



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107109166 B

(45)授权公告日 2020.06.23

(21)申请号 201580070236.5

(22)申请日 2015.12.14

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107109166 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(30)优先权数据
62/095,397 2014.12.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.06.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/065632 2015.12.14

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/106003 EN 2016.06.30

(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 弗朗索瓦·C·德哈瑟
斯泰恩·多朗德
彼得拉·M·施特格迈尔
米歇尔·A·弗兰肯
拉奇德·M·艾特·勒哈迪

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112
代理人 王静 丁业平

(51)Int.Cl.
C09J 133/08(2006.01)
C09J 7/38(2018.01)

(56)对比文件
EP 2733186 A1,2014.05.21,
US 5686504 A,1997.11.11,
WO 2012044529 A1,2012.04.05,

审查员 潘科明

权利要求书1页 说明书29页

(54)发明名称

具有低酸含量的增粘丙烯酸酯压敏粘合剂

(57)摘要

本发明提供了包含烃增粘剂的可交联压敏粘合剂前体,其可以具有不超过3%的含量,并且可以交联以提供压敏粘合剂。

1. 一种可辐射交联的压敏粘合剂前体,其包含:
 - a) 丙烯酸酯基体聚合物
 - b) 共聚 (II) 型光交联剂,其量为每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物大于0.1重量份;
 - c) 共聚供氢单体;和
 - d) 烃增粘树脂,其量为每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物大于60重量份,并且其中a)、b)和c)的总酸含量为零或a)、b)和c)的总酸含量大于零并且不超过3%。
2. 根据权利要求1所述的前体,其中共聚 (II) 型光交联剂为与上述丙烯酸酯基体聚合物不同的交联聚合物中的共聚单体。
3. 根据权利要求1所述的前体,其中所述共聚供氢单体为与上述丙烯酸酯基体聚合物不同的交联聚合物中的共聚单体。
4. 根据权利要求1所述的前体,其中所述烃增粘树脂的量大于或等于80重量份的丙烯酸酯基体聚合物。
5. 根据权利要求1所述的前体,其中所述共聚 (II) 型光交联剂的量为每100重量份的上述丙烯酸酯基体聚合物0.18重量份至0.7重量份。
6. 根据权利要求1所述的前体,其中所述共聚供氢单体的量为每100重量份的上述丙烯酸酯基体聚合物0.1重量份至3重量份。
7. 根据权利要求1所述的前体,其中所述共聚 (II) 型光交联剂选自单烯键式不饱和芳族酮,并且选自对丙烯酰氧基二苯甲酮 (ABP)、对丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮 (AEBP)、对-N-(甲基丙烯酰氧基乙基)-氨基甲酰基乙氧基二苯甲酮、4-丙烯酰氧基二乙氧基-4-氯二苯甲酮、对丙烯酰氧基苯乙酮、邻丙烯酰胺基苯乙酮、丙烯酸酯化蒽醌以及它们的任何组合。
8. 根据权利要求1所述的前体,其中所述共聚供氢单体选自(甲基)丙烯酰胺、含有至少一个氮官能团的(甲基)丙烯酸酯单体、含有至少一个氮官能团的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯单体、含有至少一个氮官能团的乙烯基单体以及它们的组合。
9. 根据权利要求1所述的前体,其中所述共聚供氢单体选自N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺;N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺;N-乙基己内酰胺;N-乙基吡咯烷酮;N-异丙基(甲基)丙烯酰胺;(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯;2-[[(丁基氨基) 羰基]氧基]乙基(甲基)丙烯酸酯;N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺;N,N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺;(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯;(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯;(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基丙酯;N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺;N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺;(甲基)丙烯酰吗啉、乙烯基乙酰胺以及它们的任何组合或混合物。
10. 根据权利要求1所述的前体,其中所述烃增粘树脂选自萜烯、脂族C5烃、芳族C9烃、它们的氢化形式、以及它们的组合。
11. 一种粘合剂,其包含根据前述权利要求中任一项所述的前体的交联形式。
12. 一种制品,其包含根据权利要求1至10中任一项所述的前体或根据权利要求11所述的粘合剂。
13. 根据权利要求12所述的制品,其还包含一种或多种粘附体。
14. 根据权利要求12所述的制品,其中所述制品为胶带。
15. 根据权利要求12所述的制品,其中所述制品为标签。
16. 根据权利要求12所述的制品,其中所述制品还包含剥离衬件。

具有低酸含量的增粘丙烯酸酯压敏粘合剂

技术领域

[0001] 本公开整体涉及粘合剂领域,更具体地涉及包含相对高含量的增粘剂的光交联压敏粘合剂领域。本公开还涉及制备高度增粘的光交联压敏粘合剂的方法。

背景技术

[0002] 粘合剂已用于多种标记、固定、保护、密封和掩蔽用途。粘合带通常包括背衬或基材以及粘合剂。一种类型的粘合剂,压敏粘合剂,对许多应用而言是尤其优选的。压敏粘合剂(PSA)为本领域中的普通技术人员所熟知,其在室温下具有某些特性,这些特性包括以下项:(1)强力且持久的粘着性,(2)不超过指压的粘附性,(3)足够的能以固定在粘附体上,以及(4)足够的内聚强度。

[0003] 已发现很好地用作压敏粘合剂的材料为经设计和配制而表现出所需粘弹性,从而使得粘着性、剥离粘附力和剪切强度达到所需平衡的聚合物。用于制备压敏粘合剂最常用的聚合物为天然橡胶、合成橡胶(如,苯乙烯/丁二烯共聚物(SBR)和苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)嵌段共聚物)、各种(甲基)丙烯酸酯(如,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯)共聚物和有机硅。

[0004] 粘着到所有类型表面的通用胶带,并且尤其是很好地粘着到低表面能基材的压敏粘合剂通常需要添加大量的增粘树脂。由溶液聚合物制备的PSA可通过适当添加交联剂或增加聚合物的分子量来补偿由于低分子量增粘树脂的存在而降低的内聚强度。然而,在可热熔加工的制剂中,聚合物必须能够在挤出机温度下充分流动,因此最大分子量受到限制。此外,与热交联剂组合以经由增加分子量和产生化学网络来产生更高的内聚强度并不总是实际的,这是由于它在热熔处理期间的潜在影响。

[0005] 已知,聚合物的交联产生聚合物网络,与它们的未交联的直链或支链对应物相比,该聚合物网络具有相当不同的机械和物理特性。例如,聚合物网络可以示出独特且非常理想的特性,诸如耐溶剂性、高内聚强度和弹性特性。

[0006] 交联聚合物可以在所需聚合物产物的形成期间原位制备。已知许多专利描述了实现有效交联机理和良好内聚强度特性的技术。因此,通过使用光化辐射处理可避免与交联材料的溶剂和大量处理相关联的问题。美国专利4,379,201(Heilmann等人)公开了用于(甲基)丙烯酸酯共聚物的光致固化中的一类聚丙烯酸官能的交联剂的示例。

[0007] 美国专利4,391,687(Vesley)和4,330,590(Vesley)描述了一类快速固化三嗪光交联剂,当其丙烯酸单体并且任选地与单烯键式不饱和单体混合,并且暴露于UV辐射时,形成交联聚丙烯酸酯。在这些共聚作用中通过(甲基)丙烯酸酯和三嗪两者形成的交联防止初始光聚合后的任何进一步处理,诸如热熔涂覆、反应性挤出或溶液涂覆工艺。然而,由于通常需要聚合物产物的进一步处理,因此更典型的是从在最终处理步骤中固化为交联材料的直链或支链聚合物开始。固化或交联步骤通常由水分、热能或光化辐射激活。已发现后者广泛的应用,尤其是在作为辐射源的紫外光线中的使用。

[0008] 在过去,已使用多种不同的材料作为使用光化辐射的交联剂,例如多官能丙烯酸

酯、苯乙酮、二苯甲酮和三嗪。然而,上述交联剂可具有某些缺点,这些缺点包括如下中的一者或者多者:高挥发性;与某些聚合物体系的不相容性;产生腐蚀性或毒性副产物;产生不期望的颜色;需要单独的光敏化合物来引发交联反应;以及对氧的高度敏感性。

[0009] 除了上述光化辐射处理之外,可以通过溶剂和热熔融涂覆技术来将丙烯酸酯PSA施加至基材。尽管广泛使用溶剂涂覆技术,但是热熔融涂覆技术可提供一些环境和经济优势。然而,与聚合物涂覆和交联同时进行的溶剂涂覆技术不同,热熔融涂覆需要按顺序进行涂覆和交联。这是由于竞争因素:如果要平滑地涂覆聚合物,则聚合物不应当是高度交联的,而聚合物需要交联以实现某些所需的性能特性,诸如例如当聚合物为PSA时的高剪切力。因此,热熔融涂覆在涂覆的聚合物交联之前进行。

[0010] 因为热熔融涂覆技术涉及大量热能和剪切,所以后续交联过程通常涉及非热能源。传统上已经电子束(e-beam)和紫外线(UV)能源,尽管电子束技术通常太耗能而不实用。因此,许多兴趣已经集中在聚合物的UV辐射交联上。

[0011] 涂覆聚合物的UV辐射交联几乎已经不排外地依赖于氢提取技术,在该技术中,例如,氢提取剂诸如例如二苯酮或蒽醌在涂覆工艺之前或期间被共混到涂覆混合物中,然后混合物暴露于适当的UV辐射。某些多官能二苯酮已经被研究作为各种光聚合体系中的光交联剂和/或光敏剂。

[0012] 另外,当增粘树脂存在于PSA制剂中(尤其以相对高的量)时,交联步骤期间大部分所暴露的UV光被增粘树脂/光交联剂体系吸收,这可导致所得的PSA的交联效率降低和内聚强度差。当辐射交联用于交联增粘PSA制剂时,增粘树脂可引起若干其它有害影响,诸如不期望的链转移反应或链终止反应。高含量增粘树脂的使用可能有利,因为其可增大压敏粘合剂的粘着性,使得其强劲地粘附于广泛的基材。增粘树脂、尤其是高含量增粘树脂的加入可能不利地影响压敏粘合剂的剪切和内聚强度并且甚至可能升高粘合剂的T_g。高含量增粘树脂的使用可能对可热熔融加工的压敏粘合剂特别不利。

