



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106414642 B

(45)授权公告日 2019.04.05

(21)申请号 201580028608.8

(22)申请日 2015.05.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106414642 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(30)优先权数据

62/004,257 2014.05.29 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.11.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/032380 2015.05.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/183782 EN 2015.12.03

(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 河成元 B·N·加达姆

M·F·埃里斯 李海承

J·R·雅各布森

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会 侯宝光

(51)Int.Cl.

C09J 151/00(2006.01)

C08F 265/06(2006.01)

C08F 2/38(2006.01)

(56)对比文件

W0 2005113699 A1,2005.12.01,

CN 101649165 A,2010.02.17,

US 2014039083 A1,2014.02.06,

审查员 潘科明

权利要求书1页 说明书22页

(54)发明名称

具有受控分子量的丙烯酸类粘合剂组合物

(57)摘要

本发明提供了一种用于制备丙烯酸酯粘合剂的方法,所述方法的步骤为部分聚合单体混合物以提供具有高分子量溶质共聚物的浆料聚合物组合物。该第一浆料组合物经过再次聚合以提供具有低分子量共聚物的第二浆料聚合物组合物。所述第二浆料聚合物组合物提供有交联剂并且进一步聚合以提供粘合剂组合物。

1. 一种制备丙烯酸类粘合剂共聚物的方法,所述方法包括以下步骤:
 - a) 部分聚合(甲基)丙烯酸酯单体混合物至0.1至25%的转化率以生成包含具有300,000至3,000,000的 M_w 的高 M_w 溶质共聚物以及未反应的溶剂单体的第一浆料共聚物;
 - b) 向所述第一浆料添加链转移剂和引发剂并部分聚合以生成包含所述高 M_w 溶质共聚物、具有1,000-100,000的 M_w 的低 M_w 溶质共聚物以及未反应的溶剂单体的第二浆料聚合物;
 - c) 猝灭所述链转移剂,并添加交联剂、光引发剂和任选的增粘剂并使所述混合物光聚合以生成粘合剂共聚物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述交联剂为多官能丙烯酸酯。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述交联剂为卤代三嗪。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述(甲基)丙烯酸酯单体混合物包含:
 - a) 50-99.9重量份的(甲基)丙烯酸酯单体;
 - b) 0.1-15重量份的丙烯酸单体;
 - c) 0至50重量份的(其他)极性单体。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤c)的所述粘合剂共聚物包含高 M_w 共聚物、低 M_w 共聚物以及交联丙烯酸酯共聚物。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述交联剂为夺氢型交联剂。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤c)的所述粘合剂共聚物产物包含5-20重量%的高 M_w 共聚物、5-30重量%的低 M_w 共聚物以及50-90重量%的交联丙烯酸酯共聚物。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中聚合步骤b)为绝热聚合。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述交联剂包括可聚合的夺氢型光交联剂。
10. 一种粘合剂组合物,所述粘合剂组合物通过根据权利要求1-9中任一项所述的方法制备。
11. 一种粘合剂制品,所述粘合剂制品包括位于背衬上的根据权利要求10所述的粘合剂组合物的层。

具有受控分子量的丙烯酸类粘合剂组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2014年5月29日提交的美国临时专利申请No.62/004257的权益,该申请的公开内容全文以引用方式并入本文。

背景技术

[0003] 事实上,压敏胶带在家庭和工作场所中随处可见。最简单构造的压敏胶带包括粘合剂和背衬,整体构造在使用温度下是发粘的并且仅使用适度压力来附着到多种基底以形成粘结。以此方式,压敏胶带构成了完整的、独立成套的粘结体系。

[0004] 根据压敏胶带协会,已知粘合剂具有包括以下的特性:(1)不超过手指压力的附着性,(2)足以保持到附着物上的能力,以及(3)足以干净地从附着物移除的内聚强度。已发现的可很好地用作粘合剂的材料包括经过设计和配制以表现出所需粘弹性特性的聚合物,从而导致粘着力、剥离附着力和剪切保持力的期望的平衡。

[0005] 这些要求一般借助于设计用来单个测量粘着力、附着力(剥离强度)和内聚力(剪切保持力)的测试来进行评估,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《附着力和粘合剂技术:概论》(Adhesion and Adhesives Technology:An Introduction)第2版中所指明。这些测量合在一起构成了通常用于表征粘合剂的特性的平衡。

[0006] 已知丙烯酸类粘合剂具有良好的性能,但人们一直在努力增大分子量以改善内聚强度。然而,增大分子量会降低粘合剂的粘着力。

发明内容

[0007] 本公开提供包含高分子量(甲基)丙烯酸类共聚物、低分子量(甲基)丙烯酸类共聚物、交联(甲基)丙烯酸类共聚物的混合物的新型粘合剂组合物。

[0008] 本公开还提供包含高分子量(甲基)丙烯酸类溶质共聚物、低分子量(甲基)丙烯酸类溶质共聚物、交联剂和(甲基)丙烯酸类溶剂单体的混合物的新型浆料聚合物组合物,该混合物在光聚合时产生粘合剂组合物。

[0009] 本公开的粘合剂提供了粘着力、剥离附着力和剪切保持力的期望的平衡,并且还符合Dahlquist标准;即在施加温度(通常为室温)下在1Hz频率下粘合剂的模量小于 3×10^6 达因/厘米。粘合剂在内聚强度方面有所改善,并且没有牺牲粘着力。

[0010] 在一种方法中,可制备高 M_w 和低 M_w (甲基)丙烯酸酯共聚物,与溶剂(甲基)丙烯酸酯单体、交联剂以及光引发剂混合,然后进行光聚合以生成(甲基)丙烯酸酯粘合剂组合物。

[0011] 本公开还提供一种制备丙烯酸类粘合剂的方法,该方法包括部分聚合单体混合物,以提供具有高分子量溶质共聚物的浆料聚合物组合物。该第一浆料组合物经过再次聚合以提供具有低分子量共聚物的第二浆料聚合物组合物。所述第二浆料聚合物组合物提供有交联剂并且进一步聚合以提供粘合剂组合物。

[0012] 本公开也提供从本文所述的可交联组合物(例如浆料组合物)制得的压敏粘合剂,

以及包括例如这种粘合剂的涂层的压敏粘合剂制品。本公开的压敏粘合剂(交联的组合物)提供粘着力、剥离附着力和剪切保持力的期望的平衡;并且进一步符合Dahlquist标准,即在施加温度(通常为室温)下在1Hz频率下粘合剂的模量小于 3×10^6 达因/厘米。

[0013] 在本专利申请中,“预粘合剂”是指包含低 M_w 溶质共聚物、高 M_w 溶质共聚物、单体混合物和交联剂的浆料聚合物组合物。可使预粘合剂交联以形成压敏粘合剂。

[0014] “浆料组合物”指一种或多种溶质共聚物在一种或多种溶剂单体中的溶液,所述组合物在22°C下具有500至20,000cP的粘度。

[0015] 在本文中,“(甲基)丙烯酰基”包括(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺。

[0016] 在本文中,“(甲基)丙烯酸类”包括甲基丙烯酸类和丙烯酸类两者。

[0017] 在本文中,“(甲基)丙烯酸酯”包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯两者。

[0018] 术语“烃基”意指饱和或不饱和的直链、支链、环状或多环烃基。除非另外指出,烃基通常含有至多30个碳原子,通常至多20个碳原子,并且甚至更通常至多10个碳原子。该术语用于涵盖烷基、烯基、炔基,以及环状基团(例如脂环族和芳族基团)。

[0019] 术语“杂烃基”意指具有由诸如O、S或N的链中杂原子取代的至少一个链碳原子(即链中的)的饱和或不饱和直链、支链、环状或多环烃基(除非另外指出,通常含有至多30个碳原子)。

[0020] 术语“(杂)烃基”包括烃基和杂烃基。

[0021] 术语“脂环族基团”意为特性类似于脂族基团特性的环状烃基团。术语“芳族基团”或“芳基基团”是指单核或多核芳香烃基团。

[0022] 在本文中,“烷基”包括直链、支链和环状烷基,并切包括未取代的和取代的烷基两者。除非另外指明,否则烷基基团通常包含1至20个碳原子。如本文所用的“烷基”的示例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基、叔丁基、异丙基、正辛基、2-辛基、正庚基、乙基己基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基和降冰片基等。除非另外指明,否则烷基基团可以为一价或多价的。

具体实施方式

[0023] 本公开提供包含浆料聚合物组合物的预粘合剂组合物,所述浆料聚合物组合物包含低 M_w 溶质共聚物、高 M_w 溶质共聚物、单体混合物和交联剂。可使预粘合剂交联以形成压敏粘合剂。

[0024] 在一个实施方案中,可制备包含具有300,000至3,000,000的 M_w 的高 M_w 溶质共聚物、具有300-300,000的 M_w 的低 M_w 溶质共聚物、溶剂单体、交联剂、任选的增粘剂和光引发剂的浆料,该浆料随后可进行光聚合以生成(甲基)丙烯酸酯粘合剂聚合物。两种溶质聚合物可单独制备和混合。一般来讲,浆料聚合物组合物包含5至40重量份的高 M_w 溶质聚合物、0.1至25重量份的低 M_w 溶质共聚物、0.1至5重量份的交联剂,总计为100重量份。由聚合剩余浆料单体所得的第三聚合物的 M_w 为约100,000至1,000,000的中间 M_w 。

[0025] 或者,可通过以下步骤来制备粘合剂:

[0026] a) 部分聚合(甲基)丙烯酸酯单体混合物至0.1至25%的转化率以生成包含具有300,000至3,000,000的 M_w 的高 M_w 溶质共聚物以及未反应的溶剂单体的第一浆料共聚物;

[0027] b) 向第一浆料添加链转移剂和引发剂并部分聚合至5至40%的转化率以生成包含

高 M_w 溶质共聚物、具有300-300,000的 M_w 的低 M_w 溶质共聚物以及未反应的溶剂单体的第二浆料聚合物;

