

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C08L 53/02
C08L 33/06 B05D 7/02

[21] 申请号 96194934.1

[43]公开日 1998年8月12日

[11] 公开号 CN 1190421A

[22]申请日 96.5.2

[30]优先权

[32]95.6.22 [33]US[31]08/493,633

[86]国际申请 PCT/US96/06197 96.5.2

[87]国际公布 WO97/00913 英 97.1.9

[85]进入国家阶段日期 97.12.22

[71]申请人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 J·D·格罗夫斯

[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 2 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含丙烯酸酯的聚合物共混物

[57]摘要

一种聚合物共混物，它包含：(a) 改性的嵌段共聚物，该共聚物包含 (i) 聚苯乙烯嵌段和 (ii) 聚二烯嵌段或氢化聚二烯嵌段，将所述聚二烯嵌段或氢化聚二烯嵌段改性为平均包含一个或多个羧基；和 (b) 包含下述组分的聚合反应产物的聚合物 (i) 至少一种含 1—14 个碳原子的非叔醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，以及 (ii) 至少一种含羧酸官能度的单体，以 100 重量份聚合物 (b) 计，其量为约 1—约 15 重量份；和 (iii) 钛酸酯，它选自 (乙醇，2, 2', 2''-次氨基三-钛 (4+) 盐)；二 (乙基-3-羧基丁醇合-O¹O³) 二-2-丙醇合钛；钛酸四烷基酯与 β-二酮和链烷醇胺的反应产物；和钛酸四丁基酯 (1-丁醇，钛 (4+) 盐)。

权 利 要 求 书

1. 一种聚合物共混物，它包含：
 - (a) 改性的嵌段共聚物，该共聚物包含
 - (i) 聚苯乙烯嵌段和
 - (ii) 聚二烯嵌段或氢化聚二烯嵌段，将所述聚二烯嵌段或氢化聚二烯嵌段改性为平均包含一个或多个羧基；和
 - (b) 包含下述组分的聚合反应产物的聚合物
 - (i) 至少一种含 1 - 14 个碳原子的非叔醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，以及
 - (ii) 至少一种含羧酸官能度的单体，以 100 重量份聚合物(b)计，其量为约 1 - 约 15 重量份；和
 - (iii) 钛酸酯，它选自(乙醇，2，2'，2''-次氨基三-钛(4+)盐)；二(乙基-3-羧基丁醇合-O¹O³)二-2-丙醇合钛；钛酸四烷基酯与β-二酮和链烷醇胺的反应产物；和钛酸四丁基酯(1-丁醇，钛(4+)盐)。
2. 如权利要求 1 所述的共混物，其中所述酯的均聚物的 T_g 小于 20 °C。
3. 如权利要求 1 所述的共混物，其中所述酯包含丙烯酸异辛酯。
4. 如权利要求 1 所述的共混物，其中所述含羧酸官能度的单体选自丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，马来酸，马来酐，富马酸和柠康酸。
5. 如权利要求 1 所述的共混物，其中能与所述嵌段共聚物(a)中的一个或多个嵌段缔合的聚合的部分与所述聚合物(b)中的所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯进行聚合，所述聚合的部分的 T_g 高于 20 °C，重均分子量高于 2,000。
6. 如权利要求 1 所述的共混物，其中所述嵌段共聚物(a)以足以与基材缔合的量存在。
7. 如权利要求 1 所述的共混物，其中所述聚合物(b)以足以与所述嵌段共聚物(a)粘合的量存在。
8. 如权利要求 5 所述的共混物，其中以 100 重量份的聚合物共混物计，所述钛酸酯(c)的量为 5 - 50 重量份。
9. 如权利要求 1 所述的共混物，其中所述嵌段共聚物(a)和所述聚合物(b)

的重量比为约 95：5 至约 5：95。

10. 一种对基材进行底涂的方法，它包括将一种共混物施加到基材上，所述共混物包含：

(a) 改性的嵌段共聚物，该共聚物包含

(i) 聚苯乙烯嵌段和

(ii) 聚二烯嵌段或氢化聚二烯嵌段，将所述聚二烯嵌段或氢化聚二烯嵌段改性为平均包含一个或多个羧基；和

(b) 包含下述组分的聚合反应产物的聚合物

(i) 至少一种含 1 - 14 个碳原子的非叔醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，以及

(ii) 至少一种含羧酸官能度的单体，以 100 重量份聚合物(b)计，其量为约 1 - 约 15 重量份；和

(iii) 钛酸酯，它选自(乙醇，2，2'，2''-次氨基三-钛(4+)盐)；二(乙基-3-羰基丁醇合-O¹O³)二-2-丙醇合钛；钛酸四烷基酯与β-二酮和链烷醇胺的反应产物；和钛酸四丁基酯(1-丁醇，钛(4+)盐)。

说明书

含丙烯酸酯的聚合物共混物

本发明的背景

本发明的领域

本发明涉及用作如粘合剂，底漆，油墨和涂料的聚合物共混物。

已有技术的描述

低表面能基材，如聚乙烯、聚丙烯和其它聚烯烃类的特征在于具有约 35 dynes/cm 或更小的临界润湿表面张力。这些表面对油墨、涂料和粘合剂来说通常是不可接受的，原因是其差的润湿度。需要改善对这些表面以及高能表面的粘合性。

本发明的概述

本发明涉及一种共混物，它包含(a)改性的嵌段共聚物，该共聚物包含(i)聚苯乙烯嵌段和(ii)聚二烯嵌段或氢化聚二烯嵌段，将所述聚二烯嵌段或氢化聚二烯嵌段改性为平均包含一个或多个羧基；(b)包含二种或多种一烯属不饱和单体的聚合反应产物的聚合物，其中(i)至少一种单体为含 1 - 14 个碳原子的非叔醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，以及(ii)至少一种单体含羧酸官能度，以 100 重量份聚合物(b)计，其量为约 1 - 约 15 重量份；聚合物(b)不含含氮单体。

本发明也涉及一种对基材进行底涂的方法，该方法包括将一种共混物施加到基材上，所述共混物包含(a)改性的嵌段共聚物，该共聚物包含(i)聚苯乙烯嵌段和(ii)聚二烯嵌段或氢化聚二烯嵌段，将所述聚二烯嵌段或氢化聚二烯嵌段改性为平均包含一个或多个羧基；(b)包含二种或多种一烯属不饱和单体的聚合反应产物的聚合物，其中(i)至少一种单体为含 1 - 14 个碳原子的非叔醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，以及(ii)至少一种单体含羧酸官能度，以 100 重量份聚合物(b)计，其量为约 1 - 约 15 重量份；聚合物(b)不含含氮单体。

尤其，本发明也涉及一种增强基材和粘合剂(例如压敏粘合剂，热固性粘合剂，热塑性粘合剂)之间粘合性的方法，该方法包括将一种共混物施加到所述基材上而对所述基材进行底涂，而后将粘合剂施加到经底涂的基材上的步骤，所述共混物包含(a)改性的嵌段共聚物，该共聚物包含(i)聚苯乙烯嵌段和(ii)聚二烯嵌段或氢化聚二烯嵌段，将所述聚二烯嵌段或氢化聚二烯嵌段改性为平均包含一个或多个羧基；(b)包含二种或多种一烯属不饱和单体的聚合反应产物的聚合物，其中(i)至少一种单体为含1 - 14个碳原子的非叔醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，以及(ii)至少一种单体含羧酸官能度，以100重量份聚合物(b)计，其量为约1 - 约15重量份；聚合物(b)不含含氮单体。在一些较好的实例中，基材为低能量基材。在此所用的“低能量基材”是指临界润湿表面张力不大于约35 dynes/cm的基材。其例子包括聚烯烃聚合物如聚乙烯和聚丙烯。

