



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103210048 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201180047305. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 09. 23

C09J 7/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

C09J 11/08(2006. 01)

61/388, 069 2010. 09. 30 US

C09J 133/08(2006. 01)

C09J 7/02(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 23/00(2006. 01)

2013. 03. 29

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 101547989 A, 2009. 09. 30,

PCT/US2011/052953 2011. 09. 23

CN 101547989 A, 2009. 09. 30,

(87) PCT国际申请的公布数据

WO 201002557 A1, 2010. 01. 07,

W02012/044529 EN 2012. 04. 05

审查员 庄晓莎

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 安德鲁·萨特里约 梅甘·P·莱曼

内森·B·方 克雷格·E·哈默

约翰·R·雅各布森

马克·F·埃利斯

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

高度增粘、可热熔加工的丙烯酸酯压敏粘合剂

(57) 摘要

本发明涉及制备可热熔加工的压敏粘合剂的方法,所述方法包括在热熔混合装置中将含在热塑性小袋内的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物与每 100 重量份可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物高于 50 重量份的至少一种增粘树脂进行合并,然后混合以形成可热熔加工的压敏粘合剂。所述弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物可含支化剂和光敏交联剂。所述可热熔加工的压敏粘合剂可用来制备转移胶带。

1. 一种制备粘合剂的方法,包括:
提供热熔混合装置;
提供装在热塑性小袋内的可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物;
相对于每 100 重量份的可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物,提供高于 50 至最多 85 重量份的至少一种增粘树脂;
在所述热熔混合装置中混合所述可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物和所述增粘树脂以形成热熔共混物;
从所述热熔混合装置取出所述热熔共混物以形成可热熔加工的压敏粘合剂;和
交联所形成的可热熔加工的压敏粘合剂,
其中所述可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物不包含链转移剂。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述热熔混合装置包括挤出机。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述至少一种增粘树脂包含两种增粘树脂的混合物,其中一种增粘树脂包含玻璃化转变温度为至少 20°C 的高 T_g 增粘树脂,另一种包含玻璃化转变温度不高于 0°C 的低 T_g 增粘树脂。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物包含至少一种(甲基)丙烯酸酯单体与增强用单体的共聚物,所述(甲基)丙烯酸酯单体作为均聚物的 T_g 低于 20°C,其中所述增强用单体作为均聚物的 T_g 高于 20°C。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物还包含二官能(甲基)丙烯酸酯支化剂。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物还包含光敏交联剂。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物包含丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯或丙烯酸丁酯与丙烯酸或 N,N-二甲基丙烯酰胺的共聚物。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中从所述热熔混合装置取出所述热熔共混物以形成所述可热熔加工的压敏粘合剂制品的步骤包括将所述热熔共混物热熔涂布到基材上。
9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中所述基材包括隔离衬片。
10. 一种粘合剂,所述粘合剂包含:
可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物;
相对于每 100 重量份的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物,为高于 50 至最多 85 重量份的至少一种增粘树脂;和
热塑性材料;
其中所述粘合剂包含可交联且可热熔加工的压敏粘合剂,并且
其中所述可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物不包含链转移剂。
11. 根据权利要求 10 所述的粘合剂,其中所述粘合剂以转移胶带的形式存在。
12. 根据权利要求 10 所述的粘合剂,其中所述至少一种增粘树脂包含两种增粘树脂的混合物,其中一种增粘树脂包含玻璃化转变温度为至少 20°C 的高 T_g 增粘树脂,另一种包含玻璃化转变温度不高于 0°C 的低 T_g 增粘树脂。
13. 根据权利要求 10 所述的粘合剂,其中所述可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯

无规共聚物包含至少一种（甲基）丙烯酸酯单体的共聚物，所述（甲基）丙烯酸酯单体作为均聚物的 T_g 低于 20°C 。

14. 根据权利要求 13 所述的粘合剂，其中所述可热熔加工的弹性体（甲基）丙烯酸酯无规共聚物还包含增强用单体，其中所述增强用单体作为均聚物的 T_g 高于 20°C 。

15. 根据权利要求 10 所述的粘合剂，其中所述可热熔加工的弹性体（甲基）丙烯酸酯无规共聚物还包含二官能（甲基）丙烯酸酯支化剂。

16. 根据权利要求 10 所述的粘合剂，其中所述可热熔加工的弹性体（甲基）丙烯酸酯无规共聚物还包含光敏交联剂。

17. 根据权利要求 13 所述的粘合剂，其中所述至少一种（甲基）丙烯酸酯单体包含（甲基）丙烯酸烷基酯，其中所述烷基基团包含具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链烷基基团。

18. 根据权利要求 10 所述的粘合剂，其中所述可热熔加工的弹性体（甲基）丙烯酸酯无规共聚物包含丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯或丙烯酸丁酯与丙烯酸的共聚物。

19. 根据权利要求 10 所述的粘合剂，其中所述热塑性材料包括乙烯-丙烯酸或乙烯-醋酸乙烯酯。

高度增粘、可热熔加工的丙烯酸酯压敏粘合剂

技术领域

[0001] 本发明整体涉及粘合剂领域,更具体而言,涉及压敏粘合剂及自其制备的胶带和制品领域,尤其是含较高含量增粘剂的可热熔加工压敏粘合剂。

背景技术

[0002] 粘合带已用于各种标记、固定、保护、密封和掩蔽用途。粘合带通常包括背衬(也称基底)以及粘合剂。一种类型的粘合剂——压敏粘合剂对许多应用而言是尤其优选的。

[0003] 压敏粘合剂为本领域中的普通技术人员熟知,其在室温下具有某些特性,这些特性包括以下项:(1)有力而持久的粘着力;(2)用不超过指压的压力即可粘附;(3)具有足够固定在粘附体上的能力;以及(4)足够的内聚强度,使其可干净地从粘附体上移除。已发现,聚合物作为压敏粘合剂材料,性能优良,可经设计和配制而具有所需粘弹性,从而使得粘着性、剥离粘着力和剪切强度达到所需平衡。制备压敏粘合剂最常用的聚合物有天然橡胶、合成橡胶(如,苯乙烯/丁二烯共聚物(SBR)和苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)嵌段共聚物)、各种(甲基)丙烯酸酯(如,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯)共聚物和有机硅。这些类型的材料各有优点和缺点。

发明内容

[0004] 本发明描述可热熔加工的压敏粘合剂及制备可热熔加工的压敏粘合剂的方法。制备可热熔加工的压敏粘合剂的方法包括:提供热熔混合装置,提供含在热塑性小袋内的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物,提供每100重量份的可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物高于50重量份的至少一种增粘树脂,在所述热熔混合装置中混合所述弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物和增粘树脂以制备热熔共混物,从所述热熔混合装置取出所述共混物,和形成可热熔加工的压敏粘合剂。在一些实施例中,所述弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物包含二官能(甲基)丙烯酸酯支化剂和光敏交联剂。

[0005] 本发明还公开了粘合剂。所述粘合剂包含热熔混合的共混物,所述热熔共混物包含在热塑性小袋内的可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物以及每100重量份的可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物高于50重量份的至少一种增粘树脂,其中所述粘合剂包括可热熔加工的压敏粘合剂。

具体实施方式

[0006] 许多类别的压敏粘合剂以溶液提供,常常是含大量溶剂的溶液。在涂布或分配后,需要移除溶剂以产生粘合剂层。常常通过使用高温加工如用烘箱加热来移除溶剂。这样的溶剂移除步骤可能增加所形成制品的成本,因为溶剂移除需要额外的步骤。不只是所涉及的额外步骤,由于所述溶剂是挥发性的并通常易燃,故这些步骤常常需要专门的照管、防护和设备。此外,粘合剂溶液的装运会增加额外的开支,因为溶剂增加了重量并且由于溶剂的存在而可能需要特殊的装运防护。环境问题也是溶剂型粘合剂体系所伴随的问题,因为即

便使用溶剂回收设备,溶剂也很可能释放到环境。

[0007] 因此,已开发出 100% 固体粘合剂体系。其中,100% 固体体系为可热熔加工的粘合剂,包括可热熔加工的压敏粘合剂。当用热熔加工代替溶剂加工时出现了难题。使用热熔递送体系常常难以复制溶剂递送粘合剂层的性质。具体地讲,因为粘合剂必须通过挤出机或其他热熔加工设备,故可使用的聚合物熔体粘度和分子量将受限制。例如,可能由于热熔加工的分子量限制而难以产生具有高剪切性能的粘合剂。

