



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105829468 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(21)申请号 201480068808.1

(22)申请日 2014.12.05

(30)优先权数据

13198136.7 2013.12.18 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/068723 2014.12.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/094710 EN 2015.06.25

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 M·里希特 K·翁弗豪

S·D·梅彻尼施 S·R·格布

P·比辛格尔

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会 黄海波

(51)Int.Cl.

C09J 4/06(2006.01)

C07D 203/00(2006.01)

C08F 220/18(2006.01)

G03F 7/00(2006.01)

C09J 133/14(2006.01)

权利要求书3页 说明书36页

(54)发明名称

可后固化压敏粘合剂

(57)摘要

本公开涉及压敏粘合剂的可固化前体,其包含:a)(共)聚合材料,所述(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,所述可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,所述共聚单体具有烯键式不饱和基团并且不同于所述(甲基)丙烯酸酯单体;b)多官能氮丙啶固化剂;以及c)酸生成剂。本公开也涉及制造此类压敏粘合剂的方法及其用途。

1. 一种压敏粘合剂的可固化前体,其包含:

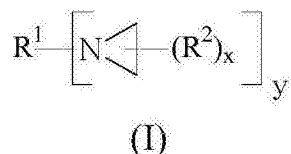
a)(共)聚合材料,所述(共)聚合物材料包含可(共)聚合材料的反应产物,所述可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,所述共聚单体具有烯键式不饱和基团并且不同于所述(甲基)丙烯酸酯单体;

b)多官能氮丙啶固化剂;以及

c)酸生成剂。

2. 根据权利要求1所述的可固化前体,其中所述多官能氮丙啶固化剂包含至少两个氮丙啶官能团,具体地两个或三个氮丙啶官能团。

3. 根据权利要求1或2所述的可固化前体,其中所述多官能氮丙啶固化剂具有下式:



其中

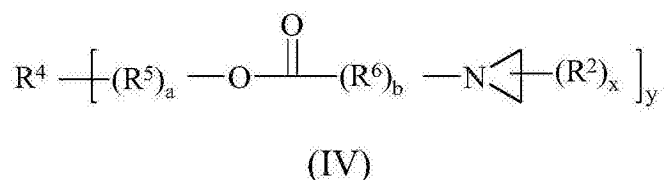
R^1 为(杂)烃基基团;

R^2 为H或 C_1 - C_{12} 烷基基团、 C_1 - C_8 烷基基团、 C_1 - C_6 烷基基团、 C_1 - C_4 烷基基团、 C_1 - C_2 烷基基团、 C_6 - C_{12} 芳族基团、 C_6 - C_{10} 芳族基团、或甚至 C_6 - C_7 芳族基团;优选地, R^2 为H、 CH_2 、 C_2H_5 或甚至苯基基团;

x 为0、1或2;并且

y 为至少1,优选地为1至4,或甚至为2至3。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的可固化前体,其中所述多官能氮丙啶固化剂具有下式:



其中

R^4 是化合价为 y 的(杂)烃基基团;

R^5 和 R^6 独立地为(杂)烃基基团;

R^2 为H或 C_1 - C_{12} 烷基基团、 C_1 - C_8 烷基基团、 C_1 - C_6 烷基基团、 C_1 - C_4 烷基基团、 C_1 - C_2 烷基基团、 C_6 - C_{12} 芳族基团、 C_6 - C_{10} 芳族基团、或甚至 C_6 - C_7 芳族基团;优选地, R^2 为H、 CH_2 、 C_2H_5 或甚至苯基基团;

y 为至少1,优选地为1至4,或甚至为2至3;

x 为0、1或2;并且

a 和 b 各自独立地为0至6、0至4、或甚至0至2。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的可固化前体,其中所述酸生成剂选自热酸生成剂、光酸生成剂、以及它们的任何组合或混合物。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的可固化前体,其中所述酸生成剂为热酸生成剂,所述热酸生成剂选自季胺封端超酸、胺封端超酸、以及它们的任何组合或混合物。

7. 根据权利要求1至5中任一项所述的可固化前体,其中所述酸生成剂为光酸生成剂,所述光酸生成剂选自有机金属络合物的离子盐和鎔盐,具体地是碘鎔盐或铈鎔盐、以及它们的任何组合或混合物。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的可固化前体,其中所述具有烯键式不饱和基团的任选共聚单体选自非酸官能化极性单体,优选地选自具有单个烯键式不饱和基团和含氮基团或其盐的非酸官能化极性单体。

9. 根据权利要求8所述的可固化前体,其中所述含氮基团选自仲氨基基团和叔氨基基团,具体地选自N-乙烯基内酰胺的那些。

10. 根据权利要求9所述的可固化前体,其中所述具有烯键式不饱和基团的任选共聚单体选择为N-乙烯基己内酰胺。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的可固化前体,其中包含可(共)聚合材料的所述反应产物的所述(共)聚合材料不含酸官能化单体,所述可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的可固化前体,其包含:

a) 100重量份的(共)聚合材料,所述(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的所述反应产物,所述可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,所述共聚单体具有烯键式不饱和基团;

b) 0.1重量份至30重量份、0.5重量份至25重量份、1重量份至20重量份、1重量份至15重量份、或甚至5重量份至15重量份的多官能氮丙啶固化剂;

c) 0.01重量份至10重量份、0.1重量份至8重量份、0.2重量份至6重量份、或甚至0.2重量份至5重量份的酸生成剂;以及

d) 任选地,1重量份至20重量份、3重量份至15重量份、或甚至5重量份至13重量份的填料材料,优选地为中空玻璃微球体。

13. 一种固化的压敏粘合剂,所述固化的压敏粘合剂能够通过固化根据前述权利要求中任一项所述的可固化前体获得,其中所述固化步骤优选地通过使酸释放到所述压敏粘合剂的可固化前体中进行。

14. 根据权利要求13所述的固化的压敏粘合剂,其中所述固化步骤通过使所述压敏粘合剂的可固化前体经受足以使所述酸生成剂将酸释放到所述压敏粘合剂的可固化前体中的触发能量来执行,并且其中所述触发能量优选地选自热能或光化辐射,更优选地选自UV辐射。

15. 一种将压敏粘合剂施加至基底的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 提供压敏粘合剂的可固化前体,所述压敏粘合剂的可固化前体包含:

i. (共)聚合材料,所述(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,所述可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,所述共聚单体具有烯键式不饱和基团并且不同于所述(甲基)丙烯酸酯单体;

ii. 多官能氮丙啶固化剂;以及

iii. 任选地,酸生成剂;

b) 将所述压敏粘合剂的可固化前体施加至所述基底的表面的至少一部分;以及

c) 通过使酸释放到所述压敏粘合剂的可固化前体中来固化所述压敏粘合剂的可固化

前体。

16. 一种将压敏粘合剂施加至基底的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 提供压敏粘合剂的可固化前体,所述压敏粘合剂的可固化前体包含:

i. (共)聚合材料,所述(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,所述可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,所述共聚单体具有烯键式不饱和基团并且不同于所述(甲基)丙烯酸酯单体;

ii. 多官能氮丙啶固化剂;以及

iii. 任选地,酸生成剂;

b) 通过使酸释放到所述压敏粘合剂的可固化前体中来部分地固化所述压敏粘合剂的可固化前体;

c) 将所述部分地固化的压敏粘合剂施加至所述基底的所述表面的至少一部分;以及

d) 使所述部分地固化的压敏粘合剂在所述基底上完全固化。

17. 根据权利要求15或16所述的方法,其中所述固化步骤通过使所述压敏粘合剂的可固化前体经受足以使所述酸生成剂将酸释放到所述压敏粘合剂的可固化前体中的触发能量来进行,并且其中所述触发能量优选地选自热能或光化辐射,更优选地选自UV辐射。

18. 根据权利要求15或16所述的方法,其中所述固化步骤通过使所述压敏粘合剂的可固化前体接触酸源来进行,所述酸源优选地选自含酸组合物、含酸层、含酸底漆组合物、以及它们的任何组合或混合物。

19. 根据权利要求1至12中任一项所述的压敏粘合剂的可固化前体或根据权利要求13或14所述的固化的压敏粘合剂用于粘结到不平整或不规则基底的用途,所述基底优选地为低表面能基底。

20. 根据权利要求1至12中任一项所述的压敏粘合剂的可固化前体或根据权利要求13或14所述的固化的压敏粘合剂用于工业应用的用途,具体地用于建筑应用和机动车应用,具体地用于机动车工业的车身应用中的带密封。

可后固化压敏粘合剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求2013年12月18日提交的欧洲专利申请13198136.7的权益,该专利申请的公开内容全文以引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本公开整体涉及粘合剂领域,更具体地涉及压敏粘合剂(PSA)领域。本公开也涉及制造此类压敏粘合剂的方法及其用途。

背景技术

[0004] 粘合剂已用于各种标记、固定、保护、密封和掩蔽用途。粘合带通常包括背衬或基底以及粘合剂。对于许多应用而言特别优选的一种类型的粘合剂由压敏粘合剂表示。

[0005] 事实上,压敏带在家庭和工作场所中随处可见。在压敏带的最简单构造中,其包括粘合剂和背衬,并且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,压敏带构成了完整的、独立成套的粘结体系。

[0006] 压敏粘合剂(PSA)对于本领域普通技术人员是熟知的,并且根据压敏带协会,PSA已知具有包括以下特性在内的特性:(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)足以保持在附着物上的能力;以及(4)足够的内聚强度以便使其从附着物干净地移除。已发现的作为PSA充分发挥作用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,所述粘弹特性实现预期的粘着力、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℃)下发粘。PSA不仅仅因为组合物是粘性的或能够粘附到某种表面而涵盖这些组合物。

[0007] 这些要求通常使用被设计以单独地测量粘着力、粘附力(剥离强度)和内聚强度(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纳出版社(Hanser Gardner Publication,Cincinnati,OH)于2002年出版的《粘附力和粘合剂技术:概论》(Adhesion and Adhesives Technology:An Introduction)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的性质的平衡。

[0008] 随着多年来压敏带使用的扩展,性能要求已变得更加苛刻。例如就操作温度和负载而言,对于许多应用来说,原来预期用于在室温下支撑少量负载的剪切保持能力现已大幅度提高。当用作多种组件和制造应用的附接装置时,诸如内部或外部机动车板和模制品装配,或在建筑工业中,压敏粘合剂还要求为粗糙表面或不规则表面提供良好的粘附性能。此外,许多应用需要压敏粘合剂支持升高的温度下的负载,所述升高的温度通常在70℃至90℃范围内,对于该高温需要高的内聚强度。所谓的高性能压敏带是能够在升高的温度下支撑负载达10,000分钟的那些。一般通过使PSA交联来实现剪切保持能力的提高,但操作必须相当小心,以便保持高水平的粘性和粘附力,从而保持前述的特性平衡。

[0009] 因此,将良好的粘附特性与良好的内聚特性相结合是粘合带工业公认的挑战。为了优化PSA与特定基底特别是不规则基底的粘附力,优异的表面湿润是必要的。

[0010] 部分解决方案在本领域已有所述,其中将非交联粘合剂或交联度极低的粘合剂施加至某表面上,然后后固化,以便在充足的表面湿润后,可建立内聚强度。在此上下文中,例如美国专利5,721,289(Karim等人)中所述的所谓“半结构式带”已被采用。这些体系基于可后固化的环氧官能度,并且具体地要求将UV辐射激活的超酸用作触发能量。然而,这些已知体系的湿度敏感性不如预期,因为UV诱导的环氧官能度的阳离子固化或交联所需的超酸分解为水合氢离子,致使环氧树脂无法进行开环聚合反应。其它已知的可后固化体系基于所谓的例如EP-A1-0798354中所述的“DICY-chemistry”,其中环氧-胺固化反应通过加热触发。然而,这些体系要求连续的加热步骤,以便保持固化反应直到固化或交联步骤已经完成。专利申请US 2011/0076493-A1(Kavanagh等人)和US 2011/0178248-A1(Kavanagh等人)公开了包含氮丙啶交联剂的预粘合剂组合物。

[0011] 普遍所知的固化或交联体系常常不为生产具有合格特征的压敏粘合剂提供可行的工业解决方案。在与本领域已知的用于生产压敏粘合剂的固化或交联体系相关的技术优势没有争议的情况下,仍存在对以下压敏粘合剂的需求:该压敏粘合剂具有粘合特性和内聚特性的优异且灵活的平衡,特别是在不平整或不规则基底上。

[0012] 本发明的压敏粘合剂和方法的其它优点将从以下描述中显而易见。

发明内容

[0013] 根据一个方面,本公开涉及压敏粘合剂的可固化前体,其包含:

[0014] a)(共)聚合材料,该(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,该共聚单体具有烯键式不饱和基团并且不同于(甲基)丙烯酸酯单体;

[0015] b)多官能氮丙啶固化剂;以及

[0016] c)酸生成剂。

[0017] 在另一方面,本公开涉及复合结构,该复合结构包括基底和压敏粘合剂的可固化前体,该压敏粘合剂的可固化前体如上所述施加到基底的表面的至少一部分上,从而形成压敏粘合剂的可固化前体层。

[0018] 根据本公开的又一方面,提供了将压敏粘合剂施加至基底的方法,该方法包括以下步骤:

[0019] a)提供压敏粘合剂的可固化前体,其包含:

[0020] i.(共)聚合材料,该(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,该共聚单体具有烯键式不饱和基团并且不同于(甲基)丙烯酸酯单体;

[0021] ii.多官能氮丙啶固化剂;以及

[0022] iii.任选地,酸生成剂;

[0023] b)将压敏粘合剂的可固化前体施加至基底表面的至少一部分;以及

[0024] c)通过使酸释放到压敏粘合剂的可固化前体中来固化压敏粘合剂的可固化前体。

[0025] 在另一方面,本公开涉及如上所述的压敏粘合剂的可固化前体用于粘结到不平整或不规则基底上的用途。在另一方面,本公开涉及压敏粘合剂的可固化前体用于工业应用,尤其是机动车应用,特别是车身应用中的带密封的用途。

具体实施方式

[0026] 根据第一方面,本公开涉及压敏粘合剂的可固化前体,其包含:

[0027] a)(共)聚合材料,该(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,该共聚单体具有烯键式不饱和基团并且不同于(甲基)丙烯酸酯单体;

[0028] b)多官能氮丙啶固化剂;以及

[0029] c)酸生成剂。

[0030] 在本公开的上下文中,已出人意料地发现如上所述的压敏粘合剂的可固化前体非常适合用于生产后固化的压敏粘合剂,该后固化的压敏粘合剂具有粘合特性和内聚特性的优异且灵活的平衡,特别是在不平整或不规则基底上。根据本公开的压敏粘合剂的可固化前体特别适合于进行按需后固化,即可激活和延迟就地固化。在本公开的上下文中,用于本文的酸生成剂用作酸催化剂的可激活潜在来源,用于多官能氮丙啶固化剂的阳离子(开环)聚合反应,导致根据本公开的压敏粘合剂前体发生固化。

[0031] 不受理论的束缚,据信用于建立压敏粘合剂内在强度的固化机理涉及互穿网络和氮丙啶网络的形成,该互穿网络涉及基于(甲基)丙烯酸酯的(共)聚合材料,该氮丙啶网络通过多官能氮丙啶单体单元的酸催化阳离子开环聚合反应形成。

