

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101166802 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 02

(21) 申请号 200680014434. 0

代理人 郭国清 樊卫民

(22) 申请日 2006. 03. 02

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09J 7/00 (2006. 01)

60/658, 119 2005. 03. 03 US

C09J 7/02 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2007. 10. 30

W0 2004/035665 A1, 2004. 04. 29, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

W0 03/099953 A1, 2003. 12. 04, 全文.

PCT/US2006/007321 2006. 03. 02

审查员 迟韶华

(87) PCT申请的公布数据

W02006/094079 EN 2006. 09. 08

(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 彼得·T·迪茨

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

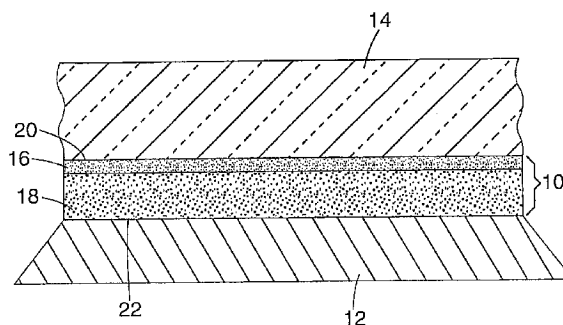
权利要求书 4 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

可热固的粘合剂带、制品和方法

(57) 摘要

一种可热固的压敏粘合剂带,其至少包括结合到一起的第一和第二粘合层。所述各个粘合层包括可热固的压敏粘合剂,所述可热固的压敏粘合剂是原料的光聚合反应产物。各个粘合层的原料包括至少一种可光聚合的丙烯酸组分和可热固的环氧组分。用于两个粘合剂层任一个的可热固的压敏粘合剂,当在没有所述黑色颜料的情况下,完全固化时不是黑色。所述第一粘合层由如下原料层制得,所述的层足够薄以使原料充分光聚合,甚至在含有所述足量黑色颜料并能在所述第一粘合剂被基本上固化后,所述第一粘合剂呈现黑色的原料情况下。所述第二粘合剂层由如下厚度的原料层制得,所述的层足够厚以防止原料的充分光聚合(例如,用UV光),即使所述原料含有足够多的黑色颜料使在所述第二粘合剂被固化后所述第二粘合剂呈现黑色的情况下。



1. 一种可热固的压敏粘合剂带,其包括:

第一粘合层,其具有第一厚度且包括第一可热固的压敏粘合剂,所述第一可热固的压敏粘合剂是包括可光聚合丙烯酸组分、可热固的环氧树脂组分和黑色颜料的第一原料的光聚合反应产物,所述第一可热固的压敏粘合剂当在没有所述黑色颜料的情况下固化时不是黑色,所述第一原料包括足量的所述黑色颜料以使得在所述第一可热固的压敏粘合剂充分固化后所述第一可热固的压敏粘合剂呈现黑色;和

第二粘合层,其具有第二厚度并包括第二可热固的压敏粘合剂,所述第二可热固的压敏粘合剂是包括可光聚合丙烯酸组分和可热固的环氧树脂组分的第二原料的光聚合反应产物,所述第二可热固的压敏粘合剂当固化时不变黑色,除非所述第二可热固的压敏粘合剂包括足够黑色颜料以使得所述第二可热固的压敏粘合剂呈现黑色,且所述第二可热固的压敏粘合剂包括的黑色颜料量在所述第二可热固的压敏粘合剂充分固化后将不会使得所述第二可热固的压敏粘合剂呈现黑色,

其中所述第一粘合层是由第一原料层制得的,所述的层足够薄以使第一原料发生充分光聚合,甚至在用含有足量黑色颜料以使得在所述第一可热固的压敏粘合剂充分固化后该第一可热固的压敏粘合剂呈现黑色的第一原料的情况下,所述第二粘合层由第二原料层制得,所述的层足够厚,从而使得如果所述第二原料含有足够多的黑色颜料以使得在所述第二可热固的压敏粘合剂被固化后所述第二可热固的压敏粘合剂呈现黑色,则将防止所述第二原料发生充分光聚合,

和将所述第一粘合层粘合到所述第二粘合层的主表面上。

2. 根据权利要求1所述的带,其中所述第一原料层足够薄以使所述第一原料的丙烯酸组分发生充分光聚合,甚至在用含有足量黑色颜料以使得在所述第一可热固的压敏粘合剂充分固化后该第一可热固的压敏粘合剂呈现黑色的第一原料的情况下。

3. 根据权利要求1所述的带,其中所述第二原料层足够厚,从而使得如果所述第二原料含有足够多的黑色颜料以使得在所述第二可热固的压敏粘合剂被固化后所述第二可热固的压敏粘合剂呈现黑色,则将防止所述第二原料的丙烯酸组分发生充分光聚合。

4. 根据权利要求1所述的带,其中所述第一粘合层由第一原料层制得,所述的层足够薄以至至少可使第一原料的丙烯酸组分充分地紫外光聚合,甚至在用含有所述足量黑色颜料的第一原料的情况下。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的带,其中所述第二粘合层由第二原料层制得,所述的层足够厚,从而使得如果所述第二原料含有足够的黑色颜料以使得在所述第二可热固的压敏粘合剂被固化后所述第二可热固的压敏粘合剂呈现黑色,则将充分防止至少所述第二原料的丙烯酸组分发生紫外光聚合。

