

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09J133/08

C09J 7/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02121651.7

[43] 公开日 2003 年 1 月 1 日

[11] 公开号 CN 1388198A

[22] 申请日 2002.5.30 [21] 申请号 02121651.7

[30] 优先权

[32]2001.5.30 [33]JP [31]162052/01

[71] 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 大河内直树

安藤雅彦

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 可除去的压敏粘合剂组合物和片材

[57] 摘要

可除去的压敏粘合剂组合物,至少包括(A)含羟基的丙烯酸酯类聚合物,(B)含多个羟基的胺化合物和(C)多异氰酸酯化合物,该组合物的干燥或固化产物的凝胶分数等于或大于70%重量。可除去的压敏粘合剂片材,包括基材和在基材上的至少一侧上形成的并包括可除去的压敏粘合剂组合物的可除去压敏粘合剂层。片材对三聚氰胺覆面钢板的180°剥离力为5N/20mm或更低,50℃下静止48小时,该片材的180°剥离力小于或等于初始粘合性的1.2倍,其是在300mm/分的拉伸速率、23℃下和在50%的相对湿度下测定的。

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

1、一种可除去的压敏粘合剂组合物，其至少包括：

(A) 含羟基的丙烯酸酯类聚合物，

5 (B) 含多个羟基的胺化合物，和

(C) 多异氰酸酯化合物，

其中该组合物的干燥或固化产物具有等于或大于 70% 重量的凝胶分数

2、权利要求 1 的组合物，其中该组合物满足下列条件：

10 (i) M_B/M_A 为 0.01-100；和

(ii) $M_C/[M_A+M_B]$ 为 0.01-100，

其中 M_A 、 M_B 和 M_C 以摩尔计； M_A 为衍生于含羟基的丙烯酸酯类聚合物(A)的羟基的含量； M_B 为衍生于含多个羟基的胺化合物(B)的羟基的含量； M_C 为衍生于多异氰酸酯化合物(C)的异氰酸酯的含量。

15 3、一种可除去的压敏粘合剂片材，其包括

基材；和

在基材上的至少一侧上形成的并包括权利要求 1 或 2 的可除去的压敏粘合剂组合物的可除去压敏粘合剂层。

20 4、权利要求 3 的片材，其中该片材对三聚氰胺覆面钢板的 180°剥离力小于或等于 5N/20mm，其是在 300mm/分的拉伸速率、在 23°C 下和在 50% 的相对湿度下测定的。

25 5、权利要求 3 或 4 的片材，其中该片材固定在三聚氰胺覆面钢板上，并让其在 50°C 下静止 48 小时，该片材的 180°剥离力小于或等于初始粘合性的 1.2 倍，其是在 300mm/分的拉伸速率、在 23°C 下和在 50% 的相对湿度下测定的，其中初始粘合性是指在 23°C 下粘合 20 分钟后测定的剥离力。

可除去的压敏粘合剂组合物和片材

5 技术领域

本发明涉及可除去的压敏粘合剂组合物，其主要含有丙烯酸酯类聚合物并用于标签、压敏粘合带或片材，本发明还涉及用该可除去的压敏粘合剂组合物的可除去的压敏粘合剂片材。

10 背景技术

可除去(除去型)压敏粘合剂形成在片材或带子上并在使用时固定到被粘附物的表面上，在达到预定的目的后从被粘附物上剥离掉并除去。其被用作如表面保护膜、油漆的掩盖带和可除去便条贴的压敏粘合剂片材中的压敏粘合剂。

15 例如，表面保护膜固定到被粘附物的表面上，如不锈钢板、铝板、预刷漆的铜板、和其它金属板上或木夹板上，来防止被粘附物的表面在运输、存放或加工时受到污染或损坏。这类表面保护膜在运输、存放或加工时必须粘附在被粘附物上而不能剥离，而在保护被粘附物后保护膜变得到不必要时，必须容易从被粘附物上除去。

20 然而，常规压敏粘合带，由于粘附到被粘附物上后由于时间的变化，经常其粘附强度提高，在粘合后不能明显地从被粘附物上剥离下来，或压敏粘合剂成为沉积物，从而污染了被粘附物。

如上所述，常规压敏粘合剂，随着时间的流逝其粘性(粘合强度)增加而变成不易除去，从而不能明显地从被粘附上上剥离下来或污染了被粘附物。

25 例如，压敏粘合剂造成被粘附物上粘合剂的沉积物。因此需要解决这些问题

发明概述

因此，本发明的一个目的在于提供一种可除去的压敏粘合剂组合物和可除去的压敏粘合剂片材，其粘性在粘合到被粘附物上时不从被粘附物上剥离下来,并可容易地从被粘附物上剥离下来而不污染被粘附物。