[0008] 本文公开了多种或单独或组合使用以产生将复制溶剂递送粘合剂的性质的可热熔加工压敏粘合剂的技术。可能特别难以在含较高含量的增粘树脂的压敏粘合剂中再现这些性质,因为高含量的增粘树脂可能降低聚合物基质的内聚强度和因此压敏粘合剂的剪切强度。用于克服热熔加工的缺点的技术涉及例如对弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物的改性。这些改性包括支化和分子量控制。支化可通过使用多官能单体来实现,分子量的控制可通过在用来制备弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物的可聚合混合物中不使用或使用非常有限的量的链转移剂来实现。对于在热塑性小袋中制备的聚合物,通常使用链转移剂。使用时链转移剂已知将减小分子量,故不使用链转移剂将带来分子量的增大。当然,这些产生支化的和更高分子量的聚合物的技术必须与聚合物要可热熔加工的需要相平衡。另外,弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物基质可以在热熔加工后通过使用可共聚的交联剂来交联。这些技术中的每一个均将在下文更详细地阐述。

[0009] 除本发明的方法和粘合剂克服的热熔加工的有害影响外,热熔加工还可能产生溶剂递送粘合剂中不存在的一些有利影响。这些影响的实例有例如粘合剂层中不存在气泡缺陷,尤其是当粘合剂层较厚时,例如厚度为 127 微米(5 密耳)时。另外,由于熔融的聚合物组合物通常由移动的幅材从模头拉拔,故聚合物在涂布方向上部分取向。所述取向在粘合剂层中导致各向异性性质。这些各向异性性质可使得例如应力弛豫、拉伸强度和甚至剪切持粘力比溶剂递送粘合剂层增大。

[0010] 本文公开了可热熔加工的压敏粘合剂,其可用来制备广泛的胶带和制品。许多这些胶带和制品含背衬或其他基材以支承粘合剂的层。其他胶带和制品不含背衬或基材层并因此为自支撑粘合剂层。双面胶带为此类粘合剂制品的一个实例。双面胶带也称“转移胶带”,为在两个暴露的表面上都具有粘合剂的胶带。在一些转贴膜胶带中,暴露的表面只是单个粘合剂层的两个表面。其他转贴膜胶带包括含有至少两个相同或不同的粘合剂层的多层转贴膜胶带,并且在某些情况下包含并非粘合剂层的中间层。例如,多层转贴膜胶带可为包括粘合剂层、膜层以及另一粘合剂层的 3 层构造。所述膜层可提供抗拉和/或抗撕强度或其他所需的特性。在本发明中,制备包含一个自支撑的压敏粘合剂层的双面粘合剂。

[0011] 由于所述双面粘合剂是自支撑的,故其必须具有足够的操作强度以在不存在支承层的情况下操作。但在许多实施例中,期望粘合剂层可易于撕裂,也就是说,粘合剂层可易于用手撕开而无需使用切割工具如小刀、剪刀或剃刀刀片。

[0012] 本文公开的可热熔加工的压敏粘合剂为包含可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物、热塑性材料和较高含量的一种或多种增粘树脂的热熔混合共混物。较高含量的一种或多种增粘树脂意指所述可热熔加工的压敏粘合剂是“高度增粘的”,具有每 100 重量份可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物高达或高于 50 重量份的增粘树脂。

[0013] 除非另外指明, 否则说明书和权利要求书中所使用的所有表达特征尺寸、量和物理特性的数值均应理解成由术语“约”修饰。因此, 除非有相反的说明, 否则在上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均为近似值, 这些近似值可以根据本领域的技术人员使用本文所公开的教导内容寻求获得的期望性质而变化。以端点表述的数值范围包括归入该范围内的所有数值(例如, 1 到 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5)以及该范围内的任何范围。

[0014] 如本说明书以及所附权利要求中所用, 所有的非复数形式涵盖具有多个指代物的实施例, 除非该内容另外明确指出。例如, 提及“一层”可涵盖具有一层、两层或多层的实施例。如本说明书以及附加的权利要求书中所使用, 术语“或”一般以包含“和 / 或”的意思使用, 除非内容有另外清楚的表述。

[0015] 如本文所用, 术语“粘合剂”是指可用于将两个粘附体粘附在一起的聚合物组合物。粘合剂的实例有压敏粘合剂。

[0016] 本领域中的普通技术人员熟知, 压敏粘合剂组合物具有包括以下特性在内的特性:(1) 有力且持久的粘着力;(2) 用不超过指压的压力即可粘附;(3) 具有足够固定在粘附体上的能力; 以及(4) 足够的内聚强度, 以能够干净地从粘附体上去除。已经发现适于用作压敏粘合剂的材料为这样的聚合物, 其经过设计和配制可表现出必需的粘弹性, 使得粘着性、剥离粘合力 and 剪切保持力之间实现所需的平衡。得到性质的适当平衡并不是一个简单的过程。

[0017] 术语“(甲基)丙烯酸酯”指醇的单体丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体、低聚物或聚合物在本文中合称为“(甲基)丙烯酸酯”。

[0018] 术语“无规共聚物”指自至少两种不同的单体制得的聚合物, 其中所述单体以无规分布存在于聚合物中, 也就是说, 所述聚合物不为严格意义上的交替共聚物、周期共聚物或嵌段共聚物。

[0019] 术语“烷基”指烷烃的一价基团, 所述烷烃为饱和烃。烷基可以是直链的、带支链的、环状的或它们的组合, 并且通常具有 1 至 20 个碳原子。在一些实施例中, 烷基含有 1 至 18 个、1 至 12 个、1 至 10 个、1 至 8 个、1 至 6 个或 1 至 4 个碳原子。烷基基团的实例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基和 2-乙基己基。

[0020] 术语“芳基”指芳族的和碳环的一价基团。所述芳基可具有一至五个与芳环相连或稠合的环。其它环结构可以是芳香性的、非芳香性的、或它们的组合。芳基的例子包括但不限于: 苯基、联苯基、三联苯基、蒽基 (anthryl)、萘基、蒾基、蒾醌基、菲基、蒽基 (anthracenyl)、芘基、茈基和芴基。

[0021] 术语“玻璃化转变温度”和“ T_g ”可互换地使用, 指材料或混合物的玻璃化转变温度。除非另外指明, 否则玻璃化转变温度值通过差示扫描量热法 (DSC) 测定。

[0022] 本发明的压敏粘合剂可通过多种热熔技术制备。一般来讲, 方法包括: 提供热熔混合装置, 提供含在热塑性小袋内的弹性体 (甲基) 丙烯酸酯无规共聚物, 提供每 100 重量份弹性体 (甲基) 丙烯酸酯无规共聚物高于 50 重量份的至少一种增粘树脂, 在所述热熔混合装置中混合所述在热塑性小袋中的弹性体 (甲基) 丙烯酸酯无规共聚物和增粘树脂以制备热熔共混物, 从所述热熔混合装置取出所述共混物以形成可热熔加工的压敏粘合剂。如下

所述,可以向热熔共混物中引入多种其他添加剂,包括一种或多种增塑剂、交联剂、UV 稳定剂、抗静电剂、着色剂、抗氧化剂、杀真菌剂、杀细菌剂、有机和 / 或无机填料颗粒等。

[0023] 多种热熔混合技术适于制备本发明的压敏粘合剂,这些技术使用多种热熔混合设备。既可以使用间歇混合设备又可以使用连续混合设备。间歇方法的实例包括使用 BRABENDER (例如可购自新泽西州南哈肯萨克的 C. W. Brabender 仪器公司 (C. W. Brabender Instruments, Inc. ; South Hackensack, NJ) 的 BRABENDER PREP CENTER) 或 BANBURY 内混辊磨设备(例如可得自康涅狄格州安索尼亚的法雷尔公司 (Farrel Co. ; Ansonia, CN) 的设备)的那些。连续方法的实例包括单螺杆挤出、双螺杆挤出、盘式挤出、往复式单螺杆挤出和销钉机简单螺杆挤出。连续方法可采用分配元件、销钉混合元件、静态混合元件和分散元件如 MADDOCK 混合元件和 SAXTON 混合元件。可以使用单个热熔混合装置或者可以使用热熔混合设备的组合来制备本发明的热熔共混物和压敏粘合剂。在一些实施例中,可能有利的是使用不止一件热熔混合设备。例如,可以使用一台挤出机(例如单螺杆挤出机)来热熔加工含在热塑性小袋内的可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物。该挤出机的输出可被进给到第二挤出机(例如双螺杆挤出机)中以与其他的组分热熔混合。

