



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103154177 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 11

(21) 申请号 201180047578. 7

C09J 123/22 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 25

C08F 210/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 8/00 (2006. 01)

61/388, 283 2010. 09. 30 US

C08F 8/32 (2006. 01)

13/169, 573 2011. 06. 27 US

C08F 8/46 (2006. 01)

C08C 19/22 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 03. 29

(56) 对比文件

WO 92/11295 A1, 1992. 07. 09, 实施例 .

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/049042 2011. 08. 25

US 5459174 A, 1995. 10. 17, 权利要求以及实
施例 .

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/044417 EN 2012. 04. 05

CN 1549845 A, 2004. 11. 24, 实施例 .

审查员 胡清慧

(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 李海承 G·D·乔利 J·查特吉

M·阿洛夏伊纳埃普莱苏弗勒

J·M·詹南 马京晶

G·A·考德威尔 B·N·加德达姆

L·R·克雷普斯基

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

C09J 123/26 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书24页

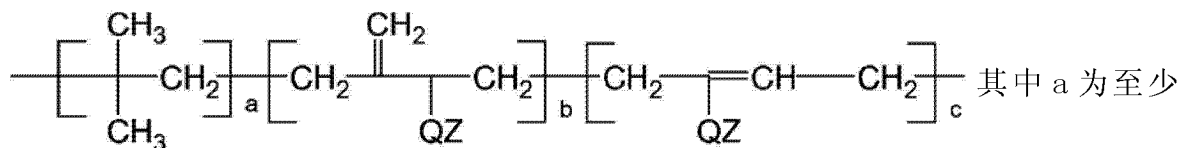
(54) 发明名称

辐射固化性聚(异丁烯)粘合剂共聚物

(57) 摘要

本公开提供了由改性的交联异丁烯共聚物制
备的压敏粘合剂和粘合密封剂, 以及由其制备的
条带制品。

1. 粘合剂组合物, 包含 : a) 具有可自由基聚合的烯键式不饱和侧基的异丁烯共聚物, b) 增粘剂, 和 c) 光交联剂, 其中所述共聚物由下式表示 :

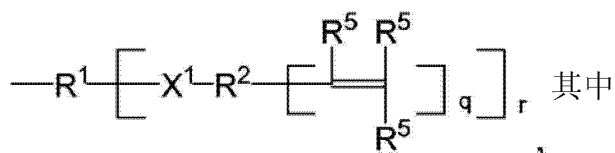


20, b 和 c 中的至少一者为至少 1, Q 为二价连接基团, Z 为可自由基聚合的烯键式不饱和侧基。

2. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物, 包含大于 0 重量%但小于 20 重量%的具有可自由基聚合的烯键式不饱和侧基的聚合单体单元。

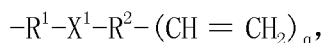
3. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物, 每 100 重量份所述共聚物包含大于 0 至 150 重量份的所述增粘剂。

4. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物, 其中所述 -Q-Z 部分由下式表示 :



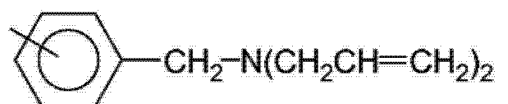
R^1 为多价亚烷基或亚芳基, X^1 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}_2\text{C}-$ 、 $-\text{NR}^4-$, 其中 R^4 为 H 或 C_1 - C_4 烷基, 或 $-\text{R}^2-\text{C}(\text{R}^5) = \text{CR}^5_2$; R^2 为多价亚烷基或亚芳基, 每个 R^5 独立地选自 H 或 C_1 - C_4 烷基; 并且当所述 R^5 基团中的任何两个为烷基时, 其可以合在一起形成碳环; r 为 1 至 5, q 为 1 或 2。

5. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物, 其中 Q-Z 由下式表示 :



其中 R^1 为多价亚烷基或亚芳基, X^1 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}_2\text{C}-$ 、 $-\text{NR}^4-$, 其中 R^4 为 H 或 C_1 - C_4 烷基, 或 $-\text{R}^2-\text{C}(\text{R}^5) = \text{CR}^5_2$; 并且 R^2 为多价亚芳基或亚烷基, q 为 1 或 2, R^5 独立地为 H 或 C_1 至 C_4 烷基。

6. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物, 其中 -Q-Z 为



7. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物, 其中所述具有可自由基聚合的烯键式不饱和侧基的异丁烯共聚物通过用亲核烯键式不饱和化合物对卤化的异丁烯共聚物进行亲核取代制备而成。

8. 交联的根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物。

辐射固化性聚（异丁烯）粘合剂共聚物

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2011 年 6 月 27 日提交的美国专利申请 No. 13/169573 的权益,并要求 2010 年 9 月 30 日提交的美国临时专利申请 No. 61/388283 的权益,所述专利的公开内容全文以引用方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及由异丁烯共聚物制备的压敏粘合剂和粘合密封剂,以及由其制备的条带制品。压敏粘合剂的特征在于显示出粘合和内聚特性的总体平衡以及对低表面能基材的常的粘附力。

背景技术

[0004] 压敏条带在家庭和工作场所中几乎随处可见。在压敏条带的最简单的构造中,其包括粘合剂和背衬,且整体构造在使用温度下是粘性的,并且仅使用适度的压力便可以粘附至多种基材以形成结合。以此方式,压敏条带构成了完整自持的结合系统。

[0005] 根据压敏条带协会,已知压敏粘合剂 (PSA) 具有以下性质:(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。已发现的可很好地用作 PSA 的材料包括经设计和配制以表现出所需粘弹特性的聚合物,所述粘弹特性可实现所期望的粘着力、剥离粘附力与剪切保持力的平衡。PSA 的特征在于通常在室温(例如 20℃)下是发粘的。PSA 不包括仅具有粘性或仅能够附着到某种表面上的组合物。

[0006] 通常使用设计用来逐个地测量粘着力、粘附力(剥离强度)和内聚力(剪切保持力)的测试方法来评估这些要求,如 A. V. Pocius 在由俄亥俄州辛辛那提汉瑟加德纳出版社(Hanser Gardner Publication, Cincinnati, OH)于 2002 年出版的 Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction(粘附和粘合剂技术:概论)(第 2 版)中所指明的那样。这些量度合在一起构成了通常用于表征 PSA 的诸性质的平衡。

[0007] 随着多年来压敏条带使用的扩展,性能要求已变得更加苛刻。例如,原来预期用于在室温下支承适度负载的剪切保持能力,现已在操作温度和负载方面对于许多应用而言大幅度提高。所谓的高性能压敏条带是能够在高温下支撑负载达 10,000 分钟的那些。一般是通过交联 PSA 来提高剪切保持能力的,但必须相当小心,要同时保持高水平的粘着力和粘附力,从而保持前述各种性能的平衡。

[0008] 如今存在多种可得的压敏粘合剂 (PSA) 材料,其包括天然未加工或合成橡胶、嵌段共聚物和丙烯酸酯基聚合物组合物。对于所有 PSA 极为重要的是粘附力和内聚力的所需平衡,所述平衡常常通过优化丙烯酸类弹性体的物理性质(例如玻璃化转变温度和模量)而实现。例如,如果弹性体的玻璃化转变温度(T_g)或模量过高,并高于粘性的 Dahlquist 标准(在室温和 1Hz 的振动频率下 3×10^6 达因/cm² 的储能模量),则所述材料将不是粘性,且本身不可用作 PSA 材料。通常在这种情况下,低分子量高 T_g 树脂聚合物(增粘剂)或低

分子量低 T_g 聚合物（增塑剂）常用于将 T_g 和模量调节至最佳 PSA 范围内。

发明内容

[0009] 本公开的粘合剂（共）聚合物包含：a) 异丁烯共聚物，其具有可自由基聚合的烯键式不饱和侧基，b) 增粘剂，以及 c) 交联剂。在一个方面，压敏粘合剂包含异丁烯和至少一种具有可自由基聚合的烯键式不饱和侧基的单体的共聚反应产物。

[0010] 本发明的压敏粘合剂提供所需的粘着力、剥离粘附力和剪切保持力的平衡，且还符合 Dahlquist 标准；即，频率为 1Hz 时，粘合剂在涂敷温度（通常室温）下的模量小于 3×10^6 达因 / 厘米。

[0011] 在一些实施例中，提供了在熔融状态下涂敷到基材上的热熔粘合剂组合物。此类热熔粘合剂组合物是基本上不含溶剂的。热熔粘合剂是通用的，广泛用于工业应用，例如装订、硬纸箱、塑料件和木制品等等。它们通常为 100% 固体粘合剂，涂敷温度从约 150 至约 180°C 不等。

[0012] 近年来，低表面能、烯烃型热塑性塑料（如聚乙烯、聚丙烯、乙烯丙烯双烯单体橡胶 (EPDM)）在汽车、油漆、器具和电子器件市场中的使用显著增加。该新材料的优点包括成本较低、易于加工和优异的机械性能。然而，这种趋势在对这些低表面能表面进行粘合剂粘合方面带来了一定的挑战。

[0013] 当考虑到粘合剂条带时，压敏粘合剂 (PSA) 条带是最容易使用的，但在大多数情况下，压敏粘合剂不会良好地粘附到低表面能基材上。另外，大部分 PSA 不适用于需要在高温下具有良好内部（内聚）强度的应用。例如，加热时橡胶 - 树脂 PSA 往往发生软化和降解。基于包含苯乙烯的嵌段共聚物的 PSA 在加热时也不会保持良好的内部强度，因为苯乙烯具有低 T_g ，所以在适度高温下会发生软化。目前通过在基材上用极性液体打底然后再涂敷 PSA 来实现与低表面能表面的粘合。即使在这两个步骤的处理之后，现有的 PSA 还是不能满足客户要求。需要开发成本有竞争力但仍具有最佳性质的无底漆 LSE PSA。