本发明提供对低能量表面(例如聚烯烃类，如聚乙烯和聚丙烯)以及较高能量表面(即表面能大于35 dynes/cm的表面，例如金属和玻璃)都显示出良好粘合性的聚合物共混物。该共混物可用作底漆(例如用于涂料和涂层)，粘合剂(例如用于粘结层)，压敏粘合剂，油墨和涂料。

本发明的详细描述

如在本发明的概述部分中所述，本发明的特征共混物包含(a)改性的嵌段共聚物和(b)聚合物。

嵌段共聚物包含一个或多个聚苯乙烯嵌段。若存在一个或两个聚苯乙烯嵌段，则嵌段共聚物可被称为AB嵌段共聚物(含一个聚苯乙烯嵌段)和ABA嵌段共聚物(含两个聚苯乙烯嵌段)，“A”表示聚苯乙烯，“B”表示聚二烯或氢化聚二烯。

聚二烯嵌段或氢化聚二烯嵌段的例子包括如聚丁二烯，聚异戊二烯，乙烯/丁烯或乙烯/丙烯嵌段。术语“聚二烯”是指二烯单体的重复单元。以聚二烯嵌段的烯属不饱和的初始量计，氢化聚二烯嵌段的剩余不饱和度较好为小于10%，更好为小于5%。可与聚二烯嵌段或氢化聚二烯嵌段反应获得羧基取代基的化合物的例子包括羧酸和酐(例如马来酸和马来酐)。

特别好的嵌段共聚物为马来化的苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物。术语“马来化”是指如用马来酸或马来酐来改性聚二烯或氢化聚二烯嵌段，使聚二烯或氢化聚二烯嵌段平均包含一个或多个羧基。较好共聚物的例子是含 2 重量% 琥珀酐(羧基源)的苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(可以商品名“Kraton FG-1901X”购自 Shell Chemical Company, Houston, TX)。“Kraton FG-1901X”的抗张强度为约 5000 psi，百分比伸长率为约 500，肖氏 A 硬度为约 75，比重为约 0.91，在 77 °F (25 °C) 时的 Brookfield 粘度为约 1250 cps。

嵌段共聚物(a)中聚苯乙烯嵌段与聚二烯嵌段或氢化聚二烯嵌段的重量比一般为约 5: 95 至 95: 5，较好为 10: 90 至 50: 50。

聚合物(b)包含二种或多种一烯属不饱和单体的聚合反应产物，其中(i)至少一种单体为含 1 - 14 个碳原子的非叔醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，以及(ii)至少一种单体含羧酸官能度，以 100 重量份聚合物(b)计，其量为约 1 - 约 15 重量份；并且聚合物(b)不含含氮单体。

非叔醇较好地包括甲醇，乙醇，1-丙醇，2-丙醇，1-丁醇，1-戊醇，2-戊醇，3-戊醇，2-甲基-1-丁醇，1-甲基-1-丁醇，1-甲基-1-戊醇，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，2-辛醇，1-癸醇或 1-十二烷醇。特别好的酯单体为丙烯酸异辛酯。

在一个较好的实例中，丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯均聚物的 T_g 低于 20 °C。 T_g 高于 20 °C，重均分子量高于 2,000 并且能与嵌段共聚物的一个或多个嵌段缔合的聚合部分(例如在 Groves 的美国专利 5,143,972 的题为“压敏粘合剂组合物”中所述的聚苯乙炔基部分，该专利内容在此引作参考)可与聚合物中的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯部分聚合。在这种情况下，认为缔合是在这种聚合部分和苯乙烯嵌段的苯基之间发生的。

含羧酸官能度的单体的例子包括丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，马来酸，马来酐，富马酸和柠康酸。以 100 重量份的聚合物(b)计，该单体的量通常为约 1 - 约 15 份，较好为 1 - 10 份。

聚合物(b)也可包含含羟基官能度的单体，例如丙烯酸 2-羟基乙酯和甲基丙烯酸 2-羟基乙酯。以 100 重量份的聚合物(b)计，含羟基官能度的单体的量为约 1 - 约 10 重量份，较好为 1-5 重量份。

聚合物(b)是不交联的，它较好地使用常规聚合技术经基本单体的自由基引发的光聚合或热聚合来制备。

可将嵌段共聚物(a)和聚合物(b)以及任何任选的添加剂物理混和在一起形成本发明的共混物。

嵌段共聚物(a)的量以足以能与基材缔合为准，尤其是若基材是低能量基材的话。聚合物(b)的量以足以与嵌段共聚物(a)缔合为准。在此关于基材和嵌段共聚物(a)之间相互作用所用的术语“缔合”是指基材和嵌段共聚物(a)之间的粘合或接触，使所制造的基材，尤其是低能量基材更易于为诸如油墨、涂料和粘合剂的材料所接受。这就是说，嵌段共聚物(a)和决定性聚合物(b)在基材和粘合到基材上的较高能量材料(例如粘合剂和/或涂料)之间产生一能量梯度。在此关于聚合物(b)和嵌段共聚物(a)之间所用的术语“缔合”是指聚合物(b)和嵌段共聚物(a)之间的粘合或接触，使它们各自相互作用。

嵌段共聚物(a)与聚合物(b)的重量比较好为约 95 : 5 - 约 5 : 95，更好为约 75 : 25-约 25 : 75。

较好的聚合物共混物的例子包括(1) 马来化苯乙烯-乙烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物和丙烯酸异辛酯/丙烯酸聚合物的共混物；(2) 马来化苯乙烯-乙烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物和丙烯酸异辛酯/甲基丙烯酸聚合物的共混物；和(3) 马来化苯乙烯-乙烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物和丙烯酸异辛酯/马来酞聚合物的共混物。通过使用如下所述的添加剂，所述共混物可以底漆和/或涂料，油墨或粘合剂(例如压敏粘合剂)的形式提供。

聚合物共混物特别可作为底漆用于低能量基材。在此所用的“低能量基材”是指临界润湿表面张力不大于约 35 dynes/cm 的基材。其例子包括聚烯烃聚合物如聚乙烯和聚丙烯。

可通过加入增粘剂，通过改良含丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的聚合物的结构，或两者兼而用之来增粘共混物。适用于增粘共混物的增粘剂包括低分子量烃树脂，和以 α -和 β -蒎烯为基的树脂。许多增粘剂可以商品购得，其最佳化的选择可由粘合剂配料领域中普通技术人员来完成。适用于共混物的可以商品购得的增粘剂的代表性例子包括以商品名“Regalrez 1018”，“Regalrez 1078”和“REZ-D 2084”购得的树脂，它们都购自 Hercules Inc., Wilmington, DE；