[0024] 将热熔混合的输出涂布到基材上以形成粘合剂层。如果使用间歇装置,可以从装置取出热熔共混物、置于热熔涂布机或挤出机中并涂布到基材上。如果使用挤出机来制备热熔共混物,可以将共混物直接挤出到基材上以连续的形成方法形成粘合剂层。在连续形成方法中,可以将粘合剂拉出膜模头并随后接触移动的塑料幅材或其他合适的基材。如果要使粘合剂为胶带的一部分,则基材可为胶带背衬。在一些方法中,将胶带背衬材料与粘合剂从膜模头共挤出并然后将所述多层构造冷却而在单个涂布步骤中形成胶带。如果要使粘合剂为转移胶带,则粘合剂层可为自支撑膜,基材可为隔离衬片或其他离型基材。形成后,可通过使用直接方法(例如冷却辊或水浴)和间接方法(例如空气或气体喷射)骤冷来使粘合剂层或膜硬化。

[0025] 如果需要交联压敏粘合剂层,则可使粘合剂层经历交联过程。如果存在光敏交联剂,例如下文描述的 ABP,则可将粘合剂层暴露于高强度 UV 灯以实现交联。如果不存在交联剂,则可通过将粘合剂层暴露于高能电磁辐射如 γ 或电子束辐射来实现交联。

[0026] 广泛的含在热塑性小袋内的(甲基)丙烯酸酯无规共聚物适用于本发明的粘合剂中。通常,所述弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物自身即为压敏粘合剂,或者可在加入增粘树脂后形成压敏粘合剂。因此,弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物在本文中常被称作粘合剂或粘合剂聚合物。这些粘合剂和制备其的方法见述于例如美国专利号 5, 804, 610 (Hamer 等人)和 6, 294, 249 (Hamer 等人)中。小袋中(甲基)丙烯酸酯聚合物的聚合为这些固有地发粘的聚合物提供非常方便的操作和分配。

[0027] 上面的专利公开提供了制备包装起来的粘弹性组合物如压敏粘合剂的方法,其中所述包装材料在聚合后保留下来(并因此成为最终产品的一部分)。所述方法包括:

[0028] (a) 提供预粘合剂组合物,所述预粘合剂组合物在暴露于透射能量后聚合以提供可热熔加工的(甲基)丙烯酸酯无规共聚物粘合剂;

[0029] (b) 用包装材料基本包绕所述预粘合剂组合物;

[0030] (c) 暴露所述预粘合剂组合物于能使所述预粘合剂组合物聚合的透射能量;和

[0031] (d) 让所述预粘合剂组合物进行聚合以提供可热熔加工的(甲基)丙烯酸酯无规

共聚物粘合剂。

[0032] 包装材料选择为使得在将可热熔加工的(甲基)丙烯酸酯无规共聚物粘合剂组合物与包装材料熔融并混合在一起时其基本不会不利地影响可热熔加工的(甲基)丙烯酸酯无规共聚物粘合剂组合物的期望粘合剂性质。可通过选择预粘合剂组合物、包装材料以及其他因素来控制期望的粘合剂性质,例如剥离强度和剪切强度。所述预粘合剂组合物优选在暴露于透射能量后聚合以提供热塑性的热熔粘合剂。

[0033] 通常,所述预粘合剂组合物被包装材料完全包绕。一般来讲,0.1-500克的预粘合剂组合物被包装材料完全包绕。所述预粘合剂组合物的熔点通常为40°C或以下或甚至25°C或以下。所述预粘合剂组合物在25°C下的粘度低于50厘泊,但所述粘度可以更高,尤其是如果存在填料或其他添加剂的话。所述预粘合剂组合物可为单体混合物或预聚物混合物。预聚物混合物为通过可聚合形成热熔粘合剂的单体材料的部分聚合所形成的浆料。一般来讲,所述预聚物混合物为单体混合物。

[0034] 通常,所述预聚合混合物包含50-100重量份的非叔烷醇的一种或多种单体型丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,并且所述烷基基团具有1-20个碳原子(例如,3-18个碳原子)。合适的丙烯酸酯单体包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异冰片酯和丙烯酸十二烷基酯。还可用的是芳族丙烯酸酯、含芳基基团的丙烯酸酯,例如丙烯酸苄酯和丙烯酸环苄酯。

[0035] 可任选地,可以0-50份共聚单体的量使一种或多种单烯键式不饱和共聚单体与丙烯酸酯单体聚合。一类可用的共聚单体包括均聚物玻璃化转变温度高于丙烯酸酯均聚物的玻璃化转变温度的那些。有时,这些单体被称为“增强用共聚单体”。通常,这些单体的均聚物玻璃化转变温度高于20°C。属于这一类的合适的共聚单体的实例包括丙烯酸,丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,取代的丙烯酰胺如N,N-二甲基丙烯酰胺,衣康酸,甲基丙烯酸,丙烯腈,甲基丙烯腈,乙酸乙烯酯,N-乙烯基吡咯烷酮,丙烯酸异冰片酯,丙烯酸氰基乙酯,N-乙烯基己内酰胺,马来酸酐,丙烯酸羟烷基酯,N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯,N,N-二乙基丙烯酰胺, β -羧乙基丙烯酸酯,新癸酸、新壬酸、新戊酸、2-乙基己酸或丙酸的乙烯基酯(例如可以商品名“Vynates”得自康涅狄格州丹伯里的联合碳化物公司(Union Carbide Corp., Danbury, Conn.)),偏二氯乙烯,苯乙烯,乙烯基甲苯和烷基乙烯基醚。

[0036] 第二类可用的共聚单体包括均聚物的玻璃化转变温度低于丙烯酸酯均聚物的玻璃化转变温度的那些。属于这一类的合适的共聚单体的实例包括丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯($T_g=-71^\circ\text{C}$)和甲氧基聚乙二醇400丙烯酸酯($T_g=-65^\circ\text{C}$;可以商品名“NK Ester AM-90G”得自新中村化学工业株式会社(Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.))。

[0037] 此外,可以向预聚合混合物中引入一种或多种多官能烯键式不饱和单体。虽然此类单体的使用通常导致不可热熔加工的发联聚合物,但以低浓度使用此类单体可产生高度支化的聚合物。此类多官能烯键式不饱和单体的实例包括例如多官能(甲基)丙烯酸酯单体。多官能(甲基)丙烯酸酯包括三(甲基)丙烯酸酯和二(甲基)丙烯酸酯(即,具有三个或两个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物)。通常使用二(甲基)丙烯酸酯单体(即具有两个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物)。可用的三(甲基)丙烯酸酯包括(例如)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯

酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸三丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯。可用的二(甲基)丙烯酸酯包括例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化1,6-己二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯和氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯。特别合适的是支化剂1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)。通常以每100重量份(甲基)丙烯酸酯单体0.001-0.05重量份的量使用二(甲基)丙烯酸酯支化剂。

[0038] 一般来讲,预粘合剂组合物包含适宜的引发剂。对于通过紫外光聚合,包含光引发剂。可用的光引发剂包括取代的苯乙酮(如苄基二甲基缩酮和1-羟基环己基苯基酮)、取代的 α -缩酮(如2-甲基-2-羟基苯丙酮)、苯偶姻醚(如苯偶姻甲基醚、苯偶姻异丙基醚)、取代的苯偶姻醚(如茴香偶姻甲基醚)、芳族磺酰氯和光活性脞。光引发剂可以以每100份总单体约0.001至约5.0重量份、优选每100份总单体约0.01至约5.0重量份、更优选每100份总单体0.1至0.5重量份的量使用。

[0039] 预粘合剂混合物还可通过热聚合来聚合。对于热聚合,包括热引发剂。可用于本发明中的热引发剂包括但不限于偶氮、过氧化物、过硫酸盐以及氧化还原引发剂。热引发剂可以以每100份总单体约0.01至约5.0重量份、优选0.025-2重量%的量使用。

[0040] 也可以使用热引发和光引发的组合来制备可热熔加工的(甲基)丙烯酸酯无规共聚物粘合剂。例如,预粘合剂组合物可以使用热引发剂在例如反应挤出机中聚合至一定的转化率,所得组合物(仍呈预粘合剂状态)与包装材料(例如呈小袋或壳的形式)和光引发剂一道在暴露于紫外辐射后完成聚合。反之,初始聚合可由光引发剂引发,而聚合随后用热引发剂完成。也可一起使用热和光引发剂而不是顺次加入。

