



(10) 申请公布号 CN 117616098 A

(43) 申请公布日 2024.02.27

(21) 申请号 202280048198.3

(22) 申请日 2022.07.06

(30) 优先权数据

FR2107428 2021.07.08 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2022/051353 2022.07.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/281215 FR 2023.01.12

(71) 申请人 博斯蒂克股份公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 F·玛梅利 L·拉卢克

J-M·博尔达特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 张慧 张华

(51) Int.Cl.

C09J 201/10 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

C09J 171/02 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08G 65/336 (2006.01)

C09J 7/38 (2006.01)

权利要求书3页 说明书19页

(54) 发明名称

具有甲硅烷基封端的聚合物的新型可交联组合物和相应的自粘性制品

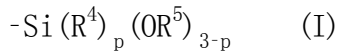
(57) 摘要

1) 可交联粘合剂组合物,其包含:-至少一种包含可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A);-至少一种增粘树脂(B);-至少一种热解二氧化硅(C),其优选是疏水性的;-至少一种交联催化剂(D);和-倍半硅氧烷树脂(E)。2) 自粘性制品,其包含涂有自粘性层的载体层,所述自粘性层由交联状态的所述粘合剂组合物组成。3) 制造所述制品的方法,其包括通过在15°C至200°C范围内的温度下加热来交联所述组合物,以及采用其的粘接方法。

1. 一种可交联粘合剂组合物,其特征在于其包含:

- 至少一种包含可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A);
- 至少一种增粘树脂(B);
- 至少一种热解二氧化硅(C);
- 至少一种交联催化剂(D);和
- 倍半硅氧烷树脂(E)。

2. 如权利要求1所要求保护的粘合剂组合物,其特征在于所述聚合物(A)包含至少一个、且优选至少两个式(I)的可水解基团:



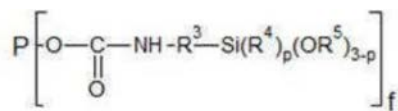
其中:

-R⁴代表包含1至4个碳原子的直链或支链烷基,当存在几个R⁴基团时,这些基团可能相同或不同;

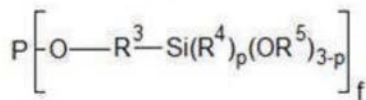
-R⁵代表包含1至4个碳原子的直链或支链烷基,当存在几个R⁵基团时,这些基团可能相同或不同,两个OR⁵基团可能可以接合在同一环中;且

-p是等于0、1或2、优选等于0或1的整数。

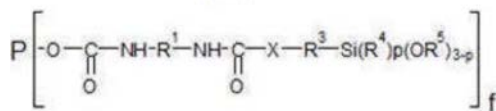
3. 如权利要求2所要求保护的粘合剂组合物,其特征在于所述聚合物(A)对应于式(II)、(III)或(IV)中的一种:



(II)



(III)



(IV)

其中:

-P代表饱和或不饱和的、直链或支链的聚合物基团,其任选包含一个或更多个杂原子,例如氧、氮、硫或硅,并优选表现出在100g/mol至48600g/mol、更特别300g/mol至18600g/mol或者500g/mol至12600g/mol范围内的数均分子量,

-R¹代表包含5至15个碳原子的二价烃基团,其可为芳族或脂族的、直链、支链或环状的,

-R³代表包含1至6个碳原子、优选1至3个碳原子的直链或支链的二价亚烷基,

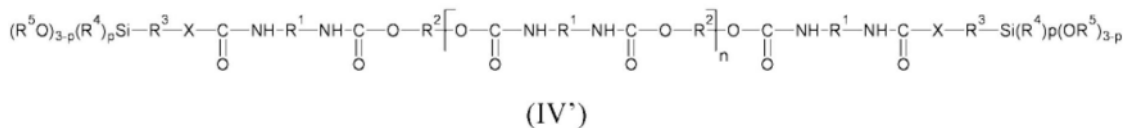
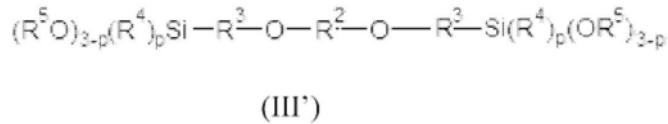
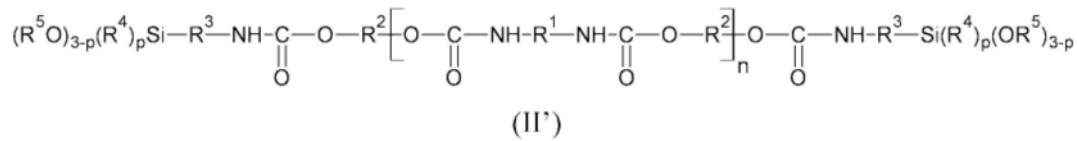
-X代表选自-NH-、-NR⁷-或-S-的二价基团,

-R⁷代表包含1至20个碳原子的直链或支链烷基,并且其还可包含一个或更多个杂原子,

和

-f是在1至6范围内、优选在2至5范围内、优选在2至4范围内、更优选在2至3范围内的整数。

4. 如权利要求3所要求保护的粘合剂组合物,其特征在于所述聚合物(A)对应于式(II')、(III')或(IV')中的一种:



其中:

-R²代表饱和或不饱和的、直链或支链的二价烃基团,其任选包含一个或多个杂原子,例如氧、氮、硫或硅,并优选表现出在100g/mol至48600g/mol、更特别300g/mol至18600g/mol、或者500g/mol至12600g/mol范围内的数均分子量,和

-n是大于或等于0的整数。

5. 如权利要求1至4之一所要求保护的粘合剂组合物,其特征在于所述增粘树脂(B)选自:

- (i) 通过在Friedel-Crafts催化剂的存在下聚合萜烯和酚获得的树脂;
- (ii) 通过包括 α -甲基苯乙烯的聚合的方法获得的树脂,所述方法还可能包括与酚的反应;
- (iii) 天然来源的松香或改性松香(如,例如从松脂提取的松香、从树根提取的木松香以及它们的衍生物,其被氢化、二聚、聚合或用一元醇或多元醇例如甘油或季戊四醇酯化);
- (iv) 通过获自石油馏分的具有大约5、9或10个碳原子的不饱和脂族烃的混合物的氢化、聚合或(与芳族烃)共聚获得的树脂;
- (v) 萜烯树脂(其通常由萜烯如,例如单萜(或蒎烯)在Friedel-Crafts催化剂存在下的聚合来获得);
- (vi) 基于天然萜烯的共聚物(如,例如苯乙烯/萜烯、 α -甲基苯乙烯/萜烯和乙烯基甲苯/萜烯);或者
- (vii) 在100°C下粘度小于100Pa.s的丙烯酸树脂。

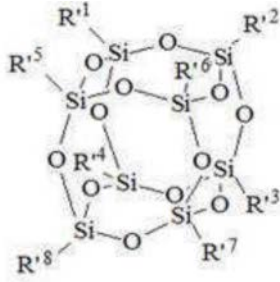
6. 如权利要求1至5之一所要求保护的粘合剂组合物,其特征在于所述热解二氧化硅(C)是疏水性的。

7. 如权利要求6所要求保护的粘合剂组合物,其特征在于所述疏水性热解二氧化硅(C)通过用聚二甲基硅氧烷处理热解二氧化硅来获得。

8. 如权利要求1至7之一所要求保护的粘合剂组合物,其特征在于所述热解二氧化硅(C)具有至少10m²/g、优选在50至400m²/g范围内的BET比表面积。

9. 如权利要求1至8之一所要求保护的粘合剂组合物,其特征在于所述倍半硅氧烷树脂

(E) 对应于以下通式 (V) :



(V)

其中 R'^1 至 R'^8 中的每一个彼此独立地代表选自以下的基团:

- 氢原子,

- 选自直链或支链 C_1 - C_4 烷氧基、包含1至30个碳原子的直链或支链烷基、包含2至30个碳原子的烯基、包含6至30个碳原子的芳族基团、包含3至30个碳原子的烯丙基、包含3至30个碳原子的环状脂族基团和包含1至30个碳原子的酰基的基团,和

-- $OSiR'^9R'^{10}$ 基团,其中 R'^9 和 R'^{10} 彼此独立地各自代表氢原子或选自直链或支链 C_1 - C_4 烷基、直链或支链 C_1 - C_4 烷氧基、 C_2 - C_4 烯基、苯基、 C_3 - C_6 烯丙基、环状 C_3 - C_8 脂族基团和 C_1 - C_4 酰基的基团;

条件是:

- R'^1 至 R'^8 基团中的至少一个基团是 C_1 - C_4 烷氧基;和

- R'^1 至 R'^8 基团中的至少一个基团是苯基。

10. 如权利要求1至9之一所要求保护的粘合剂组合物,其特征在于其包含:

- 3重量%至90重量%的至少一种聚合物(A);

- 8重量%至80重量%的至少一种增粘树脂(B);