6. 根据权利要求1所述的带,其中所述第一原料的环氧树脂组分是可热固化的。

7. 根据权利要求1、2、3或6所述的带,其中所述第二原料的环氧树脂组分是可热固化的。

8. 根据权利要求1所述的带,其中所述第一原料和第二原料具有相同的丙烯酸组分和/或环氧树脂组分。

9. 根据权利要求1所述的带,其中所述带具有由所述第一粘合层限定的一侧和由所述第二粘合层限定的另一侧,且所述带与设置的脱模衬里相结合以至少保护所述带的一侧。

10. 根据权利要求 1-9 任一项所述的带,其与附着到所述第二粘合层上的不透明或半透明基材相结合。

11. 根据权利要求 10 所述的带,其中所述带具有所述不透明或半透明基材形状的外围。

12. 根据权利要求 1 所述的带,其中所述带具有反光镜旋钮或铰合板形状的外围。

13. 根据权利要求 1-12 任一项所述的带,其与附着到所述第二粘合层上的反光镜旋钮或铰合板相结合。

14. 根据权利要求 1 所述的带,其中所述第一厚度的范围为 3 密耳-12 密耳。

15. 根据权利要求 1 所述的带,其中所述第二厚度的范围为 15 密耳-30 密耳。

16. 根据权利要求 1 所述的带,其中第一原料中的所述黑色颜料含量至少为所述第一原料的 0.125wt%。

17. 根据权利要求 1 所述的带,其中第二原料中的所述黑色颜料含量至少为所述第一原料的 0.0wt%-0.1wt%。

18. 根据权利要求 1-17 任一项所述的带,其与附着到所述第一粘合层上的透明基材相结合。

19. 根据权利要求 18 所述的带,其中所述透明基材是窗。

20. 根据权利要求 1 所述的带,其中所述带还包括:

第三粘合层,其具有第三厚度且包括第三可热固的压敏粘合剂,所述第三可热固的压敏粘合剂是包括可光聚合丙烯酸组分、可热固的环氧树脂组分和黑色颜料的第三原料的光聚合反应产物,所述第三可热固的压敏粘合剂当在没有所述黑色颜料的情况下固化时不是黑色,所述第三原料包括另一种足量的所述黑色颜料以使得在所述第三可热固的压敏粘合剂充分固化后所述第三可热固的压敏粘合剂呈现黑色;和

其中所述第三粘合层由第三原料层制得,所述的层足够薄以使所述第三原料充分光聚合,甚至在用含有足量的所述另一种黑色颜料的第三原料的情况下,

和将所述第三粘合层粘合到所述第二粘合层相对的主表面上。

21. 一种制备可热固的压敏粘合剂带的方法,所述方法包括:

形成可光聚合的第一原料的第一原料层,其包括可光聚合的丙烯酸组分、可热固的环氧树脂组分和黑色颜料;

形成可光聚合的第二原料的第二原料层,其包括可光聚合的丙烯酸组分和可热固的环氧树脂组分;

光聚合所述第一原料层,以产生第一粘合层,其具有第一厚度且包括第一可热固的压敏粘合剂,其中所述第一可热固的压敏粘合剂当在没有所述黑色颜料的情况下固化时不是黑色,且所述第一可热固的压敏粘合剂包括足量的所述黑色颜料以使得在所述第一可热固的压敏粘合剂充分固化后所述第一可热固的压敏粘合剂呈现黑色;

光聚合所述第二原料层,以产生第二粘合层,其具有第二厚度并包括第二可热固的压敏粘合剂,其中所述第二可热固的压敏粘合剂当在没有包括足够黑色颜料的所述第二可热固的压敏粘合剂的情况下固化时不是黑色,且所述第二可热固的压敏粘合剂包括的黑色颜料量在所述第二可热固的压敏粘合剂充分固化后将不会使得所述第二可热固的压敏粘合剂呈现黑色;和

将所述第一粘合层粘合到所述第二粘合层的主表面上，

其中所述第一原料层足够薄，以使第一原料发生充分光聚合，甚至在用含有足量黑色颜料以使得在所述第一可热固的压敏粘合剂充分固化后该第一可热固的压敏粘合剂呈现黑色的第一原料的情况下，所述第二原料层足够厚，从而使得如果所述第二原料含有足够的黑色颜料以使得在所述第二可热固的压敏粘合剂被固化后所述第二可热固的压敏粘合剂呈现黑色，则将防止所述第二原料发生充分光聚合。

22. 根据权利要求 21 所述的方法，其中所述第一原料层足够薄以使所述第一原料的丙烯酸组分发生充分光聚合，甚至在用含有足量黑色颜料以使得在所述第一可热固的压敏粘合剂充分固化后该第一可热固的压敏粘合剂呈现黑色的第一原料的情况下。

23. 根据权利要求 21 所述的方法，其中所述第二原料层足够厚，从而使得如果所述第二原料含有足够多的黑色颜料以使得在所述第二可热固的压敏粘合剂被固化后所述第二可热固的压敏粘合剂呈现黑色，则将防止所述第二原料的丙烯酸组分发生充分光聚合。

24. 根据权利要求 21 所述的方法，其中所述第一原料的可光聚合丙烯酸组分包括含至少一种烷基醇丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的部分聚合的组合物和 / 或单体混合物。

25. 根据权利要求 21 所述的方法，其中所述丙烯酸组分包括可共聚的单体和光引发剂。

26. 根据权利要求 21-25 的任一项所述的方法，其中所述第一原料的可热固的环氧树脂组分包括可固化的环氧树脂或环氧树脂混合物，和用于所述环氧树脂或环氧树脂混合物的可热活化硬化剂。

27. 根据权利要求 21-25 的任一项所述的方法，其中所述第二原料的可光聚合的丙烯酸组分包括含至少一种烷基醇丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的部分聚合的组合物和 / 或单体混合物，可共聚的单体，和光引发剂，和所述第二原料的可热固的环氧树脂组分包括可固化的环氧树脂或环氧树脂混合物和用于所述环氧树脂或环氧树脂混合物的可热活化硬化剂。

28. 根据权利要求 21-25 的任一项所述的方法，其中第一原料层的所述光聚合是紫外光聚合。

29. 根据权利要求 21-25 的任一项所述的方法，其中第二原料层的所述光聚合是紫外光聚合。

30. 根据权利要求 21-25 的任一项所述的方法，其中所述第一原料层足够薄以使所述第一原料充分地紫外 (UV) 光聚合，甚至在用含有足量黑色颜料的第一原料的情况下。

31. 根据权利要求 21-25 的任一项所述的方法，其中所述第二原料层足够厚，从而使得如果所述第二原料含有足够的黑色颜料以使得在所述第二可热固的压敏粘合剂被固化后所述第二可热固的压敏粘合剂呈现黑色，则将防止所述第二原料发生充分光聚合。