[0014] 最近，聚异丁烯 (PIB) 被认为是用于低表面能 (LSE) 粘合应用的值得注意的材料，因为它在烯烃型热塑性塑料上具有出色的粘附性。另外，PIB 出色的水分和氧气阻隔性表明 PIB 型材料在电子和光伏封装应用中具有潜在用途。尽管它具有有益的性质，但材料的低内聚强度限制了它在高剪切应用中的用途。PIB 型材料的另一个可能的应用是医用粘合剂领域。大部分丙烯酸酯型 PSA 不适用于医学应用，因为丙烯酸酯 PSA 在高温下往往会散发有毒蒸汽。丙烯酸酯型 PSA 通常包含即使在通常的室温下也会散发气味的单体材料，这使得丙烯酸酯 PSA 条带一般不适用于医学用途。聚异丁烯 PSA 通常用于医学用途，因为它们是生理惰性的，但它们在内部强度方面也往往不足。

[0015] 本发明的粘合剂组合物提供了改进的压敏和热熔粘合剂组合物，其可以在很宽的温度范围内粘附到包括低表面能 (LSE) 基材在内的多种基材上，并提供了良好的粘附强度和保持特性。该粘合剂组合物容易处理，并且环保，因为它的挥发性有机化合物 (VOC)（例如溶剂）的含量低。本发明的粘合剂组合物还提供了压敏粘合剂制品，例如胶带和密封剂。

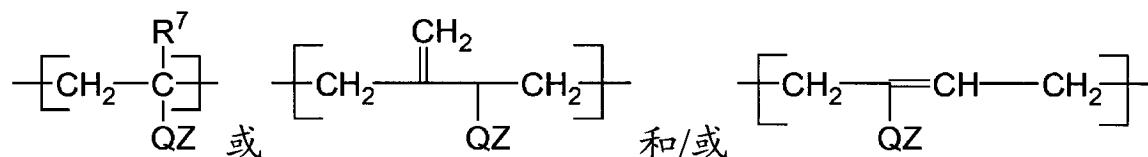
具体实施方式

[0016] 粘合剂共聚物包含异丁烯共聚物，其具有可自由基聚合的烯键式不饱和侧基，b)

增粘剂,以及 c) 光交联剂。在一个方面,压敏粘合剂包含异丁烯和至少一种具有一个或多个可自由基聚合的烯键式不饱和侧基(包括烯基、烯丙基和乙烯基)的单体的共聚反应产物。

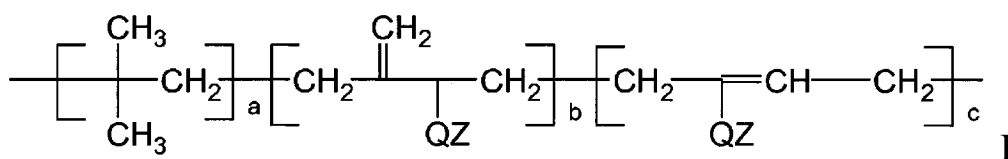
[0017] 具有可自由基聚合的烯键式不饱和侧基的单体可以衍生自卤化丁基橡胶并由以下通式表示:

[0018]



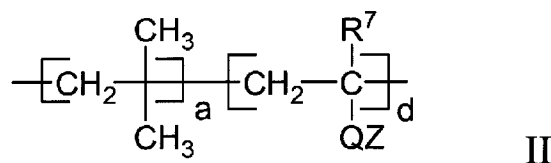
[0019] 其中 Q 为多价,优选二价连接基团, Z 为可自由基聚合的烯键式不饱和侧基, R⁷ 为 H 或 CH₃。更具体地讲,异丁烯共聚物可以由下式表示:

[0020]



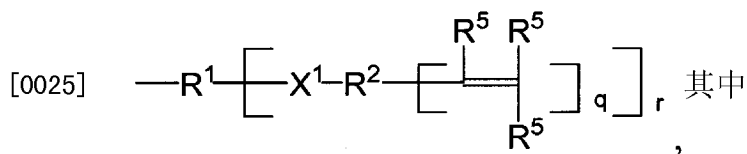
[0021] 其中 a 为至少 20, 并且 b 和 c 中的至少一者为至少 1, Q 为多价连接基, Z 为可自由基聚合的烯键式不饱和侧基;或

[0022]



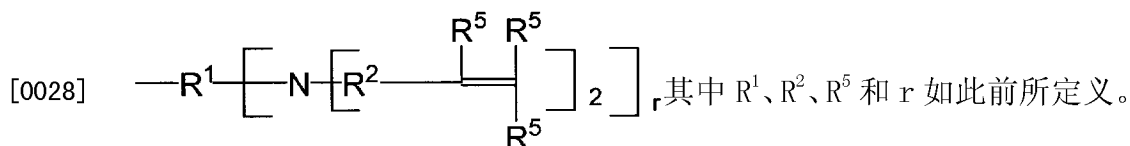
[0023] 其中 a 和 d 为至少 1, 优选地 a 为至少 20, d 为至少 1, R⁷ 为 H 或 CH₃, Q 为多价连接基, 并且 Z 为可自由基聚合的烯键式不饱和侧基。

[0024] 对于式 I 和 II 的共聚物, 将认识到具有下标“a”的单体单元为共聚的异丁烯单体单元。可聚合的 Z 基为非共轭烯键式不饱和基团, 其选自烯基、炔基和烯丙基, 并优选地不为乙烯氧基, 如 CH₂ = CHO- 或 (甲基) 丙烯酸酯基。-Q-Z 部分可以由下式表示:



[0026] R¹ 为多价亚烷基或亚芳基, X¹ 为 -O-, -O₂C-, -NR⁴-, 其中 R⁴ 为 H 或 C₁-C₄ 烷基, 或 -R²-C(R⁵) = CR⁵₂; R² 为多价饱和或不饱和亚烷基或亚芳基, 每个 R⁵ 独立地选自 H 或 C₁-C₄ 烷基, 并且 R⁵ 基团中的任何两个可以合在一起形成碳环, q 为 1 或 2, r 为 1 至 5。

[0027] 应当理解, 对于上述化学式而言, 当 X¹ 为 -NR⁴- 时, 那么 R⁴ 可以被选择为 -R²-C(R⁵) = CR⁵₂, 从而提供由下式表示的化合物:



[0029] 在某些优选的实施例中, -Q-Z 部分可以由下式表示:

[0030] $-R^1-[X^1-(R^2-CH=CH_2)_q]_r$, 即, 所有 R^5 基团为 H, q 为 1 或 2, r 优选地为 1。

[0031] 另外, 就式 I 和 II 而言, 选择下标“b”和“c”或“d”, 使得共聚物包含 1 至 20 重量% 的各自的单体单元: 如, b 和 c 使得 -Q-Z 单体单元占共聚物的 1 至 20 重量%。

[0032] 式 I 和 II 的共聚物通常通过市售的卤化 PIB 的亲核取代制备而成, 所述卤化 PIB 包括卤化的异丁烯-甲基苯乙烯共聚物、卤化的异丁烯-异戊二烯共聚物。或者, 可以先将非卤化的 PIB 型材料卤化, 随后再进行取代。这些材料中的卤素部分允许引入烯键式不饱和和侧基。

[0033] 反应方案涉及与“亲核烯键式不饱和化合物”的取代反应; 该化合物为具有至少一个亲核官能团和至少一个烯键式不饱和基团的有机化合物(下文称为“亲核不饱和化合物”)。不饱和基团可以是烯基, 包括乙烯基、烯丙基或烯丙氧基, 亲核官能团可以是氨基、羧基或羟基。不饱和基团优选地不是乙烯氧基, 如 $CH_2=CHO-$ 或(甲基)丙烯酸酯基。当羧基与羟基或胺相比不太亲核时, 可以通过使用相转移催化剂(例如四-正丁基氢氧化铵)来增强亲核取代。

[0034] 在一些实施例中, 亲核不饱和化合物为具有羟基和一个或多个不饱和基团的多不饱和化合物, 包括萜烯醇和酸, 其衍生自植物材料。在其他实施例中, 亲核不饱和化合物由具有一个或多个不饱和基团的羧基组成, 例如衍生自不饱和脂肪酸(例如亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸)的那些羧基化合物。

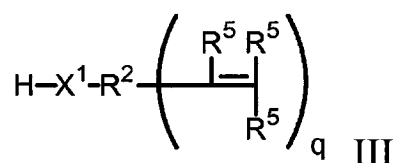
[0035] 在此类实施例中, 如果粘合剂衍生自萜烯醇或酸, 那么本公开提供衍生自可再生资源的粘合剂组合物。在此类实施例中, 本发明还提供了粘合剂制品, 其中基底或背衬也衍生自可再生资源。油价的上涨以及同时上涨的石油衍生产品的价格, 导致许多粘合剂产品的价格和供应不稳。故希望用衍生自可再生资源(例如植物)的那些原料取代全部或部分的石油基原料, 因为这些材料比较便宜, 并因此在经济上和社会上都是有益的。因此, 对这些衍生自植物的材料的需求已变得日益显著。

