

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09J151/04

C09J 7/04 C08F253/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01800275.7

[43] 公开日 2002 年 8 月 7 日

[11] 公开号 CN 1362984A

[22] 申请日 2001.2.22 [21] 申请号 01800275.7

[30] 优先权

[32] 2000.2.22 [33] US [31] 09/507,932

[86] 国际申请 PCT/US01/05457 2001.2.22

[87] 国际公布 WO01/62866 英 2001.8.30

[85] 进入国家阶段日期 2001.10.22

[71] 申请人 穆尔有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 米林德·维迪雅

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 5 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 压敏内聚胶粘剂

[57] 摘要

本发明的压敏粘合剂/内聚胶粘剂具有极其优异的内聚整体性,以及其他期望的特性,即使是暴露在热和聚硅氧烷基润滑剂如激光打印机下也是如此。配方包括:100 重量份的天然橡胶(如电阻碍稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物),以及由橡胶重量百分数表达的如下的组分:大约 5% ~ 35% (如大约 28%) 丙烯酸酯单一单体或多个单体(如 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸异冰片基酯和/或丙烯酸异冰片基酯);大约 0.5% ~ 8% 的丙烯酸和/或大约 1% ~ 10% 橡胶重量的 4-乙酰氧基苯乙烯;大约 0% ~ 20% 的丙烯酸乙基己酯;大约 1% ~ 50% (如 10% ~ 30%) 的基本上没有热塑性的细碎的硬粒材料(如硅胶);0% ~ 50% (优选大约 10% ~ 30%) 的淀粉;0% ~ 40% (优选至少大约 5%) 的羧基丁苯胶乳或羧基氯丁胶乳或苯乙烯-丙烯酸酯-丙烯腈胶乳或丁苯吡胶乳或预交联天然胶乳或增稠剂或者是它们的混合物。该

内聚胶粘剂涂附于纸上,在至少每线英寸 100 磅密封压力下,与相同的粘合剂密封在一起。

知识产权出版社出版

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/内聚胶粘剂包括：
100重量份天然橡胶；
大约占橡胶重量 5%~35%的、至少一种丙烯酸单体；和
大约占橡胶重量 1%~50%的、基本上没有热塑性的细碎硬粒材料。
- 2、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，进一步包括大约占橡胶重量 0%~8%的丙烯酸。
- 3、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，进一步包括大约占橡胶重量 0%~10%的 4-乙酰氧基苯乙烯。
- 4、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，进一步包括大约占橡胶重量 1%~10%的 4-乙酰氧基苯乙烯。
- 5、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，进一步包括大约占橡胶重量 0%~20%的丙烯酸乙基己酯。
- 6 一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，进一步包括大约占橡胶重量 0%~50%的淀粉。
- 7、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，进一步包括大约占橡胶重量 0%~40%的羧基丁苯胶乳或羧基氯丁胶乳或丁苯吡胶乳或预交联天然胶乳或增稠剂或者是它们的混合物。

8、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，其中所述的天然橡胶是电阻碍稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳。

9、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，其中所述的丙烯酸酯单体选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸三甲基环己酯、丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸异冰片酯。

10、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，其中所说的单体是甲基丙烯酸环己酯，其用量大约是天然橡胶重量的 1wt%。

11、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，其中所说的单体是甲基丙烯酸甲酯，其用量大约是 12wt%。

12、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，其中所述的粘合剂/内聚胶粘剂涂附在纸上。

13、一种如权利要求 12 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，其涂附在纸的两部分上，所涂的粘合剂部分在纸张折叠时，相互接触，压力密封在一起，试图将它们分开时纸纤维被撕裂。

14、一种如权利要求 3 中的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，当 4-乙酰氧基苯乙烯作为共聚单体接枝在电阻碍稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳上时，使其含有嵌入式抗氧化剂，为该压敏粘合剂/内聚胶粘剂提供氧化稳定性。

15、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，包括至少 1%丙烯酸乙基己酯。

16、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，包括至少 1%的淀粉，其中所述的天然橡胶包括电阻碍稳定的天然接枝嵌段三元共聚物胶乳。

17、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，包括大约 10%~30%平均粒径大约 5~25 微米的淀粉。

18、一种如权利要求 17 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，其中所述的硬颗粒材料包括大约 10%~30%平均粒径大约 0.1~20 微米的硅胶。

