

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09J 133/00 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510099071.2

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100339454C

[22] 申请日 2000.12.15

[21] 申请号 200510099071.2

分案原申请号 00819089.5

[30] 优先权

[32] 1999.12.22 [33] JP [31] 1999-364883

[73] 专利权人 综研化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 滝泽容一 中泽光彦

[56] 参考文献

CN1226914A 1999.8.25

JP9151364A 1997.6.10

审查员 屠忻

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 陈文青

权利要求书 4 页 说明书 35 页

[54] 发明名称

丙烯酸类聚合物组合物、丙烯酸类压敏胶粘带及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种丙烯酸类压敏粘合剂组合物，它包含 5 - 75 重量份的压敏粘合性聚合物 (a)，该聚合物包含 (甲基) 丙烯酸酯单元作为主要结构单元，重均分子量为 50,000 或更大；5 - 40 重量份增粘剂树脂 (b)，该树脂包含 (甲基) 丙烯酸酯单元作为主要结构单元，重均分子量为 20,000 或更小，20 - 90 重量份的单体 (c)，该单体的主要组分是 (甲基) 丙烯酸酯；该组合物中基本上不含溶剂。还公开了压敏胶粘带，其中在基材上如下形成压敏粘合剂层：将含有部分聚合的组分的如上所述丙烯酸类压敏粘合剂组合物施涂到基材表面上再进行聚合。

1. 一种丙烯酸类压敏胶粘带，它包括一载体和置于该载体至少一个表面上的压敏粘合剂层，

所述压敏粘合剂层由压敏粘合剂组合物涂覆该载体表面并光聚合该压敏粘合剂组合物而形成，

所述压敏粘合剂组合物包含：

单体的部分聚合物，所述单体各自具有可聚合的不饱和键，其主要组分是丙烯酸烷基酯，所述部分聚合物含有 5 重量%或更多的单体的聚合物，

交联剂，和

光聚合引发剂，

所述部分聚合物是用以下方法制得的部分聚合物，该方法包括将 0.0001-0.5 重量份的 10 小时半衰期温度为 41.0℃或更低的聚合引发剂与 100 重量份单体混合，所述单体各自具有可聚合的不饱和键，其主要组分是丙烯酸烷基酯；引发所述各自具有可聚合不饱和键的单体的聚合反应；在引发聚合反应之后，利用反应体系消耗聚合引发剂而产生的自放热性质使反应混合物的最高温度升高至 100-140℃，以使所用的所述各自具有可聚合不饱和键的单体中 5-50 重量%被聚合。

2. 一种丙烯酸类压敏胶粘带，它包括一载体和置于该载体至少一个表面上的压敏粘合剂层，

所述压敏粘合剂层由压敏粘合剂组合物涂覆该载体表面并光聚合该压敏粘合剂组合物而形成，

所述压敏粘合剂组合物包含：

单体的部分聚合物，所述单体各自具有可聚合的不饱和键，其主要组分是丙烯酸烷基酯，所述部分聚合物含有 5 重量%或更多的单体的聚合物，

交联剂，和

光聚合引发剂，

所述部分聚合物是用以下方法制得的部分聚合物，该方法包括将 0.0001-0.5 重量份的 10 小时半衰期温度为 41.0℃或更低的聚合引发剂与 100 重量份单体混合，所述单体各自具有可聚合的不饱和键，其主要组分是丙烯酸烷基酯。

基酯；引发所述各自具有可聚合不饱和键的单体的聚合反应；在引发聚合反应之后利用反应体系消耗聚合引发剂而产生的自放热性质使反应混合物的最高温度升高至 100-140℃；另外加入各自具有可聚合不饱和键的单体作为冷却操作以使反应混合物的温度迅速冷却至 100℃以下，使得聚合反应中所用的所述各自具有可聚合不饱和键的单体中 5-50 重量%被聚合。

3. 如权利要求 1 所述的丙烯酸类压敏胶粘带，其特征在于所述交联剂是环氧交联剂和/或异氰酸酯交联剂。

4. 如权利要求 1 所述的丙烯酸类压敏胶粘带，其特征在于在用于涂覆载体表面的压敏粘合剂组合物中，交联剂的含量以每 100 重量份部分聚合物计为 0.0001-10 重量份，光聚合引发剂的含量以每 100 重量份单体计为 0.0001-10 重量份。

5. 如权利要求 1 所述的丙烯酸类压敏胶粘带，其特征在于所述压敏粘合剂层的压敏粘合剂具有由交联剂形成的交联结构。

6. 如权利要求 1 所述的丙烯酸类压敏胶粘带，其特征在于所述压敏粘合剂层的压敏粘合剂的胶凝部分为 5-90 重量%。

7. 如权利要求 1 所述的丙烯酸类压敏胶粘带，其特征在于所述压敏粘合剂层的平均厚度为 0.01-3 毫米，丙烯酸类压敏胶粘带的平均厚度为 0.012-3 毫米。

8. 如权利要求 1 所述的丙烯酸类压敏胶粘带，其特征在于所述光聚合引发剂是 UV 聚合引发剂。

9. 如权利要求 1 所述的丙烯酸类压敏胶粘带，其特征在于所述部分聚合物是用以下方法制得的部分聚合物，该方法包括将各自含可聚合不饱和键的单体加热或加温至 20-80℃；向被加热的所述各自含可聚合不饱和键的单体中加入聚合引发剂；在加入聚合物引发剂之后停止加热或加温，利用反应体系消耗聚合引发剂而产生的自放热性质使反应混合物的最高温度升高至 100-140℃，由此完成聚合反应。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的丙烯酸类压敏胶粘带，其特征在于所述 10 小时半衰期温度为 41.0℃或更低的聚合引发剂是选自以下的至少一种聚合引发剂：过氧化异丁酰、 α,α' -二(新癸酰基过氧)二异丙苯、过氧化新癸酸枯基酯、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二仲丁酯、过氧化新癸酸 1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化二碳酸二(4-丁基环己基)酯和 2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的丙烯酸类压敏胶粘带，其特征在于聚合引发剂的 10 小时半衰期温度为 20-41.0℃。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的丙烯酸类压敏胶粘带，其特征在于所述聚合引发剂的用量为 0.0001-0.1 重量份，以每 100 重量份所述各自含可聚合不饱和键的单体计。

13. 如权利要求 1 所述的丙烯酸类压敏胶粘带，其特征在于所述部分聚合物是用以下方法制得的部分聚合物，该方法包括在引发反应之后，利用消耗聚合引发剂带来的反应热使反应体系的温度升高到 100℃至低于 140℃，而不从反应体系外部对反应体系进行加热或冷却。

14. 如权利要求 1 所述的丙烯酸类压敏胶粘带，其特征在于所述部分聚合物是将以下步骤进行至少一次而制得的部分聚合物，该步骤包括作为消耗聚合引发剂的结果使反应体系的温度低于 100℃，将 0.0001-0.5 重量份的 10 小时半衰期温度为 41.0℃或更低的聚合引发剂与留在反应体系中的 100 重量份所述各自具有可聚合不饱和键的单体混合，从而再一次制备反应混合物，再一次引发聚合反应，在引发聚合反应之后，利用反应体系消耗聚合引发剂而产生的自放热性质使反应体系的最高温度升高至 100-140℃，以使聚合物和各自具有可聚合不饱和键的单体的总量中有 5-50 重量%发生进一步聚合。

15. 如权利要求 1 所述的丙烯酸类压敏胶粘带，其特征在于所述部分聚合物是用以下方法制得的部分聚合物，该方法包括利用自放热性质使反应体系达到的温度保持在 100℃至低于 140℃。

16. 如权利要求 1 或 2 所述的丙烯酸类压敏胶粘带，其特征在于所述部分聚合物是用 10 小时半衰期温度为 20-37.0℃的聚合引发剂形成的部分聚合物。

17. 如权利要求 1 所述的丙烯酸类压敏胶粘带，其特征在于所述部分聚合物是用以下方法制得的部分聚合物，该方法包括在反应混合物的最高温度升高至 100-140℃范围内之后，向反应混合物中加入未加热的单体，以将反应混合物的温度迅速降低至 100℃或更低。

18. 一种制备丙烯酸类压敏胶粘带的方法，该方法包括用压敏粘合剂组合物涂覆载体的至少一个表面以形成一层涂层，用光线照射该涂层以使压敏粘合剂组合物光聚合，从而得到置于载体表面上的压敏粘合剂层，

所述压敏粘合剂组合物包含：

单体的部分聚合物，所述单体各自具有可聚合的不饱和键，其主要组分是

丙烯酸烷基酯，所述部分聚合物含有 5 重量%或更多的单体的聚合物，
交联剂，和
光聚合引发剂，

所述部分聚合物是用以下方法制得的部分聚合物，该方法包括将 0.0001-0.5 重量份的 10 小时半衰期温度为 41.0℃或更低的聚合引发剂与 100 重量份单体混合，所述单体各自具有可聚合的不饱和键，其主要组分是丙烯酸烷基酯；引发所述各自具有可聚合不饱和键的单体的聚合反应；在引发聚合反应之后，利用反应体系消耗聚合引发剂而产生的自放热性质使反应混合物的最高温度升高至 100-140℃，以使所用的所述各自具有可聚合不饱和键的单体中 5-50 重量%被聚合。

19. 一种制备丙烯酸类压敏胶粘带的方法，该方法包括用压敏粘合剂组合物涂覆载体的至少一个表面以形成一层涂层，用光线照射该涂层以使压敏粘合剂组合物光聚合，从而得到置于载体表面上的压敏粘合剂层，

所述压敏粘合剂组合物包含：

单体的部分聚合物，所述单体各自具有可聚合的不饱和键，其主要组分是丙烯酸烷基酯，所述部分聚合物含有 5 重量%或更多的单体的聚合物，
交联剂，和
光聚合引发剂，

所述部分聚合物是用以下方法制得的部分聚合物，该方法包括将 0.0001-0.5 重量份的 10 小时半衰期温度为 41.0℃或更低的聚合引发剂与 100 重量份单体混合，所述单体各自具有可聚合的不饱和键，其主要组分是丙烯酸烷基酯；引发所述各自具有可聚合不饱和键的单体的聚合反应；在引发聚合反应之后利用反应体系消耗聚合引发剂而产生的自放热性质使反应混合物的最高温度升高至 100-140℃；另外加入各自具有可聚合不饱和键的单体作为冷却操作以使反应混合物的温度迅速冷却至 100℃以下，使得聚合反应中所用的所述各自具有可聚合不饱和键的单体中 5-50 重量%被聚合。

丙烯酸类聚合物组合物、 丙烯酸类压敏胶粘带及其制备方法

发明领域

本申请是国际申请号为 PCT/JP00/08932, 国家申请号为 00819089.5 的专利申请的分案申请。

本发明涉及基本上不含溶剂的丙烯酸类聚合物组合物, 用该组合物制得的丙烯酸类压敏胶粘带, 以及该组合物和胶粘带的制备方法。

发明背景

丙烯酸类单体具有优良的可聚合性, 可以用多种反应体系进行聚合, 这些反应体系包括溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合和本体聚合技术。

例如, 已提出以下方法用于制备丙烯酸类聚合物。一种方法包括在 20-200 °C 在氧气的存在下加热丙烯酸类单体和硫醇的混合物, 由此进行本体聚合(参见日本专利公告 No. 50 (1975)-401)。另一种方法包括在基本上不含引发剂的氮气气氛中聚合丙烯酸类单体和硫醇的混合物(参见日本专利 No. 258,251)。还有一种方法包括用挤出型机筒装置代替间歇式反应器在高温(接近 150 °C)进行聚合反应(参见日本专利公告 No. 2(1990)-55448)。还有一种方法包括通过光纤用紫外线辐照间歇式反应器, 利用紫外线的脉冲辐照进行聚合反应(参见日本专利公开公报 No. 7(1995)-330815)。还有一种方法包括在用紫外线辐照间歇式反应器的同时逐步改变反应温度, 如此进行 UV 本体聚合(参见日本专利公开公报 No. 11 (1999)-49811)。

