



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101970556 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 27

(21) 申请号 200980108940. X

C09J 109/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 01. 06

C09J 123/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09J 123/08 (2006. 01)

102008004388. 5 2008. 01. 14 DE

C09J 123/22 (2006. 01)

C09J 201/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08K 7/22 (2006. 01)

2010. 09. 14

(56) 对比文件

(86) PCT申请的申请数据

CN 1956845 A, 2007. 05. 02, 说明书摘要,

PCT/EP2009/050072 2009. 01. 06

[0027], [0035], [0039], [0042], [0050], [0075]-[0079] 段.

(87) PCT申请的公布数据

CN 1956845 A, 2007. 05. 02, 说明书摘要,

W02009/090119 DE 2009. 07. 23

[0027], [0035], [0039], [0042], [0050], [0075]-[0079] 段.

(73) 专利权人 德莎欧洲公司

地址 德国汉堡

US 5264467 A, 1993. 11. 23, 表 3.

(72) 发明人 阿克塞尔·伯梅斯特

CN 1537136 A, 2004. 10. 13, 全文.

克里斯琴·克雷夫特

EP 0257984 A2, 1988. 03. 02, 全文.

弗兰齐斯卡·扎马斯利

审查员 田野

萨拜因·索梅尔 斯蒂芬·本兹

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(51) Int. Cl.

C08J 9/32 (2006. 01)

B29C 70/66 (2006. 01)

C09J 107/00 (2006. 01)

C09J 109/02 (2006. 01)

权利要求书3页 说明书28页 附图4页

(54) 发明名称

发泡粘合剂、更具体为压敏粘合剂、及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明涉及那些包含膨胀微珠的粘合剂, 更具体涉及这类压敏粘合剂, 与同样涂布重量和组成的、且通过破坏膨胀微珠所产生的孔穴而消泡的粘合剂的粘着强度相比, 包含膨胀微珠的粘合剂的粘着强度降低不超过 30 %, 优选不超过 20 %, 更优选不超过 10 %。

1. 粘合剂,该粘合剂被成型为层,该粘合剂包括膨胀微珠,该包含膨胀微珠的粘合剂与同样涂布重量和组成的、且通过破坏膨胀微珠所产生的孔穴而消泡的粘合剂的粘着强度相比,包含膨胀微珠的粘合剂的粘着强度降低不超过 30%;所述粘合剂成型为层是通过成型装置进行的,其中膨胀微珠被压回到粘合剂的聚合物基质中。

2. 权利要求 1 的粘合剂,其中所述粘合剂为压敏粘合剂。

3. 权利要求 1 的粘合剂,其中该包含膨胀微珠的粘合剂与同样涂布重量和组成的、且通过破坏膨胀微珠所产生的孔穴而消泡的粘合剂的粘着强度相比,包含膨胀微珠的粘合剂的粘着强度降低不超过 20%。

4. 权利要求 1 的粘合剂,其中该包含膨胀微珠的粘合剂与同样涂布重量和组成的、且通过破坏膨胀微珠所产生的孔穴而消泡的粘合剂的粘着强度相比,包含膨胀微珠的粘合剂的粘着强度降低不超过 10%。

5. 权利要求 1 所述的粘合剂,其特征在于,与同样涂布重量和组成的、通过破坏膨胀微珠所产生的孔穴而消泡的粘合剂的粘着强度相比,包含膨胀微珠的粘合剂的粘着强度并未降低。

6. 权利要求 1 所述的粘合剂,其特征在于,与同样涂布重量和组成的、且通过破坏膨胀微珠所产生的孔穴而消泡的粘合剂的粘着强度相比,包含膨胀微珠的粘合剂的粘着强度较高。

7. 权利要求 1 所述的粘合剂,其特征在于,与同样涂布重量和组成的、且通过破坏膨胀微珠所产生的孔穴而消泡的粘合剂的粘着强度相比,包含膨胀微珠的粘合剂的粘着强度高 10%至 30%。

8. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的粘合剂,其特征在于,所述粘合剂的表面粗糙度小于或等于 $10\mu\text{m}$ 。

9. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的粘合剂,其特征在于,空心微珠发泡前,所述粘合剂中未发泡空心微珠的量为大于 0 重量%且小于或等于 20 重量%,在上述各情况下重量百分比均以粘合剂的总混合物重量为准计。

10. 权利要求 9 所述的粘合剂,其特征在于,空心微珠发泡前,所述粘合剂中未发泡空心微珠的量为大于 0.5 重量%,在上述各情况下重量百分比均以粘合剂的总混合物重量为准计。

11. 权利要求 9 所述的粘合剂,其特征在于,空心微珠发泡前,所述粘合剂中未发泡空心微珠的量为 1.5 重量%至 10 重量%,在上述各情况下重量百分比均以粘合剂的总混合物重量为准计。

12. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的粘合剂,其特征在于,用空心微珠发泡的粘合剂的密度与同样涂布重量和组成的、通过破坏膨胀微珠所形成的孔穴而消泡的粘合剂的密度比小于 0.8。

13. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的粘合剂,其特征在于,所述粘合剂由天然橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、丁基橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、苯乙烯嵌段共聚物、聚烯烃、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、丙烯酸酯或者上述聚合物的配混物构成。

14. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的粘合剂,其特征在于,所述粘合剂与一种或多种添加剂和/或与一种或多种填料共混,所述添加剂诸如老化抑制剂、交联剂、光稳定剂、臭氧

保护剂、脂肪酸、树脂、增塑剂和硫化剂、电子束固化促进剂或 UV 引发剂,所述填料诸如炭黑、氧化锌、二氧化硅、硅酸盐、白垩以及实心珠或空心珠。

15. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的粘合剂,其特征在于,所述粘合剂通过电离辐射而全部或部分地进行过化学或物理交联。

16. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的粘合剂,其特征在于,所述空心微珠在 25℃ 时的直径为 3 μm 至 40 μm 。

17. 权利要求 16 所述的粘合剂,其特征在于,所述空心微珠在 25℃ 时的直径为 5 μm 至 20 μm 。

18. 权利要求 1 所述的粘合剂,其中所述微珠是具有热塑性聚合物外壳的弹性空心球。

19. 包含膨胀微珠的压敏粘合剂的制备方法,其中

将用于形成粘合剂的诸组分如聚合物、树脂或填料在第一混合装置中混合,

将混合后的粘合剂从第一混合装置转移至第二混合装置中,同时,向第二混合装置中供入未膨胀的空心微珠,所述微珠是具有热塑性聚合物外壳的弹性空心球;

在第二混合装置中或在第二混合装置的出口处使空心微珠膨胀,

将粘合剂混合物与膨胀后的空心微珠一起在成型装置中成型为层,

将粘合剂混合物连同膨胀后的空心微珠一起在需要情况下涂布至网状衬料上。

20. 包含膨胀微珠的压敏粘合剂的制备方法,其中

将用于形成粘合剂的诸组分如聚合物、树脂或填料与未膨胀的空心微珠在第一混合装置中在超大气压力下混合,并加热至低于空心微珠膨胀温度的温度,所述微珠是具有热塑性聚合物外壳的弹性空心球;

将混合后的粘合剂从第一混合装置转移至第二装置,并在超大气压力下加热至膨胀温度,

在第二装置中或在第二装置的出口处使空心微珠膨胀,

将粘合剂混合物连同膨胀的空心微珠一起在辊涂机中成型为层,

将粘合剂混合物连同膨胀微珠一起在需要情况下涂布至网状衬料或防粘材料上。

21. 包含膨胀微珠的压敏粘合剂的制备方法,其中

将形成粘合剂的诸组分如聚合物、树脂或填料与未膨胀微珠在第一混合装置中混合,并在超大气压力下加热至膨胀温度,所述微珠是具有热塑性聚合物外壳的弹性空心球;

使空心微珠在所述混合装置的出口处膨胀,

将粘合剂混合物连同膨胀微珠一起在辊涂机中成型为层,

将粘合剂混合物连同膨胀微珠一起在需要情况下涂布至网状衬料或防粘材料上。

22. 权利要求 19 至 21 中任一项所述的压敏粘合剂制备方法,其特征在于,粘合剂在辊涂机中成型并涂布至所述衬底上。

23. 权利要求 19 至 21 中任一项所述的压敏粘合剂制备方法,其特征在于,成型装置中所成型发泡粘合剂的层厚度小于或等于膨胀微珠的直径。

24. 权利要求 19 至 21 中任一项所述的压敏粘合剂制备方法,其特征在于,网状衬底上粘合剂胶带中粘合剂的厚度为 20 μm 至 3000 μm ,或者以 20 μm 至 2000 μm 涂布至防粘材料上。

25. 权利要求 24 所述的压敏粘合剂制备方法,其特征在于,网状衬底上粘合剂胶带中

粘合剂的厚度为 40 μm 至 150 μm , 或者以 20 μm 至 2000 μm 涂布至防粘材料上。

26. 权利要求 19 至 21 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述第一混合装置为连续装置,

所述第二混合装置为单螺杆挤出机, 和 / 或

粘合剂与膨胀微珠一起成型为衬底层的所在成型装置为压延机、辊涂机或由辊和固定刮片形成的辊隙。

27. 权利要求 26 所述的方法, 其特征在于, 所述第一混合装置为行星式滚筒挤出机、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机或者销式挤出机。

28. 权利要求 19 至 21 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述第一混合装置为间歇装置,

所述第二混合装置为单螺杆挤出机, 和 / 或

粘合剂与膨胀微珠一起成型为衬底层的所在成型装置为压延机、辊涂机或由辊和固定刮片形成的辊隙。

29. 权利要求 28 所述的方法, 其特征在于, 所述第一混合装置为 Z-型捏合机或密炼机。

30. 由权利要求 19-29 中任一项所述方法制得的粘合剂。

31. 权利要求 30 的粘合剂, 所述粘合剂为自粘合剂。

32. 权利要求 30 或 31 的粘合剂在单面或双面粘合剂胶带中的用途。

33. 权利要求 32 所述的用途, 其特征在于, 以薄膜、织物或纸作衬底。

34. 权利要求 33 所述的用途, 其特征在于, 所述粘合剂涂布至防粘膜或防粘纸上。

发泡粘合剂、更具体为压敏粘合剂、及其制备方法和用途

[0001] 本发明涉及以膨胀过的中空聚合物微珠（也称空心微珠）发泡的粘合剂，更具体涉及这类压敏粘合剂及其制备方法和其更具体在粘合剂胶带中的应用。

[0002] 空心微珠发泡的（自）粘合剂已有报道并长时间为人所知。它们的特征是具有泡孔（foam cell）尺寸均一分布的明确孔结构。空心微珠发泡的（自）粘合剂是没有空腔的闭孔微泡沫体，因此它们能比敞孔型粘合剂更有效地密封敏感的物品、防备灰尘和液体介质。

[0003] 由于其挠性的热塑性聚合物外壳，这样的泡沫体具有比填充不可膨胀的、非聚合物型中空微珠（空心玻璃微珠）的泡沫体更好的顺应性。它们更适于补偿作为例如注塑所决定的标准种类的制造公差，且还由于它们的发泡特性而更能补偿热应力。

[0004] 此外，泡沫体的机械性能可进一步受到选择聚合物外壳热塑性树脂的影响。因此，例如，即使当泡沫体密度比基质密度低时，也可以制备具有比仅用聚合物基质制备的泡沫体更大的内聚强度的泡沫体。如此，典型的泡沫体性质如对粗糙基底的顺应性可以与 PSA 泡沫体的高内聚强度组合。

[0005] 相反，常规的化学或物理发泡材料对于压力和温度下的不可逆塌陷更敏感。这种情况下的内聚强度也较低。

[0006] DE 2105877C 显示由衬底构成的粘合剂胶带，该衬底在至少一面上涂布有微泡沫状压敏粘合剂且其粘合剂层包含成核剂，粘合剂层的孔闭合并完全分布于粘合剂层中。该粘合剂胶带可顺应其粘贴的不规则表面，并因此可以形成相对耐用的粘合剂粘结（adhesive bond），然而另一方面，当压缩至其原始厚度一半时，仅显示出极小的回复性。粘合剂中的孔隙提供溶剂和水从侧部进入胶缝的起始点，这是非常不希望的。此外，不可能排除溶剂或水完全渗透整个粘合剂胶带。

[0007] EP 0257984A1 公开了至少一面具有发泡粘合剂涂层的粘合剂胶带。在该粘合剂涂层内包藏小的聚合物珠，该小的聚合物珠又含有由烃构成的液体，并在升温时膨胀。自粘合剂的骨架聚合物可以由橡胶或聚丙烯酸酯构成。此处，在聚合前或聚合后添加中空微珠。包含空心微珠的自粘合剂以溶剂法加工并成型为粘合剂胶带。因此，在此情况下的发泡步骤在涂布后进行。这样获得微粗糙表面。这产生诸如更具体为非破坏的可再拆卸性和可再定位性（repositionability）等性质。由于用空心微珠发泡的自粘合剂的微粗糙表面导致的可再定位改进的效果也公开于诸如 DE 3537433A1 或 WO 95/31225A1 之类的其他说明书中。