[0028] c) 猝灭链转移剂并向第二浆料共聚物添加化合物(交联剂、光引发剂、和任选的增粘剂),以生成预粘合剂组合物;以及

[0029] d) 使混合物光聚合以生成交联粘合剂共聚物。

[0030] 一般来讲,在步骤d)中完全聚合浆料之前,将步骤c)的产物涂覆在基底上。

[0031] 应当理解,浆料聚合方法将在初始自由基聚合中生成“无活性聚合物”;即,完全聚合的,不是可自由基聚合的聚合物。浆料法提供优于溶剂或溶液聚合方法的优点;浆料法可得到更高的分子量。这些更高的分子量增加链缠结量,从而增加内聚强度。随后,溶剂单体不自由基聚合到现存的溶质共聚物上。

[0032] 产物将为高 M_w 聚合物和低 M_w 聚合物以及在最后聚合步骤中生成的具有100,000至1,000,000的 M_w 的第三聚合物的交联混合物。如果将多丙烯酸酯用作所用的交联剂,则仅可使第三聚合物交联。如果使用卤代三嗪或夺氢型交联剂,则也将使高 M_w 聚合物交联,并且也可使低 M_w 聚合物交联。

[0033] 由于可添加链转移步骤以制备低 M_w 溶质聚合物,可能必须在步骤b)之前通过挥发、氧化或与牺牲性烯烃(诸如多官能丙烯酸酯、丙烯酸烯丙酯或可聚合的光引发剂)发生反应来猝灭残余的链转移剂。

[0034] 这些方法的单体混合物包含(甲基)丙烯酸酯单体、酸官能单体以及任选的非酸官能极性单体。一般来讲,选择单体以使得所得的(共)聚合物具有 $T_g \leq 20^\circ\text{C}$,优选地 $\leq 0^\circ\text{C}$,正如通过Fox公式所估计的一样。

[0035] 交联剂可为多官能(甲基)丙烯酸酯诸如二丙烯酸己二醇酯、卤代三嗪或夺氢型交联剂,如本文所述。

[0036] 在用于形成高 M_w 溶质聚合物的聚合步骤,可使用热引发剂或优选地光引发剂。此外,链转移剂通常为被猝灭的硫醇链转移剂,以便不影响最终光聚合步骤d)。

[0037] 在每个方法中,可使用更高的转化率,并且可添加另外的溶剂单体。

[0038] 在制备单体混合物中可用的(甲基)丙烯酸酯单体为非叔醇的单体(甲基)丙烯酸酯,所述醇包含1至14个碳原子,优选地包含平均4至12个碳原子。

[0039] 适用作(甲基)丙烯酸酯单体的单体的示例包括丙烯酸或甲基丙烯酸与非叔醇的酯,其中非叔醇诸如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、1-己醇、2-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、2-乙基-1-丁醇、3,5,5-三甲基-1-己醇、环己醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、异辛醇、2-苯基乙醇、2-乙基-1-己醇、1-癸醇、2-丙基庚醇、异冰片、1-十二烷醇、1-十三烷醇、1-十四烷醇、香茅醇、二氢香茅醇等。在一些实施方案中,优选的(甲基)丙烯酸酯单体是(甲基)丙烯酸与丁醇或异辛醇或这两者组合的酯,但两种或更多种不同的(甲基)丙烯酸酯单体的组合也是适用的。在一些实施方案中,优选的(甲基)丙烯酸酯单体是(甲基)丙烯酸与衍生自可再生来源的醇(如2-辛醇、香茅醇、二氢香茅醇)的酯。

[0040] 在一些实施方案中,希望最终共聚物包含低 T_g 单体。适用于本发明的具有一个烯键式不饱和基团并且玻璃化转变温度小于 0°C (通过Fox公式估计)的合适低 T_g 单体包括例如丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸己

内酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸乙氧基-乙氧基乙酯和乙氧基化丙烯酸壬酯。尤其优选的是丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸乙氧基-乙氧基乙酯、丙烯酸十三烷基酯和乙氧基化丙烯酸壬酯。

[0041] 在一些实施方案中,希望最终共聚物包含 T_g 为至少 25°C ,并且优选地至少 50°C 的高 T_g 单体。合适的高 T_g 单体包含在内。可用于本发明的合适单体的示例包括但不限于:丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯、丙烯酸环己酯、N-辛基丙烯酰胺、甲基丙烯酸丙酯,或这些单体的组合。

[0042] 基于用于制备共聚物的100份总单体含量计,(甲基)丙烯酸酯单体以50至99.9重量份的量存在。优选地,基于100份总单体含量计,(甲基)丙烯酸酯单体以70至99重量份,最优选地为80至95重量份的量存在。在一些实施方案中,如果进行选择,使得所得聚合物具有期望的 T_g ,共聚物可包含100%(甲基)丙烯酸酯单体,正如通过Fox公式所估计的一样。

[0043] (甲基)丙烯酰基共聚物还包含酸官能单体,其中酸官能团可以是酸本身,如羧酸,或者一部分可以是其盐,如碱金属羧酸盐。可用的酸官能单体包括但不限于选自烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸以及它们的混合物。此类化合物的示例包括选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、油酸、(甲基)丙烯酸 β -羧乙酯、甲基丙烯酸2-磺乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、乙烯基膦酸以及它们的混合物。

[0044] 出于其可获得性的原因,酸官能共聚物的酸官能单体通常选自烯键式不饱和羧酸,即(甲基)丙烯酸。当期望甚至更强的酸时,酸性单体包括烯键式不饱和磺酸和烯键式不饱和膦酸。基于100重量份总单体计,酸官能单体通常以0.1重量份至15重量份,优选地以1重量份至10重量份的量使用。

[0045] 可用于制备该共聚物的极性单体在一定程度上为油溶性和水溶性的。如本文所用,术语“极性单体”不包括酸官能单体。

[0046] 合适的极性单体的代表性示例包括但不限于:(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、丙烯酰胺、单N-烷基或双N-烷基取代的丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、二甲基氨基乙基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸聚(烷氧基烷基)酯(包括(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯)、烷基乙烯基醚(包括乙烯基甲基醚),以及这些单体的混合物。优选的极性单体包括选自(甲基)丙烯酸2-羟乙酯和N-乙烯基吡咯烷酮的那些。基于100重量份总单体计,极性单体可以0至40重量份,优选0.5至30重量份的量存在。

[0047] 单体混合物还可包含其他乙烯基单体。当使用时,可用于(甲基)丙烯酸酯聚合物中的乙烯基单体包括乙烯基酯(例如,乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯)、苯乙烯、取代的苯乙烯(例如, α -甲基苯乙烯)、乙烯基卤化物,以及它们的混合物。如本文所用,乙烯基单体不包括酸官能单体、丙烯酸酯单体和极性单体。基于100重量份总单体计,此类乙烯基单体的用量

通常为0至5重量份,优选1至5重量份。

[0048] 步骤a)

[0049] 在所述方法的第一聚合步骤中,将引发剂添加至单体混合物并聚合至0.1至25%的转化率,以生成具有300,000至3,000,000的 M_w 的共聚物,优选地为1,000,000至2,000,000的 M_w 。转化率是指所聚合单体的重量%。在照射期间通过测量聚合介质的折射率,可以监测单体混合物到浆料聚合物的转化率。

[0050] 本文的高 M_w 和低 M_w 共聚物也可通过任何常规的自由基聚合方法制得,包括溶液聚合法、辐射聚合法、本体聚合法、分散聚合法、乳液聚合法和悬浮聚合法。所得粘合剂(共)聚合物可为无规(共)聚合物或嵌段(共)聚合物。单体混合物包含聚合引发剂,尤其是热引发剂或光引发剂类型,并且量应为可有效聚合共聚单体的量。

[0051] 典型的溶液聚合方法通过以下步骤进行:向反应容器中添加单体、合适的溶剂和任选的链转移剂;加入自由基引发剂;用氮气吹扫;使反应容器保持在升高的温度下,通常在约40至100°C的范围内,直到反应完成,根据批量大小和温度,这通常需约1小时至20小时。溶剂的示例为甲醇、四氢呋喃、乙醇、异丙醇、丙酮、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯和乙二醇烷基醚。这些溶剂可单独使用或作为它们的混合物使用。

[0052] 在典型的光聚合方法中,可以在存在光聚合引发剂(即,光引发剂)的情况下用紫外(UV)线照射单体混合物。

[0053] 合适的自由基光引发剂优选地包括I型与优选地II型两种光引发剂。

[0054] I型光引发剂被定义为在照射时基本上发生单分子键裂解反应,从而产生自由基。合适的I型光引发剂选自安息香醚、苯偶酰缩酮、 α -二烷氧基苯乙酮、 α -羟烷基苯酮和酰基磷氧化物。合适的I型光引发剂可例如以EsacureTMKIP 100从意大利加拉拉泰的宁柏迪集团(Lamberti Spa, Gallarate, Italy)商购获得,或以IrgacureTM651从德国莱辛的汽巴-嘉基公司(Ciba-Geigy, Lautertal, Germany)商购获得。

[0055] II型光引发剂被定义为基本上发生双分子反应,其中光引发剂在激发态下与充当共引发剂的第二化合物相互作用,以产生自由基。合适的II型光引发剂选自二苯甲酮、噻吨酮和二茂钛。合适的共引发剂优选地选自胺官能单体、低聚物或聚合物,由此氨基官能单体和低聚物为优选的。伯胺、仲胺和叔胺均可使用,由此叔胺为优选的。合适的II型光引发剂可例如以EsacureTMTZT从意大利加拉拉泰的宁柏迪集团(Lamberti Spa, Gallarate, Italy)商购获得,或以2-甲基二苯甲酮或3-甲基二苯甲酮从威斯康星州密尔沃基的奥德里奇有限公司(Aldrich Co., Milwaukee, Wis)商购获得。合适的胺共引发剂可例如以GENOMERTM5275从瑞士苏黎世的拉恩股份公司(Rahn AG, Zurich, Switzerland)商购获得。