[0036] 萜烯醇和酸是根据五碳异戊二烯单元明确定义的一类化合物, 其具有至少一个羟基, 可以是伯、仲或叔羧酸基团。萜烯醇和酸为包含 10 和 40 个之间的碳原子的源自蔬菜的无环或者一-、二-或三环、单-或多烯键不饱和醇。萜烯醇和酸在结构上类似于萜烯烃, 不同的是其结构还包含一些羟基或羧基官能团。萜烯醇和酸可以存在于精油中, 并通常通过商业来源获得。

[0037] 不饱和脂族萜烯醇的例子包括香叶醇、橙花醇、香茅醇、羟基香茅醇、里哪醇、 α -萜烯醇、龙脑、异龙脑、松油烯-4-醇、柠檬烯-4-醇、香芹醇、薰衣草花醇、薄荷醇、8-对-伞花醇、顺式-蒎烷醇、反式-蒎烷醇、二氢月桂烯醇、月桂烯醇、二氢芳樟醇、异薄荷醇、新薄荷醇、异蒲勒醇、反式-对薄荷烷-3,8-二醇、异龙脑、蓝桉醇、雪松醇、薄荷醇、水合蒎醇、伞柳醇、橙花叔醇、蒎烷二醇、金合欢醇、葑醇、丁子香酚、植醇、异植醇、植烷三醇、马鞭草烯醇、反式-松香芹醇、香芹醇、诺品醇、cimenol、辣薄荷醇、茴香脑、茨烯醇、柠檬烯醇、枞醇、二氢枞醇、2-羟基-甲基-5-降冰片烯、6,6-二甲基二环(3,1,1)-2-庚烯-2-乙醇, 以及它们的组合。如将会了解到的, 也可以使用对应的胺或羧基取代的萜烯。

[0038] 在一些实施例中, 可用的不饱和亲核化合物包括由下式表示的那些:

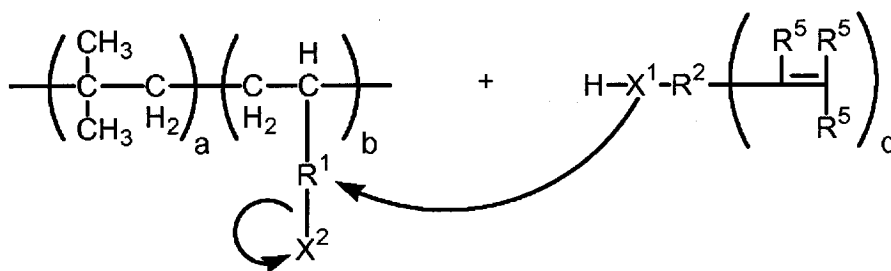
[0039]



[0040] 其中

[0041] X^1 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}_2\text{C}-$ 、 $-\text{NR}^4-$ ，其中 R^4 为 H 或 C_1-C_4 烷基，或 $-\text{R}^2-\text{C}(\text{R}^5) = \text{CR}^5_2$ ； R^2 为多价饱和或不饱和亚烷基或亚芳基，每个 R^5 独立地选自 H 或 C_1-C_4 烷基，并且 R^5 基团中的任何两个可以合在一起形成碳环，如存在于许多萜烯醇中的碳环， q 为 1 或 2。 q 优选地大于 1。所得的亲核多不饱和化合物允许在共聚物上添加多个交联位点。

[0042]



[0043] 其中

[0044] X^1 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}_2\text{C}-$ 、 $-\text{NR}^4-$ ，其中 R^4 为 H 或 C_1-C_4 烷基，或 $-\text{R}^2-\text{C}(\text{R}^5) = \text{CR}^5_2$ ； R^2 为多价饱和或不饱和亚烷基或亚芳基，每个 R^5 独立地选自 H 或 C_1-C_4 烷基，并且 R^5 基团中的任何两个可以合在一起形成碳环，例如存在于许多萜烯醇中的碳环，并且 q 为 1 或 2；

[0045] X^2 为离去基团，例如卤离子，优选溴离子，

[0046] R^1 为多价亚烷基或亚芳基。如上述方案中可见，具有可自由基聚合的烯键式不饱和和侧基的异丁烯共聚物通过用亲核烯键式不饱和化合物对卤化异丁烯共聚物进行亲核取代制备而成。

[0047] 式 III 的化合物包括：多元醇的末端单、二或多不饱和的醚，例如 1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、环己烷二甲醇、新戊二醇、己内酯改性的羟基特戊酸新戊二醇酯、二甘醇、双丙甘醇、双酚 A、三羟甲基丙烷、新戊二醇、四乙二醇、三环癸烷二甲醇、三乙二醇、三丙二醇；丙三醇、季戊四醇和五丙烯酸二戊赤藓醇酯。

[0048] 可用的亲核不饱和化合物包括羟基链烯，如烯丙基醇、甲基烯丙基醇、烯丙氧基乙醇、2-烯丙氧基甲基丙醇（源自二羟甲基乙烷）和 2,2-二（烯丙氧基甲基）丁醇（源自三羟甲基丙烷）以及相应的胺，特别是二烯丙基胺。

[0049] 异丁烯的共聚物可以包括其中异丁烯与另一种单体共聚合，随后可以通过改性以包含不饱和侧基的那些。合成橡胶包括丁基橡胶，该丁基橡胶是大部分异丁烯与少量异戊二烯的共聚物，例如，可以商品名 VISTANEX（埃克森化学公司（Exxon Chemical Co.））和 JSR BUTYL（日本丁基聚合物有限公司（Japan Butyl Co., Ltd.））获得的丁基橡胶。在一些实施例中，共聚物基本上为异丁烯的均聚物，例如，可以商品名 OPPANOL（巴斯夫股份公司（BASF AG））和 GLISSOPAL（巴斯夫股份公司（BASF AG））获得的聚异丁烯树脂，其可以随后通过改性以包含不饱和侧基。共聚物还包括大部分异丁烯与正-丁烯或丁二烯的共聚物，其可以随后通过改性以包含不饱和侧基。在一些实施例中，可以使用共聚物的混合物，

即,第一聚异丁烯包含异丁烯的均聚物,而第二聚异丁烯包含丁基橡胶,或者第一聚异丁烯包含丁基橡胶,而第二聚异丁烯包含异丁烯的共聚物,随后进行改性。还可以想到异丁烯均聚物和改性的聚(异丁烯)的共混物。

[0050] 异丁烯共聚物可以包括异丁烯和改性的对甲基苯乙烯单元的无规共聚物,其中所述无规共聚物包含 1 至 20 重量%的所述改性的对甲基苯乙烯单元并具有交联结构。该无规共聚物(例如)可以商品名 EXXPRO 系列从 Exxon Chemical Co.(埃克森化学公司)商购获得,它们的例子包括 MDX90-10、MDX89-4。可以对该对甲基苯乙烯的对位处的甲基的一部分进行溴化处理,以形成供随后由式 III 化合物进行亲核取代所用的位点。因此,可以用下文详述的技术形成交联结构。具体地讲,就共聚物 MDX90-10 而言,对共聚物中包含的 1.2 摩尔%(7.5 重量%)的对甲基苯乙烯进行溴化处理。就 MDX89-4 而言,对共聚物中包含的 0.75 摩尔%(5 重量%)的对甲基苯乙烯进行溴化处理。另外,出于制备无规共聚物的目的,可以用已知的技术进行对甲基苯乙烯的溴化以及异丁烯与对甲基苯乙烯之间的无规聚合。

[0051] 对甲基苯乙烯单体单元还可以通过对甲基苯乙烯自身的内聚力和硬度赋予共聚物耐热性和强度。为了获得此类效应,按共聚物的总量计,对甲基苯乙烯在共聚物中的含量优选地大于 0 重量份,优选地为约 1 至 20 重量份。当对甲基苯乙烯的含量小于 1 重量份时,内聚力不足,并且获得足以承受实际应用的粘附力将变得困难。另一方面,当对甲基苯乙烯的含量大于 20 重量份时,柔韧性大幅下降,并且作为粘合剂重要特性的粘附性消失,因此,不可能再将其称为压敏粘合剂。

[0052] 常规的粘合剂对某些基材(例如某些类型的汽车油漆和低能表面)不良粘附。已努力改进粘合剂的粘附力,即发展对这些类型的表面更有力的粘性;常常实施将基体聚合物增粘。各种类型的增粘剂包括酚改性的萘烯、烃类树脂(例如聚乙烯基环己烷和聚(叔丁基苯乙烯)),和松香酯(例如松香的甘油酯和松香的季戊四醇酯)。

[0053] 各种类型的增粘剂包括酚改性的萘烯和松香酯,例如可以商品名 Nuroz™、Nutac™(纽卜特工业有限公司(Newport Industries))、Permalyn™、Staybelite™、Foral™(伊士曼公司(Eastman))得到的松香的甘油酯和松香的季戊四醇酯。通常来自石油脑裂解的 C5 和 C9 单体副产物的烃类树脂增粘剂也可得到,并可以商品名 Piccotac™、Eastotac™、Regalrez™、Regalite™(伊士曼公司(Eastman))、Arkon™(荒川公司(Arakawa))、Norsolene™、Wintack™(克雷威利公司(Cray Valley))、Nevtack、LX(内维尔化学公司(Neville Chemical Co.))、Hikotack™、Hikorez™(可隆化学公司(Kolon Chemical))、Novares™(罗格斯 N.V. 公司(Rutgers N.V.))、Quintone™(瑞翁公司(Zeon))、Escorez™(埃克森美孚化工公司(Exxonmobile Chemical))、Nures™和 H-Rez™(纽卜特工业有限公司(Newport Industries))得到。