32. 根据权利要求 31 所述的方法，其中所述第二原料层足够厚，从而使得如果所述第二原料含有足够的黑色颜料以使得在所述第二可热固的压敏粘合剂被固化后所述第二可热固的压敏粘合剂呈现黑色，则将防止所述第二原料的丙烯酸组分发生充分光聚合。

33. 根据权利要求 21-25 的任一项所述的方法，其中所述第一原料的环氧树脂组分是可热固化的。

34. 根据权利要求 21-25 的任一项所述的方法，其中所述第二原料的环氧树脂组分是可热固化的。

35. 根据权利要求 21-25 的任一项所述的方法,其中所述第一原料和第二原料具有相同的丙烯酸组分和 / 或环氧树脂组分。

36. 根据权利要求 21-25 的任一项所述的方法,所述方法还包括:

设置脱模衬里,以保护所述第一粘合层和第二粘合层的至少一个或两个。

37. 根据权利要求 21-25 的任一项所述的方法,其中所述方法还包括:

层压所述第一粘合层和第二粘合层以将其粘附到一起。

38. 根据权利要求 21-25 的任一项所述的方法,其中各个原料层在其相应的光聚合过程中被设置在两个透明衬里之间。

39. 一种制备组件的方法,所述方法包括:

根据权利要求 21-38 的任一项的方法制备带;和

将不透明或半透明基材附着到所述第二粘合层上。

40. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述被粘附到第二粘合层的基材是反光镜旋钮或铰合板。

41. 根据权利要求 40 所述的方法,其中所述带具有反光镜旋钮或铰合板形状的外围。

42. 一种制备组件的方法,所述方法包括:

根据权利要求 21-38 的任一项的方法制备带;和

将第一粘合层和透明基材附着到一起。

43. 根据权利要求 42 所述的方法,其中所述透明基材是窗。

可热固的粘合剂带、制品和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及可热固的压敏粘合剂 (PSA) 带,特别是呈现黑色表面的这种带,和包括这种带的制品以及其制备方法。

背景技术

[0002] 许多不同类型的粘合剂带以不同方式用于将许多不同类型的基材粘附到一起。例如,在美国专利 5,086,088 中公开了一种压敏热固性粘合剂,其包括:含有丙烯酸酯和极性可共聚单体的可光聚合预聚物或单体浆体、不含可光聚合基团的环氧树脂或环氧树脂混合物、用于所述环氧树脂的可热活化硬化剂、光引发剂、和光交联剂。此外,美国质量 6,348,118 还公开了一种将部件粘合到玻璃上的方法,其中该方法包括:将压敏粘合剂片材置于所述部件和玻璃之间,使得所述粘合剂片材附着到所述部件和玻璃上。所公开的粘合剂片材包括以下原料的光聚合反应产物,所述原料包括:(a) 包括至少一种烷基醇的丙烯酸酯和至少一种可共聚单体的单体混合物或部分预聚合的浆体;(b) 环氧树脂或环氧树脂的混合物,(c) 用于环氧树脂或环氧树脂混合物的可热活化硬化剂,(d) 光引发剂,和 (e) 颜料。

[0003] 本发明提供了这种粘合剂技术方面的改进。

发明内容

[0004] 根据本发明的一个方面,提供了一种可热固的压敏粘合剂带。该带包括两个粘合到一起的粘合层,其各自具有一定厚度并含有可热固的压敏粘合剂,其是原料的光聚合反应产物。各个粘合层的原料包括至少一种可光聚合丙烯酸组分(例如,用紫外光)和可热固的(例如,可热固化)环氧树脂组分。所述丙烯酸组分可包括,例如,包括至少一种烷基醇(如非叔醇)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的部分聚合的组合物(例如预聚合的浆体)和/或单体混合物。所述丙烯酸组分还可包括可共聚单体(例如,具有适度极性的可共聚单体)和光引发剂。所述环氧树脂组分可包括,例如,可固化环氧树脂或环氧树脂混合物。所述可固化环氧树脂可以是,或者所述环氧树脂混合物可包括,可热固化的环氧树脂。用于所述粘合层的任一或二者的原料可包括可热固化的环氧树脂。当采用可热固化的环氧树脂时,所述可热活化的硬化剂可包括在所述可施用的原料内。所述环氧树脂组分可含有一些或不含可光聚合基团。用于两种粘合层的原料可具有相同或不同的丙烯酸组分和/或环氧树脂组分。

[0005] 用于两个粘合层中任一的可热固的压敏粘合剂在不存在黑色颜料的情况下完全固化时不是黑色的。用于所述粘合层之一(例如第一粘合层)的可热固的压敏粘合剂(即第一粘合剂)包括黑色颜料(例如炭黑),且用于该第一粘合剂的原料包括足量的黑色颜料以使得在第一粘合剂充分固化之后,所述第一粘合剂呈现黑色。用于另一粘合层(即第二粘合层)的可热固的压敏粘合剂原料(即第二粘合剂)或者不包括任何黑色颜料(例如,炭黑)或者至少所含的黑色颜料量在第二粘合剂充分固化之后,将不会使得所述第二粘合

剂为黑色。此处，充分固化是指所述粘合剂完全被固化，或至少充分地固化以使得到的粘合层适用于将两种所需基材在结构上粘合到一起。

[0006] 本发明的带具有粘合到所述第二粘合层的一个主要表面上的第一粘合层。任选的，可将另一个或第三粘合层粘合到所述第二粘合层相对的主表面上，其中该另一粘合层与所述第一粘合层是相同或类似的，在于所述另一粘合层被充分地光聚合并具有足够的黑色颜料以呈现黑色。

[0007] 所述第一粘合层由这样的原料层制成，所述原料层足够薄以使得所述原料、至少是丙烯酸组分，可进行充分的光聚合（例如用紫外线（UV）），即使在所述原料含有足够量的黑色原料以使得在第一粘合剂充分固化之后该第一粘合剂呈现黑色的情况下。此处，充分的光聚合是指在实践中完全聚合，或者至少需要使得产生的光聚合层可用于所需的可热固的压敏粘合剂带的聚合程度。根据本发明，术语黑色可指从深灰到黑色的一定范围的颜色。此处，黑色还可看作具有排除数值 32 或更低的 L* 镜面值，或优选 30 或更低。所述第二粘合层由原料层制成，该原料层的厚度足够厚，从而使得如果所述原料含有足够的黑色颜料以使得在第二粘合剂固化之后所述第二粘合剂呈现黑色，则将防止原料，至少丙烯酸组分发生充分光聚合（例如用 UV 光）（即完全阻止或至少足以阻止得到的光聚合层被有效用于所需的可热固的压敏粘合剂带）。