- 1重量%至10重量%的热解二氧化硅(C);

- 0.01重量%至10重量%的交联催化剂(D);和

- 0.1重量%至20重量%的倍半硅氧烷树脂(E);

这些重量百分比基于所述组合物的总重量来表示。

11. 一种自粘性制品,其包含涂有自粘性层的载体层,其特征在于所述自粘性层由交联状态的如权利要求1至10之一中所定义的粘合剂组合物组成。

12. 一种制造如权利要求11中所定义的自粘性制品的方法,其特征在于其包括:

- (a) 通过涂布到承载表面上来施加所述组合物;

- (b) 通过在 15°C 至 200°C 范围内的温度下加热来交联所述组合物;并随后

- (c) 将交联的粘合剂组合物的层层压或转移到载体层上或不粘性保护膜上。

13. 如权利要求12所要求保护的制造自粘性制品的方法,其特征在于交联阶段b)在 15°C 至 45°C 范围内、优选环境温度、尤其介于 18°C 和 25°C 之间、特别是 23°C 的温度下进行。

14. 一种采用如权利要求11中所定义的自粘性制品的粘接方法,其特征在于其包括以下阶段:

a) 当存在不粘性保护层时,除去此类层;

b) 将所述自粘性制品施加到产品的表面上;和

c) 对所述制品施加压力。

具有甲硅烷基封端的聚合物的新型可交联组合物和相应的自粘性制品

发明领域

本发明的主题是基于包含至少一个可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物的新型可交联粘合剂组合物。本发明还涉及自粘性制品,特别是自粘性载体,其包含涂有自粘性层的载体层,所述自粘性层由交联状态的所述组合物组成。最后,本发明涉及制造所述制品的方法。

技术背景

压敏粘合剂(PSA)是在环境温度下在涂有它们的载体层上提供即时粘着性的物质。这种即时粘着性(通常由术语“粘性”表示)使得所述自粘性载体能够在温和且短暂的压力作用下瞬时粘附到所有类型的基底上。

[0003] 归因于其粘合力(通常通过剥离试验来评估),所述自粘性载体随后通过粘合封口牢固地附着到所述基底上。

[0004] PSA广泛用于制造自粘性制品,如,例如自粘性标签,其为了呈现信息(例如条形码、名称或价格)的目的和/或为了装饰目的而附着到制品上,无论是在永久性还是临时性的粘接操作过程中。

[0005] PSA还用于制造各种用途的自粘性胶带。除了日常生活中广泛使用的透明胶带外,可提及例如:纸板包装的形成与组装;在建筑行业中用于涂漆操作的表面防护;在建筑物或大厦的建造中固定和维护各种元件,例如面板、砖块、突出物;固定和维护扁平的或具有特定轮廓的金属、塑料或玻璃部件,例如电缆、塑料膜、窗玻璃、金属板、铭文、标志、座椅部件、仪表板、塑料或织物墙壁、用于流体循环的管或管道,特别是在运输行业中;在建筑领域,通过双面胶带粘接订做的地毯。

[0006] 为了制造自粘性制品(例如自粘性标签和/或胶带)的目的,通常通过连续涂布方法将PSA以在下文中由术语“每单位面积的重量”表示的量(通常以 g/m^2 来表示)的比例施加在大尺寸载体层(在合适的情况下为适印性载体层)的整个表面上。该载体层例如是纸张或由具有一层或更多层的聚合物材料组成的膜。覆盖该载体层的自粘性组合物层本身可覆盖有保护性不粘层(通常称为防粘衬里),其例如由硅酮膜组成。获得的多层体系通常通过以宽度高达2米和直径高达1米的大卷轴的形式卷绕来包装,其可被储存和运输。

[0007] 这些多层体系随后可转化成自粘性标签,所述标签可由最终使用者通过转化过程来施加,所述转化过程包括将所需的信息性和/或装饰性元素印刷到载体层的适印面上,随后切割成所需的形状和尺寸。保护性不粘层可容易地去除,而不改变保持附着在载体层上的粘合剂层。在与其不粘性保护层分离后,手动地或在自动包装生产线上借助贴标机将该标签施加到待涂布的制品上。

[0008] 这些多层体系也可通过切割和包装为给定宽度和长度的卷,并且如有必要切割或预切割可用于其最终用途(如,例如在电子工业中用于可变尺寸和可变形状的部件的组装,无论是用于工业应用还是一般大众应用)的特定形状而转化成自粘性胶带。

[0009] 由于它们的高环境温度粘性,PSA使得能够将自粘性标签和/或胶带快速地固定或附着到待涂布的基底(或制品)上(例如就标签而言,在瓶子上,或者就胶带而言,在要形成的包装纸板上),这适合于实现高工业生产率。

[0010] 存在PSA的应用领域,其中当提供粘附力的粘合封口暴露(因此就像涂有该标签和/或胶带的制品一样)于能够在宽范围内变化的温度时,还需要保持该标签和/或胶带在基底上的粘合性。通过举例方式,可提到在位于发动机附近的机动车辆(或其它交通工具)的某些部件上、或在设计为在其包装过程中接收热液体的包装材料上、或者在热的时候在离开生产线时贴标签的制品(例如轮胎)上定位标签。还可提及自粘性胶带用于组装需要良好耐热性的部件的用途,例如在飞机或其它交通工具的内部装饰的情况下。

[0011] 通常用于该应用领域的PSA包含数均分子量(Mn)非常高的丙烯酸酯类型的聚合物(或共聚物)。后者以水性乳液或有机溶液的形式提供。但是,在载体层上涂布此类PSA在工业层面上是复杂的,因为必须提供干燥该乳液的附加阶段,或者考虑到与有机溶剂的蒸发相关的工业健康和安全性问题,必须提供特定设备。在这两种情况下,还必须考虑与丙烯酸类的令人不快的气味相关的缺点。

[0012] 专利US 6 486 229描述了可UV交联的热熔粘合剂组合物,其包含增粘树脂、光引发剂和多嵌段径向苯乙烯-丁二烯共聚物,其中丁二烯嵌段具有高乙烯基侧基含量。将该组合物以未交联状态涂布在载体层上,随后通过暴露于紫外辐射而交联。由此获得的自粘性载体特别适于需要高温下良好的内聚力的胶带和标签的应用。国际申请WO 2004/011559描述了能够涂布的丙烯酸类组合物,其包含丙烯酸类共聚物、光引发剂和多官能(甲基)丙烯酸酯。该组合物也可通过暴露于紫外辐射而交联,以提供高性能PSA。

[0013] 但是,这些通过紫外辐射获得PSA的技术表现出与UV灯相关的工业健康问题和与这些灯的短寿命相关的成本所产生的缺点。此外,在具有高PSA重量/单位面积(例如大于150g/m²的重量/单位面积)的自粘性载体的情况下,难以保证在宽的温度范围内,且特别是在高温下保持粘合性,这是因为难以令UV辐射穿透可交联粘合剂层的整个厚度。最后,通过暴露于UV辐射的交联的另一缺点在于,一旦组合物不再暴露于UV辐射,交联就停止;由此,交联反应不能继续并在涂布的载体层离开生产线之后(例如在储存过程中)结束。

[0014] 特别是通过Bostik SA的三篇专利申请:WO 09/106699、EP 2336208和WO 2020/128200,基于具有烷氧基硅烷末端的聚氨酯(或聚醚)的粘合剂组合物(其可通过加热来交联)是已知的。这些粘合剂组合物有利地不含溶剂和水。在同样在湿气存在下进行化学交联反应之后,将它们涂布在载体上并将它们加热到介于50°C和150°C之间的温度,产生了表现出所需粘合性(或剥离)和粘性性质的自粘性载体。这种交联反应导致形成具有包含硅氧烷键的三维聚合物网络结构并提供了自粘性载体向基底上的粘附性的粘合封口。所述自粘性载体由此可用于制造自粘性标签和/或胶带。

[0015] Bostik SA的专利申请WO 12/090151描述了用于交联基于具有烷氧基硅烷末端的聚氨酯(或聚醚)的粘合剂组合物的方法,其在气候控制室内采用Caroll型引导装置,该室的温度介于50°C和200°C之间且受控的相对湿度优选在大约50%的值。

[0016] Bostik SA的专利申请FR 3 013 993描述了用于施加包含反应性预聚物、特别是具有烷氧基硅烷末端的预聚物的粘合剂组合物的方法,所述方法包括通过对感应电缆供电来在线加热所述组合物,在下游使用涂施喷嘴并在介于50°C和200°C之间的温度下将所述

组合物热涂施到载体上。

[0017] 本发明的目的是通过交联基于具有烷氧基硅烷末端的聚合物的可交联粘合剂组合物来简化自粘性制品、特别是自粘性载体的制造过程。

[0018] 本发明的另一目的是提供基于具有烷氧基硅烷末端的聚合物的可交联粘合剂组合物,其使得能够通过较低的温度下、特别是在低于50°C的温度下、且甚至在环境温度下交联来制造自粘性制品、特别是自粘性载体。