[0032] 仍不受理论的束缚,据信多官能氮丙啶固化剂与酸生成剂的特定组合可为处于未固化状态的特别是在不平整或不规则基底上的压敏粘合剂前体提供优异的表面湿润特性,这最终转化成:为通过压敏粘合剂前体固化形成的压敏粘合剂提供优异的粘合特性和内聚特性。

[0033] 可就地(预)聚合和固化本公开的压敏粘合剂的可固化前体,以直接在预期基底或制品上制得具有优异特性的压敏粘合剂。

[0034] 与常规的可后固化组合物相比,诸如与基于可后固化环氧官能度或基于所谓的“DICY-chemistry”的可后固化组合物相比,使用本公开的可固化前体组合物和方法提供了许多优点。这些优点包括但不限于:可固化组合物对湿度的不灵敏性;以及通过以合适触发能量(例如,热能或光化辐射)短时间引发可固化前体进行后固化的能力,而无需提供连续触发能量源直到固化完成。

[0035] 此外,固化的压敏粘合剂表现出高剥离强度、高内聚强度、高温剪切强度、以及优异的应力弛豫特性。根据本公开的压敏粘合剂,即处于固化状态的压敏粘合剂,提供所需的粘着力、剥离粘附力和剪切保持力的平衡,并且进一步符合Dahlquist标准;即在应用温度(通常为室温)下粘合剂在1Hz频率下的模量低于 3×10^6 达因/cm。

[0036] 根据本公开的压敏粘合剂可用于特定的用途,用于粘附例如机动车车身侧模塑件、挡风雨条、道路标志、商业标志、结构体、电气柜、型壳、机器零件、接线盒、或用于光伏模块的背板解决方案。在特别有利的方面,本公开的压敏粘合剂在诸如聚烯烃表面和清漆涂层表面的低表面能基底上提供优异的粘附特性。更具体地,本文所公开的压敏粘合剂可有利地粘结到机动车清漆涂层表面。

[0037] 在本公开的上下文中,表述“低表面能基底”意指具有小于34达因/厘米的表面能的那些基底。此类材料中包括有聚丙烯、聚乙烯(例如,高密度聚乙烯或HDPE)以及聚丙烯

(例如,PP/EPDM、TP0)的共混物。表面能通常通过接触角测量确定,如例如ASTM D7490-08中所述的接触角测量。

[0038] 在本公开的上下文中,术语“固化”并非意在指明交联,而是意在指示互穿聚合物网络结构的形成,例如,涉及基于(甲基)丙烯酸酯的(共)聚合网络和氮丙啶聚合网络的互穿网络,该氮丙啶聚合网络通过多官能氮丙啶单体单元的酸催化阳离子开环聚合反应形成。

[0039] 在本公开的上下文中,并且本领域技术人员熟知的是,术语“酸生成剂”意指用于进行例如阳离子(开环)聚合反应的酸催化剂的潜在来源,该酸催化剂可通过暴露于合适的触发能量(诸如,热能或光化辐射)中激活。

[0040] 如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸烷基酯”(“alkyl(meth)acrylate”)以及“(甲基)丙烯酸烷基酯”(“alkyl(meth)acrylate ester”)互换使用。术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或上述两者。术语“(甲基)丙烯酸”是指甲基丙烯酸、丙烯酸、或上述两者。“基于(甲基)丙烯酸”的材料是指由具有(甲基)丙烯酰基团的一个或多个单体制备的材料,所述(甲基)丙烯酰基团为下式的基团: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-(\text{CO})-$,其中R为氢或甲基。

[0041] 术语“烷基”是指为饱和烃的一价基团。烷基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合,并且通常具有1至32个碳原子。在一些实施方案中,烷基基团含有1至25、1至20、1至18、1至12、1至10、1至8、1至6、或1至4个碳原子。烷基基团的示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、2-乙基己基、2-辛基和2-丙基庚基。

[0042] 术语“玻璃化转变温度”和“T_g”可互换使用并且是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。

[0043] 如本文所用,术语“杂烷基”包括具有一个或多个独立地选自S、O和N的杂原子的直链、支链和环状烷基基团,并包括未取代的和取代的烷基基团。除非另外指明,否则杂烷基基团通常包含1至20个碳原子。“杂烷基”为下文所述“包含一个或多个S、N、O、P、或Si原子的烃基”的子集。如本文所用,“杂烷基”的示例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、3,6-二氧杂庚基、3-(三甲基甲硅烷基)-丙基、4-二甲基氨基丁基等。除非另有说明,否则杂烷基基团可为一价或多价的。

[0044] 如本文所用,“芳基”是包含6-18个环原子的芳族基团并且可以包含任选的稠环,稠环可以是饱和的、不饱和的或芳族的。芳基基团的示例包括苯基、萘基、联苯基、菲基和蒽基。杂芳基为包含1-3个杂原子诸如氮、氧或硫的芳基并且可包含稠环。杂芳基基团的一些示例为吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、吡啶基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。除非另有说明,否则芳基和杂芳基基团可为一价或多价的。

[0045] 如本文所用,“(杂)烃基”包括烃基即烷基基团和芳基基团,和杂烃基即杂烷基基团和杂芳基基团,后者包含一个或多个悬链氧杂原子诸如醚或氨基基团。杂烃基可任选地包含一种或多种悬链(处于链中的)官能团,所述官能团包括酯、酰胺、脲、氨基甲酸酯和碳酸酯官能团。除非另外指明,否则非聚合的(杂)烃基基团通常包含1至60个碳原子。除了以上对于“烷基”、“杂烷基”、“芳基”和“杂芳基”所述的那些外,如本文所用的这类杂烃基的一些示例还包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、4-二苯基氨基丁基、2-(2'-苯氧基乙氧基)乙基、3,6-二氧杂庚基、3,6-二氧杂己基-6-苯基。

[0046] 在一个典型方面,包含可(共)聚合材料的反应产物的(共)聚合材料包含聚合物基体材料,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体,该聚合物基体材料选自聚丙烯酸酯,其主要单体组分包含直链或支链(甲基)丙烯酸烷基酯,优选地具有包含优选地1至32个、1至20个、或甚至1至15个碳原子的直链或支链烷基基团的非极性直链或支链(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0047] 根据具体的方面,用于本文的(共)聚合材料包含聚合物基体材料,该聚合物基体材料选自聚丙烯酸酯,其主要单体组分优选地包含直链或支链(甲基)丙烯酸烷基酯,优选地具有包含优选地1至32个、1至20个、或甚至1至15个碳原子的直链或支链烷基基团的非极性直链或支链(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0048] 根据本公开的压敏粘合剂的可固化前体的优选方面,用于本文的(共)聚合材料包含聚合物基体材料,该聚合物基体材料选自聚丙烯酸酯,其主要单体组分包含选自以下的直链或支链的(甲基)丙烯酸烷基酯:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸异己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苄酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸异佛尔酯(isophoryl(meth)acrylate)、以及它们的任何组合或混合物。

[0049] 在更优选的方面,用于本文的直链或支链的(甲基)丙烯酸烷基酯选自:(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、丙烯酸丁酯、以及它们的任何组合或混合物;更优选地选自丙烯酸异辛酯(10A)、丙烯酸2-乙基己酯(2-EHA)、丙烯酸2-辛酯(2-0A)和丙烯酸2-丙基庚酯(2-PHA)。在特别优选的方面,用于本文的直链或支链的(甲基)丙烯酸烷基酯包含丙烯酸2-乙基己酯或由其组成。

[0050] 根据替代方面,用于本文的直链或支链的(甲基)丙烯酸烷基酯选择成包含(甲基)丙烯酸2-辛酯。当与(甲基)丙烯酸辛酯的其它异构体诸如正辛酯和异辛酯相比时,衍生自(甲基)丙烯酸2-辛酯的聚合物基体材料提供了能与之相比的粘合性能。另外,当与衍生自其它辛基异构体(诸如丙烯酸异辛酯)的粘合剂组合物相比时,在相同浓度下并且在相同聚合条件下压敏粘合剂组合物具有更低的固有粘度和溶液粘度。

[0051] 可通过常规技术由2-辛醇和(甲基)丙烯酸酯衍生物诸如酯、酸和卤酐制备(甲基)丙烯酸2-辛酯。2-辛醇可以通过用氢氧化钠处理衍生自蓖麻油的蓖麻酸(或其酯或卤酐),之后将其从副产品癸二酸中蒸馏出而制备。

[0052] 然而,优选的是,用于本文的(甲基)丙烯酸2-辛酯单体至少部分地、优选地完全(即,100重量%)衍生自生物材料,更优选地衍生自植物材料。这可有利地用于提供至少部分地衍生自“绿色”来源的粘合剂膜/带,这从生态学的观点看更加可持续并且还减少了对矿物油的依赖性及其价格增长。

[0053] 在本公开的上下文中,术语“衍生自生物材料”意在表达某种化学成分,其化学结构的至少一部分、优选地其结构的至少50重量%来自生物材料。该定义原则上与生物柴油燃料相同,其中通常仅脂肪酸部分源于生物来源,然而甲醇也可衍生自化石材料,如煤或矿

物油。

[0054] 因此,在一个具体方面,(甲基)丙烯酸2-辛酯的至少50重量%、至少75重量%、或甚至100重量%的化学结构至少部分地、优选地完全(即100重量%)衍生自生物材料,更优选地衍生自植物材料。

[0055] 用于本文的(甲基)丙烯酸酯单体可以任意合适的量存在于可(共)聚合材料中。在一些示例性方面,(甲基)丙烯酸酯单体以下述量存在:至多100重量份、至多90重量份、或甚至至多80重量份的可(共)聚合材料。在一些其它示例性方面,该量通常为至少50重量份或至少60重量份的可(共)聚合材料。

[0056] 因此,在一些示例性方面,(甲基)丙烯酸酯单体以下述范围内的量存在:50重量份至100重量份、60重量份至95重量份、65重量份至90重量份、或甚至65重量份至80重量份的可(共)聚合材料。

[0057] 根据具体的方面,用于本文的可(共)聚合材料还可包含任选的共聚单体,该共聚单体具有烯键式不饱和基团,并且不同于上述的(甲基)丙烯酸酯单体。按照本具体实施方式,本领域的技术人员将容易识别用于本文的具有烯键式不饱和基团的合适的共聚单体。因此,用于本文的具有烯键式不饱和基团的共聚单体并没有具体限制,只要它们不同于上述的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0058] 在一个优选方面,具有烯键式不饱和基团的共聚单体包括但不限于由极性单体,特别是非酸官能化极性单体组成的组。

[0059] 在本公开的另一方面,具有烯键式不饱和基团的共聚单体选自非酸官能化极性单体,该非酸官能化极性单体具有单个烯键式不饱和基团以及含氮基团或其盐。在典型的方面,含氮基团选自仲氨基基团和叔氨基基团,具体地选自N-乙烯基内酰胺的那些。

[0060] 有利地,具有烯键式不饱和基团的共聚单体可选自N-乙烯基内酰胺,具体地为N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基哌啶酮、N-乙烯基吡咯烷酮;丙烯酰吗啉、丙烯酰胺和取代的丙烯酰胺;具体地为叔丁基丙烯酰胺、二甲氨基乙基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N,N-二烷基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙烷基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、叔辛基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N,N-二丙基丙烯酰胺、N,N-二丁基丙烯酰胺;以及它们的任何组合或混合物。优选地,具有烯键式不饱和基团的共聚单体包含N-乙烯基己内酰胺。仍然优选地,具有烯键式不饱和基团的共聚单体选择为N-乙烯基己内酰胺。

[0061] 不受理论的束缚,据信,具有选自非酸官能化极性单体的烯键式不饱和基团的共聚单体确实对固化机理存在有利影响,该非酸官能化极性单体具有单个烯键式不饱和基团和含氮基团,特别是其中含氮基团选自N-乙烯基内酰胺的那些。另外据信,具有选自非酸官能化极性单体的烯键式不饱和基团的共聚单体有利地参与互穿网络的形成,该非酸官能化极性单体具有单个烯键式不饱和基团和含氮基团,该互穿网络涉及基于(甲基)丙烯酸酯的(共)聚合材料和形成于多官能氮丙啶单体单元的酸催化阳离子开环聚合反应的氮丙啶网络。

[0062] 用于本文的具有烯键式不饱和基团的共聚单体可以任意合适的量存在于可(共)聚合材料中。在一些示例性方面,具有烯键式不饱和基团的共聚单体以下述量存在:至多40重量份、至多35重量份、或甚至至多30重量份的可(共)聚合材料。在一些其它示例性方面,该量通常为至少5重量份或至少10重量份的可(共)聚合材料。

[0063] 因此,在一些示例性方面,具有烯键式不饱和基团的共聚单体以下述范围内的量存在:0重量份至40重量份、5重量份至35重量份、或甚至20重量份至35重量份的可(共)聚合材料。在一些其它示例性方面,具有烯键式不饱和基团的共聚单体以下述范围内的量存在:0重量份至20重量份、5重量份至15重量份、或甚至5重量份至10重量份的可(共)聚合材料。

[0064] 在本公开的可固化前体的具体方面,可(共)聚合材料包含:

[0065] a)60重量份至100重量份、65重量份至95重量份、或甚至65重量份至80重量份的(甲基)丙烯酸酯单体;以及

[0066] b)任选地,0重量份至40重量份、5重量份至35重量份、或甚至20重量份至35重量份的具有烯键式不饱和基团的共聚单体。

[0067] 在一些示例性方面,适合用于制备可固化前体的(共)聚合材料的可(共)聚合材料包含具有烯键式不饱和基团的第二共聚单体。按照本具体实施方式,本领域的技术人员将容易识别用于本文的具有烯键式不饱和基团的合适的第二共聚单体。因此,用于本文的具有烯键式不饱和基团的第二共聚单体没有具体限制。

[0068] 在一个示例性方面,具有烯键式不饱和基团的第二共聚单体包括但不限于由高T_g单体组成的组。在本公开的上下文中,表述“高T_g单体”意指T_g为至少25℃,优选地至少50℃(其中单体的T_g在均聚物由单体制备时测量)的单体。

[0069] 用于本文的合适的高T_g单体包括但不限于选自以下的那些: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、以及它们的任何组合或混合物。

[0070] 根据本公开的可固化前体的具体方面,可(共)聚合材料包含:

[0071] a)50重量份至100重量份、60重量份至90重量份、或甚至65重量份至80重量份的(甲基)丙烯酸酯单体;以及

[0072] b)任选地,0重量份至20重量份、5重量份至15重量份、或甚至5重量份至10重量份的具有烯键式不饱和基团的共聚单体;以及

[0073] c)任选地,0重量份至30重量份、5重量份至25重量份、或甚至15重量份至25重量份的具有烯键式不饱和基团的第二共聚单体。

[0074] 根据本公开的可固化前体的具体方面,可(共)聚合材料不含酸官能化单体。

[0075] 为了提高压敏粘合剂的内聚强度,可任选地将多官能(甲基)丙烯酸酯掺入到可聚合单体的共混物中。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1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、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。通常,基于粘合剂组合物的总干重计,多官能(甲基)丙烯酸酯以小于5份的量存在。更具体地讲,基于粘合剂组合物的100份总单体(聚合或非聚合)计,交联剂可以0.01份至5份、优选地0.05份至1份的量存在。

[0076] 一般来讲,用于制备(共)聚合材料的可(共)聚合材料(预聚合单体混合物)包含适当的引发剂。对于通过紫外光进行的聚合,包括光引发剂。可用的光引发剂包括取代的苯乙