19、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，包括至少 5%羧基丁苯胶乳或羧基氯丁胶乳或丁苯吡胶乳或预交联天然胶乳或苯乙烯-丙烯酸酯-丙烯腈胶乳或增稠剂或者是它们的混合物。

20、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，包括大约 1.5%~4%的丙烯酸，其中，所述的丙烯酸单体包括大约 15%~35%的甲基丙烯酸甲酯。

21、一种如权利要求 20 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，其中，所述的丙烯酸单体包括甲基丙烯酸甲酯。

22、一种如权利要求 13 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，包括至少 1%的淀粉，其中所述的天然橡胶包括电阻碍稳定的天然接枝嵌段三

元共聚物。

23、一种如权利要求 13 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，包括大约 10%~30%平均粒径大约 5~25 微米的淀粉。

24、一种如权利要求 13 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，其中的硬颗粒材料包括大约 10%~30%平均粒径大约 0.3~0.4 微米的硅胶。

25、一种如权利要求 13 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，包括至少 5%羧基丁苯胶乳或羧基氯丁胶乳或丁苯吡胶乳或预交联天然胶乳或苯乙烯-丙烯酸酯-丙烯腈胶乳或增稠剂或者是它们的混合物。

26、一种如权利要求 13 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，包括大约 1.5%~4%的丙烯酸，其中，所述的丙烯酸单体包括大约 5%~35%的甲基丙烯酸甲酯。

27、一种如权利要求 8 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，包括至少 1%的淀粉。

28、一种如权利要求 27 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，包括至少 1%的丙烯酸乙基己酯，其中所述的天然橡胶包括电阻碍稳定的天然接枝嵌段三元共聚物。

29、一种如权利要求 13 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，包括至少 5%羧基丁苯胶乳或羧基氯丁胶乳或丁苯吡胶乳或预交联天然胶乳或苯乙烯-丙烯酸酯-丙烯腈胶乳或增稠剂或者是它们的混合物。

30、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，其中，所述的丙烯酸单体包括甲基丙烯酸环己基甲基酯、甲基丙烯酸甲酯。

31、一种如权利要求 1 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，其中所述丙烯酸单体包括甲基丙烯酸三甲基环己基甲基酯、甲基丙烯酸甲酯。

32、一种如权利要求 30 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，其中所述的天然橡胶包括静电稳定的天然接枝嵌段三元共聚物胶乳。

33、一种如权利要求 31 中所述的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，其中所述的天然橡胶包括静电稳定的天然接枝嵌段三元共聚物胶乳。

34、一种制做商用信封的方法，包括：

(a) 将内聚胶粘剂以协同方式施于纸片上，使纸片能够在折叠或将纸片与同类涂胶纸片接触时，涂胶部分相互接触；所用内聚胶粘剂是压敏内聚胶粘剂，包含：100 重量份的天然橡胶，至少一种大约为 5%~35%橡胶重量的丙烯酸酯单体，大约 0.5%~8%橡胶重量的丙烯酸和/或大约 1%~10%橡胶重量的 4-乙酰氧基苯乙烯，大约 0%~20%橡胶重量的丙烯酸乙基己酯，1%~50%橡胶重量的基本上没有热塑性的细碎的硬粒子，0%~50%橡胶重量的淀粉，0%~40%橡胶重量的羧基丁苯胶乳或羧基氯丁胶乳或丁苯吡胶乳或苯乙烯-丙烯酸酯-丙烯腈胶乳或预交联天然胶乳或增稠剂或者是它们的混合物；

35、如权利要求 34 中所述的方法，进一步包括：(b) 将纸折叠，把涂胶部分移到在一起相互接触；和 (c) 用至少 100 磅/线英寸密封压力加到涂胶部分上将其黏结在一起，达到试图分开时纤维撕裂的程度。

说明书

压敏内聚胶粘剂

发明背景与发明概述

本申请是系列号为 09/507,932 申请的延续，09/507,932 是 2000 年 2 月 22 日提交的，目前正在审查中。

美国专利 4,918,128 和 5,190,818 中的压敏粘合剂 (adhesive) /压敏内聚胶粘剂 (cohesive) 在用于信封或类似的文件或商务表格时，其适用性是革命性的。这些专利的粘合剂已经在邮寄业的信封中使用。这样的信封可以高效率生产，封口简便，没有传统的需加热或需要潮气活化粘合剂的缺点。