[0013] 美国专利4,737,559(Kellen等人)公开了PSA,该PSA为丙烯酸酯单体和不含邻芳羟基基团的单烯键式不饱和芳族酮共聚单体的共聚物。WO-A1-97/40090(Stark等人)描述了可辐射交联组合物,其包含:a)具有可提取氢原子和能够在活化时提取氢原子的辐射可活化的交联基团的辐射交联聚合物;和b)当活化时能够取代氢原子的不可聚合的辐射可活化交联剂。WO-A1-96/35725(ANG)公开了受权利要求保护的具有高内聚强度和耐高温剪切的着色的、UV-交联的基于丙烯酸的压敏粘合剂。WO-A1-96/35725中公开的粘合剂包含与颜料和氢提取的光引发剂配混的丙烯酸共聚物,其中丙烯酸共聚物是通过将丙烯酸烷基酯和含叔胺的单体进行共聚而获得的。WO-A1-2012/044529(Satrijo等人)描述了可热熔融加工的PSA,该PSA包含:a)可热熔融加工的弹性(甲基)丙烯酸酯无规共聚物;b)至少一种增粘树脂,该增粘树脂包含每100重量份的弹性(甲基)丙烯酸酯无规共聚物大于50重量份;以及c)热塑性材料。

[0014] 高含量的烃增粘树脂的使用可以是理想的,因为其可以提高压敏粘合剂的粘着性,使得其强力地粘附于广泛的基材,尤其是具有低表面能的基材,诸如聚乙烯和聚丙烯。然而,烃增粘树脂先前已经被已知为不利地影响压敏粘合剂的剪切和内聚强度,尤其是当以获得此类高粘着性所需的含量使用时,并且可以升高粘合剂的T_g。高含量烃增粘树脂的使用可能对可热熔融加工的压敏粘合剂特别不利。

[0015] 因此,需要高度增粘的辐射交联压敏粘合剂,其克服先前提到的缺点,并且特别在升高的温度下提供高内聚强度和耐高温剪切,同时确保对各种类型基材的优异粘合性。

[0016] 本发明的压敏粘合剂、压敏粘合剂的前体和方法的其它优点将从以下描述中显而易见。

发明内容

[0017] 根据一个方面,本公开涉及可辐射交联压敏

[0018] 粘合剂前体,其包含:

[0019] a) 丙烯酸酯基体聚合物

[0020] b) 共聚(II)型光交联剂,其量为每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物大于0.1重量份;

[0021] c) 共聚供氢单体;以及

[0022] d) 烃增粘树脂,其量为每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物大于40重量份,

[0023] 并且其中a)、b)和c)的总酸含量为零或a)、b)和c)的总酸含量大于零并且不超过3%。

[0024] 根据另一方面,本公开涉及制备辐射交联压敏粘合剂的方法,该方法包括以下步骤:

[0025] a) 提供如上所述的可辐射交联的压敏粘合剂前体;以及

[0026] b) 辐射交联该可辐射交联的压敏粘合剂前体。

[0027] 在另一方面,本公开涉及如上所述的可辐射交联的压敏粘合剂前体用于制造粘合带诸如单面涂覆或双面的胶带或标签的用途。

具体实施方式

[0028] 在本公开中,为方便起见通常使用单数形式诸如“一种”、“一个”和“该/所述”。然而,应当理解,单数形式旨在包括复数含义,除非明确地或通过上下文单独称为单数。

[0029] 本发明提供了高度增粘的辐射交联压敏粘合剂,特别是在升高温度下其具有高内聚强度,同时确保对各种类型的基材,特别是低表面能(LSE)基材诸如聚乙烯和聚丙烯的优异的粘合性。特别地,本发明提供多功能高度增粘的可辐射交联PSA制剂,特别是无溶剂丙烯酸酯PSA制剂。

[0030] 所公开的前体包含丙烯酸酯基体聚合物。以每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物高于0.1重量份,特别地高于0.15重量份,更特别地高于0.3重量份的含量包含共聚(II)型光交联剂。该前体也包含共聚供氢单体。当酸性单体诸如含有羧酸、磺酸、磷酸或类似的酸官能团的那些酸性单体存在时,它们存在使得丙烯酸酯基体聚合物、共聚(II)型光交联剂和共聚供氢单体的总酸含量不超过3%,有时不超过2%,不超过1.5%,不超过1.0%或不超过0.5%;在一些情况下,这三种组分的酸含量为零。该前体也包含烃增粘树脂,其量为每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物大于40重量份;意想不到地,特定量的并具有特定酸含量的元素的这种特定组合是前体形式,其在合适的交联步骤之后提供具有有益特性的高度增粘压敏粘合剂。此类有益特性可以包括例如特别在低能量表面上的良好的剪切特性以及可热熔融加工性中的一种或多种。可以存在其它有益特性。

[0031] 因此可辐射交联的压敏粘合剂前体可以包含：

[0032] a) 丙烯酸酯基体聚合物

[0033] b) 共聚 (II) 型光交联剂,其量为每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物大于0.1重量份；

[0034] c) 共聚供氢单体；以及

[0035] d) 烃增粘树脂,其量为每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物大于40重量份，

[0036] 并且其中a)、b)和c)的总酸含量为零或a)、b)和c)的总酸含量大于零并且不超过3%。

[0037] 在一些情况下,共聚 (II) 型光交联剂为丙烯酸酯基体聚合物的组分。在其它情况下,共聚 (II) 型光交联剂与共聚供氢单体在与丙烯酸酯基体聚合物不同的聚合物中共聚。在此类情况下,附加丙烯酸酯聚合物也可以与共聚供氢单体和共聚 (II) 型光交联剂共聚。在其它情况下,共聚 (II) 型光交联剂与丙烯酸酯基体聚合物和共聚供氢单体两者共聚,使得共聚 (II) 型光交联剂为丙烯酸酯基体聚合物和也包含共聚供氢单体的不同的聚合物两者的组分。在此类情况下,附加丙烯酸酯聚合物也可以与共聚供氢单体和共聚 (II) 型光交联剂共聚。不是丙烯酸酯基体聚合物的包含共聚 (II) 型光交联剂的聚合物有时被称为交联聚合物。

[0038] 共聚供氢单体可以与丙烯酸酯基体聚合物共聚。在其它情况下,共聚供氢单体与共聚 (II) 型光交联剂共聚,该共聚 (II) 型光交联剂与共聚供氢单体在与丙烯酸酯基体聚合物不同的聚合物中共聚。在此类情况下,附加丙烯酸酯聚合物可以与共聚供氢单体和共聚 (II) 型光交联剂共聚。在其它情况下,共聚供氢单体与丙烯酸酯基体聚合物和共聚 (II) 型光交联剂两者共聚,使得聚合的供氢单体为丙烯酸酯基体聚合物和也包含共聚供氢单体的不同的聚合物两者的组分。在此类情况下,附加丙烯酸酯聚合物也可以与共聚供氢单体和共聚 (II) 型光交联剂共聚。当不是包含共聚光交联剂和共聚 (II) 型光交联剂两者的 (II) 型丙烯酸酯基共聚物的聚合物时,该聚合物可以为上面参考的交联聚合物。

[0039] 如本文所用,术语“粘合剂”是指可用于将两个粘附体粘附在一起的聚合物组合物。粘合剂的示例为压敏粘合剂。

[0040] 本领域的普通技术人员熟知,压敏粘合剂组合物具有包括以下的特性:(1) 强力且持久的粘着性,(2) 不超过指压的粘附性,(3) 足够的力量以固定在粘附体上,以及(4) 足够的内聚强度。已发现很好地用作压敏粘合剂的材料为经设计和配制而表现出所需粘弹性,从而使得粘着性、剥离粘合和剪切保持力达到所需平衡的聚合物。

[0041] 术语“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”是指来源于单体丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的酯的单体、低聚物或聚合物。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体、低聚物或聚合物在本文中统称为“(甲基)丙烯酸酯”。

[0042] 术语“酸含量”是指载有酸部分,诸如羧酸、磺酸或磷酸部分的聚合单体的总含量。除非另有说明,否则本文所述的酸含量以重量百分比计。多项目的“总酸含量”是指所有所枚举项目的载有酸部分(诸如上述的那些)的聚合单体的重量百分比。

[0043] 术语“(II)型光交联剂”是指光交联剂,该光交联剂在辐射时激发到其可以从供氢分子中提取氢原子的更高能量状态,通常在诸如Norrish II型反应的过程中,从而在供氢分子上生成能够进一步反应(诸如例如自由基加成聚合、自由基加成交联)的自由基。表达

“共聚(II)型光交联剂”是指在至少一种共聚物中作为共聚单体存在的(II)型光交联剂。该至少一种共聚物可以为丙烯酸酯基体聚合物、交联聚合物或两者。

[0044] “供氢单体”是指含有至少一个可被激发态(II)型光交联剂取代的氢原子的单体。表达“共聚供氢单体”是指在至少一种共聚物中作为共聚单体存在的供氢单体。该至少一种共聚物可以为丙烯酸酯基体聚合物、交联聚合物或两者。

[0045] “烷基”是指烷烃基的一价基团,所述烷烃为脂族烃。烷基可以为直链的、支链的、环状的或它们的组合,并通常具有1个碳原子至24个碳原子。在一些实施方案中,烷基基团含有1至18个、1至12个、1至10个、1至8个、1至6个、或1至4个碳原子。

[0046] 可辐射交联的压敏粘合剂前体可以包括丙烯酸酯基体聚合物。可以使用任何合适的丙烯酸酯基体聚合物。

[0047] 优选地,丙烯酸酯基体聚合物包含聚合形式的至少一种直链或支链(甲基)丙烯酸烷基酯单体,其中(甲基)丙烯酸烷基酯单体的直链或支链烷基优选地包含1至24个,更优选地4至20个,甚至更优选地6至18个,还更优选地8至12个碳原子。丙烯酸酯基体聚合物可以通过任何合适的方法,通过聚合上述单体的混合物来制备;合适的方法为本领域所已知。该混合物具有不超过3%的酸含量,以便提供具有不超过3%的酸含量的丙烯酸酯基体聚合物。通常,酸含量不超过2%,不超过1.5%,不超过1%,或不超过0.5%。在一个特定方面,用于本发明的丙烯酸酯基体聚合物不含丙烯酸、甲基丙烯酸和任何其它含有酸部分的单体。

[0048] 在一个优选的方面,至少一种直链或支链(甲基)丙烯酸烷基酯单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯,诸如丙烯酸正丙酯和丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯诸如丙烯酸正丁酯和丙烯酸异丁酯、丙烯酸戊酯诸如丙烯酸正戊酯和丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯诸如丙烯酸正己酯和丙烯酸异己酯、丙烯酸辛酯诸如丙烯酸异辛酯、和丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯如丙烯酸2-丙基庚酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八烷基酯诸如衍生自格尔伯特醇的C18丙烯酸酯,其可以为丙烯酸2-庚基十一烷基酯、以及它们的任何组合或混合物。