30

本发明的另一个目的是提供一种可除去的压敏粘合剂组合物和可除去

的压敏粘合剂片材,其在短时间老化后可具有充分的粘结力并具有满意的生产率。

深入研究了上述目的后,本发明人发现一种压敏粘合剂组合物,其包括含羟基的丙烯酸酯类聚合物和特定的固化剂及特定的固化剂助剂,其在干燥或固化后具有特定的凝胶分数。具体地,这种压敏粘合剂组合物具有这样一种粘性,从而在粘合到被粘附物上时不从被粘附物上剥离下来,并实质上抑制随着时间的流逝其粘性的增加,并可在粘附后从被粘附物上容易地剥离下来而不污染被粘附物。基于上述发现完成了本发明。

具体地,一方面本发明提供可除去的压敏粘合剂组合物,其至少包括(A)含羟基的丙烯酸酯类聚合物, (B)含多个羟基的胺化合物,和(C)多异氰酸酯化合物,其中该组合物的干燥或固化产物具有等于或大于70%重量的凝胶分数。

本发明的可除去的压敏粘合剂组合物优选满足下列条件:

(iii) M_B/M_A 为 0.01-100; 和

15 (iv) $M_C/[M_A+M_B]$ 为 0.01-100, 其中

其中 M_A 、 M_B 和 M_C 以摩尔计; M_A 为衍生于含羟基丙烯酸酯类聚合物(A)的羟基的含量; M_B 为衍生于含多个羟基的胺化合物(B)的羟基的含量; M_C 为衍生于多异氰酸酯化合物(C)的异氰酸酯的含量。

另一方面,本发明提供了一种可除去的压敏粘合剂片材,其包括基材和在基材上的一侧或两侧上形成的并包括可除去的压敏粘合剂组合物的可除去的压敏粘合剂层。可除去的压敏粘合剂片材对三聚氰胺覆面钢板(melamine-faced steel)的 180°剥离力优选小于或等于 5N/20mm,其是在 300mm/分的拉伸速率、在 23°C 下和在 50% 的相对湿度下测定的。当把可除去压敏粘合剂片材固定在三聚氰胺覆面钢板上,并让其在 50°C 下静止 48 小时,该片材的 180°剥离力小于或等于初始粘合性的 1.2 倍,其是在 300mm/分的拉伸速率、在 23°C 下和在 50% 的相对湿度下测定的,其中初始粘合性是指 25 在 23°C 下粘合 20 分钟后测定的剥离力。

本发明具有上述结构的可除去的压敏粘合剂片材具有这样一种粘性,从而在粘合到被粘附物上时不从被粘附物上剥离下来,并可在粘附后从被粘附物上容易地剥离下来而不污染被粘附物。因此该压敏粘合剂片材在除去过程中具有满意的操作性。

例如，当本发明的可除去的压敏粘合剂片材在运输、存放或加工时固定到被粘附物上时，它可有效地粘附到被粘附物上而不会意外地剥离，可保护被粘附物，并可在保护被粘附物后用很弱的力从被粘附物上剥离下来而不引起粘合剂沉积。

5 优选实施方案介绍

本发明的可除去的压敏粘合剂组合物用(A)含羟基的丙烯酸酯类聚合物(下面称“丙烯酸酯类聚合物(A)”)，(B)含多个羟基的胺化合物(下面称“胺化合物(B)”)，和(C)多异氰酸酯化合物(下面称“异氰酸酯化合物(C)”)。丙烯酸酯类聚合物(A)可用作基础聚合物(压敏粘合剂的基础组分)，胺化合物(B)可用作固化助剂(交联助剂)，异氰酸酯化合物(C)可用作固化剂(交联剂)。具体地，基础聚合物丙烯酸酯类聚合物(A)可交联和固化，例如，可通过用异氰酸酯化合物(C)作为固化剂、胺化合物(B)作为固化助剂在干燥时用加热来交联和固化。重要的是，本发明的可除去的压敏粘合剂组合物在干燥或固化后具有等于或大于70%重量的凝胶分数。具体地，在本发明的可除去的压敏粘合剂组合物中，丙烯酸酯类聚合物(A)用异氰酸酯化合物(C)和胺化合物(B)交联，使得生成的产物中凝胶分数为等于或大于70%重量。因此，当带有包括可除去的压敏粘合剂组合物的压敏粘合剂层的压敏粘合剂片材通过转移、存放或加工被粘附物而粘附到被粘附物上时，可固定到被粘附物上。另外，该压敏粘合剂片材抑制或防止随时间流逝粘合强度增加。因此，当需要时，它可满意地从被粘附物上剥离，而不引起粘合剂沉积在被粘附物上且不污染被粘附物。本发明的可除去的压敏粘合剂组合物可产生可除去的压敏粘合剂片材，其粘性随着时间流逝其粘性没有或几乎没有变化，并可从被粘附物上剥离下来而不引起粘合剂沉积在被粘附物上。因此，当使用该压敏粘合剂组合物时，例如，作为表面保护膜的压敏粘合剂时，其可在运输、存放或加工时粘附到被粘附物上，并在保护后压敏粘合剂变得不必要时容易剥离。

