



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101611112 B

(45) 授权公告日 2012. 04. 18

(21) 申请号 200880005166. 5

(22) 申请日 2008. 02. 06

(30) 优先权数据

11/676, 131 2007. 02. 16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 08. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/053188 2008. 02. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02008/100755 EN 2008. 08. 21

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 蒂莫西·D·菲利特劳尔特

凯文·M·莱万多夫斯基

凯利·S·安德森 巴布·N·加德丹

尤金·G·约瑟夫

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

C09J 133/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1875296 A, 2006. 12. 06,

WO 2006/065373 A1, 2006. 06. 22,

CN 1285380 A, 2001. 02. 28,

CN 1875296 A, 2006. 12. 06,

审查员 周文

权利要求书 1 页 说明书 14 页

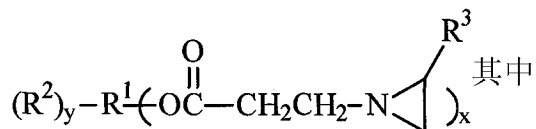
(54) 发明名称

与多官能氮丙啶交联的包含二氧化硅纳米颗粒的丙烯酸酯粘合剂

(57) 摘要

描述了一种包含丙烯酸酯共聚物、二氧化硅纳米颗粒并且由多官能氮丙啶交联剂交联的压敏粘合剂。

1. 一种压敏粘合剂,其包含:
 - (a) 聚合物,所述聚合物包含:
 - (i) 90 至 99 重量份的非叔醇的(甲基)丙烯酸酯,所述醇具有 1 至 14 个碳原子;
 - (ii) 1 至 10 重量份的酸性官能单体;
 - (iii) 0 至 10 重量份的第二非酸性官能极性单体;
 - (iv) 0 至 5 份的乙烯基单体;
 - (b) 基于 100 份的聚合物(a)计 0.001 至 1 份的多官能氮丙啶交联剂,以及
 - (c) 基于 100 份的聚合物计 1 至 8 重量份的具有 20 纳米或更小的平均粒径的二氧化硅纳米颗粒。
2. 权利要求 1 的压敏粘合剂,其中所述二氧化硅纳米颗粒不是经表面改性的。
3. 权利要求 1 的压敏粘合剂,其中所述酸性官能单体的酸性官能团至少部分在聚合物中被中和。
4. 权利要求 1 的压敏粘合剂,其中所述聚合物包含 1 至 5 重量份的丙烯酸和 1 至 5 重量份的第二极性单体。
5. 权利要求 1 的压敏粘合剂,其中所述聚合物被制备成水性乳液聚合物。
6. 权利要求 1 的压敏粘合剂,其包含 1 至 5 份乙烯基单体,所述乙烯基单体选自乙烯基酯、苯乙烯、取代苯乙烯、乙烯基卤化物以及它们的混合物。
7. 权利要求 1 的压敏粘合剂,其中所述纳米颗粒具有 2.0 或更小的多分散性。
8. 一种粘合剂涂覆的片材,其包含权利要求 1 的压敏粘合剂。
9. 权利要求 1 的压敏粘合剂,其中所述多官能氮丙啶的化学式为:



R^1 为多元醇的残基,

R^2 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{OH}$,

R^3 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$,

x 大于 2, 以及

y 为 0 至 3。

10. 一种乳液,其包含:
 - (a) 基于所述乳液的总重量计 30 重量%至 70 重量%的权利要求 1 的粘合剂,以及
 - (b) 基于所述乳液的总重量计 30 重量%至 70 重量%的含表面活性剂的水相,其中所述乳液具有大于 7 的 pH 值。
11. 权利要求 1 的压敏粘合剂,其还包含 0.01 至 1 重量份的多官能丙烯酸酯。

与多官能氮丙啶交联的包含二氧化硅纳米颗粒的丙烯酸酯 粘合剂

背景技术

[0001] 压敏粘合剂 (PSA) 已知具有包括下列各项的性质：(1) 强力且持久的粘性，(2) 不超过手指压力下的粘附，(3) 足够的粘附到粘附体上的能力，以及 (4) 足够的内聚强度，以能够干净地从粘附体上移除。已发现可很好用作 PSA 的材料包括这样的聚合物，该聚合物经设计和配制而表现出所需的粘弹性性质，导致期望的粘性、剥离附着力和剪切保持力的平衡。PSA 的特征在于在室温（例如，20℃）下通常具有粘性。PSA 不仅仅因为组合物是粘性的或能够附着到某种表面上而包含这些组合物。

[0002] 美国专利 No. Re. 24, 906 (Ulrich) 公开了一种压敏粘合剂条带，该压敏粘合剂条带的粘合剂层包含丙烯酸酯和可共聚单体（例如丙烯酸）的共聚物，在该专利中其被描述为一种“丙烯酸压敏粘合剂条带”。尽管丙烯酸压敏粘合剂条带可以提供高剪切强度和良好的粘合力，人们一直需要更高的剪切强度（特别是在高温下），同时粘合力不会下降，尤其是剥离强度不会下降。

发明内容

[0003] 本发明涉及包含（甲基）丙烯酸酯共聚物、多官能氮丙啶交联剂和二氧化硅纳米颗粒的粘合剂组合物。添加纳米颗粒使粘合剂在保持剥离粘附力的同时，搭接剪切性质显著提高。有利的是，仅需要少量的纳米颗粒（1-8 重量%，相对于粘合剂（甲基）丙烯酸酯共聚物的重量而言）就可以观察到本文所述的关于丙烯酸压敏粘合剂的剪切特性的提高。此外，已经发现的是，多官能氮丙啶与纳米颗粒的组合，相对于仅具有纳米颗粒组分或仅具有氮丙啶组分的相同粘合剂聚合物组合物，在剥离和剪切量度上显示具有协同增强效应。

[0004] 在另一方面，本发明提供了一种包含（甲基）丙烯酸酯共聚物与二氧化硅纳米颗粒的水乳液，可以将它涂覆并干燥以生产压敏粘合剂。此外，申请人观察到剪切性质与粒度有关；在剥离性能保持稳定水平的情况下，粘合剂中纳米颗粒的粒度越小（< 20 纳米），剪切性能增加越大。较大的粒度（大于 20 纳米）对剪切性质几乎没有强化作用。

[0005] 由于环境原因，期望不再在涂覆工艺中使用挥发性有机溶剂 (VOC's)，而倾向于更为环境友好的水基材料，因此本发明提供了一种包括乳液（甲基）丙烯酸酯共聚物和纳米颗粒二氧化硅溶胶的水性粘合剂。由于成本、环境、安全和调节原因，水性体系是理想的。水性体系可能易于涂覆，且在干燥时形成压敏粘合剂。

