

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09J133/06

C09J157/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93106687.5

[45] 授权公告日 2001 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1065896C

[22] 申请日 1993.6.3 [24] 颁证日 2001.2.3

[21] 申请号 93106687.5

[30] 优先权

[32] 1992.6.4 [33] US [31] 07/894,124

[73] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 B·S·斯奈德 D·A·博斯

[56] 参考文献

GB1185216A 1970.3.25 C09D133/14

US4759983A 1988.7.26 C09J7/02

审查员 王珍仙

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 董嘉扬

权利要求书 1 页 说明书 24 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含乙酰乙酸酯的高内聚强度压敏粘合剂

[57] 摘要

本发明描述了一种借助于乙酰乙酸酯侧基生成稀胺改进抗剪切强度的压敏粘合剂。在低玻璃化转化温度的乳液聚合物的这些材料中含有乙酰基乙酸酯官能单体。改进抗剪切强度的同时,不损失抗剥离强度或粘着性。

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，它包含通过自由基乳液聚合得到的聚合物，该聚合物的 T_g 低于约 0°C ，并带有乙酰乙酸酯官能侧基，其中乙酰乙酸酯侧基已与氨或伯胺在 pH 大于 9 的情况下反应，生成含烯胺的组合物。

2. 按照权利要求 1 的压敏粘合剂，其中所述的聚合物中乙酰乙酸酯官能单体的数量为 0.05 至 10% (重量)。

3. 按照权利要求 1 的压敏粘合剂，其中所述的聚合物中乙酰乙酸酯官能单体的数量为 0.5 至 5% (重量)。

4. 按照权利要求 1 的压敏粘合剂，其中所述的聚合物中乙酰乙酸酯官能单体的数量为 1 至 5% (重量)。

说 明 书

含乙酰乙酸酯的高内聚

强度压敏粘合剂

本发明涉及压敏粘合剂以及含这样的粘合剂的制品。

压敏粘合剂通常用来制造包括胶粘带和其他体系在内的许多制品,在这些体系中希望两个元件只在加压下立即粘合。压敏粘合剂的性能包含下列三个性质的平衡:抗剥离性(粘合性的量度)、粘着性和抗剪切强度(内聚力的量度)。通常,足以改进抗剥离性和粘着性的任何体系变动都会引起抗剪切强度的降低。相反,改进抗剪切强度的任何变化也对抗剥离性和粘着性有不良的影响。另外,其他的性质,如成品薄膜的清晰度和色稳定性也是重要的。

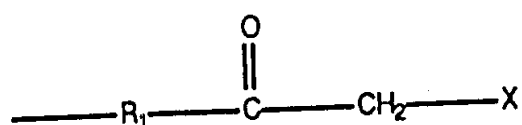
业已发现,各种聚合物组合物在它们涂在基材上时都可用作压敏粘合剂。聚合物可以各种形态,如溶液、乳液或热熔体的形态涂覆。这些应用中的关键性质是得到很高的抗剪切强度。已经描述了许多用来制备可获得高抗剪切强度的聚合物体系的方法。通常,这些方法都因其抗剥离性和粘着性随抗剪切强度增加而下降而受到损害。聚合物分子量的增加可足以改进抗剪切强度,但以损失抗剥离性和粘

着性为代价。高极性单体(如可聚合的羧酸)或交联单体(如 *N*-羟甲基丙烯酰胺)的加入也可提高抗剪切强度,同时伴随抗剥离性和粘着性的损失。

一种已广泛验证的方法是把金属交联剂加到粘合剂组合物中。美国专利 4540739 描述了在制备高抗剪切压敏粘合剂中使用碱金属氢氧化物作为中和剂。美国专利 2754280 描述了用多价金属处理来制备交联薄膜。但是,其抗剥离性和粘着性受到损失。

美国专利 4812541 描述了一种高性能的压敏粘合剂组合物,它包括缩水甘油基内酰胺单体和 *N*-乙烯基内酰胺单体结合。已发现生成的聚合物体系显示出对铝的粘合性的高内聚性之间良好的平衡。

美国专利 4759983 最近公开的内容描述了下述官能单体的使用:

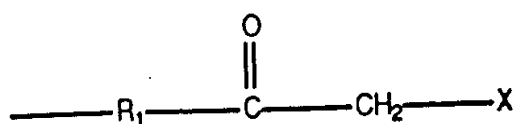


其中, R_1 为主链长至少有 3 个原子的二价有机基团, X 为有机酰基或氰基。已发现此类单体的加入可提高粘合剂聚合物组合物的抗剪切强度,而又不造成抗剥离性和粘着性的重大损失。美国专利 4759983 的所有实施例都在 pH 值从 4 至 6.5 下进行, pH 值用氨或