[0008] 微粗糙表面用于产生无气泡的粘合剂粘接。该用途也在 EP 0 693 097A1 和 WO 98/18878A1 中作了公开。

[0009] 然而，微粗糙表面的有利性质总是以粘着强度和 / 或剥离强度的显著降低为代价的。因此，DE 197 30 854A1 提出用空心微珠发泡的衬底层，且为了避免损失粘着强度，又提出在发泡芯材之上和之下使用未发泡压敏自粘合剂。

[0010] 衬底混合物优选在通常用于弹性体配混的密炼机中制备。调节该混合物更具体至 Mooney 值 $ML_{1+3}(100^{\circ}\text{C})$ 在 10 至 80 范围内。在第二冷操作（cold operation）中，将可能用

到的交联剂、促进剂和所要求的空心微珠添加至混合物中。该第二次操作优选在低于 70℃ 的温度下,在捏合机、密炼机、辊式混炼机 (mixing roll mill) 或双螺杆挤出机中进行。随后将混合物在机器上挤出和 / 或压延至要求厚度。然后,在衬底两面覆以压敏自粘合剂。接着,进行热发泡步骤,并在需要的情况下交联。

[0011] 在此情况下,空心微珠可在其引入聚合物基质中之前或直至聚合物基质成型以形成衬底之后进行膨胀。

[0012] 空心微珠呈膨胀形式时,其外壳 (casing) 的厚度仅为 0.02 μm。因此,打算进行的空心微珠膨胀在微珠引入衬底材料的聚合物基质之前进行是不利的,这是因为在此情况下,引入过程中的强大的力会使很多空心微珠破裂,因而发泡度会降低。此外,部分破坏的空心微珠引起厚度波动。几乎不能实现正常的生产操作。

[0013] 因此,优选在热管道中网状 (weblike) 成型后进行发泡。然而,在此情况下,由于在发泡前全部操作中缺乏精密的恒定条件和在发泡期间在热管道中缺乏的精密恒定条件,也很可能发生平均载体 (average carrier) 厚度与期望厚度的显著偏差。特意修正厚度已不再可能。同样,还必须接受厚度的相当大的统计学偏差,这是因为空心微珠浓度和其它衬底组分浓度的局部偏差显然直接影响厚度。

[0014] 类似的方法公开于 W0 95/32851A1 中。其中提出将额外的热塑性层设置于发泡衬底和自粘合剂之间。

[0015] 这两种方法均符合高剥离强度的要求,但也自动导致产品具有较高敏感性 (susceptibility),这是因为各层在负荷下产生锚定破坏 (anchoring break)。此外,该产品的期望的顺应性明显受限,这是因为结构的发泡组分自动减少。

[0016] EP 1 102 809A1 提出一种方法,其中空心微珠在离开涂布模头之前进行部分膨胀,并在需要的情况下,通过后续步骤完成膨胀。

[0017] 该方法导致产品具有低得多的表面粗糙度,而且与此相关,导致剥离强度较少下降。然而,材料的粘性功能却大受限制。材料的高粘体系不可避免地在喷嘴钳中形成高的钳口压力 (nip pressure),其使膨胀的空心微珠压缩或变形。离开模头后,空心微珠恢复其原始形状并刺穿粘合剂表面。该效果通过提高材料粘性、降低层厚度和降低密度或增加空心微珠百分数而增强。

[0018] 本发明的目的是克服现有制备空心微珠发泡粘合剂的方法的缺点,也即,粗糙表面和甚至在低密度和 / 或高发泡率下的产生低粘着强度的缺点,或在发泡衬底情况下需要额外的后涂布 (aftercoat) 材料的缺点。

[0019] 该目的通过一种制备第一独立权利要求所述优选的包含空心微珠的压敏粘合剂的方法来实现。各从属权利要求提供本发明主题的有利实施方式、以及根据本发明制备的粘合剂在单面或双面粘合剂胶带中的用途。

[0020] 因此,本发明提供了一种粘合剂,更具体为压敏粘合剂,其包含膨胀的空心微珠,与同样涂布重量和组成的、通过破坏膨胀微珠所产生的孔穴而消泡的粘合剂的粘着强度相比,包含膨胀微珠的粘合剂的粘着强度降低不超过 30%,优选不超过 20%,更优选不超过 10%。

[0021] 根据本发明的一种优选的实施方式,与同样涂布重量和组成的、通过破坏膨胀微珠所产生的孔穴而消泡的粘合剂的粘着强度相比,包含膨胀微珠的粘合剂的粘着强度并未

降低。

[0022] 进一步优选的是,与同样涂布重量和组成的、通过破坏膨胀微珠所产生的孔穴而消泡的粘合剂的粘着强度相比,包含膨胀微珠的粘合剂的粘着强度更高,优选高 10%至 30%。

[0023] 根据另一有利的实施方式,该粘合剂的表面粗糙度小于或等于 10 μm 。

[0024] 此外,本发明还包括用于制备包含膨胀微珠的粘合剂(优选压敏粘合剂)的方法,-参见图 3-,其中

[0025] ●将用于形成粘合剂的诸组分如聚合物、树脂或填料与未膨胀微珠在第一混合装置中混合并在超大气压力下加热至膨胀温度,

[0026] ●使空心微珠在混合装置出口处膨胀,

[0027] ●将粘合剂混合物与膨胀微珠一起在辊涂机(roll applicator)中成型为层,

[0028] ●将粘合剂混合物与膨胀微珠一起在需要的情况下涂布至网状衬料或防粘材料上。

[0029] 本发明还包括用于制备包含膨胀微珠的粘合剂(更优选压敏粘合剂)的方法,-参见图 2-,其中

[0030] ●将用于形成粘合剂的组分诸如聚合物、树脂或填料与未膨胀微珠在第一混合装置中在超大气压力下混合,并加热至低于空心微珠膨胀温度的温度,

[0031] ●将混合的、更具体为均一的粘合剂从第一混合装置转移至第二装置,并在超大气压力下加热至膨胀温度,

[0032] ●使空心微珠在第二装置中或在混合装置出口处膨胀,

[0033] ●将粘合剂混合物与膨胀微珠一起在辊涂机中成型为层,

[0034] ●将粘合剂混合物与膨胀微珠一起在需要的情况下涂布至网状衬料或防粘材料上。

[0035] 本发明还提供用于制备包含膨胀微珠的粘合剂(优选压敏粘合剂)的方法,-参见图 1-,其中

[0036] ●将用于形成粘合剂的组分诸如聚合物、树脂或填料在第一混合装置中混合,

[0037] ●将混合的、更具体为均一的粘合剂从第一混合装置转移至第二混合装置,同时向第二混合装置中进料未膨胀微珠,

[0038] ●使空心微珠在第二混合装置中或在第二混合装置出口处膨胀,

[0039] ●将粘合剂混合物与膨胀微珠一起在辊涂机中成型为层,

[0040] ●将粘合剂混合物与膨胀微珠一起在需要的情况下涂布至网状衬料或防粘材料上。

[0041] 根据本发明的一种优选实施方式,粘合剂在辊涂机中成型并涂布至衬底上。

[0042] 空心微珠发泡的组合物在涂布前一般不必脱气,以便提供均一、具有内聚性的涂层图案。膨胀微珠置换了配混期间包封在粘合剂中的空气。然而,在高通量的情况下,在涂布前使组合物脱气是可取的,以便获得组分在辊隙(roll nip)中的均一装料。从理论上讲,脱气在紧靠辊涂机上游、在混合温度下并在相对于环境压力的至少 200mbar 的差压下发生。

[0043] 此外,如果是下面情形,将会是有利的:

[0044] ●第一混合装置是连续装置,更具体为行星式滚筒挤出机、双螺杆挤出机或销式挤出机 (pin extruder),

[0045] ●第一混合装置是间歇装置,更具体为 Z- 型捏合机或密炼机,

[0046] ●第二混合装置是行星式滚筒挤出机、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机或销式挤出机,和 / 或

[0047] ●其中粘合剂与膨胀微珠一起成型为衬底层的成型装置为压延机、辊涂机或由辊和固定刮片 (stationary doctor blade) 形成的辊隙 (nip)。

[0048] 用本发明方法可以进行粘合剂、更具体为自粘合剂的所有现有和文献所记载成分的无溶剂加工。

[0049] 在下文中,以特别突出的变体实施方式说明上述涵盖于本发明构思内的方法,而不希望对源于图示选择结果的任何不必要限制。

附图说明

[0050] 图 1 示出使用两个混合装置、空心微珠仅加入第二混合装置的方法,

[0051] 图 2 示出使用两个混合装置、空心微珠加入第一混合装置的方法 ;以及

[0052] 图 3 示出使用一个混合装置、空心微珠直接加入第一混合装置的方法。

[0053] 图 3 示出用于制备发泡压敏自粘合剂胶带的一种特别有利的实施方式。

[0054] 在连续混合装置例如行星式滚筒挤出机 (PWE) 中制备 (自) 粘合剂。

[0055] 为此目的,将计划形成粘合剂的起始材料 E 供入行星式滚筒挤出机 PWE1 中。同时,在配混操作期间,在超大气压力下,将未膨胀的空心微珠 MB 均匀地引入自粘合剂中。使均质生产自粘合剂所需的温度和空心微珠膨胀所需的温度相互一致起来,以便在 PWE 1 模头的出口处,由于压力降低,空心微珠便在自粘合剂 M 中发泡,在此过程中顶穿组合物表面。

[0056] 使用辊涂机 3 作为成型装置,将这种泡沫状粘合剂 M 压延并涂布至网状衬料例如防粘纸 TP 上 ;在一些情况下,还可以随后在辊隙 (roll nip) 中发泡。辊涂机 3 由刮片辊 31 和涂布辊 32 构成。防粘纸 TP 经由蘸料辊 33 被导向至涂布辊 32,从而防粘纸 TP 从涂布辊 32 获取粘合剂 K。

[0057] 同时,膨胀微珠 MB 被压入粘合剂 K 的聚合物基质中,由此产生光滑的永久性 (不可逆的) 粘合剂表面以及至多 150kg/m^3 的极低密度。

[0058] 图 2 示出更特别有利实施的发泡压敏自粘合剂胶带的制备方法。

[0059] 行星式滚筒挤出机 PWE 1 具有两个串联的混合区 11 和 12,中心锭子 (central spindle) 在混合区 11 和 12 中转动。此外,每个加热区有六个行星锭子 (planetary spindle)。在注射环 13 中加入其它起始材料,诸如增塑剂或液体树脂。

[0060] 一种适用的装置例如是产自 Bochum (德国城市名) Entex 公司的行星式滚筒挤出机。

[0061] 随后,在第二混合装置如单螺杆挤出机中,在超大气压力下,将空心微珠均匀地引入自粘合剂中,加热至高于膨胀温度且在出口处发泡。

[0062] 为此目的,将由起始材料 E 形成的粘合剂 K 在此进料至单螺杆挤出机 ESE 2 中,同时,引入空心微珠 MB。在其运转长度 21 上,单螺杆挤出机 ESE 总共具有 4 个加热区。

[0063] 一种适用的设备例如是产自 Kiener 公司的单螺杆挤出机。

[0064] 在由压力降(drop in pressure)引起的膨胀期间,在ESE 2模头的出口处,空心微珠MB顶穿组合物表面。

[0065] 使用辊涂机3,将该泡沫状粘合剂M压延并涂布至网状衬底如防粘纸TP上;在一些情况下,随后还可以在辊隙(roll nip)中发泡。辊涂机3由刮片辊31和涂布辊32构成。防粘纸TP经由蘸料辊33被导至涂布辊32,因此防粘纸TP从涂布辊32获取粘合剂K。

[0066] 同时,将膨胀的空心微珠MB压入粘合剂K的聚合物基质中,由此产生光滑的耐久性(不可逆的)粘合剂表面以及最多 150kg/m^3 的极低密度。

[0067] 图1示出更加特别有利的用于制备发泡压敏自粘合剂胶带的具体方法。

[0068] (自)粘合剂在连续混合装置如行星式滚筒挤出机(PWE)中制备。

[0069] 此处,将意欲形成粘合剂的起始材料E供至行星式滚筒挤出机PWE 1。行星式滚筒挤出机PWE 1具有两个串联的并有中心锭子在其中转动的混合区11和12。此外,每个加热区有六个行星锭子。在注射环13中加入其它起始材料如增塑剂或液体树脂。一种合适的设备例如产于Bochum城Entex公司的行星式滚筒挤出机。