[0019] 本发明的另一目的是提供基于具有烷氧基硅烷末端的聚合物的可交联粘合剂组合物,其使得能够通过在不控制或调节相对湿度的情况下交联来制造自粘性制品、特别是自粘性载体。

[0020] 本发明的另一目的是提供可交联粘合剂组合物,其在环境温度和/或环境湿度下在减少的时间内交联。

[0021] 本发明的另一目的是提供可交联粘合剂组合物,其在涂布在载体上并随后交联之后产生具有合适的粘合性和粘性性质的压敏粘合剂。

[0022] 本发明的另一目的是粘合封口,其将由此获得的自粘性载体附着到基底上以便在宽温度范围内保持所需内聚力,包括对于高PSA重量/单位面积。

[0023] 本发明的另一目的是粘合封口,其表现出改善的机械强度。

[0024] 现在已经发现,借助下面描述的粘合剂组合物和自粘性载体,可以完全或部分实现这些目的。

[0025] 发明详述

可交联粘合剂组合物:

本发明的主题由此首先是一种可交联粘合剂组合物,其特征在于其包含:

- 至少一种包含可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A);
- 至少一种增粘树脂(B);
- 至少一种热解二氧化硅(C);和
- 至少一种交联催化剂(D)。

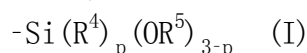
[0026] 现在已经发现,所述可交联组合物在环境温度和湿度下提供显著减少的交联时间。在其涂布在载体层上并且其交联之后,在采用较低温度下的加热阶段且不需要高相对湿度的方法结束时,或甚至在不需要加热阶段和/或控制湿度的方法结束时,其由此可有利地获得自粘性载体。

[0027] 此外,所述自粘性载体还表现出在载体(例如不锈钢)上的一致粘合性(或剥离)性质,这使其能够牢固地附着到所述基底上。由于在125°C的恒温下的剪切试验中改善的抗性,提供所述载体与基底的附着力的粘合封口完全令人惊讶地保留了好得多的温度内聚力。

[0028] 最后,由交联状态下的可交联粘合剂组合物组成的自粘性层有利地具有通过断裂应力测量量化的更大的机械强度。

[0029] 聚合物(A):

在本发明的含义中,术语“包含可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A)”理解为表示包含至少一个、且优选至少两个式(I)的可水解基团的聚合物:



其中:

-R⁴代表包含1至4个碳原子的直链或支链烷基,当存在几个R⁴基团时,这些基团可能相同或不同;

-R⁵代表包含1至4个碳原子的直链或支链烷基,当存在几个R⁵基团时,这些基团可能相同或不同,两个OR⁵基团可能可以接合在同一环中;且

-p是等于0、1或2、优选等于0或1的整数。

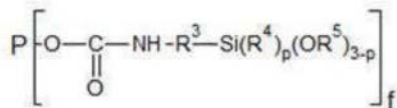
[0030] 可水解的烷氧基硅烷基团优选定位在所述聚合物的末端。但是,不排除链中间的位置。在施加粘合剂组合物之前,聚合物(A)未交联。在使其能够交联的条件下施加粘合剂组合物。

[0031] 聚合物(A)由此是甲硅烷基改性聚合物,其通常以或多或少粘稠的液体形式提供。优选地,聚合物(A)表现出特别在23°C下在10至200Pa·s范围内、优选在20至175Pa·s范围内的粘度,所述粘度例如根据Brookfield型方法在23°C和50%相对湿度下测得(S28针)。

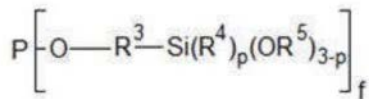
[0032] 聚合物(A)优选包含两个式(I)的基团,但其也可包含三至六个式(I)的基团。

[0033] 优选地,聚合物(A)表现出在500至50 000g/mol范围内、更优选在700至20 000g/mol范围内的数均分子量(Mn)。聚合物的数均分子量(Mn)可通过本领域技术人员公知的方法(例如通过NMR和尺寸排阻色谱法使用聚苯乙烯类型的标样)计算或测量。

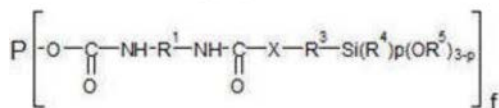
[0034] 根据本发明的一种实施方案,聚合物(A)对应于式(II)、(III)或(IV)中的一种:



(II)



(III)



(IV)

其中:

-R⁴、R⁵和p具有与上述式(I)中相同的含义,

-P代表饱和或不饱和的、直链或支链的聚合物基团,其任选包含一个或更多个杂原子,例如氧、氮、硫或硅,并优选表现出在100g/mol至48 600 g/mol、更特别300g/mol至18 600g/mol或者500g/mol至12 600g/mol范围内的数均分子量(Mn),

-R¹代表包含5至15个碳原子的二价烃基团,其可为芳族或脂族的、直链、支链或环状的,

-R³代表包含1至6个碳原子、优选1至3个碳原子的直链或支链的二价亚烷基,

-X代表选自-NH-、-NR⁷-或-S-的二价基团,

-R⁷代表包含1至20个碳原子的直链或支链烷基,并且其还可包含一个或更多个杂

原子,和

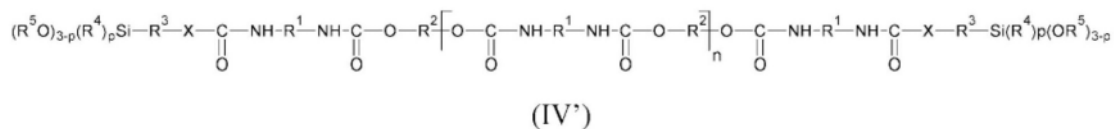
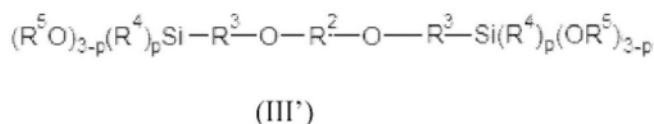
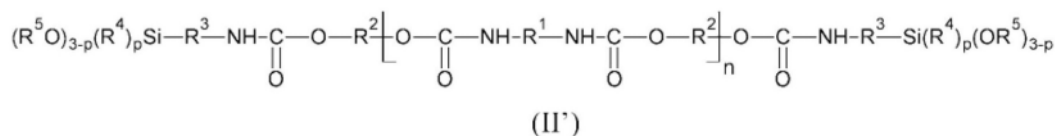
-f是在1至6范围内、优选在2至5范围内、优选在2至4范围内、更优选在2至3范围内的整数。

[0035] 优选地,在上式(II)、(III)和/或(IV)中,P代表聚合物基团,其以非限制性方式选自聚醚、聚碳酸酯、聚酯、聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚醚聚氨酯、聚酯聚氨酯、聚烯烃聚氨酯、聚丙烯酸酯聚氨酯、聚碳酸酯聚氨酯和嵌段聚醚/聚酯聚氨酯。

[0036] 例如,文献EP 2 468 783描述了式(II)的甲硅烷基改性聚合物,其中P代表具有聚氨酯/聚酯/聚醚嵌段的聚合物基团。

[0037] 根据一种实施方案,甲硅烷基改性聚合物选自甲硅烷基改性聚氨酯、甲硅烷基改性聚醚和它们的混合物。

[0038] 根据特定的实施方案,甲硅烷基改性聚合物(A)对应于式(II')、(III')或(IV')中的一种:



其中:

-R¹、R³、R⁴、R⁵、X、R⁷和p具有与上述式(II)、(III)和(IV)中相同的含义,

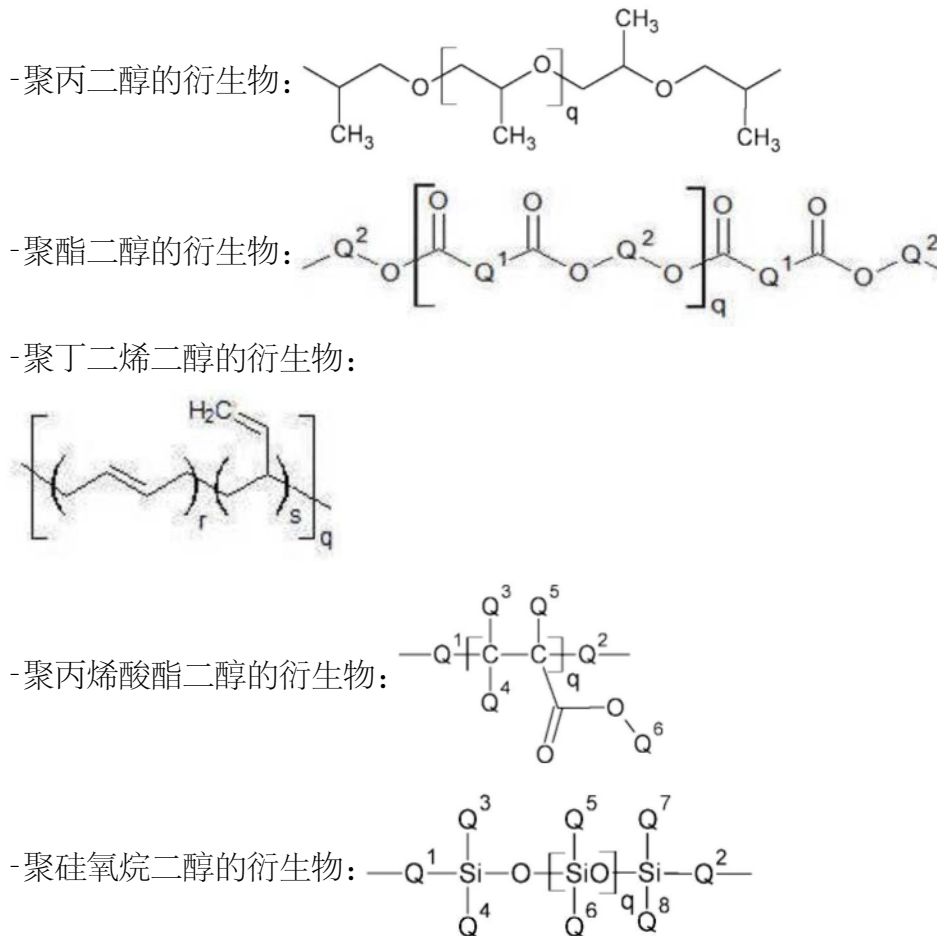
-R²代表饱和或不饱和的、直链或支链的二价烃基团,其任选包含一个或更多个杂原子,例如氧、氮、硫或硅,并优选表现出在100g/mol至48 600g/mol、更特别300g/mol至18 600g/mol、或者500g/mol至12 600g/mol范围内的数均分子量(Mn),和

-n是大于或等于0的整数。

[0039] 在上文定义的式(II')、(III')或(IV')的甲硅烷基改性聚合物中,当R²基团包含一个或更多个杂原子时,所述杂原子不存在于链末端。换句话说,键合到甲硅烷基改性聚合物的相邻氧原子上的二价R²基团的自由价各自源自碳原子。由此,R²基团的主链在两个末端的每一个处被碳原子封端,所述碳原子由此表现出自由价。

[0040] 根据一种实施方案,甲硅烷基改性聚合物(A)获自多元醇,所述多元醇选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚硅氧烷多元醇和聚烯烃多元醇,和它们的混合物,且更优选获自二醇,所述二醇选自聚醚二醇、聚酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚丙烯酸酯二醇、聚硅氧烷二醇、聚烯烃二醇和它们的混合物。在上述式(II')、(III')或(IV')的聚合物的情况下,此类二醇可由式HO-R²-OH表示,其中R²具有与式(II')、(III')或(IV')中相同的含义。

[0041] 例如,在可能存在于式(II')、(III')和(IV')中的R²类型的基团中,可提及以下二价基团,其中下式显示两个自由价:



在上式中,基团和标值的含义如下:

-q代表使得R²基团的数均分子量在100g/mol至48 600g/mol、优选300g/mol至18 600g/mol、更优选500g/mol至12 600g/mol范围内的整数,

-r和s代表零或使得R²基团的数均分子量(Mn)在100g/mol至48 600g/mol、优选300g/mol至18 600g/mol、更优选500g/mol至12 600g/mol范围内的非零整数,要理解的是r+s之和不为零,

-Q¹代表饱和或不饱和的、直链或支链的脂族或芳族二价亚烷基,其优选表现出1至18个碳原子、更优选1至8个碳原子,

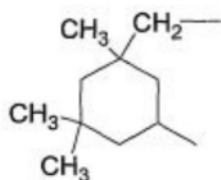
-Q²代表直链或支链二价亚烷基,其优选表现出2至36个碳原子、更优选1至8个碳原子,

-Q³、Q⁴、Q⁵、Q⁶、Q⁷和Q⁸彼此独立地代表氢原子或烷基、烯基或芳族基团,其优选表现出1至12个碳原子、优选2至12个碳原子、更优选2至8个碳原子。

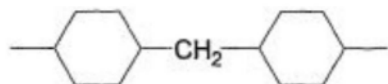
[0042] 根据依据本发明的组合物的一种实施方案,甲硅烷基改性聚合物(A)使得式(II')、(III')和(IV')中出现的R²基团代表聚醚基团、优选聚(氧化烯)基团、且仍更优选衍生自对应于上述式的聚丙二醇的基团。

[0043] 根据一种实施方案,R¹选自以下二价基团之一,其中下式显示了两个自由价:

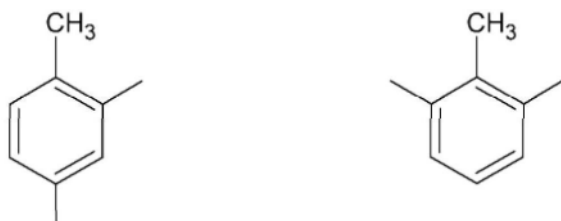
a) 衍生自异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的二价基团:



b) 衍生自二环己基甲烷二异氰酸酯 (H12MDI) 的二价基团



c) 衍生自甲苯二异氰酸酯 (TDI) 的二价基团

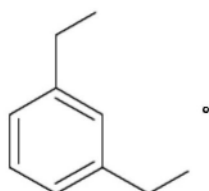


d) 衍生自二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的4,4'和2,4'异构体的二价基团



e) 衍生自六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 的二价基团 - (CH₂)₆ -

f) 衍生自间苯二亚甲基二异氰酸酯 (m-XDI) 的二价基团



[0044] 式(II)或(II')的聚合物可根据文献EP 2 336 208和WO 2009/106699中描述的方法获得。本领域技术人员将知晓在使用不同类型的多元醇的情况下如何调整这两篇文献中描述的制造方法。在对应于式(II)的聚合物中,可提及:

-Geniosil®STP-E10(可获自Wacker):包含两个二甲氧基类型的基团(I)的聚醚(n等于0,p等于1且R⁴和R⁵代表甲基),表现出8889g/mol的数均分子量,其中R³代表甲基;

-Geniosil®STP-E30(可获自Wacker):数均分子量为14 493g/mol,其为具有两个由二甲氧基(甲基)甲硅烷基甲基氨基甲酸酯组成的端基的聚丙二醇,即在式(II')中:n等于0;p等于1;R⁴和R⁵代表甲基,且R³代表甲基;

-Desmoseal®S XP 2636(可获自Bayer):包含两个三甲氧基类型的基团(I)的聚氨酯(n不为0,p等于0,且R⁵代表甲基),表现出15 038g/mol的数均分子量,其中R³代表正亚丙基。

[0045] 式(III)或(III')的聚合物可根据例如文献EP 1 829 928中描述的方法通过聚醚二烯丙基醚的氢化硅烷化获得。在对应于式(III)的聚合物中,可提及:

-聚合物MS SAX®350(可获自Kaneka),对应于包含两个二甲氧基类型的基团(I)

的聚醚 (p 等于 1, 且 R^4 和 R^5 代表甲基), 具有在 14 000 至 16 000g/mol 范围内的数均分子量;

- 聚合物 MS SAX® 260 (可获自 Kaneka), 对应于包含两个二甲氧基类型的基团 (I) 的聚醚 (p 等于 1, 且 R^4 和 R^5 代表甲基), 表现出 16 000 至 18 000g/mol 的数均分子量, 其中 R^3 代表乙基;

- 聚合物 MS S303H (可获自 Kaneka), 对应于包含两个二甲氧基类型的基团 (I) 的聚醚 (p 等于 1, 且 R^4 代表甲基), 具有大约 22 000g/mol 的数均分子量。

[0046] 式 (IV) 或 (IV') 的聚合物例如可通过多元醇与一种或更多种二异氰酸酯反应、随后与氨基硅烷或巯基硅烷反应来获得。文献 EP 2 583 988 中描述了制备式 (IV) 或 (IV') 的聚合物的方法。本领域技术人员将知晓在使用不同类型的多元醇的情况下如何调整该文献中描述的制造方法。在对应于式 (IV) 或 (IV') 的聚合物中, 可提及:

- Spur+® 1050MM (可获自 Momentive): 包含两个三甲氧基类型的基团 (I) 的聚氨酯 (n 不为 0, p 等于 0, 且 R^5 代表甲基), 表现出 16 393g/mol 的数均分子量, 其中 R^3 代表正丙基;

- Spur+® Y-19116 (可获自 Momentive): 包含两个三甲氧基类型的基团 (I) 的聚氨酯 (n 不为 0, 且 R^5 代表甲基), 表现出在 15 000 至 17 000g/mol 范围内的数均分子量, 其中 R^3 代表正丙基。

