

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09J 7/02

C09J163/00 D04H 1/56

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99808381. X

[43]公开日 2001 年 8 月 15 日

[11]公开号 CN 1308662A

[22]申请日 1999.7.7 [21]申请号 99808381. X
[30]优先权
[32]1998.7.10 [33]US [31]09/114,027
[86]国际申请 PCT/US99/15349 1999.7.7
[87]国际公布 WO00/02968 英 2000.1.20
[85]进入国家阶段日期 2001.1.8
[71]申请人 3M 创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
[72]发明人 C·M·伊利塔洛 M·A·佩雷斯
E·G·斯图尔特
P·D·海德

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 增粘的热塑性－环氧压敏粘合剂
[57]摘要

一种压敏粘合剂组合物,它包含:a)75－99.9% (重量)增粘的热塑性聚合物 组分,该组分包含 1)1－99% (重量)的基本上不含键合环氧或酯官能团的热塑性 聚合物和 2)1－99% (重量)增粘剂;b)0.1－25% (重量) 包含经固化环氧的环氧组 分;以及由该粘合剂组合物制 得的非织造织物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种压敏粘合剂组合物，包含：
 - a) 75-99.9%(重量)增粘的热塑性聚合物组分，该组分包含
 - 5 1) 1-99%(重量)的基本上不含键合环氧官能团或酯官能团的热塑性聚合物，
 - 2) 1-99%(重量)增粘剂；
 - b) 0.1-25%(重量)包含经固化环氧的环氧组分。
2. 如权利要求 1 所述的压敏粘合剂组合物，其特征在于所述热塑性聚合
10 物 a) 1)是弹性体聚合物。
3. 如权利要求 1 或权利要求 2 所述的组合物，其特征在于所述增粘的热
 塑性聚合物组分包含 40-60%(重量)的所述增粘剂。
4. 如权利要求 1、2 或 3 所述的组合物，其特征在于它包含 1-10%(重量)
 的所述环氧组分。
- 15 5. 如权利要求 1、2 或 3 所述的组合物，其特征在于所述组合物包含 10-
 25%(重量)的所述环氧组分。
6. 一种非织造织物，它包含权利要求 1-5 中任一项所述组合物的吹制微
 纤维。
7. 一种制品，它包含在一块底材上的权利要求 1-6 中任一项所述的压敏
20 粘合剂。
8. 如权利要求 7 所述的制品，其特征在于所述底材是橡胶。

说明书

增粘的热塑性-环氧压敏粘合剂

5 发明领域

本发明涉及压敏粘合剂组合物，它包含：a) 75-99.9%(重量)增粘的热塑性聚合物组分，该组分包含 1) 1-99%(重量)的不含键合环氧或酯官能团的热塑性聚合物和 2) 1-99%(重量)增粘剂；b) 0.1-25%(重量)包含经固化环氧的环氧组分；以及由该粘合剂组合物制得的非织造织物。

10

发明背景

制备含弹性体聚合物和增粘性树脂的压敏粘合剂组合物是本领域中已知的。

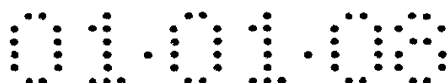
15 US 5,470,622 揭示了用可热固化的非粘性粘合剂组合物将两片底材（如管材）粘合在一起的方法。该组合物包含 90-25 份的未固化热固性树脂（可以是环氧树脂）和 10-75 份基本上非晶态的热塑性树脂。该参考文献说明了通过就地热固化得到粘合，并未揭示落入本发明范围内的组合物。此外，该参考文献既未说明加入增粘剂，也未说明和揭示压敏粘合剂组合物。相反，所得的组合物预计是，事实上也是非粘性的。（参见例如'622 的第 3 栏，26-30 行和
20 48-50 行，以及第 7 栏的 13-20 行）。

US 5,356,993 揭示了一种组合物，它包含两种不同的环氧化聚合物和任选增粘剂的混合物，其中两种不同的环氧化聚合物组分一旦固化就分开。该参考文献未揭示含有热塑性物质作为主要组分的组合物。

25 EP 137,545 揭示了一种制品，它由聚苯醚、高抗冲聚苯乙烯和环氧树脂的共混物制得，涂覆有漆料或粘合剂。该参考文献既未说明加入增粘剂，也未说明压敏粘合剂的制备。该参考文献并未说明固化环氧组分和加入任何固化剂或催化剂。

发明概述

30 简要地说，本发明提供了一种压敏粘合剂，它包含 a) 75-99.9%(重量)增



粘的热塑性聚合物组分，该组分包含 1) 1-99%(重量)的不含键合环氧或酯官能团的热塑性聚合物和 2) 1-99%(重量)增粘剂；b) 0.1-25%(重量)包含经固化环氧的环氧组分。

5 另一方面，本发明提供了包含本发明粘合剂的非织造织物。该织物较好是在施用后保持多孔。

本发明提供的是含有增粘热塑性聚合物和经固化环氧组分的压敏粘合剂，所述增粘热塑性聚合物作为主要组分，所述压敏粘合剂可另外用于非织造织物，用来提供透气性粘合剂。这些都是已有技术不曾揭示的。

在本申请中，

10 “固化剂”用于环氧时，指环氧固化剂或环氧催化剂；

“取代”指被不影响所需产物的常规取代基所取代，取代基例如可以是烷基、烷氧基、芳基、苯基、卤素(F、Cl、Br、I)、氰基、硝基等。

15 本发明的一个优点是提供了压敏粘合剂，它可以被挤出或吹制成微纤维，用于以非织造织物形式收集。本发明的另一个优点是提供了一种保持多孔性的非织造压敏粘合剂，因此在施用后具有透气性。

较佳实施方案的详细说明

20 本发明提供了一种压敏粘合剂，它包含：a) 75-99.9%(重量)增粘的热塑性聚合物组分，该组分包含 1) 1-99%(重量)的不含键合环氧和酯官能团的热塑性聚合物和 2) 1-99%(重量)增粘剂；b) 0.1-25%(重量)包含经固化环氧的环氧组分。