[0070] 随后,在第二混合装置如单螺杆挤出机中,在超大气压力下,将空心微珠均匀地引入自粘合剂中,加热至高于膨胀温度并在出口处发泡。

[0071] 为此目的,将由起始材料E形成的粘合剂K在此供至单螺杆挤出机ESE2中,同时,引入空心微珠MB。单螺杆挤出机ESE在其运转长度21上总共具有4个加热区。

[0072] 合适的设备例如是产自Kiener公司的单螺杆挤出机。

[0073] 在压力降所致膨胀的期间,在ESE 2模头出口处,空心微珠MB顶穿组合物的表面。

[0074] 用辊涂机3压延该泡沫状粘合剂M并涂布至网状衬底如防粘纸TP上;在一些情况下,随后还可以在辊隙中发泡。辊涂机3由刮片辊31和涂布辊32构成。防粘纸TP经由蘸料辊33被导至涂布辊32,因此防粘纸TP从涂布辊32获取粘合剂K。

[0075] 同时,将膨胀的空心微珠MB压入粘合剂K的聚合物基质中,由此产生光滑的永久性(不可逆的)粘合剂表面以及最多 150kg/m^3 的极低密度。

[0076] 随着辊隙中钳口压力(nip pressure)下降,涂布的发泡自粘合剂的粘结面积减小,这是因为在此情况下,空心微珠被不强烈地压回之故,正如从图4可见那样。图4示出粘结面积与涂布方法和涂布参数的函数关系。所需钳口压力严重依赖于所用组合物体系:粘度越高,钳口压力应该越大,这取决于期望的层厚度和所选择的涂布速度。实践中,已发现大于 4N/mm 的钳口压力是适当的,或者,以大于 50m/min 的特别高的涂布速度;在组合物低水平涂布(涂布重量小于 70g/m^2)和高粘度组合物($50\ 000\text{Pa}\cdot\text{s}$,在 0.1rad 和 110°C 下)的情况下,还可以要求钳口压力大于 50N/mm 。

[0077] 已发现,使辊温度与空心微珠的膨胀温度相适是适当的。理想地,第一辊的辊温度高于空心微珠的膨胀温度,以便允许空心微珠在其不破裂的情况下后发泡(afterfoam)。最后的辊的温度应等于或低于膨胀温度,因此空心微珠壳能固化从而形成本发明的光滑表面。

[0078] 有很多用于连续生产和加工无溶剂聚合物体系的已知装置。通常使用的大多是具有各种机筒长度和各种内腔的螺杆机器诸如单螺杆挤出机和双螺杆挤出机。然而,为此功能,还可以使用各种结构的连续捏合机,包括例如捏合机和螺杆机器的组合,或者行星式滚筒挤出机。

[0079] 行星式滚筒挤出机已为人所知相当长时间,例如其最初用于加工热塑性材料如PVC,其中它们主要用于供给下游单元如压延机或轧制机(roll mill)。由于行星式滚筒挤出机用于材料交换和热交换的表面区域的高度更新(表面区域的高度更新允许迅速有效地移去摩擦能)的优点,并且由于低的停留时间和窄的停留时间谱,它们在近期的应用已扩展至其它操作中,如要求特别的温度控制体制的配混操作。因制造商而异,可获得不同设计和尺寸的行星式滚筒挤出机。取决于期望的处理量,辊筒直径通常为70mm至400mm。

[0080] 行星式滚筒挤出机一般具有填充部(filling section)和配混部(compounding section)。填充部由输送螺杆构成,所有固体组分连续供至该输送螺杆。然后输送螺杆将材料转移至配混部。优选将填充部区域连同螺杆一起加以冷却,以防止材料在螺杆上烤干。作为选择,有不使用螺杆部的一些实施方式,其中将材料直接供至中心锭子和行星锭子之间。然而,这对于本发明方法的有效性并不重要。

[0081] 配混部由一个被驱动的中心锭子和多个行星锭子构成,该多个行星锭子绕中心锭子在一个或多个具有内啮合斜齿齿轮(internal helical gearing)的辊筒内部转动。因此中心锭子的转速和行星锭子的转速能够变化,因而是用于控制配混操作的重要参数。

[0082] 材料在中心锭子和行星锭子之间循环,或在行星锭子和辊筒部(roller section)的斜齿齿轮之间循环,因此,在剪切能量和外部加热的影响下,使材料分散以形成均质的配混物。

[0083] 在各滚筒中转动的行星锭子数目可予变化,并由此适应操作要求。中心锭子数目影响行星式滚筒挤出机内部的自由体积和加工中的材料停留时间,并还决定用于热交换和材料交换的表面大小。通过引入的剪切能量,行星锭子数目对配混结果有影响。给定恒定的滚筒直径,较大锭子数目允许更好的均匀性和分散,或更高的产物通量。

[0084] 可安装在中心锭子和滚筒之间的行星锭子的最大数目有赖于滚筒直径和所用行星锭子的直径。当使用相对大的辊直径(例如用于获得生产规模通量速度所需的情形时)和/或行星锭子的相对小直径时,辊筒能装配有相对多数目的行星锭子。典型地,在辊直径 $D = 70\text{mm}$ 的情况下,使用多至七个行星锭子,然而在辊直径 $D = 200\text{mm}$ 的情况下,可以使用例如十个行星锭子,在辊直径 $D = 400\text{mm}$ 的情况下,可以使用例如24个行星锭子。

[0085] 根据本发明,适当的是使用多辊涂机无溶剂地进行发泡粘合剂的涂布。这些可以由至少两个具有至少一个辊隙的辊、多至五个具有三个辊隙的辊构成的涂布机。

[0086] 这样的涂布机诸如压延机(I、F和L压延机)也是适宜的,其使得随着发泡粘合剂通过一个或多个辊隙,发泡粘合剂成型至期望厚度。在各辊的选择温度体制方面,已证实需要的情况下能进行受控制的后发泡的方式是特别有利的,如此使得具有转移功能的辊能够具有等于或高于所选空心微珠类型的发泡温度的温度,而具有接收功能的辊则应该具有等于或低于发泡温度的温度,以便防止不受控制的发泡,所有辊都可分别调整为30至220℃的温度。

[0087] 为了改进组合物的成型层从一个辊至另一个辊的转移特性,还可采用抗粘着处理辊或图案化辊(patterned roll)。为了能够生产充分精密成型的粘合剂膜,各辊的圆周速度可以不同。

[0088] 优选的4-辊涂布机由计量辊、刮片辊和转移辊形成,刮片辊决定衬底上的层的厚度并与计量辊平行设置,转移辊位于计量辊下方。在与转移辊一起形成第二辊隙的送纸辊

(lay-on roll) 处,组合物和网状材料汇聚在一起。取决于用于涂布的网状载体材料的性质,涂布可以以同向旋转或反向旋转工艺进行。

[0089] 成型装置还可以由在辊和固定刮片之间产生的间隙形成。固定刮片可以为刀式刮片或固定的(半-)辊。

[0090] 使用根据本发明所述的方法,可以生产自粘合剂产品,这种产品一方面,其结合了空心微珠发泡的自粘合剂组合物的优点,但另一方面,其不表现出与未发泡产品有关的粘着强度典型降低。对于本领域技术人员而言完全出乎意料的和不可预见的是,当发泡自粘合剂的层厚度处于膨胀的空心微珠的直径范围内时,也可以使用该方法生产自粘合剂产品。还出乎意料的是,可以制备受空心微珠直径支配的低密度的产品,该密度如此低以至于超出理论上最密球形堆积。

[0091] 在理论上最密球形堆积中,各球具有十二个紧接的相邻球:六个在其自身层中,上方和下方各三个。在立方堆积的情况下,它们形成立方八面体;在六方堆积的情况下,它们形成反立方八面体(anti-cube octahedron)。理论上最密球形堆积的空间填充度为

$$\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.74048 \approx 74\%$$

[0093] 由于在更高填充度的情况下,粘合剂中的空心微珠不以球的形式存在,而是代之以不可逆的变形,从而提供三维多面体,粘合剂中膨胀的空心微珠的空间填充度可以高于74%。

[0094] 图7和图8完全示例性地示出这一点。图7示出空心微珠含量为8%(重量)的粘合剂,该空心微珠含量导致粘合剂密度为338kg/m³。图8示出空心微珠含量为22%(重量)和密度为137kg/m³的粘合剂。

[0095] 正如清楚示出的那样,基于膨胀的空心微珠容于明显变形,填充度高于理论上最密球形堆积。空心微珠具有多面体形式,而不再是球形。

[0096] 本发明方法的新颖性而且也即粘合剂的新颖性在于:在成型为层期间,更具体为在即将进行涂布操作之前,膨胀的空心微珠被压入粘合剂的聚合物基质中,因此通过成型装置更具体为辊涂机来成型该组合物的光滑的永久性粘合剂表面。

[0097] 可以生产层厚度范围为20至3000μm的发泡的强粘合性自粘合剂胶带,其具有高的空心微珠含量,因此具有高发泡率或低密度。

[0098] 发泡粘合剂的实用性一方面在于成本降低。可以节约原材料,这是因为对于相同的层厚度,涂布重量能降低几倍。此外,对于相同的处理量或粘合剂生产量,涂布速度能够提高。

[0099] 此外,粘合剂发泡产生改进的技术特性和功能特性。

[0100] 通过在涂布操作期间将膨胀的空心微珠压回(press-back)至聚合物基质中产生的高表面品质,促进减少粘着强度的降低。此外,与具有相同聚合物基础的未发泡组合物相比,发泡自粘合剂获得另外的性能特性,该特性包括例如低温下改进的耐冲击性、增加的对粗糙基底的粘着强度、更大的减震(damping)和/或密封性或者泡沫粘合剂对不平坦基底的顺应性、更有利的压缩/硬度行为、以及改进的压缩容量。在下面的实施例中,进行本发明粘合剂特征性质和额外功能的一些进一步说明。

[0101] 用优选的热熔法粘合剂(hotmelt adhesive)制得的发泡粘合剂具有光滑的粘

合剂表面,这是因为在涂布期间,在辊隙中,膨胀的空心微珠随后被压入聚合物基质中,因此其具有小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的优选表面粗糙度 R_a 。表面粗糙度的测量仅适于基于非常光滑的衬底(它们仅具有小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的表面粗糙度 R_a)的粘合剂胶带。因此,在与实际应用有关的衬底诸如例如具有较大表面粗糙度的皱纸或无纺布和机织织物情况下,产品表面粗糙度的测量不适合用于描述方法优点。

[0102] 根据本发明的一种优选的实施方式,空心微珠在粘合剂中的百分率为大于 0% 至 30% (重量),更具体为 1.5% 至 10% (重量)。

[0103] 进一步优选的空心微珠在 25°C 时的直径为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 至 $40\text{ }\mu\text{m}$,更具体为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 至 $20\text{ }\mu\text{m}$,和 / 或温度暴露后的直径为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 至 $200\text{ }\mu\text{m}$,更具体为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 至 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0104] 在迄今为止所有已知用于制备空心微珠发泡的粘合剂体系的方法中,所得粘合剂表面是粗糙的,几乎没有或者没有粘性 (tack)。

[0105] 在溶剂法涂布自粘合剂的情况下,从空心微珠含量为 0.5% (重量) 那样低开始,可以获得大于 40% 的粘着强度 (剥离强度) 损失。随着空心微珠含量增加,粘着强度进一步降低且内聚力 (cohesion) 上升。

[0106] 在刚好 1% (重量) 的空心微珠百分率时,粘合剂的粘着性已经极低。对比例 1.1 和 1.2 以及表 3 强调了之一点。

[0107] 空心微珠发泡的粘合剂的密度与同样涂布重量和组成的、通过破坏膨胀微珠所产生的孔穴而消泡的粘合剂的密度之比优选小于 0.8。

[0108] 在无溶剂喷嘴涂布 (nozzle coating)、在离开挤出机 / 喷嘴之后压力补偿时的空心微珠发泡并顶穿粘合剂基质的情况下,也显示出这一行为。

[0109] 同样还落在本发明构思范围内的是用本发明方法制得的粘合剂,更具体为自粘合剂。

[0110] 本发明构思进一步包括的是通过将粘合剂涂布至网状材料的至少一面上而用粘合剂制备的自粘合剂胶带。在双面粘合剂胶带中,两个粘合剂胶层均可以为本发明的粘合剂。替换性方案是两个胶层中仅一个胶层是本发明的粘合剂,而第二个胶层则可任意选择(使之适合于粘合剂胶带将实现的功能)。作为衬底,优先采用膜、机织织物或纸,(自)粘合剂涂布于其一面上。此外,优选的是,将(自)粘合剂涂布至防粘纸或防粘膜上,由此形成无衬底粘合剂胶带,也简称为固着剂 (fixer)。