尽管上面标明的专利中的粘合剂极其有效，但是仍希望能够生产出有更加优良性质的粘合剂。上面标明的专利中的粘合剂虽然用在纸张上后即没有粘性，除非施以很大的压力，否则不能黏附/密封（如此可以防止印刷过程中粘合剂造成粘连，由此造成的纸张阻塞或类似事情有可能使处理过程慢下来），然而，有时印刷面玷污和传统印刷机（尤其是激光印刷机）所使用的硅酮润滑剂也会妨碍粘合剂的黏附。

本发明的粘合剂涂盖在纸张或邮件类的商务表格的纸质基材上时有上面所说专利中粘合剂相同的有利性质，当受硅酮润滑剂污染时，黏附功能增强。

如上面标明的专利中的优选实施例一样，本发明的内聚胶粘剂含天然橡胶接枝物、适当的丙烯酸酯单体诸如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸三甲基环己酯、丙烯酸异冰片基酯等单体，以及细碎的硬粒子，如：二氧化硅。当使用甲基丙烯酸环己酯时，其用量通常为改性胶乳重量的

大约 0.5wt%~1.5wt%，更常见 1wt%。而使用甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸甲酯的量通常大约为 10wt%~18wt%，更常见大约 15wt%。

本发明的内聚胶粘剂还可包括淀粉、丙烯酸和/或 4-乙酰氧基苯乙烯和任选的丙烯酸乙基己基酯。

本发明的压敏粘合剂/内聚胶粘剂包括如下组分：100 份重量的天然橡胶；大约 5%~35%橡胶重量的丙烯酸单体；大约 0.5%~8%橡胶重量的丙烯酸和/或大约 0%~10%橡胶重量的乙酰氧基苯乙烯，通常大约为所说橡胶重量的 1%~10%；以及 1%~50%橡胶重量的基本上没有热塑性的细碎的硬粒子。

该组合物还可方便地含大约 0%~10%橡胶重量的 4-乙酰氧基苯乙烯，如：可含 1%~10%。该组合物还可进一步包含：大约 0%~20%橡胶重量的丙烯酸乙基己酯；0%~50%橡胶重量的淀粉；0%~40%橡胶重量的羧基丁苯胶乳或羧基氯丁胶乳或丁苯吡胶乳或预交联天然胶乳或增稠剂，或者是它们的混合物。

在橡胶接枝/嵌段中使用 4-乙酰氧基苯乙烯共聚单体的情况下，乙酰氧基水解可以使接枝橡胶含有抗氧化剂。其清除自由基的功能可赋予内聚胶粘剂抗氧化性质，有助于涂层粘合剂的保质期的延长。

本发明的压敏粘合剂/内聚胶粘剂通常涂附于纸上。因为本发明的材料是最优良的内聚胶粘剂材料，所以，更突出的特点是将其涂在一张纸的两部分上，把纸张折叠使两部分内聚胶粘剂相互接触（如：作成信封），或将相同的纸片接触，加压封在一起（可使用传统的压力密封设备，比如：美国伊利诺斯州莱克·福里斯特市 Moore USA 的“Speedisealer®”），如此压封后，如果要将它们分开，只能是纸纤维裂开。

在以下的讨论中，除非特别指出，否则百分数为重量百分数。粘合剂/内聚胶粘剂优选含至少 1%乙基己基丙烯酸酯，至少 1%淀粉，如：

含大约 10%~30% (如大约 20%) 平均粒径约 5~25 微米的淀粉。硬微粒的材料优选硅胶, 如: 大约 10%~30% (如大约 20%) 平均粒径约 0.2~20 微米 (如大约 0.3~0.4 微米) 的硅胶或气相法二氧化硅 (0.1~0.3 微米)。还可含至少 5% 的羧基丁苯胶乳, 或羧基氯丁胶乳, 或丁苯吡胶乳 (vinyl-pyridine styrene-butadiene latex), 或预交联天然胶乳, 或苯乙烯-丙烯酸酯-丙烯腈胶乳, 或增稠剂, 或者是它们的混合物。

丙烯酸类单体优选甲基丙烯酸甲酯, 如: 5%~30%, 或 0.5%~8% 的 4-乙酰氧基苯乙烯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸三甲基环己酯、甲基丙烯酸异冰片基酯。丙烯酸通常在 0.5%~4%, 4-乙酰氧基苯乙烯在 1%~3% 之间。改性天然胶乳优选电阻碍稳定的天然橡胶接枝和嵌段三元共聚物。