[0054] 常规的经增粘的压敏粘合剂也可显得浑浊,显示出存在于许多常规压敏粘合剂组合物中的特性透明性的损失。浑浊为增粘剂和聚合物的有限的相容性或不完全的相容性的指示。降低的相容性可导致老化时粘合剂性质的劣化,如粘性的损失或降低的剥离粘附力所证实。在一些情况下,将增粘剂加入至粘合剂组合物中可为澄清的,并显得可相容。然而,在去除溶剂、固化粘合剂之后,或在老化时,粘合剂可变得浑浊,说明在增粘剂和丙烯酸基聚合物之间的一些不相容性。

[0055] 在许多实施例中,本发明提供了克服本领域中所述的问题的经增粘的粘合剂组合物。所述增粘剂优选地选自基本上不含任何烯键式不饱和键或炔键式不饱和键的材料。所述增粘剂包括但不限于氢化松香树脂、氢化和酯化的松香树脂、氢化萘烯树脂、脂族石油树脂、芳族石油树脂、通过氢化芳族石油树脂而获得的脂环族石油树脂等。优选地,所用的增粘剂选自氢化的 C₉ 石油树脂,例如但不限于 Regalrez™ 增粘剂(伊士曼公司(Eastman))或 Arkon™(荒川公司(Arakawa))增粘剂。按 100 份所述异丁烯(共)聚合物计,此类“疏水性增粘剂”的用量可以大于 0 份,如 10 至 150 份,优选 10 至 100 份。

[0056] 增塑剂也可以用于粘合剂配方中,以提供润湿作用和/或粘度控制。这些增塑剂在本领域中是熟知的,并且可以包括烃油;液态或柔软的增粘剂,包括液态烃类树脂、液态聚萘烯、液态聚(异丁烯)诸如 Glissopal™ 等等;蜡;以及油的混合物。增塑剂可以以 0 至约 200 重量份/100 重量份共聚物的量存在于本发明的压敏粘合剂中。

[0057] 本发明的粘合剂可使用常规涂覆技术涂覆在多种柔性和非柔性背衬材料上以制成粘合剂涂覆的材料。柔性基底在本文中定义为通常用作条带背衬或可具有任何其他弹性材料的任何材料。例子包括(但不限于)塑料薄膜,例如聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、聚碳酸酯、聚甲基(甲基)丙烯酸酯(PMMA)、醋酸纤维素、三乙酸纤维素和乙基纤维素。可使用泡沫背衬。非柔性基底的例子包括(但不限于)金属、金属化聚合物薄膜、铟锡氧化物涂覆的玻璃和聚酯、PMMA 板、聚碳酸酯板、玻璃或陶瓷片状材料。粘合剂涂覆的片状材料可采用常规已知能够与粘合剂组合物一起使用的任何制品形式,例如标签、条带、指示牌、封面、标记标志、显示组件、触摸面板等等。也可设想具有微复制表面的柔性背衬材料。

[0058] 采用改进得适用于具体基底的常规的涂覆技术,将上述组合物涂覆在基底上。例如,可通过诸如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂和压模涂覆之类的方法将这些组合物涂覆至各种固体基底。这些多种多样的涂覆方法可以将这些组合物按照不同厚度涂覆在基底上,从而使得这些组合物得到更广泛的应用。涂层的厚度可以有差别,但是可设想 2 至 500 微米(干燥厚度)、优选约 25 至 250 微米的涂层厚度。

[0059] 在一些实施例中,粘合剂组合物(特别是压敏粘合剂组合物)以溶剂溶液或分散体的形式涂敷,在暴露于光化辐射(例如 UV)时溶剂蒸发,且粘合剂组合物发生交联。此类溶剂型组合物的交联可以在涂布和溶剂移除之前进行,但优选地在涂布和溶剂移除之后进行。合适的溶剂,例如烷烃、乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃与共聚物组分的官能团不发生反应。

[0060] 在其他实施例(例如热熔粘合剂组合物)中,粘合剂以无溶剂的熔体形式照原样涂敷。热熔融涂布 PSA 组合物消除了溶剂加工的需要。为了热熔融加工粘合剂组合物,组合物必须在涂布之前或在涂布过程中不被交联;然而,为了实现具有平衡性质(即,剥离和剪切粘性)的 PSA,组合物最终必须被交联。在热熔融涂布过程中,这通常通过暴露于高能辐射(例如电子束或高强度紫外线辐射)完成。通常,当使用高强度紫外线辐射时,将诸如二苯甲酮的光活性交联物质加入组合物。一般来讲,与溶液涂布组合物相比,热熔粘合剂组合物需要聚(异丁烯)共聚物具有更窄的分子量范围。太低的话,交联聚合物的内聚强度会不足。太高的话,组合物不能进行挤出涂布。一般来讲,未改性的聚(异丁烯)共聚物的分子量为 50,000 至 5,000,000,优选地为 100,000 至 300,000(Mw)。

[0061] 常规的热熔粘合剂在高于其熔点的温度下具有较差的粘附力,并且耐热性较低,

这限制了它的用途。由于常规的热熔粘合剂在高温下不能保持足够的粘附力,所以它们不能用于许多应用。本发明的组合物提供了克服该缺陷的反应性热熔粘合剂。当本发明的粘合剂组合物在粘合之后交联时,它们提供改善的耐热性。

[0062] 所述粘合剂组合物可以与交联剂结合并通过光化辐射进行固化。合适的交联剂包括(但不限于):醛,如苯甲醛、乙醛和它们的取代衍生物;酮,如苯乙酮、二苯甲酮和它们的取代衍生物;醌,如苯醌、蒽醌和它们的取代衍生物;噻吨酮,如 2-异丙基噻吨酮和 2-十二烷基噻吨酮;以及某些发色团取代的乙烯基卤代甲基对称三嗪,如 2,4-双-(三氯甲基)-6-(3',4'-二甲氧基苯基)-对称三嗪。聚合物中存在的交联剂的浓度可以在 0.05 至 6.0 重量%、优选 0.1 至 2 重量%的范围内,并且更优选地在 0.5 至 1.5 重量%的范围内。

[0063] 可以使用在入射到选择用于组合物的特定光敏交联剂上时可产生自由基的足够能量(即波长范围)的光化辐射源来固化粘合剂组合物。上文所公开的用于光敏交联剂的优选波长范围为 400 至 250nm。使本发明的粘合剂膜交联所需的该优选波长范围内的辐射能为 100 至 1500 毫焦耳/平方厘米,更优选地为 200 至 800 毫焦耳/平方厘米。光固化方法的详情在美国专利 No. 4,181,752 和 No. 4,329,384 中有所公开。

[0064] 本发明的粘合剂可特别用于形成对低表面能(LSE)基材的强结合。本文所用的低表面能基材为表面能小于约 45 达因/厘米,更通常小于约 40 达因/厘米,最通常小于约 35 达因/厘米的那些。聚丙烯、聚乙烯(例如高密度聚乙烯或 HDPE)、聚苯乙烯和聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)包括在这种材料中。其他基板也可由于在基板的表面上有残余物(如油状残余物)或薄膜(如涂料)的原因而具有低表面能性质。然而,即使本发明的粘合剂良好地粘合于低表面能表面,本发明也不局限于粘合至低表面能基板,因为已发现,本发明的粘合剂也可良好地粘合于较高表面能的基板,例如其他塑料、陶瓷、玻璃和金属。

[0065] 取决于基材待用于的特定应用而选择基材。例如,可将粘合剂施用至片材产品(例如装饰性图形和反射性产品)、标签纸和条带背衬。另外,可将粘合剂直接施用至基材(如汽车面板或玻璃窗口)上,使得另一基材或物体可被附接至所述面板或窗口。

[0066] 粘合剂也可以以压敏粘合剂转移条带的形式提供,其中粘合剂的至少一层设置于剥离衬垫上以用于在以后施用至持久基材。粘合剂也可作为单一涂布或双涂布的条带提供,其中粘合剂设置于持久背衬上。背衬可由塑料(例如聚丙烯(包括双轴取向的聚丙烯)、乙烯基、聚乙烯、聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯))、非织造物(例如纸、布、非织造稀松布)、金属箔、泡沫(例如聚丙烯酸类、聚乙烯、聚氨酯、氯丁橡胶)等制成。泡沫可购自各种供应商,如 3M 公司(3M Co.)、Voltek 公司、日本积水公司(Sekisui)和其他。泡沫可成型为共挤出的片材,所述片材在泡沫的一侧或两侧上具有粘合剂,或者粘合剂可被层合至所述片材。当粘合剂被层合至泡沫时,可能有利的是处理表面以改进粘合剂对泡沫或对任何其他类型的背衬的粘附力。这种处理通常基于粘合剂的材料性质和泡沫或背衬的性质进行选择,并包括底漆和表面改性(例如电晕处理、表面磨损)。另外的条带构造包括描述于 U.S. 5,602,221(Bennett 等人)的那些,所述专利以引用方式并入本文。本领域的技术人员还将会知道,可以将其他添加剂(例如填料、抗氧化剂、稳定剂和着色剂)与粘合剂共混,以获得有益的性质。

[0067] 对于单侧条带,与设置粘合剂之处相对的背衬表面的侧面通常涂布有合适的剥离

材料。剥离材料是已知的,并包括例如有机硅、聚乙烯、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酸类等的材料。对于双涂布条带,另一粘合剂层设置于与本发明的粘合剂设置之处相对的背衬表面上。另一粘合剂层可不同于本发明的粘合剂,例如,常规丙烯酸类 PSA,或者其可为具有相同或不同配方的与本发明相同的粘合剂。双涂布的条带通常承载在剥离衬垫上。

[0068] 实例

[0069] 如该部分所用,词“聚合物”可以是均聚物或共聚物,或它们的混合物。

[0070] 测试方法:

[0071] 90°角剥离粘附强度测试。

[0072] 使用 ASTM 国际标准 D3330 方法 F 中所述的工序,用 IMASS SP-200 滑动/剥离测试仪(得自马萨诸塞州阿科德艾玛氏有限公司(IMASS, Inc., Accord MA))以 305mm/min(12 英寸/分钟)的剥离速率测量 90°角的剥离粘附强度。使用被表 1 中所示的对应溶剂润湿的纸巾通过用力手压的方式将面板擦拭 8 至 10 次,从而准备好测试面板。再用被溶剂润湿的干净纸巾将该工序重复两次。让清洁的面板干燥。将胶带切割成尺寸为 1.27cm×20cm(1/2 英寸×8 英寸)的条带,然后用 2.0kg(4.5 磅)的橡胶辊将条带滚到清洁后的面板上,共滚两次。测试之前将制备的样品在 23°C/50% RH 下保存 24 小时。针对每个实例测试两个样品,平均值用 N/dm 表示。记录失效模式,并记为 COH(内聚,即条带和测试表面上均有粘合剂裂缝的残余物),ADH(粘合,即粘合剂从测试表面上干净地剥离),以及 2-B(2-粘合)(粘合剂从背衬上剥离)。

[0073] 表 1- 剥离粘附强度测试面板材料

[0074]	材料	溶剂
	HDPE: 高密度聚乙烯	异丙醇
	PP: 聚丙烯	异丙醇
	EPDM: 乙烯/丙烯/双烯单体共聚物	异丙醇
	基于 EPDM 和聚丙烯的热塑性弹性体 (TPE)	异丙醇
	SS: 不锈钢	庚烷
	玻璃: 钠钙玻璃	庚烷

[0075] 静态剪切强度

[0076] 如 ASTM 国际标准 D3654 工序 A 中所述在 23°C/50% RH(相对湿度)下用 1000g 负荷和/或在 70°C 下用 500g 负荷评价静态剪切强度。用剥离粘附测试中所述的清洁面板和粘附条带的方法将尺寸为 1.27cm×15.24cm(1/2 英寸×6 英寸)的条带测试样品粘附到 1.5 英寸×2 英寸的不锈钢(SS)面板上。条带与面板重叠的部分为 1.27cm×2.5cm,将带自身在粘合剂侧折叠,然后再折叠。将钩子挂在第二折叠部分中,并通过将条带钉在钩子上进行固定。将砝码连接到钩子上,然后将面板悬挂在 23°C/50% RH 的室内或 70°C 烘箱中。记录以分钟计的失效时间。如果 10,000 分钟后没有观察到失效,停止测试并记录 > 10,000

分钟的数值。还记录剥离粘附测试中所述的失效模式。

[0077] 凝胶百分比测试

[0078] 如 ASTM 国际标准 D3616-95 中所述确定凝胶百分比。从涂有聚合物并固化的条带上冲切直径为 63/64 英寸的圆形试件。将试件放入尺寸为 $1\frac{1}{2}$ 英寸 $\times$ $1\frac{1}{2}$ 英寸的网篮中。称得装有试件的网篮的重量为接近 0.1mg, 然后将其放入装有足以覆盖试件的甲苯的带盖广口瓶中。24 小时后, 取出网篮 (装有试件), 沥干并放入烘箱中, 在 120°C 下干燥 30 分钟。通过计算剩余的未提取部分占初始试件的重量 % 确定凝胶百分比。冲切相同尺寸的未涂布的聚酯背衬材料圆盘, 将其作为试件, 并称重。下面示出了用于确定凝胶百分比的公式。

[0079] 凝胶百分比 (重量 %) = ((提取后未提取的试件重量 - 未涂布的聚酯背衬重

[0080] 量) / (初始试件重量 - 未涂布的背衬重量)) $\times$ 100

[0081] 实例所用的材料

[0082] 以下材料得自德克萨斯州贝城埃克森美孚公司 (ExxonMobil Corporation (Baytown, TX))

[0083] ■ EXXPRO 3745 共聚物 - 溴化处理的异丁烯 - 甲基苯乙烯共聚物

[0084] ■ ESCOREZ 1310- 基于烃的增粘剂

[0085] ■ ESCOREZ 5340- 基于环状烃的增粘剂

[0086] 以下材料得自密苏里州圣路易斯西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich (St. Louis, MO))

[0087] ■ 二苯甲酮

[0088] ■ 二烯丙基胺

[0089] ■ 三乙基胺 (TEA)

[0090] ■ 四丁基溴化铵 (TBAB)

[0091] ■ 3,7,11- 三甲基 -2,6,10- 十二烷三烯 -1- 醇 (金合欢醇)

[0092] ■ 反式 -3,7- 二甲基 -2,6- 辛二烯 -1- 醇 (香叶醇)

[0093] ■ 3,7- 二甲基 -2,6- 辛二烯酸 (香叶酸)

[0094] ■ 10- 十一碳烯酸

[0095] ■ 2,4- 己二烯酸 (山梨酸)

[0096] ■ 反式, 反式 -2,4- 己二烯 -1- 醇 (山梨醇)

[0097] ■ 氰化钠

[0098] 使用的其他材料

[0099] ■ 溴化丁基橡胶: 溴化处理的异丁烯 - 异戊二烯共聚物, 得自瑞士弗里堡朗盛公司 (Lanxess (Frieberg, Switzerland))

[0100] ■ OPPANOL B15 聚合物: 聚异丁烯 (中等分子量 80Kg/mol 的非官能化的合成橡胶), 得自新泽西州弗洛勒姆帕克巴斯夫公司 (BASF (Florham Park NJ))

[0101] ■ GLISSOPAL 1000: 非官能化的聚异丁烯 (低分子量 1000g/mol), 得自新泽西州弗洛勒姆帕克巴斯夫公司 (BASF (Florham Park NJ))

[0102] ■ 2,4- 双 - 三氯甲基 -6(4- 甲氧基 - 苯基) -S- 三嗪

[0103] ■ 二烯丙基丙二酸二乙酯 (马萨诸塞州沃德希尔阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA))

[0104] ■ 氢化铝锂 (马萨诸塞州沃德希尔阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA))

[0105] ■ 氢氧化钠 (新泽西州吉布斯敦 EMD 公司 (EMD, Gibbstown, NJ))

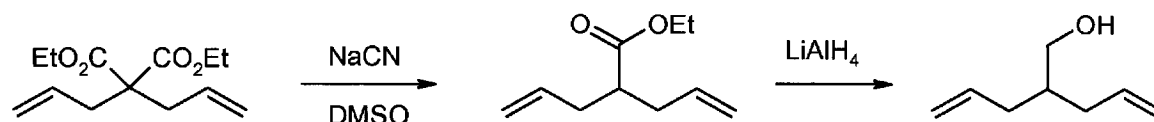
[0106] ■ 2-烯丙基-4-戊烯-1-醇 (详细合成工序如下)

[0107] ■ 2-烯丙基-4-戊烯酸 (详细合成工序如下)

[0108] ■ Hostaphan[®] 3SAB: 涂底漆的聚酯膜, 得自南卡罗来纳州格里尔三菱公司 (Mitsubishi, Greer SC)

[0109] 2-烯丙基-4-戊烯-1-醇的制备

[0110]



[0111] 部分 I: 2-烯丙基-4-戊烯酸乙酯的制备

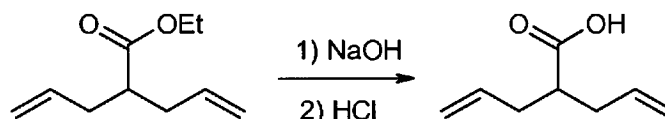
[0112] 按照 A. L. J. Beckwith 和 G. Moad (《美国化学会志》, 珀金汇刊 II, 1975 年, 第 1726-1733 页 (J. Chem. Soc. Perkin II, 1975, 1726-1733)) 的工序, 搅拌溶于 75mL 二甲基亚砜中的二烯丙基丙二酸二乙酯 (30.0g, 125mmol) 和氰化钠 (12.0g, 0.24mol) 的混合物, 并在 155°C 下加热 6 小时, 然后让其冷却至室温。加入 100mL 水之后, 用 6 份 50mL 份量的石油醚提取混合物。用 50mL 水将混合的石油醚提取物洗涤一次, 在碳酸钾上干燥, 过滤, 并在减压下挥去溶剂, 留下 18.8g 浅黄色油。将油蒸馏, 在 79-82°C 的温度和 5mm 的压力下收集产物, 获得 14.6g 无色油状的 2-烯丙基-4-戊烯酸乙酯, 通过 NMR 分析确认它的结构。

[0113] 部分 II: 2-烯丙基-4-戊烯-1-醇的制备

[0114] 在 30 分钟内向搅拌着的溶于二乙醚 (125mL) 的 2-烯丙基-4-戊烯酸乙酯 (如上制备, 14.5g, 86.2mmol) 溶液中缓慢加入一部分氢化铝锂 (3.3g, 87mmol), 产生强烈的气体逸出。氢化铝锂添加完成时, 在室温下将反应混合物再搅拌 1 小时, 然后非常缓慢地加入 3.5mL 水。然后加入 7mL 的 10 重量% 氢氧化钠水溶液, 随后再加入 10mL 水。通过过滤从无色溶液中移除沉淀的白色固体。在减压下从溶液中移除溶剂, 留下 10.1g 无色油状的 2-烯丙基-4-戊烯-1-醇, 通过 NMR 分析确认它的结构。