然而, 当要用常规的工业级间歇式反应器在可热分解的聚合反应引发剂的存在下使丙烯酸类单体反应时, 由于丙烯酸类单体的高度反应性, 因而反应器中热的产生太强烈, 以致于难以将反应热排出反应体系之外。因此, 要在反应器内在可热分解的聚合反应引发剂的存在下对丙烯酸类单体进行本体聚合同时又要有效地控制该反应是不可行的。

用机筒装置进行反应有一个缺点: 该反应需要将反应温度设定在高温区

域,导致的结果是随温度控制精确度的下降,所得聚合物的分子量分布会变宽,分子量会变得多分散。

对于包括 UV 辐照装置的机筒装置,难以进行温度控制,因此不可能实现高精度的反应控制。此外,对于装有 UV 辐照装置的间歇式反应器,在用于控制热生成的冷却设备上花费的成本随反应规模的增加而增加,这样成本花费太大,不适于用现有的设备大规模生产丙烯酸类聚合物。

另一方面,如上所述,本体聚合技术被认为是一种聚合丙烯酸类单体的方法。在本体聚合中,所得的聚合物不含溶剂,也不含表面活性剂等。因此,在本体聚合中无需进行从所得聚合物中分离溶剂的操作。所得聚合物也不含表面活性剂和容易导致耐水性和其它性能变差的其它物质。基于这些原因,本体聚合仅从其反应模式的角度来评定的话,是一种较好的反应模式。

然而,在使用热聚合引发剂的本体聚合反应中,由于所用单体的高度反应性,故而要控制热聚合反应是非常困难的,因此往往会发生聚合反应的失控。失控的反应是指反应不再受到控制由此导致反应激烈进行的现象。也就是说,失控的反应相当危险,因为加入反应器中的组分状态迅速变化,例如反应温度迅速升高。而且,所得聚合物的分子量分布往往会变宽,分子量往往会变低。

对于使用丙烯酸类单体的本体聚合技术,日本专利公开公报 No. 53(1978)-2589 揭示了一种制备热固性丙烯酸类树脂的方法,该方法包括聚合(甲基)丙烯酸酯和交联单体的混合物或浆液,首先在容器型反应器中于 150℃或更低的温度制备聚合度为 60%或更高的预聚物,从容器型反应器中取出该预聚物,然后通过设定 10-60%聚合度差别的多阶段聚合步骤对该预聚物进行进一步聚合。在该公开说明书的实施例部分,使用偶氮二异丁腈、过氧月桂酸叔丁酯等,其用量以每 100 重量份单体计约为 0.01-0.3 重量份。偶氮二异丁腈的 10 小时半衰期温度为 66℃。过氧月桂酸叔丁酯的 10 小时半衰期温度为 98.3℃。若这些 10 小时半衰期温度高的热聚合引发剂以约 0.01-0.3 重量份的用量用于上述单体,则反应体系的温度会在引发反应的同时迅速升高。这样的话,除非提供高性能的冷却装置,否则反应就会失控。因此,在该公开说明书所述的发明中,不可避免地需要使用装配有冷却能力令人满意的冷却装置的反应器来进行多阶段的聚合反应,同时实现令人满意的冷却,这样才能防止每一阶段的反应失控。结果,在该公开说明书所述的方法中,必需安装高性能的装置用来冷却反应体系。

此外，日本专利公开公报 No. 58(1983)-87171 揭示了一种重均分子量为 100,000-600,000 的丙烯酸类压敏粘合剂的制备方法，该方法包括第一阶段和第二阶段。在第一阶段中，将 0.00005-0.5 重量份热聚合引发剂(其 70℃的半衰期为 0.1-1000 小时，聚合引发温度时的半衰期为 0.1-5 小时)与 100 重量份丙烯酸类单体混合，该丙烯酸类单体在 40-120℃聚合。第二阶段是加入 0.0001-1 重量份热聚合引发剂(其 70℃的半衰期大于 1000 小时，聚合引发温度时的半衰期为 2 小时或更长)，进行聚合反应，反应温度高于第一阶段的温度但在 100-200℃的范围内。在该公开说明书中，提及的用于该发明的聚合引发剂的例子包括：有机过氧化物，例如过氧化乙酰、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酰、过氧化二异丙基、过氧化二碳酸二-2-乙基己酯、过氧(2-乙基己酸)叔丁酯、过氧月桂酸叔丁酯和过氧乙酸叔丁酯；以及偶氮化合物，例如偶氮二异丁腈和 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)。

该公开说明书所述的发明中使用的聚合引发剂是热聚合引发剂，其 10 小时半衰期温度在 43-102℃的范围内。研究了该发明所用的热聚合引发剂之后，我们注意到没有选择性地使用具有特定半衰期温度的热聚合引发剂这一技术观点，而是使用常规的热聚合反应引发剂。该发明中有关聚合引发剂的说明在针对聚合引发剂的用量，该公开说明书中描述到可以使用非常少量的热聚合引发剂。即便要用上述热聚合引发剂来将反应温度控制在 40-120℃的温度内，热的产生还是高度地取决于所用反应引发剂的活性。例如，使用实施例部分中所述的过氧化叔丁基、过氧化苯甲酰等引发剂时，反应体系的温度在引发反应的同时会迅速升高。因此会产生这样一个问题：必需提供性能非常高的冷却装置用于抑制热生成。

此外，日本专利 2,752,458 揭示了甲基丙烯酸类聚合物的制备方法，该方法包括以下步骤：向完全混合型反应器中加入主组分为甲基丙烯酸甲酯的单体混合物，将该单体混合物中的溶解氧调节至 1 ppm 或更少，并且在热聚合引发剂(其聚合温度时的半衰期为 0.5-120 秒)的存在下在以特定搅拌功率的搅拌下进行聚合反应，聚合反应温度在 130-160℃的范围内，平均停留时间设定为该平均停留时间和自由基聚合引发剂的半衰期在特定范围内，以获得 45-70%的单体转化率。

实践用于该公开说明书实施例部分的自由基聚合引发剂例如是 2,2-偶氮二异丁腈、过氧异丁酸叔丁酯和过氧化月桂酰。这些引发剂的 10 小时半衰期温

度超过 41℃。因此，例如在实施例部分和图 2 中示出了使用性能非常高的冷却装置来抑制失控反应，例如将使用如-5℃制冷剂的热交换器用作冷却装置。

由上述内容可见，在常规的本体聚合过程中，缺乏选择所用的聚合引发剂的技术观点，使用的将生成热排出反应体系外部的技术是用高性能的冷却装置来抑制失控反应。因此，这些方法的一个缺点是冷却装置非常昂贵。此外，在工业规模地生产丙烯酸类聚合物时反应难以得到均匀地进行，即便使用性能非常高的冷却装置也非常难以解决均匀冷却整个反应器这一问题。因此，若在反应器内部的一部分发生了反应失控，这一失控的反应就有扩展到整个反应系统的危险。因此，即便能在实验级上确保反应稳定进行，将其直接按比例扩大至工业方法可能也并不合适。

除此之外，用各种各样这些聚合反应制得的丙烯酸类聚合物具有多种用途。特别是丙烯酸类聚合物被广泛用于压敏粘合剂。这些压敏粘合剂与增粘剂混合，该增粘剂的代表性例子是香茅酸衍生物。

例如，对于丙烯酸类压敏粘合剂，(甲基)丙烯酸类聚合物本身具有粘性，即便不加入增粘剂，也可获得具有优良热稳定性和耐候性的压敏粘合剂。但是，在室温粘合性和对低能量表面(如聚烯烃表面、汽车涂层等)的粘合性方面，不含增粘剂的压敏粘合剂要逊于混入了增粘剂的压敏粘合剂。因此，加入增粘剂会赋予有利的粘合性能。

然而，通过加入增粘剂来实现对粘合性能的提高并不一定令人满意。此外，向丙烯酸类压敏粘合剂中加入增粘剂会导致以下问题。即向丙烯酸类压敏粘合剂中加入常规增粘剂(其代表性例子是香茅酸衍生物)通常会导致透明性和耐候性变差。而且，当在本体聚合反应时存在该增粘剂时，增粘剂根据其结构会用作链转移剂或反应终止剂，这样就存在引起抑制或阻碍聚合反应的危险。

还已知可将丙烯酸类聚合物用作增粘剂加入压敏粘合剂中。例如，日本专利公开公报 No. 54(1979)-3136 揭示了含有丙烯酸类聚合物和增粘剂的压敏粘合剂。此处所用的增粘剂是乙烯基芳族化合物和(甲基)丙烯酸酯(其数均分子量为 500-3000，软化点为 40℃或更低)的混合物通过溶液聚合得到的产物。此外，日本专利公开公报 No. 1(1989)-139665 揭示的发明是包含聚合物添加剂的粘合剂组合物，该聚合物添加剂的数均分子量为 35,000 或更低，软化点为 40℃或更高，该聚合物添加剂由聚合含 1-20 个碳原子的烷基或环烷基的(甲基)丙烯酸酯和可与自由基相容的烯属酸(如丙烯酸等)及可任选的另一种烯键式不饱和单

体而获得。该公开说明书中描述到，聚合添加剂可以用乳液聚合、悬浮聚合、溶液聚合和本体聚合的任一种方法制得。该说明书中还记述了“用已知方法(如混合和掺混)将该聚合添加剂加入粘合剂组合物中，所加入的物质被均匀地包含在粘合剂组合物中。该添加剂较好是以乳液或者溶质乳化在水溶剂和有机溶剂的混合物中的形式加入粘合剂组合物”。

也就是说，该说明书说明了所述聚合物添加剂用乳液聚合或溶液聚合制得，该聚合添加剂以乳化或溶解在溶剂中的形式加入到用乳液聚合或溶液聚合制得的粘合剂中。

这些公开的说明书中毫无例外地使用乳液聚合或溶液聚合得到的聚合添加剂和粘合剂的一个原因是，尽管已知丙烯酸类单体可以不用反应溶剂而进行聚合(本体聚合)，但是如上所述，要控制不用反应溶剂进行的丙烯酸类单体的聚合反应(被称作本体聚合)非常困难，从而无法得到选择性地具有特定性能的聚合物。另一个原因无疑是：通过混合由用溶剂或分散介质以溶液聚合或乳液聚合制得的聚合物添加剂和粘合剂可容易地获得均匀的组合物。

但是，当要用这些含溶剂或乳液型压敏粘合剂组合物的压敏粘合剂组合物来进行粘合时，就必需进行除去溶剂或分散介质的操作。例如，使用潜在蒸发热大的水时，必需延长干燥操作。此外，当使用有机溶剂时，不仅必须要安装用于捕获蒸出的有机溶剂的装置，而且必须认识到会产生影响环境这样一个问题。

另一方面，日本专利公开公报 Nos. 50(1975)-87129 和 50(1975)-102635 中描述了不用任何溶剂或分散介质来制备压敏粘合剂的方法。这些公开的说明书揭示了一种压敏胶粘带的制备方法，该方法包括用一种混合物涂覆载体片材，该混合物由将(甲基)丙烯酸烷基酯和具有一特定极性基团的乙烯基单体及其(共)聚合物的混合物与聚合引发剂混合而成，然后对载体片材上的该混合物进行热聚合。在日本专利公开公报 No. 50(1975)-87129 的发明中，使用的是氧化还原型聚合引发剂，因为使用通常的聚合引发剂时由于聚合反应对氧的抑制作用使得聚合不能平稳进行。在日本专利公开公报 No. 50(1975)-102635 的发明中，进行热聚合反应，同时通过在涂覆剥离片或剥离带之后覆盖原料压敏粘合剂组合物来避免与氧的接触。

如上所述，在不用有机溶剂的情况下，可以将(甲基)丙烯酸烷基酯作为溶剂与丙烯酸类(共)聚合物混合来制得具有压敏粘合性的胶带。

然而，这些公开的说明书中揭示的方法有一个缺点：由于用作溶剂的单体通过热聚合反应而聚合，因此在与空气中氧接触的可能性高的涂层表面部分始终会存在由于与氧接触而使反应终止的危险，这样的话，聚合反应就难以沿层厚度方向均匀地进行。此外，这些说明书中所用单体的组成与作为溶质的(共)聚合物的组成相同或接近，因为单体必须溶解(共)聚合物。因此，这些说明书中所述方法制得的压敏胶粘带的压敏粘合剂层由组成大致相同的(共)聚合物组成。