[0006] 如本文所用：

[0007] “乳液”是指通过一种或多种表面活性剂保持于悬浮液中的两种或多种不混溶的液体的稳定混合物，更具体地讲，其是指速溶的可聚合单体混合物或生成的聚合物和水的稳定混合物；

[0008] “乳胶”是指聚合物的水性悬浮液或乳液，更具体地讲，其是指速溶聚合物的水性乳液；

[0009] “水包油乳液”是指一种混合物，其中水形成连续相而单体（油）是不连续的液滴；

[0010] 水包油乳液中的“油相”是指制剂中各自超过它们在水相中的溶解度极限的全部组分；这些是在蒸馏水中通常具有低于 1% 的溶解度的材料，然而，水相组分（例如盐）可以降低某些油的溶解度导致它们分配进入油相；

[0011] 水包油乳液中的“水相”是指存在的水和任何水溶性组分（即，未超出其在水中溶解度极限的组分）；

[0012] “（甲基）丙烯酸酯单体”是醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；

[0013] “二氧化硅溶胶”是指液体（通常是水）中的离散的、无定形二氧化硅颗粒的分散体。

[0014] 本文所用的“疏水性”意指单体对水缺乏基本的亲和力，也就是说，在室温下其既不充分吸收水也不吸收水。

[0015] 在二氧化硅纳米颗粒语境中的“亲水性”是指那些容易分散于水中的纳米颗粒。在单体的语境中，“亲水性”是指对水具有基本亲和力的单体。

具体实施方式

[0016] 本发明提供了压敏粘合剂组合物，包含：

[0017] (a) 一种聚合物，包含：

[0018] (i) 90 至 99 重量份，优选 90 至 95 重量份的非叔醇的（甲基）丙烯酸酯，所述醇具有 1 至 14 个碳原子，优选碳原子的平均数为约 4 至约 12；

[0019] (ii) 1 至 10 重量份，优选 2 至 7 重量份的酸性官能单体；

[0020] (iii) 0 至 10 重量份的第二非酸性官能极性单体；

[0021] (iv) 0 至 5 份的乙烯基单体；

[0022] (v) 可选地 0.01 至 1 重量份的多官能丙烯酸酯；

[0023] (b) 基于 100 份聚合物 (a)，0.001 至 1 份的多官能氮丙啶交联剂，以及

[0024] (c) 基于 100 份聚合物，1 至 8 重量份，优选 2 至 5 重量份的二氧化硅纳米颗粒，其具有 20 纳米或更小的平均粒径。

[0025] 本发明还提供了具有大于 7 的 PH 的水乳液，其包含 70 至 30 重量%的 (a)、(b) 和 (c)，以及 30 至 70 重量%的水相。更具体地讲，该乳液包含：

[0026] (a) 一种聚合物，包含以下物质的反应产物：

[0027] (i) 90 至 99 重量份，优选 90 至 95 重量份的非叔醇的（甲基）丙烯酸酯，所述醇具有 1 至 14 个碳原子，平均的碳原子数为约 4 至约 12；

[0028] (ii) 1 至 10 重量份，优选 2 至 7 重量份的酸性官能单体；

[0029] (iii) 0 至 10 重量份的第二非酸性官能极性单体；

[0030] (iv) 0 至 5 重量份的乙烯基单体；

[0031] (v) 任选 0.01 至 1 重量份的多官能丙烯酸酯，

[0032] (vi) 0 至 0.5 重量份的链转移剂，

[0033] 其中，(i) 至 (vi) 的总和为 100 重量份，

[0034] (b) 基于 100 份聚合物 (a)，0.001 至 1 份的多官能氮丙啶交联剂；

[0035] (c) 基于 100 份聚合物，1 至 8 重量份，优选 2 至 5 重量份的二氧化硅纳米颗粒，其具有 20 纳米或更小的平均粒径；以及

[0036] (d) 基于乳液的总重量, 30 至 70 重量%的水相, 其包含 0.5 至约 8 重量%的表面活性剂。

[0037] 基于乳液的总重量, 优选该乳液包含约 50 至约 65 重量%的 (a)+(b)+(c) 和约 35 至约 50 重量%的水相, 最优选约 55 至约 62 重量%的 (a)+(b)+(c) 和约 38 至约 45 重量%的水相, 以便使水相最少并因而在乳胶干燥期间节约能量, 以便使储存和运输成本最小化, 以便使工厂生产力最大化。该乳液可以被涂覆和干燥以生成压敏粘合剂。粘合剂组合物的聚合物组分可以包含一种或多种聚合物。

[0038] 可用于制备粘合剂聚合物的丙烯酸酯单体是非叔醇的疏水性单体 (甲基) 丙烯酸酯, 所述醇包含 1 至 14 个碳原子并优选平均包含 4 至 12 个碳原子。

[0039] 适合用作丙烯酸酯单体的单体的实例包括丙烯酸或甲基丙烯酸与诸如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、1-己醇、2-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、2-乙基-1-丁醇、3,5,5-三甲基-1-己醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、异辛醇、2-乙基-1-己醇、1-癸醇、1-十二烷醇、1-十三烷醇、1-十四烷醇等之类的非叔醇的酯。在某些实施例中, 尽管两种或多种不同的丙烯酸酯单体的组合是适合的, 但优选的丙烯酸酯单体是丙烯酸与丁醇或异辛醇, 或它们的组合物的酯。

[0040] 基于用来制备聚合物的 100 份的总单体含量 (即, 上述组合中 i 至 v 的总量), 丙烯酸酯单体优选以 90 至 99 重量份的量存在。更优选地, 丙烯酸酯单体以 90 至 95 重量份的量存在。

[0041] 聚合物还包含酸性官能单体, 其中酸性官能团可以是酸本身 (例如羧酸), 或其盐 (例如碱金属羧酸盐)。可用的酸性官能单体包括 (但并不限于) 选自烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸以及它们的混合物的那些。这样的化合物的实例包括选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、油酸、 β -羧乙基丙烯酸酯、2-磺乙基甲基丙烯酸酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、乙烯基膦酸以及它们的混合物的那些。

[0042] 由于它们的可得性, 本发明的酸性官能单体一般选自烯键式不饱和羧酸, 即 (甲基) 丙烯酸。

[0043] 当需要更强的酸时, 酸性单体包括烯键式不饱和磺酸和烯键式不饱和膦酸。基于 100 重量份的总单体, 酸性官能单体通常以 1 至 10 重量份, 优选 2 至 7 重量份的量使用。

