



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101346447 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 08

(21) 申请号 200680049413. 2

(22) 申请日 2006. 12. 21

(30) 优先权数据

11/275, 355 2005. 12. 28 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 06. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/049028 2006. 12. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02007/079028 EN 2007. 07. 12

(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 乔治·G·I·莫尔

约翰·C·克拉克

奥德利·A·谢尔曼

马克·W·慕格利

库尔特·C·梅兰肯

蒂莫西·D·菲利特劳尔特 景乃勇

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

C09J 183/00 (2006. 01)

C09J 175/02 (2006. 01)

C09J 127/12 (2006. 01)

C09J 7/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003/0165676 A1, 2003. 09. 04,

CN 1317020 A, 2001. 10. 10,

CN 1186504 A, 1998. 07. 01,

US 6664359 B1, 2003. 12. 16,

审查员 段然

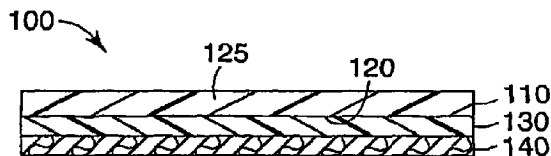
权利要求书 4 页 说明书 20 页 附图 1 页

(54) 发明名称

粘合剂制品、复合物制品, 以及制造它们的方法

(57) 摘要

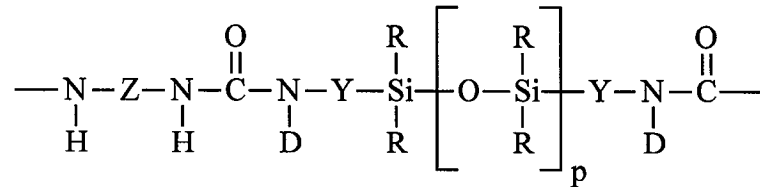
粘合剂制品, 其包括具有主表面的含氟热塑性薄膜; 和粘合到所述第一主表面的至少一部分上的压敏粘合剂层, 其中所述压敏粘合剂包含硅氧烷聚脲嵌段共聚物和 MQ 增粘树脂。还公开了由所述粘合剂制品制备的复合物制品, 以及制造它们的方法。



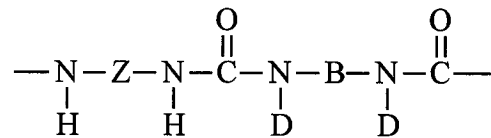
1. 一种粘合剂制品,所述制品包括:

含氟热塑性薄膜,其具有内部和主表面;和

压敏粘合剂层,其被粘合到所述主表面的至少一部分上,其中所述压敏粘合剂包含硅氧烷聚脲嵌段共聚物和 MQ 增粘树脂,并且其中所述硅氧烷聚脲嵌段共聚物包含用下列化学式表示的 n 嵌段



和用下列化学式表示的 m 嵌段



其中

每个 R 独立地代表选自由下列基团组成的组的单价基团:烷基、乙烯基、高级链烯基、环烷基、和芳基;

每个 Z 独立地代表选自由下列基团组成的组的二价基团:亚芳基、亚烷基、亚芳烷基、亚烷基和亚环烷基、以及它们的组合。

每个 Y 独立地代表选自由下列基团组成的组的二价基团:亚烷基、亚烷基、亚芳烷基、亚芳基、以及它们的组合;

每个 D 独立地选自由下列基团组成的组:氢、具有 1 至 10 个碳原子的烷基、和苯基;

每个 B 独立地代表选自由下列基团组成的组的二价基团:亚烷基、亚烷基、亚芳烷基、亚环烷基、亚芳基、和聚(亚烷氧基)基团、以及它们的组合;

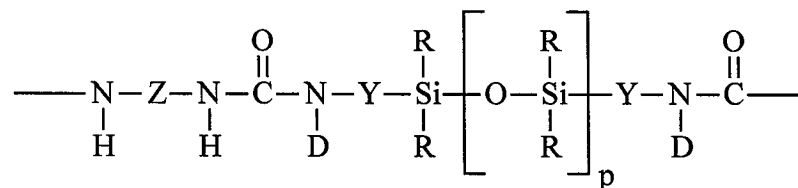
p 是至少为 10 的整数;

n 是至少为 1 的整数;且

m 是至少为 1 至 1,000 包括 1,000 的范围内的整数,并且其中 n 与 m 的比率在 1 : 10 至 10 : 1 的范围内。

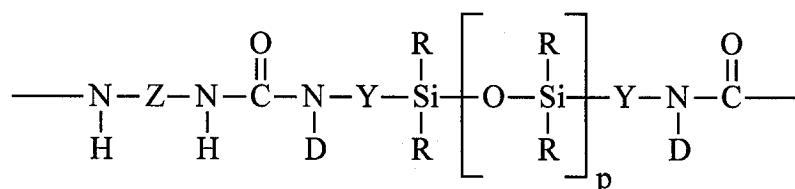
2. 根据权利要求 1 所述的粘合剂制品,其中所述含氟聚合物薄膜的所述主表面和所述内部具有相同的组成。

3. 根据权利要求 1 所述的粘合剂制品,其中



具有 10,000 至 37,000 克/摩尔的数均分子量。

4. 根据权利要求 1 所述的粘合剂制品,其中



具有 14,000 至 35,000 克 / 摩尔的数均分子量。

5. 根据权利要求 1 所述的粘合剂制品,其中所述薄膜的厚度在 100 微米至 300 微米范围内。

6. 根据权利要求 1 所述的粘合剂制品,其中 R 是甲基, Z 是 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$, Y 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, D 是 H, 且 B 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的粘合剂制品,其中所述含氟热塑性薄膜包含至少一种选自由下列物质组成的组的含氟热塑性材料:四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟丙基乙烯基醚共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、四氟乙烯-丙烯共聚物、和四氟乙烯-六氟丙烯-乙烯共聚物。

8. 根据权利要求 1 所述的粘合剂制品,其还包括隔离衬垫,所述隔离衬垫可分离地粘合到所述压敏粘合剂层的至少一部分上。

9. 一种复合物制品,其包含粘合到基底上的根据权利要求 1 所述的粘合剂制品,其中所述压敏粘合剂层的至少一部分粘结性地粘合到所述基底上。

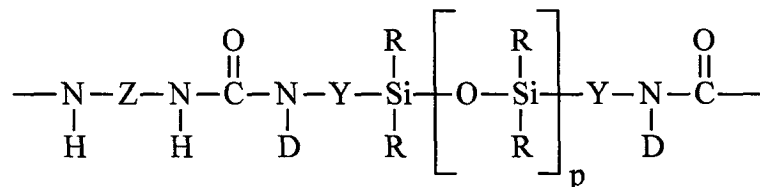
10. 根据权利要求 9 所述的复合物制品,其中所述基底包括玻璃、聚酯、聚酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯、金属或陶瓷中的至少一种。

11. 一种制备复合物制品的方法,所述方法包括提供根据权利要求 1 所述的含氟热塑性制品,并将所述压敏粘合剂层的至少一部分粘合到基底上。

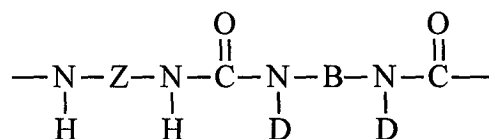
12. 根据权利要求 1 所述的粘合剂制品,其中如果所述粘合剂制品的所述压敏粘合剂层被粘合到玻璃上并根据 180° 剥离粘合力试验进行剥离,所述压敏粘合剂层就完全从所述玻璃分离,并保持粘合在所述含氟热塑性薄膜上。

13. 根据权利要求 1 所述的粘合剂制品,其中 n 与 m 的所述比率为 1。

14. 一种制备粘合剂制品的方法,所述方法包括将压敏粘合剂层粘合到含氟热塑性薄膜的主表面的至少一部分上,其中所述压敏粘合剂包含硅氧烷聚脲嵌段共聚物和 MQ 增粘树脂,并且其中所述硅氧烷聚脲嵌段共聚物包括由下列化学式表示的 n 嵌段



和用下列化学式表示的 m 嵌段



其中

每个 R 独立地代表选自由下列基团组成的组的单价基团:烷基、乙烯基、高级链烯基、环烷基、和芳基;