[0041] 所述预粘合剂组合物可还包含有效量的交联剂,所述交联剂可在粘合剂已被热熔加工后活化。通常,基于100份的组分(a)加(b),量为约0.01至约5.0份。交联剂可以在热熔加工之前或过程中加到聚合的粘合剂中,或者其可加到预粘合剂组合物中。当加到预粘合剂组合物中时,交联剂可作为单独的物质完好地保持在粘合剂中,或者其可以与单体共聚。交联通常在热熔加工后引发,并且交联通常由紫外辐射或电离辐射如 γ 辐射或电子束引发(在电离辐射的情况下,任选使用单独的交联剂)。可在聚合之后、热熔加工之前加入的交联剂的实例包括多官能丙烯酸酯(如1,6-己二醇二丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)和取代的三嗪(如2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-s-三嗪和2,4-双(三氯甲基)-6-(3,4-二甲氧基苯基)-s-三嗪),如美国专利号4,329,384(Vesley等人)和4,330,590(Vesley)中所述。可共聚的一类交联剂为无邻-芳族羟基基团的共共聚单烯键式不饱和芳族酮共聚单体,如美国专利号4,737,559(Kellen等人)中所公开的那些。具体实例包括可共聚的光敏交联剂对-丙烯酰氧基二苯甲酮(ABP)、对丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮(AEBP)、对-N-(甲基丙烯酰氧基乙基)-氨基甲酰基乙氧基二苯甲酮、对-丙烯酰氧基苯乙酮、邻-丙烯酰胺基苯乙酮、丙烯酸酯化蒽醌等。本发明的热熔共混物中此类交联剂的使用将在下面进一步讨论。通常,光敏的可共聚交联剂以每100份(甲基)丙烯酸酯单体约0.01至约0.5重量份的量引入弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物中。

[0042] 通常, Hamer 等人描述的组合物还包含链转移剂以控制聚合物的分子量。链转移剂是调控自由基聚合反应的物质, 并且通常在本领域中是已知的。合适的链转移剂包括: 卤代烃, 诸如四溴化碳; 含硫化合物, 诸如月桂基硫醇、丁硫醇、乙硫醇、巯基乙酸异辛酯 (IOTG)、巯基乙酸 2- 乙基己酯、巯基丙酸 2- 乙基己酯、2- 巯基咪唑和 2- 巯基乙醚; 以及溶剂, 诸如乙醇、异丙醇和乙酸乙酯。通常, 所制备的用于本发明的粘合剂中的弹性体 (甲基) 丙烯酸酯无规共聚物不包含链转移剂。

[0043] 示例性的预粘合剂组合物包含:

[0044] (a) 50-99 重量份包含非叔烷醇的至少一种丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 其中所述烷基基团含 1-20 (例如 3-18) 个碳原子;

[0045] (b) 1-50 重量份包含至少一种可与组分 (a) 共聚的增强用单体如丙烯酸的可聚合组分, (a) 与 (b) 的和等于 100 重量份;

[0046] (c) 有效量的聚合引发剂; 和

[0047] (d) 有效量的支化剂如 HDDA; 和

[0048] (e) 有效量的可共聚光敏交联剂如 ABP。所述聚合引发剂通常为光引发剂。

[0049] 通常, 所述预粘合剂组合物包含 100 重量份 (甲基) 丙烯酸酯单体并可包含其他可共聚的单体。在一些实施例中, 所述预粘合剂组合物包含 90-99 重量份选自丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2- 乙基己酯或丙烯酸丁酯的丙烯酸酯单体和 1-10 重量份的丙烯酸或 N, N- 二甲基丙烯酰胺。在一些实施例中, 所述预粘合剂组合物包含 90-95 重量份选自丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2- 乙基己酯或丙烯酸丁酯的丙烯酸酯单体和 5-10 重量份的丙烯酸或 N, N- 二甲基丙烯酰胺。在一些实施例中, 所述预粘合剂组合物还包含每 100 份 (甲基) 丙烯酸酯单体 (即丙烯酸酯单体和增强用单体的总和) 0.1-0.5 重量份的丙烯酰氧基二苯甲酮 (ABP) 或甚至 0.10-0.15 重量份的 ABP 及每 100 份 (甲基) 丙烯酸酯单体 (即丙烯酸酯单体和增强用单体的总和) 0.001-0.05 重量份的 1, 6- 己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 或甚至 0.006 重量份的 HDDA。

[0050] 所述预粘合剂组合物可包含附加的不可聚合的添加剂以改变所形成的聚合物的性质。此类添加剂的实例包括增粘树脂、增塑剂、填料、颜料、抗氧化剂等。如果需要, 此类添加剂通常不加入到预粘合剂组合物, 而是在热熔混合以形成含可热熔加工的 (甲基) 丙烯酸酯无规共聚物的热熔共混物的过程中加入, 这将在下面更详细地讨论。

[0051] 包装材料由在与粘合剂组合时基本上不会不利地影响期望的粘合特性的材料制成。包装材料通常在粘合剂的加工温度 (即在其下粘合剂流动的温度) 下或低于粘合剂的加工温度下熔融。包装材料的熔点通常为 200°C 或以下, 更通常为 170°C 或以下。在一些实施例中, 所述熔点在 90°C 至 150°C 范围内。包装材料可以是柔韧的热塑性聚合物膜。包装材料通常选自乙烯-醋酸乙烯酯膜、乙烯-丙烯酸膜、聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚丁二烯膜或离聚物膜。在一些实施例中, 包装材料为乙烯-丙烯酸膜或乙烯-醋酸乙烯酯膜。通常, 用来形成包装的膜的厚度在约 0.01mm 至约 0.25mm 范围内或甚至约 0.025mm 至约 0.127mm 范围内。可能期望更薄的膜以快速热封以及使所用膜材料的量最小化。

[0052] 包装材料的量取决于材料的类型和期望的最终特性。包装材料的量通常在预粘合剂组合物和包装材料的总重量的约 0.5% 至约 20% 范围内, 或者在 2 重量% 和 15 重量% 之间, 或者甚至在 3% 和 5% 之间。此类包装材料中可含有增塑剂、稳定剂、染料、香料、填料、增

滑剂、防粘连剂、阻燃剂、抗静电剂、微波感受体、导热颗粒、导电颗粒和 / 或其他材料,以提高膜的柔韧性、可操纵性、可视性或其他有用性质,只要它们不会不利地影响粘合剂的期望性质即可。

[0053] 包装材料应该适用于所使用的聚合方法。例如,对于光聚合,有必要使用在进行聚合反应所需的波长下可充分透过紫外线辐射的膜材料。

[0054] 通常,小袋自两个长度的热塑性膜制备,所述热塑性膜在液体成型-填充-封口机上在整个底部以及每个侧边上热封于一起以形成端口开放的小袋。然后将预粘合剂组合物通过软管泵送以填充小袋,并将小袋在整个顶部上热封以完全包绕预粘合剂组合物。

[0055] 一般来讲,成型-填充-封口机配备有脉冲密封器以横跨小袋形成顶部和底部密封。这种密封器具有一套或两套钳夹,该钳夹在密封前夹住小袋闭口。然后将密封线加热以进行密封,并且在密封件冷却后再松开钳夹。密封温度通常高于用于形成小袋的膜的软化点而低于其熔点。

[0056] 在密封处理过程中,希望在密封前将绝大多数空气驱出小袋。少量空气是容许的,只要氧气的量不足以基本上干涉聚合反应过程即可。为了方便处理,希望在用组合物填充小袋后立即将小袋密封,但没有必要在所有情况下都立即密封。在一些情况下,预粘合剂组合物可改变包装材料,并且有利的是在填充后约一分钟或不到一分钟内横向密封小袋。如果预粘合剂组合物将降低包装材料的强度,则有利的是在用包装材料包绕预粘合剂组合物后尽可能快地聚合组合物。对于丙烯酸酯单体与乙烯-丙烯酸膜、乙烯-乙酸乙烯酯膜或离聚物膜的组合,有利的是在密封小袋后约 24 小时内聚合组合物。

[0057] 虽然可使用热聚合来制备可热熔加工的(甲基)丙烯酸酯无规共聚物,但通常通过如美国专利号 4,181,752 (Martens 等人)中所述暴露于紫外(UV)辐射来实现聚合。在一些实施例中,使用其发射光谱的 60% 以上或 75% 以上在 280 纳米至 400 纳米(nm)之间、强度在约 0.1mW/cm 至约 25mW/cm²之间的紫外线黑光灯来进行聚合。

[0058] 在光聚合过程中,有利的是通过在包装起来的预粘合剂组合物周围吹冷空气、通过使包装起来的预粘合剂组合物在冷却板上行进或通过聚合过程中将包装起来的预粘合剂组合物浸泡在水浴或传热流体中来控制温度。通常是将包装起来的预粘合剂组合物浸泡在水浴中,水温在约 5°C 和 90°C 之间,通常低于约 30°C。对水或流体进行搅拌有助于避免反应过程中产生热点。