[0008] 根据本发明的另一个方面，提供了一种制品，其包括上述至少附着到一种基材上的粘合剂带。所述带可具有由第一粘合层限定的一侧和由第二粘合层限定的另一侧，并具有设置用于保护带的至少一侧或另一侧、或两侧的脱模衬里。可将不透明或半透明基材（例如反光镜旋钮或铰合板）附着到带的第二粘合层上。所述带可具有所述不透明或半透明基材的外围形状（例如反光镜旋钮或铰合板）或多个基材可被粘附在所述带第二粘合层上的分离位置。所述带的第一粘合层可被粘附到透明基材上，例如，举例有窗（如交通工具例如汽车、船只、飞机、航天器的挡风玻璃）。此处，透明基材是指光学透明或者至少对于可见光部分透明的基材，即，所述基材的透明度足以使得观察者可通过该基材观察所述第一粘合层是否是黑色的（例如透明度足以使得其可传播通过至少约 15%、或至少约 30% 的可见光）。

[0009] 所述第一粘合层的厚度范围可以是约 3 密耳 - 约 12 密耳，约 4 密耳 - 约 8 密耳，或至少约 5 密耳 - 约 6 密耳。所述第二粘合层的厚度范围可以是约 15 密耳 - 约 30 密耳，或还可以是约 20 密耳 - 约 25 密耳。第一粘合剂内的原料中，黑色颜料的含量基于原料的重量应至少约为 0.125%，并可以高达约 5% 或甚至更高。第一粘合剂的原料中，黑色颜料的含量范围基于原料的重量优选为至少约 .25% - 约 .75% 或更高。第二粘合剂的原料中，黑色颜料的含量范围基于原料的重量可以是 0.0% - 约 0.1%。通常，认为颜料的重量百分比（wt%）浓度随采用的颜料粒径增大而提高。

[0010] 根据本发明的另一个方面，提供了一种制备可热固的压敏粘合剂带的方法。该方法包括：形成可光聚合第一原料的第一原料层；形成可光聚合第二原料的第二原料层；光聚合（例如用紫外线（UV））所述第一原料层，以制备具有第一厚度并包括第一可热固的压敏粘合剂的第一粘合层；光聚合（例如用紫外线（UV））所述第二原料层，以制备具有第二厚度并包括第二可热固的压敏粘合剂的第二粘合层；并将所述第一粘合层粘合到第二粘合层的主表面上。

[0011] 所述第一原料包括可光聚合的丙烯酸组分（例如如上所述），可热固的环氧树脂组分（例如如上所述），和黑色颜料组分（例如炭黑）。所述第二原料包括可光聚合的丙烯酸组分（例如如上所述），可热固的环氧树脂组分（例如如上所述）。所述第一原料和第二原料可具有相同或不同的丙烯酸组分和/或环氧树脂组分。任一原料或两种原料的环氧树脂组分均可热固化。当在无黑色颜料存在的情况下固化时（例如通过热固化），所述第一粘合剂不是黑色的。所述第一原料包括足够量的黑色颜料以在第一粘合剂充分固化后使得第一粘合剂呈现黑色。当在无含有足够的黑色颜料的第二粘合剂存在的情况下固化时（例如通过热固化），所述第二粘合剂不是黑色的。所述第二原料或者不含任何黑色颜料（如炭黑），或者至少不含将在第二粘合剂充分固化后使得该第二粘合剂呈现黑色的量的黑色颜料。此处，充分固化是指粘合剂完全固化，或至少充分固化以使得得到的粘合层可适用于将两种所需的基材结构上粘合到一起。

[0012] 所述第一原料层足够薄，以使得所述第一原料，至少丙烯酸组分，充分进行光聚合（例如用紫外线（UV）），甚至在用含有足量黑色颜料以使得在第一粘合剂充分固化后该第一粘合剂呈现黑色的第一原料的情况下。此处，充分光聚合是指完全聚合，或者在实践中，需要至少聚合的程度可使得产生的光聚合层可用于所需的可热固的压敏粘合剂带。所述第二原料层的厚度将足够厚，从而使得如果所述第二原料含有足够的黑色颜料以使得第二粘合剂固化后所述第二粘合剂呈现黑色，则将防止第二原料，至少丙烯酸组分（即，完全防止或至少足以防止得到的光聚合层被有效用于所需的可热固的压敏粘合剂带中），发生充分光聚合（例如用紫外线）。

[0013] 该方法可进一步包括设置脱模衬里，以保护所述第一粘合层和第二粘合层之一或二者。该方法还可进一步包括将第一粘合层和第二粘合层层压，以将其粘着到一起。此外，在其相应的光聚合过程中，各个颜料层可置于两个透明、优选光学透明的衬里之间。

[0014] 根据本发明另一方面，提供了一种制备组件的方法，其中所述方法包括如上所述制备带并将不透明或半透明的基材附着到第二粘合层上。被附着到第二粘合层上的所述基材可以例如是反光镜旋钮或铰合板。以这种组件，所述带可具有所述不透明或半透明基材的形状（例如反光镜旋钮或铰合板），或多个基材可被附着在所述带的第二粘合层的分离位置上。该带的第一粘合层可被附着到透明基材上，如，举例有窗（如交通工具例如汽车、船只、飞机、航天器的挡风玻璃）。此处，透明基材是指光学透明或至少对于可见光是部分透明的基材，即，所述基材的透明度足以使得观察者可通过该基材观察到第一粘合层是否是黑色的（例如，透明度足以使得至少通过其可透过约 15%、或至少约 30% 的可见光）。