25 任何合适的不含键合环氧官能团的热塑性聚合物可用于本发明。较佳的热塑性聚合物包括弹性体聚合物，如橡胶、聚异戊二烯、聚丁二烯，和包含它们的共聚物等。一种较佳的聚合物是 KratonTM D1107（得自 Shell Chemicals, Inc., Houston, TX），它是一种热塑性的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。其它合适的热塑性聚合物可包含聚苯乙烯及其共聚物，包括高抗冲聚苯乙烯(HIPS)，聚苯醚(PPE)，聚烯烃，包括聚 α -烯烃，如聚 α -丙烯、聚 α -己烯和聚 α -辛烯。

30 热塑性聚合物基本上不含能与环氧基团反应成键的键合环氧官能团。这些键合环氧官能团包括胺、羟基和硫醇官能团，羧基官能团及其衍生物，包括酐和酰基卤，以及环氧官能团本身。此外，热塑性聚合物基本上不含酯官



能团。含有酯官能团的聚合物被发现含有一些比例的键合环氧羧基或羟基官能团。本发明的发明人发现，酯官能的聚合物当用于本发明时挤出性能差。如果热塑性聚合物的每 10,000 分子量聚合物含有小于 1 个键合环氧或酯官能团，较好是每 100,000 分子量聚合物含有小于 1 个键合环氧或酯官能团，则该热塑性聚合物就是基本上不含键合环氧或酯官能团的。

合适的增粘剂可用于本发明。该增粘剂以增粘的热塑性聚合物组分的 1-99%(重量)存在。较好是增粘剂的存在比例超过 25%(重量)，最好是超过 40%(重量)。增粘剂的存在比例较好是不超过 75%(重量)，最好是不超过 60%(重量)。有用的增粘剂包括松香酯、脂族和芳族的烃类树脂及其混合物，以及萜烯树脂。有用的松香酯可包含 Hercoflex™、Hercolyn™ 和 Foral™ 系列的松香和氢化松香增粘剂(得自 Hercules Chemical Specialities Co., Wilmington, DE)。有用的脂族和芳族烃类树脂可包括 Wingtack™ 和 Wingtack™ Plus 系列的脂族和混合的脂族/芳族树脂(得自 Goodyear Tire and Rubber Co., Chemical Div., Akron, OH); Escorez™ 系列的脂族、芳族和混合的脂族/芳族树脂(得自 Exxon Chemical Co., Houston, TX); 和 Piccotac™ 和 Regalrez™ 系列的脂族和芳族树脂(得自 Hercules)。有用的萜烯树脂增粘剂可包括 Zonarez™ 系列的萜烯(得自 Arizona Chemical Div., International Paper Co., Panama City, FL)和 Piccolyte™ 和 Piccofyn™ 系列的萜烯(得自 Hercules)。较好是用于本发明的增粘剂包括 Escorez™ 混合的脂族/芳族烃类增粘剂。

较好是热塑性组分和增粘剂组分预混合，形成增粘的热塑性组分。最好是提供粒料形式的该混合物，以易于加工。

该环氧组分可以是任何合适的热固性环氧树脂。该环氧的存在量是粘合剂组合物的 0.1-25%(重量)，但较好是不超过 15%(重量)，最好是不超过 10%(重量)。环氧的存在量较好是为粘合剂组合物的至少 5%(重量)。当该粘合剂组合物被用于非织造织物时，环氧组分较好是粘合剂组分的 10-25%(重量)，更好是 15-22%(重量)。

用于本发明的热固性环氧树脂较好是包含含有一种或多种 1,2-、1,3-和 1,4-环醚的化合物，也可以被称为 1,2-、1,3-和 1,4-环氧化物。较佳的是 1,2-环醚。这些化合物可以是饱和或不饱和的脂族、脂环族、芳族或杂环族的，或者可以包含它们的混合物。较好是含多于一个环氧基团的化合物，即多环氧化物。

可用于本发明的芳族多环氧化合物（即至少含有一个芳环结构（如苯环）和多于一个环氧基团的化合物）包括多元酚的多缩水甘油醚，如双酚 A 型树脂及其衍生物、环氧甲酚-线型酚醛树脂、双酚 F 树脂及其衍生物、环氧线型酚醛树脂；芳族羧酸的缩水甘油酯，如邻苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二酸二缩水甘油酯、1,2,4-苯三酸酐三缩水甘油酯和 1,2,4,5-苯四酸四缩水甘油酯，以及它们的混合物。较佳的芳族多环氧化合物是多元酚的多缩水甘油醚，如 EPON™ 系列的双酚 A 的二缩水甘油醚，包括 EPON 828 和 EPON 1001F(得自 Shell Chemicals, Inc., Houston, TX)。用于本发明代表性的脂族环状多环氧化合物（即含一个或多个饱和碳环和多于一个环氧基团的环状化合物，也被称为脂环族化合物）包括"ERL™"系列的脂环族环氧化物(得自 Union Carbide Corp., Danbury, CT)，如乙烯基环己烯二氧化物（ERL-4206）、3,4-环氧环己烷羧酸 3,4-环氧环己基甲酯(ERL-4221)、3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸 3,4-环氧-6-甲基环己基甲酯(ERL-4201)、己二酸二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)酯（ERL-4289）、二聚戊烯二氧化物（ERL-4269）和 2-(3,4-环氧环己基-5,1"-螺-3",4"-环氧环己烷-1,3-二噁烷、4-(1,2-环氧乙基)-1,2-环氧环己烷和 2,2-双(3,4-环氧环己基)丙烷。较佳的脂环族多环氧化合物包括 ERL™ 系列。

代表性的脂族多环氧化合物（即不含碳环但含多于一个环氧基团的化合物）包括 1,4-二(2,3-环氧丙氧基)丁烷、脂族多元醇（如甘油、聚丙二醇、1,4-丁二醇等）的多缩水甘油醚，和亚油酸二聚体的二缩水甘油酯。