“ Escorez-143H ” 和 “ Escorez 5380 ” ， 两者都购自 Exxon Corp., Houston, TX; 和 “ Wingtack Plus ” ， 购自 Goodyear Tire and Rubber Company, Akron, OH。 共混物中所包含的增粘剂的量为每 100 份共混物约 20 - 约 250 份较佳。 通常， 当共混物为底漆的形式时， 使用较低浓度的增粘剂， 而当共混物为压敏粘合剂的形式时， 使用较高浓度的增粘剂。

共混物可以包含抗氧化剂以抑制增粘剂氧化和粘性随共混物老化而发生的损失。 合适的抗氧化剂均以(1) 有位阻的酚或(2) 含硫有机金属盐为基。 有位阻的酚的例子包括邻位取代或 2, 5-取代的酚类, 其中一个或多个取代基为含 2 - 30 个碳原子的支链烃基, 例如叔丁基或叔戊基。 用于实践本发明的其它有位阻的酚包括对位取代的酚类, 其中取代基为 OR^1 , 其中 R^1 为甲基, 乙基, 3-取代丙酸酯等。 可以商品购得的有位阻的酚的例子包括那些以商品名 “ Irganox 1076 ” 购自 Ciba-Geigy Corp., Hawthorne, NY 和那些以商品名 “ Cyanox LTDP ” 购自 American Cyanamid Company, Wayne, NJ。 合适的含硫有机金属盐为二硫代氨基甲酸二丁酯的镍衍生物。

共混物还可包含无机填料如碳酸钙, 粘土, 滑石, 二氧化硅和有限量的炭黑, 以及有机填料如木粉和淀粉。 碳酸钙, 粘土和滑石是最常用的。 共混物也可被包括干颜料或色料浓缩液(通常以聚苯乙烯为基)在内的物质进行着色; 当共混物是涂料或油墨的形式时, 通常希望着色。 典型的颜料包括二氧化钛和炭黑。 并且稳定剂如杀菌剂和防霉剂(mildewicides)也可包括在内。

可包含在本发明共混物中的添加剂包括钛酸的酯(也称为钛酸酯), 硅烷和氯化聚烯烃(“ CPOs ”)。 而且, 诸如环氧树脂的树脂可与嵌段共聚物(a)和聚合物(b)混和。 可按混和需要来改变这些添加剂的量。 特别好的添加剂是钛酸酯。 钛酸酯的例子包括(乙醇, 2, 2', 2''-次氨基三-钛(4+)盐); 二(乙基-3-羧基丁醇合- O^1O^3)二-2-丙醇合钛(titanium bis(ethyl-3-oxobutanolato- O^1O^3)bis 2-propanolato); 钛酸四烷基酯与 β -二酮和链烷醇胺的反应产物; 和钛酸四丁基酯(1-丁醇, 钛(4+)盐)。 以 100 重量份的本发明聚合物共混物计, 钛酸酯在共混物中的量较好为 5 - 50 份, 更好为 5 - 30 份。

在共混物中加入紫外线抑制剂可提高共混物耐紫外线降解。 典型地, 每 100 份(phr)加料中 1 份商品名为 “ Cyasorb IV 531 ” (American Cyanamid

Company, Wayne, NJ)的紫外线抑制剂或商品名为“ Tinuvin 328 ” (Ciba-Geigy Corp., Hawthorne, NY)和“ Uvinal 400 ” (GAF Corp., New York, NY)的同样份数的紫外线抑制剂的混合物就足以提供这种提高。将 0.5 phr 的上述三种紫外线抑制剂中的一种与下述商品名中的一种镍螯合物混和可达到提高的结果，“ Cyasorb UV 1084 ” (0.5 phr)(American Cyanamid Company, Wayne, NJ)或“ NBC ” (0.1 phr)(E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)。除非另有说明外，在此所用的 phr 是以共混物中的嵌段共聚物的重量为基准计的。

上述共混物特别用作粘合剂的底漆，所述粘合剂有例如压敏粘合剂，热固性粘合剂，热塑性粘合剂和混和粘合剂。在此所用的术语“混和粘合剂”是指二种或多种不同类型的粘合剂以及二种或多种适合于形成粘合剂的聚合物的混和。

热固性粘合剂通常经加成聚合制得。热固性粘合剂的例子包括聚硫醚，聚硅氧烷，聚酯，聚氨酯，环氧树脂，厌氧和需氧丙烯酸树脂，可辐射固化的聚合物以及硫化橡胶。热固性粘合剂一般通过加热，催化剂或光或水分活化而固化。固化后，热固性粘合剂通常是不溶的，即该粘合剂将不溶于有机溶剂或水中，并且是不熔的，即该粘合剂在加热时不流动。

压敏粘合剂制备后的粘度通常不会逐渐增加，相反它们永久性地呈粘性状态。压敏粘合剂的例子包括那些衍生自聚丙烯酸酯，在此所述的嵌段共聚物，以及天然或合成橡胶的压敏粘合剂。压敏粘合剂一般具有粘弹性性质，因而它显示出粘性液体和弹性固体的特征。

热塑性粘合剂是可溶和可熔的材料。热塑性粘合剂的例子包括乙烯基粘合剂，例如聚氯乙烯，聚乙烯醇缩丁醛，聚乙烯基烷基酯和醚，以及乙酸乙烯酯-乙烯共聚物粘合剂；丙烯酸粘合剂；热熔粘合剂；纤维素粘合剂；和沥青粘合剂。热塑性粘合剂可以乳状液，溶液或固体的形式存在。

可使用包括浸渍，喷涂，刷涂，轮转凹印法， Meier 棒和刮涂在内的各种方法来施涂本发明的底漆。一种特别有用的施涂方法包括将本发明的底漆施涂到基材上而后打磨。该方法会发生由于象磨损这样的机械作用而引起的化学反应，即力化学。合适的磨料产品包括不起毛的织物，布或砂纸。当使用砂纸时，

它为湿的或干的更佳，并且 50 % 的磨料砂粒尺寸较好为 100 - 2 微米。当将压敏粘合剂粘合到基材上时，磨料砂粒尺寸较好为 8 - 2 微米，最好为 5.5 - 2.0 微米。当将结构粘合剂，即环氧树脂或聚氨酯粘合到基材上时，磨料砂粒尺寸较好为 100 - 50 微米。

下述不受限制的实施例进一步说明本发明。除非另有说明，所有的百分数均以重量百分数表示。

实施例 试验方法

浸蚀铝的 FPL 方法

按 H.W.Eichner, Forest Products Laboratory; 报告号 1842, 1954 年 4 月 1 日, Madison, WI, USA 中所述的浸蚀方法来处理铝样品(一般为 152.4 mm × 50.8 mm × 1.6 mm), (以商品名“2024-T3 Alclad”购自 Vincent Metals, Minneapolis, MN)。具体而言, 将样品进行如下处理。每个样品在丙酮中漂洗, 然后空气干燥。接着, 将每个样品在每升蒸馏水 75 克 Oaktite 164(碱性洗涤剂)(商品, 购自 Oaktite Products, Inc., Berkeley Heights, NJ)中浸渍 10 分钟进行脱脂。然后, 将每个样品在自来水中漂洗 2 分钟, 接着于 71 °C 的浸蚀浴中浸渍 10 分钟, 浸蚀浴由 1161 克 H₂SO₄、156.8 克 Na₂Cr₂O₇·2H₂O、1.5 克 2024 - T3 裸铝合金片和足够形成 3.5 升溶液的蒸馏水组成。在浸蚀溶液中浸渍之后, 每个样品用自来水漂洗 2 分钟, 在 66 °C 时干燥 10 分钟。