[0049] 更优选地,用于本文的至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体是选自丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸癸酯诸如丙烯酸2-丙基庚酯、丙烯酸十八烷基酯诸如丙烯酸硬脂酯和衍生自格尔伯特醇的C18丙烯酸酯,诸如丙烯酸2-庚基十一烷基酯,以及它们的任何组合和混合物。更优选地,用于本文的(甲基)丙烯酸烷基酯单体包括丙烯酸异辛酯。

[0050] 通常,用于本发明中的丙烯酸酯基体聚合物由包含50重量份至100重量份、70重量份至100重量份、80重量份至100重量份,或甚至90重量份至100重量份的至少一种直链或支链(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单体混合物制备,其中(甲基)丙烯酸烷基酯单体的直链或支链烷基优选地包含1至24个,更优选地4至20个,甚至更优选地6至18个,更优选地8至12个碳原子。

[0051] 任选地,丙烯酸、甲基丙烯酸或载有酸部分的任何其它单体中的一种或多种也可以包含在丙烯酸酯基体聚合物中,然而,基于丙烯酸酯基体聚合物的总重量,丙烯酸、甲基丙烯酸和载有酸部分的任何其它单体的组合重量为不超过3重量%,诸如不超过2重量%,不超过1.5重量%,不超过1重量%,或不超过0.5重量%。在一个具体的实施方案中,丙烯酸酯基体聚合物不含载有酸部分的单体。

[0052] 任选地,一种或多种单烯键式不饱和共聚单体可存在于用于制备丙烯酸酯基体聚

合物的(预聚合)单体混合物中,其量为0.5份至50份的共聚单体,并且因此通常与丙烯酸酯单体聚合。合适的共聚单体的示例包括(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯腈、乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、(甲基)丙烯酰胺、新癸酸乙酯基酯,

[0053] 新壬酸、新戊酸、2-乙基己酸或丙酸(例如,以商品名“Vynates”购自康涅狄格州丹伯里的联合碳化物公司(Union Carbide Corp.of Danbury,Conn.))、偏二氯乙烯、烷基乙氧基醚、乙氧基乙氧基乙基丙烯酸酯(ethoxyethoxy ethyl acrylate)和甲氧基聚乙二醇400丙烯酸酯(以商品名“NK酯AM-90G”购自新中村化学有限公司(Shin Nakamura Chemical Co.,Ltd.))以及它们的任何组合和混合物。

[0054] 当存在时,单烯键式不饱和共聚单体通常以每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物0.5重量份至25重量份、1.0重量份至15重量份、1.0重量份至8.0重量份、2.0重量份至6.0重量份,或甚至3.0重量份至5.0重量份的量使用。

[0055] 优选地,丙烯酸酯基体聚合物包含含有至少一种(甲基)丙烯酸酯单体,甚至更优选地(甲基)丙烯酸烷基酯单体的共聚物。因此,用于制备丙烯酸酯基体聚合物的预聚合混合物也优选地包含至少一种(甲基)丙烯酸酯单体,甚至更优选地(甲基)丙烯酸烷基酯单体。

[0056] 优选地,丙烯酸酯基体聚合物包含丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-丙基庚酯或丙烯酸直链或支链十八烷基酯的共聚物。丙烯酸酯基体聚合物任选地包含丙烯酸。在该情况下,基于丙烯酸酯基体聚合物的总重量,丙烯酸的含量不超过3重量%,诸如不超过2重量%、不超过1.5重量%、不超过1重量%,或不超过0.5重量%。

[0057] 在一些其它优选的方面,丙烯酸酯基体聚合物(或用于制备丙烯酸酯基体聚合物的预聚合单体混合物)还包含光交联剂,优选地共聚(II)型光交联剂。

[0058] 另外,在用于制备丙烯酸酯基体聚合物的预聚合单体混合物中可包含通常低浓度的一种或多种多官能烯键式不饱和单体。此类多官能烯键式不饱和单体的示例包括例如多官能(甲基)丙烯酸酯单体。多官能(甲基)丙烯酸酯包括三(甲基)丙烯酸酯和二(甲基)丙烯酸酯(即,含有三个或两个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物)。通常使用二(甲基)丙烯酸酯单体(即包含两个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物)。可用的三(甲基)丙烯酸酯包括例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯。可用的二(甲基)丙烯酸酯包括例如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化1,6-己二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯和氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯。特别合适的是支化剂1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)。通常二(甲基)丙烯酸酯支化剂以每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物0重量份至0.05重量份的量使用。当多官能烯键式不饱和单体中的一种或多种包含酸部分时,基于丙烯酸酯基体聚合物的总重量,含有酸部分的一种或多种多官能烯键式不饱和单体、丙烯酸单体和甲基丙烯酸单体的组合重量为不超过3重量%,诸如不超过2重量%、不超过1.5重量%、不超过1重量%,或不超过0.5重量%。

[0059] 一般来讲,用于制备丙烯酸酯基体聚合物的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,包含光引发剂。可用的光引发剂包括取代的苯乙酮(诸如苜基二甲基缩酮和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3.0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。

[0060] 用于制备丙烯酸酯基体聚合物的预聚合单体混合物也可通过热聚合或通过热聚合与辐射聚合的组合来聚合。对于热聚合,包含热引发剂。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。

[0061] 根据本发明的第一方面的可辐射交联的压敏粘合剂前体还包含共聚(II)型光交联剂。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光交联剂。

[0062] 在一些示例性方面,用于本发明的共聚(II)型光交联剂选自由不含邻芳基羟基的单和多烯键式不饱和芳族酮共聚单体构成的组,诸如公开于美国专利4,737,559(Kellen等人)中的那些。单烯键式不饱和芳族酮共聚单体的特定示例包括可共聚的光敏交联剂对丙烯酰氧基二苯甲酮(ABP)、对丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮(AEBP)、对-N-(甲基丙烯酰氧基乙基)-氨基甲酰基乙氧基二苯甲酮、4-丙烯酰氧基二乙氧基-4-氯二苯甲酮、对丙烯酰氧基苯乙酮、邻丙烯酰胺基苯乙酮、丙烯酸酯化蒽醌以及它们的任何组合或混合物。

[0063] 在一个优选的方面,用于本发明的共聚(II)型光交联剂选自对丙烯酰氧基二苯甲酮(ABP)、对丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮(AEBP)以及它们的任何组合或混合物。

[0064] 共聚(II)型光交联剂通常可以每100重量份丙烯酸酯基体聚合物(或用于制备丙烯酸酯基体聚合物的预聚合单体混合物)0.10重量份至1重量份、0.11重量份至1重量份、0.16重量份至1重量份、0.18重量份至0.70重量份,或甚至0.20重量份至0.50重量份的量使用。

[0065] 在一些情况下,共聚(II)型光交联剂可以作为共聚单体存在于丙烯酸酯基体聚合物中。在此类情况下,其与用于制备丙烯酸酯基体聚合物的预聚合单体混合物中的其它单体一起共聚。

[0066] 在其它情况下,共聚(II)型光交联剂可以作为共聚单体存在于交联聚合物,优选地丙烯酸酯交联聚合物中。此类交联聚合物是与丙烯酸酯基体聚合物不同的聚合物。

[0067] 在其它情况下,共聚(II)型光交联剂可以作为共聚单体存在于交联聚合物中,并且也可以作为共聚单体存在于丙烯酸酯基体聚合物中。

[0068] 前体组合物还包含一种或多种共聚供氢单体。可以使用任何合适的共聚供氢单体。

[0069] 示例性的共聚供氢单体包括但不限于包含至少一个可取代的氢原子的单体,该氢原子通常位于氮或氧原子的 α 位置的碳原子上,或由在聚合期间潜在保护的末端或侧链疏

基承载。

[0070] 优选地,共聚供氢单体选自包含碳原子、氮原子和氢原子的单体,其中至少一个氢原子键合到氮原子的 α 位置的碳原子。

[0071] 共聚供氢单体通常选自(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和包含至少一个氮官能团,优选地叔胺官能团的乙烯基单体,以及它们的任何组合和混合物。

[0072] 共聚供氢单体优选的示例包括N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺;N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺;N-乙基己内酰胺;N-乙基吡咯烷酮;N-异丙基(甲基)丙烯酰胺;(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯;2-[(丁基氨基)羰基]氧基]乙基(甲基)丙烯酸酯N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺;N,N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺;(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯;(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯;(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基丙酯;N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺;N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺;(甲基)丙烯酰吗啉、乙烯基乙酰胺以及它们的任何组合或混合物。更优选地,共聚供氢单体选自N,N-二甲基丙烯酰胺;(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯;(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯以及它们的任何组合或混合物。

[0073] 共聚供氢单体通常以每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物0.05重量份至10重量份、0.05重量份至5重量份、0.10重量份至3重量份,或甚至0.15重量份至2重量份的量使用。

[0074] 在一些情况下,共聚供氢单体可以作为共聚单体存在于丙烯酸酯基体聚合物中。

[0075] 在其它情况下,共聚供氢单体作为共聚单体存在于与丙烯酸酯基体聚合物不同的聚合物(诸如交联聚合物,优选地丙烯酸酯交联聚合物)中。

[0076] 在其它情况下,共聚供氢单体均作为共聚单体存在于丙烯酸酯基体聚合物和与丙烯酸酯基体聚合物不同的聚合物(诸如交联聚合物,优选地丙烯酸酯交联聚合物)中。

[0077] 组合物还包含一种或多种烃增粘树脂。可以使用任何合适的烃增粘树脂。

[0078] 一种或多种烃增粘以在前体交联时提供增粘压敏粘合剂的含量存在。相对于每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物,烃增粘树脂的典型含量为大于40重量份、大于50重量份、大于60重量份、大于70重量份,或大于80重量份。相对于每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物,烃增粘树脂的典型含量为不超过150重量份、不超过125重量份、不超过110重量份,或不超过100重量份。

[0079] 在一些具体的方面,烃增粘树脂存在于可辐射交联的压敏粘合剂前体中的量为每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物大于45重量份、50重量份或大于50重量份、60重量份或大于60重量份,或甚至80重量份或大于80重量份,或甚至100重量份或大于100重量份。在一些其它方面,相对于每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物,可辐射交联的压敏粘合剂前体包含40质量份至150质量份、60质量份至125质量份、75质量份至125质量份,或甚至80质量份至100质量份的烃增粘树脂。