一般来说, 丙烯酸酯单体选自甲基丙烯酸环己基甲酯、甲基丙烯酸甲酯或其混合物。也可用甲基丙烯酸三甲基环己基甲酯、甲基丙烯酸甲酯以及它们的混合物。在两种情况下, 天然胶乳可以是电阻碍稳定的天然橡胶接枝和嵌段三元共聚物。

本发明中, 用“电阻碍”一词描述接枝到天然橡胶上的可离子化/水解化基团, 如丙烯酸或 4-乙酰氧基苯乙烯。这些可离子化的基团将负电荷引入到胶乳颗粒上, 从而稳定乳液。当非离子/可水解基团接枝到天然橡胶上时, 则用“静电”一词描述。因而, 只有胶乳粒子上的电荷来自双电层 (electric double layer)。

在另一个的实施方案中, 该内聚胶粘剂可以由合成改性天然胶乳的来生产: 由顺式聚 1,4-异戊二烯和两种或多种丙烯酸酯单体反应, 然后进一步反应和加工。典型的改性采用甲基丙烯酸环己酯 (CHMA) (大约 1 到 5 重量%) 和/或甲基丙烯酸甲酯 (MMA) (大约 10~18 重量%)。

用 CHMA/MMA 接枝的三元共聚物的改性天然胶乳的合成方法将在后面介绍。但这仅仅是为了讨论方便, 实际上, 本发明不限于采

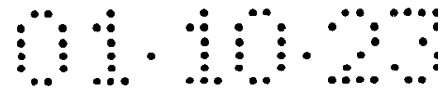
用这两种丙烯酸酯单体形成改性天然胶乳。采用其他一些丙烯酸酯的例子包括甲基丙烯酸苄酯和/或甲基丙烯酸异冰片基酯和/或甲基丙烯酸三甲基环己酯和/或丙烯酸异冰片基酯。

以 CHMA/MMA 接枝/嵌段三元共聚的天然胶乳可以由天然胶乳（如：大约 100 重量份）和 CHMA（如：大约 5 重量份）种子乳液聚合方法合成；反应在 35°C 氮气氛围中、以氧化还原引发体系引发接枝聚合。当 CHMA 开始聚合并开始消耗时，在该氧化还原体系引发的反应混合物中加入 MMA（大约 11 重量份）。MMA 沿着 CHMA 链进行聚合，形成部分嵌段的聚甲基丙烯酸环己酯和聚甲基丙烯酸甲酯接枝到顺-1,4-聚异戊二烯上。

这样生成了接枝/嵌段三元共聚胶乳分子结构的改性天然胶乳。在合成改性天然胶乳过程中，也生成了一些聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）。因为表面活性剂的浓度大大高于 cmc（临界胶束浓度），如此助长了一些乳聚 MMA 在胶束形成。改性天然胶乳胶体中含有大约 0.2wt%~0.5wt% 的乳聚 PMMA。MMA 和/或 CHMA 的反应被认为伴随一些化学交联使 MMA 和 CHMA 与顺-1,4-聚异戊二烯形成接枝嵌段三元共聚物。

然后将该改性的天然胶乳与苯乙烯-丙烯酸丁酯胶乳混合。典型的苯乙烯-丙烯酸丁酯胶乳有 Acrygen41135，其粒径分布窄（平均粒径 400nm），表面张力 49dyne/cm，旋转（Brookfield）粘度（2号，6rpm）1500cps。Acrygen41135 胶乳具有极其优良的机械稳定性、拉伸强度 510psi、断裂伸长率 700%，并与改性天然胶乳完全相溶，可以作为黏结料；有机械稳定性，可作为胶体稳定增强剂。Acrygen41135 和改性天然胶乳之间被认为没有化学交联反应。

然后在配方中加入磺化脂肪酸，作为机械和化学稳定剂。典型产品有 Modical S。将混合物混和，形成胶体稳定的内聚胶粘剂配方。



本内聚胶粘剂中的苯乙烯来自 Acrygen41135 胶乳，它是苯乙烯与丙烯酸丁酯的交替共聚物胶乳，具有窄的粒径分布。而作为起始材料的改性天然橡胶胶乳中不含苯乙烯。