[0044] 可用于制备粘合剂聚合物的极性单体既稍具有油溶性, 又具有水溶性, 导致在乳液聚合中极性单体在水相与油相之间分布。可用的第二极性单体是非酸性官能的。使用时, 基于 100 重量份的总单体, 极性单体占 1 至 10 重量份, 优选占 1 至 5 重量份。

[0045] 适用的极性单体的代表性实例包括 (但不限于) 2-羟乙基 (甲基) 丙烯酸酯; N-乙烯基吡咯烷酮; N-乙烯基己内酰胺; 丙烯酰胺; 单-或双-N-烷基取代的丙烯酰胺; 叔丁基丙烯酰胺; 二甲氨基乙基丙烯酰胺; N-辛基丙烯酰胺; 丙烯酸多 (烷氧基烷基) 酯, 其包括丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基) 乙酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸 2-甲氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯、聚乙二醇单 (甲基) 丙烯酸酯; 烷基乙烯基醚, 包括乙烯基甲基醚; 以及它们的混合物。优选的极性单体包括选自由 (甲基) 丙烯酸 2-羟乙酯和 N-乙烯基吡咯烷酮组成的组的那些。

[0046] 使用时, 可用于丙烯酸酯粘合剂聚合物的乙烯基单体包括乙烯基酯 (如乙酸乙烯

酯和丙烯酸酯)、苯乙烯、取代的苯乙烯(如 α -甲基苯乙烯)、乙烯基卤化物以及它们的混合物。基于 100 重量份的总单体,这种乙烯基单体通常以 0 至 5 重量份,优选以 1 至 5 重量份使用。

[0047] 多官能丙烯酸酯尤其可用于乳液聚合。可用的多官能丙烯酸酯的实例包括(但不限于)二丙烯酸酯、三丙烯酸酯和四丙烯酸酯,例如 1,6-己二醇二丙烯酸酯、聚(乙二醇)二丙烯酸酯、聚丁二烯二丙烯酸酯、聚氨酯二丙烯酸酯和丙氧基化的丙三醇三丙烯酸酯,以及它们的混合物。

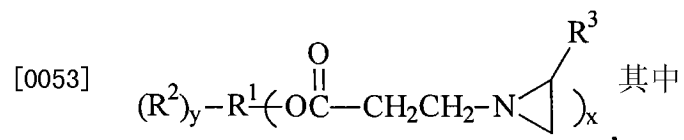
[0048] 多官能丙烯酸酯的量和种类根据粘合剂组合物的应用而定。通常,基于粘合剂组合物的总干重,多官能丙烯酸酯以小于 5 份的量存在。更具体地讲,基于 100 份粘合剂组合物的总单体,多官能丙烯酸酯可以 0.01 份至 1 份的量存在。

[0049] 压敏粘合剂还包含多官能氮丙啶交联剂,以增加该粘合剂的粘合强度。多官能氮丙啶具有大于 2(氮丙啶基团)的平均官能度,且优选平均至少为 3。通过在聚合物的羧酸侧基和氮丙啶基团之间形成键合来使多官能氮丙啶与该聚合物交联。已经发现的是,多官能氮丙啶与纳米颗粒的组合,相对于仅具有纳米颗粒组分或仅具有氮丙啶组分的相同粘合剂聚合物组合物,在剥离和剪切量度上显示具有协同增强效应。

[0050] 这种化学交联剂可在聚合后加入乳液 PSA 中并且在烘箱干燥涂覆的粘合剂期间通过加热活化。基于 100 份的丙烯酸酯聚合物,使用的多官能氮丙啶交联剂的量为 0.001 至 1 份,优选 0.01 至 0.1 份。优选的是,多官能氮丙啶可溶于或可分散于所使用量的乳液中。

[0051] 合适的多官能氮丙啶包括(例如)在如下专利中公开的那些:美国专利 No. 3,225,013(Fram);美国专利 No. 4,769,617(Canty);美国专利 No. 4,490,505(Pendergrass)和美国专利 No. 5,534,391(Wang)。合适的多官能氮丙啶的实例包括美国专利 No. 3,225,013 中公开的那些。优选的是,多官能氮丙啶是三官能氮丙啶。具体实例为三羟甲基丙烷三[3-氮丙啶基丙酸酯];三羟甲基丙烷三[3(2-甲基-氮丙啶基)-丙酸酯];三羟甲基丙烷三[2-氮丙啶基丙酸酯];三(1-氮丙啶基)氧化膦;三(2-甲基-1-氮丙啶基)氧化膦;季戊四醇三-3-(1-氮丙啶基丙酸酯);和季戊四醇四-3-(1-氮丙啶基丙酸酯)。

[0052] 一类优选的多官能氮丙啶的通式为:



[0054] R^1 为多元醇的残基,

[0055] R^2 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{OH}$,

[0056] R^3 为 $-\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$,

[0057] x 大于 2、优选至少为 3,并且

[0058] y 为 0 至 3。

[0059] 这样的化合物可通过氮丙啶 Michael 加成至丙烯酸酯化的多元醇来制备。该多元醇可以为完全或部分丙烯酸酯化的,前提条件是平均具有大于 2 个的丙烯酸酯基团以便通过氮丙啶化合物来进一步官能化。作为另外一种选择,可在存在叔胺催化剂的情况下通过

甲基(1-氮丙啶基)丙酸酯与多元醇的酯交换反应来制备该化合物。可参考 Roessler 等人的 Progress in Organic Coatings, 50(2004) 1-27(《有机涂层进展》, 2004 年第 50 卷第 1-27 页)。

[0060] 该组合物还包含通常以不易沉淀或团聚的胶态分散体的形式使用和混合的二氧化硅。胶态二氧化硅是在水性溶剂介质或其它溶剂介质中基本为球形的亚微米大小的二氧化硅(SiO_2)颗粒的分散体。本发明中所用的纳米颗粒可以是酸稳定性的或碱稳定性的。该组合物中所用的胶态二氧化硅是在水性或水/有机溶剂混合物中亚微米大小的二氧化硅颗粒的分散体,并且具有 20 纳米或更小,优选 10 纳米或更小,且更优选 5 纳米或更小的平均粒径。平均粒度可以使用透射电子显微镜来测定。此外,纳米颗粒的表面积通常大于约 $150\text{m}^2/\text{克}$,优选大于 $200\text{m}^2/\text{克}$,并且更优选大于 $400\text{m}^2/\text{克}$ 。为了最大限度地提高剪切值,颗粒优选具有窄的粒度分布,也就是说,多分散性为 2.0 或更小,优选为 1.5 或更小。如果需要,可以添加极少量的较大的二氧化硅颗粒,但是这样的添加对增加剪切值没有贡献。