[0115] 2-烯丙基-4-戊烯酸的制备

[0116]



[0117] 向搅拌着的溶于 50mL 甲醇和 2mL 水的 2-烯丙基-4-戊烯酸乙酯 (如上制备, 9.0g, 54mmol) 溶液中加入氢氧化钠 (2.5g, 63mmol, 得自 EMD 公司)。将溶液搅拌 15 小时, 然后在回流温度下加热 2 小时。反应混合物冷却至室温后, 在减压下移除溶剂。向残余物中加入 75mL 二乙醚和 10mL 浓缩盐酸。在室温下将混合物搅拌 10 分钟, 然后分离各层, 将二乙醚层置于硫酸镁上干燥。过滤移除硫酸镁后, 在减压下移除溶剂, 留下 4.1g 无色油状的 2-烯丙基-4-戊烯酸, 通过 NMR 分析确认它的结构。

[0118] 聚合物的制备

[0119] 聚合物 1-二烯丙基胺改性的聚异丁烯甲苯溶液

[0120] 在装有回流冷凝器、温度计和氮气入口的三颈圆底烧瓶中装入 EXXPRO 3745 共聚物 (6.17g)、二烯丙基胺 (0.37g)、TEA (0.31g) 和甲苯 (55.49g)。在室温下和氮气气氛下用磁力搅拌棒搅拌烧瓶的内容物。待所有组分完全溶解后,将烧瓶加热至 105℃。5 小时后,反应物冷却至室温,用烧结的漏斗 (5 μm 孔尺寸) 进行真空过滤,以移除反应过程中形成的 HBr-TEA 盐。将滤液倾注到丙酮中,以使改性的聚合物凝结。用新鲜的丙酮将分离的聚合物洗涤三次,以移除残余的二烯丙基胺和 TEA。然后过滤聚合物,并在真空烘箱中于 50℃ 下干燥 12 小时,然后冷却至室温。

[0121] 聚合物 2- 二烯丙基胺改性的无溶剂聚异丁烯

[0122] 聚合物 2 的制备方式如下:在 Brabender 密炼机中于 50℃ 下混合 14g EXXPRO 3745 和 6g OPPANOL B15 聚异丁烯,其中辊刀附件的旋转速率为 100rpm。混合 8 分钟后,将 1.32g 二烯丙基胺逐滴加入混合物中,再混合 5 分钟。然后加入 2g ESCOREZ-1310 增粘剂和 2.2g GLISSOPAL G1000 增塑剂,混合 5 分钟。从密炼机中取出所得的混合物,冷却至室温。

[0123] 聚合物 3- 使用溴化丁基橡胶经二烯丙基胺改性的 PIB

[0124] 在装有回流冷凝器、温度计和氮气入口的三颈圆底烧瓶中装入溴化丁基橡胶 (5.0g)、二烯丙基胺 (0.28g)、TEA (0.23g) 和甲苯 (45.00g)。从此处开始往后的工序遵循针对聚合物 1 所述。

[0125] 聚合物 4- 使用溴化丁基橡胶经金合欢醇改性的 PIB

[0126] 在装有回流冷凝器、温度计和氮气入口的三颈圆底烧瓶中装入溴化丁基橡胶 (15.0g)、金合欢醇 (1.14g)、TBAB (0.55g) 和甲苯 (135.00g)。从此处开始往后的工序遵循针对聚合物 1 所述,不同的是用丙酮移除残余的金合欢醇和 TBAB。

[0127] 聚合物 5- 使用溴化丁基橡胶合成经香叶醇改性的 PIB

[0128] 在装有回流冷凝器、温度计和氮气入口的三颈圆底烧瓶中装入溴化丁基橡胶 (15.0g)、香叶醇 (0.79g)、TBAB (0.55g) 和甲苯 (135.00g)。从此处开始往后的工序遵循针对聚合物 1 所述,不同的是用丙酮移除残余的香叶醇和 TBAB。

[0129] 聚合物 6- 使用溴化丁基橡胶经香叶酸改性的 PIB

[0130] 在装有回流冷凝器、温度计和氮气入口的三颈圆底烧瓶中装入溴化丁基橡胶 (15.0g)、香叶酸 (0.86g)、TBAB (0.55g) 和甲苯 (135.00g)。从此处开始往后的工序遵循针对聚合物 1 所述,不同的是用丙酮移除残余的香叶酸和 TBAB。

[0131] 聚合物 7- 使用溴化丁基橡胶经 10- 十一碳烯酸改性的 PIB

[0132] 在装有回流冷凝器、温度计和氮气入口的三颈圆底烧瓶中装入溴化丁基橡胶 (15.0g)、10- 十一碳烯酸 (0.95g)、TBAB (0.55g) 和甲苯 (135.00g)。在室温下和氮气气氛下用磁力搅拌棒搅拌烧瓶的内容物。从此处开始往后的工序遵循针对聚合物 1 所述,不同的是用丙酮移除残余的 10- 十一碳烯酸和 TBAB。

[0133] 聚合物 8- 使用溴化丁基橡胶经反式,反式 -2,4- 己二烯 -1- 醇改性的 PIB

[0134] 在装有回流冷凝器、温度计和氮气入口的三颈圆底烧瓶中装入溴化丁基橡胶 (15.0g)、反式,反式 -2,4- 己二烯 -1- 醇 (0.40g)、TBAB (0.55g) 和甲苯 (135.00g)。在室温下和氮气气氛下用磁力搅拌棒搅拌烧瓶的内容物。从此处开始往后的工序遵循针对聚合物 1 所述,不同的是用丙酮移除残余的反式,反式 -2,4- 己二烯 -1- 醇和 TBAB。

[0135] 聚合物 9- 使用溴化丁基橡胶经 2,4- 己二烯酸改性的 PIB

[0136] 在装有回流冷凝器、温度计和氮气入口的三颈圆底烧瓶中装入溴化丁基橡胶 (15.0g)、2,4-己二烯酸 (0.46g)、TBAB(0.55g) 和甲苯 (135.00g)。在室温下和氮气气氛下用磁力搅拌棒搅拌烧瓶的内容物。从此处开始往后的工序遵循针对聚合物 1 所述,不同的是用丙酮移除残余的 2,4-己二烯酸和 TBAB。

[0137] 聚合物 10- 使用溴化丁基橡胶经 2- 烯丙基 -4- 戊烯 -1- 醇改性的 PIB

[0138] 在装有回流冷凝器、温度计和氮气入口的三颈圆底烧瓶中装入溴化丁基橡胶 (15.0g)、2- 烯丙基 -4- 戊烯 -1- 醇 (0.52g)、TBAB(0.55g) 和甲苯 (135.00g)。在室温下和氮气气氛下用磁力搅拌棒搅拌烧瓶的内容物。从此处开始往后的工序遵循针对聚合物 1 所述,不同的是用丙酮移除残余的 2- 烯丙基 -4- 戊烯 -1- 醇和 TBAB。

[0139] 聚合物 11- 使用溴化丁基橡胶经 2- 烯丙基 -4- 戊烯酸改性的 PIB

[0140] 在装有回流冷凝器、温度计和氮气入口的三颈圆底烧瓶中装入溴化丁基橡胶 (15.0g)、2- 烯丙基 -4- 戊烯酸 (0.58g)、TBAB(0.55g) 和甲苯 (135.00g)。在室温下和氮气气氛下用磁力搅拌棒搅拌烧瓶的内容物。从此处开始往后的工序遵循针对聚合物 1 所述,不同的是用丙酮移除残余的 2- 烯丙基 -4- 戊烯酸和 TBAB。

[0141] 实例 1-4 和对照组合物 C1-C4

[0142] 粘合剂组合物的制备方式如下:将具有 400 份甲苯、0.2pph (每 100 份聚合物中的份数) 光交联剂 (2,4- 双 - 三氯甲基 -6(4- 甲氧基 - 苯基) -S- 三嗪) 以及表 3 中所示的以 pph 为单位的不同量的增粘剂 (ESCOREZ1310) 和增塑剂 (GLISSOPAL 1000) 的 100 份聚合物 1 放入 100mL 广口瓶中。给广口瓶盖盖盖子,并在滚磨机上混合过夜。用刮刀将所得组合物涂覆到 6 英寸 × 25 英寸的聚酯膜背衬条 (**Hostaphan[®]** 3SAB) 上,湿涂层厚度为约 15 密耳。在设定为 70℃ 的烘箱中将涂覆的膜干燥 20 分钟,以提供具有 2 密耳粘合剂涂层厚度的条带。使用 UV 处理器 (马里兰州盖瑟斯堡辐深紫外系统有限公司 (Fusion UV System, Inc., Gaithersburg, MD)),通过用 UV 光 (400mJ/cm², UVB) 辐射而使经涂覆的条带固化。

[0143] 还制备了具有相同含量和类型的增粘剂和增塑剂且采用未改性的 EXXPRO 3745 的甲苯溶液的对照组合物 (C1、C2、C3、C4),并将其涂布到条带上。未加入交联剂。在 23℃、50% RH 下对条带进行调节,然后在 Santoprene™ 上进行 90° 剥离粘附力测试并在不锈钢上进行剪切强度测试。测试结果示于表 2 中。

[0144] 表 2- 粘合剂组合物和性质

[0145]

实	ESCOR	GLISSOP	Santoprene 上	失	23℃、	失
---	-------	---------	--------------	---	------	---

[0146]