由这些基本上单一组成的(共)聚合物构成的压敏粘合剂层对于那些被认为难以粘合的被粘物(例如聚烯烃)的粘合强度不令人满意。

此外，常用的丙烯酸类压敏粘合剂是压敏胶粘带，它用丙烯酸类压敏粘合剂涂覆由例如纸或塑料组成的柔性载体而制得。

对用于上述丙烯酸类压敏胶粘带的丙烯酸类压敏粘合剂而言，其粘度必须低到一定的程度以使得能涂覆得到丙烯酸类压敏粘合剂层。因此，用溶剂或分散介质聚合(如溶液聚合或乳液聚合)得到的压敏粘合剂被用作上述压敏粘合剂用于丙烯酸类压敏胶粘带中。也就是说，将用上述方法制得的压敏粘合剂与溶剂或分散介质一起涂覆到载体上再除去这些溶剂或分散介质，制得压敏胶粘带。

然而，由用上述聚合方法得到的压敏粘合剂制得的压敏胶粘带有一个缺点：不仅干燥需要高能量，而且压敏胶粘带由于残留溶剂会有气味。此外，通过水基聚合反应制得的压敏胶粘带通常缺乏令人满意的耐水性。如上所述，本体聚合是一种已知的既不用溶剂也不用分散介质的聚合方法。然而，在本体聚合中，不仅是反应难以控制而造成要得到具有稳定性能的压敏胶粘带非常困难，而且是用本体聚合制得的聚合物通常具有较高的粘度，使得在载体上的涂覆变得非常困难。因此，当使用不含溶剂和分散介质的压敏粘合剂时，例如使用热熔技术，其中通过加热来降低涂料中所用压敏粘合剂的粘度。还已知通过用例如紫外线照射来聚合涂覆在载体上的单体从而制得压敏胶粘带(参见日本专利公开公报 Nos. 5(1993)-5014 和 9(1997)-111195)。

然而，根据对该方法的说明，在单步骤光聚合方法中需要较长的时间来聚合，因此若要大量制备例如压敏胶粘带，由单体通过单步骤光聚合方法来制备压敏粘合剂从成本角度考虑是非常不利的。因此，用多步光聚合来制备压敏胶粘带。在该单体的最初聚合中，通常用光聚合反应来进行预聚，因为如上所述，

若将热聚合用于单体的部分聚合，则对反应的控制将非常困难。

发明概述

本发明基于发现了一种在本体聚合过程中能够稳定地进行反应而不会使反应失控的方法。因此，本发明的一个目的是提供一种使用该方法获得的部分聚合物的压敏胶粘带，并提供制备该压敏胶粘带的方法。

具体而言，本发明的一个目的是提供一种稳定地制备具有优良粘合性能的丙烯酸类压敏胶粘带的方法，并提供一种具有优良粘合性能(尤其是诸如热稳定性和耐水性的性能)的丙烯酸类压敏胶粘带。

本发明还有一个目的是提供一种新型的基本上不含任何溶剂的丙烯酸类压敏粘合剂组合物。

本发明还有一个目的是提供一种丙烯酸类压敏粘合剂组合物，该组合物能制得这样一种粘合剂，该粘合剂对那些已知粘合非常困难的被粘物(例如聚烯烃)具有非常高的粘合性，在形成压敏胶粘带时能确保优良的施用性和可固化性。

本发明还有一个目的是提供使用上述压敏粘合剂组合物的压敏胶粘带，并提供该胶粘带的制备方法。

本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物包含：

(a) 5-75 重量份的粘合性聚合物，该聚合物包含(甲基)丙烯酸酯组分单元作为主要结构单元，重均分子量为 50,000 或更大，

(b) 5-40 重量份增粘剂树脂，该树脂包含(甲基)丙烯酸酯组分单元作为主要结构单元，重均分子量为 20,000 或更小，

(c) 20-90 重量份的单体，该单体的主要组分是(甲基)丙烯酸酯，

条件是组分(a)、组分(b)和组分(c)的总和为 100 重量份，

该组合物中基本上不含溶剂。

本发明制备压敏胶粘带的方法包括用 100 重量份丙烯酸类压敏粘合剂组合物和 0.01-3 重量份聚合引发剂的混合物涂覆载体表面，涂层厚度为 0.01-1.0 毫米，再聚合该混合物，

上述丙烯酸类压敏粘合剂组合物包含：

(a) 5-75 重量份的粘合性聚合物，该聚合物包含(甲基)丙烯酸酯组分单元作为主要结构单元，重均分子量为 50,000 或更大，

(b) 5-40 重量份增粘剂树脂，该树脂包含(甲基)丙烯酸酯组分单元作为主要

结构单元，重均分子量为 20,000 或更小，

(c) 20-90 重量份的单体，该单体的主要组分是(甲基)丙烯酸酯，

条件是组分(a)、组分(b)和组分(c)的总和为 100 重量份，

所述丙烯酸类压敏粘合剂组合物中基本上不含溶剂。

本发明的第一种压敏胶粘带是用 100 重量份丙烯酸类压敏粘合剂组合物和 0.01-3 重量份聚合引发剂的混合物以 0.01-1.0 毫米的厚度涂覆载体表面，再聚合该混合物而制得的，

上述丙烯酸类压敏粘合剂组合物包含：

(a) 5-75 重量份的粘合性聚合物，该聚合物包含(甲基)丙烯酸酯组分单元作为主要结构单元，重均分子量为 50,000 或更大，

(b) 5-40 重量份增粘剂树脂，该树脂包含(甲基)丙烯酸酯组分单元作为主要结构单元，重均分子量为 20,000 或更小，

(c) 20-90 重量份的单体，该单体的主要组分是(甲基)丙烯酸酯，

条件是组分(a)、组分(b)和组分(c)的总和为 100 重量份，

所述丙烯酸类压敏粘合剂组合物中基本上不含溶剂。

本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物的特征是包含粘合性聚合物(a)、增粘剂树脂(b)和单体(c)，所述粘合性聚合物(a)的重均分子量为 50,000 或更大，其玻璃化转变温度低并且在室温时有粘性，所述增粘剂树脂(b)的玻璃化转变温度高于室温，它在室温时无粘性，但一旦加入压敏粘合剂组合物后可赋予压敏粘合剂组合物以粘性。具有高粘合强度的压敏粘合剂例如可以通过向丙烯酸类压敏粘合剂组合物中加入聚合引发剂并聚合该混合物而制得。特别是，当本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物使用到例如聚烯烃(它由于对压敏粘合剂的亲和力低而被认为难以粘合)上时，显示优良的压敏粘合性。

压敏胶粘带的制法是：用本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物涂覆载体表面，在载体上聚合该丙烯酸类压敏粘合剂组合物。所述丙烯酸类压敏粘合剂组合物包含高玻璃化转变温度和低分子量的增粘剂树脂。加入该增粘剂树脂使制得的压敏胶粘带的剥离强度大于常规压敏胶粘带。此外，所述丙烯酸类压敏粘合剂组合物不含任何溶剂，因此在制备压敏胶粘带时无需除去溶剂，从而得以减少操作来制得压敏胶粘带，而且还可避免由溶剂造成的环境污染。

本发明的第二种丙烯酸类压敏胶粘带包括一载体和置于该载体至少一个表面上的压敏粘合剂层，

所述压敏粘合剂层由一种压敏粘合剂组合物涂覆该载体表面并光聚合该压敏粘合剂组合物而形成，

上述压敏粘合剂组合物包含：

单体的部分聚合物，所述单体各自具有可聚合的不饱和键，其主要组分是丙烯酸烷基酯，所述部分聚合物含有 5 重量%或更多的单体的聚合物，

交联剂，和

光聚合引发剂。

制备本发明第二种丙烯酸类压敏胶粘带的方法包括：用压敏粘合剂组合物涂覆载体的至少一个表面以形成一层涂层，用光线照射该涂层以使压敏粘合剂组合物光聚合，从而得到置于载体表面上的压敏粘合剂层，

上述压敏粘合剂组合物包含：

单体的部分聚合物，所述单体各自具有可聚合的不饱和键，其主要组分是丙烯酸烷基酯，所述部分聚合物含有 5 重量%或更多的单体的聚合物，

交联剂，和

光聚合引发剂。

上述本发明的第二种丙烯酸类压敏胶粘带具有高度优良的粘合性，因为该胶粘带是将含有特定的部分聚合物、交联剂和光聚合引发剂的压敏粘合剂涂覆在载体上并光聚合该压敏粘合剂而制得的。特别是，使用由特定的热聚合引发剂制得的部分聚合物可得到热稳定性优良的压敏胶粘带。

发明的详细说明

以下详细说明本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物、第一种压敏胶粘带、第二种丙烯酸类压敏胶粘带以及它们的制备方法。

首先说明本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物。

本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物包含：

- (a) 高分子量的粘合性聚合物，
- (b) 低分子量的增粘剂树脂，和
- (c) 单体。

作为本发明丙烯酸类压敏粘合剂组合物一种组分的高分子量粘合性聚合物(a)是包含(甲基)丙烯酸酯组分单元作为主要结构单元且分子量为 50,000 或更高的粘合性聚合物。

粘合性聚合物(a)在室温时具有粘性,其玻璃化转变温度通常为 0℃或更低,较好是在 0℃至-85℃的范围内。由于粘合性聚合物(a)具有如此的玻璃化转变温度,因此由本发明组合物制得的压敏粘合剂具有基本的粘性。粘合性聚合物(a)的重均分子量为 50,000 或更大,较好是 100,000 至 2,000,000。当粘合性聚合物(a)的重均分子量小于 50,000 时,由本发明组合物制得的压敏粘合剂不具有令人满意的粘性。在本发明中,重均分子量的值用凝胶渗透色谱法(GPC)测得。

高分子量的粘合性聚合物(a)通过聚合单体制得,这些单体中每种均具有可聚合的不饱和键,其主要组分是(甲基)丙烯酸酯。

本发明中可用作所述(甲基)丙烯酸酯的是由(甲基)丙烯酸和含 1-20 个碳原子烷基的醇制得的酯,或者(甲基)丙烯酸和含 3-14 个碳原子的脂环族醇制得的酯,或者(甲基)丙烯酸和含 6-14 个碳原子的芳族醇制得的酯。

上述(甲基)丙烯酸酯可以例如选自:

(甲基)丙烯酸烷基酯,如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(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)丙烯酸癸酯和(甲基)丙烯酸十二烷酯;

由(甲基)丙烯酸和脂环族醇制得的酯,例如(甲基)丙烯酸环己酯;和

(甲基)丙烯酸芳基酯,例如(甲基)丙烯酸苯酯和(甲基)丙烯酸苄酯。这些(甲基)丙烯酸酯可单独使用或组合使用。

可以用上述(甲基)丙烯酸酯作为主要组分用作具有可聚合不饱和键的单体来制备本发明所用的高分子量粘合性聚合物(a)。因此,用于本发明的高分子量粘合性聚合物(a)包含以单体计的 50 重量%或更多,较好是 70 重量%或更多,更好是 90 重量%或更多的得自上述(甲基)丙烯酸酯的重复单元((甲基)丙烯酸酯组分单元)。

用于本发明的高分子量粘合性聚合物(a)不仅可以包含上述(甲基)丙烯酸酯组分单元,而且可以包含得自可与(甲基)丙烯酸酯共聚合的单体的重复单元。

可与(甲基)丙烯酸酯共聚合的单体例如可选自:

(甲基)丙烯酸;

(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯,例如(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯和(甲基)丙烯酸乙氧基丙酯;

盐, 例如(甲基)丙烯酸的碱金属盐;