[0061] 水性介质中的无机二氧化硅溶胶在本领域中是已知的并且可商购获得。水或水-醇溶液中的二氧化硅溶胶可以诸如 LUDOX(由美国特拉华州威明顿(Wilmington)的杜邦公司(E. I. duPont de Nemours and Co., Inc.)制造)、NYACOL(得自马萨诸塞州爱许兰市(Ashland, MA)的尼亚珂公司(Nyacol Co.))或 NALCO(由美国伊利诺斯州奥克布鲁克(Oak Brook, Ill. USA)的安迪娜寇化学公司(Ondea Nalco Chemical Co.)制造)之类的商标名称商购获得。一种可用的二氧化硅溶胶是 NALCO 2326,其为平均粒度为 5 纳米、pH 值为 10.5 以及固体含量为 15 重量%的二氧化硅溶胶。

[0062] 也可以使用非水性二氧化硅溶胶(也称为二氧化硅有机溶胶),其为二氧化硅溶胶分散体,其中液相是有机溶剂或水性有机溶剂。在本发明的实践中,选择二氧化硅溶胶使其液相与乳液是相容的,并且通常是水性或水性有机溶剂。

[0063] 在某些实施例中,纳米颗粒可以是表面改性的。表面改性的纳米颗粒是一种包括附连至颗粒表面的表面基团的颗粒。表面基团使颗粒的疏水性或亲水性发生改性。在某些实施例中,表面基团可以使纳米颗粒更疏水。在某些实施例中,表面基团可以使纳米颗粒更亲水。可以对表面基团进行选择以得到在统计上平均的无规表面改性的颗粒。在某些实施例中,表面基团以足以形成单层(优选连续单层)的量存在于颗粒表面上。一般来讲,低于 25%、优选低于 10%的可用表面官能团(即 Si-OH 基团)用亲水性表面改性剂改性以保留亲水性与可分散性,以及用亲水性表面改性剂改性。优选的是,二氧化硅纳米颗粒是没有经表面改性的,尽管它们可能是酸或碱稳定的,或者是抗衡离子可被交换。

[0064] 多种方法可用于对纳米颗粒表面进行改性,包括(例如)向纳米颗粒中添加表面改性剂(如以粉末或胶态分散体的形式),然后使该表面改性剂与纳米颗粒反应。其它可用的表面改性工艺在(例如)美国专利 No. 2,801,185(Iler)与美国专利 No. 4,522,958(Das 等人)中有所描述。

[0065] 为了提高粘合剂组合物的性能,可以添加其它添加剂。例如,本文可以包括均化剂、紫外线吸收剂、受阻胺光稳定剂(HALS)、氧气抑制剂、流变改性剂、润湿剂、消泡剂、灭菌剂、染料等。所有这些添加剂以及它们的使用是本领域中熟知的。应当理解,可以使用任意这些化合物,只要它们不会有害地影响粘合力。

[0066] UV 吸收剂和受阻胺光稳定剂也可以用作本组合物的添加剂。UV 吸收剂和受阻胺

光稳定剂用以减小 UV 辐射对最终的固化产品的有害影响,从而提高涂层的耐候性,或抗裂性、抗泛黄性和抗分层性。优选的受阻胺光稳定剂为双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)[3,5-双(1,1-二甲基乙基-4-羟苯基)甲基]丁基丙二酸酯,其以商标名 TinuvinTM144 得自纽约霍桑(Hawthorne, NY)的汽巴-嘉基公司(CIBA-GEIGY Corporation)。

[0067] 基于总单体组成,低于重量份的浓度的下列 UV 吸收剂及其组合物可以产生期望的结果:双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)(3,5-双(1,1-二甲基乙基-4-羟苯基)甲基)丁基丙烷二酸酯、2-乙基己基-2-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸酯、2-羟基-4-正-辛氧基二苯甲酮、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、聚(氧基-1,2-乙二基)、 α -(3-(3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基)-1-氧丙基)- Ω -羟基以及由新泽西州帕瑟伯尼(Parsippany, NJ)的巴斯夫怀恩多特公司(BASF Wyandotte Inc.)销售的尤维鲁尔(Uvinul)TM D-50 和 MS-40。然而,基于组合物的总重量,1%至5%的范围的 UV 吸收剂浓度是优选的。

[0068] 本文中的聚合物可以通过任何常规的自由基聚合方法制备,包括溶液法、辐射法、批量法、分散体法、乳液法及悬浮液法。丙烯酸酯聚合物可以经由如美国专利号 3,691,140(Silver);4,166,152(Baker 等人);4,636,432(Shibano 等人);4,656,218(Kinoshita);4,656,218(Kinoshita);和 5,045,569(Delgado)所公开的悬浮聚合反应来制备。优选的是,丙烯酸酯聚合物在自由基引发剂存在时,通过乳液聚合方法来制备。

[0069] 可用于制备用于本发明的丙烯酸酯粘合剂聚合物的水溶性和油性引发剂是在暴露于热时,产生激发单体混合物(共)聚合的自由基的引发剂。优选将水溶性引发剂用于通过乳液聚合制备丙烯酸酯聚合物。合适的水溶性引发剂包括(但不限于)选自由以下物质组成的组的那些:过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠以及它们的混合物;氧化-还原引发剂(例如上述过硫酸盐的反应产物)和还原剂(例如选自由焦亚硫酸钠和亚硫酸氢钠所组成的组的那些);和 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)以及其可溶性盐(如钠、钾盐)组成的组。优选的水溶性引发剂为过硫酸钾。合适的油性引发剂包括(但不限于)选自由以下物质组成的组的那些:偶氮化合物(例如 VAZO 64(2,2'-偶氮二(异丁腈)) and VAZO 52(2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈))),两者均可得自杜邦公司)、过氧化物(例如苯甲酰过氧化物和月桂酰过氧化物)以及它们的混合物。优选的油溶性热引发剂为(2,2'-偶氮二(异丁腈))。当使用时,基于 100 重量份的单体组分,压敏粘合剂中可以包含约 0.05 至约 1 重量份,优选约 0.1 至约 0.5 重量份的引发剂。

[0070] 可共聚的乳液混合物可任选还包括链转移剂以控制生成的聚合物的分子量。可用的链转移剂的实例包括(但不限于)选自由四溴化碳、醇、硫醇以及它们的混合物组成的组的那些。当存在时,优选的链转移剂为巯基乙酸异辛酯和四溴化碳。基于 100 重量份总单体混合物,乳液混合物可以还包含最多约 0.5 重量份,通常约 0.01 至约 0.5 重量份的链转移剂,如果使用,优选包含约 0.05 重量份至约 0.2 重量份的链转移剂。