酮(诸如苄基二甲基缩酮和1-羟基环己基苯基酮)、取代的 α -酮醇(诸如2-甲基-2-羟基苯丙酮)、苯偶姻醚(诸如苯偶姻甲基醚、苯偶姻异丙基醚)、取代的苯偶姻醚(诸如茴香偶姻甲基醚)、芳族磺酰氯、光活性肟和偶氮型引发剂。光引发剂可以每100重量份总单体约0.001重量份至约5.0重量份、优选地约0.01重量份至约5.0重量份、更优选地0.05重量份至0.5重量份、以及更优选地0.05重量份至0.3重量份的量使用。

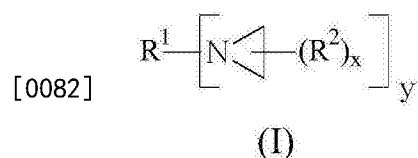
[0077] 用于制备丙烯酸酯和(共)聚合材料的预聚合单体混合物也可通过热聚合反应聚合或通过热聚合反应与辐射聚合反应的组合聚合。对于热聚合,包括热引发剂。可用于本发明的热引发剂包括但不限于偶氮、过氧化物、过硫酸盐以及氧化还原引发剂。特别优选偶氮型引发剂,诸如“偶氮二异丁腈(Vazo)”族,可从杜邦化学公司(DuPont Chemical Co)商购获得。热引发剂可以每100重量份总单体约0.01重量份至约5.0重量份、优选地0.025重量百分比至2重量百分比的量使用。

[0078] 可(共)聚合材料还可任选地包含链转移剂以控制所得聚合物的分子量。可用的链转移剂的示例包括但不限于选自四溴化碳、醇、硫醇以及它们的混合物的那些。当存在时,优选的链转移剂是巯基乙酸异辛酯和四溴化碳。如果使用链转移剂的话,基于100重量份的总单体混合物计,乳液混合物还可以包含至多约0.5重量份链转移剂,通常为约0.01重量份至约0.5重量份,优选约0.05重量份至约0.2重量份。

[0079] 根据本公开的可固化前体还包含多官能氮丙啶固化剂。按照本具体实施方式,本领域的技术人员将容易识别用于本文的合适的多官能氮丙啶固化剂。因此,用于本文的多官能氮丙啶固化剂没有具体限制。用于本文的合适的多官能氮丙啶固化剂在例如US-A1-2011/0178248(Kavanagh等人)中有所描述,该专利内容以引用方式并入本文。

[0080] 在一个示例性方面,多官能氮丙啶固化剂包含至少两个氮丙啶官能团,具体地两个或三个氮丙啶官能团。在另一示例性方面,多官能氮丙啶固化剂包含至少一个氮丙啶官能团和至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团。

[0081] 根据本公开的一个具体方面,用于本文的多官能氮丙啶固化剂具有下式:



[0083] 其中

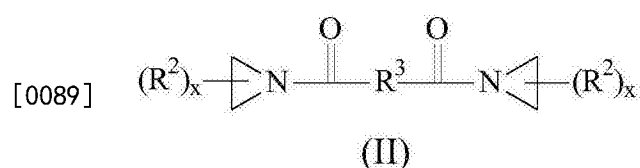
[0084] R^1 为(杂)烃基基团;

[0085] R^2 为H或 C_1 - C_{12} 烷基基团、 C_1 - C_8 烷基基团、 C_1 - C_6 烷基基团、 C_1 - C_4 烷基基团、 C_1 - C_2 烷基基团、 C_6 - C_{12} 芳族基团、 C_6 - C_{10} 芳族基团、或甚至 C_6 - C_7 芳族基团;优选地, R^2 为H、 CH_2 、 C_2H_5 或甚至苯基基团;

[0086] x 为0、1或2;并且

[0087] y 为至少1,优选地为1至4,或甚至为2至3。

[0088] 根据本公开的另一具体方面,用于本文的多官能氮丙啶固化剂具有下式:



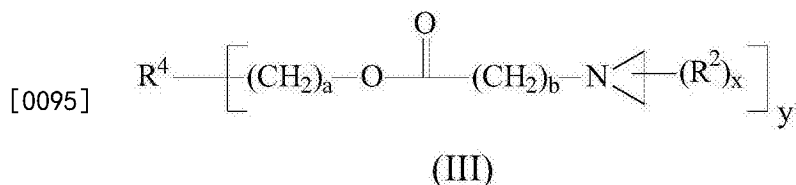
[0090] 其中

[0091] R^3 为(杂)烃基基团;

[0092] R^2 为H或C₁-C₁₂烷基基团、C₁-C₈烷基基团、C₁-C₆烷基基团、C₁-C₄烷基基团、C₁-C₂烷基基团、C₆-C₁₂芳族基团、C₆-C₁₀芳族基团、或甚至C₆-C₇芳族基团;优选地, R^2 为H、CH₂、C₂H₅或甚至苯基基团;并且

[0093] x为0、1或2。

[0094] 根据本公开的另一具体方面,用于本文的多官能氮丙啶固化剂具有下式:



[0096] 其中

[0097] R^4 是化合价为y的(杂)烃基基团;

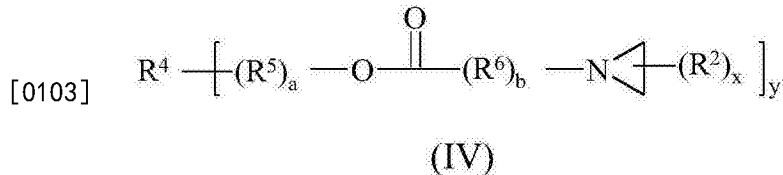
[0098] R^2 为H或C₁-C₁₂烷基基团、C₁-C₈烷基基团、C₁-C₆烷基基团、C₁-C₄烷基基团、C₁-C₂烷基基团、C₆-C₁₂芳族基团、C₆-C₁₀芳族基团、或甚至C₆-C₇芳族基团;优选地, R^2 为H、CH₂、C₂H₅或甚至苯基基团;

[0099] y为至少1,优选地为1至4,或甚至为2至3;

[0100] x为0、1或2;并且

[0101] a和b各自独立地为0至6、0至4、或甚至0至2。

[0102] 根据本公开的又一具体方面,用于本文的多官能氮丙啶固化剂具有下式:



[0104] 其中

[0105] R^4 是化合价为y的(杂)烃基基团;

[0106] R^5 和 R^6 独立地为(杂)烃基基团;

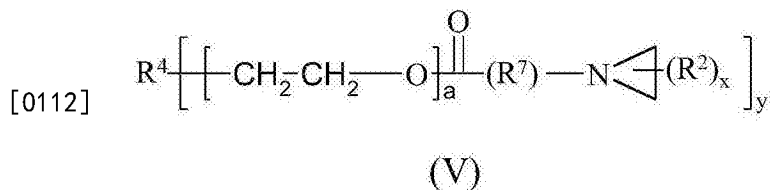
[0107] R^2 为H或C₁-C₁₂烷基基团、C₁-C₈烷基基团、C₁-C₆烷基基团、C₁-C₄烷基基团、C₁-C₂烷基基团、C₆-C₁₂芳族基团、C₆-C₁₀芳族基团、或甚至C₆-C₇芳族基团;优选地, R^2 为H、CH₂、C₂H₅或甚至苯基基团;

[0108] y为至少1,优选地为1至4,或甚至为2至3;

[0109] x为0、1或2;并且

[0110] a和b各自独立地为0至6、0至4、或甚至0至2。

[0111] 根据本公开的又一具体方面,用于本文的多官能氮丙啶固化剂具有下式:



[0113] 其中

[0114] R^4 是化合价为 y 的(杂)烃基基团;

[0115] R^7 为(杂)烃基基团,具体地为 C_2-C_{12} 烷基基团、 C_2-C_8 烷基基团、 C_2-C_6 烷基基团、或甚至 $CH_2-CHR'-O$ 基团,其中 R' 为H或 CH_3 ;

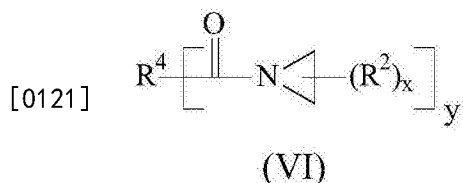
[0116] R^2 为H或 C_1-C_{12} 烷基基团、 C_1-C_8 烷基基团、 C_1-C_6 烷基基团、 C_1-C_4 烷基基团、 C_1-C_2 烷基基团、 C_6-C_{12} 芳族基团、 C_6-C_{10} 芳族基团、或甚至 C_6-C_7 芳族基团;优选地, R^2 为H、 CH_2 、 C_2H_5 或甚至苯基基团;

[0117] y 为至少1,优选地为1至4,或甚至为2至3;

[0118] x 为0、1或2;并且

[0119] a 为0至100、1至50、1至20、或甚至1至10。

[0120] 根据本公开的又一具体方面,用于本文的多官能氮丙啶固化剂具有下式:



[0122] 其中

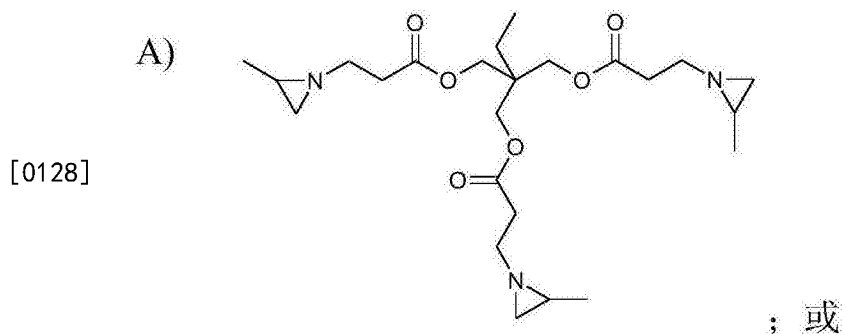
[0123] R^4 是化合价为 y 的烃基基团;

[0124] R^2 为H或 C_1-C_{12} 烷基基团、 C_1-C_8 烷基基团、 C_1-C_6 烷基基团、 C_1-C_4 烷基基团、 C_1-C_2 烷基基团、 C_6-C_{12} 芳族基团、 C_6-C_{10} 芳族基团、或甚至 C_6-C_7 芳族基团;优选地, R^2 为H、 CH_2 、 C_2H_5 或甚至苯基基团;

[0125] y 为至少1,优选地为1至4,或甚至为2至3;并且

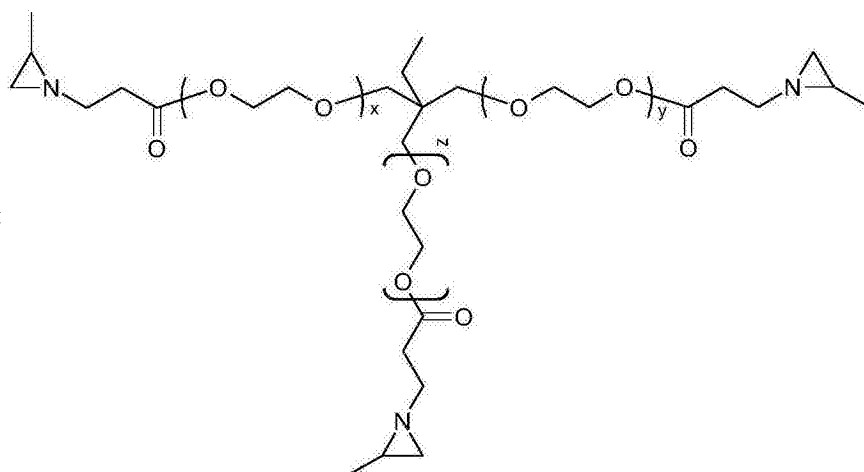
[0126] x 为0、1或2。

[0127] 根据本公开的又一具体方面,用于本文的多官能氮丙啶固化剂具有下式:



[0129]

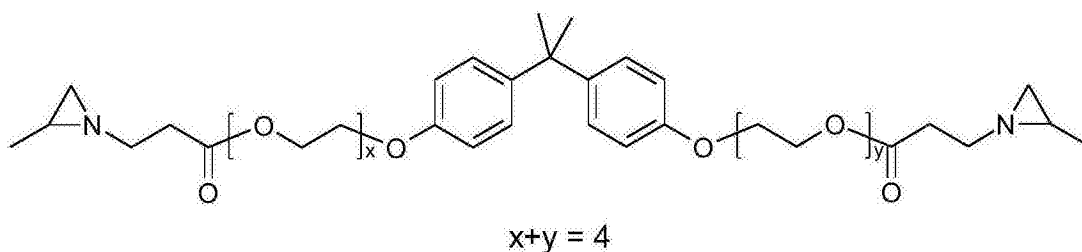
B)

[0130] 其中 $x+y+z=14$

; 或

C)

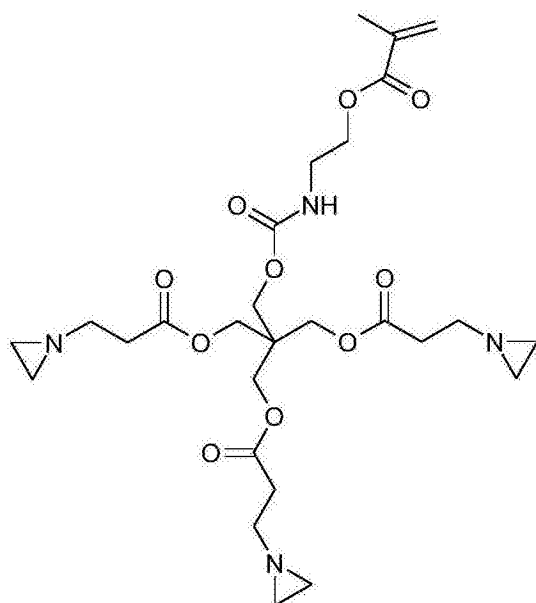
[0131]



; 或

D)

[0132]



[0133] 根据本公开的可固化前体还包含酸生成剂。按照本具体实施方式,本领域的技术人员将容易识别用于本文的合适的酸生成剂。因此,用于本文的酸生成剂没有具体限制。用

于本文的合适的酸生成剂在例如US 5,089,536(Palazzotto)、US-A1-2011/0178248(Kavanagh等人)和US 5,721,289(Karim等人)中有所描述,以上专利均以引用方式并入本文。

[0134] 在一个典型的方面,酸生成剂选自热酸生成剂、光酸生成剂、以及它们的任何组合或混合物。对于本领域技术人员将显而易见的是,一些酸生成剂可以起热酸生成剂和光酸生成剂两者的作用。

[0135] 不受理论的束缚,据信,通过酸生成剂生成的(超)酸引发用作单体单元的多官能氮丙啶固化剂的开环均聚反应。

[0136] 合适的热酸生成剂例如选自季胺封端超酸、胺封端超酸、以及它们的任何组合或混合物。用于本文的示例性季胺封端超酸为季胺封端 SbF_6 、季胺封端三氟甲磺酸以及它们的任何组合。示例性合适的热酸生成剂例如可以商品名K-Pure CXC and TAG系列从King工业公司(King Industries)商购获得。