因此，本发明的可除去的压敏粘合剂组合物可用作如表面保护膜、油漆的掩盖带和可除去便条贴(如即时贴(sticky notes))的压敏粘合剂片材中的压敏粘合剂。

本发明的可除去的压敏粘合剂组合物的干燥或固化产物的凝胶分数优选等于或大于75%重量。凝胶分数的上限没有特别限制并可小于或等于98%重量，优选小于或等于95%重量。本发明的可除去的压敏粘合剂组合物的干

有 1-18、优选含有 2-12 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯包括但不限于：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、和其它(甲基)丙烯酸烷基酯。这些(甲基)丙烯酸烷基酯可单独或组合使用。

含羟基的可共聚的单体不特别加以限制，包括：例如，(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸 6-羟己酯、和其它(甲基)丙烯酸羟烷基酯，以及乙烯基醇；烯丙基醇；2-羟乙基乙烯基醚、3-羟丙基乙烯基醚、4-羟丁基乙烯基醚、和其它羟烷基乙烯基醚；2-羟乙基烯丙基醚、和其它羟烷基烯丙基醚；巴豆酸 2-羟乙基酯、和其它巴豆酸羟烷基酯；和羟甲基化的(甲基)丙烯酰胺。这些含羟基可共聚单体的每一种可单独或组合使用。

丙烯酸酯类聚合物(A)还可包括已知作为丙烯酸系压敏粘合剂的改性单体的单体来作为单体组分。这些改性单体包括、但不限于：乙酸乙烯酯、丙烯酸乙酯、丁酸乙酯、和其它乙烯酯；(甲基)丙烯腈；(甲基)丙烯酰胺和其它含氨基可共聚单体；(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、和其它含环氧基的可共聚单体；N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸的烷基酯和其它含氨基的可共聚单体；(甲基)丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸和其它含羧基的可共聚单体。这些改性单体的每一种可单独或组合使用。其中，可优选含羧基可共聚单体作为改性单体，并特别优选丙烯酸。

除了前述单体，丙烯酸聚合物(A)还可包括另外的可共聚单体作为单体组分。这些另外的可共聚单体包括、但不限于：乙烯、丙烯、和其它烯烃和二烯；(甲基)丙烯酸甲氧基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、和其它(甲基)丙烯酸的烷氧基烷基酯；氯乙烯、1,1-二氯乙烯、和其它含卤原子乙烯基单体；甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、和其它乙烯基醚；苯乙烯、乙烯基甲苯、和其它苯乙烯单体。

丙烯酸酯类聚合物(A)可用常规聚合法来制备，如用聚合引发剂如偶氮化合物或过氧化物的溶液聚合法；乳液聚合法；本体聚合法；和用光敏引发剂和辐射材料通过光或射线的聚合法。根据本发明，优选使用自由基聚合法。在这种方法中，在分解时产生自由基的聚合引发剂用于聚合。这种聚合引

燥或固化产物的凝胶分数优选如 70%至约 98%重量, 优选约 75-95%重量。若凝胶分数小于 70%重量, 该组合物粘合性增加, 在剥离后可引起粘合剂沉积。

根据下列方法测定这里所述的凝胶分数。把干重 $W_1(g)$ 的样品压敏粘合剂(固化聚合物)在室温下(如 20°C)浸入乙酸乙酯中三天, 从乙酸乙酯中取出并干燥。测定干燥的压敏粘合剂的重量 $W_2(g)$, 然后根据下式计算压敏粘合剂的凝胶分数:

$$\text{凝胶分数}(\% \text{重量}) = (W_2/W_1) \times 100$$

更具体地, 凝胶分数以下列方式测定。把样品压敏粘合剂组合物溶液涂于已进行了脱模处理的膜上, 在 110°C 下干燥 3 分钟, 对固定量 W_1 (约 500mg) 的生成压敏粘合剂进行取样。让取样的压敏粘合剂在室温下静止在乙酸乙酯中三天, 取出残余凝胶并在 100°C 下干燥 2 小时, 测定凝胶组分的重量 $W_2(g)$ 。把测得的值 W_1 和 W_2 代入上式得到凝胶分数。

可控制压敏粘合剂的凝胶分数, 例如通过适当选择构成压敏粘合剂的基础聚合物的单体的种类和比例、聚合引发剂的种类和量、反应温度、交联剂和固化助剂的种类和量、和其它聚合条件而进行。

在本发明组合物中, 丙烯酸酯类聚合物(A)、胺化合物(B)和异氰酸酯化合物(C)之间的比例可为满足下列条件的这些比例;

- (i) M_B/M_A 为 0.01-100, 优选 0.03-50, 更优选 0.05-20; 和
- (ii) $M_C/[M_A+M_B]$ 为 0.01-100, 优选 0.03-30, 更优选区 0.1-10; 其中
- 其中 M_A 、 M_B 和 M_C 以摩尔计; M_A 为衍生于含羟基丙烯酸酯类聚合物(A)的羟基的含量; M_B 为衍生于胺化合物(B)的羟基的含量; M_C 为衍生于多异氰酸酯化合物(C)的羟基的含量。