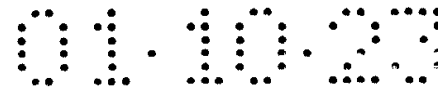
在另一实施方案中，本发明的内聚胶粘剂由如下方法合成：

在混合器中，将改性胶乳（顺-1,4-聚异戊二烯（天然橡胶）接枝嵌段三元共聚物——按上述方法合成）和 Acrygen41135 胶乳（Omnova Solutions）混合。磺化脂肪酸 Modical S（Henkel 公司）作为机械和化学稳定增强剂加入配方，然后混合所有组分形成胶体稳定的混合物。在胶体混合物中加入二氧化硅水凝胶淤浆，并搅拌。典型的二氧化硅水凝胶有 Syloid W-300（Grace-Davison 公司），平均粒径 5 μ m，孔体积 1.2cc/gm。二氧化硅水凝胶也能改善内聚胶粘混合物的模量，有助于吸收硅酮润滑剂（silicone lubricant）。

在胶体混合物中加入中间 HLB（亲水亲油平衡值） \approx +13 的炔二醇非离子表面活性剂，并搅拌。典型的炔二醇非离子表面活性剂有 Surfynol GA（Air Products and Chemicals），其可作为颜料分散剂，有助于该配方的胶体稳定性。

加入硅烷消泡剂，如：SN-381（San Nopco），并搅拌混合物。然后，加入具有很高假塑性指数的聚丙烯酸盐增稠剂，典型产品为 Alocum 296W（Alco Chemicals），搅拌直致增稠剂分散开。加入黄色颜料的含氨溶液，搅拌。典型的颜料溶液为 FDC No.5（B.F. Goodrich, 4,5-二羟基-5-氧代-1-（4-硫代苯基）-4-[4-硫代苯基偶氮]-1H-吡唑-3-羧酸三钠盐）。

然后在配方中加入杀菌剂，典型产品为 Dowisil 75，活性成分为 1-（3-氯烯丙基）-3,5,7-三氮金刚烷氯（Dow Chemical），搅拌。接着加入抗氧剂，搅拌。典型产品为 Tinox #22MB，即 2,2'-甲叉基双（4-甲基-6-叔丁基酚）的水分散液（Technical Solutions Inc.）。抗氧剂控制



改性天然胶乳（顺-1,4-聚异戊二烯（天然橡胶）与 CHMA 和 PMMA 的接枝嵌段三元共聚物）聚合物链的机械降解；当所述配方用于高剪切下的涂层印压时，发生机械降解。抗氧化剂还有助于改善改性天然胶乳的交联性质。

本发明的另一方面的内容是提供制造商务信封的方法，包括：(a) 将内聚胶粘剂以协同方式施于纸片上，使纸片能够在折叠或将纸片与同类涂胶纸片接触时，涂胶部分相互接触。内聚胶粘剂是压敏内聚胶粘剂，包含：100 重量份的天然橡胶；大约 5%~35%橡胶重量的丙烯酸酯单体；大约 0%~8%（优选 0.5%~8%）橡胶重量的丙烯酸和/或大约 0%~10%（优选大约 1%~10%）橡胶重量的 4-乙酰氧基苯乙烯；大约 0%~20%橡胶重量的丙烯酸乙基己酯；1%~50%橡胶重量的基本上没有热塑性的细碎的硬粒子；0%~50%橡胶重量的淀粉；0%~40%橡胶重量的羧基丁苯胶乳或羧基氯丁胶乳或丁苯吡胶乳或预交联天然胶乳或增稠剂或者是它们的混合物。当胶膜在表面纸上形成时，Acrygen41135 苯丙胶乳有增溶效果，有助于改变胶膜的表面特性。Acrygen41135 的玻璃化温度（T_g）为 15°C。

该方法进一步包括：(b) 将纸折叠，使涂胶部分移到在一起相互接触；和 (c) 用至少 100 磅/线英寸（例如约 200 磅/线英寸）密封压力加到涂胶部分上，将其黏结在一起，以至试图分开时纤维就会撕裂。

本发明所给出的压敏内聚胶粘剂/粘合剂具有优异的黏结性、内聚结合力、抗热、抗阻塞、抗摩擦、没有初粘性、优良的蠕变性能、暴露在热和聚硅氧烷基润滑剂下没有明显的黏结/内聚粘性损失。查看本发明的详细描述和附带权利要求可对本发明更多方面进行了解。

发明详述

上述的发明概述将用一些例子进一步说明。

实施例 1

电阻碍稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳，其含有大约 1.5 重量%的丙烯酸、28.5 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 0%重量的丙烯酸乙基己基酯。将其 100 重量份与大约 20 重量%团聚粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ 到 $0.6\ \mu\text{m}$ 的气相/或沉淀二氧化硅（硅胶）、14.5 重量%平均粒径大约 $10\ \mu\text{m}$ 的淀粉混合制备压敏粘合剂/内聚胶粘剂。本例中的三元胶乳称为胶乳 1，其配方称为内聚胶粘剂 1。