[0111] 在网状衬料上的粘合剂胶带中的粘合剂厚度可以为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 至 $3000\text{ }\mu\text{m}$,优选为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 至 $150\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0112] 此外,如果必须将粘合剂层、更具体为交联后的粘合剂层用作无衬底双面自粘合剂胶带,则粘合剂可以以 $20\text{ }\mu\text{m}$ 至 $2000\text{ }\mu\text{m}$ 的厚度涂布至防粘材料上。

[0113] 空心微珠是具有热塑性聚合物外壳的弹性空心球。这些球填充有低沸点液体或填充有液化气体。用作外壳材料的更具体为聚丙烯腈、PVDC、PVC 或聚丙烯酸酯。合宜的低沸点液体更具体为烃如低级烷烃例如异丁烷或异戊烷,其以加压液化气体的形式包封在聚合物外壳中。空心微珠的暴露、更具体地它们暴露于热,一方面具有软化聚合物外壳的效果。同时,壳内的液态气体推进剂转化为气态。在此情况下,空心微珠进行不可逆的扩展和三维膨胀。内压和外压彼此平衡 (compensate) 时,膨胀终止。由于聚合物外壳得以保留,结果得到闭孔发泡体。

[0114] 很多种类的空心微珠是商购可得到,例如购自 Akzo Nobel 公司的 Expancel DU 产品(干燥未膨胀的),它们的尺寸相当地不同(在未膨胀状态下,直径为 6 至 45 μm)且它们膨胀所要求的初始温度也不同(75 至 220 $^{\circ}\text{C}$)。当空心微珠种类或发泡温度与配混组合物所需的温度分布相符并与机器参数相符时,还可以在一个步骤中进行组合物的配混和发泡。此外,未膨胀的空心微珠产品也可以以具有约 40%至 45%(重量)的固体含量或空心微珠含量的水性分散体的形式获得,此外,也可以作为具有约 65%(重量)的空心微珠浓度的例如在乙烯-乙酸乙烯酯共聚物中的聚合物粘合的(polymer-bound)空心微珠(母料)获得。不但空心微珠分散体而且母料也适于根据本发明方法的粘合剂发泡,如 DU 产品一样。

[0115] 选择用于实施本发明方法的适当粘合剂基材并非关键。所述基材可选自热塑性弹性体,所述热塑性弹性体包含天然橡胶和合成橡胶(包括嵌段共聚物及其共混物),而且可选自所谓的聚丙烯酸酯粘合剂。

[0116] 用于橡胶类粘合剂的基材有利地是选自天然橡胶或合成橡胶的非热塑性弹性体,或者由任何期望的天然橡胶和/或合成橡胶共混物构成,取决于所需要的纯度和粘度,天然橡胶原则上可选自所有可得等级例如绉(crepe)、RSS、ADS、TSR 或 CV 产品,合成橡胶可选自无规共聚苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)、合成聚异戊二烯(IR)、丁基橡胶(IIR)、卤化的丁基橡胶(XIIR)、丙烯酸酯橡胶(ACM)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)和聚氨酯和/或它们的共混物。

[0117] 此外,优选的是,可以选择热塑性弹性体作为用于粘合剂的基材。作为代表物,这里可以提及苯乙烯嵌段共聚物,特别是苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)产品。

[0118] 此外,优选地,粘合剂还可以选自聚丙烯酸酯。

[0119] 作为增粘树脂,可能无例外地使用所有已知的增粘剂(tackifier)树脂,其已公开于文献中。可以提及的代表物包括松香,它们的歧化、氢化、聚合和酯化的衍生物及盐,脂族和芳族烃类树脂,萜烯树脂和萜烯-酚醛树脂(terpene-phenolic resin)。可以使用这些树脂和其它树脂的任何期望的组合,以便根据期望调节所得粘合剂的性质。具体可以参考在 Donatas Satas 的“Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“(van Nostrand,1989)中所述技术。

[0120] 可以使用的增塑剂是根据粘合剂胶带技术已知的所有增塑物质。它们具体包括石蜡油和环烷烃油,(官能化)低聚物诸如低聚丁二烯和低聚异戊二烯,液体腈橡胶,液体萜烯树脂,动物油脂和植物油脂,邻苯二甲酸酯和官能化丙烯酸酯。

[0121] 为了热诱导化学交联,本发明方法可以使用所有现有的可热活化的化学交联剂诸如硫受体体系的促进剂硫黄体系、异氰酸酯体系、反应性三聚氰胺树脂、具有相应活化剂的甲醛树脂和(任选地卤化的)酚醛树脂(phenol-formaldehyde resin)和/或反应性酚醛树脂(phenolic-resin)或二异氰酸酯交联体系、或环氧化聚酯树脂和丙烯酸酯树脂、及它们的组合。交联剂优选在高于 50 $^{\circ}\text{C}$ 的温度活化,更特别在 100 $^{\circ}\text{C}$ 至 160 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,非常特别优选在 110 $^{\circ}\text{C}$ 至 140 $^{\circ}\text{C}$ 的温度。

[0122] 交联剂的热激发还可通过 IR 光线或高能交变场来完成。

[0123] 作为用于单面或双面粘合剂胶带的衬料,可使用所有已知的织物衬底诸如毛圈

产品 (loop product) 或丝绒、衬垫 (lay)、机织织物或针织品,更具体为织造 PET 丝织物 (filament fabric) 或织造聚酰胺织物、或非织造网 (nonwoven web);术语“网”至少包括根据 EN 9092(1988) 的织物以及缝编 (stitchbonded) 无纺布和类似体系。

[0124] 同样可以层压使用衬垫织物,包括机织织物和编织物。衬垫织物是垫状 (matlike) 层结构,其具有由纤维或长丝纤维网 (filament fleece) 构成的覆盖层、底层、和这些层之间的各固定纤维 (retaining fibres) 的纤维束,所述纤维分布于穿过颗粒层 (particle layer) 的层结构的区域上,并彼此接合覆盖层和底层。穿过颗粒层的固定纤维固定彼此隔有距离的覆盖层和底层,并连接覆盖层和底层。

[0125] 适当的无纺布具体包括:加固的短纤维网 (consolidated staple fibre webs),以及长丝网 (filament web)、熔喷纤网 (melt blown web) 和纺粘网 (spunbonded web),其一般需要额外的加固。已知可行的用于网的加固方法是机械加固、热加固和化学加固。尽管通常通过各纤维缠绕、通过纤维束插入或通过额外丝线的缝合 (stitching-in),借助机械加固纤维完全机械地连接在一起,但是可通过热技术和化学技术获得粘合(使用粘合剂时)或内聚(无粘合剂时)的纤维-纤维结合。提供适当的配方和适当的加工体制,可以专门地或至少主要地将这些结合限制于纤维节点,从而形成稳定的三维网状物,同时在网中保持宽松的开放结构。

[0126] 已证实特别有利的网是更具体地通过单独的丝线包缝或通过互穿 (interloping) 加固的那些网。

[0127] 这种加固的网在例如产于 Karl Mayer 公司(以前为 Malimo)的“Malifleece”型缝编机上生产,可从包括 Naue Fasertechnik 和 Techtex GmbH 等公司获得。Malifleece 的特点是交叉叠铺的网通过由网的纤维形成线圈来加固。

[0128] 所用衬底还可以是 Kunit 或 Multiknit 型网。Kunit 网特点是其源自加工纵向定向的纤维网以生产织物,该织物一面具有线圈,另一面具有回路 (loop feed) 或毛茸纤维卷边 (pile fibre folds),但是既没有丝线也没有预制织物。这种网也已长期在例如来自 the company Karl Mayer 的“Kunitvlies”型缝编机上生产。该网的其它特点是,作为纵向的纤维网,其能容纳沿纵向施加的高拉伸力。Multiknit 网相对于 Kunit 网的特点是该网通过双面针刺法在顶部和底部均得到加固。

[0129] 最后,缝编网也适合作为用于形成本发明粘合剂胶带的介质。缝编网由具有很多彼此平行的针脚 (stitch) 的非织造材料形成。这些针脚通过机织织物连续丝线经由缝合或编织来合并而出现。关于这种网,已知有 Karl Mayer(以前为 Malimo)公司产的“Maliwatt”型缝编机。

[0130] 其次 Caliweb[®]是非常适当的。Caliweb[®]由热固定 Multiknit 衬垫网构成,其具有外部网眼层和与网眼层垂直设置的起毛层 (pile layer)。

[0131] 还特别有利的是短纤维网,其在第一步骤中机械地预加固,或者为水力成网的湿铺网,其中 2%至 50%的网纤维,更特别是 5%至 40%的网纤维是可熔纤维。

[0132] 这种网的特点是纤维是湿铺的,例如,短纤维网通过由网的纤维形成线圈来加固,或通过缝刺 (needling)、缝合 (stitching) 或空气喷射和/或水喷射处理来加固。

[0133] 在第二步骤中,进行热固定,网强度通过可熔纤维的熔融或部分熔融而再次提高。

[0134] 网衬底还可以不用粘合剂而通过例如用结构化的辊 (structured roller) 热压花

(hot embossing) 来加固,在此情况下,压力、温度、停留时间和压花几何形状可用于控制诸如强度、厚度、密度和挠性等性质。

[0135] 设计用于机织织物衬底的起始材料更具体地包括聚酯纤维、聚丙烯纤维、粘胶纤维或棉纤维。然而本发明不限于所述材料;而是可以使用很多其它纤维来生产网,这对本领域技术人员而言是显然的,不需要任何创造性劳动。更具体地使用耐磨性聚合物诸如聚酯、聚烯烃或聚酰胺或者玻璃纤维或碳纤维。

[0136] 还适于作为衬料的是纸(皱纸和/或非皱纸)制、层压品(laminate)制、膜(例如聚乙烯、聚丙烯,或者单轴取向或双轴取向的聚丙烯膜、聚酯、PA、PVC 和其它膜)制,或以网形式的泡沫体材料制(例如聚乙烯和聚氨酯制成)的衬底。

[0137] 在胶层面上,可行的是衬底表面已化学地或物理地预处理,其反面已进行防粘剂物理处理或涂布。

[0138] 最后,网状衬料可以是双面防粘涂布的材料(也称为内衬),诸如防粘纸或防粘膜。

[0139] 采用以下试验方法来确定所述测量值,以下试验方法也用于实施例中。

[0140] 试验方法

[0141] 测量表面粗糙度

[0142] PRIMOS 系统由照明单元和记录单元构成。

[0143] 借助于数字微镜投影仪(digital micromirror projector)的照明单元将线条投影在表面上。这些投影的平行线条通过表面结构来转向或调整。

[0144] 使用称为三角测量角(triangulation angle)的规定角度设置的 CCD 照相机来记录调整的线。

[0145] 测量场尺寸: $14.5 \times 23.4 \text{ mm}^2$

[0146] 侧面长度: 20.0mm

[0147] 区域粗糙度(Areal roughness):从边缘起 1.0mm($X_m = 21.4 \text{ mm}$; $Y_m = 12.5 \text{ mm}$)

[0148] 滤波器: 三阶多项式滤波器(3rd order polynomial filter)

[0149] 这种测量仪器可以从包括位于 Teltow 的 GFMesstechnik GmbH 的公司购买。

[0150] 剥离强度(粘着强度)

[0151] 剥离强度(粘着强度)按基于 PSTC-1 的方法来测试。

[0152] 将一条所研究的(自)粘合剂胶带以规定宽度(标准:20mm)粘附至研磨钢板上或粘附至其它期望的粘附/测试基底例如聚乙烯或聚碳酸酯等上,用 5kg 钢辊将其辊压十次。双面粘合剂胶带在其反面用 36 μm 厚的未增塑 PVC 膜来补强。将如此制备的试板夹入测试仪器中,在张力试验机上,将粘合剂胶带条从其自由端以 180° 的剥离角度和 300mm/min 的速度剥离,测量完成剥离所需的力。以 N/cm 为单位记录结果,并对三次测量结果取平均。所有的测量均在 23°C 且相对湿度为 50% 的受控气候室中进行。

[0153] 定量测量剪切强度:静态剪切测试 HP

[0154] 将粘合剂胶带粘贴到规定的刚性粘附基底(在此情况下为钢)上,并使之经受持久不变的剪切载荷。测量以分钟计的保持时间。

[0155] 适当的试板悬挂体系(角度 $179 \pm 1^\circ$)确保粘合剂胶带不从试板底部边缘剥离。

[0156] 该测试主要意在得到关于组合物内聚力的信息。然而,这仅仅在当选择重量和温度参数以致实际上在测试期间确实发生内聚破坏时,得到关于组合物内聚力的信息。

[0157] 否则,该测试提供关于对基底的粘附力的信息或者关于组合物的粘附力和内聚力的综合信息。

[0158] 将 13mm 宽的待测试粘合剂胶带条以 5cm 的长度粘附至抛光钢板(试验基底)上,用 2kg 辊将其辊压十次。双面粘合剂胶带反面衬有 50 μm 铝箔并由此补强。随后将套环(belt loop)安装于粘合剂胶带底端。使用螺帽和螺钉将接头板(adapter plaque)紧固至剪切试验板的正面侧(facing side),以确保 $179\pm 1^\circ$ 的规定角度。