[0047] 根据本发明的优选实施方案, 粘合剂组合物包含至少一种式 (II) 和/或 (II') 的甲硅烷基改性聚合物 (A) 或至少一种式 (III) 和/或 (III') 的甲硅烷基改性聚合物。

[0048] 根据本发明的非常特别优选的实施方案, 聚合物 (A) 是式 (II') 的甲硅烷基改性聚合物, 其中 n 等于 0, R^2 是衍生自聚醚、优选聚(氧化烯)二醇且仍更特别地聚丙二醇的二价基团。

[0049] 增粘树脂 (B):

根据本发明的可交联粘合剂组合物还包含至少一种增粘树脂 (B)。

[0050] 所述树脂可为与甲硅烷基改性聚合物 (A) 相容的任何树脂。

[0051] 术语“相容的增粘树脂”理解为是指当其与聚合物 (A) 以 50%/50% 比例 (特别是按重量计) 混合时获得基本均匀的混合物的增粘树脂。

[0052] 树脂 (B) 有利地选自:

- (i) 通过在 Friedel-Crafts 催化剂的存在下聚合萜烯烃和酚获得的树脂;

- (ii) 通过包括 α -甲基苯乙烯聚合的方法获得的树脂, 所述方法还可能包括与酚的反应;

- (iii) 天然来源的松香或改性松香 (如, 例如从松脂提取的松香、从树根提取的木松香以及它们的衍生物, 其被氢化、二聚、聚合或用一元醇或多元醇例如甘油或季戊四醇酯化);

- (iv) 通过获自石油馏分的具有大约 5、9 或 10 个碳原子的不饱和脂族烃的混合物的氢化、聚合或 (与芳族烃) 共聚获得的树脂;

- (v) 萜烯树脂 (其通常由萜烯烃如, 例如单萜 (或蒎烯) 在 Friedel-Crafts 催化剂存在下的聚合来获得);

- (vi) 基于天然萜烯的共聚物 (如, 例如苯乙烯/萜烯、 α -甲基苯乙烯/萜烯和乙烯基甲苯/萜烯); 或者

- (vii) 在100℃下粘度小于100Pa·s的丙烯酸树脂；
以及这些树脂的混合物。

[0053] 此类树脂是市售可得的,并且,在上文定义的类型(i)、(ii)、(iii)和(iv)的那些中,可提及以下产品:

-类型(i)的树脂:可获自DRT的 **Dertophene**[®] 1510,具有大约870Da的数均分子量(Mn);可获自同一公司的 **Dertophene**[®] H150,具有等于大约630Da的数均分子量(Mn);可获自Arizona Chemical的 **Sylvarez**[®] TP 95,具有大约1200Da的数均分子量(Mn);

-类型(ii)的树脂: **Clartack**[®] W100,可获自Cray Valley,其在没有酚的作用下通过 α -甲基苯乙烯的聚合获得,数均分子量(Mn)为900Da; **Sylvarez**[®] 510,其也可获自Arizona Chemical,数均分子量(Mn)为大约1740Da,其生产方法还包括酚的加成;

-类型(iii)的树脂: **Sylvalite**[®] RE 100,其是可获自Arizona Chemical的松香与季戊四醇的酯,且数均分子量(Mn)为大约1700Da;

-类型(iv)的树脂: **Picco**[®] AR100,可获自Eastman,且数均分子量(Mn)为大约550g/mol。

[0054] 根据优选的替代形式,选自类型(i)或(iv)的那些的树脂用作树脂(B)。

[0055] 热解二氧化硅(C):

热解二氧化硅(也称为“气相二氧化硅”)以非常微细的二氧化硅颗粒(纳米级)形式提供,具有非常低的表观密度和非常高的比表面积。热解二氧化硅可通过在氢和氧的存在下热解硅化合物例如四氯化硅(本身由硅和氯制备)而获得。

[0056] 由于在其构成颗粒的表面上存在硅烷醇(Si-OH)基团,热解二氧化硅初始是亲水的。可通过这些硅烷醇基团与各种反应物——通常为硅酮油,例如聚二甲基硅氧烷(PDMS)——的反应使其疏水。

[0057] 优选地,热解二氧化硅(C)是疏水性热解二氧化硅。

[0058] 根据一种实施方案,通过用聚二甲基硅氧烷处理热解二氧化硅来获得疏水性热解二氧化硅(C)。

[0059] 根据一种实施方案,热解二氧化硅(C)具有至少10m²/g、优选在50至400m²/g、仍更优选80至290m²/g范围内的BET比表面积。BET比表面积以本领域技术人员公知的方式,例如根据2010年9月的标准ISO 9277通过基于Brunauer、Emmett和Teller(BET)方法测定吸附等温线来测量。

[0060] 根据另一实施方案,热解二氧化硅(C)通过压实处理获得,例如由辊式压实机或由专利EP 0 280 851中描述的方法获得。表观密度通过根据1983年8月的标准ISO 787/11测量的振实表观密度的测量来量化,其通常在50至200g/l范围内。

[0061] 此类热解二氧化硅,特别是疏水性热解二氧化硅,是市售可得的,例如来自Evonik的 **Aerosil**[®] 系列的产品。

[0062] 作为疏水性热解二氧化硅(C)的实例,特别可提及 **Aerosil**[®] R202,其BET比表面积为100±20m²/g,振实表观密度为大约60g/l,并且其通过用聚二甲基硅氧烷处理而具有疏水

性。Aerosil®R202的构成颗粒具有大约16nm的尺寸。

[0063] 交联催化剂(D)：

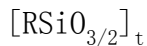
可用于根据本发明的组合物的交联催化剂(D)可为本领域技术人员已知用于硅烷醇缩合的任何催化剂。作为此类催化剂的实例,可提及钛的有机衍生物,例如乙酰丙酮钛(以名称 **Tyzor®** AA75市售可得自DuPont),铝的有机衍生物,例如铝螯合物(以名称 **K-KAT®** 5218市售可得自King Industries),或胺,例如1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯或DBU。

[0064] 倍半硅氧烷树脂(E)：

除了成分(A)、(B)、(C)和(D)外,根据本发明的可交联粘合剂组合物还可任选包含倍半硅氧烷树脂(E)。

[0065] 根据本发明的优选替代形式,根据本发明的可交联粘合剂组合物包含至少一种此类倍半硅氧烷树脂。

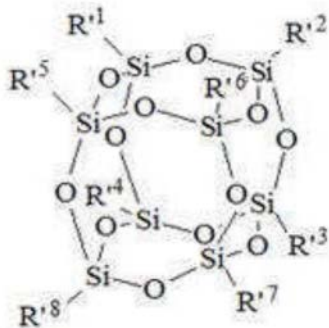
[0066] 倍半硅氧烷树脂是可采用多面体结构或聚合物结构的有机硅化合物,具有Si-O-Si键。它们通常具有以下通式：



其中R,其性质相同或不同,代表有机基团,且t是从6至12变动的整数,t优选等于6、8、10或12。

[0067] 根据一种实施方案,倍半硅氧烷(E)具有多面体结构(或POSS——“多面体低聚倍半硅氧烷”)。

[0068] 优选地,倍半硅氧烷(E)对应于以下通式(V)：



(V)

其中R^{'1}至R^{'8}中的每一个彼此独立地代表选自以下的基团：

-氢原子,

-选自直链或支链C₁-C₄烷氧基、包含1至30个碳原子的直链或支链烷基、包含2至30个碳原子的烯基、包含6至30个碳原子的芳族基团、包含3至30个碳原子的烯丙基、包含3至30个碳原子的环状脂族基团和包含1至30个碳原子的酰基的基团,和

--OSiR^{'9}R^{'10}基团,其中R^{'9}和R^{'10}彼此独立地各自代表氢原子或选自直链或支链C₁-C₄烷基、直链或支链C₁-C₄烷氧基、C₂-C₄烯基、苯基、C₃-C₆烯丙基、环状C₃-C₈脂族基团和C₁-C₄酰基的基团;

条件是：

-R'¹至R'⁸基团中的至少一个基团是C₁-C₄烷氧基;和

-R'¹至R'⁸基团中的至少一个基团是苯基。

[0069] 特别地,倍半硅氧烷(E)是二甲基甲氧基苯基硅氧烷(CAS号=68957-04-0)。

[0070] 倍半硅氧烷是已知化合物,其特别描述在专利申请W0 2008/107331中。一些也是市售可得的,例如以下列名称出售的来自Dow的产品:Dow Corning[®] 3074和Dow Corning[®] 3037(CAS号=68957-04-0)。

[0071] 其它添加剂:

根据本发明的可交联粘合剂组合物还可包含一种或更多种添加剂,其选自吸湿剂、增塑剂、抗氧化剂、颜料、染料、助粘剂、UV稳定剂、阻燃添加剂以及填料,例如碳酸盐基填料,例如碳酸钙类型的填料。