[0071] 经由乳液技术聚合可能需要乳化剂(其也可以称为乳化试剂或表面活性剂)存在。可用于本发明的乳化剂包括选自由阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂以及它们的混合物组成的组的那些。

[0072] 可用的阴离子表面活性剂包括(但不限于)其分子结构包括至少一个疏水部

分（选自自由约 C_6 - 至 C_{12} - 烷基、烷芳基和 / 或烯基组成的组）以及至少一个阴离子基团（选自自由硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐、聚环氧乙烷硫酸盐、聚环氧乙烷磺酸盐、聚环氧乙烷磷酸盐等组成的组以及这些阴离子基团的盐，其中所述盐选自自由碱金属盐、氨盐、三氨盐等组成的组）的那些。有用的阴离子表面活性剂的代表性商业实例包括月桂基硫酸钠，作为 POLYSTEP B-3 得自 Stepan Chemical Co.（斯泰潘化学公司）；月桂基乙醚硫酸钠，作为 POLYSTEP B-12 得自 StepanChemical Co.（斯泰潘化学公司）；和十二烷基苯磺酸钠，作为 SIPONATEDS-10 得自 Rhone-Poulenc（罗纳普朗克公司）。

[0073] 有用的非离子表面活性剂包括（但并不限于）其分子结构包括有机脂族或烷基芳族疏水部分与亲水性环氧烷（例如环氧乙烷）的缩合产物的那些。有用的非离子表面活性剂的 HLB（亲水 - 亲脂平衡）为约 10 或更大，优选为约 10 至约 20。表面活性剂的 HLB 是表面活性剂的亲水（亲水或极性）基团和亲脂（亲油或非极性）基团的数量和强度是否平衡的表示。可用于本发明的非离子表面活性剂的商业实例包括（但并不限于）壬基苯氧基或辛基苯氧基聚（乙烯氧基）乙醇，分别作为 IGEPAL CA 或 CO 系列得自 Rhone-Poulenc（罗纳普朗克公司）； C_{11} - C_{15} 仲醇乙氧基化物，作为 TERGITOL 15-S 系列得自 Union Carbide（联合碳化物公司）；和聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯，作为表面活性剂的 TWEEN 系列得自 ICI Chemicals（帝国化学工业公司）。

[0074] 可用的阳离子表面活性剂包括具有化学式 $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3X^-$ （其中 X 为 OH、Cl、Br、 HSO_4 或它们的组合，并且其中 n 为 8 至 22 的整数）和化学式 $C_nH_{2n+1}N^+(C_2H_5)_3X^-$ （其中 n 为 12 至 18 的整数）的烷基铵盐；双子表面活性剂，例如化学式为： $[C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2C_mH_{2m+1}]X^-$ 的那些，其中 m 为 2 至 12 的整数，并且 X 的定义同上；芳烷基铵盐，例如烷基苄基二甲基铵盐；以及十六烷基乙基吡啶盐，例如 $C_{16}H_{33}N^+(C_2H_5)(C_5H_{10})X^-$ ，其中 X 的定义同上。

[0075] 作为另外一种选择，表面活性剂可以是可与单体混合物共聚的离子型表面活性剂，并在聚合过程中整合进聚合物链中。可用的可共聚的离子型表面活性剂的实例包括（但并不限于）W0 89/12618（Tang 等人）中所描述的那些。那里所描述的表面活性剂具有含 $\alpha - \beta$ 烯键式不饱和基团的疏水性部分、含聚（亚烷氧基）链段和离子链段的亲水性部分。

[0076] 根据 W0 89/12618，反应性表面活性剂由烯键式不饱和醇与指定量的第一环醚（如环氧丙烷、环氧丁烷或它们的混合物）的连续缩聚，接着与指定量的环氧乙烷的缩合而产生。根据需要，通过末端羟基添加阳离子或阴离子端基官能团。

[0077] 离子型可共聚表面活性剂具有至少一个能够与可共聚单体混合物反应的基团（优选一个基团）。这样的反应性基团包括（但并不限于）选自自由烯键式不饱和基团（如乙烯基、丙烯酸基等）组成的组的那些基团。

[0078] 优选的商标名称为 MAZON SAM-211 的可共聚表面活性剂可得自 PPG Industries, Inc.（PPG 工业有限公司），并被描述为烯化聚烷氧基硫酸铵，其中，烷氧基的数目在约 5 至约 25 之间，典型实例具有约 15 至约 20 个乙氧基。另外有用的可共聚表面活性剂的实例包括烷基烯丙基磺基琥珀酸酯，例如 TREM-LF40，得自 Diamond Shamrock Company（钻石三叶草公司）。另外有用的可共聚表面活性剂在美国专利号 3,925,442 和 3,983,166（转让给 The Kendall Company（肯德尔公司））中公开。

[0079] 还设想用上文所述的共聚表面活性剂和乳液聚合领域中通常已知的代表性离

子或非离子非共聚表面活性剂的混合物来制备本发明的乳液,代替上文所述的离子共聚表面活性剂。这样的非共聚表面活性剂的实例可见于 D. C. Blackley 所著的“Emulsion Polymerization: theory and practice”(乳液聚合作用:理论与实践)(New York, J. Wiley (1975))。在某些实施例中,基于表面活性剂混合物的总重量,表面活性剂混合物包含约 40 至约 99.5 重量%的离子型可共聚表面活性剂和约 0.5 至约 60 重量%的非共聚表面活性剂。

[0080] 优选地,本发明的乳液聚合在存在阴离子表面活性剂的情况下实现。基于乳液压敏粘合剂全部单体的总重量,有用的乳化剂的浓度范围是约 0.5 至约 8 重量%,优选为约 1 至约 5 重量%。

[0081] 本发明的乳液压敏粘合剂也可包含一种或多种常规的添加剂。优选的添加剂包括增粘剂、增塑剂、染料、抗氧化剂和 UV 稳定剂。如果这些添加剂不影响乳状压敏粘合剂的优良特性,便可以使用这些添加剂。