每个 Z 独立地代表选自由下列基团组成的组的二价基团：亚芳基、亚烷芳基、亚芳烷基、亚烷基和亚环烷基、以及它们的组合。

每个 Y 独立地代表选自由下列基团组成的组的二价基团：亚烷基、亚烷芳基、亚芳烷基、亚芳基、以及它们的组合；

每个 D 独立地选自由下列基团组成的组：氢、具有 1 至 10 个碳原子的烷基、和苯基；

每个 B 独立地代表选自由下列基团组成的组的二价基团：亚烷基、亚烷芳基、亚芳烷基、亚环烷基、亚芳基和聚（亚烷氧基）基团、以及它们的组合；

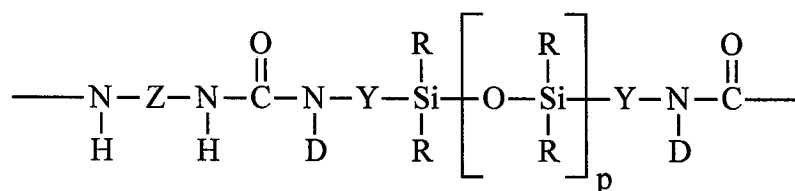
p 是至少为 10 的整数；

n 是至少为 1 的整数；且

m 是在至少为 1 至 1,000 且包括 1,000 的范围内的整数，并且其中 n 与 m 的所述比率在 1 : 10 至 10 : 1 的范围内。

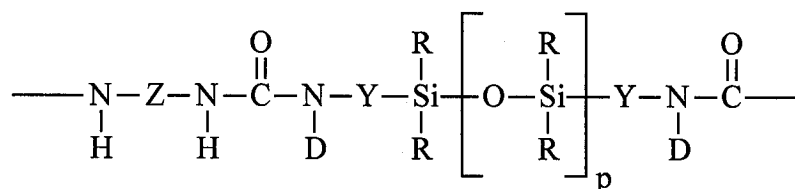
15. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述含氟聚合物薄膜还包含内部，并且其中所述含氟聚合物薄膜的所述主表面和所述内部具有相同的组成。

16. 根据权利要求 14 所述的方法，其中



具有 10,000 至 37,000 克 / 摩尔的数均分子量。

17. 根据权利要求 14 所述的方法，其中



具有 14,000 至 35,000 克 / 摩尔的数均分子量。

18. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述薄膜的厚度在 100 微米至 300 微米范围内。

19. 根据权利要求 14 所述的方法，还包括将隔离衬垫粘合到所述压敏粘合剂层的至少一部分上。

20. 根据权利要求 14 所述的方法，还包括将基底粘合到所述压敏粘合剂层的至少一部分上。

21. 根据权利要求 14 所述的方法，其中 R 是甲基，Z 是 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$ ，Y 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，D 是 H，且 B 是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 。

22. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述含氟热塑性薄膜包括至少一种选自由下列物质组成的组的含氟热塑性材料：四氟乙烯 - 六氟丙烯 - 偏二氟乙烯共聚物、四氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物、四氟乙烯 - 全氟丙基乙烯基醚共聚物、乙烯 - 四氟乙烯共聚物、四氟乙烯 - 丙烯共聚物、和四氟乙烯 - 六氟丙烯 - 乙烯共聚物。

23. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述基底包括玻璃、聚酯、聚酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯、金属或陶瓷中的至少一种。

24. 一种制备根据权利要求 14 所述的粘合剂制品的方法，其中如果所述粘合剂制品的

压敏粘合剂层被粘合到玻璃上并根据所述 180° 剥离粘合力试验进行剥离,所述压敏粘合剂层就完全从玻璃分离,并保持粘合在所述含氟热塑性薄膜上。

25. 一种制备根据权利要求 14 所述的粘合剂制品的方法,其中 n 与 m 的所述比率为 1。

粘合剂制品、复合物制品,以及制造它们的方法

背景技术

[0001] 可以多种方法,例如挤出、注模、压缩模塑法、转移模制和吹模法,加工含氟热塑性(也就是说,可熔融加工的氟聚合物)。含氟热塑性通常具有诸如低气体渗透性、化学惰性和低表面能的特性,并已被用于涵盖了从导线绝缘至阀门、管材、低渗透管、耐辐射薄膜、薄膜、纺织物和造纸的应用。例如,将含氟热塑性薄膜粘贴在基底上通常给予该基底一定程度的耐溶剂、水和风雨作用的能力。在这样的应用中,可用于具体应用的含氟热塑性的选择受到可在含氟热塑性和基底之间获得的粘结程度的限制。

[0002] 含氟热塑性的一些物理特性通常与不能熔融加工的氟聚合物不同。例如,聚四氟乙烯(PTFE)具有的高熔点使其不能被熔融加工并且相反通常为烧结的,形成多孔材料。该材料,特别是薄膜材料,具有的透气度通常超过在无孔含氟热塑性中观察到的透气度。

[0003] 一般来讲,低表面能含氟热塑性和与它们相异的材料,例如压敏粘合剂,粘合不良是已知的。迄今为止,为了克服该问题,已研究了各种用于改善含氟热塑性粘合性的方法。这些方法包括含氟热塑性的表面改性(例如,通过辐射或化学处理),和在压敏粘合剂和含氟热塑性之间插入特殊的层(例如,粘结层或底胶)。然而,上述方法需要另外的步骤并提高最终粘合剂制品的复杂性和成本。

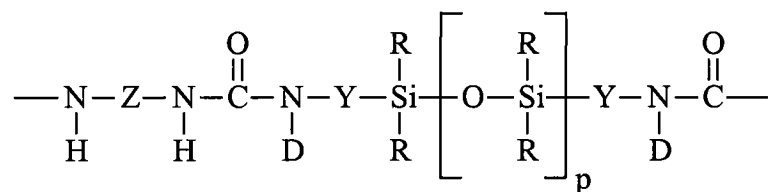
发明内容

[0004] 在一个方面,本发明提供了一种粘合剂制品,该制品包括:

[0005] 具有主表面的含氟热塑性薄膜;和

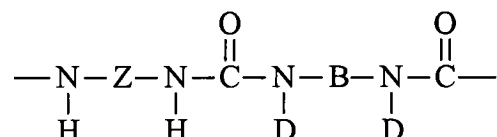
[0006] 被粘合到主表面的至少一部分的压敏粘合剂层,其中压敏粘合剂包括硅氧烷聚脲嵌段共聚物和MQ增粘树脂,并且其中所述硅氧烷聚脲嵌段共聚物包含用下列化学式表示的n嵌段

[0007]



[0008] 和用下列化学式表示的m嵌段

[0009]



[0010] 其中

[0011] 每个R独立地代表选自由下列基团组成的组的单价基团:烷基、乙烯基、高级链烯基、环烷基、芳基、和含氟基团;

[0012] 每个Z独立地代表选自由下列基团组成的组的二价基团:亚芳基、亚烷芳基、亚芳

烷基、亚烷基和亚环烷基、以及它们的组合。

[0013] 每个 Y 独立地代表选自由下列基团组成的组的二价基团：亚烷基、亚烷芳基、亚芳烷基、亚芳基、以及它们的组合；

[0014] 每个 D 独立地选自由下列基团组成的组：氢、具有 1 至 10 个碳原子的烷基、苯基和完成一个包括 B 或 Y 的环结构，以形成杂环的基团；

[0015] 每个 B 独立地代表选自由下列基团组成的组的二价基团：亚烷基、亚烷芳基、亚芳烷基、亚环烷基、亚芳基、和聚（亚烷氧基）基团、以及它们的组合；

[0016] p 是至少为 10 的整数；

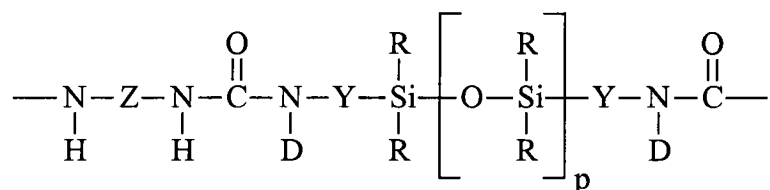
[0017] n 是至少为 1 的整数；且

[0018] m 是至少为 1 至 1,000 且包括 1,000 的范围内的整数，并且其中 n 与 m 的比率在 1 : 10 至 10 : 1 的范围内。

[0019] 可粘结性地将根据本发明的粘合剂制品粘结剂层的至少一部分粘合到隔离衬垫或其它基底，以形成各种复合物制品。

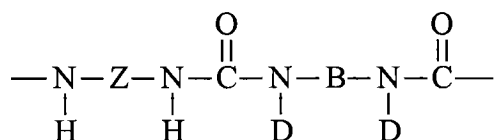
[0020] 在另一个方面，本发明提供制造粘合剂制品的方法，该方法包括将压敏粘合剂层粘结到含氟热塑性薄膜主表面的至少一部分，其中压敏粘合剂包含硅氧烷聚脲嵌段共聚物和 MQ 增粘树脂，其中所述压敏粘合剂包含硅氧烷聚脲嵌段共聚物和 MQ 增粘树脂，并且其中所述硅氧烷聚脲嵌段共聚物包含用下列化学式表示的 n 嵌段

[0021]



[0022] 和用下列化学式表示的 m 嵌段

[0023]