氢氧化钠调节。美国专利 4908403 公开了用含酸的组分处理上述体系来进一步提高生成的粘合剂聚合物的抗剪切强度。美国专利 4908403 指出酸性 pH 值更好。

美国专利 4540739 的数据表明,用非永久性碱(如氢氧化铵)中和粘合剂乳液聚合物使 pH 值为 8.5 至 10 并不影响生成的粘合剂薄膜的抗剪切强度。用氢氧化钠中和在抗剪切方面会产生重大改进。

业已发现,Knutson 等人(美国专利 4759983)描述的聚合物体系(该体系本身显示出高的抗剪切强度)可用氨或伯胺将 pH 值保持在 8 至 10 范围内使抗剪切强度进一步改进。这类压敏粘合剂不需要使用交联剂和/或催化剂,虽然它们也可含此类材料。因此,可用下法得到具有高抗剪切强度而又不损失抗剥离性和粘着性的压敏粘合剂以及含该压敏粘合剂的制品:将如下类型的官能侧基结合到玻璃化转化温度为约 0°C 或 0°C 以下的聚合物中:



其中, R_1 为主链长至少有 3 个原子的二价有机基团, X 为有机酰基或氰基。用足以生成烯胺量的氨或伯胺处理,使最终的 pH 值接近 8 至 10 可足以进一步改进抗剪切强度,并赋予制品高冲切性。由于这一过程也提高了侧基对水解的稳定性。在相同的聚合物中可组合不

同的 R_1 和 X 基团,即含有各种 R_1 和 X 基团的聚合物可共混到相同的分散体中。粘合剂聚合物可制备成含水分散体形态,并以这种形态涂在基材上。

在优选实施方案中,本发明得到高内聚强度的压敏粘合剂,而不需要添加交联剂。用于本发明的优选聚合物为带有乙酰乙酸酯侧基的乙烯基聚合物,尽管也可采用的侧基通式为:

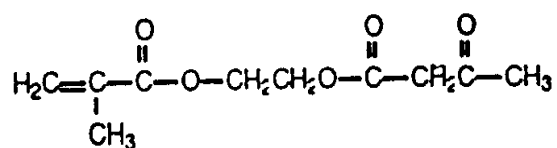


其中, X 为有机酰基或氰基。本说明书使用的术语“侧基”指的是连接到聚合物主链上并可用来进一步反应的基团。在严格意义上,侧基不应理解为连接在聚合物链末端的该类基团。因此,如美国专利 4960924 提出的,具有通过乙酰乙酸酯官能硫醇引入链端的乙酰乙酸酯官能度的聚合物适用于本发明。通常,乙酰乙酸酯侧基通过有机二价基团 R_1 连接在聚合物主链上(而 R_1 又连接在乙酰乙酸酯部分)或通过连接两个乙酰乙酸酯基的三价有机基团 R_2 连接在聚合物主链上。

聚合物组成的平衡选自已知的单体,以生产有压敏粘合性质的

聚合物。这些单体优先选自(1)含有至少约50%(重量)一种或多种有4至约8个碳原子的共轭二烯单体和0至约50%(重量)一种或多种链烯基取代的单芳族单体的共轭三烯聚合物,(2)含有至少约1%(重量)至多有约4个碳原子的单烯烃单体和至少约40%(重量)饱和羧酸的链烯基或链烯醇酯的烯酯共聚合物,(3)含有至少约40%(重量)聚合的烯属不饱和羧酸酯单体的烯属不饱和羧酸酯聚合物,(4)含有至少约30%(重量)链烯基醚单体单元的链烯基醚聚合物,(5)它们的组合。

可用本专业已知的方法制备乙酰乙酸酯聚合物。一种优选的方法是包括加入乙酰乙酸酯官能单体进行聚合。一种优选的单体是甲基丙烯酸乙酰基乙酰氧乙酯。为了方便起见,在整个说明书中它称为AAEM,表示如下:



适用于引入乙酰乙酸酯官能度的其他单体的例子是丙烯酸乙酰基乙酰氧乙酯、甲基丙烯酸乙酰基乙酰氧丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、甲

基丙烯酸乙酰基乙酰氧丁脂、甲基丙烯酸 2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯等。通常,任何可聚合的羟基官能单体都可通过与双烯酮或其他适合的乙酰乙酰化剂反应,转化成相应的乙酰乙酸酯(参见 *Witzeman, J. S. ; Dell Nottingham, W. ; Del Rector, F. J.* 著“制备乙酰乙酰化涂料树脂方法的比较”, *Coatings Technology*; Vol62, 1990, 101(以及其中的参考文献))。