实施例 2

电阻碍稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳，其含有 3 重量%的丙烯酸、28 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 0 重量%的丙烯酸乙基己基酯。将其 100 重量份与大约 20 重量%团聚粒径 $0.4\ \mu\text{m}$ 的气相/或沉淀二氧化硅（硅胶）、14.5 重量%平均粒径大约 $10\ \mu\text{m}$ 的淀粉混合制备压敏粘合剂/内聚胶粘剂。本例中的三元胶乳称为胶乳 2，配方称为内聚胶粘剂 2。

实施例 3

用 4 号迈耶棒将实施例 1 和 2 中的内聚胶粘剂，称为内聚胶粘剂 I 和 II，涂附在 20 磅纸上。

实施例 4

电阻碍稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳，其含有大约 1.5 重量%的丙烯酸、23 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 0 重量%的丙烯酸乙基己基酯。将其 100 重量份与大约 20 重量%平均粒径 $0.3\sim 0.4\ \mu\text{m}$ 的气相/或沉淀二氧化硅（硅胶）混合制备压敏粘合剂/内聚胶粘剂。本例中的三元胶乳称为胶乳 4，配方称为内聚胶粘剂 4。

实施例 5

电阻碍稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳，其含有大约 1.5 重量%的丙烯酸、20 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 0 重量%的丙烯酸乙基己基酯。将其 100 重量份与大约 20 重量%平均粒径 0.3~0.4 μm 的气相/或沉淀二氧化硅（硅胶）混合制备压敏粘合剂/内聚胶粘剂。本例中的三元胶乳称为胶乳 5，配方称为内聚胶粘剂 5。

实施例 6

电阻碍稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳含大约 1.5 重量%的丙烯酸、16 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 0 重量%的丙烯酸乙基己基酯。将其 100 重量份与大约 20 重量%平均粒径 0.3~0.4 μm 的气相/或沉淀二氧化硅（硅胶）混合制备压敏粘合剂/内聚胶粘剂。本例中的三元胶乳称为胶乳 6，配方称为内聚胶粘剂 6。

实施例 7

电阻碍稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳含大约 2.5 重量%的丙烯酸、15 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 0 重量%的丙烯酸乙基己基酯。将其 100 重量份与大约 20 重量%平均粒径 0.3~0.4 μm 的气相/或沉淀二氧化硅（硅胶）混合制备压敏粘合剂/内聚胶粘剂。本例中的三元胶乳称为胶乳 7，配方称为内聚胶粘剂 7。

实施例 8

电阻碍稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳含大约 3 重量%的 4-乙酰氧基苯乙烯、15 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 0 重量%的丙烯酸。将其 100 重量份与大约 20 重量%平均粒径 0.3~0.4 μm 的气相/或沉淀

二氧化硅（硅胶）混合制备压敏粘合剂/内聚胶粘剂。4-乙酰氧基苯乙烯橡胶在聚合物链上带有嵌入式抗氧化剂，有助于聚合物抗氧化。本例中的三元胶乳称为胶乳 8，配方称为内聚胶粘剂 8。

实施例 9

电阻稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳含大约 1.5 重量%的 4-乙酰氧基苯乙烯、15 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 0 重量%的丙烯酸。将其 100 重量份与大约 20 重量%平均粒径 0.3~0.4 μm 的气相/或沉淀二氧化硅（硅胶）混合制备压敏粘合剂/内聚胶粘剂。4-乙酰氧基苯乙烯橡胶在聚合物链上带有嵌入式抗氧化剂，有助于聚合物抗氧化。本例中的三元胶乳称为胶乳 9，配方称为内聚胶粘剂 9。

实施例 10

市售内聚胶粘剂（TN-124）命名为内聚胶粘剂 10。

实施例 11

市售内聚胶粘剂（TN-124F）命名为内聚胶粘剂 11。

实施例 12

静电稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳含大约 4 重量%的甲基丙烯酸环己烯酯、12 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 0 重量%的丙烯酸。将其 100 重量份与大约 20 重量%平均粒径 0.3~0.4 μm 的气相/或沉淀二氧化硅（硅胶）混合制备压敏粘合剂/内聚胶粘剂。本例中的三元胶乳称为胶乳 12，配方称为内聚胶粘剂 12。