[0080] 合适的烃增粘树脂包括选自萜烯、脂族C5烃、芳族C9烃、它们的(部分)氢化形式以及它们的任何组合的那些。有用的可商购获得的烃增粘树脂包括可以商品名ESCOREZ 1102、ESCOREZ 1310、ESCOREZ 2173和ESCOREZ 2203(脂族/芳族烃树脂)从德克萨斯州休斯顿的埃克森美孚公司(ExxonMobil Corp.,Houston,TX)商购获得的那些;以及可以商品名REGALITE 7100和REGALITE 9100(部分氢化烃树脂)可从田纳西州金斯波特的伊士曼

(Eastman, Kingsport, Tennessee) 商购获得的那些。

[0081] 意想不到地, 当与本文所述的其它元素一起使用时, 这些大量的烃增粘树脂形成前体, 其在交联时提供强力的粘着性, 而不具有此类树脂的任何缺点。

[0082] 优选地, 烃增粘树脂选自萜烯、脂族C5烃、芳族C9烃、它们的(部分)氢化形式及其任何组合。

[0083] 在一些情况下, 辐射前体包含交联聚合物。

[0084] 按照本公开, 本领域的技术人员将容易识别用于形成用于本文的交联聚合物的合适的组合物。用于制备用于本文的交联聚合物的示例性组合物包括但不限于包含单体混合物的那些, 该单体混合物包含选自丙烯酸单体、甲基丙烯酸单体、乙烯基酯单体以及它们的任何组合和混合物的单体。

[0085] 因此, 用于本文的交联聚合物可为(甲基)丙烯酸酯、乙烯基酯以及它们的任何组合或混合物。

[0086] 在一个优选的方面, 交联聚合物为丙烯酸酯交联聚合物。用于形成用于本文的丙烯酸酯交联聚合物的丙烯酸酯单体可与用于形成如上所述的丙烯酸酯基体聚合物的组合物相同或不同。

[0087] 在一个优选的方面, 用于本发明中的丙烯酸酯交联聚合物是由包含至少一种直链或支链(甲基)丙烯酸烷基酯单体的单体混合物制备的, 其中(甲基)丙烯酸烷基酯单体的直链或支链烷基基团优选地包含1至24个, 更优选地4至20个, 甚至更优选地6至18个, 还更优选地8至12个碳原子。

[0088] 在一个优选的方面, 至少一种直链或支链(甲基)丙烯酸烷基酯单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯诸如丙烯酸正丙酯和丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯诸如丙烯酸正丁酯和丙烯酸异丁酯、丙烯酸戊酯诸如丙烯酸正戊酯和丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯诸如丙烯酸正己酯和丙烯酸异己酯、丙烯酸辛酯诸如丙烯酸异辛基酯和丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯诸如丙烯酸2-丙基庚酯、丙烯酸十二烷基酯, 丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八烷基酯诸如丙烯酸硬脂酯和衍生自格尔伯特醇的C18丙烯酸酯及其任何组合或混合物。更优选地, 用于本文的(甲基)丙烯酸烷基酯单体选自由以下单体构成的组: 丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己酯以及它们的任何组合或混合物。更优选地, 用于本文的(甲基)丙烯酸烷基酯单体包含丙烯酸异辛酯或由丙烯酸异辛酯组成。

[0089] 在许多情况下, 共聚(II)型光交联剂和共聚供氢单体中的一种或多种作为共聚单体存在于交联聚合物中。

[0090] 用于本文的合适的共聚(II)型光交联剂如上关于丙烯酸酯基体聚合物所定义。

[0091] 优选地, 共聚(II)型光交联剂选自对丙烯酰氧基二苯甲酮(ABP)、对丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮(AEBP)以及它们的任何组合或混合物。

[0092] 用于本文的合适的共聚供氢单体如上对于丙烯酸酯基体聚合物所定义并且包括选自以下的单体: N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺; N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺; N-乙基己内酰胺; N-乙基吡咯烷酮; N-异丙基(甲基)丙烯酰胺; (甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯; 2-[(丁基氨基)羰基]氧基]乙基(甲基)丙烯酸酯; N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺; N,N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺; (甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯; (甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯; (甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基丙酯; N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯

酰胺;N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酰胺;(甲基)丙烯酸吗啉、乙烯基乙酰胺以及它们的任何组合或混合物。更优选地,用于本文的共聚供氢单体选自N,N-二甲基丙烯酸酰胺;(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯;(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯以及它们的任何组合或混合物。

[0093] 前体组合物可包含每100重量份丙烯酸酯基体聚合物0.5重量份至30重量份、0.5重量份至20重量份、1.0重量份至10重量份、或甚至2.0重量份至8.0重量份的交联聚合物,优选地丙烯酸酯交联聚合物。

[0094] 用于制备交联聚合物的预聚合单体混合物通常包含适当的引发剂。另选地,可以刚好在交联发生之前将引发剂添加到预聚合混合物中。

[0095] 对于热聚合,包含热引发剂。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。

[0096] 对于通过紫外光进行的聚合,包含光引发剂。可用的光引发剂包括上述用于丙烯酸酯基体聚合物中的那些。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,每100重量份总单体约0.01重量份至约5.0重量份,或甚至每100重量份总单体0.1重量份至0.5重量份的量使用。

[0097] 可辐射交联的压敏粘合剂前体混合物还可包含控制聚合物分子量的链转移剂作为任选的成分。有利地,链转移剂包含在用于制备丙烯酸酯基体聚合物和/或交联聚合物的(预聚合)单体混合物中。链转移剂是调控自由基聚合的物质,并且通常在本领域中是已知的。合适的链转移剂包括卤代烃(诸如四溴化碳);硫化合物诸如月桂基硫醇、丁硫醇、乙硫醇、巯基乙酸异辛酯(IOTG)、巯基乙酸2-乙基己酯、巯基丙酸2-乙基己酯、季戊四醇(3-巯基丙酸酯)、2-巯基咪唑和2-巯基乙基醚;以及溶剂,诸如乙醇和异丙醇。

[0098] 对于本领域技术人员将显而易见的是,根据本发明的可辐射交联的压敏粘合剂前体混合物还可包含多种附加的添加剂,这取决于所得交联压敏粘合剂的设想特性。示例性的附加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,用于本文的附加添加剂为不可聚合的添加剂。对于本领域技术人员将显而易见的是,用于本文的附加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。

[0099] 在可辐射交联的压敏粘合剂前体的有利方面,选择丙烯酸酯基体聚合物、共聚(II)型光交联剂、共聚供氢单体和烃增粘剂的量,以提供通过辐射交联,优选地UV辐射交联获得的辐射交联压敏粘合剂,当根据静态剪切测试ASTM D3654测量时,可辐射交联的压敏粘合剂前体在70°C下的静态剪切为至少2000分钟,优选地至少4000分钟,更优选地至少6000分钟,甚至更优选地至少8000分钟,还更优选地至少10000分钟。

[0100] 在有利的方面,70°C下的静态剪切是在涂覆在衬件上并且施加至基材上的UV交联压敏粘合剂层上测量的,其中压敏粘合剂层的厚度在约25 μm 和约100 μm 之间变化,并且其中UV交联通常以150-1200 mJ/cm^2 的总UV(UV-A、UV-B和UV-C的总和;用购自EIT有限公司(EIT inc.)的Power Puck测量)操作的,来自中压UV灯的800 mJ/cm^2 UV对应于250 mJ/cm^2 UV-B光线和50 mJ/cm^2 UV-C。

[0101] 根据本发明的一个优选方面,可辐射交联的压敏粘合剂前体包含:

[0102] a) 丙烯酸酯基体聚合物;

[0103] b) 每100重量份丙烯酸酯基体聚合物0.1重量份至1重量份,0.11重量份至1重量份,0.16重量份至1重量份,0.18重量份至0.70重量份,或甚至0.20重量份至0.50重量份的交联(II)型光交联剂;

[0104] c) 每100重量份丙烯酸酯基体聚合物0.05重量份至30重量份,0.05重量份至10重量份,0.05重量份至5重量份,0.10重量份至3重量份,或甚至0.15重量份至2重量份的共聚供氢单体;以及

[0105] d) 每100重量份丙烯酸酯基体聚合物40重量份至150重量份、45重量份至125重量份,或甚至60重量份至100重量份的烃增粘树脂,并且其中

[0106] 并且其中a)、b)和c)的总酸含量为零或a)、b)和c)的总酸含量大于零并且不超过3%。

[0107] 有利地,可辐射交联的压敏粘合剂前体是可热熔融加工的。然而,本发明不限于此类可辐射交联的压敏粘合剂前体,因此根据另一个有利的方面,可辐射交联的压敏粘合剂前体可作为溶剂型粘合剂体系(因此其为可溶剂加工的)或作为水基体系而提供。

[0108] 可热熔融加工的可辐射交联的压敏粘合剂前体通常为热熔融混合的共混物,其包含丙烯酸酯基体聚合物、每100重量份丙烯酸酯基体聚合物大于0.10重量份的量的共聚供氢单体和每100重量份丙烯酸酯基体聚合物大于40重量份的量的增粘树脂。通常,可热熔融加工的可辐射交联的压敏粘合剂前体还可包含热塑性材料。

[0109] 可以通过多种热熔融技术来制备可热熔融加工的可辐射交联的压敏粘合剂前体。通常,该方法包括提供热熔融混合装置;提供丙烯酸酯基体聚合物、每100重量份丙烯酸酯基体聚合物大于0.10重量份的量的共聚(II)型光交联剂、共聚供氢单体;并且以每100重量份丙烯酸酯基体聚合物大于40重量份的量提供增粘树脂;混合热熔融混合装置中的丙烯酸酯基体聚合物、共聚(II)型光交联剂、共聚供氢单体和增粘树脂,以制备热熔融共混物,从热熔融混合装置取出共混物以形成可热熔融加工的压敏粘合剂。

[0110] 如下所述,可在热熔融共混物中包含多种附加的添加剂,其包括一种或多种增塑剂、交联剂、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/或无机填料颗粒等。任选地,可以向热熔融共混物中添加低含量的增塑剂(例如低于约10重量份)。描述为“增塑剂”的多种可商购获得的材料都是合适的,只要所添加的增塑剂与热熔融共混物的其它组分相容即可。代表性的增塑剂包括己二酸二烷基酯、己二酸二(2-乙基己基)酯、二丁氧基乙氧基乙基形式和己二酸二丁氧基乙氧基乙酯。