[0137] 在具体的方面,用于本文的酸生成剂选自季胺封端 SbF_6 、季胺封端三氟甲磺酸、季胺封端氟磺酸以及它们的任何组合或混合物。

[0138] 合适的光酸生成剂例如选自有机金属络合物的离子盐和镱盐,具体地碘镱盐和铊镱盐。用于本文的示例性有机镱盐是以下物质的碘镱盐、或铊镱盐或苯基碘镱盐:阴离子 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 和 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ 、以及它们的任何组合或混合物。示例性合适的光酸生成剂例如可以商品名Rhodorsil 2074从蓝星新材公司(Bluestar Silicones)商购获得,以商品名WPI 113(碘镱盐)从和光化学公司(Wako Chemicals)商购获得,以商品名FP 5386从Hampford研究公司(Hampford Research Inc.)商购获得,或者以商品名CGI 1907或Irgacure 290(铊镱盐)从巴斯夫公司(BASF)商购获得。

[0139] 根据本公开的可固化前体在一些方面还可包含填料材料,该填料材料优选地选自填料颗粒,具体地膨胀珠光体、微球体、可膨胀微球体、玻璃珠、玻璃微球体、二氧化硅类填料、疏水性二氧化硅类填料、亲水性二氧化硅类填料、疏水性热解法二氧化硅、亲水性热解法二氧化硅、纤维、导电和/或导热颗粒、纳米颗粒(具体地二氧化硅纳米颗粒)、以及它们的任何组合或混合物。然而本公开并不局限于此,按照本公开,本领域的技术人员可容易识别替代填料材料。在具体的方面,填料材料,具体地颗粒填料材料,包括中空玻璃微球体。

[0140] 用于本文的填料材料可以任意合适的量存在于压敏粘合剂的可固化前体中。在一些示例性方面,填料材料以下述量存在:至多30重量份、至多25重量份、或甚至至多20重量份的压敏粘合剂的可固化前体。在一些其它示例性方面,该量通常为至少1重量份或至少3重量份的压敏粘合剂的可固化前体。

[0141] 因此,在一些示例性方面,填料材料以下述范围内的量存在:1重量份至20重量份、3重量份至15重量份、或甚至5重量份至13重量份的压敏粘合剂的可固化前体。

[0142] 在本公开的上下文中,包含可(共)聚合材料的反应产物的(共)聚合材料以100重量份的量存在于压敏粘合剂的可固化前体中,以计算剩余成分的量,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体。

[0143] 在具体的方面,本公开的可固化前体包含:

[0144] a)100重量份的(共)聚合材料,该(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,该共聚单体具有烯键

式不饱和基团；

[0145] b) 0.1重量份至30重量份、0.5重量份至25重量份、1重量份至20重量份、1重量份至15重量份、或甚至5重量份至15重量份的多官能氮丙啶固化剂；

[0146] c) 0.01重量份至10重量份、0.1重量份至8重量份、0.2重量份至6重量份、或甚至0.2重量份至5重量份的酸生成剂；以及

[0147] d) 任选地，1重量份至20重量份、3重量份至15重量份、或甚至5重量份至13重量份的填料材料，优选地为中空玻璃微球体。

[0148] 压敏粘合剂的可固化前体也可含有一种或多种常规的添加剂。优选的添加剂包括增粘剂、增塑剂、染料、抗氧化剂和UV稳定剂。如果这类添加剂不影响压敏粘合剂的优良性质，则可以使用。

[0149] 如果使用增粘剂，那么基于全部粘合剂聚合物的干重计，至多约50重量%、优选小于30重量%、更优选小于5重量%是合适的。增粘剂的种类和量可影响诸如可接触性、粘结范围、粘结强度、抗热性和比粘附力之类的性质。

[0150] 合适的增粘树脂包括例如萘烯酚醛树脂、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以下可商购获得的增粘树脂：FORAL 85E(高度氢化精制松香树脂的甘油酯)，可从荷兰米德尔堡的伊士曼公司(Eastman, Middelburg, NL)商购获得；FORAL 3085(高度氢化精制木松香的甘油酯)，可从特拉华州威明顿的Hercules股份有限公司(Hercules Inc., Wilmington, DE)商购获得；ESCOREZ 2520和ESCOREZ 5615(脂族/芳族烃类树脂)，可从由德克萨斯州休斯顿的埃克森美孚化学公司(ExxonMobil Corp., Houston, TX)商购获得；以及Regalite 7100(部分氢化烃类树脂)，可从田纳西州金斯波特的伊士曼公司(Eastman, Kingsport, Tennessee)商购获得。

[0151] 如果需要，压敏粘合剂的可固化前体可包含增塑剂。通常可将增塑剂选择成可与组合物中的其它组分诸如可聚合物材料和任意任选的增粘剂相容(即，可混溶)。合适的增塑剂包括但不限于，各种聚亚烷基氧化物(例如聚环氧乙烷或环氧丙烷)、己二酸酯、甲酸酯、磷酸酯、苯甲酸酯、邻苯二甲酸酯、以及磺酰胺或环烷油。

[0152] 可通过任意常规的自由基聚合方法制备(共)聚合材料，这些方法包括溶液法、辐射法、本体法、分散法、乳液法、无溶剂法、以及悬浮法。一般来讲，用于制备(共)聚合材料的预聚合单体混合物包含适当的引发剂。

[0153] 对于本领域技术人员将显而易见的是，根据本公开的压敏粘合剂的可固化前体还可包含多种另外的添加剂，这取决于所得固化的压敏粘合剂的设想特性。示例性另外的添加剂包括但不限于一种或多种增塑剂、UV稳定剂、抗静电剂、着色剂、抗氧化剂、杀真菌剂、杀菌剂、有机和/或无机填料颗粒、颜料、以及它们的任何组合。有利地，用于本文的另外的添加剂为不可聚合添加剂。对于本领域技术人员将显而易见的是，用于本文的另外的添加剂可在适当的时间加入到适当的聚合或预聚合基质中。

[0154] 一种制备压敏粘合剂的可固化前体的示例性方法包括：部分聚合单体以制备包含(甲基)丙烯酸酯共聚物和未聚合单体的浆料聚合物。一般来讲，将多官能氮丙啶固化剂、酸生成剂、以及任选地具有烯键式不饱和基团的共聚单体添加到该部分聚合的组合物中，然后涂覆到合适的基底上并进一步聚合。将浆料聚合物组合物聚合到可用的涂覆粘度，使之可以被涂覆到基底(诸如胶带背衬)上并进一步聚合。部分聚合提供了(甲基)丙烯酸酯共聚

物的可涂覆溶液。

[0155] 在制备压敏粘合剂的可固化前体的替代示例性方法中,(甲基)丙烯酸酯共聚物通过溶液法制备。典型的溶液聚合方法是这样进行的:向反应容器添加单体、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,并保持反应容器处于高温下(通常在约40℃至100℃的范围内)直至反应完成,取决于批量大小和温度,通常为约1小时至20小时。溶剂的示例是甲醇、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。一般来讲,将多官能氮丙啶固化剂和酸生成剂添加到(甲基)丙烯酸酯共聚物溶液中从而形成涂料溶液,然后涂覆在合适的基底上并在烘箱中进一步干燥。

[0156] 聚合可以在存在合适溶剂的情况下进行,或者优选地在不存在溶剂的情况下进行,合适的溶剂是诸如与浆料聚合物的组分的官能团不起反应的乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃。

[0157] 可以通过在光引发剂的存在下使浆料聚合物组合物暴露于能量来实现聚合。在例如使用电离辐射来引发聚合的情况下,可以不需要能量活化的引发剂。

[0158] 制备可涂覆的浆料聚合物的优选方法是光引发的自由基聚合。光聚合方法的优点在于1)不需要加热单体溶液,并且2)当关掉活化光源时,光引发完全停止。可进行实现可涂覆型粘度的聚合,使得单体向聚合物的转化率为至多约30%。当已实现期望的转化率和粘度时,可通过除去光源以及通过向溶液里鼓泡通入空气(氧气)以淬灭传播自由基来终止聚合。可以按常规方式在非单体溶剂中制备溶质聚合物并进行到高的转化率(聚合度)。当使用溶剂(单体或非单体溶剂)时,可在形成浆料聚合物之前或者之后除去溶剂(例如,通过真空蒸馏)。此程序涉及高度转化的官能聚合物,虽然是可接受的方法,但并不是优选的,因为需要另外的除去溶剂的步骤,可能需要另一种材料(非单体溶剂),并且高分子量且高度转化的溶质聚合物在单体混合物中的溶解可能需要相当长的一段时间。

[0159] 可用的光引发剂包括苯偶姻醚,诸如苯偶姻甲醚和苯偶姻异丙醚;取代的苯乙酮,诸如2,2-二甲氧基苯乙酮(其以商品名Irgacure™651光引发剂购得(纽约州阿兹利的汽巴-嘉基公司(Ciba-Geigy Corp.;Ardsley,NY))、2,2-二甲氧基-2-苯基-1-苯乙酮(以商品名Esacure™KB-1光引发剂购得(宾夕法尼亚州西赤斯特的沙多玛公司(Sartomer Co.;West Chester,PA))、以及二甲氧基羟基苯乙酮;取代的 α -酮醇,诸如2-甲基-2-羟基苯丙酮;芳族磺酰氯,诸如2-萘-磺酰氯;和光敏性肟,诸如1-苯基-1,2-丙二酮-2-(O-乙氧基-羰基)肟。在这些之中尤其优选的是取代的苯乙酮。

[0160] 优选的光引发剂是发生Norrish I裂解以生成自由基的光敏化合物,所述自由基可通过对丙烯酸类的双键的加成来引发。可在形成共聚物之后将光引发剂添加到待涂覆的混合物中,即,可将光引发剂添加到浆料聚合物混合物中。这种可聚合型光引发剂例如在美国专利5,902,836(Bennett等人)和5,506,279(Babu等人)中有所描述。

[0161] 可通过激活UV辐射来照射浆料聚合物组合物和光引发剂以使单体组分聚合。UV光源可为两种类型:1)相对低强度的光源诸如背光源,其在280纳米至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))认可的过程来测量,例如用弗吉尼亚州斯特林电子仪表与技术有限公司(Electronic Instrumentation&Technology, Inc.

(Sterling,VA))制造的UVIMAPTMUM 365L-S辐射计来测量),以及2)相对高强度的光源诸如中压汞灯,其提供通常大于10mW/cm²,优选地在15mW/cm²和450mW/cm²之间的强度。在利用光化辐射使浆料聚合物组合物完全或部分聚合的情况下,高强度和短暴露时间是优选的。例如,可成功地使用600mW/cm²的强度和约1秒的暴露时间。强度可在约0.1mW/cm²至约150mW/cm²,优选地约0.5mW/cm²至约100mW/cm²,以及更优选地约0.5mW/cm²至约50mW/cm²的范围内。在每100重量份的浆料聚合物组合物中,此类光引发剂优选地以0.1重量份至1.0重量份的量存在。

[0162] 因此,当光引发剂的消光系数低时,可获得相对厚的涂层(例如,至少约1密耳或25.4微米)。

[0163] 如前所述,在照射期间可通过测量聚合介质的折射率来监测转化度。可用的涂料粘度以在至多30%、优选2%-20%、更优选5%-15%、最优选7%-12%的范围内的转化率(即,可用聚合单体的百分比)来实现。溶质聚合物的分子量(重均)为至少100,000,优选地至少500,000。

[0164] 当制备压敏粘合剂时,对光引发的聚合反应有利的是在小于约70℃(优选在50℃或更低)的温度下,在小于24小时、优选小于12小时、更优选小于6小时的反应时间内进行到实质上完成,即耗尽单体组分。这些温度范围和反应速率能避免对自由基聚合抑制剂的需要,自由基聚合抑制剂通常被添加到丙烯酸类体系中以使丙烯酸类体系稳定化而不出现不期望的过早聚合及胶凝反应。此外,抑制剂的添加将增加外来物质,这些外来物质将随该系统保留,并且抑制浆料聚合物所需的聚合反应和本发明的固化的压敏粘合剂的形成。在70℃和更高的加工温度下超过约6小时至10小时的反应时间,常常需要自由基聚合抑制剂。

[0165] 优选地在制备之后不久即涂覆压敏粘合剂的可固化前体。无论压敏粘合剂的可固化前体组合物是浆料还是溶液,通过常规的涂覆技术都很容易将其涂覆到合适的基底(诸如柔性背衬材料)上,然后进一步聚合、固化或干燥,以制得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它柔性材料。

[0166] 可通过在合适的载体(诸如柔性背衬)上涂覆压敏粘合剂的可固化前体组合物来制备粘合剂制品。可在柔性背衬中加入的材料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。可用于本发明的可商购获得的背衬材料包括牛皮纸(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TyvekTM和TyvarTM(购自杜邦公司);以及从聚乙烯和聚丙烯获得的多孔膜,诸如TeslinTM(购自PPG工业有限公司(PPG Industries, Inc.))和CellguardTM(购自赫斯特-塞拉尼斯公司(Hoechst-Celanese))。

[0167] 背衬也可由织物制备,诸如,由诸如棉、尼龙、人造纤维、玻璃、陶瓷材料等的合成或天然材料的线制成的织造织物,或者非织造织物,诸如天然或合成纤维或它们的共混物的气流法网。背衬还可由金属、金属化聚合物膜或陶瓷片材料形成,可形成常规已知的、使用压敏粘合剂组合物诸如标签、带材、招牌、覆盖物、标记等等的任何制品。

[0168] 通过经改进适用于特定基底的常规涂覆技术,将上述前体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、刮涂和模涂等方法将这些组合物涂覆到各

种固体基底上。这些多种涂覆方法使这些组合物以不同厚度设置在基底上,从而使这些组合物的用途更广泛。可如之前所述改变涂层厚度。

[0169] 浆料聚合物可以是适于后续涂覆的任意所需浓度,但在单体中通常为2重量%至20重量%(优选地,为5重量%至15重量%)的聚合物固体。可通过进一步稀释涂料组合物或者通过部分干燥获得所需浓度。

[0170] 柔性载体也可包括剥离型涂覆基底。当提供粘合转移带时,通常采用这种基底。剥离型涂覆基底的示例为本领域所熟知,并且包括例如有机硅涂覆的牛皮纸等等。本发明的带材也可包含本领域已知的低粘附力的背衬(LAB)。

[0171] 根据另一方面,本公开涉及固化的压敏粘合剂,该压敏粘合剂可通过固化如上所述的可固化前体获得。在此上下文中,固化步骤优选地通过将酸释放到压敏粘合剂的可固化前体中进行。

[0172] 在根据本公开所述的固化的压敏粘合剂的优选方面,固化步骤通过使该压敏粘合剂的可固化前体经受足以使该酸生成剂将酸释放到该压敏粘合剂的可固化前体中的触发能量来执行,其中该触发能量优选地选自热能或光化辐射,更优选地选自UV辐射。

[0173] 在本公开的另一方面,提供了一种复合组件,该复合组件包括基底和压敏粘合剂的可固化前体,该压敏粘合剂的可固化前体如上所述施加到所述基底的表面的至少一部分上,从而形成压敏粘合剂的可固化前体层。

[0174] 根据该复合组件的一种替代执行方式,优选地通过将酸释放到压敏粘合剂的可固化前体中来固化压敏粘合剂的可固化前体层。

[0175] 在根据本公开所述的复合组件的优选方面,固化步骤通过使该压敏粘合剂的可固化前体经受足以使该酸生成剂将酸释放到该压敏粘合剂的可固化前体中的触发能量来执行,其中该触发能量优选地选自热能或光化辐射,更优选地选自UV辐射。