[0159] 在辊压(roller application)和加载之间的强度发展时间应当为 10 至 15 分钟。

[0160] 随后使用套环将重物平稳挂上。

[0161] 然后,自动时钟计数器测量样品切断的时间点。

[0162] 定量测量剪切变形:微剪切行程(microshear travel)MST

[0163] 将 1cm 宽的粘合剂胶带条以 5cm 的长度粘附至研磨钢板(试验基底)上,用 2kg 辊将其辊压十次。双面粘合剂胶带反面衬有 50 μm 铝箔。试验条用 190 μm PET 膜补强,然后使用固定设备(fixing apparatus)切成直缘。补强的试验条的边缘在钢板边缘上凸出 1mm。在测量仪器中,在不加载的情况下,将该板在测试条件(23°C , 50%相对湿度)下平衡 15 分钟。随后挂上期望的试验重物(在此情况下为 50g),由此产生与粘结区域平行的剪切应力。使用具有 μm 级分辨率的位移传感器(displacement transducer),以图形形式测绘作为时间函数的剪切行程(shear travel)。

[0164] 记录重物加载规定时间(在此情况下:10 分钟)后的剪切行程(剪切路径)作为微剪切行程 μS1 。

[0165] 双面 PSA 胶带的耐冷冲击性

[0166] 耐冷冲击性试验意欲测试双面(d/s)PSA(压敏粘合剂)胶带对突发性动态冲击应力的敏感性。以测试用粘合剂胶带来制备包括 PC 板和 ABS 框架的测试元件。

[0167] 待测试的双面粘合剂胶带粘结于两个粘附体之间,然后加载 6kg 重物 5 秒钟。

[0168] PWE 参数:温度(2 个加热区和中心锭子) = 60°C

[0169] 温度(模头) = 130°C

[0170] 速度(螺杆) = 100rpm

[0171] ESE 参数:温度(4 个加热区) = 140°C

[0172] 温度(模头) = 140°C

[0173] 速度(螺杆) = 68rpm

[0174] 辊涂机

[0175] 参数: 温度(刮刀棍) = 140°C

[0176] 温度(涂布辊) = 140°C

[0177] 按与图 1 有关的公开内容中所述的方法进行生产。

[0178] 将颗粒形式的 vector 4113 苯乙烯嵌段共聚物和 Pentalyn H-E 树脂供至行星式滚筒挤出机中,并配混。如此均质化的组合物线料离开模头后,被输送至单螺杆挤出机的进料区,同时计量输入空心微珠。除了均匀分布于聚合物基质中以外,微珠的热塑性聚合物外壳在 140°C 下的单螺杆挤出机中软化,在模头的出口处和/或在压力补偿时,被包封的异丁

烷发生膨胀,因此空心微珠也随之膨胀。

[0179] 随后将该组合物以辊涂机涂布于 80 μm 厚的防粘纸(双面硅化的,不同剥离力:涂布面 = 95cN/cm,剥离面 = 13cN/cm)的低硅化的面上,然后卷绕涂布的防粘体系。

[0180] 该双面自粘合剂发泡体固着剂获得以下技术特性:

[0181] 表 17 :SIS 发泡体固着剂的技术特性

[0182]

双面粘合剂 SIS 发泡体固着剂		
涂布重量	[g/m ²]	160
厚度	[μm]	340
密度	[kg/m ³]	470

[0183] 由此产生的测试元件在测试温度下贮存至少 5 小时。然后,使冷却过的测试元件从 1.5m 高度竖直 (on end) 坠落至规定的基底(铝板)上。重复该过程三次。

[0184] 通过在不同温度下贮存进行定性评价,直至所有粘结的测试样品都通过试验/冲击而没有分层等。

[0185] 密度

[0186] 涂布的自粘合剂的密度通过涂布重量与相应涂层厚度之比来确定:

$$[0187] \quad \delta = \frac{m}{V} = \frac{MA}{d} [\delta] = \frac{\frac{[kg]}{[m^2]}}{[m]} = \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

[0188] MA = 质量涂布量 (Mass application)/涂布重量(不包括衬底重量),以 [kg/m²] 计

[0189] d = 涂层厚度(不包括衬底厚度),以 [m] 计

[0190] 以下使用本发明实施例和对比例更详细地说明本发明,但并无任何限制本发明主题的意图。

[0191] 与溶剂法发泡相比,以下对比例 1.1. 和 1.2. 显示出采用本发明热熔法自粘合剂发泡的优点。

[0192] 由本发明方法产生的优点可非常简单地示于完整、发泡自粘合剂胶带中,正如另外的对比例 2 中所示的那样。

[0193] 为了简短起见,在实施例中,术语“热熔”等价于“热熔法”,这是本发明的一种方法。

[0194] 所用的原材料:

[0195] 下面各实施例采用的原材料示于下表:

[0196] 表 1 :所用的原材料

[0197]

商品名	原材料/IUPAC	制造商/供应商
Kautschuk SVR 3L	天然橡胶(NR)	Kautschukgesellschaft mbH
Kraton D-1118	苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS)	Kraton Polymers
Kraton D-1102 CS	苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物	Kraton Polymers
Europrene SOL T 9113	苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SIS)	EniChem Deutschland GmbH
Vector 4113	苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物	Exxon Mobil Chemical Central Europe GmbH
Kraton D-1165	苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物	Kraton Polymers
Taipol SBS 3202	苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物	Taiwan Synthetic Rubber Corp.
Regalite R 1125	烃类树脂	Eastman Chemical
Dercolyte A 115	聚- α -蒎烯树脂	DRT (Willers & Engel)
Piccotac 1100-E	脂肪族烃类树脂	Eastman Chemical Middelburg B.V.
Pentalyn H-E	松香的季戊四醇酯	Eastman Chemical Middelburg B.V.
Dertophene T 110	萘烯酚醛树脂	DRT (Willers & Engel)
Ondina G41	矿物油	Deutsche Shell AG
Mikrosöhl 40	碳酸钙	Vereinigte Kreidewerke Dammann
Zinc oxide	氧化锌	Werner & Heubach
Irganox 1726	2,4-双(十二烷基硫甲基)-6-甲基苯酚 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯	CIBA GEIGY
Irganox 1076	丙烯酸正丁酯	CIBA GEIGY
n-Butyl acrylate	丙烯酸	Rohm & Haas
Acrylic acid, pure		BASF
N-tert-butylacrylamide	N-(1,1-二甲基乙基)-2-丙烯酰胺	Linz Chemie
2-Ethylhexyl acrylate	丙烯酸 2-乙基己酯	Brenntag
Bisomer HEMA	甲基丙烯酸 2-羟基乙酯	IMCD Deutschland
Methyl acrylate	丙烯酸甲酯	BASF
Maleic anhydride	2,5-二氢-2,5-呋喃二酮, MSA	Condea-Huntsman
Expancel 051 DU 40	空心微珠(MB)	Expancel Nobel Industries

[0198] 对比例 1.1.

[0199] 以天然橡胶溶剂组合物作为实施例,显然,即使仅用 1% (重量) 的空心微珠,粘合剂的粘附力也非常急剧地降低。

[0200] 基于 NR 的溶剂组合物具有以下配方:

[0201] 表 2:溶剂法的 NR 配方

[0202]		配方 A	B	C	D	E	溶 剂
	橡胶 SVR	50.0	49.75	49.5	49.25	49.0	
	Dertophene T 110	50.0	49.75	49.5	49.25	49.0	
	Expancel 051 DU 40	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	

[0203] 汽油 (benzine) 为溶剂的组合物中固体物含量为 40% (重量)。

[0204] 根据上述配方,在 Z- 型捏合机中用不同的空心微珠含量生产 5 种溶剂组合物。

[0205] 以 50g/m² 固体物的不变涂布重量,将这些粘合剂使用刮片涂布至 23 μm 的 PET 膜上。

[0206] 涂布完的样品最初在通风橱中贮存 15 分钟,以使得大部分所用溶剂蒸发,然后,将样品在 70℃干燥 15 分钟至质量恒定。

[0207] 其中添加可膨胀微珠的样品还在 130℃在干燥箱中传入温度 5 分钟,以引发自粘合剂组合物发泡。

[0208] 表 3 示出粘合剂的技术特性如何随空心微珠百分率提高所受的影响。

[0209] 表 3 :溶液法所得天然橡胶组合物的粘合特性

[0210]

		空心微珠含 量 [%]	密度 [kg/m ³]	对钢的粘着强 度 [N/cm]	粘着强度损 失 [%]	微剪切行程 50g 加载 10 分 钟 [μm]
溶剂	配方 A	0	990	4.9	0	1100
	B	0.5	670	2.9	40.8	400
	C	1.0	540	2.4	51.0	200
	D	1.5	470	1.1	77.6	-----
	E	2.0	400	0.3	93.9	-----

[0211] 与粘附力相反,自粘合剂的内聚力因使其发泡而大大提高。

[0212] 在同等的温度条件和同等的加载下,发泡样品表现出相对小的或为 0 的 10 分钟后剪切行程 (参见“定量测量剪切变形”)。

[0213] 即使以 0.5% (重量) 的低空心微珠百分率,以及用 2% (重量) 的空心微珠发泡时,也能观察到未发泡自粘合剂的粘着强度降低 41%,对钢的粘着强度降至 0N/cm。

[0214] 对比例 1.2.

[0215] 基于天然橡胶的热熔粘合剂配方:

[0216] 表 4 :热熔法的 NR 配方

[0217]		配方 F	G	H	I	热 熔 法
	Rubber SVR 3L	50.0	49.25	48.5	45.0	
	Dertophene T 110	50.0	49.25	48.5	45.0	
	Expancel 051 DU 40	0.0	1.5	3.0	10.0	

[0218] 以本发明方法,按上述配方,用不同的空心微珠含量(0%(重量)、1.5%(重量)、3%(重量)、10%(重量))制备了4种热熔粘合剂。

[0219] PWE 参数:温度(2个加热区和中心锭子)=60℃

[0220] 温度(模头)=130℃

[0221] 速度(螺杆)=100rpm

[0222] ESE 参数:温度(4个加热区)=140℃

[0223] 温度(模头)=140℃

[0224] 速度(螺杆)=68rpm

[0225] 辊涂机

[0226] 参数: 温度(刮刀辊)=140℃

[0227] 温度(涂布辊)=120℃

[0228] 按与图1相关的公开公开内容所述的方法进行制备。

[0229] 将粒状天然橡胶和 Dertophene 110 增粘剂树脂供至行星式滚筒挤出机中,并配混。经如此均质化的组合物线料离开模头后,被输送至单螺杆挤出机的进料区,同时计量供入空心微珠。除了均匀分布于聚合物基质中以外,空心微珠的热塑性聚合物外壳在140℃下的单螺杆挤出机中软化,在喷嘴的出口处和/或在压力补偿时,被包封的异丁烷就膨胀,因此空心微珠也膨胀。

[0230] 该组合物随后用辊涂机以50g/m²涂布至23μm PET膜上,将涂布的膜衬以防粘膜或防粘纸,然后卷绕成捆。

[0231] 与具有同样基本组成(见上列表2和表3)和在23μm PET上以不变的涂布重量50g/m²的发泡溶剂组合物相比,按此方法制得的发泡自粘合剂获得以下技术特性(参见表5:配方F-I):

[0232] 表5:技术特性、方法比较

[0233]

		空心微珠含量 [%]	密度 [kg/m ³]	对钢的粘着强度 [N/cm]	粘着强度损失 [%]	空间填充度 MB [%]
	配方 A	0	990	4.9	0	0.0
	B	0.5	670	2.9	40.8	33.1
溶剂 法	C	1.0	540	2.4	51.0	46.5
	D	1.5	470	1.1	77.6	53.7
	E	2.0	400	0.3	93.9	64.0
	F	0	990	5.3	0	0.0
热熔 法	G	1.5	480	5.2	1.9	52.7
	H	3.0	360	5.1	3.8	65.1
	I	10.0	200	4.0	24.5	81.6

[0234] 直接将样品 D(溶剂法,具有 1.5%(重量)和 470kg/m³)和 G(热熔法,具有 1.5%(重量)和 480kg/m³)相互比较,显然,此处发泡的溶剂法组合物的粘着强度损失已为 78%,而在发泡的热熔法粘合剂的情况下则仅为 2%。

[0235] 即使当用 10%(重量)的高空心微珠含量发泡并产生基于同样组成的热熔自粘合剂胶带的 200kg/m³ 密度后,粘着强度下降也较小,为 25%。

[0236] 随着空心微珠含量增加和密度降低,在聚合物基质中空心微珠的空间填充度增加。在 74%的空间填充度时,理论上达到最密球形堆积,本实施例中相当于 274kg/m³ 的密度。使用本发明方法,即使密度小于 274kg/m³,也能生产粘着强度降低小的发泡体。