[0024] 其中

[0025] 每个 R 独立地代表选自由下列基团组成的组的单价基团：烷基、乙烯基、高级链烯基、环烷基、芳基和含氟基团；

[0026] 每个 Z 独立地代表选自由下列基团组成的组的二价基团：亚芳基、亚烷芳基、亚芳烷基、亚烷基和亚环烷基、以及它们的组合；

[0027] 每个 Y 独立地代表选自由下列基团组成的组的二价基团：亚烷基、亚烷芳基、亚芳烷基、亚芳基、以及它们的组合；

[0028] 每个 D 独立地选自由下列基团组成的组：氢、具有 1 至 10 个碳原子的烷基、苯基，和完成一个包括 B 或 Y 的环结构，以形成杂环的基团；

[0029] 每个 B 独立地代表选自由下列基团组成的组的二价基团：亚烷基、亚烷芳基、亚芳烷基、亚环烷基、亚芳基和聚（亚烷氧基）基团、以及它们的组合；

[0030] p 是至少为 10 的整数；

[0031] n 是至少为 1 的整数 ;且

[0032] m 是至少为 1 至 1,000 且包括 1,000 的范围内的整数,并且其中 n 与 m 的比率在 1 : 10 至 10 : 1 的范围内。

[0033] 已经发现上述增粘的硅氧烷聚脲嵌段共聚物通常高活性地键合到含氟热塑性上,不需要额外的含氟热塑性表面处理。还令人惊奇地发现,上述增粘的硅氧烷聚脲嵌段共聚物通常较低活性地键合到较高能量的基底,例如玻璃上。因此,在一些实施例中,如果粘合剂制品的压敏粘合剂层粘结到玻璃上并根据所述 180° 剥离粘合力试验进行剥离,压敏粘合剂层就完全从玻璃分离并保持粘合在无孔含氟热塑性薄膜上。

[0034] 如本文所用 :

[0035] “完全离开”表示没有留下人肉眼可见残余物的剥离 ;

[0036] “薄膜”指挠性材料的薄片或条片 ;

[0037] “含氟聚合物”指氟含量至少 20 重量%的有机高分子材料 ;

[0038] “含氟热塑性”指可熔融加工的热塑性含氟聚合物 ;根据定义,聚四氟乙烯不属含氟热塑性 ;

[0039] “压敏粘合剂”或“PSA”指具有下列特性的粘弹性材料 : (1) 高活性的和永久的粘着性, (2) 用不超过手指的压力粘结到除含氟热塑性薄膜之外的基底上,和 (3) 足以完全离开所述基底的共聚强度 ;和

[0040] “硅氧烷聚脲嵌段共聚物”指包含通过脲桥结构连接在一种或多种非硅氧烷链段上的至少两种硅氧烷链段的聚合物。

附图说明

[0041] 图 1 是根据本发明的示例性粘合剂制品的横截面图 ;和

[0042] 图 2 是根据本发明的复合物制品的横截面图。

具体实施方式

[0043] 示例的含氟热塑性粘合剂薄膜示于图 1 中。现在参见图 1, 含氟热塑性粘合剂薄膜 100 具有含氟热塑性薄膜 110, 其具有内部 125 和主表面 120。在一些实施方案中, 主表面 120 和内部 125 具有相同的组成。包含硅氧烷聚脲嵌段共聚物和增粘剂的压敏粘合剂层 130 被粘合到主表面的至少一部分 120 上。可选的隔离衬垫 140 被可脱离地粘合到压敏粘合剂层 130 上。

[0044] 根据本发明的含氟热塑性粘合剂薄膜可用于制备复合物制品。现在参见图 2, 示例的复合物制品 200 具有含氟热塑性薄膜 110, 其具有主表面 120 和内部 125。压敏粘合剂层 130 被粘合到第一主表面的至少一部分 120 上。基底 150 被粘合到压敏粘合剂层 130 上。

[0045] 含氟热塑性薄膜可商购获得, 或可由含氟热塑性聚合物通过挤出或压制形成。

[0046] 可用的含氟热塑性聚合物包括具有含有一种或多种亚基的主链的热塑性聚合物, 其中的亚基具有结构 $-\text{CH}_2\text{CFX}-$, 其中 X 表示 H、Cl 或 F。亚基可对应于或可不对应于单体单元。

[0047] 示例的含氟热塑性聚合物包括聚偏氟乙烯 (PVDF), 例如, 以商品名“TEDLAR”(E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware 产品) ;“KYNAR”(Arkema,

Inc., Philadelphia, Pennsylvania 生产) 和“HYLAR”(Ausimont USA, Morristown, New Jersey 生产) 出售的那些、聚乙烯基氟化物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物, 例如以商品名“TEFLON PFA”(E. I. du Pont de Nemours and Company 生产) 出售的那些、四氟乙烯-乙烯共聚物, 例如, 以商品名“ET 6210J”、“ET 6235”或“ET 6240J”(Dyneon, Oakdale, Minnesota 生产) 出售的那些、六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物, 例如以商品名“DAIEL T-530”(Daikin America, Orangeburg, New York 生产) 出售的那些、四氟乙烯-乙烯-丙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-乙烯七氟戊烯共聚物、四氟乙烯-乙烯-全氟-1-己烯共聚物、四氟乙烯-乙烯-六氟丙烯共聚物, 例如, 以商品名“HTE”(Dyneon 生产) 出售的那些、四氟乙烯-丙烯共聚物, 例如, 以商品名“AFLAS”(Asahi Glass, Tokyo, Japan 生产) 或“VITON”(E. I. du Pont de Nemours and Company 生产) 出售的那些、四氟乙烯-丙烯-偏二氟乙烯共聚物, 例如以商品名“AFLAS”(Asahi Glass, Tokyo, Japan 生产) 出售的那些、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物, 例如, 以商品名“TEFLON FEP”(E. I. du Pont de Nemours and Co. 生产) 出售的那些、四氟乙烯-六氟丙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物, 例如以商品名“THV”(Dyneon 生产) 出售的那些氟聚合物、四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯-四氟碘代丙氧基三氟乙烯共聚物、四氟乙烯-偏二氟乙烯共聚物、三氟氯乙烯-乙烯共聚物, 例如, 以商品名“HALAR”(Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 生产) 出售的那些、三氟氯乙烯-偏二氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物和偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物。

[0048] 在一些实施方案中, 所述含氟热塑性薄膜包括至少一种含氟热塑性聚合物, 其选自由下列聚合物组成的组: 四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟丙基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物和四氟乙烯-六氟丙烯-乙烯共聚物。

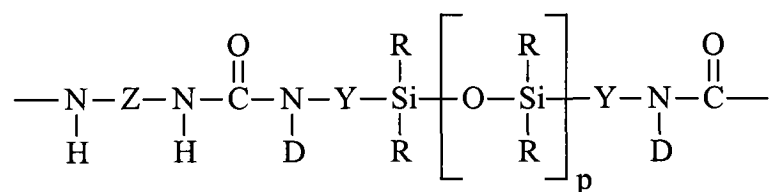
[0049] 如果需要, 可为含氟热塑性薄膜的一个或两个表面改性, 以提高粘合力。可用于表面改性的方法包括辐射或化学处理(例如, 萘基钠)。然而, 通常, 压敏粘合剂层对含氟热塑性薄膜的粘合力没有大到足以提高总的粘合力水平。

[0050] 如果需要, 可将各种添加剂, 诸如着色剂(例如, 颜料和染料)、填充剂、紫外线吸收剂添加至含氟热塑性聚合物。

[0051] 一般来讲, 含氟热塑性薄膜的厚度在 5 微米至 1,000 微米(μm) 的范围内, 优选在 25 微米(μm) 至 500 微米(μm), 且更优选在 100 微米(μm) 至 300 微米(μm) 的范围内, 尽管也可使用更厚或更薄的薄膜。

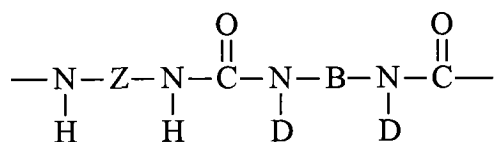
[0052] 压敏粘合剂层包括至少一种增粘剂和至少一种硅氧烷聚脲嵌段共聚物。所述硅氧烷聚脲嵌段共聚物包括由下列化学式表示的 n 嵌段

[0053]



[0054] 和用下列化学式表示的 m 嵌段

[0055]



[0056] 其中：

[0057] 每个R独立地代表选自由下列基团组成的组的单价基团：(例如，甲基或乙基)、乙烯基、高级链烯基、环烷基、芳基、和含氟的基团。例如，每个R均可独立地表示烷基，优选具有1至12个碳原子，并且其可被例如三氟烷基和/或乙烯基取代；乙烯基或高级链烯基，优选地用化学式 $R_2(\text{CH}_2)_a\text{CH}=\text{CH}_2$ 表示，其中 R_2 是 $-(\text{CH}_2)_b-$ 或 $-(\text{CH}_2)_c\text{CH}=\text{CH}-$ ，其中 a 是 1、2 或 3，b 是 0、3 或 6，并且 c 是 3、4 或 5；具有 6 至 12 个碳原子的环烷基部分，并且可被烷基、氟代烷基和/或乙烯基取代；或优选具有 6 至 20 个碳原子的芳基部分，并且其可被例如烷基、环烷基、氟代烷基和/或乙烯基取代；或者如美国专利 No. 5, 028, 679 (Terae 等人) 描述的全氟烷基，或者如美国专利 No. 5, 236, 997 (Fujiki) 描述的含氟基团，或者如美国专利 Nos. 4, 900, 474 (Terae 等人) 和 5, 118, 775 (Inomata 等人) 描述的含全氟醚基团。优选地，至少 50% 的 R 部分是甲基，剩余的部分为具有 1 至 12 个碳原子的一价烷基或取代的烷基、亚烯基、苯基或取代的苯基。