静态剪切

按以下方法测定经底涂和未经底涂的基材粘合到双面涂覆的压敏粘合剂发泡胶带或压敏转移粘合剂上的剪切强度:

由上述样品制备尺寸为 50.8 mm × 25.4 mm × 1.6 mm 的经 FPL 浸蚀的 2024-T3 铝片, 在中央离铝片一边 10 mm 处有一直径为 7 mm 的洞。同样, 制备类似的经底涂和未经底涂的基材片, 每片的厚度应使得在试验温度和试验负载下该基材片不会弯曲。

将 12.7 mm 宽的载于一层剥离衬里(release liner)上的压敏粘合剂胶带粘合到铝片的实心端(即与有洞的一端相对的那一端)上, 将其长度修剪成 25.4 mm。然后除去衬里, 将基材片的实心端粘合在外露的粘合剂表面上。将所得的样品呈水平位置放置, 用 2.4 kg 的辊压, 以确保表面之间的紧密接触。在室温下放置 24 小时后, 将样品放在预热至 80 °C 的空气循环烘箱内。15 分钟之后, 将 1 kg 的砝码悬挂于样品下。将样品倾斜至偏离垂直方向 2° 以消除任何剥离力。砝码落下所需的时间(以分钟计)就是“静态剪切值”。如果在 6,000 分钟后, 砝码仍不落下, 则终止试验。

90° 剥离粘合力-压敏粘合剂

用以下方法测定双面涂覆的压敏发泡胶带对于各种经底涂和未经底涂的基材的剥离粘合力(N/ 100 mm):

将 114 mm × 15.9 mm × 0.13 mm 的铝箔片(以商品名“1145-0-SB”购自 Lawrence Fredrick Company, Greenwood, IL)的无光泽一面放在尺寸为 101.6 mm × 12.5 mm × 1.1 mm 的载于一层剥离衬里上的发泡胶带样品的无衬里一面。然后, 用 2.4 kg 硬质橡胶包覆的钢辊在样品上来回辊压三次。

接着, 从样品的带有衬里的一面上切下约 50 mm 的衬里, 然后将样品靠近经底涂或未经底涂的基材的 152.4 mm × 50.8 mm × 5.1 mm 板的一边, 对准中央放置。再用 2.4 kg 硬质橡胶包覆的辊在组装样品上来回辊压三次。然后重复该过程, 以将第二个发泡胶带-铝结构层压到板的另一面上。

在室温下放置指定的时间后, 将样品放在 90° 的剥离夹具(以商品名“PJ-90”购自 Consultants INTL. Network, Mentor, OH)中, 并固定在 Instron 拉伸试验机(购自 Instron Corp., Canton, MA)上。以每分钟 30.5 厘米的速率除去铝箔层压的发泡胶带的自由端来测量 90° 剥离粘合力。除了有注释外, 所记录的剥离强度(以 N/100 mm 计)是三次测量的平均值。

粘结强度

除了在试验前将胶带粘合到 152.4 mm × 50.8 mm × 1.6 mm 经 FPL 浸蚀的 2024-T3 的铝板上并放置 2 小时外, 其余均按 90° 剥离粘合力试验的方法来

测定以商品名“Scotch Brand”购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN 的发泡胶带的粘结强度。所用的发泡胶带是用丙烯酸类压敏粘合剂(Y-4220, VHB-4205 和 VHB-4950)双面涂覆、用苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)压敏粘合剂(VHB-4952)双面涂覆的发泡胶带; 以及 1 mm 厚的丙烯酸类转移胶带(VHB-4910)。所有的发泡胶带均由于发泡芯材的粘结破坏(cohesive failure)而失效。表 A 所示的结果是每一胶带三次测量的平均值。这些值被作为下述半定量剥离粘合力试验的基准。

表 A

胶带	粘合剂种类	粘结破坏(N/100 mm)
Y-4220	丙烯酸类	438
VHB-4205	丙烯酸类	1050
VHB-4952	SBR	658
VHB-4910	丙烯酸类	702
VHB-4950	丙烯酸类	877

半定量剥离粘合力

对于不能定量测定(如基材为薄和/或软的薄膜, 或者是预定尺寸的刚性制品)的经底涂和未经底涂的基材与压敏粘合剂的粘合程度, 可进行半定量测定。按 90° 剥离粘合力试验的方法制备样品, 所不同的是: 使用两种或多种发泡胶带, 胶带-铝箔层压结构通过手压或 2.4 kg 橡胶包覆的钢辊固定到基材上。放置指定时间(一般为 15 分钟)后, 用手从基材上牵拉胶带-铝箔层压结构的自由端。如果未发现发泡芯材的粘结破坏, 则粘合具有最接近低的粘结强度(参考上表 A 决定)的发泡胶带, 然后除去。重复该过程, 对发泡胶带逐次进行试验(参考上表 A), 直至发泡芯材发生粘结破坏。然后, 参考表 A 测定经底涂的基材对发泡胶带的压敏粘合剂的粘合力的半定量程度。

压敏粘合剂试验方法

用于评定用本发明压敏粘合剂组合物涂覆的柔韧片材的参数的试验方法包括标准工业试验。标准试验在美国材料试验协会(ASTM), Philadelphia, PA, 以及压敏胶带联合会(PSTC), Glenview, IL 的各种出版物中均有详细说明。以下详细描述标准试验方法。同样也给出每个标准试验方法的参考文献来源。

剪切强度

参考文献: ASTM: D3654-78; PSTC-7

剪切强度是粘合剂的粘结性或内部强度的量度。它取决于从标准平面上沿平行于平面的方向拉离粘合带所需的力的大小, 在所述平面上施加了一定的压力。它是以在恒定、标准负荷的应力下, 将标准面积的经粘合剂涂覆的片材拉离不锈钢试验板所需的时间(分钟)计算的。

在施加在不锈钢板上的经粘合剂涂覆的片材上进行试验, 每块片材的 12.5 mm × 12.5 mm 部分与板紧密接触, 胶带有一端是自由的。将粘有经涂覆的片材的板挂在支架上, 使得板与胶带的伸出的自由端呈 178° 角, 然后在经涂覆的片材的自由端上悬挂砝码施加 1 千克力来拉伸所述胶带的伸出的自由端。小于 180° 的 2° 角是用来消除任何剥离力的, 从而确保测量的只是剪切力, 由此更准确地测定试验胶带的粘固力。记录将每个胶带样品与试验板分离所用的时间(以分钟计), 作为剪切强度。

180° 剥离粘合力

参考文献: ASTM: D3330-78; PSTC-1 (11/76)

剥离粘合力是以特定的角度和除去速率从所测的试验板上除去经涂覆的柔韧片材所需的力。在实施例中, 该力以每 100 毫米宽的经涂覆的片材所需的牛顿数(N/100 mm)来表示。测量过程如下:

- (1) 将 12.5 mm 宽的经涂覆的片材施加到清洁玻璃试验板的水平表面上, 使其至少在 12.7 厘米(lineal cm)上紧密接触。将硬橡胶辊施用于片材。
- (2) 将经涂覆的片材的自由端折回至近乎碰到其本身, 以致偏移角为 180°。将自由端连结到粘合力试验秤上。
- (3) 将玻璃试验板夹在拉伸试验机的钳口上, 该试验机能以每分钟 2.3 米

的恒定速率使板作离开秤的移动。

(4) 记录胶带从玻璃表面剥离时秤上的读数(以牛顿计)。报告数据时, 用试验期间观察到的数值的范围作报告。

单搭接剪切(single overlap shear)

将两块基材板(每块尺寸均为 51 mm × 25.4 mm × 5 mm)用庚烷饱和的软织物清洗两次, 然后用乙醇漂洗。15 分钟后, 使用棉头涂覆机(cotton-tipped applicator)将底漆溶液施涂到每块板的一面上, 使其干燥 30 分钟。然后, 将两滴氰基丙烯酸乙酯粘合剂(以商品名“Pronto CA-40”购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN)滴加在经底涂的一个表面上。接着, 将剩下的一块经底涂的基材板放在含氰基丙烯酸酯的板的上部, 形成 12.7 mm 的搭接。在搭接处保持手指紧压压力 0.5 分钟。对于每个测量, 制备三个试验组装样品, 使其固化 72 小时, 然后进行试验。在 Instron 拉伸试验机上(购自 Instron Corp., Canton, MA)以 1.47 mm/min 的十字头速率测量搭接强度。

90°剥离粘合力-热固性粘合剂

按以下方法来测定用热固性粘合剂粘合的聚丙烯(PP)和低密度聚乙烯(LDPE)膜的剥离粘合力(N/100 mm)。

使用 0.25 mm 的丙烯酸类压敏转移粘合剂(以商品名“F9473PC”购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN)将膜样品(175 mm × 75 mm × 0.25 mm)固定在平面上。用底漆溶液淹没样品表面, 用一片 80 微米粒度的以织物为背衬的磨料(以商品名“3M-ITE P220”购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN)均匀磨蚀。1 分钟后, 再用底漆溶液淹没其表面, 并再磨蚀 1 分钟。将膜样品用二甲苯和乙醇各洗涤 3 次, 在室温条件下干燥 24 小时。将 0.5 mm 层厚的双组分环氧粘合剂(以商品名“Scotch-Weld 2216 B/A”购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN)施涂在 152.4 mm × 101.6 mm × 1.6 mm 经 FPL 浸蚀的 2024-T3 铝板上。使用轻质橡胶包覆的辊的辊压压力将膜的经底涂的一面与粘合剂粘结起来。72 小时之后, 将膜切开成三个 12.5 mm 的试验样品。将铝板放在 90°剥离夹具

(购自 Consultant INTL Network, Mentor, OH)中, 固定在 Instron 拉伸试验机(购自 Instron Corp., Canton, MA)上。通过以每分钟 30.5 cm 的速率除去膜片的自由端来测量 90° 剥离粘合力。用同样的方法制备参照样品, 所不同的是: 不用底漆溶液淹没样品, 而是在无底漆溶液的情况下磨蚀样品。所得的剥离强度 (N/100 mm) 是三次测量的平均值。

材料

IOA	丙烯酸异辛酯
AA	丙烯酸
“ Tyzor TE ”	钛酸的三乙醇胺螯合物, 含固体 80 % 的异丙醇溶液(乙醇, 2,2',2''-次氨基三-钛(4+)盐)(以商品名 “ Tyzor TE ” 购自 E. I. duPont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware)
“ Tyzor DC ”	钛酸的乙酰乙酸乙酯螯合物(二(乙基-3-羰基丁醇合-O ¹ O ³)二-2-丙醇合钛)(以商品名 “ Tyzor DC ” 购自 E. I. duPont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware)
“ Tyzor CLA ”	钛酸四烷基酯与 β -二酮和链烷醇胺的反应产物, 含 77 % 固体的异丙醇溶液(以商品名 “ Tyzor CLA ” 购自 E. I. duPont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware)
“ Tyzor TBT ”	钛酸四丁基酯(1-丁醇, 钛(4+)盐)(以商品名 “ Tyzor TBT ” 购自 E. I. duPont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware)
PSM	甲基丙烯酸 2-聚苯乙烯基乙酯(重均分子量约为 10,000 g/mol, 按美国专利 4,554,324 制备; 含 52 % 固体的环己烷溶液)

底漆组合物(1)的制备

将 25.0 g 含 2 % 结合琥珀酐的苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯弹性体(以商品名 “ Kraton FG-1901X ” 购自 Shell Chemical Company, Houston, TX)和 0.25 g 抗氧化剂(以商品名 “ Irganox 1076 ” 购自 Ciba Geigy Corp. Hawthorne, NY)溶于 75.0 g 重量比为 5.5:3.5:1.0 的环己烷, 二甲苯和乙醇的溶剂混合物中, 制备 25

% 的底漆组合(1)溶液。

底漆组合(2)的制备

按下述方法制备重量比为 95 : 5 的丙烯酸异辛酯和丙烯酸的共聚物:

将 47.5 g IOA, 2.5 g AA, 0.1 g 偶氮二异丁腈(以商品名 “VAZO-64” 购自 E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, DE), 52.5 g 乙酸乙酯, 9.0 g 甲基异戊基酮和 13.5 g 二甲苯加到 237 ml 细口瓶中。用干氩气清洗溶液 3 分钟。将密封的瓶放在 55 °C 的旋转水浴中翻滚。用红外分光光度分析测得转化率大于 99 %。溶液含 39.87 % 固体, 其粘度约为 7200 cps, 所测得的比浓对数粘度约为 0.78 dl/g。

底漆溶液的制备

下面描述制备本发明典型的底漆溶液的方法: 将 1.0 g 底漆组合(1)和 1.9 g 底漆组合(2)以及 0.25 g 钛酸酯或螯合物(如下所述若存在的话)溶于约 30.4 g 重量比为 5.5:3.5:1.0 的环己烷, 二甲苯和乙醇的溶剂混合物中, 制备重量比为 1:3, 固体总浓度约为 3.0 % 的底漆组合(1)和底漆组合(2)的混合物。

实施例 1-7

将重量比为 1 : 3 的底漆组合(1)与下述底漆组合(2)的丙烯酸聚合物混和制备若干约 3.5 % 的本发明底漆溶液。

实施例	底漆组合(2)
1	IOA/AA (95/5)
2	IOA/AA (90/10) + TE
3	IOA/AA(95/5) + TE
4	IOA/AA (95/5) + CLA
5	IOA/AA (95/5) + DC
6	IOA/AA (95/5) + TBT
7	IOA/PSM/AA (90/7/3) + TE