[0111] 使用多种热熔融混合设备的多种热熔融混合技术适于制备可热熔融加工的压敏粘合剂前体和可热熔融加工的压敏粘合剂。既可以使用间歇混合设备又可以使用连续混合设备。间歇式方法的示例包括使用BRABENDER(例如,可从新泽西州南哈肯萨克C.W.布拉本德仪器公司(C.W.Brabender Instruments, Inc.; South Hackensack, NJ)商购获得的BRABENDER PREP CENTER)或BANBURY内混及辊磨设备(例如,可从康涅狄格州安索尼亚法雷尔公司(Farrel Co.; Ansonia, CN)商购获得的设备)的那些方法。连续方法的示例包括单螺杆挤出、双螺杆挤出、圆盘挤出、往复式单螺杆挤出、销钉机简单螺杆挤出、行星式挤出和环挤出。连续方法可以采用分配元件、销钉混合元件、静态混合元件和分散元件诸如MADDOCK

混合元件和SAXTON混合元件。可使用单个热熔融混合装置或者可使用热熔融混合设备的组合来制备热熔融共混物和可热熔融加工的压敏粘合剂。在一些实施方案中,可能期望的是使用多于一件热熔融混合设备。例如,可以使用一台挤出机(诸如例如单螺杆挤出机)来热熔融处理包含在热塑性小袋内的可热熔融加工的弹性体(甲基)丙烯酸酯无规共聚物。该挤出机的输出可以被进给到第二挤出机(例如双螺杆挤出机)中以与附加的组分热熔融混合。上述热熔融共混物在完成热熔融共混过程时用来形成可热熔融加工的压敏粘合剂。

[0112] 将热熔融混合的输出涂覆到基材上以形成粘合剂层。如果使用间歇装置,则可以从装置取出热熔融共混物,置于热熔融涂布机或挤出机中并且涂覆到基材上。如果使用挤出机来制备热熔融共混物,则可以将共混物直接挤出到基材上以连续的形成方法形成粘合剂层。在连续形成方法中,可以将粘合剂拉出膜模具并且随后接触移动的塑料幅材或其它合适的基材。如果粘合剂为胶带的一部分,则基材可为胶带背衬。在一些方法中,将胶带背衬材料与粘合剂从膜模具共挤出并且然后将多层构造冷却而在单个涂覆步骤中形成胶带。如果粘合剂为转印带,则粘合剂层可为自支撑膜,并且基材可为剥离衬件或其它剥离基材。形成后,可通过使用直接方法(例如冷却辊或水浴)和间接方法(例如空气或气体喷射)两者骤冷来使粘合剂层或膜硬化。

[0113] 然而在本发明的可替代的方面,可使用本领域熟知的任何其它的常规技术(诸如例如,溶液涂覆、共挤出涂覆、无溶液涂覆水性涂料以及它们的任何组合)来涂覆可辐射交联的压敏粘合剂前体。

[0114] 然后将所得可辐射交联的压敏粘合剂前体层暴露于合适的辐射,特别是暴露于高强度UV辐射而进行交联步骤,以实现交联。通常,使用具有介于250纳米(nm)至400nm之间的发射光谱和介于约0.1mW/cm²至约1000mW/cm²之间的强度的公知的UV灯通过暴露于高强度紫外线(UV)辐射来进行交联步骤。

[0115] 根据另一个方面,本发明涉及制备辐射交联压敏粘合剂的方法,该方法包括以下步骤:

[0116] a) 提供如上所述的可辐射交联的压敏粘合剂前体;以及

[0117] b) 辐射交联该可辐射交联的压敏粘合剂前体。

[0118] 可使用配制压敏粘合剂制剂的领域的技术人员所公知的技术来获得根据本发明的可辐射交联的压敏粘合剂前体。可以常规的方式,使用例如溶液、本体或乳剂聚合技术来获得聚合物前体。可有利地使用本体或溶液聚合利用热或UV技术来获得丙烯酸酯基体聚合物。可有利地使用溶液聚合获得交联聚合物,之后汽提溶剂从而形成聚合物熔体。

[0119] 根据(II)型光交联剂和/或供氢单体是否与丙烯酸酯基体聚合物和/或与交联聚合物共聚,各种预聚合制剂和对应的单体混合物根据本说明书对于本领域的技术人员来说将容易变得显而易见。

[0120] 通常,丙烯酸酯基体聚合物的聚合步骤是通过暴露于紫外线(UV)辐射来实现的,如美国专利4,181,752(Kellen等人)中所述。在一些实施中,使用其发射光谱的60%以上或75%以上在280纳米至400纳米(nm)之间、强度在约0.1mW/cm²至约25mW/cm²之间的紫外线黑光灯来进行聚合。

[0121] 具有共聚(II)型光交联剂的聚合物(即丙烯酸酯基体聚合物和/或交联聚合物)的重均分子量可有利地在约50,000至约3,000,000,或100,000至约1,800,000,并且更典型地

约200,000至约1,500,000的范围内。

[0122] 在一个有利的方面,制备辐射交联压敏粘合剂的方法包括以下步骤:

[0123] a) 提供如上所述的可辐射交联的压敏粘合剂前体;以及

[0124] b) 辐射交联该可辐射交联的压敏粘合剂前体。

[0125] 根据一个示例性方面,制备辐射交联压敏粘合剂的方法包括以下步骤:

[0126] a) 提供丙烯酸酯基体;

[0127] b) 提供共聚 (II) 型光交联剂,其量为每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物大于0.10重量份、大于0.15重量份,或大于0.30重量份;

[0128] c) 提供共聚供氢单体;

[0129] d) 提供烃增粘树脂,其量为每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物大于40重量份;

[0130] e) 混合丙烯酸酯基体聚合物、共聚 (II) 型光交联剂、共聚供氢单体和烃增粘树脂,从而形成可辐射交联的压敏粘合剂前体;以及

[0131] f) 辐射交联,优选地UV辐射交联该可辐射交联的压敏粘合剂前体,从而形成辐射交联的压敏粘合剂,

[0132] 并且其中a)、b)和c)的总酸含量为零或a)、b)和c)的总酸含量大于零并且不超过3%。

[0133] 在制备辐射交联压敏粘合剂的方法的一个特定方面,共聚 (II) 型光交联剂和/或共聚供氢单体与丙烯酸酯基体聚合物和/或与交联聚合物,优选地与丙烯酸酯基体聚合物不同的丙烯酸酯交联聚合物进行共聚。

[0134] 在制备辐射交联压敏粘合剂的方法的另一个特定方面,共聚 (II) 型光交联剂和/或共聚供氢单体与丙烯酸酯基体聚合物共聚。

[0135] 在制备辐射交联压敏粘合剂的方法的另一个特定方面,共聚 (II) 型光交联剂和/或共聚供氢单体与交联聚合物,优选地丙烯酸酯交联聚合物共聚。

[0136] 在制备辐射交联压敏粘合剂的方法的优选的实施中,选择丙烯酸酯基体聚合物、共聚 (II) 型光交联剂、共聚供氢单体和烃增粘剂的量,以提供通过辐射交联,优选地UV辐射交联获得的辐射交联压敏粘合剂,当根据静态剪切测试ASTM D3654测量时,可辐射交联的压敏粘合剂前体在70°C下的静态剪切为至少2000分钟,优选地至少4000分钟,更优选地至少6000分钟,甚至更优选地至少8000分钟,还更优选地至少10000分钟。

[0137] 在制备辐射交联压敏粘合剂的方法的一个有利的方面,70°C下的静态剪切是在涂覆在基材上的UV交联压敏粘合剂层上测量的,其中压敏粘合剂层的厚度通常介于约25 μm 至约100 μm 之间,并且其中UV交联通常以150–1200 mJ/cm^2 的总UV(用购自EIT有限公司(EIT inc.)的Power Puck测量的UV-A、UV-B和UV-C的总和)操作的。有利地,制备辐射交联压敏粘合剂的方法包括以下步骤:熔融混合丙烯酸酯基体聚合物、共聚 (II) 型光交联剂、共聚供氢单体和烃增粘剂,从而形成可热熔融加工的可辐射交联的压敏粘合剂前体。

[0138] 根据本发明的另一个方面,提供了通过将如上所述的可辐射交联的压敏粘合剂前体进行辐射交联而可获得的辐射交联压敏粘合剂。

[0139] 在另一个方面,提供了如上所述涂覆在基材上的辐射交联压敏粘合剂,其中辐射交联压敏粘合剂涂层优选地具有至少25 μm ,至少40 μm ,50 μm 或大于50 μm ,70 μm 或大于70 μm ,80 μm 或大于80 μm ,90 μm 或大于90 μm ,或甚至100 μm 或大于100 μm 的厚度。

[0140] 有利地,如上所述的辐射交联压敏粘合剂是可热熔融加工的。

[0141] 可有利地使用本发明的辐射交联压敏粘合剂和辐射交联压敏粘合剂前体,特别是热熔融体和可溶液加工的粘合剂和前体,以制备各种胶带和制品。许多这些胶带和制品包含背衬或其它基材以支撑粘合剂的层。其它胶带和制品不含背衬或基材层并且因此为自支撑粘合剂层。双面胶带为此类粘合剂制品的一个示例。双面胶带也称“转印带”,为在两个暴露的表面上均具有粘合剂的胶带。在一些转印带中,暴露表面只是单个粘合剂层的两个表面。其它转印带为具有至少两层相同或不同的粘合剂层的多层转印带,并且在某些情况下为非粘合剂层的中间层。例如,多层转印带可为具有粘合剂层、膜层以及另一粘合剂层的3层构造。膜层可以提供操作和/或撕裂强度或其它所需特性。在本公开中,制备包含一个自支撑的压敏粘合剂层的双面粘合剂。

[0142] 由于该双面粘合剂是自支撑的,因此其必须具有足够的操作强度以在不存在支撑层的情况下操作。然而,在许多方面,期望粘合剂层可易于撕裂,也就是说,粘合剂层可以在不使用切割工具诸如小刀、剪刀或剃刀刀片的情况下易于用手撕开。

[0143] 有利地,可使用本公开中描述的方法来形成多种粘合剂制品。在这些粘合剂制品中有胶带,包括转印带。如上所述,转印带可为在两个暴露的表面上均具有粘合剂的自支撑粘合剂膜。转印带被广泛用在印刷和造纸工业中以制造纸幅自动接头,并被工业和消费者用于多种粘结、安装和消光应用中。