[0058] 每个 Z 独立地代表选自由下列基团组成的组的二价基团：亚芳基、亚烷芳基、亚芳烷基、亚烷基和亚环烷基、以及它们的组合。优选地，Z 具有 1 个 (例如，在亚烷基时) 或 6 个 (例如，在亚芳基或亚环烷基时) 至 20 个碳原子。适合的 Z 基团实例包括 2,6- 甲代亚苯基、4,4'- 亚甲基二亚苯基、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$ 、3,3'- 二甲氧基-4,4'- 亚联苯基、四甲基-间-亚二甲苯基、4,4'- 亚甲基二亚环己基、3,5,5- 三甲基-3- 亚甲基亚环己基、1,6- 亚环己基、1,4- 亚环己基、2,2,4- 三甲基己烯或它们的混合物。

[0059] 每个 Y 独立地代表选自由下列基团组成的组的二价基团：亚烷基，优选具有 1 至 10 个碳原子 (例如， $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、亚烷芳基，优选具有 6 至 20 个碳原子、亚芳烷基，优选具有 6 至 20 个碳原子、亚芳基，优选具有 6 至 20 个碳原子、以及它们的组合。

[0060] 每个 D 独立地选自由下列基团组成的组：氢、具有 1 至 10 个碳原子的烷基、苯基和完成一个包括 B 或 Y 的环结构，以形成杂环的基团。

[0061] 每个 B 独立地代表选自由下列基团组成的组的二价基团：亚烷基 (例如， $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$) 和亚烷芳基、亚芳烷基、亚环烷基、亚芳基和聚 (亚烷氧基) 基团，(例如，聚 (氧乙烯)、聚 (氧丙烯)、聚 (氧四亚甲基))、以及它们的组合。

[0062] m 是在至少为 1 至 1,000 (包括 1,000) 的范围内的整数。

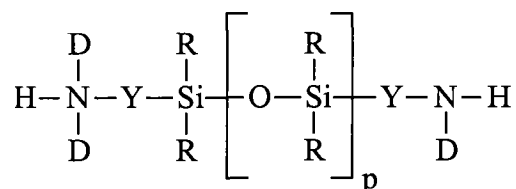
[0063] n 是至少为 1 的整数；并且

[0064] p 是至少为 10，优选是 15 至 2,000，更优选是 30 至 1500 的整数。

[0065] n 与 m 的比率在 1 : 10 至 10 : 1 的范围内。例如，n 与 m 的比率 (也就是说，n/m) 可在 1 : 5 至 5 : 1 或 1 : 2 至 2 : 1 的范围内。在一些实施方案中，n 与 m 的比率可以为 1。

[0066] 可用于制备硅氧烷聚脲嵌段共聚物的硅氧烷二胺的实例包括由下列化学式表示的聚二有机硅氧烷二胺

[0067]



[0068] 其中每个 R、Y、D 和 p 如上文限定。聚二有机硅氧烷二胺优选的数均分子量大于 700 克 / 摩尔。

[0069] 可用的聚二有机硅氧烷二胺包括属于上述化学式 II 的任何聚二有机硅氧烷二胺, 并且包括具有分子量在 700 至 150,000 克 / 摩尔, 优选 10,000 至 60,000 克 / 摩尔, 更优选 25,000 至 50,000 克 / 摩尔范围内的那些聚二有机硅氧烷二胺。适用的聚二有机硅氧烷二胺以及制造聚二有机硅氧烷二胺的方法的描述参见, 例如美国专利 Nos. 3,890,269 (Martin)、4,661,577 (Lane)、5,026,890 (Webb 等人) 和 5,276,122 (Aoki 等人)、以及 PCT 专利公布 Nos. WO 95/03354 A1 (Leir 等人) 和 WO 96/35458 A2 (Melancon 等人)。

[0070] 可用的聚二有机硅氧烷二胺实例包括聚二甲基硅氧烷二胺、聚二苯基硅氧烷二胺、聚三氟丙基甲基硅氧烷二胺、聚苯基甲基硅氧烷二胺、聚二乙基硅氧烷二胺、聚二乙烯基硅氧烷二胺、聚乙烷基甲基硅氧烷二胺、聚(5-己烯基)甲基硅氧烷二胺以及它们的混合物、和它们的共聚物。

[0071] 适用的聚二有机硅氧烷二胺可从例如 Shin Etsu Silicones of America, Inc., Torrance, Calif. 和 Huls America, Inc. 商购获得。优选地, 聚二有机硅氧烷二胺基本上是纯净的, 并依据美国专利 No. 5,214,119 (Leir 等人) 公开的技术制备。具有此类高纯度的聚二有机硅氧烷二胺可由环状有机硅氧烷和双(氨基烷基)二硅氧烷, 使用无水氨基烷基官能团的硅醇盐催化剂, 例如四甲基铵-3-氨基二甲基硅醇盐, 优选按环状有机硅氧烷的总重量计小于 0.15 重量%的总量的反应制备, 其中的反应包括两个阶段。尤其可用的是利用铯和铷催化剂, 依据例如美国专利 No. 5,512,650 (Leir 等人) 公开的技术制备的聚二有机硅氧烷二胺。

[0072] 聚二有机硅氧烷二胺组分提供调节合成的硅氧烷聚脲嵌段共聚物弹性模量的方法。一般来讲, 高分子量聚二有机硅氧烷二胺提供较低弹性模量的共聚物, 而低分子量聚二有机硅氧烷多胺提供较高弹性模量的共聚物。

[0073] 不包含聚硅氧烷基团的任选多胺(下文中称作“任选多胺”)衍生嵌段可包括在硅氧烷聚脲嵌段共聚物中。可用作上述嵌段前体的任选多胺的实例包括聚氧化烯二胺, 包括, 例如聚氧化烯二胺, 其以商品名“D-230”、“D-400”、“D-2000”、“D-4000”、“ED-2001”和“EDR-148”商购获自 Huntsman Corporation, Houston, Texas; 聚氧化烯三胺, 包括, 例如聚氧化烯三胺, 以商品名“T-403”、“T-3000”和“T-5000”商购获自 Huntsman 和脂族多胺, 包括, 例如 1,2-乙二胺, 以商品名“DYTEK A”(2-甲基戊甲撑二胺)和“DYTEK EP”(1,3-戊二胺)商购获自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware。

[0074] 还可根据美国专利 No. 6,531,620 (Brader 等人) 描述的方法制备硅氧烷二胺。

[0075] 能够与上述多胺反应的, 包括, 例如, 二异氰酸酯和三异氰酸酯的任何聚异氰酸酯均可用于制备硅氧烷聚脲嵌段共聚物。适用的二异氰酸酯的实例包括芳族二异氰酸酯, 例如 2,6-甲苯二异氰酸酯、2,5-甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、间-亚苯基二异氰

酸酯、对-亚苯基二异氰酸酯、亚甲基双(邻-氯苯基二异氰酸酯)、亚甲基二亚苯基-4,4'-二异氰酸酯、聚碳化二亚胺改性的亚甲基二亚苯基二异氰酸酯、(4,4'-二异氰酸根合-3,3',5,5'-四乙基)二苯甲烷、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲氧基联苯(邻-联甲氧基苯胺二异氰酸酯)、5-氯-2,4-甲苯二异氰酸酯和1-氯甲基-2,4-二异氰酸根合苯;芳族-脂族二异氰酸酯,例如间-二异氰酸二甲苯酯和二异氰酸四甲基-间-二甲苯酯;脂族二异氰酸酯,例如1,4-二异氰酸根合丁烷、1,6-二异氰酸根合己烷、1,12-二异氰酸根合十二烷和2-甲基-1,5-二异氰酸根合戊烷和脂环族二异氰酸酯,例如亚甲基二环亚己基-4,4'-二异氰酸酯、3-二异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛乐酮二异氰酸酯)和环亚己基-1,4-二异氰酸酯。

[0076] 可与多胺,并且具体地讲,与所述聚二有机硅氧烷二胺反应的任何三异氰酸酯均是适用的。上述三异氰酸酯的实例包括,例如,诸如由双缩脲、异氰脲酸酯和加合物制备的那些多官能异氰酸酯。市售的多异氰酸酯的实例包括可以商品名“DESMODUR”和“MONDUR”得自 Bayer Corp., Pittsburgh, Pennsylvania,和可以商品名“PAPI”得自 Dow Chemical Co., Midland, Michigan 的多异氰酸酯系列部分。

[0077] 优选的是,聚异氰酸酯是以按聚二有机硅氧烷二胺和任选多胺数量计的化学计量的量存在的。

[0078] 可通过溶剂基工艺、无溶剂工艺或它们的组合制备硅氧烷聚脲嵌段共聚物。可用的溶剂基工艺的描述见 Tyagi 等人发表于 Polymer, 第 25 卷, 1984 年 12 月的“Segmented Organosiloxane Copolymers :2. Thermal and Mechanical Properties of Siloxane-Urea Copolymers”和美国专利 No. 5, 214, 119(Leir 等人)。