[0056] 无溶剂聚合方法,诸如美国专利No.4,619,979和4,843,134(Kotnour等人)中所述的连续自由基聚合法、美国专利No.5,637,646(Ellis)中所述的利用间歇式反应器的基本绝热的聚合法以及美国专利No.5,804,610(Hamer等人)中所述的用于使包封的预粘合剂组合物聚合的所述方法也可用于制备所述聚合物。

[0057] 在制备用于本发明的聚合物时有用的水溶性和油溶性引发剂是当暴露于热时产生引发单体混合物(共)聚合的自由基的引发剂。对于通过乳液聚合来制备(甲基)丙烯酸酯聚合物而言,水溶性引发剂是优选的。合适的水溶性引发剂包括但不限于选自以下的那些:过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠以及它们的混合物;氧化-还原引发剂(诸如上述过硫酸

盐与还原剂(诸如选自焦亚硫酸钠和亚硫酸氢钠的那些)的反应产物);以及4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)及其可溶性盐(例如钠、钾)。优选的水溶性引发剂为过硫酸钾。合适的油溶性引发剂包括但并不限于选自以下的那些:偶氮化合物,诸如VAZO™64(2,2'-偶氮双(异丁腈))和VAZO™52(2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)),二者均购自杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours Co.);过氧化物,诸如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰;以及它们的混合物。优选的油溶性热引发剂是2,2'-偶氮双(异丁腈)。

[0058] 当基于压敏粘合剂中100重量份的单体组分计,引发剂可占约0.001至约0.1重量份,优选约0.01至0.1重量份。引发剂的量部分取决于单体的反应性,以及是制备高 M_w 聚合物还是低 M_w 聚合物。低 M_w 聚合物需要更大量的引发剂。然而,由于热引发剂的量很小,并且制备高 M_w 共聚物需要较长反应时间,因此优选使用光聚合方法。

[0059] 方法II的第一聚合步骤的产物是包含0.1至20%的高聚合物以及未反应单体的第一浆料聚合物组合物。应当理解,浆料聚合方法将在初始自由基聚合中生成“无活性聚合物”;即,完全聚合的,不是可自由基聚合的聚合物。浆料法提供优于溶剂或溶液聚合方法的优点;浆料法可得到更高的分子量。这些更高的分子量增加链缠结量,从而增加内聚强度。随后,溶剂单体不可自由基聚合到现存的溶质共聚物上。

[0060] 步骤b)

[0061] 在该方法的第二聚合步骤中,浆料聚合物组合物提供有低 M_w 共聚物。来自步骤a)的第一浆料提供有链转移剂和引发剂,并经聚合产生包含低 M_w 溶质共聚物、来自步骤a)的高 M_w 溶质共聚物以及未反应单体的第二浆料聚合物组合物。引发剂可为如步骤a)中所述的热引发剂或光引发剂,优选地为热引发剂,因为与光聚合相比,热引发剂降低反应后的残余CTA。

[0062] 产生低 M_w 聚合物的单体的转化率可为0.1-30%,优选地为5-20%。第二溶质低 M_w 共聚物的 M_w 为300-300,000,优选地为1,000至100,000。一般来讲,如果低 M_w 共聚物的 M_w 高于约200,000,则单体的转化率通常为20-30%。

[0063] 然而,转化率也为低 M_w 聚合物的 M_w 、低 M_w 聚合物的量(作为转化率的函数)的函数、总PSA组合物的 T_g (模量)(通过Fox公式估计)、交联剂的量、以及交联剂的类型(三嗪、二苯甲酮或多官能丙烯酸酯)以及所期望的粘合剂性能。例如,如果低 M_w 聚合物具有约40,000的 M_w ,则在一定含量的交联剂下(例如0.1pph的XL-330),粘合剂中低 M_w 聚合物的最大量为约15%。如果在内聚力方面不需要高性能,可使用高于15%的转化率。如果低 M_w 聚合物的 M_w 为约100,000,则可使用15%以上的转化率(20-25%)。如果低 M_w 聚合物的 M_w 减小至约3,000,在一定含量的交联剂下(例如0.1pph的XL-330),转化体系的量应减小至7-12%。然而,如果增大交联剂的量,仍可使用具有3,000的 M_w 的15%的低 M_w 聚合物。

[0064] 如果需要,可向单体混合物或浆料聚合物组合物中添加硫醇链转移剂以减小浆料聚合物组合物中溶质共聚物的分子量。优选的链转移剂为巯基乙酸异辛酯或巯基丙酸乙基酯。在一些实施方案中,硫醇链转移剂具有挥发性,使得该试剂可通过加热浆料聚合物组合物来猝灭。

[0065] 在一些实施方案中,可使用某些具有链转移活性的增粘剂诸如松香酯来替代硫醇链转移剂。在一些实施方案中,可使用某些具有链转移活性的溶剂,诸如异丙醇。

[0066] 链转移剂的用量可使得低 M_w 共聚物具有小于300,000,并且优选地小于100,000的

M_w 。如果使用,则基于100重量份的总单体混合物计,单体混合物还可包含至多约5重量份,通常约0.05至约3重量份,优选地约0.15重量份至约2重量份的链转移剂。

[0067] 当使用链转移剂时,相比于缺乏链转移剂的情况,浆料聚合物组合物一般聚合到更高的转化率。转化率可高达35重量%,但一般为至多约25重量%。这导致共聚物通常具有更低的分子量。在存在链转移剂的情况下得自热聚合的低 M_w 共聚物为无活性聚合物,并且不会与最终聚合步骤中的其他单体共聚。

[0068] 可处理浆料聚合物组合物以猝灭任何剩余的链转移剂。一般来讲,当使用链转移剂来产生低 M_w 共聚物时,必须猝灭链转移剂以制备高 M_w 共聚物。猝灭是指变得非活性,从而不通过反应或挥发氧化进一步限制后续聚合物的 M_w 。

[0069] 在一些实施方案中,可使用支化剂来猝灭链转移剂。可通过使用数量不足以赋予完全交联的多官能单体来实现支化。虽然使用此类单体通常得到交联聚合物,但以低浓度使用此类单体可猝灭链转移剂并得到足够高 M_w 的高支链聚合物。也可通过使用发生 α 裂解的可聚合光引发剂诸如VAZPIA来影响支化。请参阅Sherrington等人所著的Facile, versatile and cost effective route to branched polymers, Polymer 41 (2000) 6027-31 (“支链聚合物的便利、通用并具有成本效益的途径”,《聚合物》,2000年第41卷,第6027-6031页)。

[0070] 支化剂可包括具有两种或更多种活性不等的烯键式不饱和基团的单体,诸如烯基(甲基)丙烯酸酯(诸如烯丙基(甲基)丙烯酸酯)、巴豆基(甲基)丙烯酸酯、1-己烯基(甲基)丙烯酸酯、十一酰基(甲基)丙烯酸酯、烯丙氧基苯基(甲基)丙烯酸酯和2-烯丙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯等。优选的支化剂为烯丙氧基(甲基)丙烯酸酯。

[0071] 支化剂还可包括多官能烯键式不饱和单体。此类多官能烯键式不饱和单体的示例包括例如多官能(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(即包含两个(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)异氰脲酸酯三丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯。可用的二(甲基)丙烯酸酯包括例如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、二(甲基)丙烯酸四甘醇酯、二(甲基)丙烯酸1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、烷氧基化二丙烯酸1,6-己二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、二丙烯酸二丙二醇酯、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、二丙烯酸新戊二醇酯、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二丙烯酸1,6-己二醇酯(HDDA)。通常以每100重量份(甲基)丙烯酸酯单体0.001-0.05重量份范围内的量使用二(甲基)丙烯酸酯支化剂。

[0072] 在一些实施方案中,浆料聚合物组合物可带有将发生硫醇-烯反应的牺牲性烯烃。可用的CTA猝灭剂包括烯丙基化合物,包括烯丙基醚、酯和胺。在一些优选的实施方案中,猝灭剂包含烯丙基基团以与残余链转移剂发生硫醇-烯反应,猝灭剂也包含第二可聚合基团(诸如乙烯基基团或(甲基)丙烯酰基基团)。在这些情况下,硫醇CTA与烯丙基基团发生烯反应,并且其产物可聚合为最终聚合步骤的聚合物链。或者,可使用氧化剂来处理硫醇链转移

剂。

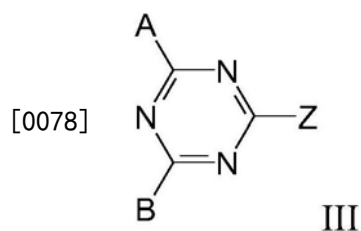
[0073] 在这些方法中,浆料聚合物组合物进一步与通常为光敏交联剂的交联剂配混。交联剂通常为卤代甲基三嗪、夺氢型交联剂或多官能丙烯酸酯。

[0074] 已经发现卤代甲基-1,3,5-三嗪交联剂是高效可靠的紫外线交联剂。它们耐氧,具有清除能力,并且被发现可在低强度光照射下固化即用的组合物。不受理论的约束,据信卤代甲基三嗪交联剂通过在共聚物的氢夺取后进行基团-基团耦合来发挥作用。或者,卤代甲基-1,3,5-三嗪本身可用作交联剂,由此生成卤代甲基基团,该基团可从共聚物夺取质子或与共聚物上的基团耦合。结果可能得到以下通式结构的交联丙烯酸酯共聚物:

[0075] 丙烯酸酯共聚物-CX₂-三嗪-CX₂-丙烯酸酯共聚物,其中X为如下所述的卤素。

[0076] 由于氢夺取是不可选择的,卤代甲基三嗪将使第一高M_w共聚物、第二低M_w共聚物以及得自第二浆料组合物的剩余单体的共聚物交联。

[0077] 卤代甲基-1,3,5-三嗪具有以下通式:



[0079] 其中

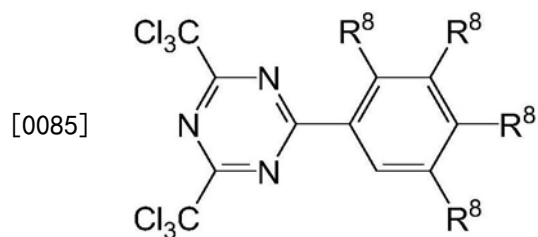
[0080] A为单、双或三卤代甲基,优选地为三氯甲基;

[0081] B为A、-N(R¹)₂、-OR¹、R¹、L-R^{光敏剂}或-L-R^{PI},其中R¹为H,或优选地为烷基或芳基;

[0082] Z为共轭发色团、L-R^{光敏剂}或-L-R^{PI},

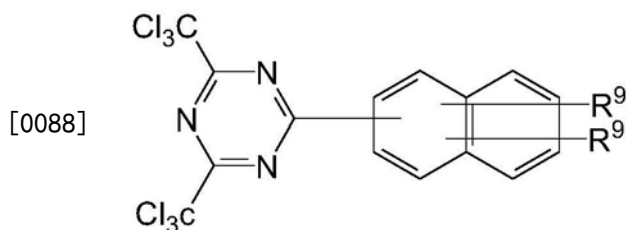
[0083] L为共价键或(杂)烃基连接基团。优选地,A和B为三卤代甲基,更优选地为三氯甲基。

[0084] 在一个实施方案中,卤代甲基-1,3,5-三嗪在美国4,330,590 (Vesley) 中有所描述,并且具有以下化学式:



[0086] 其中:每个R⁸独立地为氢、烷基或烷氧基;R⁸基团中的1-3个为氢。优选地,烷基和烷氧基具有不超过12个碳原子,通常不超过4个碳原子。优选地,一个或两个间-和/或对-R⁸基团为烷氧基,因为这样趋于提供更短的反应时间。相邻的烷氧基取代基可以互连以形成环。三嗪组分可以通过在存在HCl气体和路易斯酸(如AlCl₃、AlBr₃等)的情况下使芳基腈与三氯乙腈共三聚而制得,如在Bull.Chem.Soc.Japan, Vol. 42, page 2924 (1969) (《日本化学学会公报》,第42卷,第2924页(1969))中所述。

[0087] 在另一个实施方案中,卤代甲基-1,3,5-三嗪在美国4,329,384 (Vesley) 中有所描述,并且具有下式:



[0089] 其中每个 R^9 独立地为氢、烷基或烷氧基。通过这种图示,它意指 R^9 基团可以在稠环的任一者上。优选地,光敏s-三嗪组分的任何烷基或烷氧基具有不超过12个碳原子,并且不超过2个烷基和烷氧基具有不超过6个碳原子。在某些实施方案中,它们具有不超过4个碳原子,并且烷基通常为甲基或乙基,并且烷氧基通常为甲氧基或乙氧基。相邻的烷氧基取代基可以互连以形成环。卤代甲基三嗪组分可以通过在存在HCl气体和路易斯酸(如 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 等)的情况下使多核腈与三氯乙腈共三聚而制得,如在Bull.Chem.Soc.Jap., Vol.42, pages 2924-2930 (1969) (《日本化学学会公报》,第42卷,第2924-2930页(1969))中所述。

[0090] 合适的卤代甲基-1,3,5-三嗪试剂的示例包括但不限于:2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基)苯基-s-三嗪;2,4-双(三氯甲基)-6-(3,4-二甲氧基)苯基-s-三嗪;2,4-双(三氯甲基)-6-(3,4,5-三甲氧基)苯基-s-三嗪;2,4-双(三氯甲基)-6-(2,4-二甲氧基)苯基-s-三嗪;2,4-双(三氯甲基)-6-(3-甲氧基)苯基-s-三嗪(如美国4,330,590 (Vesley)中所述),以及2,4-双(三氯甲基)-6-萘次甲基-s-三嗪和2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基)萘次甲基-s-三嗪(如美国4,329,384 (Vesley)中所述)。

[0091] 卤代甲基三嗪将使得自未反应溶剂聚合物的聚合的聚合物交联,并且将进一步使高 M_w 溶质聚合物交联。三嗪还可使低 M_w 溶质聚合物交联,但交联程度是 M_w 的函数,其中 M_w 低于约200,000的聚合物得到最小程度的交联。使用卤代甲基三嗪时,粘合剂聚合物可描述为高 M_w 聚合物、具有100,000至1,000,000的 M_w 的第三聚合物的混合物,并且任选地使低 M_w 聚合物全部交联。

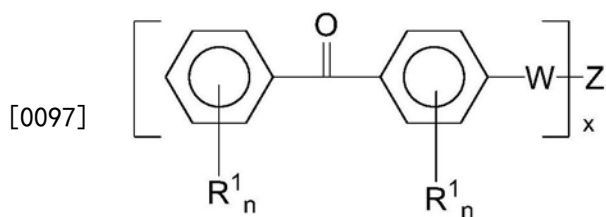
[0092] 作为卤代甲基三嗪的替代物,可在步骤c)中使用多官能丙烯酸酯。多官能丙烯酸酯对浆料聚合尤其有用。由于交联反应为选择性的,因此多官能丙烯酸酯将仅使得自第二浆料组合物的剩余单体的共聚物交联,而第一高 M_w 共聚物和第二低 M_w 共聚物保持不交联。

[0093] 可用的多官能(甲基)丙烯酸酯的示例包括但不限于二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯和四(甲基)丙烯酸酯,诸如二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯二(甲基)丙烯酸酯和丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、以及它们的混合物。多官能(甲基)丙烯酸酯的量和种类根据粘合剂组合物的应用来定制。

[0094] 与卤代甲基三嗪和夺氢型交联剂不同,多官能丙烯酸酯不会使浆料的高 M_w 和低 M_w 无活性聚合物交联。可将粘合剂聚合物描述为高 M_w 聚合物、低 M_w 聚合物、具有中间 M_w 的第三聚合物(具有100,000至1,000,000的 M_w 的第三聚合物)的混合物,其中仅使第三聚合物交联。

[0095] 交联剂还可包括夺氢型交联剂,包括二苯甲酮光交联剂,以及蒽醌光交联剂或噻吨酮光交联剂,或蒽醌光交联剂和噻吨酮光交联剂两者。

[0096] 二苯甲酮光交联剂可为具有以下通式的多官能二苯甲酮:



[0098] 其中：

[0099] W为-O-、-NH-或-S-；

[0100] Z代表(杂)烃基有机间隔基团，优选地选自烷基、芳基、芳烷基、杂芳基并且任选地含有酯、酰胺、氨基甲酸酯和脲官能团。

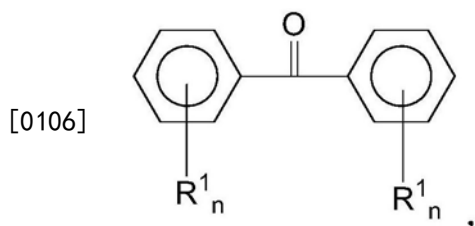
[0101] x为至少2，优选为2-6；

[0102] 每个R¹独立地选自C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、C₁-C₁₂烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、腈和卤离子，

[0103] n为0至4。在一个优选的实施方案中，W为-O-；Z为-(CH₂)₂₋₁₂-；并且n为2。

[0104] 多官能二苯甲酮的具体示例包括1,5-双(4-苯甲酰基苯氧基)戊烷、1,9-双(4-苯甲酰基苯氧基)壬烷和1,11-双(4-苯甲酰基苯氧基)十一烷。

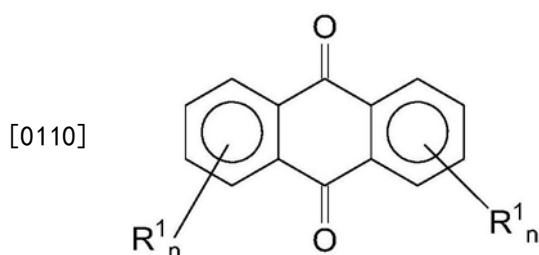
[0105] 在替代实施方案中，二苯甲酮光交联剂为下式的单二苯甲酮(monobenzophenone)：



[0107] 其中每个R¹独立地选自C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、C₁-C₁₂烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、腈和卤离子。

[0108] 一官能二苯甲酮的具体示例包括二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、4-甲氧基二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4,4'-二甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4-(2-羟基乙硫基)-二苯甲酮和4-(4-甲苯基硫基)-二苯甲酮。

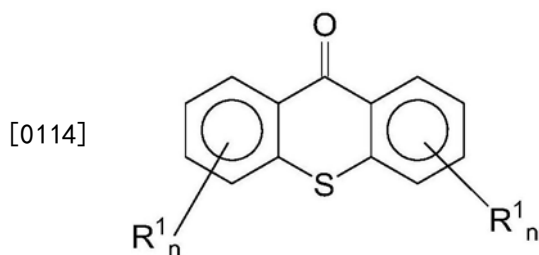
[0109] 蒽醌光交联剂具有下式：



[0111] 其中每个R¹独立地选自C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、C₁-C₁₂烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、腈和卤离子，并且n为0至4。

[0112] 可用的蒽醌光交联剂的代表性示例包括蒽醌、2-甲基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-苯基蒽醌、1,4-二甲基蒽醌、2,3-二甲基蒽醌、1,2-二甲基蒽醌、1-甲氧基-2-甲基蒽醌、2-乙酰基蒽醌和2,6-二-叔丁基蒽醌。

[0113] 噻吨酮光交联剂具有下式：



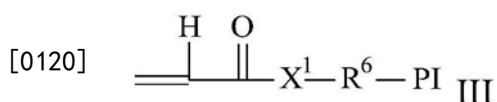
[0115] 其中每个 R^1 独立地选自 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、腈和卤离子,并且 n 为0至4。