当三组分之间的比例满足上述条件时, 丙烯酸酯类聚合物(A)可更有效地固化, 压敏粘合剂组合物可表现出更满意的粘合性。

含羟基丙烯酸酯类聚合物(A)

用于本发明的丙烯酸酯类聚合物(A)不特别限制, 只要它们是每个在分子中含有至少一个羟基的丙烯酸酯类聚合物。关于丙烯酸酯类聚合物(A), 可使用至少含有(甲基)丙烯酸烷基酯和含羟基可共聚单体作为单体组分的共聚物。这些丙烯酸酯类聚合物(A)的每一种可单独或组合使用。

这种(甲基)丙烯酸烷基酯不特别加以限制, 并优选是在烷基部分每个含

发剂包括、但不限于：例如，过氧化二苯甲酰、过马来酸叔丁基酯、和其它过氧化物；2,2'-偶氮二异丁腈、偶氮二异戊腈、和其它偶氮化合物。

在自由基聚合中，聚合引发剂的量可为丙烯酸系单体聚合常用的量并例如为约 0.005-约 10 重量份，并优选为约 0.1-5 重量份，以 100 重量份单体组分总量计，如(甲基)丙烯酸烷基酯和含羟基可共聚单体的总量计。

当用于本发明的丙烯酸聚合物(A)的制备为聚合单体组分如(甲基)丙烯酸烷基酯、含羟基可共聚单体和改性单体来制备，它通常包括(甲基)丙烯酸烷基酯作为主要单体。在丙烯酸酯类聚合物(A)中(甲基)丙烯酸烷基酯的量例如等于或多于约 50% 摩尔(如约 50% - 约 99.9% 摩尔)，优选等于或多于约 80% 摩尔(如约 80% - 约 99.9% 摩尔)，更优选等于或多于约 90% 摩尔(如约 90% - 约 99.5% 摩尔)，以单体组分的总量计。

在丙烯酸酯类聚合物(A)中含羟基可共聚单体的量例如低于约 20% 摩尔(如等于或多于约 0.01% - 小于约 20% 摩尔)，优选小于约 10% 摩尔(如等于或多于约 0.02% - 小于约 10% 摩尔)，更优选低于约 5% 摩尔(如等于或多于约 0.05% - 小于约 5% 摩尔)，以单体组分的总量计。

丙烯酸酯类聚合物(A)的分子量(如重均分子量)不特别加以限制。例如，丙烯酸酯类聚合物(A)的重均分子量等于或大于约 5×10^4 (如约 5×10^4 - 约 300×10^4)，优选为约 10×10^4 - 约 250×10^4 ，更优选约 20×10^4 - 约 200×10^4 。

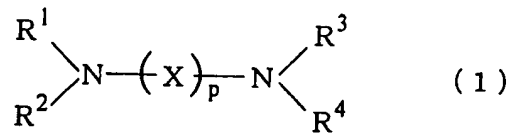
除了丙烯酸酯类聚合物(A)作为基础聚合物，本发明组合物还可包括具有除了羟基以外的反应功能基的丙烯酸酯类聚合物。

含有多个羟基的胺化合物(B)

用于本发明的胺化合物(B)不特别限制，只要是每一个在分子中包括至少两个羟基(醇羟基)的胺化合物。这些胺化合物(B)的每个分子中的氮原子的数目不特别加以限制。这些胺化合物(B)的每一种可单独或组分使用。

在这些胺化合物(B)中，每个在分子中具有一个氮原子的胺化合物(B)的例子是：二乙醇胺、二丙醇胺、二异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-甲基二异丙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-乙基二异丙醇胺、N-丁基二乙醇胺、N-丁基二异丙醇胺、和其它二醇胺；三乙醇胺、三丙醇胺、三异丙醇胺、和其它三醇胺。

每个在分子中具有二个氮原子的胺化合物(B)包括由下式(1)表示的胺化合物：



- 5 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同，每一个是氢原子或基团： $-(R^5O)_m(R^6O)_n-H$ ，其中 R^5 和 R^6 不相同，并且每一个是亚烷基； m 和 n 每一个是等于或大于 0 的整数且不同时为 0；其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少两个为 $-(R^5O)_m(R^6O)_n-H$ ； x 是二价烃基；且 p 是等于或大于 1 的整数。

- 式(I)中 R^5 和 R^6 的亚烷基包括、但不限于：亚甲基、亚乙基、亚丙基、
10 三亚甲基、四亚甲基、乙基亚乙基、五亚甲基、六亚甲基、和其它含约 1-6 个碳原子的亚烷基。其中，优选每个含有 1-4 个碳原子的亚烷基，特别优选每个含有 2 或 3 个碳原子的亚烷基。这些亚烷基可以是直链或支链的亚烷基。优选亚乙基和亚丙基作为 R^5 和 R^6 的亚烷基。