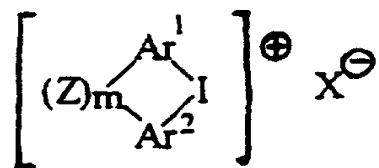
合适的固化剂或催化剂较好是能经受熔融加工而基本上不会固化环氧组分，同时保持在稍后时间在热或光的影响下固化环氧组分的能力。最好是在熔融加工步骤过程中在处于熔融加工步骤的温度之后，环氧组分仍应保持基本上未被固化。其它影响催化剂选择的因素包括欲被固化的膜的厚度、膜对固化辐照的透明度，以及膜的最终用途（例如，当膜在取向或拉伸后进行最终应用时，使用热催化剂是不合适的，因为热活化会影响经拉伸膜的取向或结构整体性的程度）。受到这些限制，合适的固化剂可以选自任何已知的催化剂。

本发明的固化剂可以是光催化剂或热固化剂。

已知的光催化剂包括两种类型：镨盐和阳离子有机金属盐，两者用于本发明。

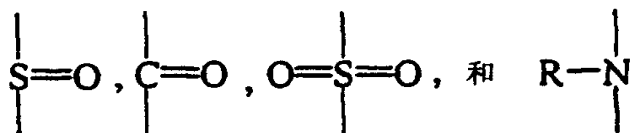
用于阳离子聚合反应的镨盐光催化剂包括碘镨和铈配盐。有用的芳族碘

螯配盐具有以下通式：

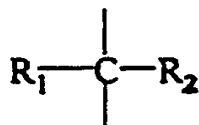


式中，

- Ar¹ 和 Ar² 可以相同或不同，是具有约 4-20 个碳原子的芳族基团，选自苯基、噻吩基、呋喃基和吡啶基；
- Z 选自氧、硫、碳-碳键。



式中，R 可以是芳基（含 6-约 20 个碳原子，如苯基）或者酰基（含 2-约 20 个碳原子，如乙酰基或苯甲酰基），和



10

式中，R₁ 和 R₂ 选自氢、含 1 个至约 4 个碳原子的烷基、以及含 2 个至约 4 个碳原子的烯基；

m 是 0 或 1；和

- X 可具有化学式 DQ_n，其中 D 是选自元素周期表（化学文摘版）中 IB-VIII 族的金属，或者选自 IIIA 至 VA 族的准金属，Q 是卤原子，n 是具有 1-6 数值的整数。金属较好是铜、锌、钛、钒、铬、镁、锰、铁、钴或镍，准金属较好是硼、铝、镓、锡、砷和磷。较好的是卤素，Q 为氯或氟。合适的阴离子说明性例子是 BF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、FeCl₄⁻、SnCl₅⁻、AsF₆⁻、SbF₅OH⁻、SbCl₆⁻、GaCl₄⁻、InF₄⁻、ZrF₆⁻、CF₃SO₃⁻等。阴离子较佳为 BF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₅OH⁻和 SbCl₆⁻。更好是，阴离子为 SbF₆⁻、AsF₆⁻和 SbF₅OH⁻。

20

用作本发明催化剂和引发剂的阴离子部分的其它阴离子说明于美国专利 5,554,664 中。阴离子通常可以被分成氟化（包括高度氟化和全氟化）的三烷基或芳基磺酰基甲基化物和相应的二烷基或芳基磺酰基酰亚胺，由化学式 X 和 Y 表示，此后分别简称为“甲基化物”阴离子和“酰亚胺”阴离子。



(X)



(Y)

式中，每个 R_f 单独选自高度氟化或全氟化的烷基或氟化芳基。甲基化物和酰亚胺当任意两个 R_f 基团连接成桥时也可以是环状的。

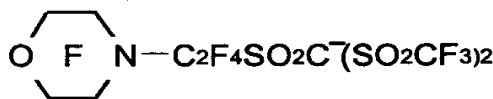
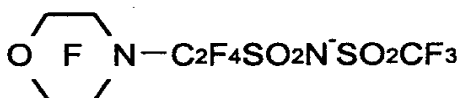
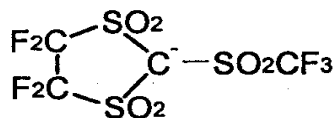
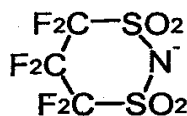
R_f 烷基链可含有 1-20 个碳原子，较好是 1-12 个碳原子。 R_f 烷基链可以是直链、支链或环状链，较好是直链。正如本领域中熟知的，杂原子或原子团

- 5 (如二价氧、三价氮或六价硫) 可以插入骨架链中。当 R_f 是环状结构或含有环状结构时，该结构较好是具有 5 元或 6 元环，环中 1 个或 2 个原子可以是杂原子。烷基 R_f 还可不含烯键式不饱和度或其它的碳-碳不饱和度：例如它可以是饱和的脂族、脂环族或杂环族基团。“高度氟化”是指链上的氟化程度足以向该链提供类似于全氟化链的性能。更好的是高度氟化烷基有多于总数
- 10 一半的链上氢原子被氟原子所代替。尽管氢原子可以保留在链上，较好的是所有的氢原子均被氟原子代替以形成全氟化烷基，而在至少一半被氟取代以外的未被氟代替的氢原子被溴或氯所代替。更好的是，烷基上的三个氢原子中至少有两个被氟代替，更好的是四个氢原子中至少有三个被氟代替，最好的是所有氢原子被氟代替，形成全氟化烷基。

- 15 式 2a 和 2b 的氟化芳基可含有 6-22 个环上碳原子，较好是 6 个环上碳原子，其中每个芳基的至少一个，较好是至少两个环上碳原子被氟原子或者高度氟化或全氟化的烷基（如上述定义，如 CF_3 ）所取代。