[0116] 可用的噻吨酮光交联剂的代表性示例包括噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯代噻吨酮、2-十二烷基噻吨酮、1-甲氧基羰基噻吨酮、2-乙氧基羰基噻吨酮、3-(2-甲氧基乙氧羰基)-噻吨酮、4-丁氧基羰基噻吨酮、3-丁氧羰基-7-甲基噻吨酮、1-氰基-3-氯代噻吨酮、1-乙氧羰基-3-氯代噻吨酮、1-乙氧羰基-3-乙氧基噻吨酮、1-乙氧羰基-3-氨基噻吨酮、1-乙氧羰基-3-苯磺酰噻吨酮、1-乙氧羰基-3-(1-甲基-1-吗啉基乙基)-噻吨酮、2-甲基-6-二甲氧基甲基噻吨酮、2-甲基-6-(1,1-二甲氧基苄基)-噻吨酮、2-吗啉基甲基噻吨酮、2-甲基-6-吗啉基甲基噻吨酮、N-烯丙基噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺、N-辛基噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺、N-(1,1,3,3-四甲基丁基)-噻吨酮-3,4-二甲酰亚胺、6-乙氧羰基-2-甲氧基噻吨酮和6-乙氧羰基-2-甲基噻吨酮。特别优选的是2-异丙基噻吨酮。其他优选的噻吨酮包括1-氯-4-丙氧基噻吨酮、2-丙氧基噻吨酮和4-丙氧基噻吨酮。

[0117] 其他可用的二苯甲酮、噻吨酮和蒽醌发色团在U.S.6,235,922 (Heilmann等人)中有所描述。浆料聚合物组合物与此类交联剂的交联得到交联粘合剂聚合物,其中低 M_w 聚合物、高 M_w 聚合物和具有100,000至1,000,000的 M_w 的第三聚合物中的每一种都被交联。

[0118] 交联剂的量和种类根据粘合剂组合物的应用来定制。通常,基于粘合剂组合物的总干重计,交联剂以小于5份的量存在。更具体地讲,按所用100份总单体计,交联剂可以0.01至5份、优选0.05至1份的量存在。

[0119] 光引发剂单体或可聚合的光引发剂包括丙烯酰基基团和光引发剂基团,所述光引发剂基团可为夺氢型或 α -裂解型光引发剂基团,并且可由以下化学式表示:



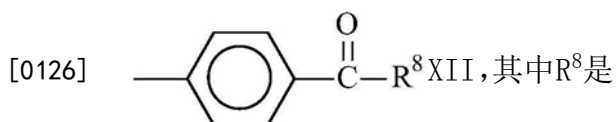
[0121] 其中;

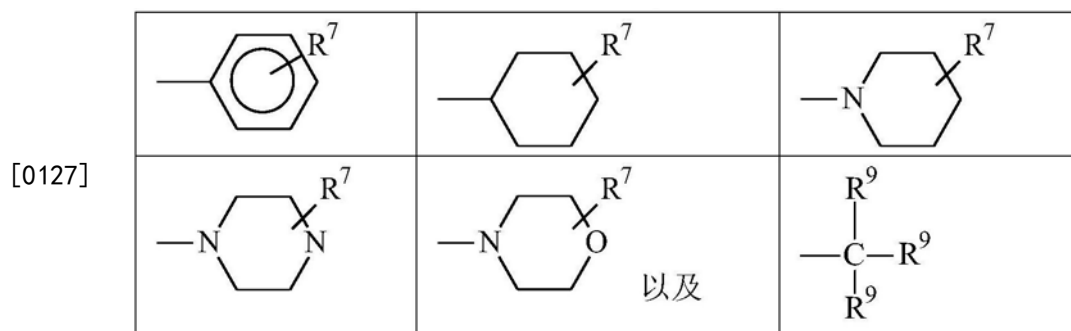
[0122] X^1 为-O-或-NR³-;

[0123] R^3 独立地为H或 C_1 - C_4 烷基;

[0124] R^6 是连接丙烯酸酯基团与PI基团的二价连接基团;

[0125] PI是用以下结构表示的光引发剂:

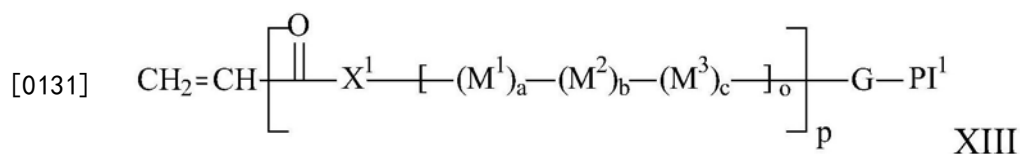




[0128] 其中R⁷为H或C₁至C₄烷基基团，

[0129] 各个R⁹独立地为羟基、苯基、C₁至C₆烷基或烷氧基。这些光引发剂单体例如在美国专利No. 5,902,836 (Babu等人) 以及5,506,279 (Babu等人) 中有所描述。可以参照本文以及在引用的参考文献中的制备该光引发剂接枝单体的方法找到关于该R⁶连接基团的进一步细节。

[0130] 在某些优选的实施方案中，这些光引发剂单体可以为由以下通式表示的夺氢型：



[0132] X¹为O或NH；

[0133] p为0或1；

[0134] o为0或从1到5的整数；

[0135] a、b和c独立地为0或1；

[0136] M¹为CH₂或Si (R¹)₂；

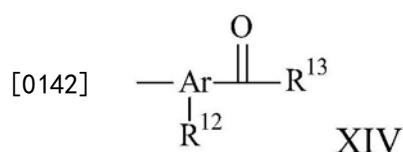
[0137] M²为C (R¹)₂或Si (R¹)₂；

[0138] M³为-O-、-NH-、-C(O)-、-C(O)O-、-C(O)NH-或-OC(O)NH-；

[0139] 每个R¹独立地为H或C₁至C₄烷基基团；

[0140] G为共价键、-(CH₂)_d-或-(CH₂)_dO-，其中d为1到4，优选地1到2的整数；

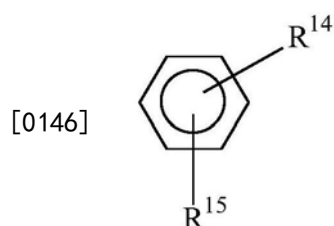
[0141] PI¹为具有以下通式的辐射敏感性夺氢基团：



[0143] 其中Ar为具有6至12个碳原子的取代芳烃，优选地为三苯基基团；

[0144] R¹²为氢、C₁至C₁₂烷基基团、C₁至C₁₂烷氧基基团或苯基基团；并且

[0145] R¹³为C₁至C₆烷基基团、具有3至14个碳原子的环烷基基团，或者



[0147] 其中R¹⁴和R¹⁵独立地选自氢、C₁至C₁₂烷基基团、C₁至C₁₂烷氧基基团和苯基基团。

[0148] 在由化学式XIII涵盖的那些夺氢光引发剂单体中包括如下单体：其中PI¹为衍生自下列化合物(或其取代衍生物)中的一种的一部分，G的键优选位于以下桥连羰基的对位：二苯甲酮、蒽醌、5,12-萘并蒽醌、醋蒽醌(aceanthracenequinone)、苯并蒽-7,12-二酮、1,4-屈醌、6,13-五并苯醌、5,7,12,14-并五苯四酮、9-芴酮、蒽酮、氧杂蒽酮、噻吨酮、吡啶酮、二苯并环庚酮、苯乙酮以及色酮。式XIII单体的合成在U.S.5,773,485(Bennett等人)中有所描述。

[0149] 优选的光引发剂单体为2-丙烯酰氨基乙酸、2-(4-(2-羟基-2甲基丙酰)苯氧基)乙酯、根据美国专利编号5,506,279(Babu等人)的实施例1制备的“VAZPIA”。

[0150] 相对于单体和低M_w溶质共聚物的100份总重量，浆料组合物中式XII或XIII的光引发剂单体的重量百分比可为至少约0.1重量份，并且通常小于约10重量份。

[0151] 可以通过激活紫外线或可见光辐射来照射包含高低M_w和低M_w浆料共聚物、单体、任选的增粘剂和交联剂的可光致固化组合物，以优选地在250至500纳米的波长中聚合组分。紫外线光源可为两种类型：1) 相对低强度的光源，如背光源，其在280至400纳米的波长范围内提供通常为10mW/cm²或更低的光强(根据美国国家标准与技术研究所(United States National Institute of Standards and Technology)认可的方法测量，例如用弗吉尼亚州斯特林的电子仪表与技术公司(Electronic Instrumentation&Technology, Inc. (Sterling, VA))生产的UVIMAPTMUM 365L-S辐射计测量)，和2) 相对高强度的光源，诸如中压和高压汞弧灯、无电极汞灯、发光二极管、汞-氙灯、激光、LED紫外线光源等，其在320至390纳米波长范围内提供通常介于10与5000mW/cm²之间的强度(根据美国国家标准与技术研究所认可的方法测量，例如用弗吉尼亚州斯特林的电子仪表与技术公司生产的PowerPuckTM辐射计测量)。

[0152] 组合物的交联或固化可在存在合适溶剂的情况下进行，或优选地在不存在合适溶剂的情况下进行，合适的溶剂诸如乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃，它们不与浆料组合物的组分的官能团发生反应。

[0153] 可固化组合物可包含增粘剂。增粘剂为人们所熟知并被用于增加粘合剂的粘着力或其他特性。存在许多不同类型的增粘剂但几乎任何增粘剂都可被分类为：衍生自木松香、脂松香或妥尔油松香的松香树脂；由石油基原料制成的烃树脂；或衍生自木材或某些水果的萜烯原料的萜烯(苯酚)树脂。粘合剂层可以包含例如0.01重量%至约50重量%、1重量%至约50重量%或0.01重量%至约10重量%的增粘剂。粘合剂层可以不含增粘剂。