[0079] 还可通过溶剂基工艺、无溶剂工艺或它们的组合制备硅氧烷聚脲嵌段共聚物基的压敏粘合剂组合物。

[0080] 在溶剂基工艺中,可在将多胺和多异氰酸酯引入所述反应混合物之前、期间或之后引入 MQ 硅氧烷树脂。在溶剂或溶剂混合物中发生多胺和聚异氰酸酯的反应。优选溶剂不与多胺和多异氰酸酯反应。优选在完成聚合反应期间或之后原料和最终产品保持在溶剂中完全可混溶。可以利用室温或不超过反应溶剂沸点的温度进行这些反应。优选利用不超过 50°C 的环境温度进行反应。

[0081] 在基本上无溶剂的工艺中,在反应器中混合多胺和聚异氰酸酯以及 MQ 硅氧烷树脂,并且使反应物反应,形成硅氧烷聚脲嵌段共聚物,其与 MQ 树脂形成压敏粘合剂组合物。

[0082] 一种可用的包括溶剂基工艺和无溶剂工艺的组合方法包括使用无溶剂工艺制备硅氧烷聚脲嵌段共聚物,然后在溶剂中混合硅氧烷聚脲嵌段共聚物与 MQ 树脂溶液。优选地,根据上述组合方法制备硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂组合物。

[0083] 在该反应中,胺组分(硅氧烷二胺和任选多胺)与二异氰酸酯的摩尔比适于形成具有所需特性的嵌段共聚物。通常,该比率保持在 1 : 0.9 至 1 : 1.1 的范围内;例如,在 1 : 0.95 至 1 : 1.05,乃至在 1 : 0.98 至 1 : 1.02 的范围内。

[0084] 关于硅氧烷聚脲嵌段共聚物以及它们合成方法的其他细节可参见,例如美国公开专利申请 No. 2003/0175510 A1(Sherman 等人);和美国专利 Nos. 5, 214, 119(Leir 等人)、5, 461, 134(Leir 等人)、5, 512, 650(Leir 等人)、6, 407, 195(Sherman 等人)、6, 441, 118(Sherman 等人)、6, 569, 521(Sheridan 等人)、6, 664, 359(Kangas 等人)、

6, 846, 893 (Sherman 等人)。

[0085] 所述压敏粘合剂包括足以增粘至少一种硅氧烷聚脲嵌段共聚物的 MQ 增粘树脂。MQ 增粘树脂和硅氧烷聚脲嵌段共聚物可以, 例如 MQ 增粘树脂和硅氧烷聚脲嵌段共聚物共混物的形式存在。

[0086] 通常, 以压敏粘合剂的总重量计, 压敏粘合剂中硅氧烷聚脲嵌段共聚物的总含量是 30 重量%至 70 重量%, 更典型地是 35 重量%至 65 重量%, 当然, 也可使用其它含量。

[0087] 通常, 以压敏粘合剂的总重量计, 压敏粘合剂组合物中 MQ 增粘树脂的总含量是 30 重量%至 70 重量%, 优选 40 重量%至 60 重量%, 更优选 45 重量%至 55 重量%, 当然, 也可使用其它含量。

[0088] 可用的 MQ 增粘树脂包括, 例如 MQ 硅氧烷树脂、MQD 硅氧烷树脂和 MQT 硅氧烷树脂, 还可将其视作共聚的硅氧烷树脂, 并且优选具有 100 至 50,000, 更优选 500 至 20,000 的数均分子量, 并且通常具有甲基取代基。MQ 硅氧烷树脂包括无官能团的和有官能团的树脂, 有官能团的树脂具有一种或多种功能团, 包括, 例如硅键合氢、硅键合链烯基和硅烷醇。

[0089] MQ 硅氧烷树脂是具有 $R'_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元 (M 单元) 和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元 (Q 单元) 的共聚硅氧烷树脂。上述树脂描述见, 例如 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 第 15 卷, John Wiley & Sons, New York, ©1989, 第 265 至 270 页, 和美国专利 Nos. 2, 676, 182 (Daudt 等人)、3, 627, 851 (Brady)、3, 772, 247 (Flannigan) 和 5, 248, 739 (Schmidt 等人)。具有官能团的 MQ 硅氧烷树脂的描述见描述氢化甲硅烷基的美国专利 No. 4, 774, 310 (Butler), 描述乙烯基和三氟丙基的美国专利 No. 5, 262, 558 (Kobayashi 等人), 以及描述氢化甲硅烷基和乙烯基的美国专利 No. 4, 707, 531 (Shirahata)。通常在溶剂中制备上述树脂。干燥或无溶剂 MQ 硅氧烷树脂的制备描述见美国专利 Nos. 5, 319, 040 (Wengrovius 等人)、5, 302, 685 (Tsumura 等人) 和 4, 935, 484 (Wolfgruber 等人)。

[0090] MQD 硅氧烷树脂是符合, 例如美国专利 No. 5, 110, 890 (Butler) 描述的具有 $R'_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元 (M 单元) 和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元 (Q 单元) 和 $R'_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元 (D 单元) 的三元共聚物。

[0091] MQT 硅氧烷树脂是具有 $R'_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元 (M 单元), $\text{SiO}_{4/2}$ 单元 (Q 单元) 和 $R'\text{SiO}_{3/2}$ 单元 (T 单元) 的三元共聚物。

[0092] 市售的 MQ 增粘树脂包括可以商品名“SR-545MQ”得自 General Electric Co., Silicone Resins Division, Waterford, New York 的树脂甲苯溶液; MQOH 树脂是 MQ 硅氧烷树脂的甲苯溶液, 可得自 PCR, Inc., Gainesville, Florida。一般供应此类树脂的有机溶剂溶液。可按原样使用 MQ 硅氧烷树脂的这些有机溶液或可用任何本领域已知的许多技术干燥, 包括, 例如喷雾干燥、烘箱干燥和蒸汽分离 MQ 硅氧烷树脂的这些有机溶液, 以提供 100% 的无挥发性成分的 MQ 硅氧烷树脂。MQ 硅氧烷树脂还可包括两种或更多种硅氧烷树脂的共混物。

[0093] 压敏粘合剂可包含一种或多种抗光剂 (例如, 紫外线吸收剂或阻胺抗光剂)、抗氧化剂、着色剂、芳香剂、以及它们的组合。

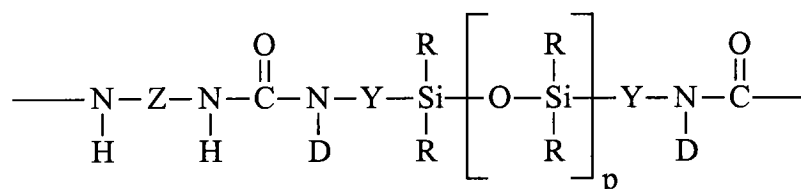
[0094] 适用的可选隔离衬垫包括, 例如可选地利用诸如硅氧烷的隔离剂处理的聚合物薄膜和纸张。例如, 可选隔离衬垫可包括薄片材料, 诸如涂敷有适用硅氧烷基涂料的聚酯纤维网、聚乙烯纤维网或聚苯乙烯纤维网、或涂敷聚乙烯的纸张。

[0095] 可根据本发明的粘合剂制品和复合物制品转变成多种形式,包括,例如条片、薄片和卷筒。

[0096] 一般来讲,已经发现根据本发明的粘合剂制品的压敏粘合剂层通常被高活性地粘合到含氟热塑性(例如,含氟热塑性薄膜)上,并且在一些实施方案中,在根据本发明的粘合剂制品键合到基底的复合物结构中,其它基底导致内聚失败模式(也就是说,在该粘合剂中)。

[0097] 此外,已经发现在使用含有一个嵌段的,

[0098]



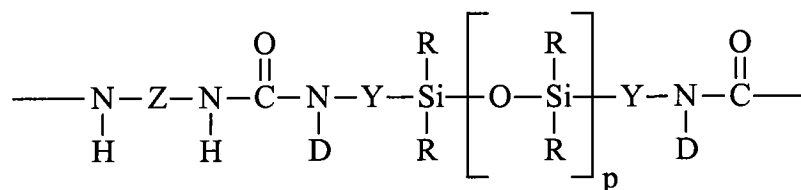
[0099] 分子量是 10,000 至 37,000 克/摩尔范围的(例如,14,000 至 35,000 克/摩尔),并且 n 与 m 的比率在 10 : 1 至 1 : 10 的范围内的硅氧烷聚脲嵌段共聚物时,该共聚物与其它基底的粘合力(例如,利用 180° 剥离粘合力测量时)通常小于观察的与非改性含氟热塑性的粘合力。事实上,如果根据本发明的粘合剂制品被粘合到表面能高于含氟热塑性薄膜的基底上,粘合强度通常就是强效的,足以通过剥离完全从该基底移除。

[0100] 适用的基底包括,例如玻璃、聚合物(例如,聚酯、聚酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯)、金属(包括上漆金属)、玻璃纤维和陶瓷。