用于本发明实践的阴离子的例子包括：

- ($\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2$) $_2\text{N}^-$, ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2$) $_2\text{N}^-$, ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2$) $_3\text{C}^-$, (CF_3SO_2) $_3\text{C}^-$, (CF_3SO_2) $_2\text{N}^-$.
- 20 ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2$) $_3\text{C}^-$, (CF_3SO_2) $_2(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{C}^-$, (CF_3SO_2)($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2$) N^- ,
- $[(\text{CF}_3)_2\text{NC}_2\text{F}_4\text{SO}_2]_2\text{N}^-$, (CF_3) $_2\text{NC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{C}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, (3,5-二(CF_3) C_6H_3) SO_2N^- SO_2CF_3 ,



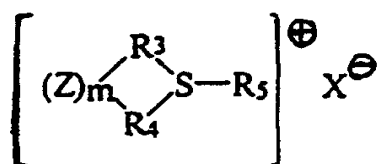
等。更好的阴离子描述于化学式 X，其中 R_f 是含 1-4 个碳原子的全氟烷基。

Ar_1 和 Ar_2 芳基可任选地包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、氧茚基等）。如有必要，芳基还可以被一个或多个非碱性基团取代，如果这些基团与环氧化物和羟基官能团是基本上不反应的。

5 有用的芳族碘鎓配盐在美国专利 5,256,828 中有更完整的说明。

用于本发明的芳族碘鎓配盐只有在紫外线光谱区中是光敏的。然而，它们可以用用于已知可光解的有机卤素化合物的敏化剂敏化至光谱的近紫外和可见光区域。敏化剂的说明性例子包括芳族胺和有色的芳族多环烃，如美国专利 4,250,053 中所述。

10 适用于本发明的芳族硫配盐催化剂具有以下通式：



式中，

R_3 、 R_4 和 R_5 可以相同或不同，只要至少一个基团是芳族的。这些基团选自含 4 个至约 20 个碳原子的芳族部分（如取代和未取代的苯基、噻吩基和呋喃基）和含 1 个至约 20 个碳原子的烷基。术语“烷基”包括取代的烷基（如取代基例如是卤素、羟基、烷氧基和芳基）。 R_3 、 R_4 和 R_5 较好都是芳族基团；

Z 、 m 和 X 均如以上对碘鎓配盐中的定义。

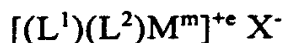
如果 R_3 、 R_4 或 R_5 是芳基，它可任选地具有一个或多个稠合苯并环（如萘基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、苯并呋喃基、氧茚基等）。如有必要，芳基还可以被一个或多个非碱性基团取代，如果这些基团与环氧化物和羟基官能团是基本上不反应的。

较佳的硫盐是三芳基取代的盐，如六氟锑酸三苯基硫和六氟锑酸对(苯基(苯硫基)二苯基硫。六氟锑酸三苯基硫(Ph_3SSbF_6)是最佳的催化剂。有用的硫盐更全面地说明于美国专利 5,256,828 中。

25 用于本发明的芳族硫配盐只有在紫外线光谱区中是光敏的。然而，它们可以用选定的一组美国专利 4,256,828 和 4,250,053 中所述的敏化剂敏化至光谱的近紫外和可见光区域。

用于本发明的合适的可光活化的有机金属配盐包括美国专利 5,059,701、

5,191,101 和 5,252,694 中所述的配盐。所述有机金属阳离子的盐具有以下通式：



式中， M^m 表示选自周期表 IVB、VB、VIB、VIIB 和 VIII 族元素的金属原子，较好是 Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe 和 Co； L^1 表示一个也没有，一个或两个提供 π 电子的配位体，可以是相同或不同的配位体，选自取代和未取代的无环和环状不饱和化合物和基团，取代和未取代的碳环芳族和杂环芳族化合物，每种化合物和基团都能够向金属原子 M 的价电子层提供 2 个至 12 个 π 电子。较好是 L^1 选自取代和未取代的 η^3 -烯丙基、 η^5 -环戊二烯基、 η^7 -环庚三烯基化合物，以及选自 η^6 -苯和取代的 η^6 -苯化合物（如二甲苯）的 η^6 -芳族化合物，和含 2-4 个稠环的化合物，每种化合物能够向 M^m 的价电子层提供 3-8 个 π 电子； L^2 表示一个也没有，或者 1-3 个提供偶数数目的 σ 电子的配位体，可以是相同或不同的配位体，选自一氧化碳、亚硝鎓离子、三苯膦、三苯腈和磷、砷和锑的衍生物，条件是 L^1 和 L^2 贡献给 M^m 的电荷总量产生对配盐的净残留正电荷为 e ， e 是值为 1 或 2 的整数，是配阳离子的残留电荷；如上所述，X 是含卤素的配阴离子。

用于环氧树脂的一些热活化的固化剂可用于本发明，例如通过参与与环氧化物的化学反应而实现环氧化物的固化和交联的化合物。这些固化剂宜在发生组分混合的温度下是热稳定的。

合适的热固化剂包括脂族和芳族的伯胺和仲胺，如二(4-氨基苯基)砒、二(4-氨基苯基)醚和 2,2-二(4-氨基苯基)丙烷；脂族和芳族叔胺，如二甲基氨基丙胺和吡啶；季铵盐，特别是吡啶鎓盐，如六氟磷酸 N-甲基-4-甲基吡啶鎓；铊盐；芴二胺，如美国专利 4,684,678 中所述；三氟化硼配合物，如 $BF_3 \cdot Et_2O$ 和 $BF_3 \cdot H_2NC_2H_5OH$ ；咪唑，如甲基咪唑；胍，如己二胍(adipohydrazine)；和胍，如四甲基胍和双氰胺（氰基胍(cyanoguanimide)，常称为 DiCy）。