(多)亚烷基二醇的二(甲基)丙烯酸酯, 例如乙二醇的二(甲基)丙烯酸酯, 二甘醇的二(甲基)丙烯酸酯, 三甘醇的二(甲基)丙烯酸酯, 聚乙二醇的二(甲基)丙烯酸酯, 丙二醇的二(甲基)丙烯酸酯, 二丙二醇的二(甲基)丙烯酸酯和三丙二醇的二(甲基)丙烯酸酯;

多(甲基)丙烯酸酯, 例如三羟甲基丙烷的三(甲基)丙烯酸酯;

(甲基)丙烯腈; 乙酸乙烯酯; 偏二氯乙烯;

卤化乙烯基化合物, 例如(甲基)丙烯酸 2-氯乙酯;

具有噁唑啉基的可聚合化合物, 例如 2-乙烯基-2-噁唑啉, 2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉和 2-异丙烯基-2-噁唑啉;

具有氮丙啶基的可聚合化合物, 例如(甲基)丙烯酰基氮丙啶和(甲基)丙烯酸 2-吡丙啶基乙酯;

具有环氧基的乙烯基单体, 例如烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酰基缩水甘油醚和(甲基)丙烯酰基 2-乙基缩水甘油醚;

具有羟基的乙烯基化合物, 例如(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、由(甲基)丙烯酸和聚丙二醇或聚乙二醇得到的单酯, 以及内酯与(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯的加合物;

氟化的乙烯基单体, 例如氟化甲基丙烯酸烷基酯和氟化丙烯酸烷基酯;

不饱和羧酸(除了(甲基)丙烯酸以外), 例如衣康酸、巴豆酸、马来酸和富马酸和这些酸的盐, 以及由这些酸得到的(部分)酯化合物和酸酐;

反应性的卤化乙烯基单体, 例如 2-氯乙基乙烯基醚和一氯代乙酸乙烯酯;

具有酰氨基的乙烯基单体, 例如甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基乙基甲基丙烯酰胺和 N-丁氧基甲基甲基丙烯酰胺;

具有有机硅基团的乙烯基单体, 例如乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基甲硅烷基丙基烯丙胺和 2-甲氧基乙氧基三甲氧基硅烷;

具有乙烯基的芳族化合物, 例如苯乙烯和甲基苯乙烯; 在分子末端具有可自由基聚合的乙烯基的大分子单体(例如氟化大分子单体和含硅大分子单体)。这些单体可以单独或组合使用, 以实现与上述(甲基)丙烯酸酯的共聚合。

用于本发明的高分子量粘性聚合物(a)可以例如是丙烯酸丁酯/丙烯酸 2-

乙基己酯/丙烯酸/丙烯酸 2-羟乙酯的共聚物，或者丙烯酸 2-乙基己酯/丙烯酸/丙烯酸 2-羟基乙酯的共聚物。

作为本发明丙烯酸类压敏粘合剂组合物一种组分的低分子量增粘剂树脂(b)在室温时不具有粘性且为固态。低分子量增粘剂树脂(b)的玻璃化转变温度通常为 40℃或更高，较好是在 40-180℃的范围内。加入低分子量增粘剂树脂(b)能显著地增强本发明第一种压敏胶粘带的压敏粘合性。低分子量增粘剂树脂(b)的重均分子量为 20,000 或更低，较好是 10,000 或更低，最好是 10,000-2000。当低分子量增粘剂树脂(b)的重均分子量超过 20,000 时，由本发明组合物得到的压敏粘合剂不能令人满意地发挥增强压敏粘合性的效果。

低分子量增粘剂树脂(b)通过聚合单体制得，这些单体中每种均具有可聚合的不饱和键，其主要组分是(甲基)丙烯酸酯。

本发明中可用作所述(甲基)丙烯酸酯的是由(甲基)丙烯酸和含 1-20 个碳原子(较好是 1-4 个碳原子)烷基的醇制得的(甲基)丙烯酸烷基酯，或者(甲基)丙烯酸和含 3-14 个碳原子的脂环族醇制得的酯，或者(甲基)丙烯酸和含 6-14 个碳原子的芳族醇制得的酯。

上述(甲基)丙烯酸酯例如可选自：

(甲基)丙烯酸烷基酯，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(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)丙烯酸癸酯和(甲基)丙烯酸十二烷酯；

由(甲基)丙烯酸和脂环族醇制得的酯，例如(甲基)丙烯酸环己酯；和

(甲基)丙烯酸芳基酯，例如(甲基)丙烯酸苯酯和(甲基)丙烯酸苄酯。这些(甲基)丙烯酸酯可单独使用或组合使用。在这些(甲基)丙烯酸酯中，用于本发明优选的是含 1-4 个碳原子烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯，和/或由含 3-14 个碳原子的脂环族醇与(甲基)丙烯酸制得的酯，和/或苄醇的酯。

可以用上述(甲基)丙烯酸酯作为主要组分用作具有可聚合不饱和键的单体来制备本发明所用的低分子量增粘剂树脂(b)。因此，用于本发明的低分子量增粘剂树脂(b)包含以单体计的 50 重量%或更多，较好是 70 重量%或更多，更好是 90 重量%或更多的得自上述(甲基)丙烯酸酯的重复单元((甲基)丙烯酸酯组分单元)。

用于本发明的低分子量增粘剂树脂(b)不仅可以包含上述(甲基)丙烯酸酯组

分单元，而且可以包含得自可与(甲基)丙烯酸酯共聚合的单体的重复单元。

可与(甲基)丙烯酸酯共聚合的单体例如可选自：

(甲基)丙烯酸；

(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯，例如(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯和(甲基)丙烯酸乙氧基丙酯；

盐，例如(甲基)丙烯酸的碱金属盐；

(多)亚烷基二醇的二(甲基)丙烯酸酯，例如乙二醇的二(甲基)丙烯酸酯，二甘醇的二(甲基)丙烯酸酯，三甘醇的二(甲基)丙烯酸酯，聚乙二醇的二(甲基)丙烯酸酯，丙二醇的二(甲基)丙烯酸酯，二丙二醇的二(甲基)丙烯酸酯和三丙二醇的二(甲基)丙烯酸酯；

多(甲基)丙烯酸酯，例如三羟甲基丙烷的三(甲基)丙烯酸酯；

(甲基)丙烯腈；乙酸乙烯酯；偏二氯乙烯；

卤化乙烯基化合物，例如(甲基)丙烯酸 2-氯乙酯；

具有噁唑啉基的可聚合化合物，例如 2-乙烯基-2-噁唑啉，2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉和 2-异丙烯基-2-噁唑啉；

具有氮丙啶基的可聚合化合物，例如(甲基)丙烯酰基氮丙啶和(甲基)丙烯酸 2-吡丙啶基乙酯；

具有环氧基的乙烯基单体，例如烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酰基缩水甘油醚和(甲基)丙烯酰基 2-乙基缩水甘油醚；

具有羟基的乙烯基化合物，例如(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、由(甲基)丙烯酸和聚丙二醇或聚乙二醇得到的单酯，以及内酯与(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯的加合物；

氟化的乙烯基单体，例如氟化甲基丙烯酸烷基酯和氟化丙烯酸烷基酯；

不饱和羧酸(除了(甲基)丙烯酸以外)，例如衣康酸、巴豆酸、马来酸和富马酸和这些酸的盐，以及由这些酸得到的(部分)酯化合物和酸酐；

反应性的卤化乙烯基单体，例如 2-氯乙基乙烯基醚和一氯代乙酸乙烯基酯；

具有酰氨基的乙烯基单体，例如甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基乙基甲基丙烯酰胺和 N-丁氧基甲基甲基丙烯酰胺；

具有有机硅基团的乙烯基单体，例如乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰

氧丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基甲硅烷基丙基烯丙胺和2-甲氧基乙氧基三甲氧基硅烷；

具有乙烯基的芳族化合物，例如苯乙烯和甲基苯乙烯；在分子末端具有可自由基聚合的乙烯基的大分子单体(例如氟化大分子单体和含硅大分子单体)。这些单体可以单独或组合使用，以实现与上述(甲基)丙烯酸酯的共聚。

较好是向低分子量增粘剂树脂(b)中引入能与环氧基或异氰酸基(isocyanate group)反应的官能团。所述官能团可以例如是羟基、羧基、氨基、酰氨基或巯基。较好是，具有上述官能团的单体被用来制备低分子量增粘剂树脂(b)。通常，低分子量增粘剂树脂(b)的组成不同于上述高分子量粘合性聚合物(a)。同样，构成低分子量增粘剂树脂(b)的单体的组成也不同于作为组分(c)的单体的组成。然而，低分子量增粘剂树脂(b)和作为组分(c)的单体具有共同的(甲基)丙烯酸酯单元，因此低分子量增粘剂树脂(b)在作为组分(c)的单体中的溶解度高。

用于本发明的低分子量增粘剂树脂(b)的合适例子可以是甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸的共聚物。

本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物不仅含有上述高分子量粘合性聚合物(a)和低分子量增粘剂树脂(b)，而且含有主要组分是(甲基)丙烯酸酯的单体(c)。

作为本发明丙烯酸类压敏粘合剂组合物一种组分的其主要组分是(甲基)丙烯酸酯的单体(c)溶解或分散在上述高分子量粘合性聚合物(a)和低分子量增粘剂树脂(b)中，单体(c)本身共聚合，形成压敏粘合剂。

上述主要组分为(甲基)丙烯酸酯的单体(c)例如可选自：

(甲基)丙烯酸烷基酯，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(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)丙烯酸癸酯和(甲基)丙烯酸十二烷酯；

由(甲基)丙烯酸和脂环族醇制得的酯，例如(甲基)丙烯酸环己酯；和

(甲基)丙烯酸芳基酯，例如(甲基)丙烯酸苯酯和(甲基)丙烯酸苄酯。这些(甲基)丙烯酸酯可单独使用或组合使用。

用于本发明的主要组分为(甲基)丙烯酸酯的单体(c)，尽管含有上述(甲基)丙烯酸酯作为主要组分，还含有另一种单体。可用于本发明的其它单体例如可选自：

(甲基)丙烯酸;

(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯和(甲基)丙烯酸乙氧基丙酯;

盐, 例如(甲基)丙烯酸的碱金属盐;

(多)亚烷基二醇的二(甲基)丙烯酸酯, 例如乙二醇的二(甲基)丙烯酸酯, 二甘醇的二(甲基)丙烯酸酯, 三甘醇的二(甲基)丙烯酸酯, 聚乙二醇的二(甲基)丙烯酸酯, 丙二醇的二(甲基)丙烯酸酯, 二丙二醇的二(甲基)丙烯酸酯和三丙二醇的二(甲基)丙烯酸酯;

多(甲基)丙烯酸酯, 例如三羟甲基丙烷的三(甲基)丙烯酸酯;

(甲基)丙烯腈; 乙酸乙烯酯; 偏二氯乙烯;

卤化乙烯基化合物, 例如(甲基)丙烯酸 2-氯乙酯;

脂环族醇的(甲基)丙烯酸酯, 例如(甲基)丙烯酸环己酯;

具有噁唑啉基的可聚合化合物, 例如 2-乙烯基-2-噁唑啉, 2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉和 2-异丙烯基-2-噁唑啉;

具有氮丙啶基的可聚合化合物, 例如(甲基)丙烯酰基氮丙啶和(甲基)丙烯酸 2-吡丙啶基乙酯;

具有环氧基的乙烯基单体, 例如烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酰基缩水甘油醚和(甲基)丙烯酰基 2-乙基缩水甘油醚;

具有羟基的乙烯基化合物, 例如(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、由(甲基)丙烯酸和聚丙二醇或聚乙二醇得到的单酯, 以及内酯与(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯的加合物;

氟化的乙烯基单体, 例如氟化甲基丙烯酸烷基酯和氟化丙烯酸烷基酯;

不饱和羧酸(除了(甲基)丙烯酸以外), 例如衣康酸、巴豆酸、马来酸和富马酸和这些酸的盐, 以及由这些酸得到的(部分)酯化合物和酸酐;

反应性的卤化乙烯基单体, 例如 2-氯乙基乙烯基醚和一氯代乙酸乙烯基酯;

具有酰氨基的乙烯基单体, 例如甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基乙基甲基丙烯酰胺和 N-丁氧基甲基甲基丙烯酰胺;