- 重复数 m 和 n 不特别加以限制，只要它们是等于或多于 0 的整数。例
15 如， m 和 n 中的至少一个为约 0-约 20，并优选为约 1-约 10。在许多情形下， m 和 n 中的一个为 0，另一个是等于或大于 1 的整数(特别是为 1)。重复数 m 和 n 不同时为 0。若 m 和 n 同时为 0，取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 表示氢原子。

- 基团 x 是二价烃基。这些二价烃基包括：例如，亚烷基、环亚烷基。作
20 为 x 的亚烷基可以是饱和的或未饱和的直链或支链的亚烷基。作为 x 的这些亚烷基包括、但不限于：亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、和其它含约 1-6 个碳原子的亚烷基。其中，优选每个含有 1-4 个碳原子的亚烷基，特别优选每个含有 2 或 3 个碳原子的亚烷基。环亚烷基包括、但来
25 限于：1,2-环亚己基、1,3-环亚己基、1,4-环亚己基和其它每个在其环上含有约 5 至约 12 元的环亚烷基。亚芳基包括、但不限于：1,2-亚苯基、1,3-亚苯基和 1,4-亚苯基。

重复数 p 不特别加以限制，只要它们是等于或大于 1 的整数。例如， p 为约 1-约 10，并优选为约 1-约 6，更优选 1-4。

更具体，由式(1)表示的胺化合物(B)的例子是

- 30 N, N, N', N' -四(2-羟乙基)乙二胺，
 N, N, N', N' -四(2-羟丙基)乙二胺，

N, N, N',N'-四(2-羟乙基)三亚甲基二胺,

- N, N, N',N'-四(2-羟丙基)三亚甲基二胺, 以及乙二胺的聚氧乙烯缩合物, 乙二胺的聚氧乙烯-聚氧丙烯缩合物, 和其它亚烷基二胺的聚氧乙烯缩合物。这些胺化合物(B)可商购, 例如可购自于 Asahi denka Kogyo K.K, 商品名为 EDP - 300、EDP - 450 和 EDP - 1100 和 Pluronic。

本发明的组合物还可包括另外的每个具有多个不同于羟基的反应功能基胺化合物, 除了胺化合物(B)外。

多异氰酸酯化合物(C)

- 用于本发明的多异氰酸酯化合物(C)不特别限制, 只要其每个在分子中含有至少两个异氰酸酯基。这些多异氰酸酯化合物(C)包括: 例如, 脂族多异氰酸酯、脂环酯聚氰酸酯、芳香聚氰酸酯和芳香-脂族聚氰酸酯。这些异氰酸酯化合物(C)中的每一个可单独或组合使用。

- 脂族多异氰酸酯包括、但不限于: 1,6-亚己基二异氰酸酯、1,4-亚丁基二异氰酸酯、2-甲基-1,5-戊烷二异氰酸酯、3-甲基-1,5-戊烷二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、和其它脂族二异氰酸酯。

脂环族多异氰酸酯包括、但不限于: 异佛尔酮二异氰酸酯、环己基二异氰酸酯、氢化甲代亚苯基二异氰酸酯、氢化二甲苯基二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化四甲基二甲苯二异氰酸酯、和其它脂环族二异氰酸酯。

- 芳香多异氰酸酯包括、但不限于: 2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基乙醚二异氰酸酯、2-硝基-二苯基-4,4'-二异氰酸酯、2,2'-二苯基丙烷-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、4,4'-二苯基丙烷二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、亚萘基-1,4-二异氰酸酯、亚萘基-1,5-二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基二苯基-4,4'-二异氰酸酯、和其它芳香二异氰酸酯。

芳香脂族多异氰酸酯包括、但不限于: 二甲苯-1,4-二异氰酸酯、二甲苯-1,3-二异氰酸酯、和其它芳香脂族二异氰酸酯。

- 异氰酸酯化合物(C)也可包括前述脂族多异氰酸酯、脂环族异氰酸酯、芳香多异氰酸酯和芳香-脂族多异氰酸酯的二聚体、三聚体、反应产物或聚合物。这些化合物包括、但不限于: 二苯基甲烷的二聚体或三聚体; 三羟甲

基丙烷二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯的反应产物；三羟甲基丙烷二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯的反应产物；聚亚甲基聚苯基异氰酸酯、聚醚多异氰酸酯、和聚酯多异氰酸酯。

5 本发明的压敏粘合剂组合物还可包括另外的交联剂，除了多异氰酸酯化合物(C)外。这些另外的交联剂包括、但不限于：例如，多功能蜜胺化合物和多功能环氧化合物。

10 本发明的压敏粘合剂组合物可原封不动使用或还可根据需要包括添加剂。例如，组合物可包括已知或常规的增粘剂树脂以控制粘性。这些增粘树脂包括、但不限于：松香树脂、萜烯树脂、石油树脂、古马隆树脂、苯乙烯树脂、和酚醛树脂。另外，该组合物可包括除了增粘剂以外的常规添加剂如增塑剂、细粉化的氧化硅和其它填料、着色剂、紫外线吸收剂、抗氧剂和其它稳定剂。这些添加剂的量可为用于丙烯酸系压敏粘合剂的常规量。