[0059] 通常,在暴露预粘合剂组合物于透射能量并让预粘合剂组合物发生聚合后,至少一部分预粘合剂溶液已转化为包含至少一种重均分子量为至少 50,000 的聚合物的粘合剂。聚合的粘合剂组合物重均分子量可在约 50,000 至约 3,000,000 范围内,或者约 100,000 至约 1,800,000 范围内,更通常约 200,000 至约 1,500,000 范围内。

[0060] 自含在热塑性小袋内的可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物及至少一种增粘树脂制备热熔共混物。所述一种或多种增粘树脂以产生本发明中称为“高度增粘粘合剂”(通常每 100 重量份弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物高于 50 重量份的增粘树脂)的水平加入热熔共混物(和因此自其形成的粘合剂)中。

[0061] 通常,基于(甲基)丙烯酸酯共聚物的粘合剂几乎不需要或完全不需要增粘树脂来获得期望的压敏粘合剂性质。高含量增粘树脂的使用可能有利,因为其可增大压敏粘合剂的粘着性,使得其强劲地粘附于广泛的基材而不必施加压力。对于转移胶带,特别是使用

机械施加器施加的转移胶带,这尤其有利。增粘树脂、尤其是高含量增粘树脂的加入可能不利地影响压敏粘合剂的剪切和内聚强度并可能升高粘合剂的 T_g。高含量增粘树脂的使用可能对其中要可热熔加工的需要可能已不利地影响粘合剂的剪切强度和内聚强度性能的可热熔加工压敏粘合剂特别有害。但本发明的粘合剂包含每 100 份(甲基)丙烯酸酯共聚物高于 50 重量份的增粘树脂。此相当高的增粘树脂含量的获得对粘合剂的剪切性能没有显著的负效应。在一些实施例中,粘合剂包含每 100 份(甲基)丙烯酸酯共聚物 55-85 重量份或甚至 55-80 重量份或更多的增粘树脂。

[0062] 合适的增粘树脂包括例如萜烯酚醛树脂、松香、松香酯、氢化松香的酯、合成烃树脂以及它们的组合。尤其合适的增粘树脂包括市售增粘树脂:FORAL3085(高度氢化的精制木松香的甘油酯),可购自特拉华州威尔明顿的赫尔克里公司(Hercules Inc., Wilmington, DE);和 ESCOREZ 2520(脂族/芳族烃树脂),可购自德克萨斯州休斯顿的埃克森美孚公司(ExxonMobil Corp., Houston, TX)。

[0063] 在一些实施例中,可能有利的是使用两种增粘树脂的混合物,其中一种增粘树脂为玻璃化转变温度为至少 20°C 的高 T_g 增粘树脂,另一种为玻璃化转变温度不高于 0°C 的低 T_g 增粘树脂。这样的增粘树脂混合物在例如 PCT 专利公开号 WO 2010/002557 (Ma 等人)中有述。所述高 T_g 增粘树脂在室温下通常为固体。合适的高 T_g 增粘树脂的实例包括例如萜烯、脂族或芳族改性的 C₅ 至 C₉ 烃以及松香酯。在一些实施例中,由于与(甲基)丙烯酸类共聚物的相容性随烃分子量的增加而降低,因此可优选具有较低分子量的烃。在一些实施例中,高玻璃化转变温度增粘剂的重均分子量(M_w) 在 500 克/摩尔至 2000 克/摩尔之间。在一些实施例中,高 T_g 增粘剂的 M_w 不 1500 克/摩尔,在一些实施例中不高于 1000 克/摩尔,或者甚至不高于 800 克/摩尔。

[0064] 低 T_g 增粘树脂的玻璃化转变温度不高于 0°C,在一些实施例中不高于 -10°C,或者甚至不高于 -20°C。这类材料在室温下通常为液体。除了必须高于(甲基)丙烯酸酯共聚物的 T_g 外,对低 T_g 增粘树脂的玻璃化转变温度没有特别的下限。在一些实施例中,低 T_g 增粘树脂的 T_g 比(甲基)丙烯酸酯共聚物的 T_g 高至少 10°C、高至少 20°C 或甚至高至少 30°C。一般来讲,较低分子量的化合物可能更有利,因为与丙烯酸类共聚物的相容性随分子量的增加而降低。示例性的低玻璃化转变温度增粘剂包括萜烯酚醛树脂、萜烯、脂肪族或芳香族改性的含 5-9 个碳原子的烃以及松香酯。在一些实施例中,低玻璃化转变温度增粘剂具有在 300 至 1500 克/摩尔之间的重均分子量(M_w)。在一些实施例中,低玻璃化转变温度增粘剂的重均分子量不大于 1000,在一些实施例中不大于 800,或者甚至不大于 500 克/摩尔。

[0065] 在一些实施例中,粘合剂包含每 100 重量份弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物 35-65 重量份的高 T_g 增粘树脂。在一些实施例中,粘合剂包含每 100 重量份弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物至少 40 重量份的高 T_g 增粘树脂。在一些实施例中,粘合剂包含每 100 重量份弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物高于 50 重量份或甚至至少 60 重量份的高 T_g 增粘树脂。

[0066] 在一些实施例中,粘合剂包含每 100 重量份弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物 2-20 重量份的低 T_g 增粘树脂。在一些实施例中,粘合剂包含每 100 重量份弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物至少 5-18 或甚至 5-17 重量份的低 T_g 增粘树脂。

[0067] 可得到广泛的市售增粘树脂并适于用作所述高 T_g 增粘树脂和所述低 T_g 增粘树脂。尤其合适的高 T_g 增粘树脂包括市售增粘树脂：可购自特拉华州威尔明顿的赫尔克里公司 (Hercules Inc., Wilmington, DE) 的 FORAL3085 和 FORAL85LB 树脂；以及来自纽约州斯克内克塔迪的斯克内克塔迪国际公司 (Schenectady International, Schenectady, NY) 的 SP-553, 尤其有利的是 FORAL3085。尤其合适的低 T_g 增粘树脂包括市售增粘树脂：可购自德克萨斯州休斯顿的埃克森美孚公司 (ExxonMobil Corp., Houston, TX) 的 ESCOREZ2520、可购自田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司 (Eastman Chemical, Kingsport, TN) 的 STAYBELITE Ester3-E、可购自特拉华州威尔明顿的赫尔克里公司 (Hercules, Inc., Wilimington, DE) 的 PICCOLYTE AO 和可购自特拉华州威尔明顿的赫尔克里公司 (Hercules, Inc., Wilimington, DE) 的 HERCOLYN D, 尤其有利的是 ESCOREZ2520。

[0068] 上面描述的自含在热塑性小袋内的可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物及增粘树脂制备的热熔共混物还可含其他添加剂, 只要这些添加剂不会不利地影响压敏粘合剂的粘合剂性质即可。这些添加剂可包括例如增塑剂、交联剂、UV 稳定剂、抗静电剂、着色剂、抗氧化剂、杀真菌剂、杀细菌剂、有机和 / 或无机填料颗粒等。

[0069] 可任选地, 可以向热熔共混物中加入低含量的增塑剂(例如低于约 10 重量份)。广泛的描述为“增塑剂”的市售材料都是合适的, 只要所加增塑剂与热熔共混物的其他组分相容即可。代表性的增塑剂包括聚氧乙烯芳基醚、己二酸二烷基酯、磷酸 2- 乙基己基二苯酯、磷酸叔丁基苯基二苯酯、己二酸二(2- 乙基己基) 酯、甲苯磺酰胺、二苯甲酸二丙二醇酯、聚乙二醇二苯甲酸酯、聚氧丙烯芳基醚、二丁氧基乙氧基乙基缩甲醛、和己二酸二丁氧基乙氧基乙酯。尤其合适的是可购自俄亥俄州克里夫兰的福禄公司 (Ferro Corp., Cleveland, OH) 的增塑剂 SANTICIZER 141 (2- 乙基己基二苯基磷酸酯)。

[0070] 为增大压敏粘合剂的剪切或内聚强度, 可以向热熔共混物中引入交联添加剂。许多典型的交联添加剂可能是不合适的, 因为它们的热活化的而可能在热熔加工过程中反应并抑制粘合剂的加工。合适的交联添加剂因此能被热熔加工而不被活化, 但可以在热熔加工已完成后活化。