[0101] 因此,根据本发明的粘合剂制品可以是有用的,例如,用作玻璃(例如,电子装置的显示器或窗口)、建筑表面(例如,墙壁、门、地板)、图形制品(例如,商业标志或公路标志)、机动车(例如,小汽车、卡车或公交车)、船只(例如,船或喷气式滑水板)、飞机和许多商用聚合物基底(例如,聚酯或聚酰胺)的粘合保护膜。

[0102] 在一些情况下,含有一个嵌段的

[0103]



[0104] 分子量在 10,000 至 37,000 克/摩尔范围之外的,并且 n 与 m 的比率在 10 : 1 至 1 : 10 的范围内的硅氧烷聚脲嵌段共聚物也可显示相同或类似的特性。

[0105] 以下非限制性实例进一步说明了本发明的主题和优点,但是不得不得当地将这些实例中列举的具体物料及其用量以及其它条件和细节解释为是对本发明的限制。

[0106] 实例

[0107] 除非另外指明,实例和本说明书其它部分使用的所有份数、百分比、比率等均按重量计,并且实例使用的所有试剂均获自或可得自一般的化学品供应商,例如 Sigma-Aldrich Company、Saint Louis、Missouri、或可通过常规方法合成获得。

[0108] 测试方法

[0109] 180° 剥离粘合力试验

[0110] 根据 ASTM D 3330-90 的规定执行这一剥离粘合力试验；然而，被粘合到不锈钢基底上的不是测试带，而是利用双重涂层的粘合带（可以商品名“410B”商购自 3M Company）将 3 层 1.27 厘米 × 15 厘米的基底 / 粘合剂 / 含氟聚合物薄膜的层合材料粘合到 17.8 厘米 × 33 厘米的钢板上。这时使 2.3kg 的胶辊滚压通过基底侧。然后使用得自 IMASS, Inc., Accord, Massachusetts 的 IMass SP2000 型剥离试验机或使用得自 Instron Company, Canton, Massachusetts 的 Instron 剥离试验机以 180° 剥离含氟聚合物粘合剂。如果粘合剂残存物同时留在基底和含氟聚合物薄膜上，就将该失败模式记录为“内聚的”或如果粘合剂残存物仅要么留在基底上，要么留在含氟聚合物薄膜上，就记录为“粘合的”。还应该为粘结失败记录失败位点，也就是说，不管是基底 / 粘合剂键合失败“基底失败”，还是含氟聚合物 / 粘合剂键合失败“含氟聚合物薄膜失败”。获得以盎司 / 英寸为单位的测量结果，并将它们换算成单位牛顿 / 厘米 (N/cm)。

[0111] 缩写词表

[0112]

缩写词	描述
薄膜 1	厚 203 微米 (μm) (8 密耳) 的四氟乙烯 / 六氟丙烯 / 偏二氟乙烯三元共聚物薄膜，可以商品名“THV 500G”从 Dyneon Corp., St. Paul, Minnesota 商购获得。
薄膜 2	厚 254 微米 (10 密耳) 的乙烯 / 四氟乙烯共聚物薄膜，可以商品名“ETFE 6235”从 Dyneon Corp., St. Paul, Minnesota 商购获得。
薄膜 3	厚 203 微米 (μm) (8 密耳) 的四氟乙烯 / 六氟丙烯共聚物薄膜，可以商品名“FEP 6307”从 Dyneon Corp., St. Paul, Minnesota 商购获得。
薄膜 4	厚 203 微米 (μm) (8 密耳) 的乙烯 / 四氟乙烯 / 六氟丙烯三元共聚物薄膜，可以商品名“EFEP”从 Dyneon Corp., St. Paul, Minnesota 商购获得。
薄膜 5	涂敷胺化聚丁二烯底胶的聚对苯二甲酸乙二醇酯的聚酯薄膜，厚 38 微米。
薄膜 6	厚 203 微米 (μm) (8 密耳) 的四氟乙烯 / 六氟丙烯 / 偏二氟乙烯三元共聚物薄膜。
薄膜 7	厚 51 微米 (2 密耳) 的四氟乙烯 / 六氟丙烯 / 偏二氟乙烯三元共聚物薄膜，可以商品名“THV 500G”从 Dyneon Corp., St. Paul, Minnesota 商购获得。

薄膜 8	厚 8 密耳微米 (200 微米) 的四氟乙烯 / 六氟丙烯共聚物薄膜, 可以商品名 “FEP 6307” 从 Dyneon Corp., St. Paul, Minnesota 商购获得。
薄膜 9	厚 2 密耳 (50 微米) 的四氟乙烯 / 六氟丙烯共聚物薄膜, 可以商品名 “TEFLON FEP” 从 E. I. du Pont de Nemours and Company 商购获得。
薄膜 10	厚 2 密耳 (50 微米) 的四氟乙烯 / 全氟丙基乙基醚共聚物薄膜, 可以商品名 “TEFLON PFA” 从 E. I. du Pont de Nemours and Company 商购获得。
薄膜 11	厚 8 密耳 (200 微米) 的三元共聚物 (四氟乙烯、六氟丙烯和乙烯) 薄膜, 可以商品名 “HTE1510” 从 Dyneon, LLC 商购获得。
薄膜 12	厚 4 密耳 (100 微米) 的未经表面处理的尼龙 6,6 薄膜, 可以商品名 “C917Nylon 6,6” 得自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware。
薄膜 13	厚 2 密耳 (50 微米) 的聚丙烯树脂制 (7md×7td) 双轴取向聚丙烯薄膜, 可以商品名 “PP3376” 得自 Total Petrochemicals USA, Houston, Texas。
薄膜 14	厚 12 密耳 (300 微米) 的聚酯薄膜
MQ 树脂 1	固体含量 60% 的 MQ 硅酸盐树脂甲苯溶液, 可以商品名 SR-545 从 GE Silicones, Waterford, New York 商购获得。
MQ 树脂 2	固体含量 62.9% 的 MQ 硅酸盐树脂二甲苯溶液, 可以商品名 2-7066 从 Dow Corning Corporation, Midland, Michigan 商购获得。
DYTEK A	有机二胺, 可从 DuPont Chemical, Wilmington, Delaware 商购获得。
H-MDI	亚甲基二亚环己基 -4,4' - 二异氰酸酯, 可以商品名 “DESMODUR W H ₁₂ -MDI” 从 Bayer Corporation, Pittsburgh, Pennsylvania 商购获得。
PDMS 二胺 33,000	分子量约 33,000 克 / 摩尔的聚二甲基硅氧烷二胺, 依据美国专利 No. 5,461,134 (Leir 等人) 实例 2 的描述制备。

PDMS 二胺 94,000	分子量约 94,000 克 / 摩尔的聚二甲基硅氧烷二胺, 依据美国专利 No. 5, 461, 134 (Leir 等人) 实例 2 的描述制备。
PDMS 二胺 35,000	分子量约 35,000 克 / 摩尔的聚二甲基硅氧烷二胺, 依据美国专利 No. 5, 461, 134 (Leir 等人) 实例 2 的描述制备。
PDMS 二胺 14,000	分子量约 14,000 的聚二甲基硅氧烷二胺, 依据美国专利 No. 5, 461, 134 (Leir 等人) 实例 2 的描述制备。
PMMA	厚 120 密耳的聚甲基丙烯酸甲酯板。

[0113] 制备性实例[0114] 粘合剂 A

[0115] 利用 70 份甲苯和 30 份异丙醇的混合物制备固体含量 30% 的粘合剂溶液。按重量计, 该粘合剂是弹性体 : MQ 树脂 1 的 50 : 50 混合物, 弹性体是 PDMS 二胺 33,000/DYTEK A/H-MDI 的摩尔比 1/0.5/1.5 的共聚物

[0116] 粘合剂 B

[0117] 利用 85 份甲苯和 15 份异丙醇的混合物制备固体含量 25% 的粘合剂溶液。按重量计, 该粘合剂是弹性体 : MQ 树脂 2 的 50 : 50 混合物, 弹性体是 PDMS 二胺 33,000/DYTEK A/H-MDI 的摩尔比 1/1/2 的共聚物。

[0118] 粘合剂 C

[0119] 利用 70 份甲苯和 30 份异丙醇的混合物制备固体含量 30% 的粘合剂溶液。按重量计, 该粘合剂是弹性体 : MQ 树脂 1 的 40 : 60 混合物, 弹性体是 PDMS 二胺 33,000/DYTEK A/H-MDI 的摩尔比 1/0.5/1.5 的共聚物。

[0120] 粘合剂 D

[0121] 利用 85 份甲苯和 15 份异丙醇的混合物制备固体含量 25% 的粘合剂溶液。按重量计, 该粘合剂是弹性体 : MQ 树脂 2 的 45 : 55 混合物, 弹性体是 PDMS 二胺 33,000/DYTEK A/H-MDI 的摩尔比 1/1/2 的共聚物。