具有有机硅基团的乙烯基单体, 例如乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基甲硅烷基丙基烯丙胺和

2-甲氧基乙氧基三甲氧基硅烷；

具有乙烯基的芳族化合物，例如苯乙烯和甲基苯乙烯；在分子末端具有可自由基聚合的乙烯基的大分子单体(例如氟化大分子单体和含硅大分子单体)。这些单体可以单独或组合使用，以实现与上述(甲基)丙烯酸酯的共聚合。

在本发明中，单体(c)包含(甲基)丙烯酸酯作为主要组分。因此，(甲基)丙烯酸酯的含量百分比为 50 重量%或更多，较好是 70 重量%或更多，更好是 90 重量%或更多。

本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物包含 5-75 重量份、较好是 5-50 重量份的高分子量粘合性聚合物(a)，5-40 重量份、较好是 5-35 重量份的低分子量增粘剂树脂(b)和 20-90 重量份、较好是 30-90 重量份的单体(c)。条件是在本发明中组分(a)、组分(b)和组分(c)的总和为 100 重量份。

在本发明具有上述配方的丙烯酸类压敏粘合剂组合物中，组分(a)和组分(b)溶解或分散在作为组分(c)的单体中，该组合物基本上不含任何所谓的溶剂(没有反应性的溶剂)。本发明具有上述配方的丙烯酸类压敏粘合剂组合物是粘性液体，当在 25℃测量其粘度时，粘度通常为 1-100 Pa·S，较好是 3-50 Pa·S。具有这一粘度的液体能用常规涂覆装置施涂到载体上。

尽管本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物可以通过单独制备组分(a)和(b)，混合这两种组分再将组分(c)加入混合物中来制备，但较好的制法是：对形成组分(a)的单体进行部分聚合，从而获得组分(a)和(c)的混合物，然后将单独制得的组分(b)加入该混合物中并混合。

每种均具有可聚合的不饱和键且其主要组分是丙烯酸烷基酯的单体通过本体聚合而制得的部分聚合物是含有组分(a)和(c)的粘性液体，其中基本上不含溶剂。

尽管用于本发明的低分子量增粘剂树脂(b)可以用多种方法制得，但较好的制法是使用上述部分聚合物进一步聚合至聚合度基本上为 100%而得到的增粘剂树脂。该低分子量增粘剂树脂(b)也不含任何溶剂。在按照上述方法制备低分子量增粘剂树脂(b)时，控制该树脂的重均分子量以使其落在本发明特定范围内的方法可以是调节聚合引发剂的用量，或者使用高反应温度，或者使用大于通常量的链转移剂。

本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物包含上述组分(a)、组分(b)和组分(c)。丙烯酸类压敏粘合剂组合物可以例如通过用电子束辐照来进行聚合。

本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物当所含单体聚合时具有优良的粘性。因此,较好是将聚合引发剂加入丙烯酸类压敏粘合剂组合物。热聚合引发剂或光聚合引发剂均可用作聚合引发剂。特别是,可以用本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物涂覆载体表面再使其暴露于能量辐照(如紫外线),由此较好地形成压敏粘合剂。因此,较好是向本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物中加入光聚合引发剂。

光聚合引发剂的加入量通常为 0.01-3 重量份,较好是 0.05-2 重量份,以每 100 重量份上述组分(a)、组分(b)和组分(c)的总量计。

用于本发明的光聚合引发剂可以是光引发的自由基聚合引发剂和/或光引发的阳离子聚合引发剂,它们例如可以是任意的苯乙酮光聚合引发剂,例如 4-(2-羟基乙氧基)苯基(2-羟基-2-丙基)酮 [例如商品名为 Darocur 2959,由 Ciba-Geigy 制得], α -羟基- α,α' -二甲基苯乙酮 [例如商品名为 Darocure 1173,由 Ciba-Geigy 制得], 甲氧基苯乙酮, 2,2-二甲氧基-2-苯基丙酮 [例如商品名为 Irgacure 651,得自 Ciba-Geigy]和 2-羟基-2-环己基苯乙酮 [例如商品名为 Irgacure 184,由 Ciba-Geigy 制得]; 缩酮光聚合引发剂,例如苄基二甲基缩酮,和其它光聚合引发剂,例如卤化酮、氧化酰基磷和酰基磷酸酯。

较好是向本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物中加入交联剂。

用于本发明的交联剂是能使聚合组分(a)、组分(b)和组分(c)形成的单元得到交联结构的化合物。

交联剂的加入量通常为 0.01-5 重量份,较好是 0.01-3 重量份,以每 100 重量份上述组分(a)、组分(b)和组分(c)的总量计。

可用作交联剂的例如有含环氧基的化合物或含异氰酸基(isocyanate group)的化合物。例如,含环氧基的化合物可以是双酚 A、表氯醇型环氧树脂、亚乙基缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙三醇二缩水甘油醚、丙三醇三缩水甘油醚、1,6-己二醇缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、二缩水甘油基苯胺、二氨基缩水甘油基胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-间苯二甲胺或 1,3-(N,N'-二氨基缩水甘油基氨基甲基)环己烷。异氰酸酯化合物可以例如是甲苯二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯或者多醇(如三羟甲基丙烷)和任何这些异氰酸酯的加

合物。

当加入上述聚合引发剂和交联剂时，较好是这些聚合引发剂和交联剂也基本上不含任何溶剂。

本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物还可以混入填料，填料可选自无机物质，如碳酸钙、氢氧化铝、二氧化硅、粘土、滑石和氧化钛，无机中空物质，例如玻璃球、shirasu球和陶瓷球，有机物质，例如尼龙珠、丙烯酸类珠和硅氧烷珠，以及有机中空物质，例如聚偏二氯乙烯球和丙烯酸类球。丙烯酸类压敏粘合剂组合物还可以混入起泡剂、染料、颜料、聚合引发剂、稳定剂和通常加入压敏粘合剂的添加剂。

现在说明本发明的第一种压敏胶粘带。

本发明的第一种压敏胶粘带的制法可以是：用上述的本发明丙烯酸类压敏粘合剂组合物涂覆载体表面，聚合该组合物以获得具有优良粘性的压敏粘合剂。

此处所用的载体可以例如是聚烯烃膜、聚酯膜、纸、金属箔、布、非织造织物、经硅氧烷处理的聚酯膜或者经硅氧烷处理的纸。

载体的表面涂覆有本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物。该组合物的涂覆厚度在 0.01-1.0 毫米的范围内。

聚合施涂在载体表面上的丙烯酸类压敏粘合剂组合物，可以形成压敏粘合剂层。形成压敏粘合剂层的方法随加入到丙烯酸类压敏粘合剂组合物中的聚合引发剂类型的不同而异。也就是说，例如当热聚合引发剂加入到丙烯酸类压敏粘合剂组合物中时，通过加热涂覆在载体表面上的丙烯酸类压敏粘合剂组合物来形成压敏粘合剂层。当光聚合引发剂加入到丙烯酸类压敏粘合剂组合物中时，用能量辐照(例如紫外线)照射涂覆在载体表面上的丙烯酸类压敏粘合剂组合物来进行聚合反应，形成压敏粘合剂层。本发明中特别好的是，用混入自由基光聚合引发剂的丙烯酸类压敏粘合剂组合物涂覆载体表面得到一层涂层，然后用紫外线照射该涂层进行聚合。紫外线照射的持续时间，尽管取决于涂层厚度，但通常在 10 秒至 5 分钟的范围内，较好是 30 秒至 3 分钟。

涂层中所含的组分(c)通过例如上述用紫外线辐照涂层的方法来聚合。当含有交联剂时，进一步形成交联结构。通常，用上述以紫外线辐照涂层或其它方法使基本上全部量的所含组分(c)聚合。因此，压敏粘合剂层中基本上不含单体。

这种聚合的结果是，在本发明的第一种压敏胶粘带的压敏粘合剂层中，高

分子量粘合性聚合物(a)和低分子量增粘剂树脂(b)基本上完全保持了其原来的形式, 它们被包含在由作为组分(c)的单体(共)聚合得到的组分中。因此, 组分(a)、组分(b)和由组分(c)得到的(共)聚合物, 在保持其各自优良性能的同时, 一起合作实现了每种单独的组分不能获得的性能。用本发明组合物制得的压敏粘合剂的一个区别性效果是对那些难以粘合的被粘物(例如聚烯烃, 如聚丙烯)显示优良的粘合强度。具体而言, 聚烯烃对粘合剂的亲和力低。当聚烯烃和另一种被粘物用粘合剂层互相粘合在一起时, 在粘合剂层和聚烯烃的界面上通常粘合强度最低。这是聚烯烃与其它合成树脂最明显的区别之一。然而, 用本发明丙烯酸类压敏粘合剂组合物制得的粘合剂对聚烯烃有显著提高的粘合强度, 这是因为向该丙烯酸类压敏粘合剂组合物中加入了低分子量增粘剂树脂(b)。尽管低分子量增粘剂树脂(b)的玻璃化转变温度为 40°C 或更高, 并且在室温时不显示粘性, 但是将低分子量增粘剂树脂(b)加入到丙烯酸类压敏粘合剂组合物中能使得对聚烯烃的粘合强度为不加入低分子量增粘剂树脂(b)时显示粘合强度的两倍或更多倍。

因此, 如此制得的本发明第一种压敏胶粘带对难以牢固粘合的聚烯烃(如聚乙烯或聚丙烯)显示优良的粘合性。例如, 本发明的压敏胶粘带对聚丙烯的粘合强度(180 度剥离强度)通常为 1000 克/20 毫米或更大。

现在说明本发明的第二种丙烯酸类压敏胶粘带。

本发明的第二种丙烯酸类压敏胶粘带的制法是: 用一种包含特定的部分聚合物、交联剂和光聚合引发剂的压敏粘合剂涂覆载体表面并对该载体表面上的压敏粘合剂进行光聚合。

将具有可聚合不饱和键的单体作为单体用于制备本发明所用的部分聚合物。具有可聚合不饱和键的单体是主要组分为丙烯酸烷基酯的单体。具有可聚合不饱和键的单体的例子可以是以下化合物:

丙烯酸烷基酯, 如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯和丙烯酸十二烷酯;

丙烯酸芳基酯, 例如丙烯酸苯酯和丙烯酸苄酯;

丙烯酸烷氧基烷基酯, 例如丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸丙氧基乙酯、丙烯酸丁氧基乙酯和丙烯酸乙氧基丙酯;

丙烯酸和盐, 例如丙烯酸的碱金属盐;

甲基丙烯酸和盐，例如甲基丙烯酸的碱金属盐；

甲基丙烯酸烷基酯，如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、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、甲基丙烯酸癸酯和甲基丙烯酸十二烷酯；

甲基丙烯酸芳基酯，例如甲基丙烯酸苯酯和甲基丙烯酸苄酯；

甲基丙烯酸烷氧基烷基酯，例如甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、甲基丙烯酸丙氧基乙酯、甲基丙烯酸丁氧基乙酯和甲基丙烯酸乙氧基丙酯；

(多)亚烷基二醇的二丙烯酸酯，例如乙二醇的二丙烯酸酯，二甘醇的二丙烯酸酯，三甘醇的二丙烯酸酯，聚乙二醇的二丙烯酸酯，丙二醇的二丙烯酸酯，二丙二醇的二丙烯酸酯和三丙二醇的二丙烯酸酯；

(多)亚烷基二醇的二甲基丙烯酸酯，例如乙二醇的二甲基丙烯酸酯，二甘醇的二甲基丙烯酸酯，三甘醇的二甲基丙烯酸酯，聚乙二醇的二甲基丙烯酸酯，丙二醇的二甲基丙烯酸酯，二丙二醇的二甲基丙烯酸酯和三丙二醇的二甲基丙烯酸酯；