附图说明

[0015] 图 1 是根据本发明一个实施方式的组件的横截面图。

具体实施方式

[0016] 可热固的压敏粘合剂带，如那些在美国专利 5,086,088 和 6,348,118 中公开的那些，已经被用于将基材粘合到一起，如后视镜托架或底座粘合到汽车挡风玻璃内表面。这些带厚度通常为 20-25 密耳，并含有紫外（UV）光聚合压敏丙烯酸组分和可热固化环氧树脂组分。汽车挡风玻璃通常是通过在高温和高压下，利用如传统的高压釜设备和方法，通过中间

的聚乙烯缩丁醛 (PVB) 热塑性粘合层将两片玻璃粘合到一起的层压物。在热压所述挡风玻璃之前,通常用具有 PSA 特征的该带将所述反光镜旋钮初始附着到挡风玻璃上。然后,在热压以提供所述反光镜旋钮和挡风玻璃之间的结构性粘合过程中,加热固化该带的环氧树脂组分。在最终加热固化之前,所述的带通常是黑色的。在最终的热固化之后,该带变为中度灰或更浅的颜色,因为认为在热固化的过程中在环氧树脂和丙烯酸相之间发生了相分离。认为黑色比更浅的颜色更美观。一种使得这种带的使用更容易被接受的方法是,在所述挡风玻璃的表面上施加黑色釉料,以覆盖粘合剂表面。然而,已知这种釉料的使用会弱化该挡风玻璃,因而不是希望的。

[0017] 在本发明之前,制备黑色可热固的压敏带的技术评估是不乐观的,这是由于不能充分地紫外光固化这种带的整个厚度(例如 20 密耳或更高),所述带负载足够颜料以实现黑色。意想不到的,已经发现可将这种可热固的压敏粘合剂带制成即使在最终热固化之后,也在一个或两个其主表面上显示黑色。为实现该目的,可将相对薄的粘合剂饰面(例如 5 密耳)层压到相对厚的粘合层的一侧或两侧(例如 20 密耳),所述相对薄的粘合剂饰面由高颜料化的原料制成,所述相对厚的粘合层由具有常规低颜料含量的原料制成(即其量足够低,从而不会明显抑制整个厚度的 UV 光聚合)。由于所述高度颜料化的饰面要薄得多,UV 射线能够达到所述粘合层的中心并充分 UV 固化或光聚合所述原料。如果所述高度颜料化的原料以用于一层带的标准厚度被涂覆,则所述粘合层的中心不能被充分地 UV 光聚合,因为较高量的颜料吸收过多的 UV 射线,从而阻止了足够的 UV 能量到达并固化所述粘合层的中心。

[0018] 参考图 1,根据本发明的一个实施方式,给出了将基材 12(例如反光镜旋钮)附着到窗 14(如交通工具的挡风玻璃)表面上的可热固的压敏粘合剂(PSA)带 10。所述带 10 包括粘着到第二粘合层 18 的一个主表面上的第一粘合层 16,其各自具有一定厚度并包括可热固的压敏粘合剂,其是原料的光聚合反应产物。这种粘合剂的例子可见美国专利 5,086,088 和 6,348,118,其整体被引入此处作为参考。各粘合层 16 和 18 的原料包括用紫外光可光聚合的丙烯酸组分和可热固化环氧树脂组分。所述丙烯酸组分包括含至少一种烷基醇(如非叔醇)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的部分聚合的组合物(如预聚物浆体)和/或单体混合物。所述丙烯酸组分还包括可共聚的单体(如中度极性的可共聚单体)和光引发剂。所述环氧树脂组分包括可热固化的环氧树脂或包含可热固化的环氧树脂和至少用于环氧树脂的可热活化硬化剂或固化剂的环氧树脂混合物。用于所述两种粘合层 16 和 18 的原料具有相同或不同的丙烯酸组分和环氧树脂组分。

[0019] 所述第一粘合层 16 由第一原料层制成,所述第一原料层足够薄以使得所述丙烯酸组分可进行充分 UV 光聚合,即使在所述第一原料含有足量的黑色颜料以在该第一粘合剂充分热固化之后使得第一粘合剂呈现黑色的情况下。所述第二粘合层 18 由第二原料层制成,其厚度将足够厚,以使得如果所述原料含有足够黑色颜料以使得第二粘合剂固化后该第二粘合剂呈现黑色,则将防止所述原料的充分 UV 光聚合。

[0020] 根据本发明,术语黑色是指从深灰到黑色的范围。此处,黑色也可看作是具有如下指出的颜料浓度和/或 L* 镜面值。

[0021]

颜料限度：		L* 镜面排除限
第一粘合层：		黑色：
最小值：	0.125%	32
最大值：	5%	1
优选		
最小值：	0.25%	30
最大值：	0.75%	8
第二粘合层		非黑色
最小值：	0.0%	90
最大值：	0.1%	33

[0022] 除单独提供外,所述带 10 可以包括附着到基材 12 和 14 之一或二者上的带 10 的制品或组件形式提供。所述带 10 还可以具有另外的或第三粘合层(未图示),其与第一粘合层 16 相同或类似,粘合到第二粘合层 18 相对的主表面上。当被所述带粘合到一起的两种基材均是透明基材的情况下,这种三层结构可能是希望的。所述带 10 具有由第一粘合层 16 限定的一侧或主表面 20 和被第二粘合层 18 限定的相对侧或主表面 22。当单独出售带 10 或仅与基材 12 或 14 之一一起出售时,设置常规脱模衬里(未图示)以保护暴露(即未粘附到基材 12 或 14 上)的侧面 20 和 22 中的任一面。如图 1 所示,带 10 的外围为反光镜旋钮基材 12 的形状。

[0023] 如下制备所述可热固的压敏粘合剂带 10:通过形成第一原料的第一原料层;形成第二原料的第二原料层;UV 光聚合所述第一原料层以制备所述第一粘合层 16;UV 光聚合第二原料层以制备第二原料层 18;和将两个层 16 和 18 在主表面上粘合到一起。可利用常规方法和技术,例如在上述引入的专利中公开的,形成各原料层。