将底漆溶液刷涂到 152 mm × 51 mm × 5 mm 的低密度聚乙烯(LDPE), 聚丙烯(PP)(两者都购自 Precision Punch and Plastics, Minneapolis, MN)和热塑性聚烯烃(TPO)(以商品名 “ETA 3163” 购自 Himont USA, Inc., Lansing, MI)板上。10 分钟后, 按 90° 剥离粘合力的试验方法中所述, 将铝箔层压的发泡压敏粘合剂胶带样品(1 mm 厚的丙烯酸类压敏粘合剂发泡胶带, 可以商品名 “VHB-4205” 购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN) 粘合到经底涂的表面上。1 小时后, 测定 90° 剥离值。表 I 中所列的各值是三次测量的平均值。也测定未经底涂的板的参照剥离值。

表 I

实施例	90° 剥离值(N/100 mm)		
	LDPE	PP	TPO
参照	26.0	26.0	17.5
1	140	280	263
2	140	280	701*
3	140	280	684*
4	123	316	684*
5	123	105	684*
6	88	123	684*
7	175	403	491

*发泡芯材破坏

从表 I 结果可以显而易见的是, 用本发明的底漆溶液处理可以显著地改变低能量聚合物的表面, 从而改进其与丙烯酸类压敏粘合剂的粘合力。

实施例 8

用重量比为 5.5:3.5:1.0 的环己烷, 二甲苯和乙醇的溶剂混合物将底漆组合(1)和底漆组合(2), 实施例 1 的 IOA/AA 稀释到含聚合物固体 3 %, 而后

刷涂到 PP 和 LDPE 试验板上。测定剥离值并与实施例 1 相比较。

表 II

	剥离值 N/100 mm	
	LDPE	PP
底漆组合物(1)	88	88
实施例 1 的底漆组合物(2)	53	158
实施例 1	140	280

结果证实对于各共混组分，单独使用时不具有作为底漆的优良性能，按本发明将这些组分共混在一起时才能获得高的剥离粘合力。

实施例 9

以 1:3，1:1 和 3:1 的重量比将实施例 3 的底漆组合物(1)和底漆组合物(2)相混和，用重量比为 5.5:3.5:1.0 的环己烷，二甲苯和乙醇的溶剂混合物稀释到含固体 3%，而后刷涂到 TPO 试验板上。10 分钟后，将铝箔发泡胶带(以商品名“VHB-4205”购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN)粘合到经底涂的样品上。1 小时后，测定剥离值并列于表 III 中。

表 III

底漆组合物(1)与底漆组合物(2)之比	剥离值(N/100 mm)
1:3	684*
1:1	491
3:1	474

*发泡芯材破坏

结果表明各种嵌段共聚物/丙烯酸酯聚合物之比都能获得可用于低能量表面的有效的底漆组合物。

实施例 10

用不起毛的织物(以商品名“Kimwipe”购自 Kimberly-Clark Corp., Roswell, GA)将实施例 3 和 4 的底漆溶液施涂到 PP 和 LDPE 试验板上。10 分钟后, 将 1 mm 厚的丙烯酸类转移压敏粘合剂铝箔层压的发泡胶带(以商品名“VHB-4205”和“VHB-4910”购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN)粘合到经底涂的样品上。1 小时后, 测定 90°剥离值并列于表 IV 中。

表 IV

底漆溶液	剥离值(N/100 mm)	
	PP	LDPE
未经底涂		
“VHB-4205”	26	26
“VHB-(Jim what # goes here)”	52	66
“VHB-4952”	298	210
实施例 3		
“VHB-4205”	298	526
“VHB-4910”	228	281
“VHB-4952”	439	526
实施例 4		
“VHB-4205”	333	614
“VHB-4910”	228	351
“VHB-4952”	439	439

从表 IV 的结果可以看出, 本发明的底漆溶液能改进丙烯酸类和苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)压敏粘合剂与低表面能的基材的剥离粘合力。

实施例 11

通过加入 0.5 g 环氧树脂(以商品名“Epon 828”购自 Shell Chemical Company, Houston, TX), 3.9 g 氯化聚丙烯(以商品名“CP 3430”购自 Eastman

Chemical Company, Kingsport, TN)和 0.5 g 硅烷偶合剂(以商品名 “ Silquest A 186 ” 购自 Osi Specialties, Danbury, CT)来改性约 110 g 3.5 % 的实施例 3 的底漆溶液。加入 109 g 5.5 份环己烷, 3.5 份二甲苯和 1.0 份乙醇的溶剂混合物将约 25 g 这种溶液稀释至含固体 1 %。将该底漆溶液刷涂到玻璃, 铝和不锈钢的试验板上。10 分钟后, 将铝箔层压的发泡胶带(以商品名 “ VHB-4205 ”, “ VHB-4910 ” 和 “ VHB-4952 ” 购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN)粘合到经底涂的样品上。72 小时后, 测定 90° 剥离值; 结果列于表 V 中。

对比例 11

除了用配好的以商品出售的氯化聚丙烯底漆(商品名 “ Tite-R-Bond-2684 ”, 可购自 Norton Performance Plastics, Granville, NY)底涂玻璃, 铝和不锈钢试验板外, 其余均按实施例 11 的过程进行。

表 V

	剥离值(N/100 mm)		
	玻璃	Al	S.S.
未经底涂			
“ VHB-4205 ”	387	684*	315
“ VHB-4910 ”	263	140	210
“ VHB-4952 ”	386	386	351
实施例 11			
“ VHB-4205 ”	684*	684*	439
“ VHB-4910 ”	631	281	316
“ VHB-4952 ”	614	456	526
对比例 11			
“ VHB-4205 ”	32	351	35
“ VHB-4910 ”	26	351	17
“ VHB-4952 ”	456	491	26

*发泡芯材破坏

表 V 清楚地表明, 与未经底涂的基材和对比例 11 的底漆溶液相比, 本发明的底漆溶液改进了丙烯酸类和 SBR 压敏粘合剂与高表面能的极性基材的粘合性。

实施例 12

用不起毛的织物(以商品名 “ Kimwipe ” 购自 Kimberly-Clark Corp., Roswell, GA)将实施例 11 的底漆溶液施涂到 LDPE 和 PP 试验板上。10 分钟后, 将铝箔层压的发泡胶带(以商品名 “ VHB-4205 ”, “ VHB-4910 ” 和 “ VHB-4952 ” 购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN)粘合到经底涂的样品上。1 小时后, 测定剥离值, 结果列于表 VI 中。

对比例 12

除了用配好的氯化聚丙烯底漆(商品名 “ Tite-R-Bond-2684 ”, 可购自 Norton Performance Plastics, Granville, NY)底涂 LDPE 和 PP 试验板外, 其余均按实施例 12 的过程进行。

表 VI

	剥离值(N/100 mm)	
	LDPE	PP
未经底涂		
“ VHB-4205 ”	26	26
“VHB-4910”	26	52
“ VHB-4952 ”	210	298
实施例 12		
“ VHB-4205 ”	702*	702*
“ VHB-4910 ”	596	439
“ VHB-4952 ”	667	491
对比例 12		
“ VHB-4205 ”	298	473
“ VHB-4910 ”	140	351
“ VHB-4952 ”	351	403