多丙烯酸酯，例如三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯；

多甲基丙烯酸酯，例如三羟甲基丙烷的三甲基丙烯酸酯；

丙烯腈；甲基丙烯腈；乙酸乙烯酯；偏二氯乙烯；

卤化乙烯基化合物，例如丙烯酸 2-氯乙酯和甲基丙烯酸 2-氯乙酯；

脂环族醇的丙烯酸酯，例如丙烯酸环己酯；

脂环族醇的甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸环己酯；

具有噁唑啉基的可聚合化合物，例如 2-乙烯基-2-噁唑啉，2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉和 2-异丙烯基-2-噁唑啉；

具有氮丙啶基的可聚合化合物，例如丙烯酰基氮丙啶、甲基丙烯酰基氮丙啶、丙烯酸 2-吡丙啶基乙酯和甲基丙烯酸 2-吡丙啶基乙酯；

具有环氧基的乙烯基单体，例如烯丙基缩水甘油醚、丙烯酰基缩水甘油醚、甲基丙烯酰基缩水甘油醚、丙烯酰基 2-乙基缩水甘油醚和甲基丙烯酰基 2-乙基缩水甘油醚；

具有羟基的乙烯基化合物，例如丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、由丙烯酸或甲基丙烯酸和聚丙二醇或聚乙二醇得到的

单酯，以及内酯与(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯的加合物；

氟化乙烯基单体，例如氟化甲基丙烯酸烷基酯和氟化丙烯酸烷基酯；

除(甲基)丙烯酸以外的不饱和羧酸，例如衣康酸、巴豆酸、马来酸和富马酸和这些酸的盐，以及由这些酸得到的(部分)酯化合物和酸酐；

反应性的卤化乙烯基单体，例如 2-氯乙基乙烯基醚和一氯代乙酸乙烯基酯；

具有酰氨基的乙烯基单体，例如甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基乙基甲基丙烯酰胺和 N-丁氧基甲基甲基丙烯酰胺；

具有有机硅基团的乙烯基单体，例如乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基甲硅烷基丙基烯丙胺和 2-甲氧基乙氧基三甲氧基硅烷；

具有乙烯基的芳族化合物，例如苯乙烯和甲基苯乙烯；在分子末端具有可自由基聚合的乙烯基的大分子单体(例如氟化大分子单体和含硅大分子单体)。

这些可聚合的不饱和化合物可以单独或组合使用。可聚合不饱和化合物的组合物的构成应使得该组合物按照 Fox 公式的玻璃化转变温度通常为 0°C 或更低，较好是 -85°C 至 0°C。

在上述化合物中，即便是那些显示高反应速率而难以进行本体聚合的单体也可以用本发明的方法稳定地进行本体聚合。本发明所用的部分聚合反应可以有效地应用，即便是对于高反应速率单体的组合，例如丙烯酸 2-乙基己酯和丙烯酸的混合物。尽管用于该本体聚合方法的含可聚合不饱和键的单体中丙烯酸烷基酯的含量并未特别限制，但是本发明中最适合对丙烯酸烷基酯含量为 0.1-100 重量份、较好是 1-100 重量份(以每 100 重量份所有单体计)的单体进行本体聚合。

在制备用于本发明的部分聚合物的本体聚合中，基本上不用反应溶剂而使上述含可聚合不饱和键的单体进行反应。

在该本体聚合中，较好是在下述任何特定聚合引发剂的存在下对含可聚合不饱和键的单体进行聚合。

用于本体聚合的较好是 10 小时半衰期温度为 41°C 或更低(特别是在 20-37.0°C 的范围内)的聚合引发剂，例子如下。

合适的聚合引发剂的例子包括：

过氧化异丁酰 (10 小时半衰期温度：32.7°C)，

α,α' -二(新癸酰基过氧)二异丙苯 (10 小时半衰期温度: 35.9°C),
过氧化新癸酸枯基酯 (10 小时半衰期温度: 36.5°C),
过氧化二碳酸二正丙酯 (10 小时半衰期温度: 40.3°C),
过氧化二碳酸二异丙酯 (10 小时半衰期温度: 40.5°C),
过氧化二碳酸二仲丁酯 (10 小时半衰期温度: 40.5°C),
过氧化新癸酸 1,1,3,3-四甲基丁酯 (10 小时半衰期温度: 40.7°C),
过氧化二碳酸二(4-丁基环己基)酯 (10 小时半衰期温度: 40.8°C), 和
2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈) (10 小时半衰期温度: 30.0°C)。

这些聚合引发剂可以单独或组合使用。

在这些聚合引发剂中较好的是使用:

过氧化异丁酰 (10 小时半衰期温度: 32.7°C),
 α,α' -二(新癸酰基过氧)二异丙苯 (10 小时半衰期温度: 35.9°C),
过氧化新癸酸枯基酯 (10 小时半衰期温度: 36.5°C),

2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈) (10 小时半衰期温度: 30.0°C)。特别好是使用 2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈) (10 小时半衰期温度: 30.0°C)。

这些聚合引发剂是热聚合引发剂, 其特征是具有非常低的 10 小时半衰期温度。常用聚合引发剂的 10 小时半衰期温度例如是: 过氧化异丁酸叔丁酯为 72.1°C, 过氧化苯甲酰为 74°C, 2,2'-偶氮二异丁腈为 66°C。在本体聚合反应中, 当使用这些 10 小时半衰期温度高的热聚合引发剂时, 一旦反应被引发聚合反应就非常迅速地进行, 使得该反应的控制非常困难。

在用于本发明第二种丙烯酸类压敏胶粘带的部分聚合物的制备过程中, 用少量的 10 小时半衰期温度非常低的热聚合引发剂代替上述 10 小时半衰期温度高的热聚合引发剂, 在其存在下进行聚合反应。

也就是说, 在本发明中, 10 小时半衰期温度低的聚合引发剂的用量为 0.0001-0.5 重量份, 较好是 0.0005-0.1 重量份, 更好是 0.001-0.05 重量份, 以每 100 重量份含可聚合不饱和键的单体计。聚合引发剂的这些用量与例如常规本体聚合中反应引发剂的用量相比非常小, 与该聚合引发剂反应的单体量也小。因此, 聚合热非常小。然而, 一旦在最初阶段加热反应体系引发了反应, 就不进行从外部加热该反应体系的操作。一旦反应被引发, 通过消耗聚合引发剂在该反应体系中产生热。然而, 在本发明中, 聚合引发剂的用量小, 因此生成的热量也小, 从而得以避免反应体系温度的急剧升高而导致的反应失控。而且,

使用了 10 小时半衰期温度低的聚合引发剂，因此在非常短的时间内消耗了聚合引发剂。这样，一旦反应温度急剧升高引起聚合引发剂完全被消耗，反应温度就不再会升高。然而，当聚合引发剂的用量远远小于上述下限时，聚合引发剂会被为防止作为原料的单体进行反应而通常在例如贮存时加入的聚合抑制剂所消耗，这样就妨碍了聚合反应的有效进行。

在反应被引发之后，通过利用反应体系消耗聚合引发剂而产生的自放热性质使反应物的最高温度升高至 100-140℃，较好是 100-130℃，但是应保持不超过温度范围的上限。一般来说，在加热以引发聚合反应之后，加热或加温操作就终止了，通过利用随聚合反应进行而发挥的自放热性质使反应体系的温度升高至 100-140℃，较好是 100 至低于 130℃。

当反应体系的温度超过 140℃时，由热聚合造成的反应失控就开始了，要控制热失控反应是很困难的。另一方面，当最高温度低于 100℃时，会产生这样的问题：用本体聚合反应无法使聚合进行到所需的聚合度，从而使聚合引发剂留在反应体系中，结果在反应产物贮存时会进一步进行聚合反应。当进行大规模反应时，尤其是反应原料量超过 1000 千克的工厂规模的制备时，一旦反应体系的温度升至例如约 150℃，用常规冷却装置是非常难以制止反应失控的。此时，要停止失控的反应是很难的，除非使用例如一种加入大量聚合抑制剂的方法。此外，当反应温度超过 180℃时，就不可能停止失控的反应。也就是说，当使用任何常规使用的 10 小时半衰期温度高的聚合引发剂时，这些聚合引发剂在 100-140℃时不能完全被消耗，反应体系的温度会升高，从而导致热聚合进一步进行，结果使得反应体系进一步升温。因而最后要控制反应也就不行了。这意味着本体聚合的反应失控。

在制备用于本发明第二种丙烯酸类压敏胶粘带的部分聚合物时，用少量 10 小时半衰期温度低(即 41.0℃或更低)的聚合引发剂来引发聚合反应，主要利用聚合反应产生的反应热来使反应体系的温度迅速升高至 100-140℃的范围内，聚合引发剂在短时间内被消耗掉。因此，反应最高温度被控制在 140℃或更低，这时的反应控制就可行了。

达到的反应最高温度保持在 100-140℃的范围内所持续的时间越短就越好。较好是，达到的反应最高温度保持在上述范围内的时间为 30 秒至 2 分钟。当达到的最高温度保持在上述温度范围内的持续时间远远低于上述下限时，就不能有效地进行聚合反应。另一方面，当该持续时间远远长于上述上限，则会

产生不利的热聚合物。

作为原料加入的单体中有 5-50 重量%发生聚合的部分聚合物可以通过用上述选定的聚合引发剂的一次聚合反应来获得。

当根据需要再加入聚合引发剂重复这一过程时，每一次都是含可聚合不饱和基团的单体和聚合物总和的 5-50 重量%发生反应。这一操作的重复使得部分聚合物中的聚合物比例得以增加。而且，每一步骤的反应都在温和的条件下进行，因此不会出现失控本体聚合的产物中所遇到的大量短链聚合物，可制得均匀分子量的均匀聚合物。

在本发明的方法中，将单体加热或加温到一个当加入聚合引发剂可以进行聚合反应的温度。通过向单体中加入上述用量的上述聚合反应引发剂来进行聚合反应。加入聚合引发剂时的单体温度通常在 20-80℃的范围内，较好是 35-70℃，再好是 40-65℃。通常在搅拌下将聚合引发剂加入如此加热或加温的单体中。

上述方法提供了一种先加热单体再加入聚合引发剂的聚合方法模式。单体和聚合引发剂的混合和加热可以以任意顺序进行。例如，可以在加热至引发反应的温度后对单体和聚合引发剂加以混合。或者，如上所述，可以在加入聚合引发剂并混合之后，将单体加热至引发反应的温度。

有效地引发上述聚合反应所需的单体加热温度通常在 20-80℃的范围内，较好是 35-70℃，更好是 40-65℃。一旦加热至上述温度，聚合引发剂就开始生效，从而聚合反应就开始有效地进行。

一旦聚合反应被这样引发，聚合引发剂就连续分解以使反应进行。从而反应体系的温度迅速达到 100-140℃。因此，通常在引发反应之后无需加热或温热。此外，只要以上述方式使用上述聚合引发剂，最高温度就不会超过 140℃。因此，无需任何特殊的冷却。然而，本发明不排除温度控制操作，例如加热、温热和冷却，用来控制在这阶段反应体系的温度。

一旦聚合反应被引发，反应体系的温度就会由于其自放热性能而急剧升高。当达到的最高温度落在 100-140℃的范围内时，加入的聚合引发剂基本上完全被消耗，结果随反应进行产生的热量降低至反应体系的热释放大于热生成的程度。因此，反应体系的温度就不再升高，若使该反应体系静置，则反应体系的温度会变得低于 100℃。在本发明中，尽管达到过最高温度的反应混合物可以通过使其静置来冷却，但较好是尽可能快地使反应体系的温度降至 100℃

以下。因此，一旦反应体系的温度达到过最高温度，可使用安装在反应器上的冷却装置。或者，还可以使用如下方法：向反应体系中加入未加热的单体(单体稀释)来使反应体系的温度在短时间内降至 100℃ 以下。此外还可组合使用上述方法。因此，反应体系的温度可用已知的冷却操作或装置降至 100℃ 以下。在单体稀释时，较好是使用反应体系中所含的单体。用于单体稀释的单体量通常为 10-50 重量份，较好是 20-30 重量份，以每 100 重量份最初加入的单体计。