[0237] 对比例

[0238] 得自对比例 1.2 的 NR 自粘合剂的应用。

[0239] 为了破坏自粘合剂中的发泡空心微珠,将所研究样品在真空下压制。

[0240] 压制参数:

[0241] ➤温度:150℃

[0242] ➤施加的压力:10kN

[0243] ➤真空度:-0.9bar

[0244] ➤压制时间:90s

[0245] 表 6:方法优点的示例

[0246]

	配方	MB 含量 [%]	涂布重量 [g/m ²]	厚度 [μm]	密度 [kg/m ³]	厚度 [μm] 消泡后	密度 [kg/m ³] 消泡后	对钢的粘着强度 [N/cm]	对钢的粘着强度 [N/cm] 消泡后	粘着强度的增加 [%]
	A	0	50	51	999.0	50	1000.0	4.9	4.9	0.0
溶剂法	B	0.5	50	75	670.0			2.9		
	C	1	50	93	540.0	51	980.4	2.4	4.8	50.0
	D	1.5	50	106	470.0			1.1		
	E	2.0	50	125	400	51	980.4	0.3	4.9	93.9
热熔法	F	0	50	51	990	51	980.4	5.3	5.3	0.0
	G	1.5	50	104	480.0	48	1041.7	5.2	5.1	-2.0
	H	3	50	139	360.0	50	1000.0	5.1	5.2	1.9
	I	10	50	250	200	49	1020.4	4.0	5.2	23.1

[0247] 与溶剂法发泡相比,按本发明方法用空心微珠发泡的自粘合剂对粘着强度的影响小得多。在所研究的情况下,在压力和温度下消泡后获得的粘着强度的增加相当于由于发泡导致的粘着强度损失。

[0248] 消泡的参数须选择得能使所得粘合剂密度与未发泡状态下的粘合剂密度相当。

[0249] 对比例 2.1.

[0250] 基于 SIS 的溶剂法组合物:

[0251] 表 7:溶剂法的 SIS 配方

		配方 A	B	C	D	
	Eurprene Sol T 9113	50	49	47.5	46	
[0252]	Regalite R 1125	44	43	41.5	40	溶
	Ondina G 41	5.5	5.5	5.5	5.5	剂
	Irganox 1726	0.5	0.5	0.5	0.5	
	Expancel 051 DU 40	0	2	5	8	

[0253] 固体物含量:40% (重量)

[0254] 溶剂混合物:67.5% (重量) 汽油 /22.5% (重量) 丙酮 /10% (重量) 甲苯

[0255] 加工:

[0256] 将所有上述原材料添加至汽油、丙酮和甲苯的溶剂混合物中,随后在室温下在辊床 (roller bed) 上充分混合约 10 小时。

[0257] 然后使用刮片将由此生产的组合物涂布至网状衬底上,本实施例中的衬底为 23 μm 厚的 PET 膜,以约 50g/m² 的不变的涂布重量进行涂布。

[0258] 在紧接各组合物涂毕 (coating-out) 之前添加并混合空心微珠。

[0259] 室温下涂布组合物之后,将所制造的样品贮存在室温下 15 分钟,以使大部分混合溶剂蒸发,然后在 70℃ 的强制空气干燥箱中干燥 15 分钟至重量恒定。

[0260] 已添加可膨胀微珠的样品另外置于 130℃ 干燥箱中传热 5 分钟,以引发自粘合剂组合物发泡。

[0261] 传热和所产生的空心微珠膨胀导致粗糙表面。因此,在诸如钢之类的基底上粘结面积减少,对于溶剂法的发泡自粘合剂,仅产生接近 0N/cm 的低粘着强度。

[0262] 表 8 :基于 SIS 的溶剂法发泡组合物的粘合特性

	MB 含量 [%]	涂布重量 [g/m ²]	厚度 [μm]	密度 [kg/m ³]	对钢的粘着强度 [N/cm]	粘着强度损失 [%]
	0	51.3	51	1005.9	9.1	0
[0263] 溶剂法	2	50.6	87	581.6	0	100
	5	52.4	136	385.3	0	100
	8	49.5	160	309.4	0	100

[0264] 本对比例仍以合成橡胶类（苯乙烯－异戊二烯－苯乙烯嵌段共聚物）的溶剂法组合物为例，显然就在空心微珠百分率为 2%（重量）时，不再存在任何粘着强度。

[0265] 对比例 2. 2.

[0266] 基于 SIS 的热熔法粘合剂组合物：

[0267] 表 9 :热熔法的 SIS 配方

	配方 A	B	C	D	热熔 法
Eurprene Sol T 9113	50	49	47.5	46	
Regalite R 1125	44	43	41.5	40	
Ondina G 41	5.5	5.5	5.5	5.5	
Irganox 1726	0.5	0.5	0.5	0.5	
Expancel 051 DU 40	0	2	5	8	

[0269] 生产按与图 1 有关的公开内容所述的方法进行。

[0270] 相同组合物配方但不同生产方法（溶剂法和本发明的热熔法）的技术特性的比较：

[0271] 表 10 :技术特性与制造方法的比较

[0272]

	MB 含量 [%]	涂层 重量 [g/m ²]	厚度 [μm]	密度 [kg/m ³]	对钢的 粘着强度 [N/cm]	粘着强度 损失 [%]
	0	51.3	51	1005.9	9.1	0
	2	50.6	87	581.6	0	100

[0273]

溶剂法	5	52.4	136	385.3	0	100
	8	49.5	160	309.4	0	100
热熔法	0	48.2	48	1004.2	9.2	0
	2	45.0	76	592.1	12.4	-34.8
	5	49.8	110	452.7	10.1	-9.8
	8	45.3	139	325.9	9.8	-6.5

[0274] 与热熔法不含空心微珠的未发泡样品相比,涂布重量不变时,按本发明方法进行发泡实现了粘着强度增加。

[0275] 对比例 3

[0276] 基于 SBS 的组合物的配方,在各情况下均为% (重量):

[0277] 表 11:基于 SBS 的组合物配方

[0278]

		配方 A	B	C
Kraton D-1118	[%]	25	22.75	23.5
Kraton D-1102	[%]	25	22.75	23.5
Dercolyte A115	[%]	49	45.5	47
Expancel 051 DU 40	[%]	0	8	5
Irganox 1076	[%]	1	1	1

[0279] 以与图 1 有关的公开内容中所述的方法进行生产。

[0280] 表 12:合成橡胶组合物的技术特性和工作特性

[0281]

		未发泡		发泡	
配方		A	A	B	C
CW [g/m ²]		113	330	119	310
厚度 [μm]		95	278	350	590
密度[kg/m ³]		1189	1187	340	525
BSS 90° [N/cm]		10.7	22.1	14.2	19.2

耐冷冲击性		[°C]	+ 10	+ 10	-10	-10
-------	--	------	------	------	-----	-----

[0282] 作为自粘合剂组合物发泡的结果,几乎没有粘着强度损失。作为发泡的结果,低温耐冲击性得到充分改进。

[0283] 对比例 4

[0284] 使用来自对比例 2.1. (溶剂法) 和 2.2. (热熔法) 的 SIS 自粘合剂。

[0285] 为了破坏自粘合剂中发泡后的空心微珠, 在真空下压制所研究的样品:

[0286] 压制参数:

[0287] ➤温度: 150℃

[0288] ➤施加的压力: 10kN

[0289] ➤真空度: -0.9bar

[0290] ➤压制时间: 90s

[0291] 表 13: 方法优点的示例

[0292]

	MB 含量 [%]	涂层重量 [g/m ²]	厚度 μm	密度 [kg/m ³]	压制后厚度 [μm]	压制后密度 [kg/m ³]	对钢的粘着强度 [N/cm]	压制后 对钢的粘着强度 [N/cm]	粘着强度 损失 [%]
溶剂法	0	51.3	51	1005.9	52	986.5	9.1	8.9	-2.2
	2	50.6	87	581.6	52	973.1	0	8.1	100.0
	5	52.4	136	385.3	-----	-----	0	-----	-----
	8	49.5	160	309.4	-----	-----	0	-----	-----
热熔法	0	48.2	48	1004.2	51	945.1	9.2	9.1	-1.1
	2	47.3	78	606.4	48	985.4	12.4	9.0	-37.8
	5	49.8	110	452.7	52	957.7	10.1	9.4	-7.4
	8	47.8	140	341.43	49	975.5	9.8	9.1	-7.7

[0293] 因此, 用空心微珠对自粘合剂组合物进行发泡对粘着强度没有不良作用。的确, 与各未发泡组合物相比, 对于该组合物体系, 粘着强度实际上增加。这可解释为由于泡沫体在基底上的润湿行为良好以及发泡样品的厚度比各相应消泡样品的厚度更大。

[0294] 实施例 5

[0295] 基于天然橡胶的组合物的配方:

[0296] Rubber SVR 3L 47.5% (重量)

[0297] Piccotac 1100-E 47.5% (重量)

[0298] Expancel 051 DU 40 5.0% (重量)

[0299] PWE 参数: 温度 (2 个加热区) = 50℃

[0300] 温度 (中心锭子) = 10℃

[0301] 温度 (模头) = 160℃

[0302] 速度 (螺杆) = 25rpm

[0303] ESE 参数: 温度 (加热区 1) = 20℃

[0304] 温度 (加热区 2) = 60℃

[0305] 温度 (加热区 3) = 100℃

[0306] 温度 (加热区 4) = 140℃

[0307] 温度 (模头) = 140℃

[0308] 速度 (螺杆) = 62rpm

[0309] 辊涂机

[0310] 参数: 温度 (刮刀棍) = 130℃

[0311] 温度（涂布辊）= 130℃

[0312] 以与图 1 有关的公开内容中所述的方法进行生产。

[0313] 将颗粒形式的天然橡胶和 Piccotac 1100-E 树脂供至行星式滚筒挤出机中，并配混。如此均质化的组合物线料，离开模头后，输送至单螺杆挤出机的进料区，同时计量输入空心微珠。除了均匀分布于聚合物基质中以外，微珠的热塑性聚合物外壳在 140℃ 的单螺杆挤出机中软化，在模头的出口处和 / 或在压力补偿时，被包封的异丁烷发生膨胀，因此空心微珠也随之膨胀。

[0314] 随后，将该组合物以辊涂机涂布于机织织物衬底上，并卷绕成捆。

[0315] 该发泡自粘合剂组合物获得以下技术特性：

[0316] 表 14：单面天然橡胶粘合剂胶带的技术特性

发泡单面 NR 粘合剂胶带		
[0317]	涂布重量	[g/m ²]
		106
	总厚度	[μm]
		415
	密度	[kg/m ³]
		320
[0318]	对钢的粘着强度 180°	[N/cm]
		2.6
	对 PE 的粘着强度 180°	[N/cm]
		1.7

[0319] 实施例 6

[0320] 天然橡胶类组合物的配方：

	A(未发泡)	B(发泡)
[0322] Rubber SVR 3L	49.5% (重量)	48.35% (重量)
[0323] Piccotac 1100-E	49.5% (重量)	48.35% (重量)
[0324] Expancel 051 DU 40		2.3% (重量)
[0325] Irganox 1076	1.0% (重量)	1.0% (重量)
[0326] PWE 参数：温度 (2 个加热区)	= 50℃	

[0327] 温度（中心锭子）= 10°C

[0328] 温度（模头）= 160°C

[0329] 速度（螺杆）= 50rpm

[0330] ESE 参数：

[0331] 温度（加热区 1）= 20°C

[0332] 温度（加热区 2）= 60°C

[0333] 温度（加热区 3）= 100°C

[0334] 温度（加热区 4）= 140°C

[0335] 温度（模头）= 140°C

[0336] 速度（螺杆）= 68rpm

[0337] 辊涂机

[0338] 参数： 温度（刮刀棍）= 130°C

[0339] 温度（涂布辊）= 130°C

[0340] 按与图 1 有关的公开内容中所述的方法进行生产。

[0341] 将颗粒形式的天然橡胶和 Piccotac 1100-E 树脂供至行星式滚筒挤出机中，并配混。如此均质化的组合物线料，离开模头后，被输送至单螺杆挤出机的进料区，同时，在配方 B 中，计量输入空心微珠。除了均匀分布于聚合物基质中以外，微珠的热塑性聚合物外壳在 140°C 的单螺杆挤出机中软化，在模头的出口处和 / 或在压力补偿时，被包封的异丁烷发生膨胀，因此空心微珠也随之膨胀。

[0342] 不仅将发泡的天然橡胶组合物而且也将未发泡的天然橡胶组合物涂布于反面防粘 (release) 的皱纸衬底上，然后比较这些体系间的技术特性。值得注意的是，对于大致相同的涂布厚度来说，可节省 25g/m² 的组合物，同时技术级别与未发泡 NR 组合物类似。