适用的压敏粘合剂聚合物含有足够数量的一种或多种所描述的官能单体,相对于没有该官能单体的相同压敏粘合剂,以改进粘合剂的内聚强度。通常,使用的数量为约 0.05 至约 10%(重量),一般为约 0.5 至约 5%(重量),优选为 1 至 5%(重量)。最终,具体聚合物的性质决定官能单体必须的用量,因此官能单体的用量会随不同情况而变化。

在 *Knutson* 等已公开的适宜的官能单体的同时,他们提出通过用氢氧化铵或氢氧化钠中和达到的最佳 *pH* 值范围是 4 至 6.5。业已发现,用氨或伯胺将 *pH* 值调节到 8 至 10 可对生成的粘合剂的内聚强度产生意想不到的进一步改进,它是本发明的主题。这一处理的另一推动力在于,含有乙酰乙酸酯侧基的乙烯基聚合物在水中,特别是热老化时易于水解。水解差不多在任何 *pH* 值下都发生,并生成乙酰乙酸,它本身又分解成丙酮和二氧化碳。

C₂ 饱和羧酸的 C₂-C₈ 链烯基或链烯醇酯的烯酯共聚物, (3) 烯属不饱和羧酸的聚合烷基和链烷醇酯, (4) C₁-C₁₀ 醇的 C₂-C₁₀ 烯醚的链烯基醚均聚物和共聚物, 以及 (5) 它们的组合。除了上述官能单体外, 这些优选类型的聚合物中的每一种都可含另外的单体, 如烯属不饱和单羧酸和多羧酸、酰胺、醛等。

烯属不饱和羧酸酯的例证性聚合物由 Midgley 在美国专利 4540739(1985) 中描述, 该专利公开的内容在这里并入本发明作为公开内容的一部分。这些聚合物主要含一种或多种聚合的烯属不饱和单羧酸酯和/或多羧酸酯, 以及任选地还可含其他聚合的单体。例如, 该酯聚合物一般除上述官能单体外还含有至少约 40% (重量), 常常至少约 60% (重量), 优选至少约 80% (重量) 聚合的烯属不饱和羧酸酯单体。目前优选的酯单体是每一分子有 4 至 17 个碳原子的烯属不饱和单羧酸和多羧酸与有 1 至约 30 个碳原子 (优选的是 1 至约 20 个碳原子) 的羟氨基或硫取代的或未取代的醇、胺和硫醇的酯。例证性的不饱和羧酸是丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、衣康酸等。例证性的羟氨基-和硫取代的醇、胺和硫醇是丙三醇、1-羟基-5-硫代十二烷、2-氨基-5-羟基己烷等。目前优选的酯 (主要是由于成本和可供性) 是丙烯酸和甲基丙烯酸的羟基取代的和未取代的醇酯, 如丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯等。

在 Van Nostrand-Reinhold 公司出版的 (1983 年, 纽约) “压敏

粘合剂技术手册”中讨论了适用于制造压敏粘合剂聚合物的各种烯属不饱和羧酸酯单体以及各种其他可聚合的烯属不饱和单体,以及这些单体与聚合物的玻璃化转化温度(T_g)的相互关系,特别是第298页至第329页,包括了该内容所引证的参考文献,其公开的内容在这里全部并入本发明作为公开内容的一部分。基于这样的羧酸酯均聚物或共聚物的压敏粘合剂的主要特征是玻璃化转化温度(T_g)低。在某些情况下,这一点可用羧酸酯均聚物来达到,但一般是通过“硬”酯单体与适当比例的“软”酯单体聚合,生成具有最适合特殊应用的 T_g 的聚合物来获得。所谓“硬”单体是可生成有相当高的 T_g 均聚物的单体,而“软”单体是可生成有相当低的 T_g 均聚物的单体。例如,丙烯酸酯单体一般比相应的甲基丙烯酸酯“软”。例如,丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸正辛酯通常用作“软”单体,而包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸叔丁酯在内的各种甲基丙烯酸酯是典型的“硬”单体。

所述的官能单体和烯属不饱和羧酸酯单体可构成这类聚合物的全部组成,要不然聚合物分子的一部分除这两类单体外还可为任何可聚合的烯属不饱和单体或这些单体的组合。其他可聚合的单体的例子是羧酸的乙烯基酯,其酸部分含有1至约20个碳原子,例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、异壬酸乙烯酯;芳族或脂族的 α, β -不饱和烃,如乙烯、丙烯、苯乙烯和乙烯基甲苯;乙烯基卤,如乙烯基氯和1,1-二氯乙烯;有至多10个碳原子的烯属不饱和羧酸,如丙烯酸、

甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸和富马酸等。

共轭二烯聚合物一般含有约 0.5 至约 50% (重量) 一种或多种乙烯基芳族单体和约 50 至约 99% (重量) 一种或多种有 4 至约 8 个碳原子的共轭二烯。这些共聚物既可是无规共聚物也可是嵌段共聚物。例证性的链烯基芳族单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、氯苯乙烯、甲基-溴苯乙烯等。例证性的共轭二烯单体包括丁二烯、异戊二烯等。链烯基芳族单体存在的浓度优选的是约 5 至约 70% (重量), 最优选的是约 20 至约 50% (重量), 而共轭二烯单体存在的浓度一般为约 30 至约 95% (重量), 最优选的是约 50 至约 80% (重量)。

正如上面讨论的烯属不饱和羧酸酯聚合物的情况中, 共轭二烯聚合物除含有上述官能单体外还可含有各种其他单体, 如羧酸的乙烯基酯、单烯烃、烯属不饱和腈、烯属不饱和羧酸等, 上面讨论的有关烯属不饱和羧酸酯共聚物。而且, 共轭二烯聚合物可含有至多约 40% (重量) (一般至多约 20% (重量)) 的烯属不饱和羧酸酯单体单元, 如上述用于生产适用的羧酸酯共聚物的单体。

烯酯聚合物一般含有约 10 至约 40% (重量) C_2-C_4 单烯烃单体、约 50 至约 99.5% (重量) C_1-C_{12} 饱和羧酸的 C_2-C_8 链烯基或链烯醇酯和约 0.5 至约 10% (重量) 上述官能单体。单烯单体存在的数量优选的是约 1 至 25% (重量), 最优选的是约 10 至 15% (重量)。例证性的单烯烃是乙烯、丙烯和丁烯, 优选的是乙烯。

烯酯聚合物的酯组分优选的是 C_1-C_{12} 饱和羧酸的 C_2-C_8 链烯基或链烯醇酯。可与 C_1-C_{12} 饱和羧酸反应生成反应性酯的例证性的 C_2-C_8 不饱和醇和二醇是 C_2-C_8 链烯醇,如丙烯醇、丁烯醇、戊烯醇、己烯醇、庚烯醇和辛烯醇,及其二醇同系物。适合的饱和酸包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸和辛酸。上述酯中最常用的是乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和丁酸乙烯酯。

链烯基醚聚合物一般含有至少约 30%(重量),优选的是至少 50%(重量)聚合的链烯基醚单体单元,其中链烯基至少有 2 个碳原子,通常有 2 至约 10 个碳原子,而醇基(炔氧基)有 1 至约 10 个碳原子。例子有甲基乙烯基醚、正辛基-1-丙烯基醚、2,4-二甲基丁基-2 己烯基醚、乙烯基苯基醚等。

上述四种一般类型包括的聚合物可含有少量(例如至多 30%(重量))一种或多种另外的单体,并且它们可与其他化学试剂接枝或反应,以改变其化学组成。例如,(1)和(3)类聚合物可含有少量取代的和未取代的单烯轻单体,如乙烯、异丁烯、氯丁烯、丙烯腈、乙烯基醚、饱和羧酸的链烯基酯等。共轭二烯聚合物(1类)也可含烯属不饱和羧酸酯单体,而烯属不饱和酸酯聚合物(3类)可含共轭二烯和/或链烯基单芳族单体。同样,2类的链烯基酯聚合物和4类的链烯基醚聚合物可含取代的和/或未取代的共轭二烯、链烯基芳烃、烯属不饱和羧酸酯等。

业已发现,少量烯属不饱和一元羧酸和多元羧酸和/或这样的羧

酸的磺烷基酯可显著改进压敏粘合剂聚合物的内聚强度。因此,现在希望该聚合物含有至少约 0.1%(重量)(一般约 0.1 至约 10%(重量),优选的是约 0.1 至约 5%(重量))至多有约 10 个碳原子的可聚合的烯属不饱和羧酸和/或这样的酸的磺烷基酯,如甲基丙烯酸磺乙酯、衣康酸磺乙酯、丙二酸磺甲酯等。

业已发现,在没有交联剂或硬化剂(如醛类硬化剂,如甲醛、二氯代丁烯醛酸等)、交联催化剂(如 *Bartman* 在美国专利 4408018 中讨论的强碱催化剂)、酸催化剂(如磷酸或甲磺酸)、络合剂(如金属、金属化合物和络合物)或反应单体(如乙二醇、聚酰胺等)的情况下可得到各种适合的粘合剂性质。因为这样的硬化剂使聚合物制备的复杂性和费用增加,为了获得本发明聚合物必要的压敏性质,它们是不需要的。而在许多情况下,这样的“硬化”剂的加入提供了其他所希望的压敏粘合剂性质,如粘着性和粘合性,优选的聚合物基本上不含这样的硬化剂或它们的残留物。尽管少量这样的物质也可存在。