[0154] 可固化组合物中可包含含量使得粘合剂的光学特性不显著受损的其他组分和添加剂，诸如例如热稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、增稠剂、填料、颜料、染料、着色剂、触变剂、加工助剂、纳米粒子、纤维以及它们的任何组合。相对于可固化组合物的质量，此类添加剂的量一般介于0.01重量%和10重量%之间，更优选介于0.05重量%和5重量%之间。在一些实施方案中，可固化组合物和后续粘合剂不包含此类添加剂。

[0155] 优选在交联之前涂覆组合物。组合物，无论是纯净物还是溶液，都可通过常规的涂覆技术轻松涂覆到合适的基底(诸如柔性背衬材料)上，然后进一步聚合和固化，以制成经粘合剂涂覆的片材。柔性背衬材料可以是任意常规用作胶带背衬、光学膜的材料或任意其他柔性材料。

[0156] 包含高M_w和低M_w共聚物、交联剂和未反应溶剂单体的可辐射固化的前体在20℃下

具有介于1,000mPas和500,000mPas之间、优选介于2,000mPas和125,000mPas之间、更优选介于2,000mPas和75,000mPas之间并且尤其优选介于2,000mPas和50,000mPas之间的布洛克菲尔德粘度。如果可辐射固化的组合物通过印刷施加至基底,那么其优选在20℃下具有介于1,000mPas和30,000mPas之间、更优选介于2,000mPas和25,000mPas之间的布洛克菲尔德粘度。如果需要,可使用另外的单体来降低粘度。

[0157] 可以使用经改进为适于特殊基底的常规涂覆技术将上述组合物涂覆至基底上。例如,可通过诸如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂和模涂等方法将这些组合物施加到各种固体基底。这些多种涂覆方法允许将这些组合物按照不同厚度置于基底上,从而使得这些组合物得到更广泛的应用。涂覆厚度可以变化。溶液可以具有用于随后涂覆的任何所需浓度,但通常为在溶剂中的20至70重量%(wt%)聚合物固体,更通常为30至50重量%固体。在一些实施方案中,可涂覆纯组合物。在一些实施方案中,可将多层粘合剂涂覆在基底的一个或多个表面上。可通过进一步稀释涂料组合物或通过部分干燥获得所需浓度。

[0158] 可通过在适当的支撑物(诸如柔性背衬)上涂覆组合物来制备粘合剂制品以及剥离制品。可被包含于柔性背衬中的材料的示例包括聚烯烃诸如聚乙烯、聚丙烯(包括全同立构聚丙烯)、聚苯乙烯、聚酯、聚乙烯醇、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、聚(己内酰胺)、聚(偏二氟乙烯)、聚交酯、乙酸纤维素和乙基纤维素等等。

[0159] 可使用泡沫背衬。泡沫可从各个供应商购得,诸如3M公司、沃泰克公司(Voltek)、积水株式会社(Sekisui)等。泡沫可被制成共挤出的片材,该片材在泡沫的一面或两面上具有粘合剂,或者可将粘合剂层合至该片材。将粘合剂层合至泡沫时,可能希望对表面进行处理以改善粘合剂对泡沫或对任何其他类型背衬的附着力。此类处理通常基于粘合剂材料的性质和泡沫或背衬的性质进行选择,并且包括底漆和表面改性(例如电晕处理、表面磨蚀)。另外的胶带构造包括描述于U.S. 5,602,221 (Bennett等人)中的那些,所述专利以引用方式并入本文。

[0160] 对于单面胶带,背衬表面与设置粘合剂之处相对的一面通常涂覆有合适的剥离材料。剥离材料是已知的,包括诸如例如有机硅、聚乙烯、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酸等材料。对于双面胶带,另一粘合剂层设置于与本发明的粘合剂的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。双面胶带通常承载在剥离衬件上。

[0161] 可用于本公开的可商购获得的背衬材料包括HOSTAPHAN 3SAB,其为涂有底漆的聚酯膜(购自南卡罗来纳格里尔的三菱聚酯膜公司(Mitsubishi Polyester Film, Inc., Greer, SC));牛皮纸(购自莫纳德诺克纸业公司(Monadnock Paper, Inc.));玻璃纸(购自飞力超越公司(Flexel Corp));纺粘聚(乙烯)和聚(丙烯),诸如TYVEK和TYPAR(购自杜邦公司(DuPont, Inc.));以及从聚(乙烯)和聚(丙烯)获得的多孔膜,诸如TESLIN(购自PPG工业有限公司(PPG Industries, Inc.)) and CELLGUARD(购自赫斯特-塞拉尼斯公司(Hoechst-Celanese))。背衬也可由织物制成,例如由诸如棉、尼龙、人造纤维、玻璃、陶瓷材料等合成或天然材料的线形成的织造织物,或者非织造织物,诸如天然或合成纤维或其共混物的气流法网。背衬还可由金属、金属化聚合物膜或陶瓷片材料形成,可表现为常规已知与压敏粘合剂组合物一起使用的任何制品的形式,诸如标签、胶带、招牌、覆盖物、标志标记等等。

[0162] 由可固化组合物的光聚合所产生的粘合有利地为光学透明的,从而使得它们可用

于光学应用上。如本文所用,术语“光学透明的”是指在350nm至800nm的波长范围内光透射率大于约90%、浊度小于约2%并且不透明度小于约1%的材料。可使用例如ASTM-D 1003-95来确定光透射率和浊度两者。通常,光学透明的粘合剂可在视觉上不含气泡。

[0163] 在其中使用粘合剂层的制品的寿命期间,粘合剂层有利地维持光学透明度、粘结强度和抗分层性。可使用加速老化测试来确定粘合剂是否将可能具有这些期望的特征。可将粘合剂层设置在两个基底之间以便进行该测试。所得层合物随后暴露于升高的温度,任选地与升高的湿度条件组合,持续一段时间。例如,粘合剂层通常可在85℃且无湿度控制(即,烘箱内的相对湿度通常低于约10%或低于约20%)下老化约500小时之后保持其光学透明度。另选地,粘合剂常可在65℃且相对湿度为约90%下老化约72小时之后保持其光学透明度。最重要的是,耐浊点粘合剂常可在65℃且相对湿度为约90%下老化约72小时并快速(即,数分钟内)冷却至环境条件之后保持其光学透明度。老化之后,粘合剂在介于350纳米(nm)和800nm之间的平均透射率可大于约85%并且浊度可小于约2%。

[0164] 本发明提供了包括光学膜或光学透明的基底以及邻近光学膜或基底的至少一个主表面的光学透明粘合剂层的层合物。制品还可包括另一个基底(例如,永久性或暂时性地附接到粘合剂层)、另一粘合剂层或它们的组合。如本文所用,术语“邻近”可用于指直接接触或由一个或多个薄层诸如底漆或硬涂层隔开的两个层。通常,邻近的层直接接触。另外,本发明提供了包括设置在两个基底之间的粘合剂层的层合物,其中基底中的至少一个为光学膜。光学膜意在增强、调控、控制、维持、透射、反射、折射、吸收、延迟或以其他方式改变投射在膜表面上的光。被包括在层合物中的膜包括具有光学功能的材料类别,光学功能诸如偏振器、干涉型偏振器、反射型偏振器、漫射器、有色光学膜、镜子、百叶式光学膜、光控制膜、透明片、增亮膜、抗炫光和抗反射膜等等。用于所提供层合体的膜还可包括延迟板,诸如四分之一波长和半波长相位延迟光学元件。其他光学透明的膜包括抗裂膜和电磁干扰滤波器。

[0165] 在一些实施方案中,所得层合物可为光学元件或可用于制备光学元件。如本文所用,术语“光学元件”是指具有光学效应或光学应用的制品。光学元件可用于例如电子显示器、建筑应用、传输应用、投影应用、光子学应用和图形应用。合适的光学元件包括但不限于窗用玻璃(例如,窗和挡风玻璃)、屏幕或显示器、阴极射线管和反射器。

[0166] 示例性的光学透明基底包括但不限于显示面板(诸如液晶显示器、OLED显示器、触摸面板、电润湿显示器或阴极射线管)、窗或窗用玻璃、光学部件(诸如反射器、偏振器、衍射光栅、反射镜或覆盖透镜)、其他膜(诸如装饰膜或其他光学膜)。

[0167] 光学透明基底的代表性示例包括玻璃和聚合物基底,所述聚合物基底包括包含聚碳酸酯、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯)、聚氨酯、聚(甲基)丙烯酸酯(例如,聚甲基丙烯酸甲酯)、聚乙烯醇、聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯)和三乙酸纤维素的基底。通常,覆盖透镜可由玻璃、聚甲基丙烯酸甲酯或聚碳酸酯制成。

[0168] 层合物具有下列特性中的至少一个:粘合剂层在制品的可用寿命内具有透光性、粘合剂可维持制品的层与层之间足够的粘结强度、粘合剂可抵抗或避免分层,以及粘合剂可在可用寿命内抵抗粘合剂层的鼓泡。可使用加速老化测试来评估对气泡形成的抵抗和对透光性的保持。

[0169] 本公开的粘合剂组合物可直接施加至光学元件诸如偏振器的一面或两面。偏振器

可包括附加的层,诸如抗炫光层、保护层、反射层、相位延迟层、广角补偿层和增亮层。在一些实施方案中,本公开的粘合剂可施加至液晶盒的一面或两面。它也可用于将偏振器附着到液晶盒。另一组示例性光学层合物包括将覆盖透镜施加至LCD面板、将触控面板施加至LCD面板、将覆盖透镜施加至触控面板或它们的组合。

[0170] 实施例

[0171] 除非另外指明,否则所有量表述为重量%。以“phr”为单位列出的组合物表示每100份丙烯酸类共聚物组分(即丙烯酸酯单体的总量)的份数。如本文所用,术语“聚合物”是指包括均聚物和共聚物。

[0172] 表1.材料

[0173]