[0176] 有利地,根据本公开的复合组件是这样的粘合剂制品,其中基底优选地为柔性背衬层。

[0177] 根据该复合组件的有利方面,压敏粘合剂的可固化前体层为聚合物泡沫层的形式。根据该有益方面,整个复合组件的特性/要求,诸如施用问题、变形问题和能量分布,可有利地通过此聚合物泡沫层的适当配制来解决,而诸如粘附力(快粘力)等其它特性可通过其它非泡沫压敏粘合剂层(也通常称为表层)的配制进行调整。

[0178] 在本公开的上下文中,术语“聚合物泡沫”意指基于聚合物的材料,并且该材料通常包含按体积计至少5%,通常按体积计10%至55%或按体积计10%至45%的量的空隙。可通过已知方法中的任一种来获得空隙,诸如气体成孔法。另选地,空隙可形成于中空填料的掺入,诸如中空聚合物粒子、中空玻璃微球体或中空陶瓷微球体。

[0179] 用于本文的聚合物泡沫层具有例如包括在介于100和6000 μm 之间、介于200和4000 μm 之间、介于500和2000 μm 之间、或甚至介于800和1500 μm 之间的厚度。对于本领域技术人员将显而易见的是,按照本具体实施方式,聚合物泡沫层的优选厚度将取决于预期应用。

[0180] 聚合物泡沫层通常具有包含在介于0.45g/cm³和1.5g/cm³之间、介于0.45g/cm³和1.10g/cm³之间、介于0.50g/cm³和0.95g/cm³之间、介于0.60g/cm³和0.95g/cm³、或甚至介于0.70g/cm³和0.95g/cm³之间的密度。这个密度通过加入空隙或孔来实现。通常,聚合物泡沫层将包括按体积计至少5%并且例如按体积计在介于15%和45%之间或按体积计在介于

20%和45%之间的空隙。

[0181] 聚合物泡沫层中的空隙或孔可以本领域中描述的任何已知的方式来产生,并且包括使用气体或发泡剂和/或将中空粒子包括到用于聚合物泡沫层的组合物中。例如,根据US 4,415,615中描述的一种产生聚合物泡沫的方法,可通过以下步骤获得丙烯酸系泡沫:(i)使包含丙烯酸酯单体和任选的共聚单体的组合物发泡,(ii)将泡沫涂覆在背衬上,以及(iii)使发泡的组合物聚合。将丙烯酸酯单体和任选的共聚单体的未发泡的组合物涂覆至背衬并且然后同时起泡并聚合该组合物也是可能的。组合物发泡可通过将气体搅动进入可聚合组合物来完成。用于这个目的的优选气体为惰性气体,诸如氮和二氧化碳,尤其在聚合是光引发的情况下。

[0182] 根据另一方面,为压敏粘合剂提供了一种(后)固化体系,该体系包含多官能氮丙啶固化剂和酸生成剂。

[0183] 根据另一方面,本公开涉及将压敏粘合剂涂覆到基底上的方法,该方法包括以下步骤:

[0184] a)提供压敏粘合剂的可固化前体,其包含:

[0185] i.(共)聚合材料,该(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,该共聚单体具有烯键式不饱和基团并且不同于(甲基)丙烯酸酯单体;

[0186] ii.多官能氮丙啶固化剂;以及

[0187] iii.任选地,酸生成剂;

[0188] b)将压敏粘合剂的可固化前体施加至基底的表面的至少一部分;以及

[0189] c)通过使酸释放到压敏粘合剂的可固化前体中来固化所述压敏粘合剂的可固化前体。

[0190] 根据另一方面,本公开涉及将压敏粘合剂施加至基底的方法,该方法包括以下步骤:

[0191] a)提供压敏粘合剂的可固化前体,其包含:

[0192] i.(共)聚合材料,该(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,该共聚单体具有烯键式不饱和基团并且不同于(甲基)丙烯酸酯单体;

[0193] ii.多官能氮丙啶固化剂;以及

[0194] iii.任选地,酸生成剂;

[0195] b)通过使酸释放到该压敏粘合剂的可固化前体中来部分地固化该压敏粘合剂的可固化前体;

[0196] c)将该部分固化的压敏粘合剂施加至基底的表面的至少一部分;以及

[0197] d)使该部分地固化的压敏粘合剂在基底上完全固化。

[0198] 在将压敏粘合剂施加至基底的方法的优选方面,如上所述,固化步骤通过使该压敏粘合剂的可固化前体经受足以使该酸生成剂将酸释放到该压敏粘合剂的可固化前体中的触发能量来执行,其中该触发能量优选地选自热能或光化辐射,更优选地选自UV辐射。

[0199] 在将压敏粘合剂施加至基底的方法的替代执行方式中,如上所述,固化步骤通过使压敏粘合剂的可固化前体接触酸源来执行。

[0200] 按照本公开,本领域的技术人员可容易识别用于本文的合适的酸源。酸源的合适示例例如选自含酸组合物、含酸层、含酸底漆组合物、以及它们的任何组合或混合物。

[0201] 在本公开的另一方面,提供了一种制备固化的压敏粘合剂的方法,该方法包括以下步骤:

[0202] a)提供压敏粘合剂的可固化前体,其包含:

[0203] i.(共)聚合材料,该(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,该共聚单体具有烯键式不饱和基团并且不同于(甲基)丙烯酸酯单体;

[0204] ii.多官能氮丙啶固化剂;以及

[0205] iii.任选地,酸生成剂;以及

[0206] b)通过使酸释放到压敏粘合剂的可固化前体中来固化所述压敏粘合剂的可固化前体。

[0207] 在制备固化的压敏粘合剂的方法的优选方面,如上所述,固化步骤通过使该压敏粘合剂的可固化前体经受足以使该酸生成剂将酸释放到该压敏粘合剂的可固化前体中的触发能量来执行,其中该触发能量优选地选自热能或光化辐射,更优选地选自UV辐射。

[0208] 在制备固化的压敏粘合剂的方法的替代执行方式中,如上所述,固化步骤通过使压敏粘合剂的可固化前体接触酸源来执行。

[0209] 按照本公开,本领域的技术人员可容易识别用于本文的合适的酸源。酸源的合适示例例如选自含酸组合物、含酸层、含酸底漆组合物、以及它们的任何组合或混合物。

[0210] 在本公开的上下文中,用于如上所述方法的压敏粘合剂的可固化前体、包含可(共)聚合材料的反应产物的(共)聚合材料、(甲基)丙烯酸酯单体、任选的具有烯键式不饱和基团的共聚单体、多官能氮丙啶固化剂、以及任选的酸生成剂与上文关于根据本公开的另一方面的压敏粘合剂的可固化前体所述的那些完全相同,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体。

[0211] 在另一方面,本发明涉及多官能氮丙啶固化剂与酸生成剂的组合的用途,用于制备包含下列物质的固化的压敏粘合剂:

[0212] a)(共)聚合材料,该(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及

[0213] b)任选地,共聚单体,该共聚单体具有烯键式不饱和基团并且不同于(甲基)丙烯酸酯单体。

[0214] 在另一方面,本发明涉及如上所述的用于粘结到不平整或不规则基底上的压敏粘合剂的可固化前体或固化的压敏粘合剂的用途。

[0215] 在另一具体方面,本发明涉及如上所述的用于粘结到低表面能基底上的压敏粘合剂的可固化前体或固化的压敏粘合剂的用途。

[0216] 在另一方面,本发明涉及如上所述的用于工业应用(特别是用于建筑应用和机动车应用)的压敏粘合剂的可固化前体或固化的压敏粘合剂的用途。根据具体的方面,如上所述的压敏粘合剂的可固化前体或固化的压敏粘合剂用于机动车应用,具体地用于机动车工业车身应用中的带密封。

[0217] 本公开的压敏粘合剂的可固化前体或固化的压敏粘合剂可用于常规已知使用此

类组件的任何制品中,诸如标签、带材、指示牌、覆盖物、标记标志、显示部件、触摸板等。也可设想具有微复制型的表面的柔性背衬材料。

[0218] 根据本公开的压敏粘合剂组件尤其可用于形成对低表面能(LSE)基底的强粘结。此类材料中包括有聚丙烯、聚乙烯(例如,高密度聚乙烯或HDPE)、聚丙烯的共混物(例如,PP/EPDM、TPO)。其它基底也可由于在基底表面上有残余物(诸如油状残余物)或膜(诸如油漆)的原因而具有低表面能特性。

[0219] 根据具体应用来选择可涂覆压敏粘合剂的可固化前体或固化的压敏粘合剂的基底。例如,可将压敏粘合剂的可固化前体或固化的压敏粘合剂施加至片材产品(例如,装饰性图像和反射产品)、标签纸和胶带背衬。另外,可将压敏粘合剂的可固化前体或固化的压敏粘合剂直接施加到其它基底诸如金属板(例如,机动车板)或玻璃窗上,以便另一基底或物体可附接到该金属板或玻璃窗上。因此,本公开的压敏粘合剂的可固化前体或固化的压敏粘合剂可具体用于机动车制造工业(例如,用于外部装饰件的附接或用于密封条)、建筑工业或太阳能板建筑工业。

[0220] 项目1是一种压敏粘合剂的可固化前体,其包含:

[0221] a)(共)聚合材料,该(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,该共聚单体具有烯键式不饱和基团并且不同于(甲基)丙烯酸酯单体;

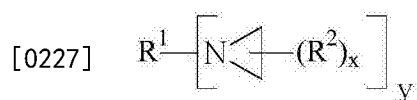
[0222] b)多官能氮丙啶固化剂;以及

[0223] c)酸生成剂。

[0224] 项目2是根据项目1所述的可固化前体,其中多官能氮丙啶固化剂包含至少两个氮丙啶官能团,具体地两个或三个氮丙啶官能团。

[0225] 项目3是根据项目1所述的可固化前体,其中多官能氮丙啶固化剂包含至少一个氮丙啶官能团和至少一个(甲基)丙烯酰官能团。

[0226] 项目4是根据前述项目中任一项所述的可固化前体,其中多官能氮丙啶固化剂具有下式:



[0228] (I)

[0229] 其中

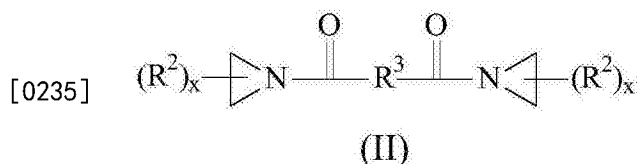
[0230] R^1 为(杂)烃基基团,

[0231] R^2 为H或 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 烷基基团、 $\text{C}_1\text{--C}_8$ 烷基基团、 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 烷基基团、 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基基团、 $\text{C}_1\text{--C}_2$ 烷基基团、 $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ 芳族基团、 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳族基团、或甚至 $\text{C}_6\text{--C}_7$ 芳族基团;优选地, R^2 为H、 CH_2 、 C_2H_5 或甚至苯基基团;

[0232] x 为0、1或2;并且

[0233] y 为至少1,优选地1至4,或甚至2至3。

[0234] 项目5是根据前述项目中任一项所述的可固化前体,其中多官能氮丙啶固化剂具有下式:



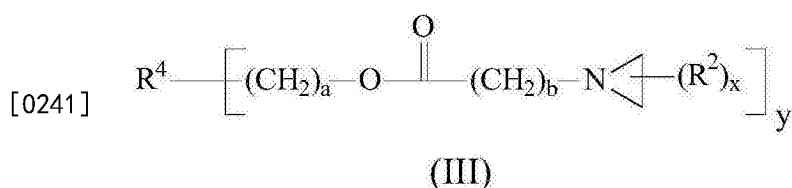
[0236] 其中

[0237] R^3 为(杂)烃基基团；

[0238] R^2 为H或C₁-C₁₂烷基基团、C₁-C₈烷基基团、C₁-C₆烷基基团、C₁-C₄烷基基团、C₁-C₂烷基基团、C₆-C₁₂芳族基团、C₆-C₁₀芳族基团、或甚至C₆-C₇芳族基团；优选地， R^2 为H、CH₂、C₂H₅或甚至苯基基团；并且

[0239] x为0、1或2。

[0240] 项目6是根据前述项目中任一项所述的可固化前体，其中多官能氮丙啶固化剂具有下式：



[0242] 其中

[0243] R^4 是化合价为y的(杂)烃基基团；

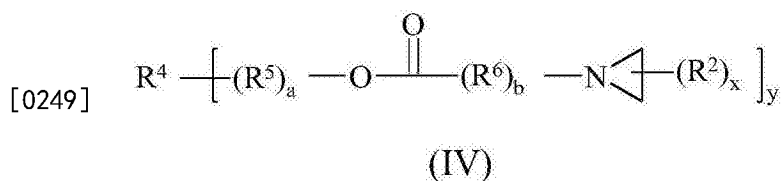
[0244] R^2 为H或C₁-C₁₂烷基基团、C₁-C₈烷基基团、C₁-C₆烷基基团、C₁-C₄烷基基团、C₁-C₂烷基基团、C₆-C₁₂芳族基团、C₆-C₁₀芳族基团、或甚至C₆-C₇芳族基团；优选地， R^2 为H、CH₂、C₂H₅或甚至苯基基团；

[0245] y为至少1，优选地1至4，或甚至2至3；

[0246] x为0、1或2；并且

[0247] a和b各自独立地为0至6、0至4、或甚至0至2。

[0248] 项目7是根据前述项目中任一项所述的可固化前体，其中多官能氮丙啶固化剂具有下式：



[0250] 其中

[0251] R^4 是化合价为y的(杂)烃基基团；

[0252] R^5 和 R^6 独立地为(杂)烃基基团；

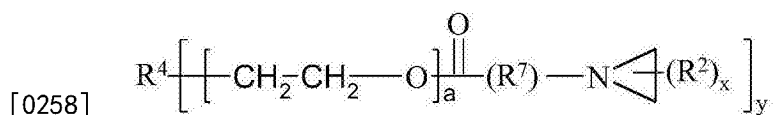
[0253] R^2 为H或C₁-C₁₂烷基基团、C₁-C₈烷基基团、C₁-C₆烷基基团、C₁-C₄烷基基团、C₁-C₂烷基基团、C₆-C₁₂芳族基团、C₆-C₁₀芳族基团、或甚至C₆-C₇芳族基团；优选地， R^2 为H、CH₂、C₂H₅或甚至苯基基团；

[0254] y为至少1，优选地1至4，或甚至2至3；

[0255] x为0、1或2；并且

[0256] a和b各自独立地为0至6、0至4、或甚至0至2。

[0257] 项目8是根据前述项目中任一项所述的可固化前体,其中多官能氮丙啶固化剂具有下式:



(V)

[0259] 其中

[0260] R^4 是化合价为 y 的(杂)烃基基团;

[0261] R^7 为(杂)烃基基团,具体地 C_2-C_{12} 烷基基团、 C_2-C_8 烷基基团、 C_2-C_6 烷基基团、或甚至 $CH_2-CHR'-O$ 基团,其中 R' 为H或 CH_3 ;

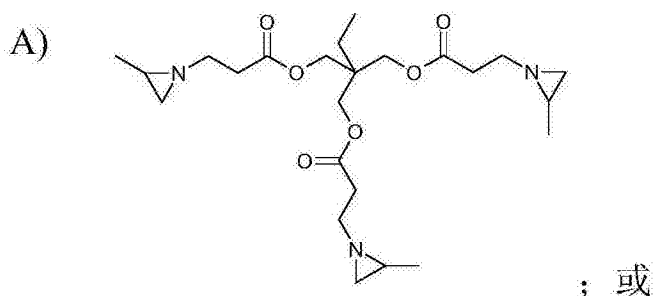
[0262] R^2 为H或 C_1-C_{12} 烷基基团、 C_1-C_8 烷基基团、 C_1-C_6 烷基基团、 C_1-C_4 烷基基团、 C_1-C_2 烷基基团、 C_6-C_{12} 芳族基团、 C_6-C_{10} 芳族基团、或甚至 C_6-C_7 芳族基团;优选地, R^2 为H、 CH_2 、 C_2H_5 或甚至苯基基团;