15 本发明的可除去的压敏粘合剂包括主要含有丙烯酸酯类聚合物(A)、还含有胺化合物(B)和异氰酸酯化合物(C)的可除去的压敏粘合剂组合物。可除去的压敏粘合剂通过加热或另外的干燥法而交联丙烯酸酯类聚合物(A)可产生可除去的压敏粘合剂层(压敏粘合剂层)。

20 本发明的可除去的压敏粘合剂片材仅必须具有含可除去的压敏粘合剂的这种可除去的压敏粘合剂层，并可以是任何一种具有含基础材料的基材(基材)、可除去的压敏粘合剂在基材的至少一侧上形成的可除去的压敏粘合剂片材，无基材可除去的压敏粘合剂片材只包括压敏粘合剂层而不含有基材。为了保护可除去的压敏粘合剂层，可层压剥离膜(剥离衬)在压敏粘合剂层上直到使用该片材时。可除去的压敏粘合剂片材的形状不具体加以限制，并可以是任何适当形状如片材或带。

25 可除去的压敏粘合剂层的厚度不具体限制并可以适当选自：例如约5-300 μm ，优选约10-100 μm ，根据其用途。

30 用于具有基材的可除去的压敏粘合剂片材的基础材料包括常规用于压敏粘合剂片材的基材。这些基材包括、但不限于：由塑料如聚烯烃树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯和其它聚酯树脂、氯乙烯树脂、乙酸乙烯酯树脂、聚酰亚胺树脂、氟烃树脂和玻璃纸制成的塑料膜；牛皮纸、日本纸和其它纸；单一或混合纺织的或无纺织物和其它由纤维基材制成的织物，如由马尼拉麻、纸浆、人造丝、乙酸乙酯纤维、聚酯纤维、聚烯烃纤维、和其它天然纤维、

半合成纤维或合成纤维织成的织物；由如天然橡胶和丁基橡胶的橡胶所制成的橡胶片材；由如聚氨酯泡沫和聚氯丁二烯泡沫的泡沫制成的泡沫片材；金属箔如铝箔和铜箔；和这些材料的复合材料。优选聚乙烯膜、聚酯膜(聚对苯二甲酸乙二醇酯)和其它塑料膜作为基材。基材的一侧或两侧可进行表面处理如电晕处理。

基材的厚度可在无不利地影响本发明压敏粘合剂片材的加工性和其它性能的范围适当选择，并通常为约 10-500 μm ，并优选为约 20-200 μm 。

具有基材的可除去的压敏粘合剂片材的制备可为：把可除去的压敏粘合剂组合物涂在基材的至少一面上，并干燥，交联，从而固化压敏粘合剂。

10 无基材的可除去的压敏粘合剂片材的制备可为：把本发明的可除去的压敏粘合剂组合物涂于具有剥离层的由如塑料膜(如聚对苯二甲酸乙二醇酯膜)的基材制成的剥离衬上，并干燥、交联，从而固化压敏粘合剂。在剥离衬中，把可除去的压敏粘合剂组合物涂于在其上形成剥离层的一侧上。剥离层可在剥离衬的一侧或两侧的基材上形成。

15 用于剥离衬的基材优选塑料膜，但也可包括纸、泡沫、和金属箔。剥离衬的基材的厚度可根据目的来适当选择，其通常为约 10 - 500 μm 。这些构成剥离衬的基材的塑料膜的材料包括：例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯和其它聚酯树脂、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、和其它聚烯烃、氯乙烯树脂和其它热塑性树脂。这些塑料膜可以是非拉伸膜和拉伸膜(单轴拉伸或双轴拉伸膜)。

20 关于剥离层，可使用常规剥离衬中所用的剥离层(如硅氧烷剥离层)。

可除去的压敏粘合剂组合物可用常规涂布机如凹槽辊涂布器、逆辊涂布机、辊式吻涂机、浸入辊式涂布机、刮条涂布机、刀涂布机和喷涂机来涂布

25 可除去的压敏粘合剂层可包括多层，有或没有插入另外的层，其条件是不损坏本发明的优点。例如，可除去的压敏粘合剂片材可为双面压敏粘合剂片材，包括透明基材和在基材两侧上形成的本发明可除去的压敏粘合剂组合物。

本发明的可除去的压敏粘合剂片材可通过该片材切成适当的宽度并卷绕切成的片材成辊而用作可除去的压敏粘合剂带。

30 本发明的可除去的压敏粘合剂片材相对于三聚氰胺覆面钢板的 180°剥离力,例如, 小于或等于 5N/20mm (如约 1-5N/20-mm), 优选小于或等于