[0122] 粘合剂 E

[0123] 利用 85 份甲苯和 15 份异丙醇的混合物制备固体含量 25% 的粘合剂溶液。按重量计, 该粘合剂是弹性体 : MQ 树脂 2 的 40 : 60 混合物, 弹性体是 PDMS 二胺 33,000/DYTEK A/H-MDI 的摩尔比 1/1/2 的共聚物。

[0124] 粘合剂 F

[0125] 利用 70 份甲苯和 30 份异丙醇的混合物制备固体含量 30% 的粘合剂溶液。按重量计, 该粘合剂是弹性体 : MQ 树脂 1 的 50 : 50 混合物, 弹性体是 PDMS 二胺 94,000/DYTEK A/H-MDI 的摩尔比 1/0.5/1.5 的共聚物。

[0126] 粘合剂 G

[0127] 利用 70 份甲苯和 30 份异丙醇的混合物制备固体含量 30% 的粘合剂溶液。按重量计, 该粘合剂是弹性体 : MQ 树脂 1 的 50 : 50 混合物, 弹性体是 PDMS 二胺 35,000/DYTEK

A/H-MDI 的摩尔比 1/0.5/1.5 的共聚物。

[0128] 粘合剂 H

[0129] 利用 70 份甲苯和 30 份异丙醇的混合物制备固体含量 30% 的粘合剂溶液。按重量计, 该粘合剂是弹性体: MQ 树脂 1 的 50 : 50 混合物, 弹性体是 PDMS 二胺 14,000/DYTEK A/H-MDI 的摩尔比 1/0.5/1.5 的共聚物。

[0130] 粘合剂 I

[0131] 利用 85 份甲苯和 15 份异丙醇的混合物制备固体含量 25% 的粘合剂溶液。按重量计, 该粘合剂是弹性体: MQ 树脂 1 的 50 : 50 混合物, 弹性体是 PDMS 二胺 33,000/DYTEK A/H-MDI 的摩尔比 1/0.5/1.5 的共聚物。

[0132] 粘合剂 J

[0133] 利用 39 份甲苯和 21 份异丙醇的混合物制备固体含量 40% 的粘合剂溶液。按重量计, 该粘合剂是弹性体: MQ 树脂 1 的 5 : 3 混合物, 弹性体是 PDMS 二胺 33,000/DYTEK A/H-MDI 的重量比 14.80/0.03/0.17 的共聚物。

[0134] 实例 1 至 4

[0135] 将粘合剂 A 涂敷到薄膜 5 上, 并干燥至厚 38 微米 (1.5 密耳)。利用手动辊子将含氟聚合物薄膜层合到这些粘接剂样本上。利用温度 60°C 老化形成的层合材料 3 天并利用 180° 剥离粘合力试验测试剥离粘合力。结果报告见表 1。例如, (下面的) 表 1 报告的 180° 剥离试验使用 Instron 剥离试验机以剥离速度 6 英寸 / 分钟 (15cm/min) 测量。

[0136] 表 1

[0137]

实例	层合材料中的含氟聚合物薄膜	180° 剥离试验, N/cm	失败模式
1	薄膜 1	3.2	薄膜 5 粘合失败
2	薄膜 2	4.0	薄膜 5 粘合失败
3	薄膜 3	2.8	薄膜 5 粘合失败
4	薄膜 4	4.2	薄膜 5 粘合失败

[0138] 实例 5 至 8

[0139] 利用 12 号迈尔杆将粘合剂 C 的粘合剂溶液涂敷到薄膜 5 上, 并在 60°C 下干燥约 10 分钟, 至厚度为 0.3 密耳 (8 微米)。使用手动辊子 (手动层压) 或真空层合将含氟聚合物薄膜层合到这些粘接剂样本上。依据 180° 剥离粘合力试验测定初始形成的层合材料样品剥离粘合力, 提供初始剥离粘合力值。利用 85°C /85% 相对湿度老化层合材料样品 10 天后, 执行相同的测试。结果报告见表 2。例如, (下面的) 表 2 报告的 180° 剥离试验使用 Instron 剥离试验机以剥离速度 6 英寸 / 分钟 (15cm/min) 测量。

[0140] 表 2

[0141]

实例	层合材料中的含氟聚合物薄膜	层合方法	180° 剥离试验, 初始值, N/cm	失败模式	180° 剥离试验, 老化值 N/cm	失败模式
5	薄膜 1	手动	2.8	薄膜 5 粘 合失败	2.0	薄膜 5 粘 合失败
6	薄膜 1	真空	2.4	混合模式	2.1	薄膜 5 粘 合失败
7	薄膜 3	手动	2.1	混合模式	1.7	未测定
8	薄膜 3	真空	1.6	混合模式	1.4	薄膜 5 粘 合失败

[0142] 实例 9 至 18

[0143] 利用 12 号、22 号或 34 号迈尔杆将粘合剂 A 的粘合剂溶液涂敷到薄膜 5 上后, 干燥它。利用手动辊子将含氟聚合物薄膜层合到这些粘接剂的样本上。根据 180° 剥离粘合力试验测定初始形成的层合材料样本的剥离粘合力, 提供初始剥离粘合力值。利用 85°C /85% 相对湿度老化层合材料样品 10 天后, 执行相同的测试。结果报告见表 3。例如, (下面的) 表 3 报告的 180° 剥离试验使用 Instron 剥离试验机以剥离速度 6 英寸 / 分钟 (15cm/min) 测量。

[0144]

表 3

实例 3	层合材料中的含 氟聚合物薄膜	层合方法	迈尔杆	180° 剥离试 验, 初值始, N/cm	失败模式	180° 剥离试 验, 老化值 N/cm	失败模式
9	薄膜 1	手动	12	3.4	薄膜 5 粘合失败	2.2	薄膜 5 粘合失败
10	薄膜 1	真空	12	2.3	薄膜 5 粘合失败	2.3	薄膜 5 粘合失败
11	薄膜 1	手动	22	3.4	薄膜 5 粘合失败	2.9	薄膜 5 粘合失败
12	薄膜 1	真空	22	2.1	薄膜 5 粘合失败	1.8	薄膜 5 粘合失败
13	薄膜 1	手动	34	4.2	薄膜 5 粘合失败	2.5	薄膜 5 粘合失败
14	薄膜 1	真空	34	3.0	薄膜 5 粘合失败	3.2	薄膜 5 粘合失败
15	薄膜 11	手动	34	3.2	薄膜 5 粘合失败	1.5	薄膜 5 粘合失败
16	薄膜 11	真空	34	3.0	薄膜 5 粘合失败	3.1	薄膜 5 粘合失败
17	薄膜 3	手动	34	2.7	混合模式	1.7	薄膜 3 粘合失败
18	薄膜 3	真空	34	3.3	混合模式	未测定	未测定

[0145] 实例 19

[0146] 将粘合剂 B 的粘合剂溶液涂敷到薄膜 5 上并在 70°C 的强制通风烘箱中干燥 5 分

钟,提供厚约 51 微米(2 密耳)的干燥的粘合剂薄膜。将粘合剂样本层合到几个含氟的热塑性聚合物薄膜上,这时利用 2kg 手动辊子滚压一道。在室温下老化形成的层合材料 5 天,并根据 180° 剥离粘合力试验,使用 IMass 剥离试验机以台板速度 0.3 米/分钟测试 180° 剥离粘合力。结果报告见表 4。

[0147] 实例 20 和 21

[0148] 使用与实例 19 相同的操作程序制备并测试实例 20 和 21,例外情况是实例 20 的粘合剂是粘合剂 D 和实例 21 的粘合剂是粘合剂 E。结果报告见(下面的)表 4。

[0149] 表 4

实例	层合材料中的含氟聚合物薄膜	180° 剥离试验, N/cm	失败模式
19	薄膜 1	7.2	部分粘合剂残存物 位于薄膜 5 背衬
	薄膜 3	3.7	完全剥离
	薄膜 6	8.0	部分粘合剂残存物 位于薄膜 5 背衬
20	薄膜 1	6.3	部分粘合剂残存物 位于薄膜 5 背衬
	薄膜 3	5.3	部分粘合剂残存物 位于薄膜 5 背衬
	薄膜 6	7.6	部分粘合剂残存物 位于薄膜 5 背衬
21	薄膜 1	2.6	完全剥离
	薄膜 3	2.8	部分粘合剂残存物 位于薄膜 5 背衬
	薄膜 6	5.7	完全剥离

[0151] 在表 4 中,术语“残存物”指在基底的粘合失败,留下小片粘合剂粘结在基底上

[0152] 实例 22

[0153] 将粘合剂 F 的粘合剂溶液涂敷到薄膜 5 上并干燥至厚 64 微米(2.5 密耳)。利用手动辊子将薄膜 7 的含氟聚合物薄膜层合到这些粘接剂的样本上。利用 60°C 老化形成的层合材料 3 天,并根据 180° 剥离粘合力试验,使用 IMass 剥离试验机以台板速度 2.5 米/分钟(100 英寸/分钟)测试 180° 剥离粘合力。结果报告见表 5。