[0263] y 为至少1,优选地1至4,或甚至2至3;

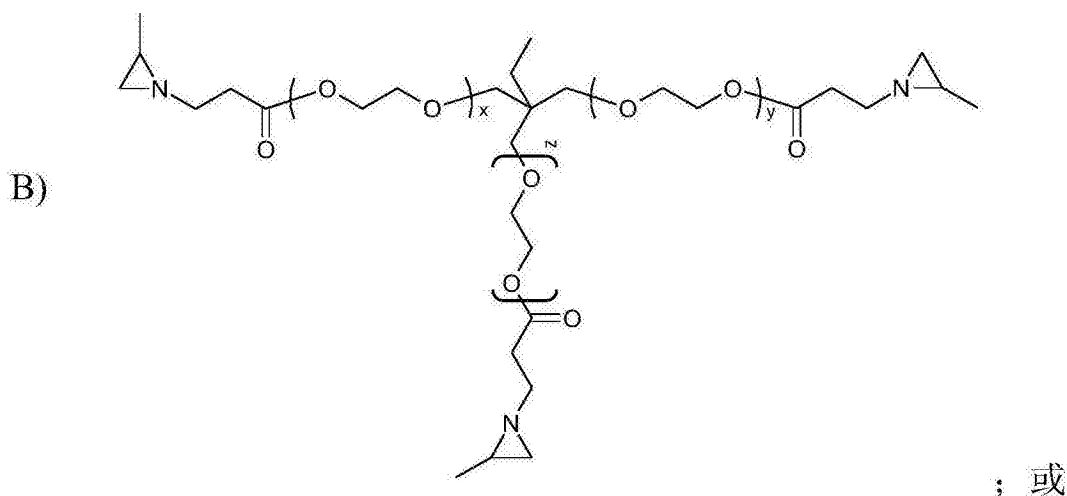
[0264] x 为0、1或2;并且

[0265] a 为0至100、1至50、1至20、或甚至1至10。

[0266] 项目9是根据前述项目中任一项所述的可固化前体,其中多官能氮丙啶固化剂具有以下任一化学式:

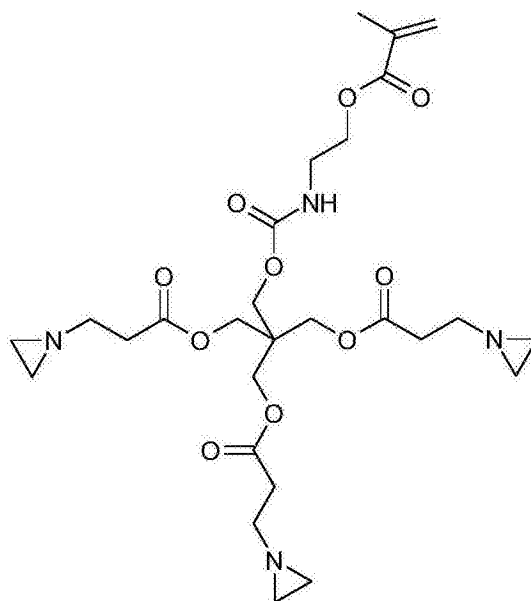


[0267]



[0268] 其中 $x+y+z=14$

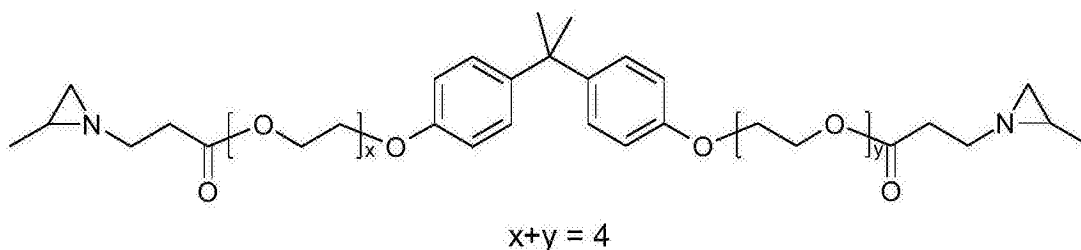
D)



[0269]

; 或

C)



[0270] 项目10是根据前述项目中任一项所述的可固化前体,其中酸生成剂选自热酸生成剂、光酸生成剂、以及它们的任何组合或混合物。

[0271] 项目11是根据前述项目中任一项所述的可固化前体,其中酸生成剂为热酸生成剂,其选自季胺封端超酸、胺封端超酸、以及它们的任何组合或混合物。

[0272] 项目12是根据前述项目中任一项所述的可固化前体,其中酸生成剂为热酸生成剂,其选自季胺封端的 SbF_6 、季胺封端的三氟甲磺酸、季胺封端的氟磺酸、以及它们的任何组合或混合物。

[0273] 项目13是根据项目1至11中任一项所述的可固化前体,其中酸生成剂为光酸生成剂,其选自有机金属络合物的离子盐和鎓盐,特别是碘鎓盐或铊鎓盐、以及它们的任何组合或混合物。

[0274] 项目14是根据项目13所述的可固化前体,其中酸生成剂为光酸生成剂,其选自以下物质的碘鎓盐或铊鎓盐或苯基碘鎓盐:阴离子 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 和 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ 、以及它们的任何组合或混合物。

[0275] 项目15是根据前述项目中任一项所述的可固化前体,其中(共)聚合材料包含聚合物基体材料,该聚合物基体材料选自聚丙烯酸酯,其主要单体组分包含直链或支链的(甲基)丙烯酸烷基酯,优选地具有包含优选地1至32个、1至20个、或甚至1至15个碳原子的直链

或支链的烷基基团的非极性直链或支链的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0276] 项目16是根据前述项目中任一项所述的可固化前体,其中(共)聚合材料包含聚合物基体材料,该聚合物基体材料选自聚丙烯酸酯,该聚丙烯酸酯的主要单体组分包括选自以下的直链或支链的(甲基)丙烯酸烷基酯:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸异己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苄酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸异佛尔酯(isophoryl(meth)acrylate)、以及它们的任何组合或混合物。

[0277] 项目17是根据项目16所述的可固化前体,其中直链或支链的(甲基)丙烯酸烷基酯选自(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、丙烯酸丁酯、以及它们的任何组合或混合物;更优选地选自丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-辛酯和丙烯酸2-丙基庚酯。

[0278] 项目18是根据项目16或17所述的可固化前体,其中直链或支链的(甲基)丙烯酸烷基酯包括丙烯酸2-乙基己酯。

[0279] 项目19是根据项目16或17所述的可固化前体,其中直链或支链的(甲基)丙烯酸烷基酯包括(甲基)丙烯酸2-辛酯。

[0280] 项目20是根据项目19所述的可固化前体,其中(甲基)丙烯酸2-辛酯的至少25重量%、至少50重量%、至少75重量%、或甚至100重量%的化学结构至少部分地,优选地完全(即100重量%)衍生自生物材料,更优选地衍生自植物材料。

[0281] 项目21是根据前述项目中任一项所述的可固化前体,其中具有烯键式不饱和基团的任选共聚单体选自非酸官能化极性单体。

[0282] 项目22是根据前述项目中任一项所述的可固化前体,其中具有烯键式不饱和基团的任选共聚单体选自具有单个烯键式不饱和基团和含氮基团或它们的盐的非酸官能化极性单体。

[0283] 项目23是根据项目22所述的可固化前体,其中该含氮基团选自仲氨基基团和叔氨基基团,具体地选自N-乙基基内酰胺的那些。

[0284] 项目24是根据项目22或23所述的可固化前体,其中具有烯键式不饱和基团的任选共聚单体选自:N-乙基基内酰胺;N-乙基哌啶酮、N-乙基吡咯烷酮;丙烯酰吗啉、丙烯酰胺和取代的丙烯酰胺;特别是叔丁基丙烯酰胺、二甲氨基乙基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N,N-二烷基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、叔辛基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N,N-二丙基丙烯酰胺、N,N-二丁基丙烯酰胺;以及它们的任何组合或混合物。

[0285] 项目25是根据项目24所述的可固化前体,其中具有烯键式不饱和基团的任选共聚单体选择为N-乙基基内酰胺。

[0286] 项目26是根据前述项目中任一项所述的可固化前体,其中可(共)聚合材料包含:

[0287] a)60重量份至100重量份、65重量份至95重量份、或甚至65重量份至80重量份的

(甲基)丙烯酸酯单体;以及

[0288] b)任选地,0重量份至40重量份、5重量份至35重量份、或甚至20重量份至35重量份的具有烯键式不饱和基团的共聚单体。

[0289] 项目27是根据前述项目中任一项所述的可固化前体,其中可(共)聚合材料包含具有烯键式不饱和基团的第二共聚单体,该第二共聚单体优选地选自高Tg单体。

[0290] 项目28是根据项目27所述的可固化前体,其中该高Tg单体选自: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、以及它们的任何组合或混合物。

[0291] 项目29是根据项目27或28所述的可固化前体,其中可(共)聚合材料包含:

[0292] a)50重量份至100重量份、60重量份至90重量份、或甚至65重量份至80重量份的(甲基)丙烯酸酯单体;以及

[0293] b)任选地,0重量份至20重量份、5重量份至15重量份、或甚至5重量份至10重量份的具有烯键式不饱和基团的共聚单体;以及

[0294] c)任选地,0重量份至30重量份、5重量份至25重量份、或甚至15重量份至25重量份的具有烯键式不饱和基团的第二共聚单体。

[0295] 项目30是根据前述项目中任一项所述的可固化前体,其中包含可(共)聚合材料的反应产物的(共)聚合材料不含酸官能化单体,所述可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体。

[0296] 项目31是根据前述项目中任一项所述的可固化前体,该可固化前体还包含填料材料,该填料材料优选地选自填料颗粒,具体地膨胀珠光体、微球体、可膨胀微球体、玻璃珠、玻璃微球体、二氧化硅类填料、疏水性二氧化硅类填料、亲水性二氧化硅类填料、疏水性热解法二氧化硅、亲水性热解法二氧化硅、纤维、导电和/或导热粒子、纳米粒子(具体地二氧化硅纳米粒子)、以及它们的任何组合或混合物。

[0297] 项目32是根据项目31所述的可固化前体,其中颗粒填料材料包括中空玻璃微球体。

[0298] 项目33是根据前述项目中任一项所述的可固化前体,其包含:

[0299] a)100重量份的(共)聚合材料,该(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,该共聚单体具有烯键式不饱和基团;

[0300] b)0.1重量份至30重量份、0.5重量份至25重量份、1重量份至20重量份、1重量份至15重量份、或甚至5重量份至15重量份的多官能氮丙啶固化剂;

[0301] c)0.01重量份至10重量份、0.1重量份至8重量份、0.2重量份至6重量份、或甚至0.2重量份至5重量份的酸生成剂;以及

[0302] d)任选地,1重量份至20重量份、3重量份至15重量份、或甚至5重量份至13重量份的填料材料,优选地为中空玻璃微球体。

[0303] 项目34是一种固化的压敏粘合剂,该固化的压敏粘合剂能够通过固化根据前述项目中任一项所述的可固化前体获得,其中该固化步骤优选地通过将酸释放到该压敏粘合剂

的可固化前体中来执行。

[0304] 项目35是根据项目34所述的固化的压敏粘合剂,其中该固化步骤通过使该压敏粘合剂的可固化前体经受足以使该酸生成剂将酸释放到该压敏粘合剂的可固化前体中的触发能量来执行,其中该触发能量优选地选自热能或光化辐射,更优选地选自UV辐射。

[0305] 项目36是一种复合组件,其包括基底和根据项目1至33中任一项所述的压敏粘合剂的可固化前体,该压敏粘合剂的可固化前体施加到该基底的表面的至少一部分上,从而形成压敏粘合剂的可固化前体层。

[0306] 项目37是根据项目36所述的复合组件,其中优选地通过将酸释放到该压敏粘合剂的可固化前体中来固化该压敏粘合剂的可固化前体层。

[0307] 项目38是根据项目37所述的复合组件,其中该固化步骤通过使该压敏粘合剂的可固化前体经受足以使该酸生成剂将酸释放到该压敏粘合剂的可固化前体中的触发能量来执行,其中该触发能量优选地选自热能或光化辐射,更优选地选自UV辐射。

[0308] 项目39是根据项目36至38中任一项所述的复合组件,其中该压敏粘合剂的可固化前体层为聚合物泡沫层的形式。

[0309] 项目40是根据项目36至39中任一项所述的复合组件,该复合组件是粘合剂制品,其中该基底优选地为柔性背衬层。

[0310] 项目41是压敏粘合剂的(后)固化体系,该(后)固化体系包含多官能氮丙啶固化剂和酸生成剂。

[0311] 项目42是一种将压敏粘合剂施加至基底的方法,该方法包括以下步骤:

[0312] a)提供压敏粘合剂的可固化前体,其包含:

[0313] i.(共)聚合材料,该(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,该共聚单体具有烯键式不饱和基团并且不同于(甲基)丙烯酸酯单体;

[0314] ii.多官能氮丙啶固化剂;以及

[0315] iii.任选地,酸生成剂;

[0316] b)将压敏粘合剂的可固化前体施加至基底的表面的至少一部分;以及

[0317] c)通过使酸释放到压敏粘合剂的可固化前体中来固化该压敏粘合剂的可固化前体。

[0318] 项目43是一种将压敏粘合剂施加至基底的方法,该方法包括以下步骤:

[0319] a)提供压敏粘合剂的可固化前体,其包含:

[0320] i.(共)聚合材料,该(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,该共聚单体具有烯键式不饱和基团并且不同于(甲基)丙烯酸酯单体;

[0321] ii.多官能氮丙啶固化剂;以及

[0322] iii.任选地,酸生成剂;

[0323] b)通过使酸释放到该压敏粘合剂的可固化前体中来部分地固化该压敏粘合剂的可固化前体;

[0324] c)将该部分固化的压敏粘合剂施加至基底的表面的至少一部分;以及

[0325] d)使该部分地固化的压敏粘合剂在基底上完全固化。

[0326] 项目44是根据项目42或43所述的方法,其中该固化步骤通过使该压敏粘合剂的可固化前体经受足以使该酸生成剂将酸释放到该压敏粘合剂的可固化前体中的触发能量来执行,其中该触发能量优选地选自热能或光化辐射,更优选地选自UV辐射。

[0327] 项目45是根据项目42或43所述的方法,其中该固化步骤通过使该压敏粘合剂的可固化前体接触酸源来执行,该酸源优选地选自含酸组合物、含酸层、含酸底漆组合物、以及它们的任何组合或混合物。

[0328] 项目46是一种用于制备固化的压敏粘合剂的方法,该方法包括以下步骤:

[0329] a)提供压敏粘合剂的可固化前体,其包含:

[0330] iv.(共)聚合材料,该(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及任选地,共聚单体,该共聚单体具有烯键式不饱和基团并且不同于(甲基)丙烯酸酯单体;