[0071] 这样的交联添加剂的实例包括通过高强度紫外 (UV) 光活化的光敏交联剂。在一些实施例中, 适宜的是将光敏交联剂与聚合物前体一起引入小袋中, 以便光敏交联剂可如上所述共聚到(甲基)丙烯酸酯无规共聚物中。因此, 光敏交联剂应不被用来聚合(甲基)丙烯酸酯无规共聚物的 UV 光所活化。可被共聚到(甲基)丙烯酸酯无规共聚物中的合适的光敏交联剂的实例有 ABP(4- 丙烯酰氧基二苯甲酮)和 AEBP(丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮)。可加到热熔共混物中以在热熔共混物被加工后活化并随后通过 UV 光活化的其他光交联剂有二苯甲酮、2- 叔丁基蒽醌和三嗪, 例如 2, 4- 双(三氯甲基)-6-(4- 甲氧基- 苯基)-s- 三嗪。这些交联剂由来自人工源(例如中压汞灯或紫外背光)产生的紫外光激活。

[0072] 基于 100 重量份的(甲基)丙烯酸酯无规共聚物, 交联剂通常以 0 至约 0.5 重量份存在。尤其合适的交联剂为 ABP, 其在小袋中共聚到(甲基)丙烯酸酯无规共聚物中。

[0073] 除了使用外加的光敏交联剂外, 也可使用高能电磁辐射如 γ 或电子束辐射来实现交联。在这种情况下, 可能不需要交联添加剂。

[0074] 上述热熔共混物在完成热熔共混过程后被用来形成压敏粘合剂。如上所述, 所述

压敏粘合剂包含可热熔加工的弹性体（甲基）丙烯酸酯无规共聚物、热塑性材料以及每 100 重量份弹性体（甲基）丙烯酸酯无规共聚物高于 50 重量份的至少一种增粘树脂。所述热塑性材料为来自热塑性小袋的残余材料并较无规地分散在整个压敏粘合剂中。在一些实施例中，所述热塑性材料包括乙烯-丙烯酸或乙烯-醋酸乙烯酯。

[0075] 在一些实施例中，压敏粘合剂包含两种增粘树脂的混合物，其中一种增粘树脂为玻璃化转变温度为至少 20°C 的高 T_g 增粘树脂，另一种为玻璃化转变温度不高于 0°C 的低 T_g 增粘树脂。如上所述，所述压敏粘合剂可还包含其他任选的添加剂，例如增塑剂、交联剂、UV 稳定剂、抗静电剂、着色剂、抗氧化剂、杀真菌剂、杀细菌剂、有机和 / 或无机填料颗粒等。

[0076] 可使用本发明中描述的方法来形成多种粘合剂制品。在这些粘合剂制品中有胶带，包括转移胶带。如上所述，转移胶带为在两个暴露的表面上均具有粘合剂的自支撑粘合剂膜。转移胶带被广泛用在印刷和造纸工业中以制造纸幅自动接头，并被工业和消费者用于多种粘结、装配和消光应用中。

[0077] 转移胶带可通过将上述热熔共混物热熔涂布到离型表面如隔离衬片上来制备。“隔离衬片”是众所周知的膜制品，其对粘合剂、尤其是压敏粘合剂具有低亲和力。已知广泛的隔离衬片并适于与本发明的压敏粘合剂一起使用。示例性的隔离衬片包括由纸张（例如牛皮纸）或聚合物材料（例如，聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯、乙烯-醋酸乙烯、聚氨酯、聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯，等等）制备的那些。至少某些隔离衬片涂覆有隔离剂层，例如含有有机硅的材料或含碳氟化合物的材料。示例性的隔离衬垫包括（但不限于）可以商品名“T-30”和“T-10”购自 CP Film (Martinsville, Va.) 的衬垫，所述衬垫在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上具有有机硅隔离涂层。所述衬垫可在其表面上具有微结构，这使得所述粘合剂能够在粘合剂层表面上形成微结构。然后可移除衬片使具有微结构化表面的粘合剂层暴露。

[0078] 在许多转移胶带实施例中，有利的是转移胶带是手可撕裂的，也就是说，所分配的粘合剂可用手撕开而不需要切割转移胶带。当转移胶带自无刀片的手持分配器分配时尤其如此，例如可购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN) 的 SCOTCH ATG 分配器。本发明的压敏粘合剂不仅具有转移胶带所需的操作强度，而且通常是可手撕的。

[0079] 本发明包括如下实施例。

[0080] 实施例包括制备粘合剂的方法。第一个实施例涉及一种制备粘合剂的方法，所述方法包括：提供热熔混合装置；提供含在热塑性小袋内的可热熔加工的弹性体（甲基）丙烯酸酯无规共聚物；提供每 100 重量份的可热熔加工的弹性体（甲基）丙烯酸酯无规共聚物高于 50 重量份的至少一种增粘树脂；在所述热熔混合装置中混合所述可热熔加工的弹性体（甲基）丙烯酸酯无规共聚物和所述增粘树脂以形成热熔共混物；和从所述热熔混合装置取出所述热融共混物以形成粘合剂。

[0081] 实施例 2 为实施例 1 的方法，其中所述热熔混合装置包括挤出机。

[0082] 实施例 3 为实施例 1 或 2 的方法，其中所述至少一种增粘树脂包含两种增粘树脂的混合物。

[0083] 实施例 4 为实施例 3 的方法，其中一种增粘树脂为玻璃化转变温度为至少 20°C 的高 T_g 增粘树脂，另一种为玻璃化转变温度不高于 0°C 的低 T_g 增粘树脂。

[0084] 实施例 5 为实施例 1-4 中任一项的方法，其中所述可热熔加工的弹性体（甲基）丙烯酸酯无规共聚物包含至少一种（甲基）丙烯酸酯单体的共聚物以及增强用单体，所述

(甲基)丙烯酸酯单体作为均聚物的 T_g 低于 20°C , 其中所述增强用单体作为均聚物的 T_g 高于 20°C 。

[0085] 实施例 6 为实施例 5 的方法, 其中所述增强用单体包含酸性或碱性官能。

[0086] 实施例 7 为实施例 5 或 6 的方法, 其中所述至少一种(甲基)丙烯酸酯单体包含(甲基)丙烯酸烷基酯, 其中所述烷基基团包含具有 1 至约 20 个碳原子的直链或支链烷基基团。

[0087] 实施例 8 为实施例 1-7 中任一项的方法, 其中所述可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物包含丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯或丙烯酸丁酯与丙烯酸或 N, N-二甲基丙烯酰胺的共聚物。

[0088] 实施例 9 为实施例 1-8 中任一项的方法, 其中所述可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物还包含二官能(甲基)丙烯酸酯支化剂。

[0089] 实施例 10 为实施例 9 的方法, 其中所述二官能(甲基)丙烯酸酯支化剂的含量为每 100 份(甲基)丙烯酸酯单体 0.001-0.010 重量份。

[0090] 实施例 11 为实施例 9-10 中任一项的方法, 其中所述二官能(甲基)丙烯酸酯支化剂包括 1,6-己二醇二丙烯酸酯。

[0091] 实施例 12 为实施例 1-11 中任一项的方法, 其中所述可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物还包含光敏交联剂。

[0092] 实施例 13 为实施例 12 的方法, 其中所述光敏交联剂包括丙烯酰二苯甲酮。

[0093] 实施例 14 为实施例 12-13 中任一项的方法, 其中所述光敏交联剂的含量为每 100 份(甲基)丙烯酸酯单体 0.1-0.2 重量份。

[0094] 实施例 15 为实施例 1-14 中任一项的方法, 其中所述从热熔混合装置取出热熔共混物以形成粘合剂制品包括热熔涂布所述热熔共混物到基材上。

[0095] 实施例 16 为实施例 15 的方法, 其中所述基材包括隔离衬片。

[0096] 实施例 17 为实施例 1-16 中任一项的方法, 其中所形成的粘合剂制品包括转移胶带。

[0097] 实施例 18 为实施例 1-17 中任一项的方法, 所述方法还包括交联所形成的粘合剂。

[0098] 实施例包括粘合剂。实施例 19 为一种粘合剂, 所述粘合剂包含: 可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物; 每 100 重量份弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物高于 50 重量份的至少一种增粘树脂; 和热塑性材料; 其中所述粘合剂包括可热熔加工的压敏粘合剂。

[0099] 实施例 20 为实施例 19 的粘合剂, 其中所述至少一种增粘树脂包含两种增粘树脂的混合物, 其中一种增粘树脂为玻璃化转变温度为至少 20°C 的高 T_g 增粘树脂, 另一种为玻璃化转变温度不高于 0°C 的低 T_g 增粘树脂。