作为上述反应的结果，可以得到部分聚合物的浆液，其中 15-50 重量%所加入的单体被聚合。如此获得的部分聚合物浆液的形式是粘性液体，粘度通常为 0.1-50 Pa·S (用 Brookfield 型粘度计于 23℃ 测得)。当用于涂覆载体时，较好是使用如上测得的粘度为 1-50 Pa·S 的部分聚合物。

在本发明中，可以进行如下操作：将如此获得的部分聚合物浆液冷却至 100℃ 以下，向该部分聚合物浆液中混入少量的 10 小时半衰期温度为 41.0℃ 或更低的聚合引发剂，加热该混合物从而继续聚合反应。这些操作的重复导致部分聚合物浆液的聚合度逐渐升高。

从上述可见，本发明中将含可聚合不饱和键的单体与特定量的特定聚合引发剂一起使用。该混合物还可包含链转移剂，例如正十二烷基硫醇、丁基硫醇、3-巯基丙酸、巯基乙酸或巯基乙酸酯。该链转移剂的加入量通常为 0.001-10 重量份，较好是 0.01-0.5 重量份，以每 100 重量份所用单体计。

在本发明中，较好是在搅拌下进行聚合反应。此外，聚合反应较好是在惰性气氛(例如氮气)中进行。此外，溶解在所用原料中的氧会阻碍反应的进行。因此，较好是在使用原料之前先除去溶解在其中的氧。

本发明的第二种丙烯酸类压敏胶粘带的制法是：用包含如上制得的部分聚合物、交联剂和光聚合引发剂的压敏粘合剂组合物涂覆载体的至少一个表面，光聚合该压敏粘合剂组合物以使得在载体表面上形成一层压敏粘合剂层。

作为交联剂，可以单独或组合使用环氧交联剂和异氰酸酯交联剂。有用的环氧交联剂可例如是：1,3-二(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷或 N,N,N',N'-四缩水甘油基-间苯二甲胺。异氰酸酯交联剂可例如是：三甲基六亚甲基二胺或异佛尔酮二异氰酸酯。

光聚合引发剂可以例如是以下任一种：4-(20 羟基乙氧基)苯基(2-羟基-2-丙基)酮、 α -羟基- α,α' -二甲基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2-羟基-2-环己基苯乙酮、苄基二甲基酮缩醇(benzyl dimethylketal)、卤化酮、氧化酰基磷

和酰基膦酸酯。这些光聚合引发剂可单独或组合使用。

交联剂的用量通常为 0.001-10 重量份, 较好是 0.005-5 重量份, 以每 100 重量份上述部分聚合物计。光聚合引发剂的用量通常为 0.0001-10 重量份, 较好是 0.001-6 重量份, 以 100 重量份上述单体计。在搅拌下将上述组分均匀混合在一起, 可制得由这些组分组成的压敏粘合剂。

该压敏粘合剂可根据需要进一步混入增粘剂、抗氧化剂、无机填料、有机填料、颜料等。

作为涂覆有上述压敏粘合剂的载体, 可使用例如纸、塑料膜(PET 膜、聚酰胺膜或聚烯烃膜)、非织造织物, 或者经剥离处理的纸或塑料膜。载体宜为柔性。

载体的至少一个表面涂覆有上述压敏粘合剂。压敏粘合剂的涂层厚度, 尽管可根据例如丙烯酸类压敏粘合剂的应用场合而进行恰当选择, 但通常在 0.01-3 毫米的范围内, 较好是 0.015-1 毫米。因此本发明的第二种丙烯酸类压敏胶粘带的平均厚度通常为 0.012-3 毫米, 较好是 0.02-1 毫米。

在制备本发明的第二种丙烯酸类压敏胶粘带时, 用例如辊涂机、口模式涂布机、刮条涂布机、comma 涂布机、凹槽辊涂布机或 Mayor 刮条涂布机将压敏粘合剂涂覆到上述载体的至少一个表面上。施涂的压敏粘合剂的粘度较好是 1-50 Pa·S, 更好是 1-30 Pa·S。涂覆可以根据需要边加热边进行。

在用压敏粘合剂涂覆载体表面之后, 用光线(如紫外线)辐照施涂在载体上的压敏粘合剂, 从而使压敏粘合剂的可聚合组分聚合。具体而言就是光聚合部分聚合物中所含的交联剂和单体组分。用光线(如紫外线)辐照压敏粘合剂的持续时间通常为 1-300 秒, 较好是 1-180 秒。

这一光线辐照的结果是大多数单体组分被聚合, 然后用交联剂形成交联结构。构成丙烯酸类压敏胶粘带的压敏粘合剂层的压敏粘合剂的胶凝部分通常为 5-90 重量%。

本发明第二种丙烯酸类压敏胶粘带的压敏粘合剂层是透明的, 并具有防止泛黄褪色的性能。

如此制得的本发明丙烯酸类压敏胶粘带, 根据需要用例如剥离纸进行卷绕。

对本发明的压敏胶粘带和丙烯酸类压敏胶粘带的宽度并无特别限制。本发明的压敏胶粘带和丙烯酸类压敏胶粘带应被理解为不仅可以是带状的, 而且可以是宽幅片状的。

本发明的第二种丙烯酸类压敏胶粘带的制法是：用含有特定部分聚合物但不含溶剂的压敏粘合剂组合物涂覆载体，用光线照射涂覆在载体上形成的压敏粘合剂层，使未反应的单体聚合。因此，制得的丙烯酸类压敏胶粘带具有优良的粘合性和热稳定性。

工业实用性

本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物包含特定比例的高分子量粘合性聚合物(a)、其主要组分为(甲基)丙烯酸酯的单体(c)和低分子量增粘剂树脂(b)。用上述丙烯酸类压敏粘合剂组合物涂覆载体，再用例如紫外线照射该组合物使其聚合制得的压敏胶粘带具有非常高的粘合强度。特别是，由本发明丙烯酸类压敏粘合剂组合物制得的压敏粘合剂对迄今难以粘合的聚烯烃具有优良的粘合性。此外，在形成本发明第一种压敏胶粘带时显示优良的可固化性。

而且，通过向本发明丙烯酸类压敏粘合剂组合物中加入交联剂来制得压敏粘合剂，可以进一步增强上述粘合性。

此外，本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物基本上不含任何溶剂。因此，在制备压敏粘合剂时，不仅无需除去溶剂的步骤，而且避免了溶剂对环境的污染。本发明的丙烯酸类压敏粘合剂组合物如上所述不含任何溶剂，由该丙烯酸类压敏粘合剂组合物制得的压敏粘合剂也不含任何溶剂。此外，该压敏粘合剂基本上不含任何低沸点的物质。因此，常规压敏粘合剂中特有的气味(例如由残留有机溶剂带来的气味)，在本发明是压敏粘合剂中几乎没有。

本发明的第二种丙烯酸类压敏胶粘带的制法是：用包含部分聚合物(较好是含可聚合不饱和键的单体本体聚合制得)、交联剂和光聚合引发剂的压敏粘合剂涂覆载体，用光线辐照如此制得的压敏粘合剂层从而聚合剩下的单体。因此，本发明的第二种丙烯酸类压敏胶粘带可以在控制聚合反应的同时制得。如此制得的本发明第二种丙烯酸类压敏胶粘带不仅具有优良的粘合性，而且具有所需的热稳定性。此外，本发明的第二种丙烯酸类压敏胶粘带能减少压敏粘合剂层的泛黄褪色，提供显示稳定的粘合性能。

实施例

以下参考实施例更详细地说明本发明，但实施例决不限本发明的范围内。

(1) 制备粘合性聚合物，部分聚合物浆液 A

向配有搅拌器、温度计、氮气入口管和冷凝器的 2 升四颈烧瓶中加入 700 克丙烯酸丁酯(BA)、255 克丙烯酸 2-乙基己酯(2-EHA)、40 克丙烯酸(AA)和 5 克丙烯酸 2-羟乙酯(2-HEA)作为可聚合单体。此外，向这些单体中加入 0.2 克正十二烷基硫醇(NDM)作为分子量调节剂。在氮气流中将该混合物加热至 60℃，在该温度停止加热。

随后，在搅拌下向该混合物中加入 0.2 克偶氮二异丁腈作为聚合引发剂，反应进行 30 分钟。如此获得部分聚合物浆液 A。

所得的部分聚合物浆液 A 是粘性的树脂溶液，其聚合物含量为 22 重量%，粘度为 5 Pa·S。在部分聚合物中，所含的残留单体量为 78 重量%。

从得到的部分聚合物浆液 A 中分离形成的共聚物，用凝胶渗透色谱法(GPC)测量该共聚物的重均分子量(Mw)，为 620,000。该共聚物的玻璃化转变温度(Tg)为 -59℃。

(2) 制备粘合性聚合物，部分聚合物浆液 B

向配有搅拌器、温度计、氮气入口管和冷凝器的 2 升四颈烧瓶中加入 915 克丙烯酸 2-乙基己酯(2-EHA)、80 克丙烯酸(AA)和 5 克丙烯酸 2-羟乙酯(2-HEA)作为可聚合单体。此外，向这些单体中加入 0.1 克正十二烷基硫醇(NDM)作为分子量调节剂。在氮气流中将该混合物加热至 60℃，在该温度停止加热。

随后，在搅拌下向该混合物中加入 0.2 克偶氮二异丁腈作为聚合引发剂，反应进行 30 分钟。如此获得部分聚合物浆液 B。

所得的部分聚合物浆液 B 是粘性的树脂溶液，其聚合物含量为 25 重量%，粘度为 9 Pa·S。在部分聚合物中，所含的残留单体量为 75 重量%。

从得到的部分聚合物浆液 B 中分离形成的共聚物，用 GPC 测量该共聚物的 Mw，为 690,000。该共聚物的玻璃化转变温度(Tg)为 -77℃。

增粘剂树脂的制备

以制备粘合性聚合物的相同方法制备部分聚合物浆液，进一步聚合至聚合度为 100%，获得增粘剂树脂，其组成和性能列于表 1。

表 1

	单体组成 (重量%)								Mw	Tg (°C)
	IBOA	MMA	NBMA	IBMA	CHMA	IBOMA	MAA	HEMA		
(1)	-	-	-	100	-	-	-	-	5000	48
(2)	-	-	-	30	70	-	-	-	9000	60
(3)	100	-	-	-	-	-	-	-	1700	94
(4)	-	-	100	-	-	-	-	-	5000	20
(5)	-	-	-	97	-	-	-	3	5000	48
(6)	-	-	-	-	-	97	3	-	3000	180

(注):

IBOA = 丙烯酸异冰片酯 CHMA = 甲基丙烯酸环己酯
MMA = 甲基丙烯酸甲酯 IBOMA = 甲基丙烯酸异冰片酯
NBMA = 甲基丙烯酸正丁酯 MAA = 甲基丙烯酸
IBMA = 甲基丙烯酸异丁酯 HEMA = 甲基丙烯酸 2-羟乙酯
编号(1)至(6)是用来确定所用增粘剂树脂类型的标识号。

实施例 1 至 8

将所得的部分聚合物浆液 A 和 B 与所得的增粘剂树脂按表 2 中所列比例混合, 从而获得本发明的非溶剂型丙烯酸类压敏粘合剂组合物。向每种丙烯酸类压敏粘合剂组合物中混入以每 100 重量份计的 0.5 重量份二苯甲酮作为光聚合引发剂以及异氰酸酯交联剂或环氧交联剂, 对其进行均匀混合。

用每种所得混合物涂覆聚酯膜的表面, 涂覆厚度为 0.05 毫米, 用紫外线辐照 1 分钟进行聚合。由此获得本发明的压敏胶粘带。

对于所得的压敏胶粘带, 测量其对聚丙烯(PP)的 180 度剥离强度和保留强度(retention strength)。

比较例 1 和 2

按与实施例 1-8 相同的方法制备压敏胶粘带, 不同的是不加入增粘剂树脂。对于所得的压敏胶粘带, 测量其对 PP 的 180 度剥离强度和保留强度。

比较例 3

按与实施例 1-8 相同的方法制备压敏胶粘带，不同的是用松脂酸盐(酯)衍生物作为增粘剂树脂。

比较例 4-6

制备在本发明范围之外的非溶剂型丙烯酸类压敏粘合剂组合物，由该组合物按与上述实施例相同的方法制备压敏胶粘带。对于所得的压敏胶粘带，测量其对 PP 的 180 度剥离强度和保留强度。