[0154] 实例 23

[0155] 将粘合剂 G 的粘合剂溶液涂敷到薄膜 5 上并干燥至厚(2.5 密耳)。利用手动辊子将薄膜 7 的含氟聚合物薄膜层合到这些粘接剂的样本上。利用 60°C 老化形成的层合材料 3 天,并且根据 180° 剥离粘合力试验,使用 IMass 剥离试验机以台板速度 2.5 米/分钟(100 英寸/分钟)测试 180° 剥离粘合力。结果报告见表 5。

[0156] 实例 24

[0157] 将粘合剂 H 的粘合剂溶液涂敷到薄膜 5 上并干燥至 (2.5 密耳) 的厚度。利用手动辊子将薄膜 7 的含氟聚合物薄膜层合到这些粘接剂的样本上。利用 60°C 老化形成的层合材料 3 天, 并根据所述 180° 剥离粘合力试验, 使用 IMass 剥离试验机以台板速度 2.5 米 / 分钟 (100 英寸 / 分钟) 测试 180° 剥离粘合力。结果报告见 (下面的) 表 5。

[0158] 表 5

[0159]

实例	180° 剥离试验, N/cm	失败模式
22	4.1	薄膜 5 粘合失败和部分内聚的
23	4.1	薄膜 5 粘合失败
24	3.1	薄膜 5 粘合失败

[0160] 实例 25 至 64

[0161] 使用粘合剂 I 或粘合剂 B 和不同的基底 (要么薄膜基底, 诸如薄膜 5、薄膜 12 或薄膜 13, 要么固体基底, 诸如玻璃或 PMMA) 和含氟聚合物薄膜制备一系列如表 6 所示的 3 层层合材料 (基底 / 粘合剂 / 含氟聚合物薄膜)。对于每个样本, 均将粘合剂溶液涂敷到基底上, 并在 70°C 的强制通风烘箱中干燥 5 分钟, 提供厚约 51 微米 (2 密耳) 的干燥粘合剂薄膜。将以此方法制备的粘合剂样本层合到含氟聚合物薄膜上, 这时用 2kg 的手动辊子滚压一道。在室温下老化形成的层合材料 5 天, 并根据上述测试方法使用 IMass 剥离试验机以台板速度 2.5 米 / 分钟 (100 英寸 / 分钟) 测试 180° 剥离粘合力。结果报告见 (下面的) 表 6。

[0162] 表 6

[0163]

实例	层合材料 (基底 / 粘合剂 / 含氟聚合物薄膜)	180° 剥离试验, N/cm	失败模式
25	薄膜 13 / 粘合剂 I / 薄膜 3	3.90	薄膜 13 粘合失败
26	薄膜 12 / 粘合剂 I / 薄膜 3	4.00	薄膜 12 粘合失败
27	薄膜 5 / 粘合剂 I / 薄膜 3	4.16	薄膜 5 粘合失败
28	玻璃 / 粘合剂 I / 薄膜 3	5.16	玻璃粘合失败
29	PMMA / 粘合剂 I / 薄膜 3	4.34	PMMA 粘合失败
30	薄膜 13 / 粘合剂 I / 薄膜 1	4.00	薄膜 13 粘合失败

31	薄膜 12/ 粘合剂 I/ 薄膜 1	4. 14	薄膜 12 粘合失败
32	薄膜 5/ 粘合剂 I/ 薄膜 1	4. 13	薄膜 5 粘合失败
33	玻璃 / 粘合剂 I/ 薄膜 1	4. 26	玻璃粘合失败
34	PMMA/ 粘合剂 I/ 薄膜 1	4. 14	PMMA 粘合失败
35	薄膜 13/ 粘合剂 I/ 薄膜 2	9. 10	薄膜 13 粘合失败
36	薄膜 12/ 粘合剂 I/ 薄膜 2	9. 54	薄膜 12 粘合失败
37	薄膜 5/ 粘合剂 I/ 薄膜 2	9. 66	薄膜 5 粘合失败
38	玻璃 / 粘合剂 I/ 薄膜 2	10. 87	玻璃粘合失败
39	PMMA/ 粘合剂 I/ 薄膜 2	9. 90	PMMA 粘合失败
40	薄膜 13/ 粘合剂 I/ 薄膜 11	9. 95	薄膜 13 粘合失败
41	薄膜 12/ 粘合剂 I/ 薄膜 11	9. 81	薄膜 12 粘合失败
42	薄膜 5/ 粘合剂 I/ 薄膜 11	9. 92	薄膜 5 粘合失败
43	玻璃 / 粘合剂 I/ 薄膜 11	7. 72	玻璃粘合失败
44	PMMA/ 粘合剂 I/ 薄膜 11	6. 95	PMMA 粘合失败
45	薄膜 13/ 粘合剂 B/ 薄膜 1	7. 68	内聚失败
46	薄膜 5/ 粘合剂 B/ 薄膜 1	7. 93	内聚失败
47	薄膜 12/ 粘合剂 B/ 薄膜 1	7. 54	内聚失败
48	玻璃 / 粘合剂 B/ 薄膜 1	8. 37	内聚失败
49	PMMA/ 粘合剂 B/ 薄膜 1	6. 96	内聚失败
50	薄膜 13/ 粘合剂 B/ 薄膜 11	11. 61	内聚失败
51	薄膜 5/ 粘合剂 B/ 薄膜 11	13. 93	内聚失败
52	薄膜 12/ 粘合剂 B/ 薄膜 11	14. 65	薄膜 12 粘合失败
53	玻璃 / 粘合剂 B/ 薄膜 11	14. 63	玻璃粘合失败
54	PMMA/ 粘合剂 B/ 薄膜 11	13. 00	PMMA 粘合失败

55	薄膜 13/ 粘合剂 B/ 薄膜 2	8. 58	内聚失败
56	薄膜 5/ 粘合剂 B/ 薄膜 2	10. 66	薄膜 5 粘合失败
57	薄膜 12/ 粘合剂 B/ 薄膜 2	11. 47	薄膜 12 粘合失败
58	玻璃 / 粘合剂 B/ 薄膜 2	10. 63	玻璃粘合失败
59	PMMA/ 粘合剂 B/ 薄膜 2	11. 00	PMMA 粘合失败
60	薄膜 13/ 粘合剂 B/ 薄膜 3	8. 29	内聚失败
61	薄膜 5/ 粘合剂 B/ 薄膜 3	9. 78	内聚失败
62	薄膜 12/ 粘合剂 B/ 薄膜 3	10. 25	内聚失败
63	玻璃 / 粘合剂 B/ 薄膜 3	9. 19	内聚失败
64	PMMA/ 粘合剂 B/ 薄膜 3	8. 98	内聚失败

[0164] 实例 65 至 68

[0165] 使用粘合剂 J 和不同的基底和含氟聚合物薄膜制备一系列如表 7 所示的 3 层层合材料（基底 / 粘合剂 / 含氟聚合物薄膜）。对于每个样本, 均将所述粘合剂溶液涂敷到所述基底上, 并在 70°C 的强制通风烘箱中干燥 5 分钟, 提供厚约 51 微米 (2 密耳) 的干燥粘合剂薄膜。将以此方法制备的粘合剂样本层合到含氟聚合物薄膜上 (使用 2kg 手动辊子滚压一道), 并且彻夜老化形成的层合材料, 然后根据所述 180° 剥离粘合力试验使用 Instron 剥离试验机以剥离速度 4 英寸每分钟 (10cm/min) 测试 180° 剥离粘合力。结果报告见 (下面的) 表 7。

[0166] 表 7

[0167]

实例	层合材料 (基底 / 粘合剂 / 含氟聚合物薄膜)	80° 剥离试验, oz/in (N/cm)	失败模式
65	玻璃 / 粘合剂 J/ 薄膜 9	1. 3 (15)	内聚失败
66	薄膜 14/ 粘合剂 J/ 薄膜 9	1. 4 (16)	90%至 95%的粘合剂留在薄膜 9 上

67	玻璃 / 粘合剂 J/ 薄膜 10	0.8 (9.0)	内聚失败
68	薄膜 14/ 粘合剂 J/ 薄膜 10	0.9 (10)	内聚失败

[0168] 在不背离本发明的范围和精神的前提下,本领域的技术人员可对本发明作各种修改和更改,并且应该理解,本发明不得当地受限于本文描述的示例性实施例。

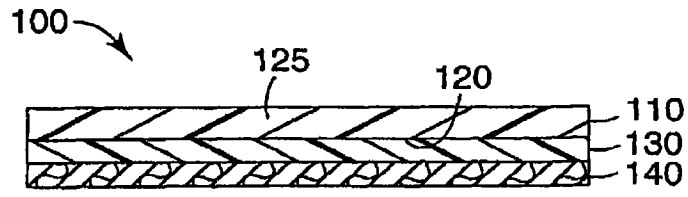


图 1

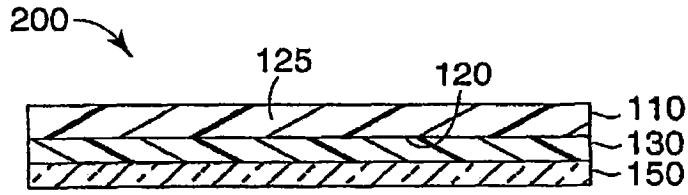


图 2