110
提供环氧化脂肪或油和至少又一种试剂	120
在升高的温度下使所述试剂以给定量的时间混合	130
添加催化剂	140
进行部分聚合以形成中间产物	150
将所述中间产物转移至织物或载体	160
进行进一步聚合（固化）	170
停止	180

图 1

开始	210
提供环氧化脂肪或油和至少又一种试剂	220
在升高的温度下使所述试剂以给定量的时间混合	230
添加催化剂	240
进行部分聚合以形成中间产物	250
提供光敏引发剂	260
使光敏引发剂与中间产物化合	270
将所述中间产物转移至织物或载体	280
使所述中间产物暴露于给定剂量的辐射	290
使用附加加热后固化	300
停止	310

图 2

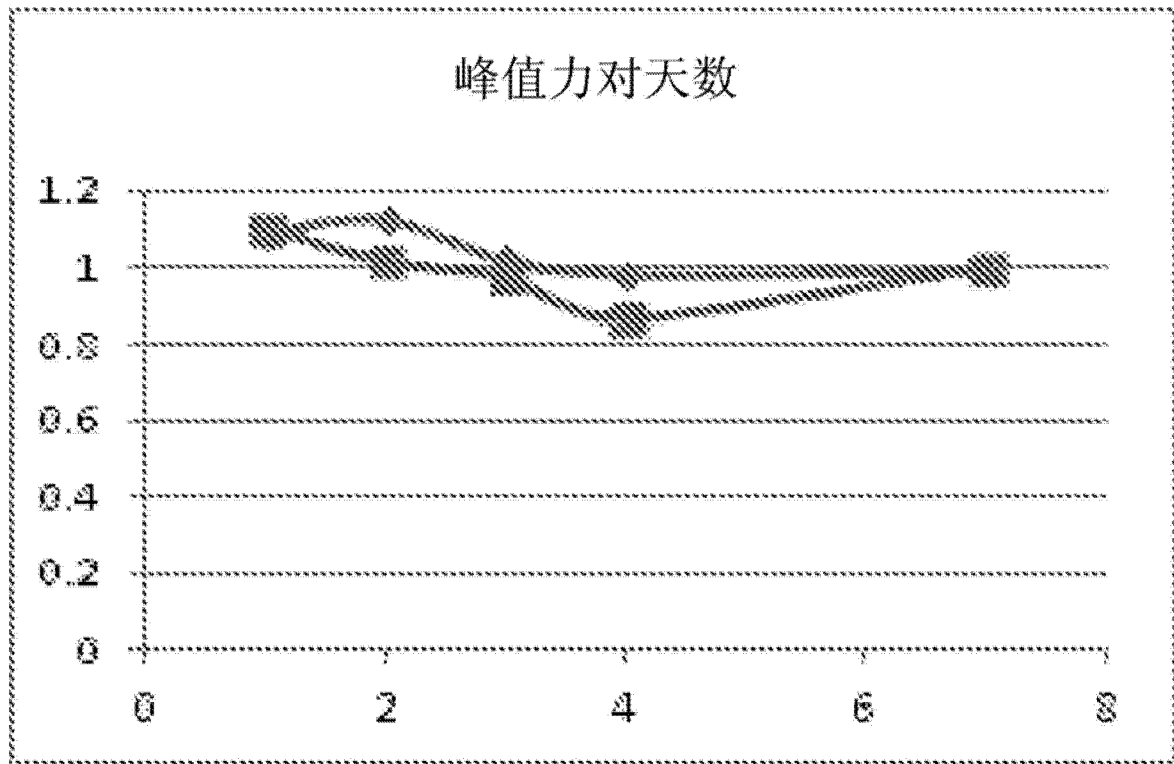


图 3