聚合物的分子量对一定单体组成的聚合物,也就是相同单体含量的聚合物的各种压敏粘合剂性质的平衡有重要影响。例如,正如在“压敏粘合剂技术手册”第 307 至 311 页讨论的那样,抗剪切强度一直到一相当高的分子量以前大致与分子量成正比,而在某些聚合物中,在这一相当高的分子量下抗剪切强度急剧下降。在很低的分子量下一般粘着性是高,而在超过得到最佳粘着性的分子量数值以后,随着分子量增加粘着性逐渐下降。粘合性一般显示出不连续特性,

一直到中等分子量以前，粘合性随分子量增加而增加，然后随着分子量进一步增加逐渐下降。适用于本发明粘合剂的聚合物的数均分子量一般为至少 10,000，通常为约 10,000 至约 1,000,000，用凝胶渗透色谱法测定。这样的聚合物有相当高的抗剪切强度值，以及包括抗剥离性和粘着性在内的其他性质的良好平衡。例如，该粘合剂的抗剪切保持值一般至少为 20 分钟，通常至少约 1 小时，在高抗剪切配方中，高达 50 小时或 50 小时以上，如下文所述抗剪切保持值在 1000 克负荷、75°F 下测定。抗剥离性数值一般至少约 15 盎司/英寸宽，经常至少约 25 盎司/英寸宽，优选的是约 35 盎司/英寸宽。迄今以重大损失粘着性(如果有的话)为代价，这些压敏粘合剂不能达到高的抗剪切强度值和抗剥离性数值。例如，聚合物的探针粘着数值 (*probe tack values*) 一般至少约 300 克，更一般至少约 500 克。对于本公开内容来说，除非另加说明，抗剪切强度、抗剥离粘合性和探针粘着性如下文在例证性实施例中描述的方法测定。

许多适用于本发明的聚合物对于许多压敏粘合剂应用来说，在不加增粘剂的情况下有足够的粘着性，虽然共轭二烯聚合物一般需要增粘剂使它对于许多应用具有足够的粘着性。一般用憎粘剂的聚合物的例子是共轭二烯聚合物和它们的共聚物，如异戊二烯、丁二烯等在其他单体(如苯乙烯)存在下或没有其他单体存在下的聚合物和共聚物。另一方面，聚链烯基醚和烯属不饱和羧酸酯聚合物，以及烯炔和链烯基羧酸酯的共聚物一般有足够的粘着性，在没有增粘剂的

情况下,可用作压敏粘合剂。尽管,如果需要的话,基于这样的聚合物的粘合剂也可含有可混溶的增粘剂来增加粘着性。

粘合剂可含有很少量的增粘剂仅仅稍微增加粘着性,或者每100份重的一种或多种所述的聚合物可含有高达150份重或150份重以上的增粘剂。适用的增粘剂包括松香、氢化松香、这样的松香的酯、合成烃增粘剂以及低分子量和低Tg的聚羧酸酯。代表性的松香和氢化松香酯增粘剂的环球法软化温度为约20至115℃,而优选的增粘剂的软化温度为约50至约110℃。适用的烃类增粘剂可由C₉芳族单体或C₅脂族单体以及这样的芳族和脂族单体的混合物制备。这样的单体一般由原油或类似的物质分馏得到的所谓C₉和C₅馏分得到。这样的合成烃类增粘剂的环球法软化温度一般为约10至约100℃。聚羧酸酯增粘剂树脂由一种或多种单体(如取代的或未取代的丙烯酸)与有1至4个碳原子的烷基或烷氧残基或与这些酸的烷基酯或链烷醇酯聚合而得到,其中烷基或链烷醇部分有1至约6个碳原子。

适用的聚合物可用本专业已知的自由基乳液聚合法制备,包括间歇法,连续法和半连续法。对于本公开内容来说,自由基聚合法预期包括辐射聚合技术。适合于制备含水聚合物乳液的例证性自由基聚合法包括逐渐地按每种单体在成品聚合物中各自的百分比例,同时将要聚合的单体或各种单体加到含水反应介质中,用适合的自由基聚合催化剂引发和持续聚合反应。任选地,在整个聚合中不均匀地

加入一种或多种共聚单体可得到共聚物,以致在聚合开始阶段生成的聚合物部分含有不同于同一聚合的中间阶段或最后阶段生成的聚合物的单体组成。例如,在开始聚合阶段加入较大比例或全部苯乙烯,而在聚合后期加入较大比例丁二烯可生成苯乙烯-丁二烯共聚物。

例证性自由基催化剂是单独的自由基引发剂如过氧化氢、过二硫酸钾或过二硫酸铵、过氧化二苯甲酰、十二烷基过氧化物、二叔丁基过氧化物、2,2'-偶氮二异丁腈等或它与一种或多种还原剂组分如亚硫酸氢钠、焦亚硫酸氢钠、葡萄糖、抗坏血酸、异抗坏血酸等。在足以维持和满足要求的反应速度的温度下,在搅拌下继续反应,一直到大部分或全部单体被消耗掉。单体加入一般持续到乳胶达到约20至约70%(重量)的聚合物浓度。