[0072] 吸湿剂(或干燥剂)例如可选自分子量小于500g/mol的非聚合的可水解烷氧基硅烷衍生物,优选选自三甲氧基硅烷和三乙氧基硅烷衍生物。此类试剂通常可延长组合物在其使用前的储存与运输过程中的储存寿命。例如可提及 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(例如可按商品名Silquest[®] A-174获自Momentive)、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷(例如可按名称Geniosil[®] XL33获自Wacker)、乙烯基三甲氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷或苯基三甲氧基硅烷。

[0073] 当其存在时,相对于根据本发明的组合物的总重量,吸湿剂可占例如0.1重量%至3重量%或1重量%至2重量%。

[0074] 根据本发明的组合物还可包含增塑剂。

[0075] 作为可使用的增塑剂的实例,可使用通常用于粘合剂领域的任何增塑剂,如,例如邻苯二甲酸酯、苯甲酸酯、三羟甲基丙烷酯、三羟甲基乙烷酯、三羟甲基甲烷酯、甘油酯、季戊四醇酯、环烷矿物油、己二酸酯、环己烷二甲酸酯、液体石蜡、天然油(任选环氧化)、聚丙烯、聚丁烯、氢化聚异戊二烯及其混合物。

[0076] 在邻苯二甲酸酯中,可提及例如邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二异十二烷基酯、邻苯二甲酸二苄酯或邻苯二甲酸丁基苄酯。

[0077] 在苯甲酸酯中,可提及例如:新戊二醇二苯甲酸酯(例如可按名称Uniplex[®] 512获自Lanxess)、一缩二丙二醇二苯甲酸酯(例如可按名称Benzoflex[®] 9-88SG获自Eastman)、一缩二乙二醇二苯甲酸酯和一缩二丙二醇二苯甲酸酯的混合物(例如可按名称K-Flex[®] 850S获自Kalama Chemical)、或者一缩二乙二醇二苯甲酸酯、一缩二丙二醇二苯甲酸酯和二缩三乙二醇二苯甲酸酯的混合物(例如可按名称Benzoflex[®] 2088获自Eastman)。

[0078] 在季戊四醇酯中,可提及例如季戊四醇四戊酸酯(例如可按名称Pevalen[™]获自Perstorp)。

[0079] 在环己烷二甲酸酯中,可提及例如1,2-环己烷二甲酸二异壬酯(例如可按名称Hexamol Dinch[®]获自BASF)和1,4-环己烷二甲酸1,4-双(2-乙基己基)酯(例如可按名称DEHCH获自Connect Chemicals)。

[0080] 相对于根据本发明的组合物的总重量,增塑剂在所述组合物中的总含量可在0重

量%至30重量%、优选1重量%至30重量%、实际上甚至例如1重量%至15重量%范围内。

[0081] 根据本发明的组合物还可包含抗氧化剂(也用术语UV稳定剂来表示)。

[0082] 抗氧化剂是可经引入以便保护组合物免于与氧反应所引起的降解的化合物,所述氧易于通过热或光的作用形成。这些化合物可包括捕获自由基的主抗氧化剂。主抗氧化剂可单独使用或与其它辅抗氧化剂或UV稳定剂组合使用。

[0083] 可提及例如由BASF出售的 Irganox® 1010、Irganox® B561、Irganox® 245、Irganox® 1076或Irgafos® 168。

[0084] 基于根据本发明的组合物的总重量计,通常使用在0.1重量%至3重量%、优选1重量%至3重量%范围内的抗氧化剂的量。

[0085] 根据一种实施方案,根据本发明的可交联粘合剂组合物包含:

-3重量%至90重量%、优选5重量%至80重量%、优选10重量%至70重量%、特别为20重量%至60重量%、有利地为36重量%至56重量%的至少一种包含可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A),

-8重量%至80重量%、特别为15重量%至80重量%、优选20重量%至70重量%、优选25重量%至70重量%、尤其为30重量%至60重量%、有利地为40重量%至60重量%的至少一种增粘树脂(B),

-1重量%至10重量%、优选2重量%至8重量%、有利地为2重量%至6重量%的热解二氧化硅(C),和

-0.01重量%至10重量%、优选0.01重量%至5重量%、优选0.05重量%至4重量%、有利地为0.1重量%至3重量%、特别为0.5重量%至2重量%的交联催化剂(D),

这些重量百分比基于所述组合物的总重量来表示。

[0086] 根据本发明的优选替代形式,当可交联粘合剂组合物附加地包含倍半硅氧烷树脂(E)时,基于所述组合物的总重量计,后者的量可从0.1重量%至20重量%、优选1重量%至20重量%、优选2重量%至15重量%、有利地为3重量%至12重量%变动。

[0087] 根据本发明的可交联粘合剂组合物可通过包括以下步骤的方法来制备:

-在排除空气的情况下,优选在惰性气氛下,将聚合物(A)、增粘树脂(B)和在适当情况下的其它任选添加剂混合以形成部分(PA)的阶段;随后

-将交联催化剂(D)与倍半硅氧烷树脂(E)(当其存在时)混合以形成部分(PB)的阶段;随后

-在介于50°C和180°C之间、优选介于100°C和150°C之间的温度下在部分(PA)中混入热解二氧化硅(C),直到获得均匀混合物(PC)的阶段;和最终

-将(PC)与(PB)混合的阶段。

[0088] 自粘性制品:

本发明的另一主题是一种自粘性制品,其包含涂有自粘性层的载体层,其特征在于所述自粘性层由交联状态的根据本发明的粘合剂组合物组成。

[0089] 在本发明的含义中,术语“自粘性制品”包括仅通过手或一件设备的压力作用而不使用附加的胶水或粘合剂即可粘接到表面的任何制品。

[0090] 该自粘性制品是压敏自粘性制品。

[0091] 涂有自粘性层的载体层也由术语“自粘性载体”来表示。

[0092] 这些制品的目的尤其是施加到待粘接的表面上,以便汇集、保持、附着、组装或仅仅固定、显露表格、标志、图像或信息。这些制品可用于许多领域,例如医疗领域、服装、包装、机动车辆(例如用于附着标志、印字、内部隔音、内部装饰、乘客舱中的粘结)或建筑(例如用于隔音和隔热、窗的组装)。它们可根据其最终应用而成型,例如为胶带形式,例如工业用胶带、自助工作用胶带或在工作场所用于固定用途的胶带、单面或双面胶带,或为标签、绷带、敷料、贴片或图形膜的形式。

[0093] 根据一种实施方案,该自粘性制品是自粘性多层体系,且特别是自粘性标签或胶带,其可为单面或双面的。

[0094] 可用于载体层的材料可为例如任何类型的刚性或柔性载体。例如可提及泡沫、毡、非织造载体、塑料、膜、纸或具有一层或更多层的聚合物材料的膜的类型的载体,特别是不粘性保护纸或塑料膜。

[0095] 载体层由例如选自以下的材料制成:聚烯烃,例如聚乙烯,包括高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯和线型超低密度聚乙烯;聚丙烯和聚丁烯;聚苯乙烯;天然或合成橡胶;乙烯基共聚物,例如聚氯乙烯,其可增塑或可不增塑,和聚(乙酸乙烯酯);烯烃共聚物,例如乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物和乙烯/丙烯共聚物;丙烯酸类聚合物和共聚物;聚氨酯;聚醚;聚酯;及这些的混合物。载体层优选基于丙烯酸类聚合物、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)(其可为取向的、非取向的或双轴取向的)、聚酰亚胺、聚氨酯、聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、或纸。

[0096] 根据一种实施方案,获自根据本发明的粘合剂组合物的自粘性制品包含涂有粘合剂层的永久性载体层。优选地,粘合剂层另外涂有不粘性保护纸或塑料膜,其优选经硅酮处理。

[0097] 根据另一实施方案,获自根据本发明的粘合剂组合物的自粘性制品包含非永久性载体层,其由第一不粘性保护纸或塑料膜组成,其优选经硅酮处理,所述层涂有粘合剂层,该粘合剂层本身也可涂有第二不粘性保护纸或塑料膜。该实施方案特别适于通过粘接来组装窗户,更特别适于由双层或三层窗玻璃组成的刚性面板与窗框的组装。根据这一实施方案,所述非永久性载体层意在由使用者在为了组装窗户的目的而使用自粘性制品时去除,以便仅显露交联的粘合剂层,其机械性质,特别是断裂强度,根据本发明特别得到改善。

[0098] 作为不粘性保护膜的替代,未涂有粘合剂层的永久性载体层的背面可具有不粘表面,例如硅酮处理的保护层。

[0099] 根据另一实施方案,永久性载体层在其两个面上均涂有粘合剂组合物,其可相同或不同,两种粘合剂组合物中的至少一种是根据本发明的,有利地导致制造“双面”胶带。

[0100] 优选地,载体层表现出在10 μ m至50mm范围内、更优选在10 μ m至20mm范围内、优选在20 μ m至10mm范围内、更优选在20 μ m至1mm范围内的厚度。