例	EZ 1310 (pph)	AL 1000 (pph)	的剥离粘附力 (N/dm)	效 模 式	50%RH 下的 剪切力(min)	效 模 式
C1	10	0	39	CO H	>10,000	--
C2	20	0	51	CO H	5,000	CO H
C3	10	10	73	CO H	3,500	CO H
C4	20	10	22	CO H	3,000	CO H
1	10	0	3	AD H	>10,000	--
2	20	0	3	AD H	>10,000	--
3	10	10	3	AD H	>10,000	--
4	20	10	3	AD H	>10,000	--

[0147] 实例 5-6- 紫外线暴露对性质的影响

[0148] 如实例 3 中所述制备胶带,区别在于紫外线能量的暴露量不同,从而得到不同的交联密度。粘合剂性质示于表 3 中。

[0149] 表 3- 不同紫外线暴露量下的粘合剂性质

[0150]

实 例	紫外线暴露 (毫焦耳/平方厘 米)	Santoprene 上 的剥离粘附力 (N/dm)	失效模 式	室温 剪切力 (min)	失效 模式
3	400	3	ADH	>10,000	无

[0151]

5	200	6	ADH	>10,000	无
6	100	21	ADH	>10,000	无

[0152] 实例 7-9

[0153] 如实例 3 所述制备实例 7-8 的粘合剂组合物并将其涂布到条带上,不同的是与聚合物 1 一起添加表 5 中所示的不同量的非官能化的中等分子量聚异丁烯 (OPPANOL B15),并且光交联剂的量不同。ESCOREZ 1310 增粘剂和 Glissopal 1000 增塑剂的量均保持为 10pph。系统中的聚异丁烯总量仍然是 100 份,但改性的和未改性的聚异丁烯的量有所变化,如表 4 中以份为单位(每 100 份聚合物中的份数)所示。

[0154] 对于实例 9 而言,如针对实例 7 所述制备粘合剂组合物并将其涂布到条带上,不同的是将聚合物 2 溶解于 400 份甲苯中以形成 20%固体的溶液。然后将 15g 溶液装入玻璃小瓶中,与 3.5mg 交联剂(2,4-双-三氯甲基-6(4-甲氧基-苯基)-S-三嗪)混合并进行涂布。实例 7-9 的测试结果示于表 4 中。

[0155] 表 4- 具有不同交联密度的粘合剂的性质

[0156]

实例	聚合物量 (份数)	Oppanol B15 PIB (pph)	交联剂 (pph)	Santoprene 上的剥离粘附力 (N/dm)	失效模式	室温剪切力 (min)	失效模式
3	100	0	0.2	3	ADH	>10,000	无
7	70	30	0.14	11	ADH	>10,000	无
8	40	60	0.08	33	ADH	>10,000	无
9*	70	30	0.14	10	ADH	>10,000	无

[0157] * 用聚合物 2 制备

[0158] 实例 10-11

[0159] 如实例 8 中所述制备胶带,区别在于紫外线暴露量不同,以改变粘合剂的交联密度。在室温和 70°C 下测试胶带的剪切力,并测试胶带在各种基材上的 90° 剥离粘附性质。测试结果分别示于表 5 和 6 中。

[0160] 表 5- 不同交联密度下的剪切性质

[0161]

实例	紫外线暴露 (毫焦耳/平方厘米)	23℃、 50%RH 下的 剪切力(min)	失效 模式	70℃下的 剪切力 (min)	失效 模式
8	400	>10,000	无	>10,000	无
10	200	>10,000	无	>10,000	无
11	100	7,700	COH	>10,000	无

[0162] 表 6- 在各种基材上的剥离性质

实例	90°剥离粘附力(N/dm)						失效模 式
	HDP E	PP	EPD M	Santopre ne	SS	玻 璃	
8	23	44	42	33	45	39	ADH
10	19	34	50	47	53	45	ADH
11	22	43	58	49	54	38	ADH

[0164] 实例 12

[0165] 如实例 3 中所述用聚合物 3 制备粘合剂组合物,并用该组合物制备胶带。在 23℃、50% RH 下测试胶带的剪切强度,并测试胶带在各种基材上的 90° 剥离粘附性质。测试结果示于表 7 中。

[0166] 表 7- 具有由聚合物 3 形成的粘合剂的胶带的粘附性质

[0167]

实	23℃下的	失	90°剥离粘附力(N/dm)	失效
---	-------	---	----------------	----

[0168]

例	剪切力 (min)	效 模 式	HDP E	PP	EPD M	Santopre ne	SS	玻 璃	模式
12	>10,000	无	13	35	44	35	32	40	无

[0169] 实例 13-15

[0170] 分别如实例 4、7 和 8 中所述制备实例 13-15 的粘合剂组合物和胶带,不同的是改性的 PIB 为聚合物 4。23℃、50% RH 下的剪切力测试结果和剥离粘附力测试结果示于表 8 中。

[0171] 表 8- 使用聚合物 4 的胶带的粘附性质

[0172]

实例	23℃下的剪切力(min)	失效模式	90°剥离粘附力(N/dm)						失效模式
			HDP E	P P	EPD M	Santoprene	SS	玻璃	
13	5000	COH, 2B	24	39	48	52	31	23	ADH
14	1200	COH	16	26	49	45	33	17	ADH
15	540	COH	12	20	35	31	35	24	ADH

[0173] 实例 16-18

[0174] 分别如实例 13-15 中所述制备实例 16-18 的粘合剂组合物和胶带,不同的是改性的 PIB 为聚合物 5。23℃、50% RH 下的剪切力测试结果和剥离粘附力测试结果示于表 9 中。

[0175] 表 9- 使用聚合物 5 的胶带的粘附性质

[0176]

实	室温剪	失效模	90°剥离粘附力(N/dm)						失效
---	-----	-----	----------------	--	--	--	--	--	----

[0177]

例	切力 (min)	式	HDP E	P P	EPD M	Santoprene	SS	玻璃	模式
16	4100	COH, 2B	25	38	74	75	45	35	ADH
17	2600	COH, 2B	14	32	46	51	26	9	ADH
18	800	COH	17	30	42	37	22	15	ADH

[0178] 实例 19-21

[0179] 分别如实例 13-15 中所述制备实例 19-21 的粘合剂组合物和胶带,不同的是改性的 PIB 为聚合物 6。23℃、50% RH 下的剪切力测试结果和剥离粘附力测试结果示于表 10 中。

[0180] 表 10- 使用聚合物 6 的胶带的粘附性质

[0181]

实例	室温剪切力(min)	失效模式	90°剥离粘附力(N/dm)						失效模式
			HDP E	P P	EPD M	Santoprene	SS	玻璃	
19	>10,000	无	14	4 2	31	51	30	21	AD H
20	2600	COH, 2B	27	5 2	59	65	48	36	AD H
21	730	COH	34	7 1	45	43	93	57	AD H

[0182] 实例 22-24

[0183] 分别如实例 13-15 中所述制备实例 22-24 的粘合剂组合物和胶带,不同的是改性的 PIB 为聚合物 7。23℃、50% RH 下的剪切力测试结果和剥离粘附力测试结果示于表 11 中。

[0184] 表 11- 使用聚合物 6 的胶带的粘附性质

[0185]

实例	室温剪切力(min)	失效模式	90°剥离粘附力(N/dm)						失效模式
			HDP E	P P	EPD M	Santoprene	SS	玻璃	
22	7100	COH, 2B	27	6 6	58	66	59	38	AD H
23	2600	COH, 2B	35	7 6	62	68	67	55	AD H
24	700	COH	46	6 9	47	44	10 7	12	AD H

[0186] 实例 25-26

[0187] 用聚合物 8 如表 12 中所述制备实例 25-26 的粘合剂组合物和胶带。23℃、50% RH 下的剪切力测试结果和剥离粘附力测试结果示于表 13 中。

[0188] 表 12- 使用聚合物 8 的胶带组成和固化条件

[0189]

实例	聚合物量 (份数)	Oppanol B15 PIB (pph)	增粘剂 Escorez 5340 (pph)	交联剂 (pph)	紫外线暴露 (毫焦耳/平方厘米)
25	100	0	20	0.2	400
26	70	30	20	0.2	400

[0190] 表 13- 使用聚合物 8 的胶带的粘附性质

[0191]

实	室温剪切	失效	90°剥离粘附力(N/dm)	失效
---	------	----	----------------	----

[0192]

例	力(min)	模式	HDP E	PP	EPD M	Santoprene	SS	玻璃	模式
25	>10,000	无	17	26	36	68	50	24	AD H
26	>10,000	无	15	19	27	68	40	11	AD H

[0193] 实例 27-28

[0194] 分别如实例 25-26 中所述制备实例 27-28 的粘合剂组合物和胶带,不同的是改性的 PIB 为聚合物 9。23℃、50% RH 下的剪切力测试结果和剥离粘附力测试结果示于表 14 中。

[0195] 表 14- 使用聚合物 9 的胶带的粘附性质

[0196]

实例	室温剪切力(min)	失效模式	90°剥离粘附力(N/dm)						失效模式
			HDP E	PP	EPD M	Santoprene	SS	玻璃	
27	>10,000	无	33	43	47	64	69	44	AD H
28	>10,000	无	24	57	63	75	70	57	AD H

[0197] 实例 29-30

[0198] PIB 为聚合物 10。23℃、50% RH 下的剪切力测试结果和剥离粘附力测试结果示于表 15 中。

[0199] 表 15- 使用聚合物 10 的胶带的粘附性质

[0200]

实	室温剪切	失	90°剥离粘附力(N/dm)						失效
---	------	---	----------------	--	--	--	--	--	----

[0201]

例	力(min)	效 模 式	HDP E	PP	EPD M	Santoprene	SS	玻 璃	模式
29	>10,000	无	22	66	28	47	51	37	AD H
30	8,300	CO H	29	62	47	63	51	37	AD H