[0144] 转印带可以通过特别地将上述热熔融共混物热熔融涂覆到剥离表面诸如剥离衬件上来制备。“剥离衬件”是熟知的膜制品,其对粘合剂,尤其是压敏粘合剂具有低亲和力。已知多种剥离衬件并且适于与本公开的压敏粘合剂一起使用。示例性剥离衬件包括由纸材(例如牛皮纸)或聚合物材料(例如,聚烯烃(诸如聚乙烯或聚丙烯)、乙烯乙酸乙烯酯、聚氨酯、聚酯(诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯)等)制备的那些剥离衬件。至少一些剥离衬件涂覆有剥离剂层,诸如含有机硅的材料或含碳氟化合物的材料。示例性的剥离衬件包括但不限于可以商品名“T-30”和“T-10”从弗吉尼亚州马丁斯维尔的CP膜公司(CP Film, Martinsville, Va.)商购获得的衬件,该衬件在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上具有有机硅剥离涂层。衬件可以在其表面上具有微观结构,该微观结构赋予粘合剂以在粘合剂层的表面上形成微观结构。然后可以移除衬件,使具有微观结构化表面的粘合剂层暴露。

[0145] 在许多转印带实施方案中,期望转印带是手可撕裂的,也就是说,所分配的粘合剂可以在不需要切割转印带的情况下用手撕开。当转印带从无刀片的手持分配器(诸如可购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)的SCOTCH ATG分配器)分配时尤其如此。本公开的压敏粘合剂不仅具有转印带所需的操作强度,而且通常是可手撕的。

[0146] 因此,并且在另一个方面,本发明涉及如上所述的用于制造胶带,优选地双面带的可辐射交联的压敏粘合剂前体的使用。

[0147] 项目1为一种可辐射交联的压敏粘合剂前体,其包含:

[0148] a) 丙烯酸酯基体聚合物

[0149] b) 共聚(II)型光交联剂,其量为每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物大于0.1重量份;

[0150] c) 共聚供氢单体;以及

[0151] d) 烃增粘树脂,其量为每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物大于40重量份,

[0152] 并且其中a)、b)和c)的总酸含量为零或a)、b)和c)的总酸含量大于零并且不超过3%。

[0153] 项目2为根据项目1所述的前体,其中共聚(II)型光交联剂的量为每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物大于0.15重量份,或大于0.30重量份。

[0154] 项目3为根据项目1或2中任一项所述的前体,其中选择丙烯酸酯基体聚合物、共聚(II)型光交联剂、共聚供氢单体和烃增粘剂的量,以提供通过辐射交联,优选地UV辐射交联获得的辐射交联压敏粘合剂,当根据静态剪切测试ASTM D3654测量时,可辐射交联的压敏粘合剂前体在70°C下的静态剪切为至少2000分钟,优选地至少4000分钟,更优选地至少6000分钟,甚至更优选地至少8000分钟,还更优选地至少10000分钟。

[0155] 项目4为根据项目3所述的前体,其中70°C下的静态剪切是在涂覆在基材上的UV交联压敏粘合剂层上测量的,其中压敏粘合剂层的厚度通常介于约25 μm 至约100 μm 之间,并且其中UV交联通常以150-1200 mJ/cm^2 的总UV(用来自EIT公司的Power Puck测量的UV-A、UV-B和UV-C的总和)操作的。

[0156] 项目5为根据前述项目中任一项所述的前体,其中增粘树脂的量为每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物大于45重量份,优选地50重量份或大于50重量份,更优选地60重量份或大于60重量份,更优选地80重量份或大于80重量份,甚至更优选地100重量份或大于100重量份。

[0157] 项目6为根据前述项目中任一项所述的前体,其包含:

[0158] a) 丙烯酸酯基体聚合物;

[0159] b) 每100重量份丙烯酸酯基体聚合物0.1重量份至1重量份,0.11重量份至1重量份,0.16重量份至1重量份,0.18重量份至0.70重量份,或甚至0.20重量份至0.50重量份的交联(II)型光交联剂;

[0160] c) 每100重量份丙烯酸酯基体聚合物0.05重量份至30重量份,0.05重量份至10重量份,0.05重量份至5重量份,0.10重量份至3重量份,或甚至0.15重量份至2重量份的共聚供氢单体;以及

[0161] d) 每100重量份丙烯酸酯基体聚合物40重量份至100重量份,40重量份至80重量份,或甚至50重量份至60重量份的烃增粘树脂。

[0162] 并且其中a)、b)和c)的总酸含量为零或a)、b)和c)的总酸含量大于零并且不超过3重量%,任选地不超过2重量%,不超过1.5重量%,不超过1重量%或不超过0.5重量%。

[0163] 项目7为根据前述项目中任一项所述的前体,其包含:

[0164] a) 丙烯酸酯基体聚合物

[0165] b) 基于丙烯酸酯基体聚合物的重量,0.10重量%至1重量%,0.10重量%至0.5重量%,0.15重量%至0.30重量%的共聚(II)型光交联剂。

[0166] c) 基于丙烯酸酯基体聚合物的重量,0.05重量%至30重量%,0.05重量%至10重量%,0.05重量%至5重量%,0.1重量%至3重量%,或甚至0.15重量%至2重量%的共聚供氢单体。

[0167] b) 基于丙烯酸酯基体聚合物的重量,40重量%至150重量%,45重量%至100重量%,或甚至60重量%至80重量%的烃增粘树脂。

[0168] 并且其中a)、b)和c)的总酸含量为零或a)、b)和c)的总酸含量大于零并且不超过3

重量%，任选地不超过2重量%，不超过1.5重量%，不超过1重量%或不超过0.5重量%。

[0169] 项目8为根据前述项目中任一项所述的前体，其中丙烯酸酯基体聚合物是由包含至少一种直链或支链(甲基)丙烯酸烷基酯单体的可聚合混合物获得的，其中(甲基)丙烯酸烷基酯单体的直链或支链烷基基团优选地包含1至24个，更优选地4至20个，甚至更优选地6至18个，还更优选地8至12个碳原子。

[0170] 项目9为根据项目8所述的前体，其中直链或支链(甲基)丙烯酸烷基酯单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯诸如丙烯酸正丙酯和丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯诸如丙烯酸正丁酯和丙烯酸异丁酯、丙烯酸戊酯诸如丙烯酸正戊酯和丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯诸如丙烯酸正己酯和丙烯酸异己酯、丙烯酸辛酯诸如丙烯酸异辛基酯和丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯(诸如丙烯酸2-丙基庚酯)、丙烯酸十二烷基酯，丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八烷基酯诸如丙烯酸硬脂酯和衍生自格尔伯特醇的C18丙烯酸酯，诸如2-庚基十一烷醇。项目10为根据项目8或9中任一项所述的前体，其中(甲基)丙烯酸烷基酯单体选自丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-丙基庚酯以及它们的任何组合或混合物。

[0171] 项目12为根据前述项目中任一项所述的前体，其中丙烯酸酯基体聚合物包含共聚(II)型光交联剂。

[0172] 项目13为根据前述项目中任一项所述的前体，其还包含与丙烯酸基聚合物不同的第二聚合物，该第二聚合物包含共聚(II)型光交联剂和共聚供氢单体中的一种或多种，并且任选地还包含一种或多种丙烯酸单体。

[0173] 项目13为根据前述项目中任一项所述的前体，其中丙烯酸酯基体聚合物包含丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-丙基庚酯、丙烯酸支链十八烷基酯，诸如衍生自如2-庚基十一烷醇的格尔伯特醇的C-18丙烯酸酯，或它们的任何组合或混合物与任选的丙烯酸的共聚物。

[0174] 项目14为根据前述项目中任一项所述的前体，其中共聚(II)型光交联剂选自单烯键式不饱和芳族酮，并且优选地选自对丙烯酰氧基二苯甲酮(ABP)，对丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮(AEBP)、对-N-(甲基丙烯酰氧基乙基)-氨基甲酰基乙氧基二苯甲酮、4-丙烯酰氧基二乙氧基-4-氯二苯甲酮、对丙烯酰氧基苯乙酮、邻丙烯酰胺基苯乙酮、丙烯酸酯化蒽醌以及它们的任何组合或混合物。

[0175] 项目15为根据前述项目中任一项所述的前体，其中共聚(II)型光交联剂选自对丙烯酰氧基二苯甲酮(ABP)、对丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮(AEBP)以及它们的任何组合或混合物。

[0176] 项目16为根据前述项目中任一项所述的前体，其中共聚供氢单体选自包含氮原子、氧原子或硫原子的 $\alpha\alpha$ 位置的碳原子上的至少一个氢原子的单体。更优选地，共聚供氢单体选自(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和包含至少一个氮官能团(氮官能团优选为叔胺官能团)的乙烯基单体

[0177] 项目17为根据前述项目中任一项所述的前体，其中共聚供氢单体选自N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺；N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺；N-乙基己内酰胺；N-乙基吡咯烷酮；N-异丙基(甲基)丙烯酰胺；(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯；2-[(丁基氨基)羰基]乙基(甲基)丙烯酸酯；N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺；N,N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺；(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯；(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯；(甲基)丙烯

酸N,N-二乙基氨基丙酯;N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺;N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺;(甲基)丙烯酰吗啉、乙烯基乙酰胺以及它们的任何组合或混合物。优选地,用于本文的共聚供氢单体选自N,N-二甲基丙烯酰胺;(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯;(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯以及它们的任何组合或混合物。

[0178] 项目18为根据前述项目中任一项所述的前体,其中共聚供氢单体选自(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯;(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯;(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基丙酯;(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯以及它们的任何组合。

[0179] 项目19为根据前述项目中任一项所述的前体,其中共聚(II)型光交联剂与丙烯酸酯基体聚合物共聚。

[0180] 项目20为根据前述项目中任一项所述的前体,其中共聚(II)型光交联剂与不同于丙烯酸酯基体聚合物的交联聚合物共聚。

[0181] 项目21为根据前述项目中任一项所述的前体,其中共聚供氢单体与丙烯酸酯基体聚合物共聚。

[0182] 项目22为根据前述项目中任一项所述的前体,其中共聚供氢单体与不同于丙烯酸酯基体聚合物的交联聚合物共聚。

[0183] 项目23为根据前述项目中任一项所述的前体,其中共聚(II)型光交联剂和共聚供氢单体与丙烯酸酯基体聚合物共聚。

[0184] 项目24为根据前述项目中任一项所述的前体,其中共聚(II)型光交联剂和共聚供氢单体与不同于丙烯酸酯基体聚合物的交联聚合物共聚。

[0185] 项目25是根据项目20至24中任一项所述的前体,其中交联聚合物为丙烯酸酯交联聚合物。

[0186] 项目26为根据项目20至25中任一项所述的前体,其中交联聚合物是由包含至少一种直链或支链(甲基)丙烯酸烷基酯单体的可聚合混合物获得的,其中(甲基)丙烯酸烷基酯单体的直链或支链烷基基团优选地包含1至24个,更优选地4至20个,甚至更优选地6至15个,还更优选地6至10个碳原子。