[0082] 如果使用增粘剂,那么基于总粘合剂聚合物和二氧化硅的干重,达到约 40 重量%,优选低于 30 重量%,更优选低于 5 重量%将是合适的。在一些实施例中,基于总粘合剂组分的干重,25 至约 60 重量份也将是合适的。可与(甲基)丙烯酸酯聚合物分散体一起使用的增粘剂包括松香酸、松香酯、萜烯酚醛树脂、烃树脂和氧茛树脂。增粘剂的种类和量能够影响诸如接触可能性、粘合范围、粘合强度、抗热性和比粘附之类的性质。增粘剂一般以水性分散体的形式使用。合适的市售的增粘剂包括 TACOLYN 1070、5001 和 5002(基于低分子量热塑性树脂,为水性的含 55%固体的合成树脂分散体,得自 Hercules Inc. (赫克力士有限公司))、E1055(松香酯的水性分散体,得自 Hercules Inc. (赫克力士有限公司))、ESCOREZ 9271(脂族烃树脂乳液,得自 Exxon(埃克森公司))、DERMULSENE 82、DERMULSENE 92、DERMULSENE DT 或 DERMULSENE DT50(改性的萜烯酚醛树脂的水性分散体,得自 DRT 公司)和 AQUATAK 4188(改性的松香树脂,得自 Arizona Chemical Company(亚利桑那化学公司))。

[0083] (甲基)丙烯酸酯共聚物可以通过乳液聚合工艺制备。在乳液聚合中,反应发生在悬浮于水性介质的胶束或乳液微滴中。微滴或胶束中产生的任何热通过周围水相的热容量的影响而得到迅速缓和。乳液聚合继续较好地控制放热反应,且生成的粘合剂组合物是非易燃的,因为水性介质是主要成分。

[0084] 本发明的压敏粘合剂通过间歇式、连续或半连续乳液聚合方法制备。聚合一般包括以下步骤:

[0085] (a) 制备单体预混物,其包含

[0086] (i) 丙烯酸酯,

[0087] (ii) 酸官能单体;

[0088] (iii) 可选的极性单体,

[0089] (iv) 可选的乙烯基单体,

[0090] (v) 可选的多官能丙烯酸酯,

[0091] (vi) 可选的链转移剂,

[0092] (b) 将所述预混物与水相混合,所述水相包含

[0093] (i) 水,

[0094] (ii) 表面活性剂,其选自由阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、聚合表面活性剂以及它们的混合物组成的组,

[0095] (iii) 自由基引发剂,

[0096] (c) 同时搅拌并且加热所述乳液达到约 30℃至约 80℃的温度,并使所述单体在水包油乳液中聚合直至形成聚合乳胶。应当理解,可以使用其它混合物。例如,可以向水溶液中加入酸性官能单体或其它亲水性单体。此外,一旦制得乳液混合物,单体可以根据它们各自的分配系数在油相和水相之间分配。

[0097] 在半连续方法中,向烧瓶中装入包括去离子(DI)水、表面活性剂、酸性官能单体、丙烯酸酯单体、任选的可共聚单体(包括可选的极性单体、乙烯基单体和多官能丙烯酸酯加上任何可选的链转移剂、pH 改性剂或其它添加剂)的种子单体混合物。在惰性气氛(例如氮气层)下搅拌并加热该混合物。当该混合物达到诱导温度(典型地约 50 至约 70℃)时,加入第一引发剂以引发聚合,并使该反应放热。种子反应完成之后,将批量温度升至进料反应温度,即约 70 至约 85℃。在进料反应温度下,在一定时间内(通常为 2 至 4 小时),将包含 DI 水、表面活性剂、酸官能单体、丙烯酸酯单体、可选的可共聚单体(包括可选的极性单体、链转移剂或其它添加剂)的单体预乳液加入搅拌烧瓶中,同时维持在该温度。在种子反应结束时,如果使用第二引发剂物料,则向反应物中加入第二引发剂物料以进一步减少乳液中的残余单体。另外加热几小时后,将混合物冷却至室温(约 23℃),并且收集该乳液用于评估。

[0098] 在该聚合物的制备中可采用中和剂。可采用足够量的中和剂以中和该聚合物中的酸性基团的全部或一部分。通过使用碱金属氢氧化物或碱金属氢氧化物与少量的另一种中和剂的组合来实现中和作用。本领域的技术人员将会理解,可以使用多种类型的其它中和剂。可以改变其它中和剂的选择以及采用量来实现所需的结果。然而,所选择的类型和量一定不能使该粘合剂为不可分散的。优选的是,将氢氧化铵、氢氧化钠和氢氧化钾用作中和剂。

[0099] 乳液的 pH 值至少为 7,通常为约 8-12。乳液的酸度可以在乳胶形成后使用 pH 改性剂(例如碱性溶液(如氢氧化钠、氢氧化铵、氢氧化锂等的溶液))或缓冲溶液(如碳酸氢钠等)改性至所需的 pH 水平。当聚合物的酸性基团通过添加碱来中和时,乳液的稳定性升高,但是聚合物的酸性基团和二氧化硅纳米颗粒之间的氢键减少。此外,已经发现包含多官能氮丙啶的组合物在较低的 pH(< 7) 下快速凝胶,因此期望乳液为碱性的以允许该乳液可被涂覆和固化以生成压敏粘合剂制品。

[0100] 可通过多种方法将二氧化硅纳米颗粒作为纳米溶胶掺入丙烯酸酯粘合剂中。在一个实施例中,将丙烯酸酯粘合剂乳液加入二氧化硅溶胶中,然后通过蒸发可选地将水和助溶剂(如果使用的话)移除,这样就留下分散于丙烯酸酯粘合剂中的二氧化硅纳米颗粒。作为另外一种选择,可以将二氧化硅溶胶加入丙烯酸酯粘合剂的乳液中。优选的是,在低剪切条件下混合二氧化硅纳米颗粒,以避免丙烯酸酯乳液沉淀。蒸发步骤可通过(例如)蒸馏、旋转蒸发或烘箱干燥来完成。干燥之前,乳液一般不会表现出压敏粘结特性,所以需要干燥至水重量份低于 5 重量%,优选低于 1 重量%,最优选低于 0.5 重量%。应当理解,由于湿度的原因,粘合剂的水含量会随时间而增加。

[0101] 优选的是,在制备之后立刻涂覆粘合剂组合物。已经发现组合物的粘性随时间而

增大,并且这种粘性增大被认为是由于二氧化硅纳米颗粒的凝聚。

[0102] 通过常规的涂覆技术将乳液(包含粘合剂聚合物、多官能氮丙啶和二氧化硅纳米颗粒)容易地涂覆至合适的柔性背衬材料上以产生带粘合剂涂层的片材。柔性背衬材料可以是常规用作条带背衬、光学薄膜或任何其它柔性材料的任何材料。用作可用于粘合剂组合物的常规条带背衬的柔性背衬材料的典型实例包括由纸、塑料膜例如聚丙烯、聚乙烯、聚氨酯、聚氯乙烯、聚酯(如聚对苯二甲酸乙二酯)、醋酸纤维素和乙基纤维素制成的那些材料。