特别可用于本发明的其它高温热环氧催化剂包括简单的吡啶鎓，喹啉鎓，吲哚鎓(indolinium)，烷基、芳基和烷芳基铵，铊盐和磷盐。这些催化剂在 250-350 °C 温度范围内是环氧化物阳离子聚合反应的有效引发剂。因为这些高放热温度，这些催化剂特别适用于挤出温度为 200 °C 或更高。组合物在挤出机中是稳定的（即不固化），消除了由加工步骤中交联可能带来的问题。有用的铵盐和磷盐说明于待批专利 USSN 08/782,476 中。

用于本发明的催化剂的存在量可以是 0.01-10%(重量)，以整个环氧树脂组

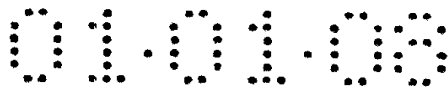
合物计, 较好是 0.1-5%(重量), 最好是 0.5-3%(重量)。催化剂可以于最高约 150℃ 的温度以粉末形式加入选定的环氧组分中。该操作无需溶剂。加入时间可以为 10-20 分钟, 这与环氧/催化剂体系有关。然后, 环氧/催化剂可以泵入用于熔融加工步骤的挤出机中。或者, 可以在熔融混合时将催化剂直接加入热塑性/环氧混合物中。

还可以向本发明的组合物中加入多种辅助剂, 以改变最终材料的物理特性。有用的辅助剂包括触变剂, 如热解法二氧化硅; 增强色调的颜料, 如氧化铁、炭黑和二氧化钛; 填料, 如云母、二氧化硅、针状硅灰石、碳酸钙、硫酸镁和硫酸钙; 导电和/或导热的填料, 包括金属颗粒、石墨、和涂有金属的微球; 短纤维和须晶, 包括玻璃和碳; 粘土, 如膨润土; 玻璃珠和玻璃泡; 增强材料, 如有机纤维和无机纤维(如聚酯、聚酰亚胺、玻璃纤维、聚酰胺(如聚(对苯二甲酰对苯二胺)、碳纤维和陶瓷纤维)的单向织造和非织造的织物。

本发明的组合物可通过分批过程或连续过程加以制备。

分批过程可如下进行: 向经预热的混合机中加入固态热塑性材料和增粘剂, 所述混合机例如是配有如凸轮或 Σ 形叶片的 Brabender 混合机(C.W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, NJ)。搅拌约 5 分钟后, 热塑性材料熔融, 边连续搅拌边加入环氧化物和用于环氧化物的固化剂的混合物。搅拌所得混合物以确保完全混合, 持续时间和温度应短于和低于会基本上固化环氧组分的时间和温度, 当该混合物仍保持熔融时从混合机中将其取出。然后, 将混合物模制、成形、成型或压制成为所需的最终结构。接着对已成型的物体进行辐照和/或加热, 以固化环氧树脂组分。特别是当需要薄片或薄膜时, 可以将熔融物质压入经加热的平板压机(如 Carver 实验室压机(F. Carver, Inc., Wabash, IN))。

连续过程用挤出机进行, 例如双螺杆挤出机, 配有下游进出口、静态混合器和合适的出口孔(薄膜模头、片材模头、纤维模头、异型材模头等), 如果合适, 还可配有引出辊或流延辊和收卷辊。流延辊可以被冷却或者通过恒温装置保持在设定温度。向挤出机的入口端加入固态热塑性材料和增粘剂, 加工使用的温度分布适合于热塑性材料, 基本上不会固化环氧组分, 并考虑到加工时材料在挤出机中的停留时间。较好的是将热塑性材料和增粘剂预混合, 或者制成粒料形式的共混物。通过齿轮泵或注射泵注入环氧组分。将引



出的线速度调节至适合于输出（片材，纤维等），通常约为 0.5-200 米/分钟。

可以用任何恰当的方式固化该环氧化物。较好是固化方式不会对组合物的其它组分产生不利影响，例如使其它组分发黄或变弱。

5 在需要于挤出后（即在热塑性聚合物冷却和固化之前）立即对环氧化物进行热固化的情况下，可以在模口或浇铸轮上直接对挤出物进行进一步加热。当需要在热塑性聚合物冷却和固化之后才固化环氧化物时，热源可以放置在紧挨着引出辊之前。最后，在不需要于挤出后进行环氧化物固化的情况下，则无需这类加热装置。

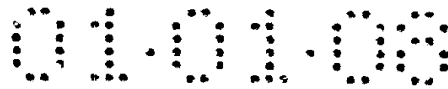
10 在需要于挤出后（即在热塑性聚合物冷却和固化之前）立即对环氧化物进行光固化的情况下，可以在模口处直接对经加热的挤出物进行紫外线辐照。辐照可以用多种市售 UV 源中的任一种来完成，例如一个或多个 Fusion Systems D 或 H 灯泡（得自 Fusion UV 固化系统，Rockville, MD）或 Sylvania BL 350 灯泡。当需要在热塑性聚合物冷却和固化之后才固化环氧化物时，光源可以放置在紧挨着引出辊之前。最后，在不需要于挤出后立即进行环氧化物固化的情况下，则无需这类辐照装置，并预防免受紫外线照射。

15 由片材模头得到的膜当其从模头中出来时可以进行单向或双向拉伸，这包括在本发明的范围内。固化如上所述可以在拉伸前、拉伸时或拉伸后进行。

20 当膜被用作粘合剂或涂层时，材料可以未固化的状态施用到最终底材上作为片材，并通过施加热、压力、紫外光或其结合来就地固化。

25 组合物可以较好是被吹制成微纤维并形成非织造的织物。这可以通过任何合适的方法来完成，例如美国专利 3,338,992 (Kinney)、3,502,763 (Hartmann)、3,692,618 (Dorschner 等)和 4,405,297 (Appel 等)中所述的方法。这些方法包括纺粘法和熔喷法。用于制备纤维（尤其是微纤维）及其非织造织物的较佳方法是熔喷法。例如，多层微纤维的非织造织物及其制备的熔喷法揭示于美国专利 5,176,952 (Joseph 等)、5,232,770 (Joseph)、5,238,733 (Joseph 等)、5,258,220 (Joseph)、5,248,455 (Joseph 等)中。这些和其它的熔融法可用于形成本发明的非织造织物。