一般可通过在含水反应介质中加入一种或多种非离子型、阴离子型和/或两性表面活性剂达到分散液的物理稳定性。在该表面活性剂体系中可包含可共聚的表面活性剂(如磺化的烷基苯酚聚亚氧烷基马来酸酯)和可共聚的稳定剂(如甲基丙烯酸磺乙基酯、磺酸链烯基酯等)。非离子型表面活性剂的例子是烷基聚乙醇醚(如月桂醇、油醇和十八烷醇或这样的醇(如椰子脂肪醇)的混合物的乙氧化产物;烷基苯酚聚乙二醇醚(如辛基苯酚或壬基苯酚、二异丙基苯酚、三异丙基苯酚、二叔丁基苯酚或三叔丁基苯酚等)的乙氧化产物。阴离子型表面活性剂的例子是烷基、芳基或烷芳基磺酸、硫酸、磷酸、膦酸

等的碱金属盐或铵盐。例子包括十二烷基硫酸钠、辛基苯酚乙二醇醚硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基二乙二醇硫酸钠和三叔丁基苯酚戊二醇硫酸铵和三叔丁基苯酚辛二醇硫酸铵。

在反应过程中或反应后可将保护胶体加到含水聚合物分散液中。例证性的保护胶体包括阿拉伯树胶、淀粉、藻酸盐,以及改性的天然物质(如甲基纤维素、乙基纤维素、羧烷基纤维素和羧甲基纤维素)和合成物质(如聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮)以及两种或多种这样的物质的混合物。在聚合过程中或聚合后也可将填充剂和/或增量剂(如可分散白土)和着色剂(如颜料和染料)加到含水分散液中。乳液聚合物专业中熟练的技术人员都懂得,保护胶体、增粘剂和其他添加剂都应与聚合物乳液是混溶的,以确保生成稳定的分散液。

乳液一般含有约 20 至约 70% 制得的聚合物,而优选的乳胶的固含量一般为约 40 至约 60% (重量) 聚合物固体。分散的聚合物颗粒可有任何适合于预期应用的尺寸,虽然现在颗粒度至少约 100 纳米是优选的。常常,所述乳胶的粒度在约 100 至约 1000 纳米范围内。

压敏粘合剂可涂在任何希望粘合到另外表面或制品上的材料上。例证性材料包括软的和硬的、天然的和合成的材料,如塑料、弹性体、固体金属和箔、陶瓷(瓷砖、玻璃等)、木材、纸和纸板、皮革材料等,基本上可以在任何形态,包括薄膜、固体制品、织物和非织物纺织材料等。这样的制品的例证性应用包括贴墙材料(纸、织物、薄膜等)、

装潢产品、建筑屋顶和板壁材料、各种带(包括由织物或非织布、纸、聚合物薄膜、金属、箔、泡沫体等组成的材料的带,包括双面带和所谓的输送带)、包装、地板和墙壁砖和其他地板和墙壁覆盖层、镶板等。适合的材料和基材基本上可有任何化学成分,包括金属、陶瓷(包括各类玻璃)和天然的和合成的、极性和非极性材料,如聚烯烃,例如取代的和未取代的烯属不饱和烃(包括乙烯、丙烯、苯乙烯、丁二烯、双环戊二烯等)的均聚物和共聚物,以及通常含有极性官能基的材料,如羟基、醚基、羰基、羧酸(包括羧酸盐)、羧酸酯(包括硫酸酯)、酰胺、胺等。基本上所有的天然材料都包括一个或多个极性官能基。例子是原生的和再生的纤维素纤维,如棉、纸、木材、椰子纤维、黄麻、大麻纤维等,以及蛋白质材料,如皮革、羊毛和其他动物毛。例证性的含有极性官能基的合成材料是聚酯、聚酰胺、羧化的苯乙烯-丁二烯聚合物等,如 Nylon-6、Nylon-66、Nylon-610、“Dacron”、“Fortrel”、“Kodel”、“Acrilan”、“Orlon”、“Creslan”、“Verel”和“Dynel”。其他适用的极性材料的例子是合成碳、硅和硅酸镁。

粘合剂组合物可用任何一种传统的涂覆技术(如辊涂、喷涂、帘流涂等)涂覆。虽然可用底胶预处理衬料,但在许多应用场合中它们是不必要的。干涂重(涂在每单位表面积上的干粘合剂的重量)可变化,主要取决于衬料的多孔性和不均匀性以及衬料要粘合的基材表面的多孔性和不均匀性,和其他因素。例如,对于将多孔的不均匀的陶瓷砖粘合到多孔的表面上较高的聚合物负载量是优选的,而由