[0343] 表 15：技术特性

[0344]

		A	B
涂布重量	[g/m ²]	50	25
总厚度	[μm]	144	138
密度	[kg/m ³]	950	590
对钢的粘结强度 180°	[N/cm]	2,7	2,3
表面粗糙度 Ra	μm	8,6	7,7

[0345] 本实施例证实，用本发明方法可以生产出组合物涂布厚度尽管相当于膨胀微珠直径、但粘着强度损失仍很小的自粘合剂产品。

[0346] 实施例 7

[0347] SIS 类组合物的配方：

[0348] Vector 4113 47.5%（重量）

[0349] Pentalyn H-E 47.5%（重量）

[0350] Expancel 051 DU 40 5.0%（重量）

[0351] PWE 参数 : 温度 (2 个加热区和中心锭子) = 80°C

[0352] 温度 (模头) = 130°C

[0353] 速度 (螺杆) = 50rpm

[0354] 辊涂机

[0355] 参数 : 温度 (刮刀棍) = 140°C

[0356] 温度 (涂布辊) = 130°C

[0357] 按与图 3 有关的公开内容中所述的那种特别有利的方法进行生产。

[0358] 将苯乙烯嵌段共聚物 vector 4113、树脂 Pentalyn H-E、和 Expancel 051 DU 40 空心微珠供至行星式滚筒挤出机中。除了聚合物基质的配混和空心微珠均匀分布于所述基质中以外,空心微珠的热塑性聚合物外壳在 140°C 的挤出机中软化,在模头出口处或压力补偿后,被包封的异丁烷发生膨胀,因此空心微珠也随之膨胀。随后将该组合物以辊涂机涂布于机织织物衬底上,然后卷绕成捆。

[0359] 该发泡自粘合剂组合物获得以下技术特性:

[0360] 表 16 : 单面 SIS 自粘合剂胶带的技术特性

[0361]

		A	B
涂布重量	[g/m ²]	135	40
总厚度	[μm]	430	175
密度	[kg/m ³]	420	420
对钢的粘结强度 180°	[N/cm]	13.6	8.9
对 PE 的粘结强度 180°	[N/cm]	2.8	2.3
表面粗糙度 Ra	[min]	> 10 000	> 10 000

[0362] 图 5 示出用空心微珠 53 发泡并由机织织物衬底 51 上含空心微珠 53 的粘合剂 52 构成的自粘合剂胶带的结构。

[0363] 尽管空心微珠含量高且低密度,但是借助本发明,发泡自粘合剂组合物的技术特性处于与未发泡粘合剂的相同水平。

[0364] 本发明实施例 6 和 7 展示了本发明发泡粘合剂补偿衬底的粗糙度或结构的突出适用性。

[0365] 实施例 8

[0366] SIS 类组合物的配方:

[0367] Vector 4113 47.5% (重量)

[0368] Pentalyn H-E v 47.5% (重量)

[0369] Expancel 051 DU 40 5.0% (重量)

[0370]

对钢的粘着强度 90° 开敞侧(open side)	[N/cm]	21.8
对 PE 的粘着强度 90° 开敞侧	[N/cm]	12.5
HP RT 10 N 开敞侧	[min]	12 600

[0371] 实施例 9

[0372] 基于 SBS/SIS 的组合物的配方：

[0373] Kraton D-1165 23.0% (重量)

[0374] Taipol SBS 3202 23.0% (重量)

[0375] Dercolyte A 115 46.0% (重量)

[0376] Expancel 051 DU 40 8.0% (重量)

[0377] PWE 参数：温度 (2 个加热区和中心锭子) = 130°C

[0378] 温度 (模头) = 160°C

[0379] 速度 (螺杆) = 100rpm

[0380] ESE 参数：温度 (4 个加热区) = 50°C

[0381] 温度 (模头) = 50°C

[0382] 速度 (螺杆) = 68rpm

[0383] 辊涂机

[0384] 参数：温度 (刮刀棍) = 140°C

[0385] 温度 (涂布辊) = 140°C

[0386] 按与图 1 有关的公开内容中所述的方法进行生产。

[0387] 将颗粒行形式的 Kraton D-1165、Taipol SBS 3202 和 Dercolyte A115 以相应量供至行星式滚筒挤出机中，并配混。如此均质化的组合物线料离开模头后，被输送至单螺杆挤出机的进料区，同时计量输入空心微珠。除了均匀分布于聚合物基质中以外，微珠的热塑性聚合物外壳在 140°C 的单螺杆挤出机中软化 (作为来自 PWE 的组合物的余热的结果)，在模头的出口处和 / 或在压力补偿时，被包封的异丁烷发生膨胀，因此空心微珠也随之膨胀。

[0388] 随后将该组合物以辊涂机涂布于 80 μm 厚的防粘纸 (双面硅化的；不同剥离力：95 和 13cN/cm) 的低硅化的面上，然后卷绕涂布的防粘体系。

[0389] 该双面自粘合剂发泡体固着剂获得以下技术特性：

[0390] 表 18：SBS/SIS 发泡体固着剂的技术特性

[0391]

双面粘合剂 SBS 发泡体固着剂		
涂布重量	[g/m ²]	300
厚度	[μm]	850
密度	[kg/m ³]	350
对钢的粘着强度		
90°	[N/cm]	17.0
开敞侧		
对 PE 的粘着强度		
90°	[N/cm]	13.0
开敞侧		
SSZ RT 10N	[min]	>10 000
开敞侧		

[0392] 图 6 示出用空心微珠 63 发泡的粘合剂 62 的结构,其已涂布于衬垫 61 上。

[0393] 实施例 10

[0394] 基于丙烯酸酯共聚物的组合物的配方：

[0395] Ac 组合物 A：

[0396] 丙烯酸正丁酯 44.2%（重量）

[0397] 丙烯酸 2- 乙基己酯 44.7%（重量）

[0398] 丙烯酸甲酯 8.6%（重量）

[0399] 丙烯酸, 纯净 1.5%（重量）

[0400] Bisomer HEMA 1.0%（重量）

[0401] Ac 组合物 B：

[0402] 丙烯酸正丁酯 44.9%（重量）

[0403] 丙烯酸 2- 乙基己酯 44.9%（重量）

[0404] N- 叔 - 丁基丙烯酰胺 6.2%（重量）

[0405] 丙烯酸, 纯净 3.0%（重量）

[0406] 马来酸酐 1.0%（重量）

[0407] 丙烯酸酯组合物 A 和 B 分别与 5% 和 8% 的空心微珠共混：

[0408] 上述单体混合物（以%（重量）计的量）在溶液中共聚。聚合批料由 60%（重量）的单体混合物和 40%（重量）的溶剂（例如汽油 60/95 和丙酮）构成。首先通过用氮鼓泡使溶液不含氧，然后将溶液在玻璃或钢的常用反应容器（具有回流冷凝器、搅拌器、温度测量单元和气体入口管）中加热沸腾。

[0409] 该聚合通过加入 0.2%（重量）至 0.4%（重量）的通常用于自由基聚合的引发剂如过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰或偶氮二异丁腈来引发。

[0410] 在约 20 小时的聚合期间，视粘度情况而定，在需要的情况下，另用溶剂稀释多次，以使反应完成后的聚合物溶液具有 35%（重量）至 55%（重量）的固体物含量。

[0411] 通过降低压力和 / 或升高温度来实现浓缩。

[0412] 以与图 1 有关的公开内容中所述的方法来制备与空心微珠共混的自粘合剂组合物。

[0413] 将线料形式的丙烯酸酯组合物供至连续混合装置中，在此情况下为双螺杆挤出机，同时加入空心微珠。除了均匀分布于聚合物基质中以外，空心微珠的热塑性聚合物外壳在 140℃ 加热的双螺杆挤出机中软化，在喷嘴的出口处或在压力补偿时，被包封的异丁烯发生膨胀，因此空心微珠也随之膨胀。

[0414] 随后将该组合物涂布于 80 μm 厚的防粘纸（双面硅化的；剥离力不同：95 和 13cN/cm）的低硅化的面上，然后卷绕涂布的防粘体系。

[0415] Ac 组合物 A 和 B 的技术特性列于下表：

[0416] 表 19：丙烯酸酯组合物 A 的技术特性

Ac 组合物 A				
MB 含量 [%]	涂布重量 [g/m ²]	厚度 [μm]	密度 [kg/m ³]	剥离强度，钢 [N/cm]
0	520	510	1020	20.1
5	260	491	530	15.8
8	170	459	370	12.3

[0418] 表 20：丙烯酸酯组合物 B 的技术特性

Ac 组合物 B				
MB 含量 [%]	涂布重量 [g/m ²]	厚度 [μm]	密度 [kg/m ³]	剥离强度，钢 [N/cm]
0	530	505	1050	12.5
5	250	424	590	9.2
8	200	500	400	8.1