30 熔喷法是特别好的，因为它们形成自粘合的织物，这类织物通常无需进一步加工来将纤维粘合在一起。这类方法使用了热（如等于或约为比聚合物熔融温度高出 20-30℃）的高速空气来拉长和拉细从模头中出来的挤出聚合物



材料，它在拉出模头一段较短的距离后通常会固化。所得的纤维被称为熔喷法纤维，通常是大致连续的。它们在离开模孔和收集表面之间通过纤维缠结形成粘结性织物，这部分是由夹带纤维的湍动气流造成的。

5 经固化或部分固化的纤维形成缠结纤维的联锁网络，被收集作为粘结性织物。收集表面可以是实心或多孔表面，可以是平面或鼓、运送带等。如果使用多孔表面的话，收集表面的背面可处于真空区或低压区，以助于纤维的淀积。收集体离模头面的距离通常约为 7-130 厘米(cm)。将收集体移至更靠近模头面（如约 7-30 cm）会得到纤维间粘结更强且膨松性更差的织物。

10 所形成的聚合物纤维的尺寸在很大程度上取决于拉细用气流的速度和温度、孔口直径、熔体流的温度和每一孔口的总流量。一般来说，所形成纤维的直径不大于约 10 微米，尽管用熔喷法可制得较粗的纤维（如最多约 50 微米或更粗），用纺粘法可制得直径最多约为 100 微米的纤维。所形成的织物可具有任何合适的厚度以用于所需和预定的最终应用。通常约 0.01-5 cm 的厚度是适合于大多数用途的。

15 本发明的纤维可以与其它纤维混合，所述其它纤维例如切断纤维，包括无机纤维和有机纤维，如热塑性纤维、碳纤维、玻璃纤维、矿物纤维或有机粘合剂纤维。本发明的纤维还可以与颗粒材料（如吸着剂颗粒材料）混合。一般通过将颗粒材料或其它纤维夹带在气流中，然后使其与纤维流相交而在收集纤维之前进行。或者，其它聚合物材料可以与本发明的纤维同时熔融加工，形成含有多于一种经熔融加工纤维（较好是熔喷微纤维）的织物。具有
20 多于一种纤维的织物本文中被称为具有杂混结构(commingled constructions)。在杂混结构中，多种纤维可紧密混合，形成大致均匀的横截面，或者它们可位于单独层中。织物的性能可通过所用不同纤维的数目、所用纤维内部的层的数目和层的排列而改变。其它材料，如表面活性剂或粘合剂也可在收集前、
25 收集时或收集后加入织物中，例如通过使用喷雾嘴。

本发明的非织造织物可用来制备粘合剂制品，如胶带，包括医用级胶带，标签，绷带等。也就是说，本发明的压敏粘合剂非织造织物可用作背衬（如纸、聚合物膜、或者织造或非织造的织物）上的粘合剂层，形成粘合剂制品。例如，本发明的非织造织物可层压到背衬的至少一个主表面上。该非织造织
30 物形成了粘合剂制品的压敏粘合剂层。

本发明可用作压敏粘合剂。本发明还可用作在施用后保持透气性的非织

造压敏粘合剂。

用以下实施例进一步说明本发明的目的和优点，但这些实施例中引用的具体材料及其用量以及其它条件和细节不应看做是对本发明不恰当的限制。

5

实施例

以下实施例中使用了这些材料：

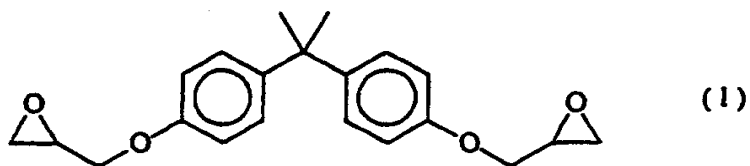
Kraton™ D1107 (得自 Shell Chemicals, Inc., Houston, TX) 是一种热塑性的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

10 聚 α -辛烯(PAO)，可用本领域已知的合成技术制得，如揭示于美国专利 5,202,361，第 7 栏第 53 行-第 8 栏第 35 行。此处所用 PAO 的特性粘数为 2.67 dl/g。

Escorez™ 1310LC (得自 Exxon Chemicals, Houston, TX) 是 C5 树脂增粘剂的共混物。

P-90 (得自 Arakawa Chemical USA Inc.) 是脂族增粘剂。

15 Epon™ 828 (得自 Shell Chemicals, Inc., Houston, TX) 是芳族环氧化物，更具体是 Epon™ 系列双酚 A 二缩水甘油醚中的一种：



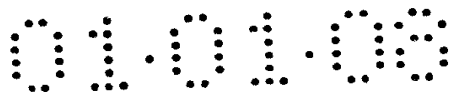
ERL™ 4221 (得自 Union Carbide Corp., Danbury, CT) 是脂环族环氧化物，即 3,4-环氧环己烷羧酸 3,4-环氧环己基甲酯，在室温下是液态。

20 Tigum 橡胶条得自 Belt Services Corp., Earth City, Missouri。

所用的环氧光催化剂是用 US 2,807,648 中所述方法合成的三芳基铈光催化剂、 $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ 。

所用的环氧热催化剂是 Amicure CG-1400 (得自 Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA)，它主要是氰基胍 $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NHCN}$ 。

25 通常按照 ASTM D 3330-96 (PSTC-1) 进行剥离粘合力评定。除了另外指出，将 15.24 cm × 1.27 cm 的样品辊压在清洁的玻璃上，使其平衡 1 小时。用型号为 SP-101A 的滑移/剥离试验机 (Imass Instruments, Inc., Hingham, Mass.) 在温度为 21°C 和相对湿度为 50% 的条件下以 30 cm/min 剥离速率进行 180° 剥