名称	说明和来源
AA	丙烯酸; 可购自美国马萨诸塞州沃德希尔阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
丙烯酸烯丙酯	丙烯酸烯丙酯; 可购自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO)
CHA	丙烯酸环己酯; 可购自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO)
2-EHA	丙烯酸-2-乙基己酯; 可购自德国路德维希港的 BASF 公司(BASF, Ludwigshafen, Germany)。
EHMP	巯基丙酸乙基己酯, 链转移剂; 可购自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO)
IBoA	丙烯酸异冰片酯; 可购自日本大阪的都大阪有机化学工业株式会社(Osaka Organic Chemical Industry, Ltd., Osaka, Japan)

[0174]

IOA	丙烯酸异辛酯; 可购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Co., St. Paul, MN)
IOTG	巯基乙酸异辛酯; 可购自日本东京的昭和电工株式会社(Showa Denko Corp., Tokyo, Japan)
IRG651	光引发剂; 可以商品名“IRGACURE 651”购自德国路德维希港的 BASF 公司(BASF, Ludwigshafen, Germany)
2-PHA	丙烯酸 2-丙基庚酯; 可购自德国路德维希港的 BASF 公司(BASF, Ludwigshafen, Germany)
RR 6108	烃增粘剂树脂; 可以商品名“REGALREZ 6108”购自田纳西州金斯波特的伊士曼公司(Eastman Co., Kingsport, TN)
TH-130	聚酯增粘剂树脂; 可以商品名“YS POLYESTER Th-130”购自日本广岛市的安原化工有限公司(Yasuhara Chemical Co., Ltd., Hiroshima, Japan)
三嗪	2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪; 可购自俄勒冈州波特兰的 TCI 美国公司(TCI America, Portland, OR)
VAZO 52	2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈), 聚合引发剂; 可购自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont, Wilmington, DE)

[0175] 测试方法

[0176] 分子量测量

[0177] 聚合物的重均分子量和分子量分布使用常规的凝胶渗透色谱法 (GPC) 来测定。GPC 设备为Alliance System 2695,可购自马萨诸塞州米尔福德沃特世公司 (Waters Corporation,Milford,MA),包括高压液相色谱泵(型号1515HPLC)、自动进样器(型号717)、紫外检测器(型号2487)和折射率检测器(型号2414)。色谱仪装配有由三根色谱柱组成的色谱柱组:PLGEL 10um MIXED-B (300mm×7.5mm×2ea)、PLGEL 5um MIXED-D (300mm×7.5mm) 以及PLGEL 10um防护件 (50mm×7.5mm),均可购自美国加利福尼亚州帕罗奥图的瓦里安有限公司 (Varian Inc.,Palo Alto,CA)。

[0178] 在不添加交联剂的情况下制备用于GPC测量的样品。用于测试的聚合物溶液通过以0.25重量% (w/v) 浓度将聚合物溶于四氢呋喃中,并通过25mm、0.45微米孔尺寸的聚四氟乙烯 (PTFE) 注射器过滤器(可购自Whatman) 过滤。将约100微升的所得溶液注入GPC中并以1毫升/分钟的速率洗脱通过保持在35℃的柱。系统通过分子量在2,340,000低至486的范围内的聚苯乙烯标准物校准,这样的分子量经由分子量与保留时间的对数获得。由校准曲线计算每个样品的重均分子量 (M_w)。

[0179] 180°角剥离附着力强度

[0180] 粘合剂在180°移除角下的剥离附着力强度一般遵循ASTM国际标准D3330-04 (2010),方法A中所述的程序来实施。

[0181] 通过将粘合剂层合到51微米聚酯膜背衬 (HOSTAPHAN 3SAB,购自南卡罗来纳格里尔三菱聚酯膜公司 (Polyester Film, Inc.,Greer,SC)) 制备条带来制备用于测试的粘合剂转移带。在条带背衬上测试条带。使用4次经过的2.0kg (4.5磅) 橡胶辊,通过向下滚动1英寸 (约2.5cm) ×5英寸 (约12.7cm) 的粘合带条至测试面板 (不锈钢、聚碳酸酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚丙烯或聚乙烯,如下表中所指定) 上来制备试样。对于经过调理的样品,试样在25℃和50%±5%的相对湿度下调理3天;或在70℃和50%±5%的相对湿度下调理3天,如下表中所指定。基于2次平行测定,以每英寸千克力 (kgf/英寸) 和牛顿/分米 (N/dm) 报告将条带从试验样板上剥离所需要的平均力。

[0182] 实施例1至实施例18 (EX-1至EX-18): 粘合剂共聚物的制备[0183] 第一聚合步骤:生成高 M_w (“HMW”) 预聚合物浆料

[0184] 在第一步骤中,为了制备HMW预聚合物浆料,使用表2中汇总的组分 (phr=相对于丙烯酸类单体总重量的每百份重量),根据连续自由基聚合方法 (在美国专利No 4,619,979 和4,843,134 (Kotnour等人) 中大致描述) 使IOA:AA (90:10) 或IOA:CHA:AA (65:30:5) 的混合物部分聚合。

[0185] 表2

[0186]

浆料	IOA, phr	CHA, phr	AA, phr	IRG651, phr	高 M_w 共聚物的重均 M_w , g/mol	预聚合物浆料中高 M_w 共聚物的重量%
HMW-1	90	0	10	0.04	约 2,000,000	约 5 至 7 重量%
HMW-2	65	30	5	0.04	约 2,000,000	约 5 至 7 重量%

[0187] 第二聚合步骤:在HMW预聚合物浆料中生成低 M_w 聚合物物质

[0188] 在第二聚合步骤中,使用表3中汇总的组分,第一步骤的高分子量预聚合物浆料与

EHMP (链转移剂)、更多IRG561引发剂混合,然后使用间歇式反应器根据绝热聚合方法(如美国专利No.5,637,646 (Ellis)中大致描述)进行紫外线聚合。

[0189] 表3

[0190]

样品	预聚物浆料	另外的 IRG651, phr	添加的 EHMP, phr	所生成 LMW 聚 合物的 M _w , g/mol	LMW 聚合 物, phr	残余 EHMP, phr	丙烯酸烯丙酯, phr	三嗪, phr
比较例 1	HMW-1	0.1	0	NA	NA	0	0	0.1
实施例 1	HMW-1	0.1	0.4	197,000	10	0.0248	0.0124	0.1
实施例 2	HMW-1	0.1	0.2	79,000	10	0.0521	0.0261	0.1
实施例 3	HMW-1	0.1	0.1	42,000	10	0.0960	0.0480	0.1
比较例 2	HMW-1	0.1	0	NA	NA	0	0	0.1
实施例 4	HMW-1	0.1	0.4	197,000	15	0.0389	0.0194	0.1
实施例 5	HMW-1	0.1	0.2	79,000	15	0.0676	0.0338	0.1
实施例 6	HMW-1	0.1	0.1	42,000	15	0.1452	0.0726	0.1
比较例 3	HMW-1	0.1	0	NA	NA	0	0	0.1
实施例 7	HMW-1	0.1	0.4	197,000	20	0.0527	0.0264	0.1
实施例 8	HMW-1	0.1	0.2	79,000	20	0.0821	0.0411	0.1
实施例 9	HMW-1	0.1	0.1	42,000	20	0.1987	0.0994	0.1
比较例 4	HMW-2	0.1	0	NA	NA	0	0	0.1
实施例 10	HMW-2	0.1	0.4	197,000	15	0.032	0.016	0.1
实施例 11	HMW-2	0.1	0.2	79,000	15	0.066	0.033	0.1
实施例 12	HMW-2	0.1	0.1	42,000	15	0.138	0.069	0.1
比较例 5	HMW-2	0.1	0	NA	NA	0	0	0.15
实施例 13	HMW-2	0.1	0.4	197,000	15	0.034	0.17	0.15
实施例 14	HMW-2	0.1	0.2	79,000	15	0.067	0.034	0.15
实施例 15	HMW-2	0.1	0.1	42,000	15	0.130	0.065	0.15
比较例 6	HMW-2	0.1	0	NA	NA	0	0	0.2
实施例 16	HMW-2	0.1	0.4	197,000	15	0.034	0.17	0.2
实施例 17	HMW-2	0.1	0.2	79,000	15	0.067	0.034	0.2
实施例 18	HMW-2	0.1	0.1	42,000	15	0.130	0.065	0.2

[0191] NA=不适用

[0192] 在表3中,添加无链转移剂的HMW浆料(即HMW-1或HMW-2)以如所指出的那样将LWM聚合物的量稀释至10phr、15phr或20phr,然后添加包括另外的光引发剂(即IRG651)和交联剂(即丙烯酸烯丙酯)的其他成分。“残余EHMP”是指在第二聚合步骤后残余的EHMP的量。

[0193] 按照上述步骤1和2制备样品以提供得自HMW-1(即按重量计,IOA:AA=90:10)的样品,这些样品具有15%w/w的低MW物质(即对应于表3中的EX-4、EX-5和EX-6,但这些样品分别具有150,000、80,000和40,000g/mole的重均MW值)。针对不锈钢的180°剥离附着力值测试了这些样品,以每英寸千克力(kgf/英寸)和每分米牛顿(N/dm)两者为单位报告在表4中。得到初始180°剥离附着力值、和3天后室温下的180°剥离附着力值(“3D RT”)以及3天后70

℃下的180°剥离附着力值(“3D 70℃”)。

[0194] 表4

[0195]

样品, 具有 15%w/w 的低 MW 物质	初始 180°剥离附着力值, kgf/英寸 (N/dm)	180°剥离附着力值, 3D RT, kgf/英寸 (N/dm)	180°剥离附着力值, 3D 70℃, kgf/英寸 (N/dm)
对照物: 无低 MW 物质	1.1 (42)	2.0 (77)	1.6 (62)
低 MW 物质=150,000g/mole (重均分子量)	1.15 (44)	1.7 (65)	1.9 (72)
低 MW=80,000 (重均分子量)	1.3 (50)	1.8 (71)	2.0 (76)
低 MW=40,000 (重均分子量)	1.4 (54)	2.0 (79)	2.1 (82)