相对非多孔的、平滑表面的材料,如合成聚合物薄膜和片材制造的带、薄膜和其他制品一般需要较低的粘合剂负载量。当粘合剂涂在用来粘合非多孔的聚合物表面或金属表面的非多孔聚合物基材或金属基材上,每3000平方英尺(278.7平方米)处理的表面有约5至约50磅(2.27至约22.7公斤)干粘合剂的粘合剂负载量一般是足够的。通常每3000平方英尺(278.7平方米)处理的表面涂覆粘合剂干重约10至约20磅(4.54公斤至约9.08公斤)对于由聚合物连续片材基质制造的胶带可达到足够的粘合性,而对于纸基带如蒙版粘带一般每3000平方英尺(278.7平方米)使用20至约40磅(9.08公斤至约18.16公斤)涂覆重量。

用以下实施例进一步说明本发明,这些实施例是实施本发明的具体方式的说明,而不意味着对由附后的权利要求书所规定的本发明的范围的限制。

试验标准

将粘合剂乳胶膜涂覆到1密耳厚的定向拉伸聚丙烯(OPP)衬料上,固化后粘合剂乳胶形成1密耳(0.0254毫米)厚的粘合剂层,用这样的方法制备试验样品。涂覆乳液聚合物层,厚1.5密耳(0.038毫米),在150°F下干燥5分钟,用剥离衬覆盖,并在75°F、相对湿度50%下老化24小时。

按照ASTM D3654-88, PSTC-7标准方法测定抗剪切强度,它是粘合剂内聚强度的量度。("PSTC"表示压敏胶带联合会)。它以

静负载带样品沿基本上与用标准压力粘贴的表面平行的方向从标准平面上分开所需的时间为基准。用粘贴在标准不锈钢板上的粘合剂涂覆带进行每一试验。按这样的方式粘贴,以致带的 0.5 英寸×1 英寸(1.27 厘米×2.54 厘米)的部分与不锈钢板牢固接触,而带的另一端是悬空的。以涂覆带粘接的钢板放在支架上,使板与延长带的自由端形成 178°至 180°角,然后在试验带自由端悬挂重物以使该带的自由端经受 1 千克力而被拉伸。记录 75°F 下每次试验带与试验板分开所需的时间(以小时计),作为抗剪切强度。

按照 ASTM D-3330-90、PSTC-1 标准方法测定抗剥离粘合性,它是从试验板上以特定的角度和脱除速率除去涂覆的软片物质所需力的量度。除非另加说明,这里给出的抗剥离粘合性的数值是在 75°F 下用以下步骤测定的以每英寸涂覆试片宽的剥离力以盎司表示的数值。1 英寸(2.54 厘米)宽的涂覆片贴在清洁的不锈钢试验板的水平表面上,至少 5 英寸(12.7 厘米)涂覆片材与钢板牢固接触。用硬橡胶棍使带牢固贴上,并排除任何不均匀性和截留的空气。涂覆带的自由端然后折回到差不多与本身相接触,以致从钢板上的脱离角度为 180°。试验带的自由端接到粘合试验机悬壁上(an Instrumeters slip/peel tester)。然后试验板连接到试验机的移动床上,它以 12 英寸(30.5 厘米)/分钟的速率移动离开悬臂。当带从钢表面上剥离时,纪录表盘读数(以盎司计)。

按照 ASTM D2979-88 标准方法测量探针粘着性,它是使在固

定压力下并保压一定时间形成的粘合剂胶层破裂所需的最大力。除非另加说明,给出的粘着性数值是以克计,它是在 75°F 用以下步骤得到的。除覆材料样品粘到 20 克环形环上并装入探针粘着性试验机 (Polyken Probe Tack Tester, Testing Machines, Inc)。用不锈钢探针以 1 厘米/秒的速率插入试样,随后保压 1 秒钟的方法进行。探针从粘合剂中脱除,或使粘合剂胶层破裂所需的力(以克计)表示探针粘着性。

实施例 1

由含 457.5 克水、16.4 克 23% 的十二烷基苯磺酸钠溶液、1550 克丙烯酸丁酯、29.9 克甲基丙烯酸、83.2 克甲基丙烯酸乙酰基乙酰氧乙基酯和 0.83 克正十二烷基硫醇的单体混合物制备聚合物 A。将 52.5 克 44.6% 固含量、小粒度 BA/MMA/MAA 乳液聚合物加到装有加热到 85°C 的 1038.3 克水和 0.82 克碳酸钠的混合物釜中。再加入 6.7 克溶于 15 克水中的过硫酸钠引发剂。然后在 3 小时内将单体乳液和 2.25 克溶于 67.5 克水中的过硫酸钠以分开进料的形式逐渐加入。3 小时期间后,将乳液冷却到 60°C,在此温度下加入 1.5 克溶于 4.5 克水中的叔丁基过氧化氢,随后加入 0.75 克溶于 18.8 克水中的异抗坏血酸。在间隔 20 分钟下重复两次这一方法,然后将乳胶冷至室温。