*发泡芯材破坏

表 VI 的结果表明, 本发明的底漆溶液改进了丙烯酸类和苯乙烯-丁二烯橡胶压敏粘合剂与低表面能基材的粘合性。

实施例 13

将按实施例 11 制得的 1 % 底漆溶液刷涂到 125 mm × 75 mm × 0.25 mm 的线性低密度聚乙烯膜样品 (LLDPE)(购自 Consolidated Thermoplastics Company, Schaumburg, IL)上。 15 分钟后, 将以商品名 “ VHB-4220 ” 和 “ VHB-4205 ” 购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN 的铝箔层压的发泡胶带粘合到经底涂的样品上。 1 小时后, 用手设法移除发泡胶带来测量半定量剥离粘合力。 “ VHB-4220 ” 样品由于发泡芯材的粘结破坏而不能被移动。 这表明已达到至少 425 N/100 mm 的剥离粘合力。

尽管能观察到 “ VHB-4205 ” 胶带的优异粘合性, 但它能从经底涂的 LLDPE 上除去, 而不会发生粘结发泡破坏。 12 小时后, 观察到粘结发泡破坏, 表明已达到约 1000 N/100 mm 的剥离值。

对比例 13

除了将商品购得的氯化聚丙烯底漆(以商品名 “ Tite-R-Bond-2684 ” 购自 Norton Performance Plastics, Granville, NY)刷涂在 LLDPE 样品上外, 其余均按实施例 17 的过程进行。 15 分钟后, 将 “ VHB-4220 ” 发泡胶带粘合到样品上。 每隔 1 和 12 小时后, 都可用手容易地除去胶带。 估计剥离值仅为约 90 N/100 mm 或更小。

实施例 14

按实施例 13 的过程, 将按实施例 11 制得的 1 % 底漆溶液刷涂到两块 125 mm × 75 mm × 0.25 mm 的 LLDPE 膜样品上。 然后将经底涂的样品分别干燥 15 分钟和 24 小时。 接着, 用胶乳半光泽度内搪瓷料 (购自 Glidden Company, Cleveland, OH), 内/外油基高光泽度搪瓷料 (购自 Carver Tripp, Parks Corp. Somerset, MA) 和气溶胶聚氨酯清漆 (以商品名 Part No-05904 购自 Minnesota

Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN)刷涂经底涂的样品。以类似的方法刷涂 LLDPE 膜未经底涂的样品。在室温条件下干燥 24 小时后, 将 125 mm × 75 mm × 0.25 mm 长丝胶带样品(以商品名 “ Scotch Brand 898 ” 购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN)牢固地粘合到各经涂覆的表面(经底涂和未经底涂)上。 15 分钟后, 将胶带快速地从各样品上除去。观察到所有涂料与未经底涂的 LLDPE 膜完全脱层。没有观察到涂料与任何经底涂的 LLDPE 表面发生脱层。

对比例 14

除了将商品购得的氯化聚丙烯底漆(以商品名 “ Tite-R-Bond-2684 ” 购自 Norton Performance Plastics, Granville, NY)刷涂在 LLDPE 样品上外, 其余均按实施例 14 的过程进行。按实施例 18 所述涂覆经底涂的样品并对之进行试验。观察到所有的涂料均与经底涂的膜发生完全脱层。

实施例 15

在 10 g 按实施例 11 制备的 3 % 底漆溶液中加入 1g 二氧化钛分散体(以商品名 “ GPD 82-0082 ” 购自 Huls America Inc., Piscataway, NJ)。同样地, 在另一个 10 g 同样的底漆溶液中加入 1 g 炭黑分散体(以商品名 “ Codispersion 31L62 ” 购自 Borden Chemical Company, Cincinnati, OH)。混和后, 将两个上过颜料的溶液刷涂到未经处理的 LLDPE 膜上, 使之在室温条件下干燥 24 小时。以先前在实施例 18 中所述的方法, 将长丝胶带(以商品名 “ Scotch Brand 898 ” 购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN)牢固地粘合到经涂覆的表面上来测定上过颜料的涂层与 LLDPE 膜的剥离粘合力。当快速除去胶带时, 没有观察到任何一个涂层发生脱层。

此实施例表明, 本发明的组合物可用于制备能很好地粘合到低能量聚合物表面上的涂料, 油墨和涂料。

实施例 16

将按实施例 11 制得的 1 % 底漆溶液刷涂到 50.8 mm × 24.4 mm × 5.1 mm

的热塑性烯烃(TPO) (以商品名 “ ETA 3163 ” 购自 Himont USA Inc., Lansing, MI)的试验板上, 并在 80 °C, 1.0 kg 负载下使用发泡胶带(以商品名 “ VHB-4210 ” 购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN)进行对 FPL 浸蚀的铝(以商品名 “ 2024-T3 ” 购自 Vincent Metals, Minneapolis, MN)的静态剪切试验。同样对未经底涂的热塑性烯烃(TPO)样品进行试验。结果列于表 VIII 中。

表 VIII

底漆	静态剪切值(分钟)
参照	300
实施例 15	10,000+

表 VIII 的结果表明, 本发明的底漆溶液改进了丙烯酸类压敏粘合剂与低表面能基材的高温粘固力。

实施例 17

将按实施例 11 制备的 3 % 底漆溶液刷涂到 150 mm × 150 mm × 0.10 mm 的透明柔韧聚氯乙烯(PVC)膜(购自 Wiman Plastic Div., St. Cloud, Minnesota)样品和 150 mm × 150 mm × 0.35 mm 的未上颜料的透明热塑性烯烃(TPO)膜(以商品名 “ HIFAX CA10A ” 购自 Himont USA Inc., Lansing, MI)样品的两面上, 使之干燥 30 分钟。用 2.4 kg 硬橡胶辊将载于可除去的衬里上的 0.25 mm 丙烯酸类压敏转移粘合剂(以商品名 “ F9473 PC ” 购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN)层压到每块膜的一面上。同样地, 用 2.4 kg 硬橡胶辊将 126 mm × 12.5 mm 同样的粘合剂层压到 130 mm × 15.9 mm × 0.13 mm 的铝箔片上。

然后用 2.4 kg 橡胶辊将 150 mm × 51 mm 的各转移胶带/背衬结构的样品层压到 152 mm × 51 mm × 1.6 mm 的经 FPL 浸蚀的铝板(以商品名 “ 2024-T3 ” 购自 Vincent Metals, Minneapolis, MN)上来测定转移粘合剂与经底涂的胶带背衬的剥离值。约 75 mm 衬里从铝箔层压的转移粘合剂样品上除去并将它粘合

到铝板的每块胶带样品上，以这种方式制备每一胶带的两个试验样品。所得的样品具有以下结构：铝板/转移粘合剂/经底涂的背衬(两面)/转移粘合剂/铝箔。以类似的方式制备未经底涂的参照样品。剥离值列于表 IX 中。

表 IX

	剥离值(N/100 mm)
未经底涂	
PVC	175
TPO	7
经底涂	
PVC	702*
TPO	702*

*粘合剂和膜破坏

该实施例表明可以制备对背衬具有与粘合剂的粘结强度或背衬的抗张或弯曲强度相同的粘固力的压敏粘合剂胶带。

实施例 18

将尺寸为 51 mm × 25.4 mm × 5 mm 的聚丙烯(PP)和高密度聚乙烯(HDPE) (购自 Precision Punch & Plastics, Minneapolis, MN)板用庚烷清洗并用乙醇漂洗。15 分钟后，使用棉头涂覆机将按实施例 11 制备的 1 % 底漆溶液施涂到每块板的一面上。然后用氰基丙烯酸乙酯粘合剂将经底涂的板粘结在一起，测定搭接强度。结果列于表 X 中。