[0100] 实施例 21 为实施例 19 或 20 的粘合剂, 其中所述可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物包含至少一种(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物, 所述(甲基)丙烯酸酯单体作为均聚物的 T_g 低于 20°C 。

[0101] 实施例 22 为实施例 21 的粘合剂, 其中所述可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物还包含增强用单体, 其中所述增强用单体作为均聚物的 T_g 高于 20°C 。

[0102] 实施例 23 为实施例 22 的粘合剂, 其中所述增强用单体包含酸性或碱性官能。

[0103] 实施例 24 为实施例 21-23 中任一项的粘合剂,其中所述至少一种(甲基)丙烯酸酯单体包含(甲基)丙烯酸烷基酯,其中所述烷基基团包含具有 1 至约 20 个碳原子的直链或支链烷基基团。

[0104] 实施例 25 为实施例 19-24 中任一项的粘合剂,其中所述可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物包含丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯或丙烯酸丁酯与丙烯酸或 N,N-二甲基丙烯酰胺的共聚物。

[0105] 实施例 26 为实施例 19-25 中任一项的方法,其中所述可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物还包含二官能(甲基)丙烯酸酯支化剂。

[0106] 实施例 27 为实施例 26 的方法,其中所述二官能(甲基)丙烯酸酯支化剂的含量为每 100 重量份弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物 0.001-0.05 重量份。

[0107] 实施例 28 为实施例 26-27 中任一项的方法,其中所述二官能(甲基)丙烯酸酯支化剂包括 1,6-己二醇二丙烯酸酯。

[0108] 实施例 29 为实施例 19-28 中任一项的方法,其中所述可热熔加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物还包含光敏交联剂。

[0109] 实施例 30 为实施例 29 的方法,其中所述光敏交联剂包括丙烯酰二苯甲酮。

[0110] 实施例 31 为实施例 28-29 中任一项的方法,其中所述光敏交联剂的含量为每 100 份(甲基)丙烯酸酯单体 0.1-0.5 重量份。

[0111] 实施例 32 为实施例 19-31 中任一项的粘合剂,其中所述热塑性材料包括乙烯-丙烯酸或乙烯-醋酸乙烯酯。

[0112] 实施例 33 为实施例 19-32 中任一项的粘合剂,其中所述粘合剂包括转移胶带。

[0113] 实例

[0114] 这些实例仅仅是用于示例性目的,并且无意于限制附带的权利要求的范围。除非另外指明,实例以及说明书的以下部分及权利要求书中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。除非另外指明,所用溶剂和其他试剂均得自 Sigma-Aldrich Chemical Company;Milwaukee, Wisconsin。

[0115] 缩写表

[0116]

缩写或商品名	说明
增粘剂-1	增粘树脂,高度氢化的精制木松香的甘油酯,可以“FORAL 3085”购自特拉华州威尔明顿的赫尔克里公司(Hercules Inc., Wilmington, DE)。
增粘剂-2	增粘树脂,脂族/芳族烃树脂,可以“ESCOREZ 2520”购自德克萨斯州休斯顿的埃克森美孚公司(ExxonMobil Corp., Houston, TX)。
光引发剂-1	光引发剂,2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮,可以“IRGACURE 651”购自纽约州霍所恩的汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals Inc., Hawthorne, NY)。
抗氧化剂-1	抗氧化剂,十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯,可以“IRGANOX 1076”购自纽约州霍所恩的汽巴精化公司(Ciba Specialty

[0117]

	Chemicals Inc., Hawthorne, NY)。
膜-1	厚 2 密耳 (51 微米)、涂有底漆的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜, 可以“HOSTAPHAN 3SAB”购自南卡罗来纳州格瑞尔的三菱聚酯膜公司(Mitsubishi Polyester Film, Inc. of Greer, SC)。
phr	相对每 100 份树脂的份数或相对每份总单体的重量份
2-EHA	丙烯酸 2-乙基己酯
AA	丙烯酸
ABP	丙烯酰氧基二苯甲酮
HDDA	1,6-己二醇二丙烯酸酯
IOTG	巯基乙酸异辛酯, 链转移剂

[0118] 测试方法

[0119] 试验用样品的制备:

[0120] 通过将胶带层合到膜 -1 的片材上来制备试验用压敏胶带的样品。试验前将衬片完好无损的层合粘合剂在 23°C 和 50% 相对湿度 (RH) 的恒温恒湿 (CTH) 室中调适至少 18 小时。

[0121] 不锈钢 (SS) 上的剪切强度:

[0122] 按 ASTM :D3654/D3654M-06 测定剪切强度。将 0.5 英寸 (1.3cm) 宽的一条粘合剂层合(使用 4.5 磅 (2.0kg) 辊)到不锈钢面板上,覆盖面板的 0.5 英寸乘 1 英寸 (1.3cm×2.6cm) 区域。用 500 克砝码作为静载荷,将试验样品置于 CTH 室 (23°C /50%RH) 中的自动定时装置上。对于所有样品,破坏模式为内聚破坏。对于每个试验,数据以两次测量的平均值报告。

[0123] 滚球初粘力:

[0124] 按 ASTM :D3121-06 做少量微调来测定初粘力。将 1 英寸乘 14 英寸 (2.6×35.6cm) 的一条胶带对齐在标准倾斜槽的底部处。从倾斜槽的顶部释放清洁的直径 1/2 英寸 (1.3cm) 的不锈钢球并让其在 PSA 上滚动到停止。测量从球最初接触粘合剂的点到球停止的点的距离。取得五个测量值,并将中间三个值的平均值报告为滚球初粘力。

[0125] 对玻璃的 180° 剥离粘合力:

[0126] 在 CTH 室中,将 0.5 英寸 (1.3cm) 宽的一条粘合剂层合(使用 4.5 磅 (2.0kg) 辊)到玻璃板 (EAGLE2000LCD 玻璃板,可得自纽约州康宁市的康宁显示技术公司 (Corning Display Technologies, Corning, NY)) 上。在 15 分钟的保压时间后,按标准胶带试验方法 ASTM :D3330/D330M-04,使用型号 SP-102B-3M90 的滑脱 / 剥离试验装置 (俄亥俄州斯特朗维尔的 Instrumentors 公司 (Instrumentors, Inc., Strongville, OH) 所制造)在 12 英寸 / 分钟 (30cm/min) 下进行 180° 剥离试验,采集数据 10 秒钟并取平均值。记录观察到的破坏模式 :coh= 内聚破坏 ;干净 (clean)= 粘合剂与基材之间的界面粘附破坏 ;鬼影 (ghost)= 大多为粘合剂与基材之间的界面粘附破坏,基材上留下轻微的残余 ;2B (2-bond)= 粘合剂与胶带背衬之间的界面粘附破坏。数据以盎司 / 英寸为单位记录并换算为牛顿 / 分米 (N/dm)。

[0127] 对 HDPE 的 90° 剥离粘合力:

[0128] 在 CTH 室中,将 0.5 英寸 (1.3cm) 宽的一条粘合剂层合(使用 4.5 磅 (2.0kg) 辊)到高密度聚乙烯 (HDPE) 面板上。在 15 分钟的保压时间后,按标准胶带方法试验方法 ASTM :D3330/D330M-04,使用型号 SP-102B-3M90 的滑脱 / 剥离试验装置 (俄亥俄州斯特朗维尔的 Instrumentors 公司 (Instrumentors, Inc., Strongville, OH) 所制造)在 12 英寸 / 分钟

(30cm/min) 下进行 90° 剥离试验,采集数据 10 秒钟并取平均值。在 180° 剥离粘合力试验中记录破坏模式。数据以盎司 / 英寸为单位记录并换算为牛顿 / 分米 (N/dm)。

[0129] 聚合物凝胶含量的测定:

[0130] 按 ASTM D3616-95 做如下修改来测定每种聚合物制剂的凝胶含量,这在美国专利号 6,677,402 中有述。将重 0.06 克、无增粘剂和纤维的交联聚合物样品置于尺寸大约 5cm×5cm 的 120 目不锈钢篮中。对内容物称重(精确到 0.1mg)并然后浸泡在含足够甲苯的加盖广口瓶中,甲苯的量使样品保持被覆盖,甚至在当溶胀时。30 小时后,取出含剩余凝胶的篮,置于设定为 70°C 的烘箱中并干燥至恒定重量。测定凝胶重量并以相对初始聚合物重量的百分数计算凝胶含量。

[0131] 合成实例:

[0132] 合成实例 S1:用于热熔压敏粘合剂的共聚物 1 的制备:

[0133] 如美国专利号 6,294,249(Hamer 等人)中所述在 UV 光下本体聚合密封在乙烯 / 醋酸乙烯酯膜小袋中的 2-EHA/AA 共聚物。在液体成型填充封口机上将两片 2.5 密耳(51 微米)厚的乙烯 - 醋酸乙烯酯(可以“VA-24”购自印第安纳州埃文斯维尔的 Pliant 公司 (Pliant Corp., Evansville, IN))在侧边和底部上热封以形成矩形小袋。向该小袋中填充具有 94 份 2-EHA、6 份 AA、0.15phr 光引发剂-1、0.15phr ABP、0.4phr 抗氧化剂-1 和 0.006phrHDDA 支化单体 / 交联剂的预粘合剂组合物。然后将此经填充的包装在顶部处沿横向穿过单体进行热封,以形成 13.4cm 乘 4.3cm 乘约 0.4cm 厚的单独的小袋,每个小袋中含 27 克预粘合剂组合物。将小袋置于保持在约 16°C 和 32°C 之间的水浴中,并暴露于 4.55mW/cm²强度的紫外辐射(由约 90% 的发射在 300 纳米和 400 纳米 (nm) 之间、峰值发射在 351nm 处的灯提供),持续 21 分钟。

[0134] 合成实例 S2:用于热熔压敏粘合剂的共聚物 2 的制备:

[0135] 如针对合成实例 S1 所述制备压敏粘合剂,不同的是 2-EHA/AA 的比率为 96/4。

[0136] 比较例 C1:

[0137] 比较例 1 为溶剂涂布的 5 密耳 (0.13mm) 厚转移胶带,可以“950Adhesive Transfer Tape”得自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, Saint Paul, MN)。

[0138] 实例 1:

[0139] 使用直径 30mm 的同向旋转双螺杆挤出机(可以“ZSK-30”得自新泽西州拉姆西的 Werner&Pfleiderer 公司 (Werner & Pfleiderer, Ramsey, NJ))来制备压敏粘合剂涂布胶带。该双螺杆挤出机具有 12 个区,每个区相当于螺杆长度的十二分之一,并且长径比为 36:1。使该双螺杆挤出机在 400rpm 下于 325 °F (163°C) 下运行。将小袋中的共聚物 1 进给到可购自俄亥俄州尤宁敦的博纳特公司 (Bonnot, Uniontown, OH) 的 2 英寸 (51mm) 单填充器挤出机中。该单填充器挤出机对聚合物进行素炼并以 42.8 克 / 分钟的速率将其进给到双螺杆挤出机的区 2 中。自来自田纳西州亨德森维尔的 ITW Dynatec 公司 (ITW Dynatec, Hendersonville, TN) 的 Dynamelt S 系列粘合剂供给单元以 7.2 克 / 分钟的速率向挤出机的区 4 中进给增粘剂-2,粘合剂供给单元设定在 250 °F (121°C) 下。自设定在 300 °F (149°C) 下的 Dynamelt S 系列粘合剂供给单元经由分开的流向挤出机的区 4 中以 7.7 克 / 分钟的速率以及向挤出机的区 6 中以 18.0 克 / 分钟的速率进给增粘剂-1。熔融混合物从挤出机进入设定在 350 °F (177°C) 下的聚合物熔体泵(可以“PEP-II 3cc/rev”购

自北卡罗来纳州门罗的 Zenith 泵公司 (Zenith Pumps, Monroe, NC) 中, 该泵以 $2.92\text{cm}^3/\text{转}$ 的速率将其泵送到设定为 $325\text{ }^\circ\text{F}$ ($163\text{ }^\circ\text{C}$) 的旋转杆模头中。将熔融混合物作为厚约 5 密耳 (0.13mm) 的压敏粘合剂连续片材涂布到涂布了有机硅的致密化牛皮纸隔离衬片上。然后通过 UV 辐照使涂布的 PSA 交联, 辐照使用中压汞灯, 如由来自弗吉尼亚州斯特灵 (Sterling, VA) 的 EIT 公司 (EIT, Inc., Sterling, VA) 的 UV Power Puck 所测得, 剂量为 $36\text{mJ}/\text{cm}^2\text{UVC}$ 。然后测量粘合剂性质并报告在表 2 中。

[0140] 实例 2 和比较例 C2-C6:

[0141] 如实例 1 中所述制备实例 2 和比较例 C2-C6, 不同的是, 双螺杆挤出机在 300rpm 下于 $350\text{ }^\circ\text{F}$ ($177\text{ }^\circ\text{C}$) 下运行, 旋转杆模头设定为 $350\text{ }^\circ\text{F}$ ($177\text{ }^\circ\text{C}$), 加入不同浓度的增粘剂, 并且 UV 能的剂量如表 1 中所示变化。然后测量粘合剂性质并报告在表 2 中。

[0142] 表 1

实例	增粘剂-1 (phr)	增粘剂-2 (phr)	UV 剂量 ($\text{mJ}/\text{cm}^2\text{UVC}$)
C1	--	--	0
1	60	16.8	36
2	60	12.5	25
C2	40	5	15
C3	40	0	5
C4	20	0	5
C5	10	0	4
C6	0	0	3

[0143]

[0144] 表 2

[0145]

实例	剪切强度 (分钟)	滚球初粘力 (mm)	在玻璃上的 180° 剥离		在 HDPE 上的 90° 剥离	
			盎司/英寸 (N/dm)	破坏模式	盎司/英寸 (N/dm)	破坏模式
C1	734	40	122 (134)	coh	30 (33)	干净
1	1964	44	129 (141)	coh/ 2B	38 (42)	干净
2	862	42	114 (125)	2B	41 (45)	干净
C2	1346	35	95 (104)	干净	33 (36)	干净
C3	850	39	77 (84)	干净	29 (32)	干净
C4	1041	24	70 (77)	干净	15 (16)	干净

[0146]

C5	1682	30	70 (77)	干净	7.7 (8.4)	干净
C6	1335	31	58 (63)	干净	4.6 (5.0)	干净

[0147] 实例 3-7:

[0148] 将用于实例 3-7 的压敏粘合剂在直径 30mm 的同向旋转双螺杆挤出机 (可以“ZSK-30”得自新泽西州拉姆西的 Werner & Pfleiderer 公司 (Werner & Pfleiderer, Ramsey, NJ)) 中配混并挤出。该挤出机具有 5 个区, 每个区相当于螺杆长度的

五分之一,并且长径比为15:1。运行该双螺杆挤出机,熔体温度为270-330 °F (132-166°C)。经由打开的端口向挤出机中手动进给组合物的所有成分。表3中示出了所有的粘合剂组合物,每个包含100份共聚物1或共聚物2、60phr增粘剂-1、10phr增粘剂-2和7phr得自南卡罗来纳州阿卡迪亚的威廉巴内特桑公司(William Barnet & Son, LLC of Arcadia, SC)的PET纤维(1.5旦尼尔,6mm)。除实例10外,实例3-7中使用的所有小袋装聚合物还包含0.006phr HDDA,并且实例11还包含0.03phr的IOTG链转移剂。然后使这些组合物在挤出机中于挤出机出口关闭的情况下以400rpm的螺杆速度混合4分钟。然后将螺杆速度减至100rpm并打开挤出机出口以将压敏粘合剂涂布到涂布了有机硅的隔离衬片上。涂布后,在PHI手动压塑机(可以型号0-238H得自加拿大工业市的PHI-Tulip公司(PHI-Tulip, City of Industry, CA))中在隔离衬片之间热压(于141°C和13.6公吨下1分钟)至表3中所示的厚度。在36mJ/cm²UVC下交联这些压敏粘合剂,实例9除外,实例9不被交联。按上面描述的用于试验的样品制备方法将这些粘合剂层合到膜-1并测试初粘力、剪切强度和剥离强度。结果示于表4中。

[0149] 表3

实例	共聚物种类	HDDA (phr)	IOTG (phr)	UV 剂量 (mJ/cm ² UVC)	凝胶 (%)	厚度 (mm)
[0150]						
3	1	0.006	0	36	89	0.114
4	1	0.006	0	0	89	0.127
5	1	0	0	36	64	0.101
[0151]						
6	1	0.006	0.03	36	33	0.114
7	2	0.006	0	36	87	0.114

[0152] 表4

[0153]

实例	剪切强度 (min)	滚球初粘力 (mm)	在玻璃上的 180°剥离盎司/英寸 (N/dm)	剥离试验的破坏模式
3	3716	104	100 (109)	干净
4	69	75	118 (129)	coh
5	1650	65	120 (131)	鬼影
6	226	55	98 (107)	干净
7	193	17	107 (117)	coh