离，得到剥离值。所报道的数据为两次至四次重复试验的平均值。

通常按照 ASTM 3654-96 (PSTC-7)进行落重剪切(drop shear)评定。除非另外指出，将 2.54 cm×2.54 cm 的样品粘贴到不锈钢试样上，悬挂 1 千克的重物，记录至完全断裂的时间。

5

实施例 1

下述的样品 A-K 是 Kraton™ D1107 热塑性材料、Escorez™ 1310LC 增粘剂、Epon™ 828 环氧化物、Amicure™ CG-1400 固化剂（相对于环氧化物 5%(重量)）和溶剂的混合物，其组成如表 I 所示：

10

表 I

样品	热塑性材料 (克)	增粘剂 (克)	环氧化物 (克)	固化剂 (克)	溶剂 (克)
A	15	15	3.0	0.15	132*
B	15	15	6.0	0.30	144*
C	20	10	3.0	0.15	132*
D	20	10	6.0	0.30	144*
E	24.0	6.0	3.0	0.15	132*
F	24.0	6.0	6.0	0.30	144*
G	7.5	7.5	1.5	0.08	66**
H	7.5	7.5	3.0	0.15	72**
I	7.5	7.5	1.5	0.08	66**
J	7.5	7.5	3.0	0.15	72**

*甲苯，**四氢呋喃（THF）

15 将样品 A-F 用手工涂覆到 4 密耳(0.1 mm)厚的 PET 背衬上，使其干燥后得到厚度为 1 密耳 (0.025 mm)的涂层。接着用 5 kg 辊压轮将胶带辊压到 tigrum 橡胶上。然后对样品 A 和 B 具有附加 tigrum 的一些胶带夹在涂有特氟隆的钢板之间，于 177℃加热 15 分钟，由此进行热固化。以 30 厘米/分钟进行剥离试验，重复 4 次。一旦剥离，样品 A、B 和 D 将一些粘合剂转移到橡胶底材

上，而样品 C、E 和 F 显示了粘合剂完整地转移至橡胶底材。平均结果示于表 II：

表 II

样品	剥离，未固化的 (N/dm)	剥离，经固化的 (gm/cm)
A	109	85
B	141.7	92.7
C	13.1	**
D	54.5	**
E	NA*	**
F	13.1	**

* 脱层太严重以致无法测量

** 未测量

5

用手工将样品 G-J 涂覆在 4 密耳(0.1 毫米)厚的 PET 背衬上，使其干燥后得到涂层厚度是 G 和 H 为 5 密耳 (0.125 毫米)，I 和 J 为 3 密耳 (0.075 毫米)。接着用 5 kg 辊压轮将胶带辊压到 tigum 橡胶上。然后将具有附加 tigum 的一些胶带夹在涂有特氟隆的钢板之间，于 177℃ 加热 15 分钟，由此进行热固化。

10 以 30 厘米/分钟进行剥离试验，重复 3 次或 4 次。一旦剥离，样品 G-J 的大部分粘合剂转移到橡胶底材上。平均结果示于表 III：

表 III

样品	剥离，未固化的 (N/dm)	剥离，经固化的 (N/dm)
G (5 密耳, 0.125 毫米)	150.4	126.4
H (5 密耳, 0.125 毫米)	135.2	121.0
I (3 密耳, 0.075 毫米)	133.0	100.3
J (3 密耳, 0.075 毫米)	121.0	94.8

实施例 2

使用具有 12 个段的 30 毫米 Werner & Pfleiderer (ZSK-30)同向旋转双螺杆挤出机 (Werner & Pfleiderer, Germany) 进行三种配方的涂覆试验。挤出机具有在第 2、4、6 和 8 段中的向前捏和段和在其余段中的向前传输元件。螺杆速度为 250 RPM, 热塑性材料流速保持在 4.5 千克/小时。

使用增粘的 Kraton 粒料以便于进料。增粘性粒料购自 H.B. Fuller Company (St. Paul, MN), 由 50%(重量) Kraton™ D1107 和 50%(重量) Escorez 1310LC™ 组成, 并具有少量的滑石粉以防粘结。将液态 Epon™ 828 用作环氧化物, 2%(重量)光催化剂加入环氧化物中。用减重加料器将增粘的 Kraton 粒料加入挤出机的第 1 段中。用 Zenith 齿轮泵 (Zenith Pumps Div., Parker Hannifin Corp., Sanford, NC) 将环氧化物加入第 5 段中。下述用于样品 P (比较例)、Q 和 R 的热塑性材料/增粘剂/环氧化物的重量比分别为 50/50/0, 50/50/5 和 50/50/10。

将约厚 30 微米的粘合剂层涂覆在厚 50 微米的 PET 膜上。样品 P、Q 和 R 都挤出良好, 基本上未存在问题和缺陷。样品 Q 和 R 当从模头出来时是透明的, 逐渐变得混浊。不受限于理论, 混浊被认为反映了 PSA 冷却时热塑性相和环氧化物相的分离。

使一些样品保持未固化, 而一些样品通过暴露于 0.5 J/cm^2 UV-A 然后加热至 100°C 10 分钟来进行固化。以 30 厘米/分钟对经固化和未经固化的样品进行剥离试验, 重复 7 次。平均结果示于表 IV:

表 IV

样品	剥离, 未经固化的 (N/dm)	剥离, 经固化的 (N/dm)
P (比较例)	89.8	77.8
Q	56.5	75.9
R	4.7	68.6

此外, 在样品 P、Q 和 R 上进行剪切试验, 每个样品进行两次。对于所有三种样品, 落重剪切时间超过 10,000 分钟。

进行附加的剪切试验以比较样品 P 和 R 的高温性能。将样品材料涂覆在 50 微米厚的 PET 背衬上, 置于 2.54 cm 的方形不锈钢剪切板上, 辊压 4 次,