(3) 制备粘合性聚合物，部分聚合物浆液 C

按照与部分聚合物浆液 A 相同的制备方法制备部分聚合物浆液 C，其可聚合单体的重量比为丙烯酸丁酯(BA)/丙烯酸 2-乙基己酯(2-EHA)/丙烯酸(AA)/丙烯酸 2-羟乙酯(2-HEA) = 70/25.5/4/0.5。如此获得的部分聚合物浆液 C 是粘性的树脂溶液，其聚合物含量为 30 重量%，粘度为 0.2 Pa·S。所形成聚合物的重均分子量(Mw)为 46,000，玻璃化转变温度(Tg)为 -59℃。

上述实施例 1-8 和比较例 1-6 的结果列于表 2 和表 3。按照以下方法测量粘合强度和保留强度。

<粘合强度>

按照日本工业标准(JIS) ZX 0237 用聚丙烯板作为被粘物测量每种压敏胶粘带的 180 度剥离强度(单位是克/20 毫米宽度)。

<保留强度>

将每种压敏胶粘带的一个端部粘合到 SUS 板上以使粘合区为 20 毫米×20 毫米。在粘合区上通过 2 千克辊来回运动一次来施加压力，使粘合有压敏胶粘带的 SUS 板静置于 80℃气氛 20 分钟。此后，在压敏胶粘带的另一端安置 1 千克的重物，测量直到重物掉落的时间或者 1 小时后发生的滑动距离。

表 2

	压敏粘合剂组合物			对 PP 的 180 度 剥离强度 (克/20 毫米宽度)	保留强度
	部分聚合 物浆液	增粘剂树脂	加入量 (占组合物的重量%)		
实施例 1	A	(1)	17	1000	0.6 毫米滑动
实施例 2	A	(1)	33	1100	0.6 毫米滑动
实施例 3	A	(2)	17	1200	0.6 毫米滑动
实施例 4	A	(3)	17	850	0.6 毫米滑动
实施例 5	A	(4)	17	800	0.6 毫米滑动
实施例 6	A	(5)	17	1200	0.6 毫米滑动
实施例 7	B	(6)	17	1000	0.6 毫米滑动
实施例 8	A	(2)+(5)	9+8	1200	0.6 毫米滑动
比较例 1	A	未加入	-	550	0.6 毫米滑动
比较例 2	B	未加入	-	500	0.6 毫米滑动
比较例 3	A	松脂酸盐(酯) 衍生物	17	聚合反应 未完全进行	-

表 3

	在本发明范围之外的压敏粘合剂组合物					对 PP 的 180 度剥离强度 (克/20 毫米宽度)	保留 强度
	部分聚合 物浆液	增粘剂树脂			加入量 (占组合物的重量%)		
		单体组成	Mw	Tg			
比较例 4	A	IBMA 100 重量%	25000	48°C	17	×	×
比较例 5	A	增粘剂树脂(1)			45	○	×
比较例 6	C	增粘剂树脂(1)			17	○	×

注：

粘合强度×：低于 500 克/20 毫米

粘合强度○：500 克/20 毫米或更高。

保留强度×：即便调节了交联剂的加入量，测量保留强度时重物还是掉落。

制备部分聚合物 D

向配有搅拌器、温度计、氮气入口管和冷凝器的 0.2 升四颈烧瓶中加入 91.5 克丙烯酸 2-乙基己酯(2-EHA)、8 克丙烯酸(AA)、0.5 克丙烯酸 2-羟乙酯(2-HEA) 和 0.06 克正十二烷基硫醇(NDM)。氮气流中将该混合物加热至 50℃，于该温度停止加热。

随后，在搅拌下向该混合物中加入 0.0025 克 2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(在甲苯中的 10 小时半衰期温度为 30℃)作为聚合引发剂，对其进行均匀混合。

在加入聚合引发剂之后继续搅拌。尽管在 3 分钟后观察到聚合热带来的温度升高，使热的生成继续下去以使反应进行，而不冷却烧瓶。反应体系的温度达到 118℃。此外，继续进行搅拌，结果使加入到反应体系中的聚合引发剂被完全消耗，这样反应体系的温度不再升高。没有发生反应失控。对于反应产物，分析其聚合引发剂。结果发现，全部加入量的聚合引发剂都已失活。

不仅加入了 22.8 克 25℃的 2-EHA、2 克 25℃的 AA 和 0.2 克 2-HEA 作为冷却剂，而且使用了外部冷却装置，使得反应体系的温度迅速冷却至 100℃或更低。在继续外部冷却的同时，进一步加入 160 克 2-EHA、14 克 AA 和 1 克 2-HEA。由此获得部分聚合物 D。

所得部分聚合物 D 的聚合物含量为 10%，粘度为 1Pa·S。

制备部分聚合物 E

向配有搅拌器、温度计、氮气入口管和冷凝器的 0.2 升四颈烧瓶中加入 91.5 克 2-EHA、8 克 AA、0.5 克 2-HEA 和 0.06 克 NDM。氮气流中将该混合物加热至 50℃，于该温度停止加热。

随后，在搅拌下向该混合物中加入 0.0025 克 2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)作为聚合引发剂，对其进行均匀混合。

在加入聚合引发剂之后继续搅拌。尽管在 3 分钟后观察到聚合热带来的温度升高，使热的生成继续下去以使反应进行，而不冷却烧瓶。反应体系的温度达到 118℃。此外，继续进行搅拌，结果使加入到反应体系中的聚合引发剂被完全消耗，这样反应体系的温度不再升高。没有发生反应失控。对于反应产物，分析其聚合引发剂。结果发现，全部加入量的聚合引发剂都已失活。

不仅加入了 22.8 克 25℃的 2-EHA、2 克 25℃的 AA 和 0.2 克 2-HEA 作为冷却剂，而且使用了外部冷却装置，使得反应体系的温度迅速冷却至 50℃。此后，向该混合物中加入 0.03 克 NDM 和 0.005 克 2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)，进行均匀混合。

在加入聚合引发剂之后继续搅拌。尽管在 3 分钟后观察到聚合热带来的温度升高，使热的生成继续下去以使反应进行，而不冷却烧瓶。反应体系的温度达到 117℃。此外，继续进行搅拌，结果使加入到反应体系中的聚合引发剂被完全消耗，这样反应体系的温度不再升高。没有发生反应失控。对于反应产物，分析其聚合引发剂。结果发现，全部加入量的聚合引发剂都已失活。

不仅加入了 22.5 克 25℃的 2-EHA、2 克 25℃的 AA 和 0.2 克 25℃的 2-HEA 作为冷却剂，而且使用了外部冷却装置，使得反应体系的温度迅速冷却至 100℃或更低。继续外部冷却，得到部分聚合物 E。

所得部分聚合物 E 的聚合物含量为 50%，粘度为 31Pa·S。

实施例 9

向 100 克部分聚合物 D 中加入 0.08 克环氧交联剂(商品名为 Tetrad-X，由 Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.制造)。此外，向该混合物中加入光引发剂(商品名为 Irgacure 500，由 Ciba-Geigy Japan 制造)，加入量以每 100 重量份单体计为 0.5 重量份。由此获得压敏粘合剂组合物。

用刮刀将所得的压敏粘合剂组合物涂覆在 25 微米厚的聚酯膜(载体)表面上，形成 30 微米后的层。用高压汞灯以紫外线辐照该层 60 秒，形成压敏粘合剂层。此后，使其上形成了压敏粘合剂层的载体于 23℃静置 10 天，以进一步进行交联反应。由此获得压敏胶粘带。

测量所得压敏胶粘带的粘合性。结果发现，压敏胶粘带具有优良的粘合性。压敏粘合剂层的胶凝部分为 66%。

丙烯酸类压敏胶粘带的性能列于表 4。

实施例 10

按与实施例 9 相同的方法制备压敏胶粘带，不同的是用 0.8 克异氰酸酯交联剂(商品名为 Coronate L，由 Nippon Polyurethane Co., Ltd.制造)代替环氧交联剂。

测量所得压敏胶粘带的粘合性能。结果发现，压敏胶粘带具有优良的粘合性。压敏粘合剂层的胶凝部分为 62%。

丙烯酸类压敏胶粘带的性能列于表 4。

实施例 11

按与实施例 9 相同的方法制备压敏胶粘带，不同的是使用压敏粘合剂组合物 E。

测量所得压敏胶粘带的粘合性能。结果发现，压敏胶粘带具有优良的粘合性。压敏粘合剂层的胶凝部分为 66%。

丙烯酸类压敏胶粘带的性能列于表 4。

比较例 7

按与实施例 11 相同的方法制备压敏胶粘带，不同的是用多官能单体(商品名为 Light-acrylate TMP-A, 由 Kyoeisha Chemical Co., Ltd.制造)作为交联组分代替环氧交联剂。该多官能单体的加入量以每 100 重量份部分聚合物计为 0.1 重量份。

测量如此获得的丙烯酸类压敏胶粘带的粘合性。结果发现，该丙烯酸类压敏胶粘带的热稳定性差。原因可能是压敏粘合剂组合物中所含的聚合物难以具有交联结构。

丙烯酸类压敏胶粘带的性能列于表 4。

比较例 8 制备溶剂型压敏粘合剂

向配有搅拌器、温度计、氮气入口管和冷凝器的 0.2 升四颈烧瓶中加入 91.5 克 2-EHA、8 克 AA、0.5 克 2-HEA 和 80 克甲苯。在氮气流中于 70℃ 向该混合物中加入 0.1 克偶氮二异丁腈，进行反应 5 小时。加入甲苯以进行稀释。由此获得粘性的树脂溶液，聚合物含量为 30%。聚合物的 Mw 为 200,000。

向 333 克所得的树脂溶液(聚合物含量：100 克)中加入 0.08 克环氧交联剂(商品名为 Tetrad-X, 由 Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.制造)。由此获得压敏粘合剂混合物。

用刮刀将所得的压敏粘合剂混合物涂覆在 25 微米厚的聚酯膜(载体)表面，用设定于 80℃ 的干燥器干燥 2 分钟。由此获得预定的压敏胶粘带。压敏胶粘带

的厚度被调节至 30 微米。

测量所得压敏胶粘带的粘合性。结果发现，该压敏胶粘带具有良好的粘合性。然而，在用气相色谱法测量残留溶剂量时，发现残留溶剂量大到 100 ppm，这使得该压敏胶粘带具有强烈的气味。压敏粘合剂层的胶凝部分为 67%。

该丙烯酸类压敏胶粘带的性能列于表 4。

表 4

	压敏粘合剂组合物	交联组分	热稳定性保留强度	粘合强度 (N/m)	胶凝部分 (%)	残留溶剂 ppm
实施例 9	D	环氧交联剂	0.3 毫米滑动	490	65	-
实施例 10	D	异氰酸酯交联剂	0.3 毫米滑动	480	62	-
实施例 11	E	环氧交联剂	0.3 毫米滑动	470	66	0
比较例 7	E	多官能单体 0.1 份	2.0 毫米滑动	470	53	-
比较例 8	溶剂型	环氧交联剂	0.3 毫米滑动	480	67	100

注：表 4 中所列性能用以下方法测量。

* 热稳定性保留强度的测量：按照有关压敏胶粘带测试方法的日本工业标准(JIS) Z 0237，对于用 SUS 作为被粘物的 25 毫米×25 毫米的粘合区，测量于 80℃施加 1 千克负荷后 60 分钟发生的滑动距离。

* 粘合强度的测量：按照有关压敏胶粘带测试方法的日本工业标准(JIS) Z 0237 测量对 SUS 的 180 度剥离强度。

* 胶凝部分的测量：称量 0.2 克压敏粘合剂，将其浸入 50 克四氢呋喃中过夜，用 200 目的金属网过滤。用设定为 110℃的干燥器干燥金属网上的残留物 5 小时，测量残留物重量。由收集到样品的重量比计算胶凝部分。