[0101] 在某些特定情况下,必须在载体层上进行表面处理,以便在其上的涂布阶段的过程中提高粘合剂层的附着力。

[0102] 根据本发明的自粘性制品可由此粘接两个基底。该自粘性制品意在施加于其上的基底(由“待粘接的基底”表示)可为柔性的或刚性的。特别地,其可展现与上述载体层相同的柔性性质,以便以卷轴的形式卷绕和包装,例如如上文所述。

[0103] 或者,待粘接的基底可为刚性的。在这种情况下,该基底不能以卷轴的形式卷绕和包装,例如如上文所述。待粘接的基底可选自例如混凝土、纸、聚烯烃类型的基底、玻璃、陶瓷和金属,特别是铝。

[0104] 由交联状态的根据本发明的粘合剂组合物组成并覆盖根据本发明的自粘性制品中的载体层的自粘性层可具有非常多变的厚度,优选在 $10\mu\text{m}$ 至 $5000\mu\text{m}$ 范围内。

[0105] 在自粘性标签的情况下,在 $10\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 、优选 $20\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 范围内的厚度是更特别优选的,而对自粘性胶带可能遇到在 $3\mu\text{m}$ 至 $5000\mu\text{m}$ 的宽得多的区间范围内的厚度。

[0106] 根据一种实施方案,该自粘性制品附加包含保护性不粘层(防粘衬里)。

[0107] 根据一种实施方案,在粘合剂组合物交联后,将所述不粘层施加到粘合剂层上。

[0108] 载体层可在其两个面中的一个(未涂有粘合剂层)上覆盖有保护性不粘层,例如硅酮膜。以这种方式,自粘性制品可卷绕在其自身上,并随后因粘合剂层未粘附到硅酮处理表面上而没有任何问题地展开。

[0109] 制造自粘性制品的方法:

本发明的另一主题是制造如上定义的自粘性制品的方法,所述方法的特征在于其包括:

- (a) 通过涂布到承载表面上来施加所述组合物;
- (b) 通过在 15°C 至 200°C 范围内的温度下加热来交联所述组合物;并随后
- (c) 将交联的粘合剂组合物的层层压或转移到载体层上或不粘性保护膜上。

[0110] 在本发明的含义中,“承载表面”应理解为表示覆盖有不粘层的带式输送机,或不粘性保护膜(防粘衬里),或载体层。

[0111] 在其中承载表面为不粘性保护膜的情况下,根据本发明的制造该自粘性制品的方法可包括将交联的粘合剂层转移到载体层上的阶段(c)。

[0112] 在其中承载表面是载体层或不粘性保护膜的情况下,根据本发明的制造该自粘性制品的方法还可包括将粘合剂层层压到不粘性保护膜上的阶段(c)。

[0113] 根据本发明的优选替代形式,上述方法的阶段(c)包括在适当的情况下,在将交联的粘合剂层冷却至低于组成载体层的材料的降解温度或软化点的温度之后,将交联的粘合剂层转移到柔性载体层(其可为塑料膜)上。

[0114] 根据一种实施方案,根据本发明的制造该自粘性制品的方法附加地包括将第二层根据本发明的粘合剂组合物涂布到载体层上的阶段(d),随后是通过加热到在 15°C 至 200°C 、优选 15°C 至 45°C 范围内、优选环境温度、尤其介于 18°C 和 25°C 之间、特别是 23°C 的温度来交联阶段(d)中涂布的粘合剂组合物的步骤(e)。根据这一实施方案,获得双面自粘性制品。

[0115] 涂布阶段(a)可借助已知的涂布装置,如,例如唇形喷嘴或帘幕型喷嘴,或者用辊来进行。其采用可在 $3\text{g}/\text{m}^2$ 至 $5000\text{g}/\text{m}^2$ 、特别是 $10\text{g}/\text{m}^2$ 至 $5000\text{g}/\text{m}^2$ 范围内的每单位面积粘合剂组合物的重量。

[0116] 制造自粘性标签所需的每单位面积粘合剂组合物的重量可在 $10\text{g}/\text{m}^2$ 至 $100\text{g}/\text{m}^2$ 、优选 $20\text{g}/\text{m}^2$ 至 $50\text{g}/\text{m}^2$ 范围内。制造自粘性胶带所需的每单位面积的重量可在 $3\text{g}/\text{m}^2$ 至 $5000\text{g}/\text{m}^2$ 、优选 $15\text{g}/\text{m}^2$ 至 $250\text{g}/\text{m}^2$ 每面的宽得多的范围内变动。

[0117] 根据本发明的优选替代形式,交联阶段(b)在 15°C 至 45°C 范围内、优选环境温度、

尤其介于18°C和25°C之间、特别是23°C的温度下进行。

[0118] 根据一种实施方案,在交联阶段(b)的过程中,附加地对涂布的粘合剂组合物施以在由其水分含量来表征的潮湿气氛下的处理,并且特别是施以在其中水分子以介于10g/m³气体和200g/m³气体之间的气态环境中的处理。

[0119] 优选地,该潮湿气氛是其中2%至100%的分子是水分子、优选3%至50%、更优选3%至10%的分子是水分子的气氛。

[0120] 水分含量表示为每单位体积的水的百分比,其对应于在一个体积单位中的水分子数除以分子总数。由于这种标度的线性性质,水分含量容易通过使用例如PID(比例-积分-微分)型监控器来测量和监控。可通过将水分子数相对于分子总数的百分比乘以系数0.622来计算重量百分比。W.Wagner等人在“International Steam Tables-Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97”中描述了关于在各种环境中的水分含量的一般信息。

[0121] 根据本发明的再一优选替代形式,交联阶段(b)在不控制湿度的情况下进行,非常特别地在环境气氛的湿度下,特别在20至60g水/m³空气、优选40至60g/m³的绝对湿度下进行。

[0122] 该交联阶段(b)特别具有——在粘合剂组合物的具有可水解的烷氧基硅烷端基的聚合物链之间并在大气水分的作用下——产生硅氧烷类型的键(这导致形成三维聚合物网络)的效果。由此交联的粘合剂组合物特别是压敏粘合剂,其赋予涂有其的载体层以合意的粘合性和合意的粘性。

[0123] 优选地,在载体层上或在不粘性保护层上均匀地进行涂布,但是该涂布也可适应于最终的自粘性制品的期望形状。

[0124] 根据一种实施方案,在载体层的两个面的至少一部分上进行粘合剂组合物的涂布。如果载体层的两个面被涂布,则在两个面上的粘合剂组合物可相同或不同,并且在两个面上的每单位面积的重量可相同或不同。

[0125] 根据本发明的一种实施方案,自粘性制品包含在载体层的一个面的至少一部分上或者在载体层的两个面的至少一部分上的粘合剂层,所述粘合剂层任选涂有不粘性保护层。根据一种实施方案,自粘性制品包含在两个粘合剂层中的每一个上的两个不粘性保护层。在这种情况下,两个保护层可由相同或不同的材料制成和/或它们可具有相同或不同的厚度。

[0126] 最后,本发明的主题是采用如上定义的自粘性制品的粘接方法,其特征在于其包括以下阶段:

- a) 当存在不粘性保护层时,除去此类层;
- b) 将自粘性制品施加到产品的表面上;和
- c) 对所述制品施加压力。

[0127] 在阶段b)中,施加自粘性制品,使得该制品的自粘性部分(由自粘性层形成)面向产品的表面。

[0128] 根据其中自粘性制品为双面制品的实施方案,该粘接方法附加地包括其中将产品的第二表面施加到与产品的第一表面粘接的制品上、或将与产品的第一表面粘接的制品施加到产品的第二表面上的阶段。

[0129] 以下实施例仅以例示本发明的方式给出,并且不应被解释为限制本发明的范围。

[0130] 实施例A(根据WO 2020/128200的比较例):

基于 **Geniosil**[®]STP-E30的可热交联粘合剂组合物

A1. 制备组合物:

通过首先将增粘树脂 **Picco**[®] AR100引入到真空下的玻璃反应器中并加热至大约160°C来制备表1中显示的组合物。随后,一旦树脂完全熔融,则加入 **Geniosil**[®]STP-E30。

[0131] 将混合物在真空下搅拌15分钟,随后冷却至70°C。随后引入催化剂(**K-KAT**[®] 5218)和倍半硅氧烷**Dow Corning**[®] 3074。将混合物保持在真空下并再搅拌10分钟。

[0132] A2. 测量环境温度下的交联时间:

施加实施例A的组合物以便填充对应于由标准NF T46-002定义的H2型试样的模具,其厚度为4mm,并且其中心部分在25mm的长度上表现出4×2mm的矩形截面。

[0133] 将所述模具放置在环境温度(大约23°C)下,并观察组合物的行为。完全交联所需的时间为24h。

[0134] A3. 通过拉伸试验测量断裂应力和断裂伸长率:

测量原理在于在拉伸试验装置中拉伸如上定义的由交联的粘合剂组合物组成的H2型试样,该装置的活动钳口以等于100mm/min的恒定速率移动,并在试样断裂时刻记录施加的应力(以MPa计)以及试样的伸长率(以%计)。

[0135] 获得的测量结果显示在表1中。

[0136] A4. 制备以等于60g/m²的每单位面积重量的比例涂有交联组合物的PET载体层:

使用厚度为50μm且尺寸为20cm×40cm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)矩形片材作为载体层。

[0137] 将在第A1点获得的组合物预热到接近100°C的温度并引入料筒,从其中挤出珠粒,该珠粒沉积在平行于其宽度的片材边缘附近。

[0138] 然后将包含在该珠粒中的组合物铺展在片材的整个表面上,以获得厚度基本恒定的均匀层。使用膜涂布器(也称为膜涂施器)来进行此操作,并将其从片材的边缘移动到相对的边缘。由此沉积了一层对应于60g/m²的每单位面积重量的组合物,其代表大约60μm左右的厚度。

[0139] 随后将由此涂布的PET片材放置在120°C和潮湿气氛(4%相对湿度)下的烘箱中5分钟以使组合物交联,随后层压到由呈矩形且尺寸相同的硅酮膜片材组成的不粘性保护层上。

[0140] 对获得的三层进行下述试验。

[0141] A4.1 环境温度下的剥离:

如FINAT Technical Handbook,第6版,2001中公开的FINAT No.1方法中所述,通过在不锈钢板上的180°剥离试验来评估粘合性。FINAT是自粘性标签制造商和加工商国际联合会。该试验的原理如下:

从上面获得的三层中切割呈矩形条带(2.54cm×15cm)形式的试样。

[0142] 将该试样在环境温度下在环境气氛中(大约23°C及50%湿度)储存7小时。随后,在除去保护性不粘层的相应部分后,在其长度的2/3上将其附着到由不锈钢板组成的基底上。

[0143] 将获得的组装件在环境温度(大约23℃)下放置20分钟。随后将其置于拉伸试验装置中,其能够从保持自由的矩形条带末端开始以180°的角度和以300mm/mmin的分离速度进行该条带的剥离或分离。该仪器测量在这些条件下分离该条带所需的力。

[0144] 相应的结果以N/2.54cm表示并显示在表1中。

[0145] A4.2在50℃下储存7天后的剥离:

重复前面的试验,不同之处在于在以矩形条带形式切出试样后,将其在50℃的温度下和在50%湿度的气氛中储存7天,之后附着到不锈钢板上。

[0146] 相应的结果以N/2.54cm表示并显示在表1中。

[0147] A4.3瞬时粘附性(也称为环试验(loop test)):

通过在FINAT No.9方法中描述的瞬时粘附性“环”试验来评估即时粘着性或粘性,其原理如下:

从上面获得的涂有交联组合物的PET载体层中切出呈矩形条带(25mm×175mm)形式的试样。

[0148] 在除去所有保护性不粘层之后,将该条带的两个末端接合以便形成环,该环的粘合剂层朝向外侧。将两个接合的末端放置在拉伸试验装置的活动钳口中,该装置能够沿着垂直轴施加300mm/mmin的移动速率,具有往返选项。首先使处于垂直位置的环的下部在边长为大约25mm的正方形区域上与25mm×30mm的水平玻璃片材接触。一旦发生该接触,则反转钳口的移动方向。粘性是使该环从片材上完全分离所需的力的最大值。

[0149] 结果以N/(2.54cm)²表示并显示在表1中。

[0150] A4.4 125℃下的剪切强度时间:

通过确定粘合封口在125℃下对静态剪切的抵抗时间的试验来评估上面获得的PET载体层的粘合性在高温下的保持。对于该试验,参考FINAT No.8方法。原理如下:

从上面获得的三层中切出呈矩形条带(25mm×75mm)形式的试样并在环境温度(23℃,50%湿度)下储存24小时。

[0151] 在除去所有保护性不粘层后,将位于粘合剂条带末端的边长为25mm的正方形部分附着到玻璃板上。

[0152] 借助合适的载体,将由此获得的测试板以基本垂直的位置引入125℃的烘箱,长度为50mm的条带的非粘接部分位于板下方。在热平衡后,将条带保持自由的部分连接到1kg砝码上,整个装置在整个试验过程中始终保持置于125℃的烘箱中。

[0153] 在该砝码的作用下,将条带附着到板上的粘合封口被施以剪切应力。为了更有效地监控该应力,事实上将测试板放置成相对于垂直方向形成2°的角度。

[0154] 记录在该应力作用下粘合封口失效后该条带与板分离结束的时间。

[0155] 结果以小时表示,显示在表1中。

[0156] A4.5试样在50℃下储存7天后在125℃下的剪切强度时间:

重复前面的试验,不同之处在于在以矩形条带形式切出试样后,将其在50℃的温度下和在50%湿度的气氛中储存7天,之后附着到玻璃板上。

[0157] 结果以小时表示,显示在表1中。

[0158] 实施例B和C:基于Geniosil®STP-E30的比较粘合剂组合物

重复如第A1点中所示的实施例A的组合物的制备,不同之处在于:

-对实施例B:不引入倍半硅氧烷,

-对实施例C:不引入倍半硅氧烷,并且在添加催化剂和随后搅拌10分钟之后,引入 Aerosil®R202,并再次进行搅拌大约10分钟。

[0159] 重复在环境温度下的交联时间测量,以及在125°C下的拉伸试验和剪切强度试验,如第A2、A3和A4点中所示。获得表1中显示的结果。

[0160] 根据本发明的实施例1和实施例2:基于 Geniosil® STP-E30的在环境温度下可交联的粘合剂组合物

重复如在第A1点中所示的实施例A的组合物的制备,不同之处在于,在添加催化剂和倍半硅氧烷并随后搅拌10分钟之后,引入 Aerosil® R202并再次进行搅拌大约10分钟。

[0161] 重复如第A2和A3点中所示的环境温度下的交联时间测量和拉伸试验。获得表1中所示的结果。对实施例2观察到在环境温度下的交联时间与实施例B相比显著减少(小于于1/2)。此外,对实施例2观察到断裂应力与实施例B相比显著提高。事实上,单独添加倍半硅氧烷树脂(E)或热解二氧化硅(C)导致断裂应力降低(实施例A和实施例C)。对添加倍半硅氧烷树脂(E)和热解二氧化硅(C)的组合所观察到的断裂应力的提高由此是完全预料不到的,并且证明了这些成分之间的协同作用。

[0162] 还重复了如第A4点中所示的自粘性PET载体层的制备,不同之处在于将涂布的PET片材在层压到保护性不粘层上之前在环境温度(大约23°C)下放置7h以进行交联。然后对获得的三层施以在第A4.1至A4.5点中描述的试验,其产生表1中所示的结果。

[0163] 对于实施例1和实施例2,观察到剥离结果(在环境温度下或在50°C下储存7天后)基本上与实施例A的那些相同。

[0164] 尽管低于实施例A的那些,对这两个实施例获得的瞬时粘附性(或粘性)值仍完全适于自粘性载体。

[0165] 最后,结果表明,添加倍半硅氧烷树脂(E)(实施例A)导致在125°C下的剪切强度得到改善(与实施例B相比),而添加热解二氧化硅(C)(实施例C)对125°C下的剪切强度几乎没有影响。另一方面,对实施例1和实施例2的自粘性PET层测得的在125°C下的剪切强度值证明温度内聚力远胜于实施例A、实施例B和实施例C的温度内聚力。由此,添加倍半硅氧烷树脂(E)和热解二氧化硅(C)的组合使得能够令人惊讶地改善125°C下的剪切强度,这些成分以协同方式起作用。此外,实施例1和实施例2的自粘性PET层即使在50°C下储存7天后仍保持125°C下的剪切强度的这些性质。

[0166] 表1

成分	含量(%重量/重量)				
	实施例 A	实施例 B	实施例 C	实施例 1	实施例 2
(A) Geniosil® STP-E30	42.4	44.7	42.4	40.84	40.19
(B) Picco® AR100	51.6	54.3	51.6	49.71	48.94
(C) Aerosil® R202	-	-	5	3.5	5.0
(D) K-KAT® 5218	1	1	1	0.98	0.98
(E) Dow Corning® 3074	5	-	-	4.97	4.89
环境温度下的交联时间(小时)	24	18	5.67	ND	7
环境温度下的剥离(N/2.54 cm)	19	ND	ND	21	20
50°C下7天后的剥离(N/2.54 cm)	22	ND	ND	21	20
瞬时粘附性(N/(2.54 cm) ²)	36	ND	ND	23	18
125°C下的剪切强度时间(小时)	24	16	15.5	70	40

50℃下 7 天后的 125℃下的剪切强度时间(小时)	25	ND	ND	70	42
断裂应力(MPa)	0.16	0.28	0.11	ND	0.39
断裂伸长率(%)	326	ND	ND	ND	300

ND=未确定