[0103] 背衬也可以由织物制备,例如由(例如)棉、尼龙、人造纤维、玻璃、陶瓷材料等合成材料或天然材料的线加工而成的织造物,或者天然纤维或合成纤维或它们的混合物的非织造织物(如气流纤网)。背衬也可以由金属、金属化聚合物膜或陶瓷片材加工而成,可以表现为任何常规已知的压敏粘合剂组合物利用的形式,例如标签、带材、标记、封面、印记邮戳等。

[0104] 使用改进的适合特殊基底的常规涂覆技术将上述组合物涂覆至基底上。例如,可以通过诸如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂和模压涂覆之类的方法将这些组合物涂覆至多种固体基底上。这些各种涂覆方法使得组合物以不同的厚度设置在基底上,从而使得组合物有较宽的应用范围。涂覆厚度可以改变,但是预期涂覆厚度(干厚度)为2至50微米,优选为约25微米。乳液(包含粘合剂聚合物、二氧化硅纳米颗粒和水)可以是任何随后涂覆所需的浓度,但是典型地为30至70重量%的水,更典型地为50至65重量%的水。通过进一步稀释乳液,或者局部干燥可以达到所需浓度。

[0105] 尽管本发明的粘合剂适用于湿法层合应用,但该粘合剂在干法层合应用中也有良好的表现,其中所得的层合经受高温与高湿度条件。

[0106] 首先,将压敏粘合剂以所需的涂覆厚度涂覆在背衬上,然后在层合之前干燥。然后,将水喷在玻璃或其它基底上,有时一起添加少量表面活性剂以降低水的表面张力,从而在基底表面上得到薄水层。随后将膜正确地放置在基底上,并挤出大部分额外的水以生成基底/PSA/膜层合物。根据层合物所用的材料,层合物中剩余的水将在数天后被蒸发。

[0107] 对于干法层合,将PSA以所需的涂覆厚度涂覆至膜(背衬)上,然后在层合之前干燥。随后将这种带PSA涂层的膜用压力和/或高温粘附至基底表面上以使该膜结合至基底表面。

[0108] 除了装饰性、亮照管理和光学应用外,压敏粘合剂还可用于多种常规的压敏粘合剂制品,例如条带、标签、贴花、转印条带以及其它制品。

[0109] 适合用作本发明的粘合剂制品的柔性支承体或背衬的材料包括(但并不限于)纸、乳胶饱和纸、高分子膜、醋酸纤维素膜、乙基纤维素膜、织物(即,合成材料或天然材料形成的织造或非织造片材)、金属箔和陶瓷片。

[0110] 可包含在柔性支承体内的材料的实例包括聚烯烃,例如聚乙烯、聚丙烯(包括全同立构聚丙烯)、聚苯乙烯、聚酯、聚乙烯醇、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、聚(己内酰胺)、聚(偏二氟乙烯)、聚交酯等。可用于本发明的市售的背衬原料包括牛皮纸(得自莫纳德诺克纸业公司(Monadnock Paper, Inc.))、玻璃纸(得自飞力超越公司(Flexel Corp))、纺粘聚乙烯和聚丙烯,例如Tyvek™和Typar™(得自杜邦公司)以及聚乙烯和聚丙烯制成的多孔膜,例如Teslin™(得自PPG工业有限公司(PPG Industries,

Inc.)), 以及 Cellguard™ (得自赫斯特-塞拉尼斯公司 (Hoechst-Celanese))。

[0111] 柔性支承体也可以包括防粘涂 (release-coated) 基片。当提供粘性无基材胶带时, 通常采用这样的基底。防粘涂基底的实例在本领域中是众所周知的。例如, 它们包括二氧化硅树脂涂覆的牛皮纸等。本发明的带材也可以掺入低粘附力背胶 (LAB)。这种 LAB 通常施加于与具有压敏粘合剂的表面相对的条带背衬表面。LAB 在本领域中是已知的。

[0112] 本发明通过下面的实例来进一步说明, 这些实例并非意图限制本发明的范围。在这些实例中, 除非另外指出, 否则所有的份数、比率、百分比均按重量计。下面的测试方法用来评估和表征实例中所制备的乳液 PSA。除非另外指明或描述, 否则所有的原料均有市售, 例如可得自 Aldrich 化学品公司。

[0113] 实例

[0114] 这些实例仅为了进行示例性的说明, 并不意味着要限制所附权利要求的范围。除非另外指明, 否则实例以及本说明书其余部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。

[0115] 缩写表

[0116]

缩写或商品名	说明
PSA-1	pH 值为 4.3 的丙烯酸系乳液粘合剂 (FASTBOND 49), 可从明尼苏达圣保罗的 3M 公司商购获得。
PSA-2	ROBOND PS-90, pH 值为 9 的丙烯酸系乳液粘合剂, 可从美国宾夕法尼亚州费城 (Philadelphia, PA) 的罗姆与哈斯公司 (Rohm&Haas) 商购获得。
PSA-3	乳胶粘合剂, 如下面的合成实例 1 中的描述制备。
PFAZ 322	三-氮丙啶交联剂, 可从美国宾夕法尼亚州匹兹堡 (Pittsburgh, PA) 的拜耳材料科学有限责任公司 (Bayer Material Science LLC) 商购获得。
NALCO 2326	大约 5 纳米大小的二氧化硅颗粒, 可从以色列内珀维尔 (Naperville, IL) 的纳尔科公司 (Nalco) 商购获得。
RHODACAL DS-10	十二烷基苯磺酸钠, 可从罗迪亚公司 (Rhodia) 商购获得。

[0117] 测试方法

[0118] 剥离粘附力测试

[0119] 所使用的测试方法与测试方法 ASTM D 3330-78 相似, 不同的是使用玻璃基板代替不锈钢。粘合剂条带样本的制备方法为: 将粘合剂涂覆在 50.8 微米 (2 密耳) 厚的聚酯薄膜上并进行干燥, 以得到约 38 微米 (1.5 密耳) 厚的粘合剂干涂层。通过在粘合剂条带上滚动 2 千克 (4.5 磅) 的辊子, 将这些粘合剂条带的两条 1.3 厘米 (0.5 英寸) 带条粘附到玻璃板上。对这两个条带样本进行平均。台板速度为 229 厘米 / 分钟 (90 英寸 / 分钟)。剥离力以每 0.5 英寸的盎司数测量, 并转换为牛顿 / 分米。