[0024] 可利用这种常规方法:上部和下部光学透明的加工衬里(例如 2 密耳厚的硅树脂涂覆的聚酯衬里),带有张力控制弹簧的展开架以赋予所述加工衬里摩擦张力,可调整以获得所需厚度的带有间隙的凹口试片涂布器,和两排可调整的低强度 UV 光。在该方法中,将下部的加工衬里悬挂起来以通过试片涂布器的间隙和通过 UV 光的排。将粘合剂原料施加到下部加工衬里的顶部并在凹口试片涂布器处形成辊岸。将上部加工衬里包裹在位于下部衬里上方的凹口试片涂布器周围,通过所述试片涂布器间隙并将原料夹在中间。两个加工衬里将原料载运通过 UV 光的排,其中发生原料尤其是丙烯酸组分的 UV 聚合。一排 UV 光位于夹层原料的上方和下方。所述 UV 光在 300 和 400nm 之间具有 90%的发射和在 351nm 的峰。强度约 2 毫瓦每平方厘米,总能量上方约 650 毫焦耳每平方厘米和下方约 650 毫焦

耳每平方厘米。利用橡胶涂覆的驱动轧辊将加工衬里拖过凹口涂布器间隙和 UV 光的排。

实施例

[0025] 实施例 1 和 6 的基础溶液

[0026] 通过混合 75 份丙烯酸正丁酯、25 份 N 乙烯基己内酰胺和 0.04 份的光引发剂 (α , α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮, 可以商品名 Irgacure 651 得自 Ciba Specialty Chemicals Corporation, Tarrytown NY), 并曝光于紫外黑灯下以形成粘度约 1500cps 的浆体, 从而制备预混合的组合物。

[0027] 通过用设定在高速下的螺旋桨混合器将以下物质混合 30 分钟而制备粘合剂组合物, 所述混合物包括: 42.6 份的预混合组合物、3.2 份的 2-羟基-3-苯氧基丙基丙烯酸酯, 29.8 份的液态环氧树脂 (双酚 A 环氧氯丙烷, 可以商品名 Epon 828 得自 Resolution Performance Products LLC, Houston, TX) 和 16.0 份的固态环氧 (Epon 1101F) 树脂 (苯酚, 4,4'-(1-甲基亚乙基)双, 聚合物, 与 2,2'-((1-甲基亚乙基)双(4,1-亚苯基甲醛))双(环氧乙烷), 用设定在高速下的螺旋桨混合器混合 30 分钟同时加热至约 49°C 以形成均匀的混合物。然后将混合物以连续混合方式冷却至约 32°C, 并加入以下物质并混合约 30 分钟: 0.02 份的 1,6-己二醇二丙烯酸酯、1.1 份的微粉化环氧树脂促进剂 (2,4-二氨基-(2'-甲基咪唑基-(1'))乙基-S-三嗪, 可以商品名 Curezol 2MZ-Azine 得自 AirProducts and Chemicals Inc., Allentown, PA), 0.05 份的抗氧化剂 (苯丙酸, 可以商品名 Irganox 1010 得自 Ciba Specialty Chemicals Corp.), 3.6 份的双氰胺, 0.6 份的硅烷 (三甲氧基(3-(环氧乙基甲氧基)丙基)-硅烷, 可以商品名 G6720 得自 Degussa Corp.), 和 0.35 份黑色颜料分散体 (所述分散体在丙烯酸载体中含有约 15% 的炭黑颜料, 可以商品名 Penncolor 9B117 得自 Penn Color, Inc., Doylestown, PA), 2.7 份的热解二氧化硅 (热解二氧化硅, 可以商品名 Cabosil M-5 得自 Cabot Corporation, Billerica, MA), 并加入 0.07 份的 Irgacure 651 光引发剂, 在 32°C 混合 30 分钟。连续混合, 将均匀的混合物冷却至约 27°C, 然后过滤。

[0028] 实施例 2, 3, 4, 5 的基础溶液

[0029] 通过用设定在高速下的螺旋桨混合器将以下物质混合 30 分钟而制备粘合剂组合物, 所述混合物包括: 30.7 份丙烯酸正丁酯和 N-乙烯基己内酰胺的 50/50 混合物, 22.35 份丙烯酸丁酯, 23.84 份液态环氧树脂 (双酚 A 环氧氯丙烷, 可以商品名 Epon 828 得自 Resolution Performance Products LLC, Houston, TX) 和 13.2 份的固态环氧 (Epon 1101F) 树脂 (苯酚, 4,4'-(1-甲基亚乙基)双, 聚合物, 与 2,2'-((1-甲基亚乙基)双(4,1-亚苯基甲醛))双(环氧乙烷), 同时加热至约 49°C 以形成均匀的混合物。然后将混合物以连续混合方式冷却至约 32°C, 并加入以下物质并混合约 30 分钟: 0.025 份的 1,6-己二醇二丙烯酸酯、1.4 份的非微粉化环氧树脂促进剂 (2,4-二氨基-(2'-甲基咪唑基-(1'))乙基-S-三嗪, 可以商品名 Curezol 2MZ-Azine 得自 Air Products and Chemicals Inc., Allentown, PA), 0.05 份的抗氧化剂 (苯丙酸, 可以商品名 Irganox 1010 得自 Ciba Specialty Chemicals Corp.), 3.7 份的双氰胺, 和 0.30 份黑色颜料分散体 (所述分散体在丙烯酸载体中含有约 15% 的炭黑颜料, 可以商品名 Penncolor 9B117 得自 Penn Color, Inc., Doylestown, PA), 4.2 份的热解二氧化硅 (热解二氧化硅, 可以商品名 Cabosil M-5 得

自 Cabot Corporation, Billerica, MA), 并加入 0.15 份的 Irgacure 651 光引发剂, 在 32°C 混合 30 分钟。继续混合, 将均匀的混合物冷却至约 27°C, 然后过滤。

[0030] 通过将 1 克 Penncolor 9B117 和 2.5 克粉末化的炭黑加入 100 克实施例 1 的基础溶液, 然后混合至均匀分散, 而得到实施例 1 的溶液。

[0031] 通过将 1 克 Penncolor 9B 117 加入到 100 克实施例 2, 3, 4, 5 的基础溶液中, 然后混合至均匀分散, 而得到实施例 2 的溶液。