实施例 13

静电稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳含大约 5 重量%的甲基丙烯酸环己烯酯、11 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 0 重量%的丙烯酸。将其 100 重量份与大约 42 重量%平均粒径 4~5 μm 的二氧化硅水凝胶混合制备压敏粘合剂/内聚胶粘剂。本例中的三元胶乳称为胶乳 13，配方称为内聚胶粘剂 13。

实施例 14

静电稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳含大约 5 重量%的甲基丙烯酸环己烯酯、11 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 0 重量%的丙烯酸。将其 100 重量份与大约 42 重量%平均粒径 4~5 μm 、孔隙体积 1.2cc/g 的硅胶混合制备压敏粘合剂/内聚胶粘剂。本例中的三元胶乳称为胶乳 14，配方称为内聚胶粘剂 14。

实施例 15

静电稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳含大约 5 重量%的甲基丙烯酸三甲基环己烯酯、11 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 0%丙烯酸。将其 100 重量份与大约 42 重量%平均粒径 4~5 μm 的二氧化硅水凝胶混合制备压敏粘合剂/内聚胶粘剂。本例中的三元胶乳称为胶乳 15，配方称为内聚胶粘剂 15。

实施例 16

静电稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳含大约 2 重量%的甲基丙烯酸环己烯酯、12 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 0%丙烯酸。将其 100 重量份与大约 42 重量%平均粒径 4~5 μm 的二氧化硅水凝胶混合制备压敏粘合剂/内聚胶粘剂。本例中的三元胶乳称为胶乳 16，配方称为内聚胶粘剂 16。

实施例 17

静电稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳含大约 5 重量%的甲基丙烯酸三甲基环己烯酯、11 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 0 重量%的丙烯酸。将其 100 重量份与大约 42 重量%平均粒径 4~5 μm 、孔隙体积 1.2cc/g 的硅胶混合制备压敏粘合剂/内聚胶粘剂。本例中的三元胶乳称为胶乳 17，配方称为内聚胶粘剂 17。

实施例 18

静电稳定的天然橡胶接枝嵌段三元共聚物胶乳含大约 2 重量%的甲基丙烯酸环己烯酯、12 重量%的甲基丙烯酸甲酯和 0 重量%的丙烯酸。将其 100 重量份与大约 42 重量%平均粒径 4~5 μm 、孔隙体积 1.2cc/g 的硅胶混合制备压敏粘合剂/内聚胶粘剂。本例中的三元胶乳称为胶乳 18，配方称为内聚胶粘剂 18。

实施例 19

内聚胶粘剂 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、XII-XVIII 配方

组成	供应商	PHR
胶乳 1、2、4、5、6、7、8、 9、12	Moore	100
二氧化硅 Cabotex A-2095	Cabot	20.1
小麦淀粉	ADM	14.5
表面活性剂 Surfynol GA	Air Products	1.72
增稠剂 Cellulose	Union Carbide	1.08
防腐剂 Nalco 7635	Nalco	0.49
消泡剂 SN-381	San Nopco	0.74
总计		138.56

应用和测试:

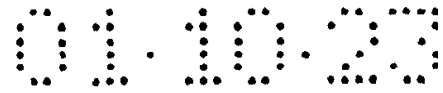
用 4 号迈耶棒将内聚胶粘剂 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、XII-XVIII 的配方用于 24 磅纸上，在炉中干燥形成大约 7~9 μm 厚的膜（每一种 12 个样）。

用位于 Lake Forest, Illinois 的 Moore North America 有限公司的 PS-4 Speedisealer[®] 设备将样品中的两个进行密封。压力 200PLI，不压图案。试样密封两分钟后，剥离试样。结果所有试样都很好密封，剥离将纸纤维撕裂。同时也观察到干的试样没有一点粘性。

在剩下的 10 个试样中，5 个试样通过 Xerox4050 激光打印机，5 个试样通过 Xerox4635 打印机，目的是将试样的内聚胶粘剂薄膜分别暴露在热和硅油润滑剂下。两分钟后，所有 10 个试样用 PS-4 Speedisealer[®] 设备，压力 200PLI 下进行密封。密封两分钟后，剥离试样以检验密封质量。同样观察到干的试样没有一点粘性。经过 Xerox4050 和 Xerox4635 打印机时，试样没有阻塞或卡纸。