[0420] 作为丙烯酸酯组合物发泡的结果，即使具有较低的涂布重量和类似的涂层厚度，

仍发现实际上没有粘着强度损失。

[0421] 为了增加热剪切强度,这些组合物体系可通过电离辐射或通过从文献已知的交联体系诸如异氰酸酯、环氧化物或酚醛树脂来出色地交联。

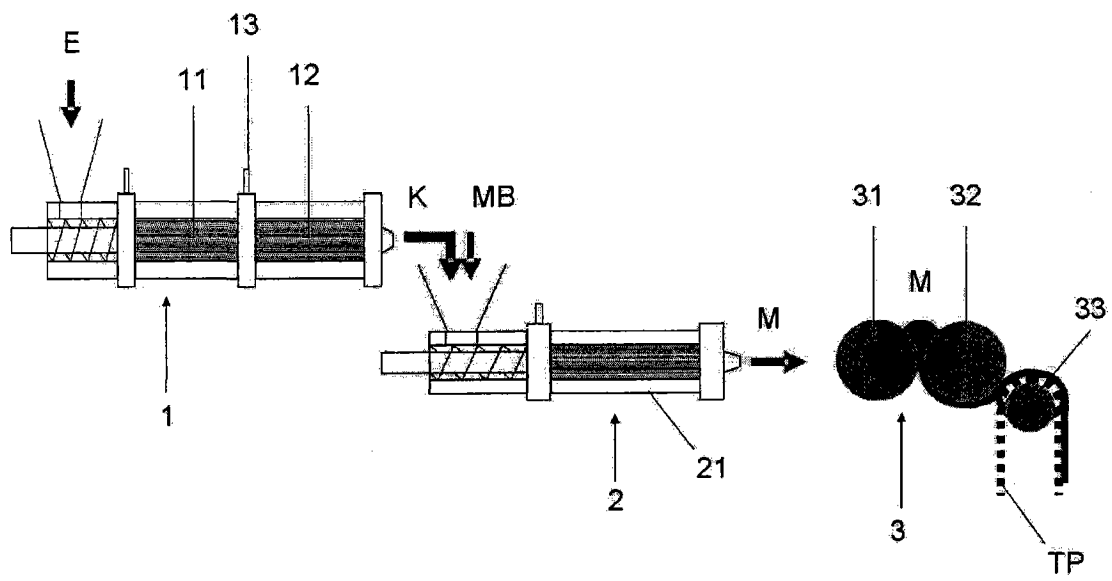


图 1

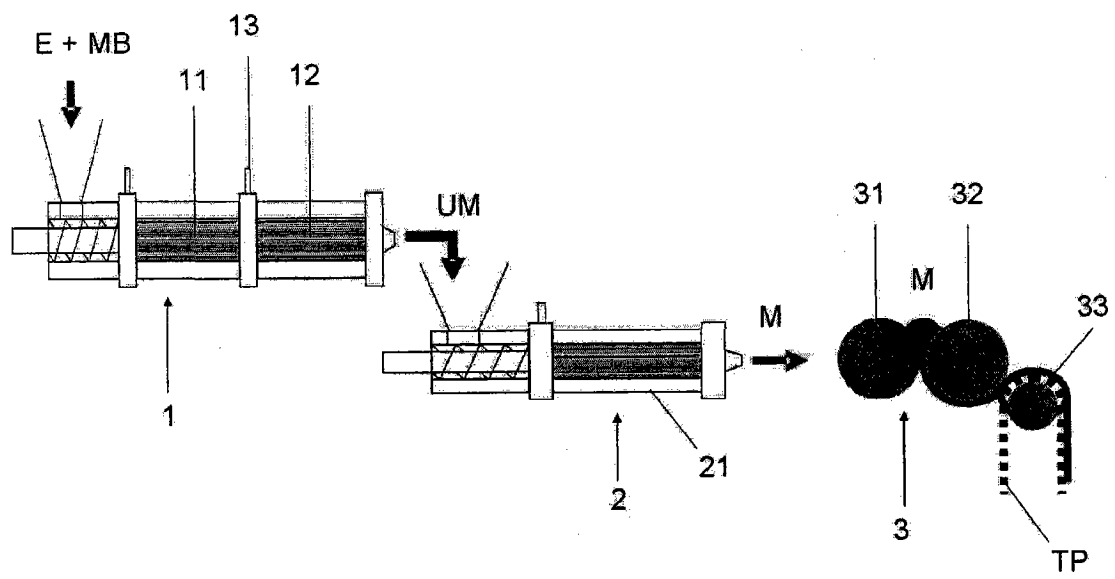


图 2

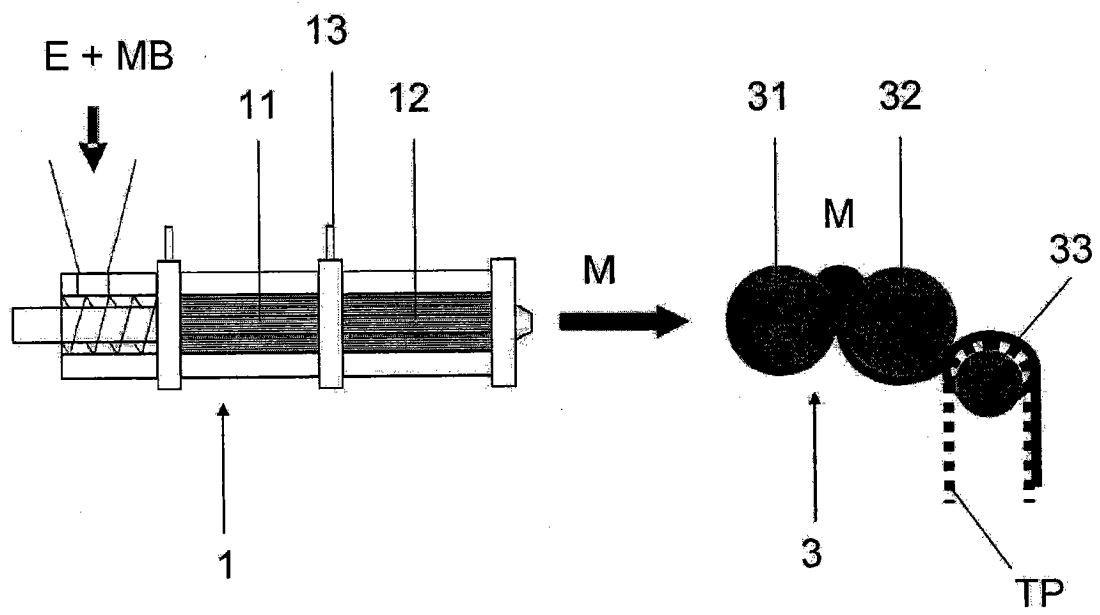


图 3

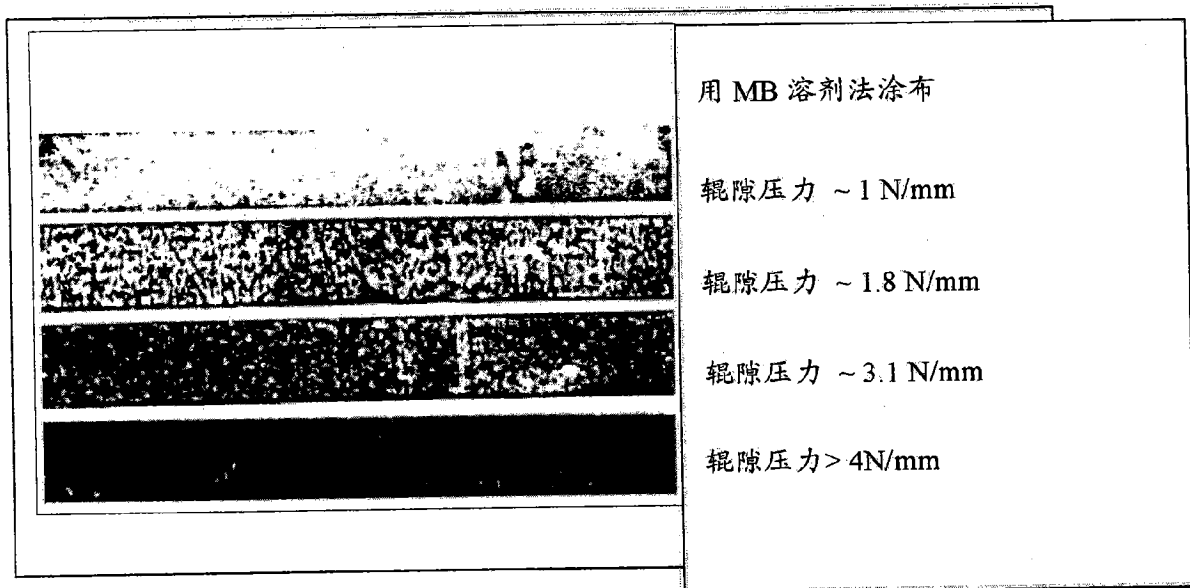


图 4

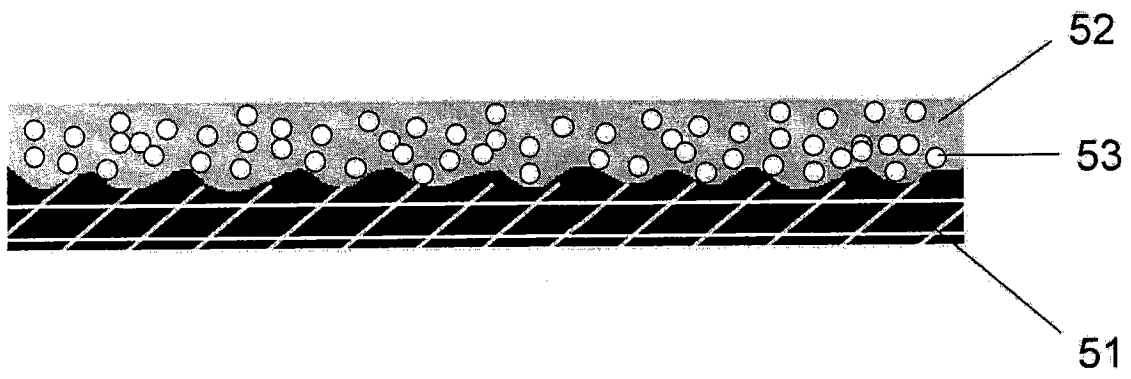


图 5

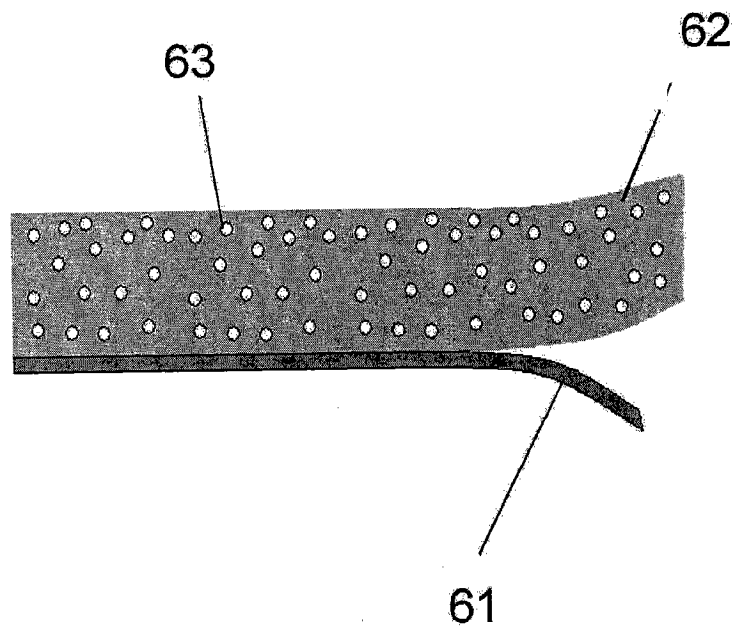


图 6

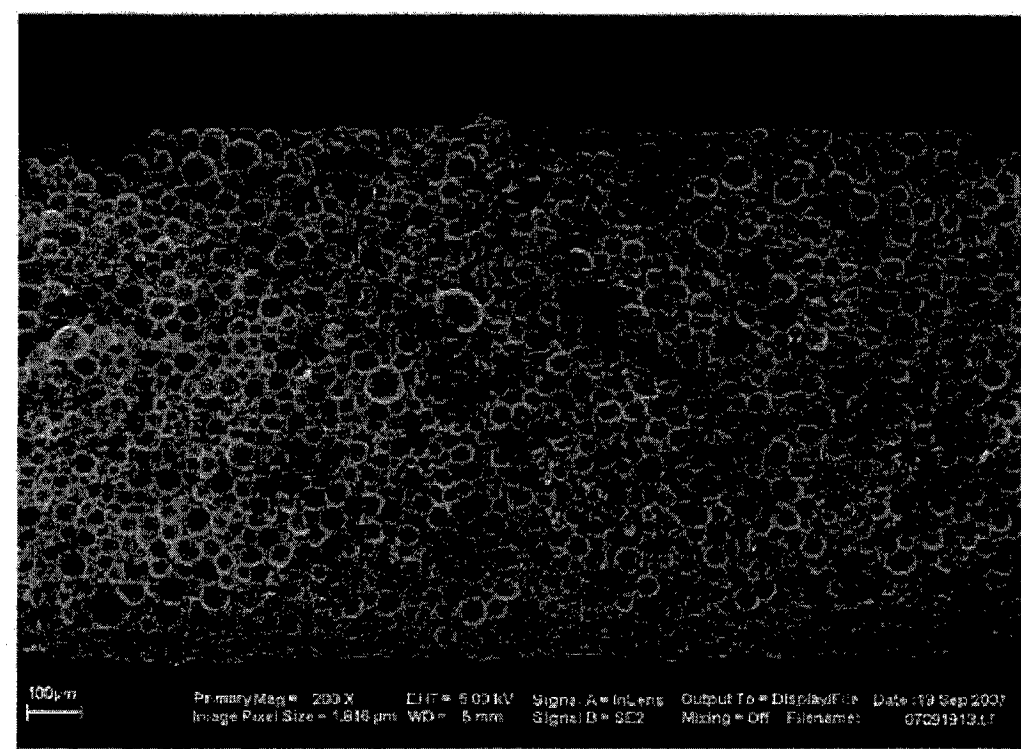


图 7

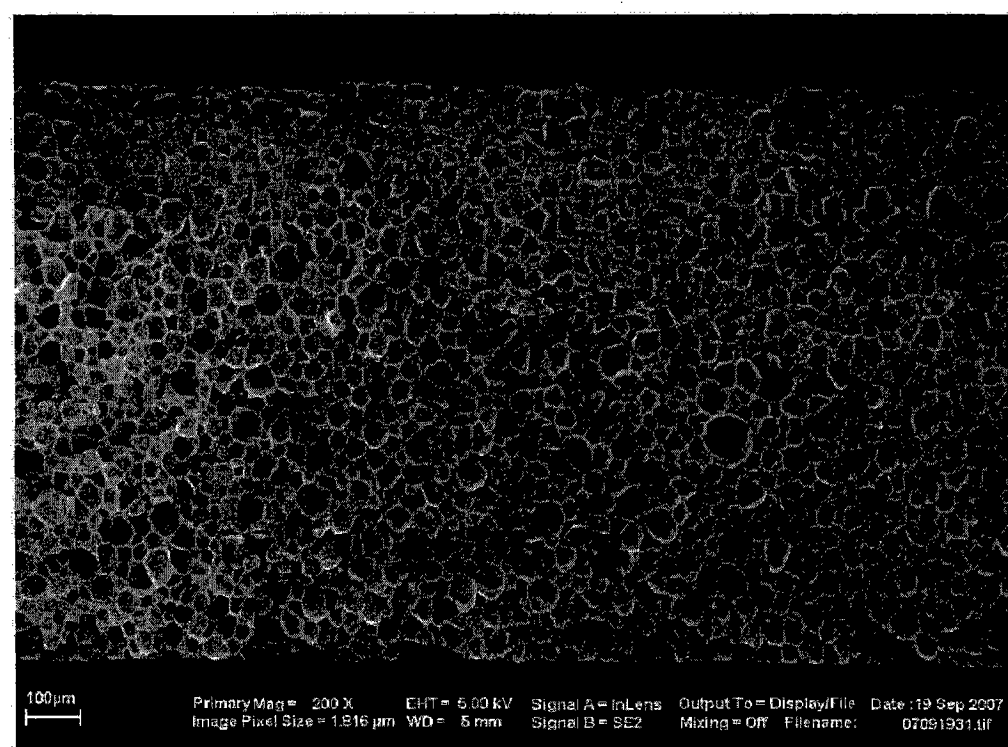


图 8