3N/20-mm(如 1.2-3N/20-mm), 更优选小于或等于 2.5N/20-mm(如 1.5-2.5N/20-mm)。

5 当该可除去压敏粘合剂片材固定到三聚氰胺覆面钢板时, 让其在 50°C 下静止 48 小时, 相对于三聚氰胺覆面钢板的 180°剥离力, 优选为初始粘合力(在 23°C 粘合后 20 分钟的剥离力)的小于或等于 1.2 倍(如约 1-1.2 倍), 更优选约 1-1.15 倍, 特别优选约 1-1.1 倍, 其是在 300mm/分的拉伸速率、在 23°C 下和在 50% 的相对湿度下测定的。

10 可适当选择构成可除去的压敏粘合剂的基础聚合物的单体的种类和量、聚合引发剂的种类和量、聚合的温度和时间长短、和交联剂和交联助剂种类和量, 来控制粘性或粘合性(剥离力)。

15 本发明的可除去的压敏粘合剂片材在粘附到被粘附物上可有效地表现出粘性, 并可容易从被粘附物上剥离下来而不污染被粘附物, 从而可广泛用于各种种品和部件的制造和加工、外来件的除去、部件的表面保护、和如制造设备的掩盖。更具体地, 本发明的可除去的压敏粘合剂片材可用于如表面保护膜、油漆的掩盖带和可除去信息贴如便条贴。

实施例

根据下面的实施例和比较例更详细介绍本发明, 但不局限于本发明的范围。所有百分数和份数均为重量百分比和重量份, 除非特别说明。

20 实施例 1

向 100 份含丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸 4-羟丁酯的化合物中(50:46:4, 以重量计)中加入 0.2 份 2,2'-偶氮二异丁腈作为聚合引发剂, 接着在甲苯中聚合, 从而产生含有丙烯酸酯类聚合物的溶液(共聚物溶液), 其重均分子量为 560000, 其通过凝胶渗透色谱(GPC)根据聚苯乙烯来测定的。向 25 共聚物溶液的 100 份固体含量的共聚物中加入并充分混合 1.5 份“EDP-1100”(购自于 Asahi Denka Kogyo K. K. 的产品的商品名, 乙二胺的聚氧丙烯缩合物作为具有多羟基的胺化合物)和 4 份“Collonate L”(购自于 Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd. 的多异氰酸酯化合物的商品名), 从而得到压敏粘合剂组合物。把上述制备的压敏粘合剂组合物涂在 60 μ m 厚聚乙烯膜上, 30 其量使得生成的压敏粘合剂层的干厚为 10 μ m, 并在 110°C 下干燥 3 分钟, 从而得到压敏粘合带。

实施例 2

与实施例 1 相同的方式制备压敏粘合带,除了把作为含多羟基的胺化合物的“EDP-1100”(商品名)和作为多异氰酸酯化合物的“Collonate L”(商品名)每个变为 3 份。

5 实施例 3

向 100 份含丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸 4-羟丁酯的化合物中(50:49:1,以重量计)中加入 0.2 份 2,2'-偶氮二异丁腈作为聚合引发剂,接着在甲苯中聚合,从而产生含有丙烯酸酯类聚合物的溶液(共聚物溶液),其重均分子量为 520000,其通过凝胶渗透色谱(GPC)根据聚苯乙烯来测定的。向
10 共聚物溶液的 100 份固体含量的共聚物中加入并充分混合 1.5 份“EDP-450”(购自于 Asahi Denka Kogyo K. K.,具有多羟基的胺化合物的商品名)和 5 份“Collonate L”(购自于 Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.的多异氰酸酯化合物的商品名),从而得到压敏粘合剂组合物。把上述制备的压敏粘合剂组合物涂在 60 μ m 厚聚乙烯膜上,其量使得生成的压敏粘合剂层的干
15 厚为 10 μ m,并在 110 $^{\circ}$ C 下干燥 3 分钟,从而得到压敏粘合带。

实施例 4

与实施例 3 相同的方式制备压敏粘合带,除了把作为含多羟基的胺化合物的“EDP-450”(商品名)和作为多异氰酸酯化合物的“Collonate L”(商品名)每个变为 0.5 份。

20 比较例 1

与实施例 1 相同的方式制备压敏粘合带,除了不使用作为含多羟基的胺化合物的“EDP-1100”(商品名)。即,在比较例 1 中不用含多羟基的胺化合物作为交联助剂。

比较例 2

25 向 100 份含丙烯酸正丁酯和丙烯酸乙酯的化合物中(50:50 重量)中加入 0.2 份 2,2'-偶氮二异丁腈作为聚合引发剂,接着在甲苯中聚合,从而产生含有丙烯酸酯类聚合物的溶液(共聚物溶液),其重均分子量为 480000,其通过凝胶渗透色谱根据聚苯乙烯来测定的。以与实施例 1 相同的方式制备压敏粘合带,除了使用上述制备的丙烯酸酯类聚合物。即,在比较例 2 中使用的丙
30 烯酸酯类聚合物不含羟基。