与上述试样同时，作为比较，用 4 号迈耶棒将 TN-124 和 TN-124F（市售）涂附在 24 磅纸上，在炉中干燥形成大约 7~9 μm 厚的膜，每一种 12 个样。密封两分钟后，剥离试样以检验密封质量。同样观察到干的试样没有一点粘性。

所有测试结果列于表 I 中。



	厚度 μm	无硅油润滑剂下密封	XEROX 4050 打印图案 2 分钟后密封	XEROX 4635 打印图案 2 分钟后密封	激光打印机中阻塞	摩擦测试
内聚胶粘剂 1	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	差	无	通过
内聚胶粘剂 2	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	差	无	通过
内聚胶粘剂 3	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	差	无	通过
内聚胶粘剂 4	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	较好	无	通过
内聚胶粘剂 5	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	较好	无	通过
内聚胶粘剂 6	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	无	通过
内聚胶粘剂 7	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	无	通过
内聚胶粘剂 8	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	无	通过
内聚胶粘剂 9	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	无	通过
内聚胶粘剂 10	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	差	无	通过

内聚胶粘剂 11	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	无	通过
内聚胶粘剂 12	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	无	通过
内聚胶粘剂 13	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	无	通过
内聚胶粘剂 14	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	无	通过
内聚胶粘剂 15	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	无	通过
内聚胶粘剂 16	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	差	无	通过
内聚胶粘剂 17	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	无	通过
内聚胶粘剂 18	7~9 μm	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	非常强, 纤维撕裂	无	通过

内聚胶粘剂 13、15 和 16 配方

组 成	供应商	PHR
改性胶乳	Moore	85
Acrygen41135	Omnova Solutions	15
Modicol S	Henkel	0.5
Surfynol GA	Air Products	1.6
Syloid W-300	Grace Davison	42
Alcogum 296-W	Alco Chemical	1.1
消泡剂 SN-381	San Nopco	0.5
黄颜料 FDC#5	B.F.Goodrich	0.12
Dowisil 75	Dow Chemical	0.34
Tinox#22MB	Technical Solutions inc.	0.9
总计		147.06

内聚胶粘剂 14、17 和 18 配方

组 成	供应商	PHR
改性胶乳	Moore	85
Acrygen41135	Omnova Solutions	15
Modicol S	Henkel	0.5
Surfynol GA	Air Products	1.6
Dasil IJ-35	Crossfield Company	20
Alcogum 296-W	Alco Chemical	1.1
消泡剂 SN-381	San Nopco	0.5
黄颜料 FDC#5	B.F.Goodrich	0.12
Dowisil 75	Dow Chemical	0.34
Tinox#22MB	Technical Solutions inc.	0.9
总计		125.06

所采用的胶乳可以是 Ameriprol-Synpol 羧基丁苯胶乳、和/或和 Enichem Elastomers Americad 的 Butachlor XL415 羧基氯丁胶乳和/或 Goodyear 的 Pliocord VP-5622 苯丁苯吡胶乳和/或 OMNOVA 有限公司的苯乙烯-丙烯酸酯-丙烯酸酯胶乳。丙烯酸、丙烯酸乙基己基酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、4-乙酰氧基苯乙烯的详细情况，以及各组分的百分含量范围，淀粉、无热塑性的细碎硬粒子（优选硅胶）的平均粒径范围，都已经在发明背景和概述中介绍。还可以有其他一些改动，例如，除 20 磅的纸张外，还可以在 24 磅、28 磅纸型上施胶。可以制作传统信封一样，制作所有不同类型的信封，包括，V-型折叠、Z-型折叠、C-型折叠，或面面相贴的纸张。在实施本发明的方法和根据本发明生产商务信封中，除传统折叠设备，其他密封设备也可使用。除了商务信封外，也可生产其他产品。在放入激光打印机（和类似打印机）以及同类设备以前，纸张和文件就可预涂胶，激光打印机在上面打上固定的和/或变化的邮戳。

在宽用量范围内，本发明还特别包括更窄的应用范围，如 1~10% 范围可以是 2~9%、1.9~3%、6~9.5%和其他在这个宽范围内的窄范围。

由此可以看到，本发明给出一个非常有益的压敏粘合剂/内聚胶粘剂，商用信封和/或涂胶的纸张，以及制作商用信封的方法。尽管这里给出和描述了被认为是最实用和优选的实例，但是，在本发明的范围内可有许多改进。这个范围与附加的权利要求的最广泛解释一致，可包括相应的产品、配方和方法。