[0202] 实例 31-32

[0203] 分别如实例 25-26 中所述制备实例 31-32 的粘合剂组合物和胶带,不同的是改性的 PIB 为聚合物 11。23℃、50% RH 下的剪切力测试结果和剥离粘附力测试结果示于表 16 中。

[0204] 表 16- 使用聚合物 11 的胶带的粘附性质

[0205]

实例	室温剪切力(min)	失效模式	90°剥离粘附力(N/dm)						失效模式
			HDP E	PP	EPD M	Santoprene	SS	玻璃	
31	>10,000	无	14	40	41	87	55	10	AD H
32	7,100	CO H	26	57	61	96	62	71	AD H

[0206] 实例 33-50

[0207] 通过只使用聚合物和交联剂（没有增粘剂或增塑剂）而确定聚合物 1 和 2-11 的凝胶含量。通过将 100 份聚合物溶解于 400 份甲苯中并加入以 ppH 为单位示出的量的交联剂而制备每种组合物。交联剂 I 为 2,4-双-三氯甲基-6(4-甲氧基-苯基)-S-三嗪, 交联剂 II 为二苯甲酮。将每种组合物以指定的厚度涂覆到样品上, 并在设定为 70℃ 的烘箱中干燥。用表 17 中所示的紫外线能量固化组合物。如测试方法中所述确定每种固化的组合物的凝胶含量。

[0208] 表 17- 凝胶百分比测试结果

[0209]

实例	聚合物	交联剂	交联剂重量%	厚度 (密耳)	紫外线能量 (毫焦耳/平方厘米)	凝胶含量 (重量%)
33	1	I	0.2	2	400	85
34	1	I	0.2	6	400	73
35	1	I	0.2	2	200	67
36	1	I	0.2	2	100	31
37	1	II	0.2	2	1000	75
38	1	II	0.2	2	500	86
39	1	II	0.2	2	250	47
40	3	I	0.2	2	400	73
41	3	I	0.2	2	200	70
42	3	I	0.2	2	100	67
43	4	I	0.2	2	400	52
44	5	I	0.2	2	400	58
45	6	I	0.2	2	400	61
46	7	I	0.2	2	400	54
47	8	I	0.2	2	400	58
48	9	I	0.2	2	400	60
49	10	I	0.2	2	400	55
50	11	I	0.2	2	400	37

[0210] 本发明用以下实施例进行说明。

[0211] 本发明的实施例：

[0212] 1. 一种粘合剂组合物,包含:a) 具有可自由基聚合的烯键式不饱和侧基的异丁烯共聚合物,b) 增粘剂,和 c) 光交联剂。

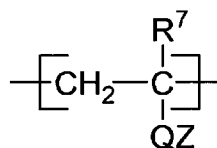
[0213] 2. 实施例 1 的粘合剂组合物包含大于 0 重量%但小于 20 重量%的具有可自由基聚合的烯键式不饱和侧基的聚合单体单元。

[0214] 3. 实施例 2 的粘合剂组合物,其中具有可自由基聚合的烯键式不饱和侧基的聚合单体单元为异戊二烯单体单元。

[0215] 4. 实施例 1 的粘合剂组合物,其中可自由基聚合的烯键式不饱和基团为烯基。

[0216] 5. 实施例 2 的粘合剂组合物, 其中具有可自由基聚合的烯键式不饱和侧基的单体单元由下式表示:

[0217]



[0218] 其中 Q 为二价连接基团, R^7 为 H 或 CH_3 , 并且 Z 为可自由基聚合的烯键式不饱和侧基。

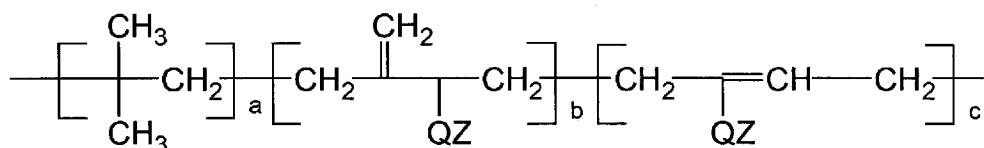
[0219] 6. 实施例 1 至 5 中任一项的粘合剂组合物, 每 100 重量份所述共聚物包含大于 0 至 150 重量份的所述增粘剂。

[0220] 7. 实施例 1 至 5 中任一项的粘合剂组合物, 每 100 重量份所述共聚物包含 10 至 100 重量份的所述增粘剂。

[0221] 8. 实施例 1 至 7 中任一项的粘合剂组合物, 其中光交联剂选自醛; 酮; 醌; 噻吨酮和发色团取代的乙烯基卤代甲基对称三嗪光交联剂。

[0222] 9. 前述实施例中任一项的粘合剂组合物, 其中共聚物由下式表示:

[0223]

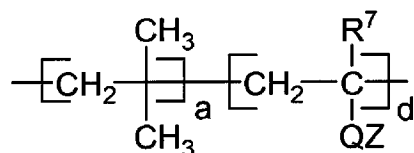


[0224] 其中 a 为至少 20, 并且 b 和 c 中的至少一者为至少 1,

[0225] Q 为二价连接基团, Z 为可自由基聚合的烯键式不饱和侧基。

[0226] 10. 前述实施例中任一项的粘合剂组合物, 其中共聚物由下式表示:

[0227]

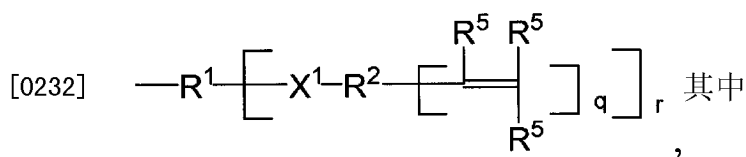


[0228] 其中 a 和 d 为至少 1, Q 为多价连接基团, R^7 为 H 或 CH_3 , 并且 Z 为可自由基聚合的烯键式不饱和侧基。

[0229] 11. 前述实施例中任一项的粘合剂组合物, 其中共聚物具有 50,000 至 5,000,000 的分子量 (Mw)。

[0230] 12. 实施例 5 的粘合剂组合物, 其中 Z 为包含烯基的基团。

[0231] 13. 实施例 5 的粘合剂组合物, 其中 -Q-Z 部分由下式表示:



[0233] R^1 为多价亚烷基或亚芳基, X^1 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}_2\text{C}-$ 、 $-\text{NR}^4-$, 其中 R^4 为 H 或 C_1-C_4 烷基, 或 $-\text{R}^2-\text{C}(\text{R}^5) = \text{CR}^5_2$; R^2 为多价亚烷基或亚芳基, 每个 R^5 独立地选自 H 或 C_1-C_4 烷基, 并且 R^5 基团中的任何两个可以合在一起形成碳环, r 为 1 至 5, q 为 1 或 2。

[0234] 14. 实施例 5 的粘合剂组合物, 其中 Q-Z 由下式表示:

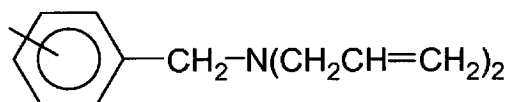
[0235] $-R^1-X^1-R^2-(-CH=CH_2)_q$,

[0236] 其中 R^1 为多价亚烷基或亚芳基, X^1 为 $-O-$ 、 $-O_2C-$ 、 $-NR^4-$, 其中 R^4 为 H 或 C_1-C_4 烷基, 或 $-R^2-C(R^5)=CR^5_2$; 并且 R^2 为多价亚芳基或亚烷基, q 为 1 或 2, R^5 独立地为 H 或 C_1 至 C_4 烷基

[0237] 15. 实施例 14 的粘合剂组合物, 其中 R^1 为二价亚烷基或亚芳基, R^2 为二价亚烷基。

[0238] 16. 实施例 5 的粘合剂组合物, 其中 -Q-Z 为

[0239]



[0240] 17. 实施例 5 的粘合剂组合物, 其中 -Q-Z 衍生自萜烯醇或酸。

[0241] 18. 交联的前述实施例中任一项的粘合剂组合物。

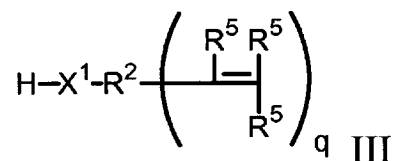
[0242] 19. 一种粘合剂制品, 其包含位于背衬上的交联的实施例 18 的粘合剂组合物。

[0243] 20. 实施例 1 至 17 中任一项的粘合剂组合物, 其中粘合剂为热熔粘合剂。

[0244] 21. 实施例 1 至 17 中任一项的粘合剂组合物, 其中所述具有可自由基聚合的烯键式不饱和侧基的异丁烯共聚物通过用亲核烯键式不饱和化合物对卤化的异丁烯共聚物进行亲核取代制备而成。

[0245] 22. 实施例 21 的粘合剂组合物, 其中亲核烯键式不饱和化合物由下式表示:

[0246]



[0247] 其中

[0248] X^1 为 $-O-$ 、 $-O_2C-$ 、 $-NR^4-$, 其中 R^4 为 H 或 C_1-C_4 烷基, 或 $-R^2-C(R^5)=CR^5_2$; R^2 为多价饱和或不饱和亚烷基或亚芳基, 每个 R^5 独立地选自 H 或 C_1-C_4 烷基, 并且 R^5 基团中的任何两个可以合在一起形成碳环。

[0249] 23. 实施例 22 的粘合剂组合物, 其中亲核烯键式不饱和化合物为萜烯醇或萜烯酸。