[0196] 按照上述步骤1和2制备样品以提供得自HMW-1(即按重量计, IOA:AA=90:10)样品, 这些样品具有低MW物质, 所述低MW物质的重均MW=40,000并且低MW物质的量为0%w/w、10%w/w、15%w/w或20%w/w的所述低MW物质(即对应于表3中的EX-3、EX-6和EX-9, 但具有40,000的重均分子量)。针对不锈钢的180°剥离附着力值测试了这些样品, 以每英寸千克力(kgf/英寸)和每分米牛顿(N/dm)两者为单位报告在表5中。得到初始180°剥离附着力值、和3天后室温下的180°剥离附着力值(“3D RT”)以及3天后70℃下的180°剥离附着力值(“3D 70℃”)。

[0197] 表5

[0198]

样品, 低 MW 物质的 %w/w	初始 180°剥离附着力值, kgf/英寸 (N/dm)	180°剥离附着力值, 3D RT, kgf/英寸 (N/dm)	180°剥离附着力值, 3D 70℃, kgf/英寸 (N/dm)
0%w/w 的低 MW 物质	1.1 (43)	1.8 (70)	1.3 (49)
10%w/w 的低 MW 物质	1.2 (47)	2.2 (84)	2.0 (77)
15%w/w 的低 MW 物质	1.4 (54)	2.0 (79)	2.1 (82)
20%w/w 的低 MW 物质	1.3 (51)	2.2 (83)	2.0 (76)

[0199] 针对不锈钢(SS)、聚碳酸酯(PC)或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)的180°剥离附着力值测试了CE-4和EX-10至EX-12的样品(如上所述通由HMW-2制备, 即按重量计IOA:CHA:AA=65:30:5)。在表6中报告了附着力值, 采用的单位为每英寸千克力(kgf/英寸)和每分米牛顿(N/dm)。得到初始180°剥离附着力值以及3天后室温下的180°剥离附着力值(“3D RT”)。

[0200] 表6

[0201]

样品	基底	初始 180°剥离附着力值, kgf/英寸(N/dm)	180°剥离附着力值, 3D RT, kgf/英寸(N/dm)
比较例 4	SS	1.2 (45)	1.7 (64)
比较例 4	PC	1.1 (44)	1.3 (51)
比较例 4	ABS	0.95 (37)	1.1 (42)
实施例 10	SS	1.3 (48)	1.6 (60)
实施例 10	PC	1.3 (51)	1.5 (59)
实施例 10	ABS	1.0 (39)	1.2 (45)
实施例 11	SS	1.4 (53)	1.7 (67)
实施例 11	PC	1.3 (51)	1.5 (59)
实施例 11	ABS	1.0 (40)	1.4 (53)
实施例 12	SS	1.5 (58)	2.4 (93)
实施例 12	PC	1.5 (59)	1.6 (63)
实施例 12	ABS	1.1 (41)	1.3 (50)

[0202] 如下制备了本公开的浆料和粘合剂共聚物的另外实施例。在类似于高MW浆料HMW-1和HMW-2的制备(参见表2及其上述描述)的第一聚合步骤中,以表7中所列的重量比由IOA:IBoA:AA的混合物制备另外的高MW浆料HMW-3、HMW-4和HMW-5。

[0203] 表7

[0204]

浆料	IOA, phr	IBoA, phr	AA, phr	IRG651, phr	高 Mw 共聚物的重均 Mw, g/mol	预聚合物浆料 中高 Mw 共聚物的重量%
HMW-3	82.5	16.7	0.8	0.04	约 2,000,000	约 5 至 7 重量%
HMW-4	85	13	2	0.04	约 2,000,000	约 5 至 7 重量%
HMW-5	83	13	4	0.04	约 2,000,000	约 5 至 7 重量%

[0205] 在第二聚合步骤中,类似于针对上表3中的样品描述的第二聚合步骤,根据绝热聚合方法通过紫外线聚合表7中的浆料HMW-3、HMW-4和HMW-5,以提供表8中所列的粘合剂共聚物。值得注意的是,还包含增粘剂材料(即RR 6108或TH-130中的一种)。

[0206] 表8

[0207]

样品	预聚合物浆料	另外的 IRG651, phr	添加的 EHMP, phr	所生成 LMW 聚合物的 Mw, g/mol	LMW 聚合物, phr	RR 6108, phr	TH-130, phr	三嗪, phr
比较例 7	HMW-3	0.1	0	NA	NA	24	0	0.14
实施例 19	HMW-4	0.1	0.4	197,000	5	0	20	0.2
实施例 20	HMW-4	0.1	0.2	79,000	10	0	20	0.2
实施例 21	HMW-4	0.1	0.1	42,000	15	0	20	0.2
比较例 8	HMW-5	0.1	0	NA	NA	12	0	0.17

[0208] NA=不适用

[0209] 针对不锈钢(SS)、聚碳酸酯(PC)或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚丙烯

(PP) 或聚乙烯 (PE) 的180°剥离附着力值测试了CE-7、CE-8和EX-19至EX-21的样品。在表9中报告了附着力值,采用的单位为每英寸千克力 (kgf/英寸) 和每分米牛顿 (N/dm)。得到初始180°剥离附着力值以及3天后室温下的180°剥离附着力值 (“3D RT”)。

[0210] 表9

[0211]

样品	基底	初始 180°剥离附着力值, kgf/英寸(N/dm)	180°剥离附着力值, 3D RT, kgf/英寸(N/dm)
比较例 7	SS	1.4 (54)	1.5 (59)
比较例 7	PC	1.5 (59)	1.6 (61)
比较例 7	ABS	1.6 (63)	1.6 (60)
比较例 7	聚丙烯	1.5 (57)	2.0 (78)
比较例 7	聚乙烯	0.63 (24)	0.65 (25)
实施例 19	SS	1.8 (69)	1.9 (75)
实施例 19	PC	1.5 (58)	1.6 (64)
实施例 19	ABS	1.5 (57)	1.5 (58)
实施例 19	聚丙烯	1.1 (43)	1.5 (57)
实施例 19	聚乙烯	0.53 (20)	0.58 (22)
实施例 20	SS	1.9 (72)	2.1 (81)
实施例 20	PC	1.8 (70)	1.9 (74)

[0212]

实施例 20	ABS	1.6 (61)	1.5 (57)
实施例 20	聚丙烯	1.3 (52)	1.4 (54)
实施例 20	聚乙烯	0.59 (23)	0.50 (19)
实施例 21	SS	2.2 (84)	2.9 (111)
实施例 21	PC	2.0 (76)	2.3 (91)
实施例 21	ABS	1.6 (61)	1.6 (62)
实施例 21	聚丙烯	1.6 (60)	1.6 (60)
实施例 21	聚乙烯	0.80 (31)	0.65 (25)
比较例 8	SS	2.1 (82)	2.7 (103)
比较例 8	PC	1.8 (69)	1.9 (75)
比较例 8	ABS	1.8 (71)	1.7 (67)
比较例 8	聚丙烯	1.3 (50)	1.8 (68)
比较例 8	聚乙烯	0.48 (19)	0.49 (19)

[0213] 本公开提供以下实施方案。

[0214] 1. 一种制备丙烯酸类粘合剂共聚物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0215] a) 部分聚合(甲基)丙烯酸酯单体混合物至0.1至25%的转化率以生成包含具有300,000至3,000,000的 M_w 的高 M_w 溶质共聚物以及未反应的溶剂单体的第一浆料共聚物;

[0216] b) 向第一浆料添加链转移剂和引发剂并部分聚合以生成包含高 M_w 溶质共聚物、具有300-300,000的 M_w 的低 M_w 溶质共聚物以及未反应的溶剂单体的第二浆料聚合物;

[0217] c) 猝灭链转移剂,并添加交联剂、光引发剂和任选的增粘剂并使混合物光聚合以生成粘合剂共聚物。

- [0218] 2. 根据实施方案1所述的方法, 其中步骤a) 包括部分聚合至1至10%的转化率。
- [0219] 3. 根据实施方案1和2中任一项所述的方法, 其中步骤b) 包括部分聚合至5至40%的转化率。
- [0220] 4. 根据实施方案3所述的方法, 其中步骤b) 的所述引发剂为热引发剂。
- [0221] 5. 根据实施方案3所述的方法, 其中步骤b) 的所述引发剂为光引发剂。
- [0222] 6. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中所述交联剂为多官能丙烯酸酯。
- [0223] 7. 根据实施方案1-5中任一项所述的方法, 其中所述交联剂为卤代三嗪。
- [0224] 8. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中(甲基) 丙烯酸酯单体混合物包含:
- [0225] a) 50-99.9重量份的(甲基) 丙烯酸酯单体;
- [0226] b) 0.1-15重量份的丙烯酸单体;
- [0227] c) 0至50重量份的(其他) 极性单体。
- [0228] 9. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中交联剂的量相对于100重量份的未反应单体为0.05至1重量份。
- [0229] 10. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中步骤c) 的粘合剂共聚物包含高 M_w 共聚物、低 M_w 共聚物以及交联丙烯酸酯共聚物。
- [0230] 11. 根据实施方案1步骤a) 所述的方法, 其中所述部分聚合为热聚合。
- [0231] 12. 根据实施方案1步骤a) 所述的方法, 其中所述部分聚合为光聚合。
- [0232] 13. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中交联剂为夺氢型交联剂。
- [0233] 14. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中步骤c) 的粘合剂共聚物产物包含5-20重量%的高 M_w 共聚物、5-30重量%的低 M_w 共聚物以及50-90重量%的交联丙烯酸酯共聚物。
- [0234] 15. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中聚合步骤b) 为绝热聚合。
- [0235] 16. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中交联剂包括可聚合的夺氢型光交联剂。
- [0236] 17. 一种粘合剂组合物, 所述粘合剂组合物通过根据实施方案1-16中任一项所述的方法制备。
- [0237] 18. 一种粘合剂制品, 所述粘合剂制品包括位于背衬上的根据实施方案17所述的粘合剂组合物的层。