[0120] 剪切强度测试

[0121] 所使用的测试方法与测试方法 ASTM D-3654-78、PSTC-7 相似。粘合剂条带样本的制备方法为：将粘合剂涂覆在 50.8 微米（2 密耳）厚的聚酯薄膜上并进行干燥，得到约 38 微米（1.5 密耳）厚的粘合剂干涂层。将这些粘合剂条带的 1.3 厘米（0.5 英寸）宽的带条粘附到不锈钢板上，并剪切而在钢板上留下 1.3 厘米乘 1.3 厘米（0.5 英寸乘 0.5 英寸）的正方形。让 2 千克（4.5 磅）的砝码滚过粘附部分。将 1000 克的砝码附连至每个样本，让砝码悬挂直到样本失效。记录失效时间和失效模式。对样本一式三份进行操作并平均。这些测试在 23℃ 以及 50% 的相对湿度下进行。

[0122] 合成实例 1：制备 PSA-3

[0123] 向 1 升不锈钢 Waring 搅切器容器中加入 360 克去离子水、8 克 RHODACAL DS-10、1.0 克氢氧化锂、1.2 克三乙醇胺、344 克丙烯酸 2-辛酯（2-OA）、15 克丙烯酸（AA）和 15 克甲基丙烯酸甲酯（MMA）。用搅拌机以低速设置将内容物匀化 2 分钟，然后倾注到配备有温度计、带特氟隆叶轮的机械搅拌器、冷凝器和氮气进气管的 2 升树脂烧瓶中。接着加入 0.8 克过硫酸钾。在氮气层下，以 250rpm 搅拌反应混合物并加热到 62℃。在整个反应期间，保持搅拌和氮气层。在约 90℃ 时的放热峰后，加入 82 克去离子水。将该批料保持在 75℃ 下 4 小时，冷却并通过粗棉布过滤以得到 47.3% 固体的乳胶粘合剂，其布氏粘度为 0.84 帕斯卡秒（840 厘泊），pH 为 4.3。使用 Coulter N4MD 颗粒分析仪测得平均粒度为 0.14 微米。

[0124] 比较例 C1

[0125] 将 PFAZ 322 以 0.05% 的重量比添加至 PSA-1 粘合剂乳液。交联剂混入溶液后，该粘合剂即发生胶凝并且不能进行涂覆或测试。

[0126] 比较例 C2

[0127] 通过将浓缩的氢氧化铵添加至该溶液增加 PSA-1 的 pH 值，同时利用磁力搅拌器进行搅拌。利用 pH 计监控 pH 值的增加并且一旦 pH 值达到 9.0 就停止添加碱。这种碱性粘合剂溶液在加入 0.05% 的 PFAZ322 时不会发生胶凝。以下对 PSA-1 的所有提及都是指 pH 增至 9.0。

[0128] 实例 1 以及比较例 C3 和 C4

[0129] 将 PSA-1 与多种浓度的 NALCO 2326 共混。另外在有和无 PFAZ322 的情况下制备粘合剂溶液，如表 1 所示。无 PFAZ 322 的样本为比较例 C3A-C3C。还制备无 NALCO 2326 颗粒的比较样本，即比较例 C4。如上面的测试方法中所述，测量用这些粘合剂乳液制得的粘合剂条带的剥离粘附力和剪切强度。相对于干燥的聚合物计算所列的重量百分比。

[0130] 表 1

[0131]

样本	重量百分比 (%) PFAZ 322	重量百分比 (%) NALCO 2326	玻璃上的剥离 粘附力 (牛顿/厘米)	剪切强度 (分钟)	失效模式
C2	0	0	28	117	内聚
C3A	0	3	22	504	内聚

C3B	0	5	39	801	内聚
C3C	0	7	42	1181	内聚
C4	0.01	0	27	2342	内聚
1A	0.01	3	22	9271	内聚 / 粘合的混合
1B	0.01	5	25	8314	内聚 / 粘合的混合
1C	0.01	7	32	> 10,000	未失效

[0132] 表 1 中的数据表明氮丙啶交联剂和二氧化硅纳米颗粒的组合产生了具有最高剪切值的粘合剂。

[0133] 实例 2 和比较例 C5-C7

[0134] 将 PSA-2 与多种浓度的 NALCO 2326 共混。另外在有和无 PFAZ322 的情况下制备粘合剂溶液,如表 2 所示。无 PFAZ 322 的样本为比较例 C6A-C6C。还可以制备无 NALCO 2326 颗粒的比较样本,即比较例 C5 和 C7。如上面的测试方法中所述,测量用这些粘合剂乳液制得的粘合剂条带的剥离粘附力和剪切强度。相对于干燥的聚合物计算所列的重量百分比。

[0135] 表 2

[0136]

样本	重量百分比 (%) PFAZ 322	重量百分比 (%) NALCO 2326	玻璃上的剥离 粘附力 (牛顿 / 分米)	室温剪切 悬挂时间 (分钟)	失效模式
C5	0	0	42	48	内聚
C6A	0	3	39	121	内聚
C6B	0	5	44	338	内聚
C6C	0	7	43	647	内聚
C7	0.01	0	41	111	内聚 / 粘合的混合
2A	0.01	3	47	297	内聚 / 粘合的混合
2B	0.01	5	51	3267	内聚 / 粘合的混合
2C	0.01	7	53	> 10,000	未失效

[0137] 实例 3 以及比较例 C8 和 C9

[0138] 通过将浓缩的氢氧化铵添加至该溶液增加 PSA-3 的 pH 值,同时利用磁力搅拌器进行搅拌。利用 pH 计监控 pH 值的增加并且一旦 pH 值达到 9.0 就停止添加碱。这种碱性粘

合剂溶液在加入 0.05% 的 PFAZ322 时不会发生胶凝。以下对 PSA-3 的所有提及都是指 pH 增至 9.0。

[0139] 将 PSA-3 与多种浓度的 NALCO 2326 共混。另外在有和无 PFAZ322 的情况下制备粘合剂溶液,如表 3 所示。无 PFAZ 322 的样本为比较例 C9A-C9B。还可以制备无 NALCO 2326 颗粒的比较样本,即比较例 C8。如上面的测试方法中所述,测量从这些粘合剂乳液制得的条带的剥离粘附力和剪切强度。相对于干燥的聚合物计算所列的重量百分比。

[0140] 表 3

[0141]

样本	重量% PFAZ 322	重量% NALCO 2326	玻璃上的剥离 粘附力 (牛顿 / 分米)	剪切强度 (分)	失效模式
C8	0	0	34	134	内聚
C9A	0	1	19	234	内聚
C9B	0	5	12	840	内聚
3A	0.01	1	16	> 10,000	无
3B	0.01	5	11	8,935	内聚