比较例 3

向 100 份含丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸乙酯的化合物中(50:46:4, 以重量计)中加入 0.2 份 2,2'-偶氮二异丁腈作为聚合引发剂,接着在甲苯中聚合,从而产生含有丙烯酸酯类聚合物的溶液(共聚物溶液),其重均分子量为 530000,其通过凝胶渗透色谱根据聚苯乙烯来测定的。以与实施例 1 5 相同的方式制备压敏粘合带,除了使用上述制备的丙烯酸酯类聚合物。即,在比较例 3 中使用的丙烯酸酯类聚合物不含羟基并包括羧基。

比较例 4

向 100 份含丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸 4-羟丁酯的化合物中(50:49.9: 0.1, 以重量计)中加入 0.2 份 2,2'-偶氮二异丁腈作为聚合引发剂,接着在甲苯中聚合,从而产生含有丙烯酸酯类聚合物的溶液(共聚物溶液),其重均分子量为 490000,其通过凝胶渗透色谱根据聚苯乙烯来测定的。向共聚物溶液的 100 份固体含量的共聚物中加入并充分混合 0.1 份“EDP-1100”(购自于 Asahi Denka Kogyo K. K., 具有多羟基的胺化合物的商品名)和 4 份“Collonate L”(购自于 Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.的多异氰酸酯化合物的商品名),从而得到压敏粘合剂组合物。以与实施例 1 相同的方式制备压敏粘合带。比较例 4 中的压敏粘合剂组合物的固化产物的凝胶分数小于 70%重量,如表 1 所示。

测定

20 根据下述方法(粘性测试法和凝胶分数测试法)测定在实施例和比较例中制备的双面粘合带的粘合强度和凝胶分数。结果示于表 1 中。

粘性测试法

25 通过 2-kg 辊的往复运动把样品压敏粘合带宽 20mm、长 100mm 与下列被粘附物接触粘合,把让其在下述静止条件下静止。之后,在 300mm/分的拉伸速率、在 23℃下和在 50%的相对湿度下、根据 180°剥离测试,测定从被粘附物上除去胶带的力(180°剥离力; g/20-mm)作为粘性值。在表 1 中,符号“*”表示压敏粘合带不能从被粘附物上除去,表明压敏粘合剂牢固地粘附到被粘附物上,从而不能从其上剥离。

30 标准条件: 在 23℃下 20 分钟,在 23℃下 48 分钟,或在 50℃下 48 小时。

凝胶分数的测定

。另外，压敏粘合带可长时间保持适当的粘性，并可容易在粘附后从被粘附物上剥离下来。

对本领域的普通技术人员其它的实施方案和改变是显而易见的，本发明并不局限于上述所述的具体例。

把重量为 W_1 (约 500mg) 的样品压敏粘合剂在室温下浸在乙酸乙酯 3 天, 并在 100°C 下干燥 2 小时。测定干燥的压敏粘合剂的重量 W_2 , 并根据下式计算压敏粘合剂的凝胶分数:

$$\text{凝胶分数}(\% \text{重量}) = (W_2/W_1) \times 100$$

- 5 在表 1 中, M_A 、 M_B 和 M_C 以摩尔计; M_A 为衍生于含羟基丙烯酸酯类聚合物(A)的羟基的含量; M_B 为衍生于含多羟基的胺化合物(B)的羟基的含量; M_C 为衍生于多异氰酸酯化合物(C)的羟基的含量。

表 1

		实施例				比较例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
M_B/M_A		0.20	0.39	1.92	0.07	0.00	-	-	1.91
$M_C/[M_B+M_A]$		0.50	0.32	1.03	0.57	0.60	3.07	3.07	158
23°Cx1 天凝胶分数(重量%)		91	83	79	86	42	0	37	32
1 天的粘性 (N/20-mm)	23°C×20 分	1.8	2.2	2.4	2.0	3.5	*	3.2	3.6
	23°C×48 小时	1.8	2.2	2.4	2.1	3.9	*	5.1	3.6
	50°C×48 小时	1.8	2.3	2.4	2.1	4.6	*	6.8	4.2
23°Cx14 天凝胶分数 (重量%)		92	85	82	88	75	3	65	58
14 天的粘性 (N/20-mm)	23°C×20 分	1.8	2.2	2.3	2.1	2.4	*	2.8	3.3
	23°C×48 小时	1.8	2.2	2.4	2.1	2.6	*	4.5	3.9
	50°C×48 小时	1.8	2.2	2.4	2.1	3.0	*	6.3	4.7

- 10 表 1 表明: 实施例 1-4 的压敏粘合带每种含有压敏粘合剂, 其包括丙烯酸系(A)、胺化合物(B)和异氰酸酯化合物(C), 具有等于或高于 70% 的凝胶分数, 因此对被粘附物具有适当的粘性(粘合性), 而不从被粘附物上剥离下来