用氨水处理生成的乳胶使 pH 值达到 4、5、6、7、8、9 和 10,然后让样品平衡。24 小时后,再次测量每一样品的 pH 值,其结果汇于表

1. 发现高 pH 值的样品显示出 pH 值有相当大的下降,这与 AAEM 的烯胺生成中氮的消耗相一致。然后将乳胶聚合物流延,并按上述方法试验,结果列入表 2。未发现在整个 pH 值范围内粘着性和抗剥离性与其各自的平均值(540 克和 38 盎司/英寸(424 克/厘米))有偏离。但是,用抗剪切保持时间表示的内聚强度有显著改进,从 pH 值为 4 下的 4 小时改进到 pH 值为 10 下的 54 小时。

实施例 2

以制备聚合物 A 类似的方法,用含有 457.5 克水、16.4 克 23% 十二烷基苯磺酸钠溶液、1550 克丙烯酸丁酯、29.9 克甲基丙烯酸、83.2 克甲基丙烯酸乙酰基乙酰氧乙基酯和 1.66 克正十二烷基硫醇的单体混合物制备聚合物 B。

用氨水处理生成的乳胶使 pH 值达到 4、5、6、7、8、9 和 10,然后让样品平衡。24 小时后,再次测量每一样品的 pH 值,其结果汇于表 1。发现高 pH 值的样品显示出 pH 值有相当大的下降,这与 AAEM 的烯胺生成中氮的消耗相一致。然后将乳胶聚合物流延。并按上述方法试验,结果列入表 2。未发现在整个 pH 值范围内粘着性和抗剥离性与其各自的平均值(530 克和 41 盎司/英寸(457.6 克/厘米))有偏离。但是,用抗剪切保持时间表示的内聚强度有显著改进,从 pH 值为 4 下的 4 小时改进到 pH 值为 10 下的 141 小时。

实施例 3

以制备聚合物 A 类似的方法,用含有 457.5 克水、16.4 克 23%

十二烷基苯磺酸钠溶液、1181.4克丙烯酸 2-乙基己酯、416克丙烯酸甲脂,33.3克丙烯酸,33.3克甲基丙烯酸乙酰基乙酰氧乙基酯的单体混合物制备聚合物 C。

用氨水处理生成的乳胶使 pH 值达到 4、5、6、7、8、9 和 10,然后让样品平衡。24 小时后,再次测量每一样品的 pH 值,其结果汇于表 1。发现高 pH 值的样品显示出 pH 值有相当大的下降,这与 AAEM 的烯胺生成中氨的消耗相一致。然后将乳胶聚物流延,并按上述方法试验,结果列入表 2。未发现在整个 pH 值范围内粘着性和抗剥离性与其各自的平均值(340 克和 21 盎司/英寸(234.4 克/厘米))有偏离。对于这一聚合物,用抗剪切保持时间表示的内聚强度的变化不易测定,因为在本情况下以及在美国专利 4759983 中使用的试验方法不能区分 pH 值变化的影响。

表 1

聚合物 A	单体, %	开始 pH值	最后 pH值
	93.2BA; 1.8 MAA; 5AAEM; 链转移剂 -0.05 n-DDM	4	4.0
		5	5.0
		6	5.9
		7	6.9
		8	7.1
		9	7.9
		10	10
聚合物 B	93.2BA; 1.8MAA; 5AAEM; 链转移剂 -0.10 n-DDM	4	4.1
		5	5.0
		6	6.0
		7	6.5
		8	7.2
		9	7.8
		10	9.6
聚合物 C	71 2-EHA; 25MA; 2AA; 2AAEM	4	4.0
		5	5.1
		6	6.0
		7	6.9
		8	7.5
		9	8.1
		10	9.6

表 2

	开始 pH 值	粘着性	抗剥离性	抗剪切强度
聚合物 A	4	660	42	4.0
	5	440	36	3.8
	6	610	40	7.3
	7	590	45	6.1
	8	560	39	12.4
	9	450	36	45.1
	10	440	26	53.7
聚合物 B	4	530	41	2.3
	5	540	39	4.1
	6	610	41	14.6
	7	540	38	33.8
	8	500	42	72.1
	9	490	41	106.5
	10	530	48	141.8
聚合物 C	4	340	21	48.3
	5	360	22	>400
	6	330	19	>400
	7	360	14	>400
	8	330	17	>400
	9	360	15	>400
	10	320	17	>400