加热至 180℃，然后处于透过背衬的 1 J/cm² UV-A 辐照下，在 1、2、4 或 8 克的重量下置于 180℃ 的烘箱中。对这些样品进行剪切试验。被测量的剪切时间报道于表 V 中：

5

表 V

样品	剪切时间 (分钟)			
	1 克重量	2 克重量	4 克重量	8 克重量
P	28	12	5.5	3.5
R	134	36	19.5	13

也对用 tigum 橡胶作为底材的样品 R 进行剥离试验。用 2 kg 辊压轮将样品 R 的未经固化胶带辊压在 tigum 橡胶上。然后使具有附加 tigum 的一些胶带处于透过背衬的 1 J/cm² UV-A 辐照下进行固化。对这些组的样品以 30 厘米/分钟进行剥离试验，重复 8 次。平均结果示于下表 VI 中。

10

对于用 tigum 橡胶底材的样品 R，在对该底材和样品加热之后对其进行附加的剥离试验。使一些样品 R 胶带处于透过背衬的 1 J/cm² UV-A 辐照下进行固化，一些胶带保持未固化。然后用 2 kg 辊压轮将样品 R 经固化和未经固化的胶带辊压在 tigum 橡胶上。将这些样品置于 28 克重物下，于 177℃ 加热 20 分钟。在室温下冷却之后，以 30 厘米/分钟进行剥离试验，重复 4 次。平均结果示于表 VI：

15

表 VI

样品	剥离，未经固化的 (N/dm)	剥离，经固化的 (N/dm)
R, 不加热	32.7	88.4
R, 177℃	70.9	160

当对熔融状态的组合物进行光固化时，发现性能有较大的提高。不希望受到理论的束缚，认为环氧化物一旦固化就变得能混溶在热塑性相中，得到

20

类似于半互穿网络的结构。

实施例 3

- 用 PAO 和 P-90 增粘剂重复实施例 2 的过程，不同的是 PAO 和增粘剂分别如下加入：PAO 的流量保持 10 磅/小时。用保持于 365°F 的 4" Bonnot 单螺杆挤出机将 PAO 加入第 1 段，将增粘剂熔融并用 Zenith 齿轮泵加入第 3 段。用 Zenith 齿轮泵将液态环氧化物加入第 5 段。在涂覆之后，使样品处于剂量为 0.5 J/cm² 的 UV A 辐照下 UV 固化 7 天。样品 T-W 和比较例 S 中报道的组合物和试验结果示于表 VII：

10

表 VII

	材料	重量比	剥离，经固化的 (N/dm)	落重剪切，经固化的 (分钟)
S	PAO/P-90	100/30	42	21
T	PAO/P-90/828	100/30/5	24	78
U	PAO/P-90/828	100/30/7	36	112
V	PAO/P-90/4221	100/30/5	32	47
W	PAO/P-90/4221	100/30/20	37	56

这些结果显示了本发明的材料具有可接受的剥离值和大为改进的剪切值。

实施例 4

- 15 在本实施例中，由表 VIII 中所示的组合物制得吹制微纤维(BMF)织物：

表 VIII

样品	热塑性材料 (重量份)	增粘剂 (重量份)	环氧化物 (重量份)
X (比较例)	50	50	0
Y	50	50	10
Z	50	50	26

所用的热塑性材料和增粘剂为 Kraton™ D1107 和 Escorez 1310LC™, 以增粘性 Kraton™ 粒料提供。环氧组分为 ERL™ 4221, 向其中加入 2%(重量)(相对于环氧化物的重量)的 $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ 。

用 3/4" (1.9 厘米)的 Brabender 挤出机制备 BMF 样品。挤出机和模头温度为 180℃。将增粘性 Kraton™ 粒料加入挤出机的进料口。用 Zenith 齿轮泵 (Zenith Pumps Div., Parker Hannifin Corp., Sanford, NC) 将液态环氧化物计量加入挤出机的进料口。两种材料的进料非常好。流速保持在 2.0 千克/小时。以 20 厘米的收集距离在涂有聚硅氧烷的剥离纸上收集均匀的 25 厘米织物, 涂层重量为 30 克/米²。

10 在收集之后, 将非织造织物层压在 PET 膜上, 处于 1 J/cm² 的 UV-A 辐照下, 然后加热至 80℃ 10 分钟进行固化。

通过分析 BMF 织物的 50 倍光学显微照片测量粘合剂材料的表面积覆盖率。用得自 NIH, Bethesda, MD 或其网址 www.nih.gov 的 NIH 图象软件来进行分析。结果示于下表 VIII 中。不希望受到理论的束缚, 随环氧含量增加观察到的表面积覆盖率增加可能是由于流量增加的缘故。

以 30 厘米/分钟进行剥离试验, 重复 7 次。用 2.54 厘米的方形样品在前文所报道的条件下进行落重剪切试验, 重复 2 次。结果示于表 IX。

表 IX

样品	表面积覆盖率 (%)	剥离 (N/dm)	剪切时间 (分钟)
X (比较例)	47	41.4	58
Y	55	47.1	59
Z	58	43.4	116

20

在以下试验中测试本发明的 BMF 压敏粘合剂保持其多孔性的能力。将样品 X (比较例)和 Z 层压到 PET 膜上, 并用第二层 PET 膜覆盖。在室温下以 1 J/cm² UV-A 辐照对样品进行照射。然后将这些样品置于被加热至 180℃ 的热压机中, 以 1 吨加压 30 秒。样品 Z 保持可见的多孔性, 而样品 X (比较例)熔融并聚结形成均匀且无孔的涂层。然后用 180° 剥离以 25 厘米/分钟进行剥离试验。对于两种样品, 剥离力为 1 千克/厘米。然而, 样品 Z 显示不规则且断续的剥离,

01.01.03

表明其多孔性质，而样品 X 显示流畅的剥离。

在不偏离本发明范围和原理的情况下，本领域技术人员显然可以对本发明做出多种改进和变化。应该理解，本发明不限于上文所述的说明性实施方案。