[0331] v.多官能氮丙啶固化剂;以及

[0332] vi.任选地,酸生成剂;以及

[0333] b)通过使酸释放到该压敏粘合剂的可固化前体中来固化该压敏粘合剂的可固化前体。

[0334] 项目47是根据项目46所述的方法,其中该固化步骤通过使该压敏粘合剂的可固化前体经受足以使该酸生成剂将酸释放到该压敏粘合剂的可固化前体中的触发能量来执行,其中该触发能量优选地选自热能或光化辐射,更优选地选自UV辐射。

[0335] 项目48是根据项目46所述的方法,其中该固化步骤通过使该压敏粘合剂的可固化前体接触酸源来执行,该酸源优选地选自含酸组合物、含酸层、含酸底漆组合物、以及它们的任何组合或混合物。

[0336] 项目49是根据项目1至30中任一项所述的压敏粘合剂的可固化前体或者根据项目31或32所述的固化的压敏粘合剂用于粘结到不平整或不规则基底的用途。

[0337] 项目50是根据项目1至30中任一项所述的压敏粘合剂的可固化前体或者根据项目31或32所述的固化的压敏粘合剂用于粘结到低表面能基底的用途。

[0338] 项目51是多官能氮丙啶固化剂与酸生成剂的组合用于制备固化的压敏粘合剂的用途,该固化的压敏粘合剂包含:

[0339] a)(共)聚合材料,该(共)聚合材料包含可(共)聚合材料的反应产物,该可(共)聚合材料包含(甲基)丙烯酸酯单体;以及

[0340] b)任选地,共聚单体,该共聚单体具有烯键式不饱和基团并且不同于(甲基)丙烯酸酯单体。

[0341] 项目52是根据项目1至30中任一项所述的压敏粘合剂的可固化前体或者根据项目31或32所述的固化的压敏粘合剂用于工业应用,特别是用于建筑应用和机动应用,具体地用于机动车工业车身应用中的带密封的用途。

[0342] 实施例

[0343] 本发明通过下列实施例进一步说明。这些实施例仅仅是为了进行示意性的说明,并非旨在限制所附权利要求书的范围。

[0344] 所用测试方法:

[0345] 300mm/min下的90°-剥离测试(根据测试方法,Finat 2号):

[0346] 从样品材料中沿纵向切割根据本公开的并且具有10mm的宽度和>175mm长度的压敏粘合剂组件条。

[0347] 就测试样品制备而言,首先将衬件从一个粘合剂面中除去并置于具有以下尺寸22×1.6cm的铝条上。然后,在除去衬件之后,使用轻微的指压将每个PSA组件条的粘合剂涂覆面以其粘合剂面向下放置在干净的测试面板上。接着,以大约10mm/秒的速度用标准FINAT测试辊(重6.8kg)将试验样品在各方向上轧制两次,以使粘合剂物质和表面之间紧密接触。在将压敏粘合剂组件条施用到测试面板之后,在测试前,使试验样品在环境室温(23℃+/-2℃,50%相对湿度+/-5%)下保持24小时。然后一半样品提交剥离测试(未固化型式),而另一半样品于110℃下在烘箱中放置20分钟(固化样品)。从烘箱中拿出样品后,使这些样品在环境室温下(23℃+/-2℃,50%相对湿度+/-5%)冷却24小时。

[0348] 对于剥离测试而言,在第一步中将测试样品夹持在Zwick张力检验器(型号Z020,可从德国乌尔姆的兹维克/罗尔有限公司(Zwick/Roell GmbH,Ulm,Germany)商购获得)的下部活动夹具中。将压敏粘合剂膜条以90°的角度折回,并将其自由端以常用于90°剥离测量的构型在张力检验器的上夹具中抓紧。将张力检验器设定成300mm/分钟的夹具分离速率。测试结果以牛顿/10mm(N/10mm)表示。引述的剥离值为两次90°-剥离测量的平均值。

[0349] 使用T块几何结构在速率100m/min下的张力测试

[0350] 测试在环境室温(23℃+/-2℃)和50%+/-5%相对湿度下进行。首先,用ScotchBrite 4774清洁海绵使铝T块表面变粗糙,随后用纯异丙醇清洁该表面。然后用可商购获得的3M Primer P94对清洁过的铝T块测试表面做进一步预处理,以免测试期间铝块弹出造成测试失败。首先将衬件从试样的一侧移除。然后将第一铝T块带到试样的暴露粘合剂表面上,并且在铝T块的边缘切割多余粘合剂。随后移除试样另一侧上的衬件,并且其次,以相同方式进行清洁,然后将涂底漆的铝T块带到开放粘合剂表面上并切掉多余边缘。然后,将300N+/-5N的力施加至制备的测试样品上15秒。在环境室温(23℃+/-2℃和50%+/-5%相对湿度)下保压24小时之后,测试样品通过以100mm/分钟进行张力测试而在Zwick张力测试仪中进行测试。然后收集完整的应力应变曲线以及粘着能和最大力。

[0351] OLS(重叠剪切)几何结构中在速率100m/min下的张力测试(根据ASTM D897标准)

[0352] 根据ASTM D897标准,重叠剪切强度通过ZWICK/ROELL Z020型张力测试仪(可购自Zwick有限责任公司&两合公司(Zwick GmbH&Co.KG,Ulm,Germany))以100mm/min十字头速度进行测定。

[0353] 对于制备测试组件而言,将二块铝测试面板(如稍后在点c中所描述)在宽10mm长25mm的搭接接头中用本发明的粘合剂组件通过以300N(+/-5N)的力按压这些重叠剪切测试组件15秒而接合在一起。然后在测试之前,将测试组件在23℃+/-2℃和50%+/-5%相对湿度下调理24小时。

[0354] 用于测试的测试面板/基底:

[0355] a.)根据EN1939:20的不锈钢测试面板,尺寸为150mm×50mm×2mm的表面1.4301反射镜样(可从罗肖股份公司(Rocholl GmbH)商购获得)是所选面板,用于所有90°剥离测试。

[0356] 在测试之前,不锈钢面板根据下述工序进行清洁。首先,用庚烷擦拭一次不锈钢面板,然后用甲基乙基酮擦拭,紧接着用庚烷最后擦拭一次,随后用薄页纸擦干。

[0357] b.)铝T块:AlMg₃(Int.5754)T形,25mm×25mm的尺寸和具有10mm宽钻孔的25mm的

高度;材料厚度3mm。

[0358] 铝T块如下进行清洁。首先,用ScotchBrite 4774海绵(可从德国的3M德国有限公司(3M Deutschland GmbH,Germany)商购获得)使铝T块表面变粗糙,然后用纯异丙醇清洁该表面。用可商购获得的3M Primer P94对清洁过的铝T块测试表面做进一步预处理。

[0359] c.)铝测试面板符合ASTM B211标准,尺寸为50mm×25mm×1mm。在制备OLS测试组件之前,用ScotchBrite 4774(可从3M商购获得)使铝面板变粗糙,随后用异丙醇擦拭一遍。用薄页纸进行干燥。然后用可商购获得的3M Primer P94对清洁过的铝测试面板表面做进一步预处理。

[0360] 原料:

[0361] 在实施例中,使用以下原料:

[0362] 丙烯酸-2-乙基己酯(丙烯酸C8-酯,2-EHA):为2-乙基醇与丙烯酸的酯,从德国的巴斯夫股份公司(BASF AG,Germany)购得。 T_g 值:-58℃。

[0363] N-乙烯己内酰胺(NVC):侧链具有酰胺基的单官能丙烯酸单体,可从德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF GmbH,Ludwigshafen,Germany)商购获得。

[0364] Irgacure 651:2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮是用于自由基聚合反应的引发剂,可从德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF GmbH,Ludwigshafen,Germany)商购获得。

[0365] K-Pure CXC-1612:季胺封端SbF₆,热酸生成剂,可从美国诺沃克的King工业公司(King Industries Inc.,Norwalk,U.S.A)商购获得。

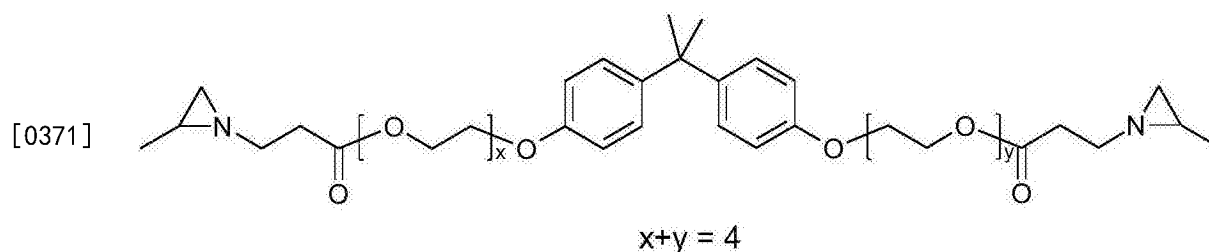
[0366] K-Pure CXC-1614:季胺封端三氟甲磺酸,热酸生成剂,可从美国诺沃克的King工业公司(King Industries Inc.,Norwalk,U.S.A)商购获得。

[0367] K-Pure CXC-1802:季胺封端超酸,类似于CXC-1612,但不含锑,热酸生成剂,可从美国诺沃克的King工业公司(King Industries Inc.,Norwalk,U.S.A)商购获得。

[0368] Irgacure PAG 290:四(2,3,4,5,6,-五氟苯基)硼烷;三(4-(4-乙酰基苯基)磺酰苯)钨,光酸生成剂,可从德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF GmbH,Ludwigshafen,Germany)商购获得。

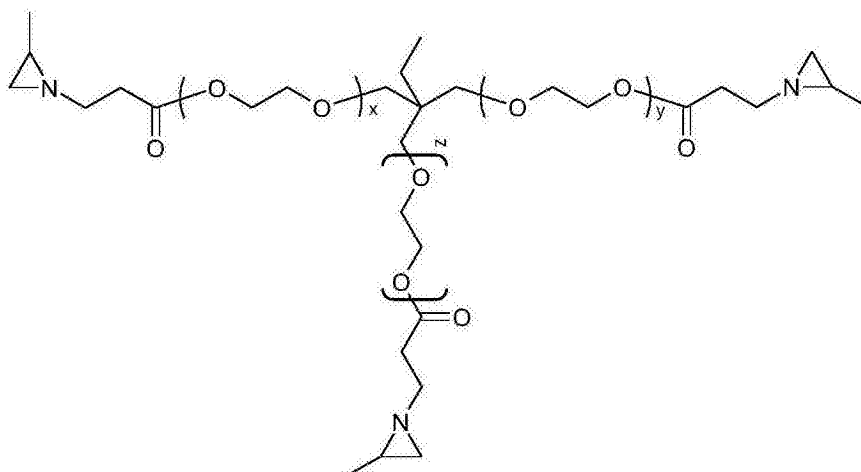
[0369] 氮丙啶固化剂A:CX-100三羟甲基丙烷三(2-甲基-1-氮丙啶丙酸酯),三官能氮丙啶固化剂,可从荷兰瓦尔韦克的DSM Neo Resins BV公司(DSM Neo Resins BV,Waalwijk,Netherlands)商购获得。

[0370] 氮丙啶固化剂C:乙氧基化(4EO)双酚A双[3-(2-甲基氮丙啶)-丙酸酯]



[0372] 如下所述进行合成。

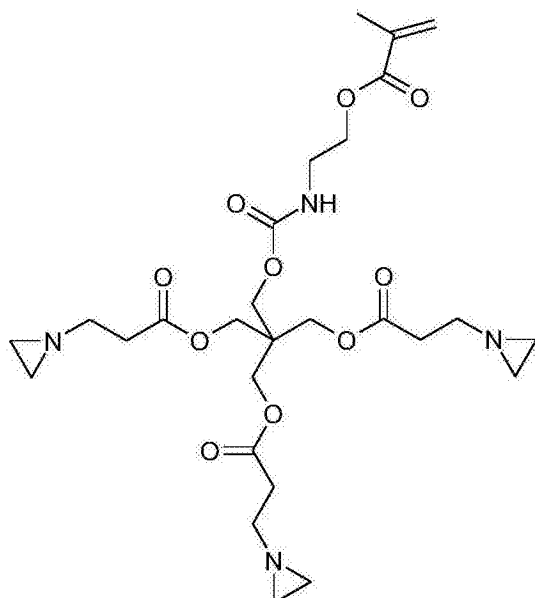
[0373] 氮丙啶固化剂B:乙氧基化(14EO)三羟甲基丙烷三[3-(2-甲基氮丙啶)-丙酸酯]



[0374]

[0375] 其中 $x+y+z=14$,并且如下所述进行合成。

[0376] 氮丙啶固化剂D: (2-(2-甲基-丙烯酰氧基)-乙基-氨基甲酸酯)-季戊四醇三[3-(2-甲基氮丙啶)-丙酸酯]



[0377]

[0378] 如下所述进行合成。

[0379] Omnirad BDK: 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮为紫外引发剂,可从荷兰瓦尔韦克的IGM树脂公司(iGm resins, Waalwijk Netherlands)商购获得。

[0380] 3M Glass bubbles (K15)是直径为 $115\mu\text{m}$ 的中空玻璃泡,购自德国3M公司(3M, Germany)。

[0381] 3M Glass bubbles (K37)是直径为 $85\mu\text{m}$ 的中空玻璃泡,购自德国3M公司(3M, Germany)。

[0382] Aerosil R-972为疏水性热解法二氧化硅颗粒,购自德国赢创工业集团(Evonik, Germany)。

[0383] 氧化钙: 稳定剂,可从德国塞尔策的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich, Seelze, Germany)商购获得。

[0384] Primer94 (P94): 压敏粘合剂的粘合增进剂,用于诸如聚乙烯、聚丙烯、ABS、PET/PBT共混物、混凝土、木质、玻璃、金属、喷漆金属表面等表面,可从德国的3M德国有限公司

(3M Deutschland GmbH, Germany)商购获得。

[0385] 制备氮丙啶固化剂B:

[0386] 在圆底烧瓶中,放入1,1,1-三羟甲基丙烷-乙氧基化($\sim 14\text{EO}/30\text{H}$)三丙烯酸酯($200\text{g}=658\text{meq.C}=\text{C}$,例如,Sartomer SR9035)。添加2.14g相当于3ml的三乙胺,并且搅拌该混合物。然后在环境室温($23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$)和 $50\% \pm 5\%$ 相对湿度下将2-甲基氮丙啶($137.5\text{g}=2408.4\text{mmol}$)逐滴地添加到透明溶液中,同时不断搅拌。初始温度保持在 23°C 至 24°C ,但是在添加约30%的2-甲基氮丙啶之后上升至约 41°C 。用冰浴使反应混合物的温度保持在 35°C 至 40°C 。整体投配时间为约2小时。之后,在环境室温下搅拌反应混合物96小时,以确保反应混合物的 ^1H NMR光谱中再也看不见丙烯酸双键的痕迹。通过 40°C 和0.1毫巴下的真空蒸馏除去过剩的2-甲基氮丙啶与三乙胺。获得收率为97%(229g)的透明黄色油,其中运动粘度在 23°C 和 $50-1001/\text{s}$ 下为 $24.9\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0387] 制备氮丙啶固化剂C:

[0388] 在圆底烧瓶中,放入乙氧基化(4EO)双酚A双丙烯酸酯($500\text{g}=1927\text{meq.C}=\text{C}$,例如,Sartomer SR601E)。然后添加6.25g相当于8.6ml的三乙胺,并且搅拌该混合物。在环境室温($23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$)和 $50\% \pm 5\%$ 相对湿度下将2-甲基氮丙啶($137.5\text{g}=2408.4\text{mmol}$)逐滴地添加到透明溶液中,同时不断搅拌。初始温度保持在 23°C 至 24°C ,但是在添加约20%的2-甲基氮丙啶之后上升至约 41°C 。用冰浴使反应混合物的温度保持在 35°C 至 40°C 。整体投配时间为大约4小时。之后,在环境室温下搅拌反应混合物48小时。这之后,反应混合物的 ^1H NMR光谱中再也看不见丙烯酸双键的痕迹。然后通过 40°C 和0.1毫巴下的真空蒸馏除去过剩的2-甲基氮丙啶与三乙胺。制得收率为99%(602g)的透明无色油,其中运动粘度在 23°C 和 $50-1001/\text{s}$ 下为 $1.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0389] 制备氮丙啶固化剂D:

[0390] 在圆底烧瓶中,装入0.0800g新十二酸铋、0.0068g 4-甲氧基苯酚、0.0068g BHT(2,6-二叔丁基对甲酚)和50.0g相当于117mmole的PZ-33(PolyAziridine有限责任公司-邮政信箱637-德福德,NJ08055(PolyAziridine,LLC-PO Box 637-Medford,NJ 08055)(CAS-#57116-45-7))。搅拌该混合物直到固体组分溶解。其后,逐滴地添加13.7g相当于88mmol的甲基丙烯酸异氰根合乙酯。通过冰浴将反应混合物的温度保持在 35°C 以下。在15分钟内完成甲基丙烯酸异氰根合乙酯的添加。添加完成后二小时,再也不能检测出 2130cm^{-1} 处的残余NCO-键。获得透明粘稠的黄色树脂。收率为59g(87%)。

[0391] 制备可固化前体和比较例(C1/C2):

[0392] 压敏粘合剂的C1、C2以及CP1-CP24可固化前体通过在玻璃容器中合并C8丙烯酸脂(2-EHA)和作为光引发剂的0.04pph的Omnirad BDK进行制备。在引发UV暴露之前,用氮气冲洗混合物10分钟,并在全部时间内都将氮气鼓泡入混合物中直至通过向浆料中加入空气使聚合过程停止。混合物始终都使用螺旋桨式搅拌器($300\text{U}/\text{min}$)搅拌,并且反应在粘度达到 $4500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右时停止(当用Brookfield粘度计测量时, $T=25^\circ\text{C}$,转子4,12rpm)。另外地,将剩余量的0.16pph的Omnirad BDK、所选氮丙啶固化剂、所选玻璃泡或其混合物、以及部分NVC(留下备用的10gNVC)添加到浆料中并混合直到它们已经溶解/分散。最后,添加溶解在残余10g NVC中的引发剂,同时不断搅拌。可固化前体的准确配方在下表2至表4中列出(以pph计)。

[0393] 对于涂覆可固化前体而言,将涂布机的线速设定为0.82m/min。所得粘合剂层厚度为约800 μ m。固化以上文给定的线速在长300cm的UV固化站中完成。从顶部和底部累积照射的总辐射强度以及UV固化站内三个涂覆区各自的长度如下:

[0394]

	区 1	区 2	区 3
总强度 [mW/cm ²]	2.07	4.27	4.98

[0395] 表1

[0396] 用于制备压敏粘合剂的可固化前体的配方

[0397] 用于制备压敏粘合剂的可固化前体的配方在下表2、表3和表4中列出。表2包含比较例1和比较例2,下文简称为C1和C2,C1和C2是不含酸生成剂和多官能氮丙啶固化剂的可固化前体。表2中列出的可固化前体具有不同的热酸生成剂和/或不同量的具有烯键式不饱和基团的共聚单体。

[0398]

可固化 前体 (CP)	2-EHA 重量%	NVC 重量%	BDK I pph	BDK II pph	CXC- 1612 pph	CXC- 1614 pph	CXC- 1802 pph	CX 100 pph	GB K15 pph
C1	75	25	0.04	0.16	-	-		-	9
C2	75	25	0.04	0.16	-	-		5	9
CP1	70	30	0.04	0.16	0.6	-		5	9
CP2	75	25	0.04	0.16	0.6	-		5	9

[0399]

CP3	70	30	0.04	0.16	-	0.6		5	9
CP4	75	25	0.04	0.16	-	0.6		5	9
CP5	70	30	0.04	0.16	-	-	0.6	5	9
CP6	75	25	0.04	0.16	-	-	0.6	5	9
CP7	70	30	0.04	0.16	-	0.6		10	9
CP8	70	30	0.04	0.16	-	0.6		5	9
CP9	70	30	0.04	0.16	-	0.6		1	9

[0400] 表2

[0401] 表3中列出的可固化前体使用不同种类的多官能氮丙啶固化剂。

[0402]

可固化前体	单体		引发剂			氮丙啶				填料
	2-EHA	NVC	BDK I	BDK II	CXC-1614	A	B	C	D	GB K15
	重量%	重量%	pph	pph	pph	pph	pph	pph	pph	pph
CP10	75	25	0.04	0.16	0.6	-	10	-	-	9
CP11	75	25	0.04	0.16	0.6	-	5	-	-	9
CP12	75	25	0.04	0.16	0.6	-	1	-	-	9
CP13	75	25	0.04	0.16	0.6	-	-	10	-	9
CP14	75	25	0.04	0.16	0.6	-	-	5	-	9
CP15	75	25	0.04	0.16	0.6	-	-	1	-	9
CP16	75	25	0.04	0.16	0.6	4	-	-	1	9
CP17	75	25	0.04	0.16	0.6	-	4	-	1	9
CP18	75	25	0.04	0.16	0.6	-	-	4	1	9

[0403] 表3

[0404] 下面的表4提供了可固化前体的配方,该可固化前体具有不同种类的氮丙啶、光酸生成剂(“光酸生成剂”),并且通过溶剂型工艺或热熔工艺进行涂覆。

[0405]

可固化前体	单体		引发剂		氮丙啶		PAG	填料		
	2-EHA	NVC	BDK I	BDK II	1	2	Irgacure 290	GB K37	Aerosil R 972	CaO
	重量%	重量%	pph	pph	pph	pph	pph	pph	pph	pph
CP19	70	30	0.04	0.16	20	-	4	-	-	-
CP20	70	30	0.04	0.16	20	-	4	-	-	0,06
CP21	70	30	0.04	0.16	20	-	4	-	-	0,60
CP22	70	30	0.04	0.16	-	10	-	10	3	0,06
CP23	70	30	0.04	0.16	-	10	2	10	3	0,06
CP24	70	30	0.04	0.16	-	10	4	10	3	0,06

[0406] 表4

[0407] 测试结果:

[0408] 不锈钢面板上的90°剥离结果

[0409] 比较例C1和C2的剥离测试结果以及由可固化前体CP1-CP9制备的压敏粘合剂的剥离测试结果在下面的表5中示出。

[0410]

所用的可固化前体	剥离值(N/cm), (未固化)	剥离值(N/cm), (在 110℃ 下固化 20 分钟)	剥离值(N/cm), (在 110℃ 下在基底上固化 20 分钟)
C1	13.9	10.6	11.4
C2	8.9	10.3	7.7
CP1	12.7	10.7	20.4
CP2	14.4	10.0	35.7
CP3	13.0	12.1	22.1
CP4	14.4	12.9	30.2
CP5	13.7	11.1	32.1
CP6	11.9	10.8	26.4
CP7	9.7	9.2	17.8
CP8	13.0	12.1	22.1
CP9	16.2	12.9	18.7

[0411] 表5

[0412] 比较例C1和C2的剥离性能在固化后未见任何提高,反而由根据本发明的可固化前体(C1-C9)制备的压敏粘合剂的剥离性能在基底上固化后大大增强。该结果适用于所有使用的热酸生成剂。

[0413] OLS和T块张力测试结果

[0414] 由可固化前体CP1-CP9制备的压敏粘合剂的OLS张力测试结果以及比较例C1和C2的OLS张力测试结果在表6中提供。在该表中,列出了针对未固化的压敏粘合剂和固化的压敏粘合剂,伸长为2mm和4mm时的所得力。

[0415]

所用的可固化前体	F(2mm)/N (未固化)	F(2mm)/N (在 110℃ 下 固化 20 分钟)	F(4mm)/N (未固化)	F(4mm)/N (在 110℃ 下 固化 20 分钟)
C 1	74.2	64.9	111.1	96.2
C2	53.6	55.5	100.2	96.4

[0416]

CP1	203.2	263.0	356.8	512.3
CP2	86.7	162.6	148.4	362.4
CP3	109.7	149.7	186.2	308.7
CP4	78.4	107.2	126.1	212.3
CP5	123.1	192.8	217.3	396.5
CP6	71.3	116.2	138.8	261.2
CP7	81.7	163.4	132.1	340.7
CP8	109.7	149.7	186.2	308.7
CP9	179.0	181.7	304.1	355.1

[0417] 表6

[0418] 在用110℃处理20分钟后,C1和C2的OLS几何结构张力测试显示不出任何固化效果。对于由根据本发明的可固化前体(CP1-CP9)制备的压敏粘合剂,无论选择何种热酸生成剂,压敏粘合剂的后固化效果均清晰可见。

[0419] 由可固化前体CP1-CP9制备的压敏粘合剂的T块张力测试结果以及比较例C1和C2的T块张力测试结果在表7中提供。在该表中,列出了针对固化的压敏粘合剂和未固化的压敏粘合剂,伸长为2mm和4mm时的所得力。

[0420]

所用的可固化前体	F(2mm)/N (未固化)	F(2mm)/N (在 110℃下 固化 20 分钟)	F(4mm)/N (未固化)	F(4mm)/N (在 110℃下 固化 20 分钟)
C1	218.6	224.1	222.22	231.9
C2	170.1	201.7	178.1	237.3
CP1	487.8	835.7	150.6	-
CP2	262.4	-	270.1	-
CP3	292.8	613.6	308.7	356.6
CP4	221.6	437.0	228.6	275.1
CP5	421.9	560.8	347.6	588.2
CP6	283.1	442.7	371.9	-
CP7	241.1	678.8	269.4	-
CP8	292.8	630.4	308.7	252.2
CP9	423.9	632.3	398.9	683.3

[0421] 表7

[0422] 与表6中的结果类似,T块几何结构中的机械张力测试结果清楚地显示了,当与比较例C1和C2相比时,压敏粘合剂的后固化效果。

[0423] 由可固化前体CP10-CP18制备的压敏粘合剂的OLS张力测试结果在表8中提供。在该表中,列出了针对未固化的压敏粘合剂和固化的压敏粘合剂,伸长为2mm和4mm时的所得力。这些压敏粘合剂的共同点在于它们均具有相同的热酸生成剂但是使用不同类不同量的多官能氮丙啶固化剂。

[0424]

所用的可固化前体	F(2mm)/N (未固化)	F(2mm)/N (在 110℃下固 化 20 分钟)	F(4mm)/N (未固化)	F(4mm)/N (在 110℃下固 化 20 分钟)
CP10	93.7	111.0	156.1	203.6
CP11	89.1	108.6	141.1	189.3
CP12	101.1	120.0	160.6	211.7
CP13	92.9	150.6	153.0	308.8
CP14	92.5	127.1	156.3	257.3
CP15	95.2	128.0	155.1	247.6
CP16	127.5	194.1	248.8	118.7
CP17	143.0	208.8	305.1	212.5
CP18	123.3	227.3	267.9	-

[0425] 表8

[0426] 由可固化前体CP10-CP18制备的压敏粘合剂的T块张力测试结果在表9中提供。在该表中,列出了针对固化的压敏粘合剂和未固化的压敏粘合剂,伸长为2mm和4mm时的所得力。

[0427]

所用的可固化前体	F(2mm)/N (未固化)	F(2mm)/N (在 110℃ 下固化 20 分钟)	F(4mm)/N (未固化)	F(4mm)/N (在 110℃ 下固化 20 分钟)
C10	254.4	422.9	319.1	543.94
C11	234.6	300.6	274.8	359.8
CP12	229.4	403.2	246.8	441.2
CP13	292.9	566.8	319.6	662.1
CP14	256.9	549.4	273.8	357.0
CP15	267.0	468.5	280.3	576.7
CP16	440.6	81.1	291.2	-
CP17	392.1	265.1	-	-
CP18	322.9	217.2	-	-

[0428] 表9

[0429] 表8和表9中的OLS和T块几何结构中的机械张力测试结果清楚地显示:通过改变氮丙啶的官能数、所选氮丙啶固化剂的分子量,并且通过更改氮丙啶固化剂所选量,可更改后固化的带的特性,关于诸如断裂伸长率和断裂施加力等特性。

[0430] 由可固化前体CP19-CP24制备的压敏粘合剂的OLS张力测试结果在表10中提供。在该表中,列出了针对未固化的压敏粘合剂和固化的压敏粘合剂,伸长为2mm和4mm时的所得力。如前面针对所有已列前体C1-C18的描述,由可固化前体CP19、CP20和CP21制备的压敏粘合剂通过制备2-EHA和NVC的聚合物混合物进行制备。然后在乙酸乙酯中溶解该聚合物混合物,以制备涂料溶液。将氮丙啶和光酸生成剂添加到聚合物混合物的33%溶液中。在硅化衬件(可以Akrosil BR90GGLSILSILOX G1H/G7Scotchcal从欧洲Akrosil公司(Akrosil Europe)商购获得)上涂覆350μm厚度的涂层,并在烘箱中以80℃干燥10分钟。然后在各自的顶部上8次叠覆以这种方式制得的压敏粘合剂层,然后用可加热桌式液压机(型号TP400,可从荷兰Fortune公司(Fortune,Holland)商购获得)先以10kN的气动压力在80℃下压制1分钟,后以40kN的气动压力在80℃下压制30分钟将其压制成800μm的总厚度。

[0431] 如前面针对所有已列前体C1-C18的描述,由可固化前体CP22至CP24制备的压敏粘合剂通过制备2-EHA和NVC的聚合物混合物进行制备。然后在捏合式塑性测定器350EHT(可从德国Brabender有限责任公司(Brabender GmbH&Co.KG,Germany)商购获得)中于170℃下以60Nm扭矩捏合该聚合物混合物,以及填料、氮丙啶和光酸生成剂。之后,用可加热桌式液压机(型号TP400,可从荷兰Fortune公司(Fortune,Holland)商购获得)先以10kN的气动压力在150℃下压制,后以40kN的气动压力在150℃下压制5分钟将热熔混合物压制成800μm的厚度

[0432] 使用长波紫外线灯(UV-A lamp)完成压敏粘合剂的固化,型号250的长波紫外线灯可从德国普拉内格的Dr. Hönle公司(Dr. Hönle in Planegg,Germany)商购获得。

[0433]

所用的可固化前体	F(2mm)/N (未固化)	F(2mm)/N (固化 30 秒 UV-A)	F(4mm)/N (未固化)	F(4mm)/N (固化 30 秒 UV-A)
C19	20.7	32.6	50.3	130.1
C20	23.2	36.4	52.9	139.5
CP21	22.2	35.1	49.3	136.1
CP22	120.1	230.1	118.7	210.3
CP23	128.7	232.7	150.5	306.0
CP24	152.8	274.8	219.7	384.2

[0434] 表10

[0435] 后固化效果随着可固化前体中光酸生成剂和多官能氮丙啶的量的增加而增强,并且可见于CP22至CP24的OLS张力测试。