[0032] 通过将 2 克 Penncolor 9B 117 加入到 100 克实施例 2, 3, 4, 5 的基础溶液中, 然后混合至均匀分散, 而得到实施例 3 的溶液。

[0033] 通过将 1 克 Penncolor 9B 117 和 2.5 克粉末化的炭黑加入到 100 克实施例 2, 3, 4, 5 的基础溶液中, 然后混合至均匀分散, 而得到实施例 4 的溶液。

[0034] 实施例 5 的溶液是无另外颜料的实施例 2, 3, 4, 5 的基础溶液。

[0035] 实施例 6 的溶液是无另外颜料的实施例 1 和 6 的基础溶液。

[0036] 如美国专利 6, 348, 118 的实施例中所述, 将所述组合物脱气并涂覆在两个硅树脂脱模涂覆的聚酯膜之间, 并用紫外光从网的上方和下方辐照, 以形成黑色带。用于固化所述粘合剂的总能量约 1300 毫焦耳 / 平方厘米 (mJ/sq cm)。实施例 1, 2, 3, 和 4 的涂覆厚度为 5 密耳。实施例 5 和 6 的涂覆厚度为 25 密耳。

[0037] 样品制备:

[0038] 将实施例 1-4 的各带层压至 20 密耳厚的层 9214 Structural Bonding Tape 上, 其由 3M Company, St. Paul, MN 出售。将这两层带依次层压至透明的小型反光镜旋钮上, 使第二层 (较厚 / 颜料较少) 附着到反光镜旋钮上。然后将该附着带的反光镜旋钮附着到 2 英寸 × 5 英寸的透明钢化玻璃板的锡侧, 将第一层 (较薄 / 颜料较多) 附着到玻璃板上。在施加该底座之前, 将所述玻璃板预热至 90°C。利用设定在 70psig 的具有 2 英寸汽缸的气动压力机, 将附着带的底座粘附到加热玻璃板上。然后在约 141°C 和 170psig 下热压所述反光镜旋钮 / 玻璃板组件 30 分钟, 在峰温度下固化所述粘合剂的环氧树脂相。在测试前, 继续在环境温度下将样品调整过夜。

[0039] 实施例 5 和 6 的样品制备与实施例 1-4 的相同, 不同之处在于实施例 5 和 6 的带没有层压到 9214 Structural Bonding Tape 的 20 密耳层上。

[0040] 测试:

[0041] 扭矩测试:

[0042] 利用固定到牢固安装的反光镜旋钮 / 玻璃组件上的反光镜旋钮一端上的 12 英寸杠杆臂, 所述反光镜旋钮另一端固定到 Instron 力测量仪上, 从而得到扭矩测量。十字头速度为 6 英寸每分钟。记录尺磅表示的峰的力。施加到附着底座上的力与底座在一平面上, 因为它附着在玻璃上。同样将失败模式记录为内聚 (C), 其中粘合剂在粘合层内破裂, 离开反光镜旋钮和玻璃材料; 和来自玻璃 (A-G) 的粘合剂, 其中大多数粘合剂残留在底座上, 并仅在玻璃上材料薄残余膜。测试结果在表 1 中给出。

[0043] 开裂测试:

[0044] 开裂测试是反光镜旋钮对玻璃板附着情况如何的量度。如上所述制备测试样品, 并在室温和 40-60% 的相对湿度下调整至少 24 小时。附着有反光镜旋钮的玻璃板被安装在夹在 Instron Tensile Tester 测试固定装置上。带有附着端的 70mm 长杠杆臂设计成以上

下方式在反光镜旋钮上滑动,滑动方式为从后视镜附着处至其在挡风玻璃上的部分。所述杠杆臂被夹在拉伸实验装置的钳夹上,并以 2.5 毫米每分钟的速度向上移动。断裂时的最大值,即,当所述反光镜旋钮从玻璃板上脱出时,记录以磅表示的力。利用与扭矩测试的相同标准,同样观察失败模式。

[0045] 颜色测试:

[0046] 在三种水平的级别上进行目测主观颜色测量。所述水平为灰、深灰和黑色。

[0047] 同样利用 D-65 光源和 10 度角,利用校准的 X-Rite SP-60 Sphere 分光光度计测得颜色测量。记录包括镜面效应和不包括镜面效应的 L* 值。当排除镜面效应时,排除了光泽的影响,从而是优选的方法。

[0048] 将用于 X-rite 颜色测量的样品层压至硅树脂涂布器纸上,然后在 285°C 在常压炉中固化 35 分钟。在冷却至室温后,进行 L* 测量。

[0049]

表 1				
实施例	炭黑 (wt%)	颜色	扭矩 (英尺-磅)	失败模式
1	2.60	黑色	25.3	内聚
2	0.19	深灰	45.3	A-G
3	0.34	黑色	42.5	A-G
4	2.60	黑色	31.5	A-G
5	0.05	灰	50.4	A-G
6	0.05	灰	35.2	内聚

[0050]

表 1-A	排除 L* 镜面	包括 L* 镜面	
实施例			
1	21.58	30.17	
2	26.17	31.68	
3	23	29.4	
4	22	28.5	
5	39.23	42.2	
6	Na	Na	

[0051] 实施例 7-13

[0052] 根据实施例 2, 3, 4, 5 基础溶液的制备步骤制备实施例 7-13 的带, 除将施用的促进剂微粉化成 2MZ-吡嗪外, 且炭黑分散体的量 (Pennco 9B117) 基于组合物的总重为 0.23%, 1.5%, 2.5%, 和 3.5%, 并以 5 密耳和 25 密耳的厚度涂覆。在表 2 中给出了颜料含量, 即仅炭黑, 同样包括在第一层厚度, 丙烯酸固化成功, 颜色评估和扭矩测试。不层压到另一个粘合层上, 测试厚度为 25 密耳的带。所述 5 密耳的带被层压到 20 密耳厚度的 9214 Structural Bonding Tape 上。当将这两个层样品粘合到玻璃上时, 所述第一层 (较薄 / 颜料较多) 被附着到玻璃上, 第二层 (较厚 / 颜料较少) 被附着到反光镜旋钮上。