[0187] 项目27为根据项目26所述的前体,其中直链或支链(甲基)丙烯酸烷基酯单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯,诸如丙烯酸正丙酯和丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯诸如丙烯酸正丁酯和丙烯酸异丁酯、丙烯酸戊酯诸如丙烯酸正戊酯和丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯诸如丙烯酸正己酯和丙烯酸异己酯、丙烯酸辛酯诸如丙烯酸异辛酯、和丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯如丙烯酸2-丙基庚酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八烷基酯诸如丙烯酸硬脂酯以及衍生自格尔伯特醇的C18丙烯酸酯如2-庚基十一醇。

[0188] 项目28为根据项目20至27中任一项所述的前体,其中交联聚合物由包含选自丙烯酸异辛酯和丙烯酸2-乙基己酯的单体的可聚合混合物获得。

[0189] 项目29为根据项目24至28中任一项所述的前体,其中交联聚合物由可聚合混合物获得,所述可聚合混合物具有的酸含量为零,或具有的酸含量大于零,但是不超过3%,任选地不超过2%,或1.5%,或1%,或0.5%。

[0190] 项目30为根据前述项目中任一项所述的前体,其中烃增粘树脂选自萜烯、脂族C5烃、芳族C9烃,前述中任一种的部分氢化形式、前述中任一种的完全氢化形式以及它们的任何组合。

[0191] 项目31是根据前述项目中任一项所述的前体,其中炔增粘树脂选自C5炔树脂至C9炔树脂。

[0192] 项目32为根据前述项目中任一项所述的前体,其是可热熔融加工的。

[0193] 项目33为一种辐射交联压敏粘合剂,其可通过将根据项目1至32中任一项所述的前体进行交联获得。

[0194] 项目34为根据项目33所述的辐射交联压敏粘合剂,其涂覆在基材上从而形成交联压敏粘合剂层,其中辐射交联压敏粘合剂层优选地具有至少25 μm ,50 μm 或大于50 μm ,70 μm 或大于70 μm ,80 μm 或大于80 μm ,90 μm 或大于90 μm ,100 μm 或甚至大于100 μm 的厚度。

[0195] 项目35为根据项目33或34中任一项所述的辐射交联压敏粘合剂,其是可热熔融加工的。

[0196] 项目36为一种制备辐射压敏粘合剂的方法,其包括以下步骤:

[0197] a) 提供根据项目1至31中任一项所述的辐射交联压敏粘合剂前体;以及

[0198] b) 辐射交联该可辐射交联的压敏粘合剂前体。

[0199] 项目37为根据项目36所述的方法,其包括以下步骤:

[0200] a) 提供丙烯酸酯基体聚合物

[0201] b) 提供共聚(II)型光交联剂,其量为每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物大于0.1重量份,典型地大于0.15重量份,更典型地大于0.30重量份;

[0202] c) 提供共聚供氢单体;

[0203] d) 提供炔增粘树脂,其量为每100重量份的丙烯酸酯基体聚合物大于40重量份;

[0204] e) 混合丙烯酸酯基体聚合物、共聚(II)型光交联剂、共聚供氢单体和炔增粘树脂,从而形成可辐射交联的压敏粘合剂前体;以及

[0205] f) 辐射交联,优选地UV辐射交联该可辐射交联的压敏粘合剂前体,从而形成辐射交联压敏粘合剂,

[0206] 并且其中a)、b)和c)的总酸含量为零或a)、b)和c)的总酸含量不超过3重量%,任选地不超过2重量%,不超过1.5重量%,不超过1重量%或不超过0.5重量%。

[0207] 项目38为根据项目36或37中任一项所述的方法,其中共聚(II)型光交联剂与丙烯酸酯基体聚合物共聚。

[0208] 项目39为根据项目36至38中任一项所述的方法,其中共聚(II)型光交联剂与不同于丙烯酸酯基体聚合物的交联聚合物共聚。

[0209] 项目40为根据项目36至39中任一项所述的方法,其中共聚供氢单体与丙烯酸酯基体聚合物共聚。

[0210] 项目41为根据项目36至40中任一项所述的方法,其中共聚供氢单体与不同于丙烯酸酯基体聚合物的交联聚合物共聚。

[0211] 项目42为根据项目36至41中任一项所述的方法,其中共聚(II)型光交联剂和共聚供氢单体与丙烯酸酯基体聚合物共聚。

[0212] 项目43为根据项目36至42中任一项所述的方法,其中共聚(II)型光交联剂和共聚供氢单体与不同于丙烯酸酯基体聚合物的交联聚合物共聚。

[0213] 项目44为根据项目38至43中任一项所述的方法,其中交联聚合物为丙烯酸酯交联聚合物。

[0214] 项目45为根据项目36至44中任一项所述的方法,其中选择丙烯酸酯基体聚合物、共聚(II)型光交联剂、共聚供氢单体和烃增粘剂的量,以提供通过辐射交联,优选地UV辐射交联获得的辐射交联压敏粘合剂,当根据静态剪切测试ASTM D3654测量时,可辐射交联的压敏粘合剂前体在70℃下的静态剪切为至少2000分钟,优选地至少4000分钟,更优选地至少6000分钟,甚至更优选地至少8000分钟,还更优选地至少10000分钟。

[0215] 项目46为根据项目45所述的方法,其中70℃下的静态剪切是在涂覆在基材上的UV交联压敏粘合剂层上测量的,其中压敏粘合剂层的厚度为约100 μm ,并且其中UV交联通常以150-1200 mJ/cm^2 的总UV(UV-A、UV-B和UV-C的总和;用购自EIT有限公司(EIT inc.)的Power Puck测量)操作的。

[0216] 项目47为根据项目36至46中任一项所述的方法,其包括以下步骤:熔融混合丙烯酸酯基体聚合物、共聚(II)型光交联剂、共聚供氢单体和烃增粘树脂,从而形成可热熔加工的可辐射交联的压敏粘合剂前体。

[0217] 项目48为根据项目1至32中任一项所述的可辐射交联的压敏粘合剂前体用于制造胶带,优选地单面或双面带或标签的用途。

[0218] 实施例:

[0219] 本发明通过以下实施例进一步说明。这些实施例仅用于说明性目的,不意味着限制所附权利要求的范围。

[0220] 测试方法

[0221] 除非另外指明,在测试之前所有粘合剂在环境条件(23℃ \pm 2℃和50% \pm 5%相对湿度)下进行12小时的调节。另选地,如实施例中所示,粘合剂在测试前在70℃的空气循环烘箱中进行一周的老化。

[0222] 1. 不锈钢(SS)上的静态剪切强度:

[0223] 静态剪切强度测试方法确定压敏粘合带在并行施加至胶带和基材的表面的恒定的负载下保持粘附的能力。该测试根据ASTM D 3654进行。

[0224] 在不锈钢板上测量静态剪切强度,该不锈钢板具有尺寸为50mm乘125mm(并且最小厚度为1.1mm)的光亮退火表面(根据规范ASTM A666)。在使用之前,通过用不含棉绒的纸擦拭面板来清洁不锈钢板,先用甲基乙基酮(MEK)擦拭,随后用正庚烷擦拭,并且最后用甲基乙基酮(MEK)进行另一次擦拭。每次通过溶剂擦拭面板,直到干燥。

[0225] 通过使用在平行平面上保持两个单刃剃刀刀片的试样切割器从胶带上切下1英寸(2.54cm)宽的粘合剂条,所述刀片间隔开1英寸(2.54cm)。然后将该粘合剂条放置在清洁的不锈钢板上覆盖1英寸 \times 1英寸(2.54cm \times 2.54cm)面积的不锈钢板。然后使用2kg的手持橡胶覆盖的手动辊以大约10mm \pm 0.4mm/s的速率在每个方向内将该粘合剂条滚压两次。在20分钟的停留时间之后进行该测试。对于在室温下的静态剪切测试,使用1kg重量作为静态负载,并且将测试样品在环境条件(23℃ \pm 2℃和50% \pm 5%相对湿度)下的空调房间内放置自动计时装置上。对于在70℃下的静态剪切测试,使用500克重量作为静态负载,并且将测试样品在70℃的空气循环烘箱中放置自动计时装置上。记录负载下降的时间(min)。当负载在10000分钟后没有下降时,测试为不连续的,并且结果被识别为10000+。记录的数据为三次测量的平均值。

[0226] 2. 180°剥离粘附力

[0227] 根据ASTM名称:D3330/D330M-04测量180°剥离粘附力。通过抵靠不锈钢、聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)测试基材来测量180°剥离粘附力。不锈钢板具有光亮退火表面(根据规范ASTM A666,类型302或304)。PE测试面板为PE覆盖的铝面板,其通过选择具有与铝面板相似尺寸的13密耳厚(330微米)的聚乙烯膜来制备,聚乙烯膜由可以商品名“VORIDIAN POLYETHYLENE 1550P”购自美国田纳西州金斯波特的伊士曼化工有限公司(Eastman Chemical Co.(Kingsport,Tenn.,USA))的聚乙烯(PE)球剂来制备,并且将具有粘合剂膜的PE膜固定到铝面板。

[0228] 除非另外指明,否则所选择的PE的测试表面为平滑表面侧。PP测试面板为以商品名SIMONA DWST从ROCHOLL有限公司获得的未着色面板。在使用之前,通过用不含棉绒的纸擦拭测试面板来清洁不锈钢板,先用甲基乙基酮(MEK)擦拭,随后用正庚烷擦拭,并且最后用甲基乙基酮(MEK)进行另一次擦拭。每次通过溶剂擦拭面板,直到干燥。用的异丙醇(IPA)和水的90/10混合物清洁PP面板一次。PE覆盖的铝面板未清洁。

[0229] 在设定为环境条件(23°C+/-2°C和50%+/-5%相对湿度)的气候室内,使用固定两个单刃剃刀刀片的试样切割机,在粘合剂的平行平面中,从调节样品上切下1英寸(2.54cm)宽约300mm长的粘合剂条。在无压力的情况下,将该条放置在(清洁的)测试面板上,之后使用2kg的手持橡胶覆盖的手动辊以10mm+/-0.5mm/s的速率将该条固定到测试面板上,在每个方向上进行2遍。在气候室中,20分钟的停留时间之后,使用FP-2255剥离测试机(由赛普-阿尔伯特仪器公司(Thwing-Albert Instrument Company)制造)来进行180°剥离测试。以300mm/min的速度拉伸粘合剂条。每个实施例进行三次测量并且以N/inch为单位记录平均值。

[0230] 3. 90°剥离粘附力

[0231] 根据测试方法,Finat第2期,2009年第8版(Test Method,Finat No.2,8th edition 2009)进行90°剥离测试。