表 X

基材	搭接强度(N/mm ²)
HDPE	2.1
PP	7.0

此实施例表明本发明的底漆溶液能引发氰基丙烯酸乙酯粘合剂的聚合反应，从而在低表面能基材之间获得高粘结强度。

压敏粘合剂

实施例 19

此实施例说明本发明的一种用作压敏粘合剂的较好的共混物。

将下述量的各组分放入 1 升瓶中。

组分	量
马来化的苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯弹性体(“Kraton FG 1901X”, Shell Chemical Company)	100
增粘剂(“Regalrez 1018”, Hercules Inc.)	75
增粘剂(“Rez-D 2084”, Hercules Inc.)	75
增粘剂(“Regalrez 1078”, Hercules Inc.)	25
抗氧化剂(“Irganox 1076”, Ciba-Geigy Corp.)	1
抗氧化剂(“Cyanox LTDP”, American Cyanamid Company)	1
紫外线抑制剂(“Tinuvin 328”, Ciba-Geigy Corp.)	0.3
紫外线抑制剂(“Uvinal 400”, GAF Corp.)	0.3
甲苯	323
乙醇	16.5

摇动瓶直至各组分溶解, 获得固体总含量为约 45 %, 粘度为约 1300 cps(用型号为 HAT, 心轴号为 4, 速度为 50 rpm 的 Brookfield 粘度计测量)的溶液。该溶液在此称为“嵌段共聚物”。

将 43.3 g 嵌段共聚物连同 26.2 g 按实施例 7 制备的丙烯酸异辛酯/甲基丙烯酸 2-聚苯乙烯基乙酯/丙烯酸(IOA/PSM/AA)聚合物加入 118 ml 瓶中，所不同的是不加入“Tyzor TE”。将共混物剧烈搅拌直至均匀。盖上瓶盖，在 65 °C 下加热约 1 小时。然后剧烈搅拌共混物，使之静置过夜。共混物含 65 重量%的嵌段共聚物和 35 重量%的 IOA/PSM/AA 聚合物。温和搅拌后，用刮刀设定于约 0.25 mm 的实验室 152 mm 刮涂机将该共混物涂覆到 0.025 mm 厚经定向的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上。在 95 °C 时将经涂覆的膜空气干燥 15 分钟，获得平均涂层重量为约 6.0 mg/cm²。按先前所述的试验方法制备样品，进行对玻璃、低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)和不锈钢(SS)的剥离粘合力以及剪切强度的试验。结果列于表 XI 中。

表 XI

粘合剂	剥离值(N/100 mm)				剪切(分钟)
	玻璃	LDPE	PP	SS	
实施例 19	59.8	129	66	63.5	130

表 XI 的结果表明，可以从本发明的共混物制备有用的压敏粘合剂。

实施例 24

将 15 g 实施例 1 所述的嵌段共聚物溶液和 30 g 实施例 1 所述的丙烯酸酯聚合物混和来制备共混物。将该共混物与 1 g 环氧树脂(以商品名“Epon 828”购自 Shell Chemical Company, Houston, TX), 3.0 g 氯化聚丙烯(以商品名“CP 343-3”购自 Eastman Chemical Company, Kingsport, TN), 2.5 g 硅烷偶合剂(以商品名“Silquest A 186”购自 Osi Specialties, Danbury, CT), 4 g 三乙醇胺钛酸酯(以商品名“Tyzor TE”购自 E.I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, DE)和 99 g 重量比为 5.5:3.5:1.0 的环己烷，二甲苯和乙醇的溶剂混合物相混和，制备约 18 % 的溶液。

将此溶液浇铸到三块 152.4 mm × 24.5 mm × 1.3 mm 的铝片(购自

Lawrence Fredrick Company, Greenwood, IL) 的非表面无光泽的一面。干燥 0.25 mm 厚的溶液涂层，在各片上形成约 0.037 mm 厚的粘合剂涂层。

将按实施例 11 所述制备的 3 % 底漆溶液刷涂到三块 152.4 mm × 24.5 mm × 1.3 mm 的热塑性烯烃(TPO)板(以商品名 “ETA 3095” 购自 Himont USA, Inc., Lansing, MI)上，使之干燥。在 200 °C 温度和低压下，分别经 30 和 45 秒钟的时间将粘合剂涂覆的铝片层压到约 137 mm 厚的经底涂的 TPO 板上。所测定的剥离值分别为 193 N/100 mm 和 246 N/100 mm。

该实施例说明使用本发明的组合物作为将不相类似的材料层压在一起的粘合剂连接层。

实施例 25

按 90° 剥离粘合力-热固性粘合剂试验方法所述来制备使用热固性粘合剂的结构。使用如表 XII 中所述的 5 % 的溶液。

表 XII

组分	量(g)
重量比为 5.5:3.5:10 的环己烷，二甲苯和乙醇的溶剂混合物	30
苯乙烯嵌段共聚物(以商品名 “FG 1901X” 购自 Shell Chemical Company, Houston, TX)	0.23
氯化聚丙烯(以商品名 “CP 343-3” 购自 Eastman Chemical Company, Kingsport, TN)	0.92
环氧树脂(以商品名 “Epon 828” 购自 Shell Chemical Company, Houston, TX)	0.15
环氧硅烷偶合剂(以商品名 “Silquest A 186” 购自 Osi Specialties Inc., Danbury, CT)	0.15
重量比为 95:5 的丙烯酸异辛酯/丙烯酸(40 % 固体)	1.8
钛酸三乙醇胺酯(以商品名 “Tyzor TE” 购自 E.I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, DE)	0.07

样品表面在开始时用约 1.5 ml 5 % 溶液加以淹没并按上述试验方法磨蚀。在没有底漆溶液的情况下磨蚀样品来制备参照样品。结果列于表 XIII 中。

表 XIII

溶液	90° 剥离值(N/100 mm)	
	LDPE	PP
参照	17.5	14.0
实施例 25	140.0	300.0

与未经底涂的基材相比，由于使用本发明的溶液而使 90° 剥离值显著提高。

实施例 26

将 51 mm × 25.4 mm × 0.5 mm 的热塑性聚烯烃板(以商品名“ETA 3163”购自 Himont USA, Inc., Lansing, MI)用乙醇清洗二次，使之干燥。将按实施例 25 制备的 5 % 溶液刷涂到每块板的一面上，使之干燥 24 小时。

用二份式的环氧粘合剂(以商品名“Scotch-Weld 2216 B/A”购自 Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN)粘合经底涂的板，形成 25.4 mm × 12.7 mm 的搭接。使样品在 150 g 砝码下固化 72 小时。制备参照样品，不使用任何溶液而再进行一次。在 Instron 拉伸试验机(购自 Instron Corp., Canton, MA)以 12.7 mm/min 的十字头速率测量搭接强度(N/mm²)。在表 XIV 中所列的数值对实施例 26 来说是三次测量的平均值，对参照样品来说是一次测量。

表 XIV

	搭接强度(N/mm ²)
溶液	TPO
参照	0.34
实施例 26	1.65