[0053] 实施例 11 和 13 中的 25 密耳带表现出不完全的丙烯酸固化, 并且未测试其颜色或扭矩。在实施例 1-6 的步骤后, 热压之后, 测试所有的其它实施例的扭矩。在曝光之前, 测试的 100F/100RH 样品首先在室温下调节 24 小时。然后在扭矩测试之前, 将这些样品在 100° F 和 100% 的相对湿度下调节 24 小时。

[0054]

表 2						
实施例	% 炭黑	第一层厚度	丙烯酸固化	颜色	RT 扭矩	100F/100RH 扭矩
7	0.045%	25 密耳	是	灰	47.6	30.0
8	0.22%	5 密耳	是	深灰	41.1	26.5
9	0.22%	25 密耳	是	深灰	24.8	Na
10	0.37%	5 密耳	是	黑	37.4	26.9
11	0.37%	25 密耳	否	Na	Na	Na
12	0.51%	5 密耳	是	黑	34.4	25
13	0.51%	25 密耳	否	Na	Na	Na

[0055] 实施例 14-19

[0056] 根据用于 2, 3, 4, 5 基础溶液的步骤制备用于实施例 14-19 的溶液和带, 不同之处在于颜料分散体的量或者是 2.8% (0.42% 炭黑) 或 3.8% (0.57% 炭黑)。尽管实际厚度高于表 3 中所示的, 对于各自的颜料量目标厚度为 5, 8 和 10 密耳。通过层压至 9214 Structural Bonding Tape 上而制备带, 并测试扭矩和开裂, 结果见表 3。所有的带均基本是黑色的。

表 3

实施例	颜料含量 (wt%)	厚度 (密耳) 目标/实际	扭矩 (英尺-磅) /失败模式	开裂 (磅)
14	0.42	5/7	36.7/TFG*	185/C**
15	0.42	8/9	33/TFG	161/C
16	0.42	10/12	36.4/TFG	156/C
17	0.57	5/7	36.7/TFG	137/C
18	0.57	8/9	38.5/TFG	133/C
19	0.57	10/12	25/TFG	101/C

[0058] * " TFG " = 残留在玻璃上的薄膜。粘合剂大多留在反光镜旋钮上。

[0059] ** " C " = 内聚失效模式 (例如, 185/C = 185 磅的力伴随内聚失效)。

[0060]

表 3-A	排除 L* 镜面	包括 L* 镜面
实施例		
14	22.58	28.7
15	21.75	28.55
16	22.2	28.8
17	21.3	27.5
18	21.1	27.9
19	21	28

[0061] 实施例 20-25

[0062] 根据用于实施例 2, 3, 4, 5 的基础溶液的步骤和实施例 3 的细节制备用于实施例 20-25 的溶液和带, 不同之处在于炭黑分散体的总量如表 4 变化。总的丙烯酸固化能量同样发生变化, 测试最终带的扭矩、开裂、应力、应变、模量和颜色。

[0063] 根据 2002 通过的 ASTM D-412-98a, 利用 Instron/ 张力测试仪确定应力、应变和模量。利用 X-Rite SP-60 测量颜色, 并以 L* 为单位记录排除镜面效应和包括镜面效应的值。

[0064]

表 4									
实施例	颜料分散体 (%)	颜料含量 (%)	总能量 mJ/sq cm	扭矩 ft-lbs	RT 开裂 (lbs)	应力 (psi)	应变%	模量 (ksi)	
20	4.5	0.65	1300	36	107	1219	69	10.9	
21	3.5	0.51	1550	39	127	1302	73	10.9	
22	4.5	0.65	1800	38	111	1251	63	10.9	
23	2.5	0.37	1800	43	169	1346	75	12.8	
24	3.5	0.51	1550	40	148	1336	84	10.5	
25	2.5	0.37	1300	44	169	1348	84	11.4	

[0065] 利用 X-Rite SP-60 sphere 分光光度计测量 L* 数据

[0066]

表 4-A	排除 L* 镜面	包括 L* 镜面
实施例		
20	20.8	27.7
21	20.5	28.3
22	20.2	27.9
23	22.3	28.9
24	21	28.1
25	21.3	28.6

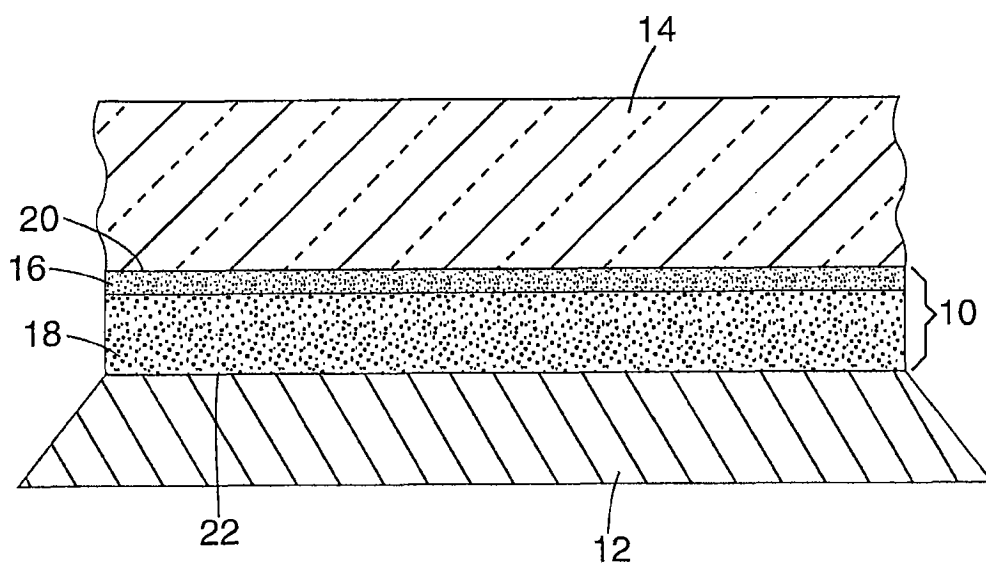


图1