[0232] 在测试之前,将压敏粘合剂膜层压到50μm厚的PET背衬上(可以Hostaphan RN 50商购获得,用引物P94引发,购自3M)。

[0233] 在纵向方向上切割具有1英寸(2.54mm)宽度和至少120mm长度的粘合剂条。在移除衬件之后,使用轻指压将测试条放置到清洁的测试面板上。接着,以约10mm/秒的速度用标准FINAT测试辊(重2kg)将测试样品滚压四次,以获得粘合剂物质和表面之间的紧密接触。测试之前,使测试样品在环境室温(23°C+/-2°C,50%相对湿度)下停留24小时。

[0234] 对于剥离测试而言,在第一步骤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)的下部活动钳口中。将压敏粘合剂膜条以90°的角度折回,并且将其自由端以常用于90°测量的构型在张力检验器的上钳口中抓紧。将张力检验器设定为300mm/分钟的钳口分离速率。测试结果以牛顿每英寸(N/in)表示。引述的剥离值为三次90°-剥离测量的平均值。

[0235] 4. 分子量

[0236] 根据ASTM D 2857,通过测量特性粘度来确定丙烯酸酯基体聚合物和交联剂的分子量。使用Canon Fenske粘度计,在25°C下,以0.3g/dl的基体聚合物或交联剂的乙酸乙酯溶液来测量特性粘度。特性粘度值以dl/g表达。

[0237] 材料列表:

[0238]

名称	描述	供应商
NNDMA:	N,N-二甲基丙烯酰胺	TCI
DMAEMA	甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯	赢创公司 (Evonik)
DMAPAA	N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺	高金公司 (KOHJIN)
乙烯基乙酰胺		聚合科学 (Polysciences)
NVP	N-乙基吡咯烷酮	ISP
ACMO	丙烯酰基吗啉	KOHJIN
丙烯酰胺		TCI
2PHA	丙烯酸 2-丙基庚酯	巴斯夫 (BASF)
DMAEA:	丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯	赢创公司 (Evonik)
IOA	丙烯酸异辛酯	3M
AA	丙烯酸	巴斯夫 (BASF)
ABP	4-丙烯酰氧基二苯甲酮。	3M
AEBP	对丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮	3M
Vazo 601	二甲基-2,2'-偶氮二异丁酸酯	和光化学有限公司 (Wako Chemicals GmbH)
乙酸乙酯		DOW
庚烷		Exxon
IOTG	巯基乙酸异辛酯	阿科玛公司 (Arkema)
Irgacure 651	2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮	巴斯夫公司 (BASF)
C18 丙烯酸酯	衍生自格尔伯特醇的丙烯酸酯, 根据 WO2011/119363 制备, 实施例 GM4	
双酰胺	1,1'-(1,3-亚苯基二羰基)-二-(2-甲基氮丙啶) (CAS 号 7652-64-4)。	

[0239]	Foral™ 85E	高度氢化的精制香脂松香的甘油酯	伊士曼 (Eastman)
	Regalite™ R9100	烃树脂, 衍生自石油化学原料的部分氢化的水-白色惰性热塑性树脂	伊士曼 (Eastman)
	Regalite™ R7100	烃树脂, 衍生自石油化学原料的部分氢化的水-白色惰性热塑性树脂	伊士曼 (Eastman)
	Regalite™ R1100	烃树脂, 衍生自石油化学原料的低分子量完全氢化的水-白色惰性热塑性树脂	伊士曼 (Eastman)
	Piccotac 8090E	芳族改性的脂族烃树脂	伊士曼 (Eastman)
	Escorez™ 1102	脂族烃树脂	埃克森美孚公司 (ExxonMobil)
	Escorez™ 1310LC	具有窄分子量分布的优质脂族烃树脂	埃克森美孚公司 (ExxonMobil)
	Escorez™ 2173	窄分子量芳族改性的脂族烃树脂	埃克森美孚公司 (ExxonMobil)
	Escorez™ 2203LC	具有窄分子量分布的优质芳族改性的脂族烃树脂	埃克森美孚公司 (ExxonMobil)
	Pinerez™ 2394E	松香酯	劳特公司 (Lawter)
	Pineclear™ 2498E	松香酯	劳特 (Lawter)
	Komotac™ KH85	松香酯	科莫公司 (Komo)

[0240] 比较例B0至B18

[0241] 丙烯酸酯基体聚合物

[0242] 用于实施例和比较例中的丙烯酸酯基体聚合物的组合物提供于下表1中。

[0243] 溶液聚合

[0244] 通过溶液聚合, 在45%固体的乙酸乙酯/庚烷(通常以85/15的比率)的溶剂混合物中制备丙烯酸酯基体聚合物B0至丙烯酸酯基体聚合物B16。将具有任选的丙烯酸的丙烯酸酯单体、共聚(II)型光交联剂和/或供氢单体(如表1中所示)溶解在溶剂混合物中, 并且使其聚合。通过偶氮引发剂(Vazo 601; 基于单体0.2重量%)来引发聚合, 并且混合物在60°C下, 恒定的搅拌下聚合20小时。在聚合之后, 根据上面概述的方法测量特性粘度。丙烯酸酯基体聚合物的组合物提供于表1中。

[0245] 基体聚合物B17的制备: 热熔融

[0246] 如美国专利6,294,249(Hamer等人)中所述, 丙烯酸酯基体聚合物在密封在乙烯乙酸乙酯膜小袋中的UV光下进行本体聚合。在液体成型填充密封机上将两片2.5密耳(51微米)厚的乙烯乙酸乙酯(可以“VA-24”从印第安纳州埃文斯维尔的Pliant公司(Pliant Corp., Evansville, IN)商购获得)在侧边缘和底部上热密封以形成矩形小袋。将小袋填充有具有99.5份IOA、0.5份AA、0.20phr的Irgacure 651、0.10phr ABP和0.04IOTG的预粘合组合物。然后将填充的包装在顶部处沿横向穿过单体进行热密封, 以形成13.4cm乘4.3cm乘约0.4cm厚的单独的小袋, 每个小袋中含有25克预粘合组合物。将小袋放置于保持在约16°C和

32℃之间的水浴中,并且暴露于4.55mW/cm²强度的紫外辐射(由具有约90%的发射在300纳米(nm)和400纳米之间,并且峰值发射在351nm处的灯提供),持续21分钟。丙烯酸酯基体聚合物B17的IV为1.04

[0247] 表1:丙烯酸酯基体聚合物的组合物(量为份每百份)

基体聚合物	IOA	C-18 丙烯酸酯	2-PHA	AA	DMAEMA	ABP	IV(dl/g)
B0	100.0	/	/	/	/	0.15	0.90
B1	80.0	20.0	/	/	/	0.15	0.86
B2	60.0	40.0	/	/	/	0.15	0.80
B3	80.0	/	20.0	/	/	0.15	0.81
B4	60.0	/	40.0	/	/	0.15	0.81
B5	40.0	/	60.0	/	/	0.15	0.87
B6	99.5	/	/	0.5	/	0.10	0.92
B7	59.5	/	40.0	0.5	/	0.15	0.90
[0248] B8	59.5	/	40.0	0.5	/	/	0.91
B9	59.5	/	40.0	0.5	/	0.10	0.91
B10	59.5	40.0	/	0.5	/	0.15	0.77
B11	/	/	99.5	0.5	/	0.10	0.65
B12	59.3	40.0	/	0.5	0.2	0.10	0.90
B13	59.0	40.0	/	0.5	0.5	0.10	0.84
B14	39.5	/	60.0	0.5	/	0.10	0.86
B15	100.0	/	/	/	/	0.05	0.89
B16	100.0	/	/	/	/	/	1.01
B17*	99.5	/	/	0.5	/	0.10	1.04
B18	96	/	/	4	/	0.10	0.89

[0249] *:热熔融

[0250] 制备例XL1至XL9

[0251] 交联聚合物

[0252] 在45%固体的乙酸乙酯中,通过溶液聚合来制备用于实施例的交联聚合物。因此,除非另有说明,否则丙烯酸酯单体、供氢单体和AEBP溶解在乙酸乙酯中。通过偶氮引发剂(Vazo 601)开始聚合,并且聚合在60℃下,在恒定搅拌下进行20小时。如此形成的交联聚合物溶液用于从溶液制备的实施例。对于热熔融实验,将溶剂汽提。聚合物交联剂的组合物及其IV如表2所示。

[0253] 表2:交联聚合物的组合物

交联聚合物	IOA	供氢单体		AEBP	IV
		类型	量		
XL1	90	DMAEA	5	5	0.4 (**)
XL2	90	DMAEA	5	5	0.52
XL3	90	DMAEMA	5	5	0.4 (**)
[0254] XL4	90	DMAEMA	5	5	0.69
XL5	90	NNDMA	5	5	0.55
XL6	90	DMAEAA	5	5	0.56
XL7	90	乙烯基乙酰胺	5	5	0.58
XL8	90	NVP	5	5	0.55
XL9	90	ACMO	5	5	0.49

[0255] 注释:(**)在65℃下制备,具有0.02份IOTG链转移剂

[0256] 用于制备粘合剂层的过程

[0257] 溶液处理

[0258] 在溶液处理方法中,通过将包含丙烯酸酯基体聚合物、交联聚合物和增粘剂的基于溶剂的混合物刮刀涂覆到厚度为75 μm 的白色双面硅胶纸衬件(可购自美国Mondi Akrosil)来制备粘合剂层。使涂层在室温下干燥6分钟,随后在85 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥7分钟。干燥的粘合剂层的厚度如实施例中所记录的那样变化。使用中压汞灯(购自TCS科技(TCS Technologies))用150-1200 mJ/cm^2 的总UV(UV-A、UV-B和UV-C的总和;用来自RIT有限公司(EIT inc.)的Power Puck测量)对干燥的涂层进行辐射。固化之后,将粘合剂层压到50 μm 厚的PET衬件上。衬件侧面通常用于测量粘合特性(180 $^{\circ}$ 剥离和静态剪切),如上面测试方法所示。

[0259] 热熔融处理

[0260] 在热熔融处理方法中,将丙烯酸酯基体聚合物、交联聚合物和增粘树脂的热熔融配混在来自维尔纳与普弗莱德勒公司(Werner&Pfleiderer)(德国斯图加特(Stuttgart, Germany))的双螺杆挤出机中,在160 $^{\circ}\text{C}$ 和320rpm的螺杆转速下进行。使用转动杆模具来进行其热熔融涂覆本身。干燥的粘合剂层的厚度在实施例中示出。使用中压汞灯(购自TCS科技(TCS Technologies))用150-1200 mJ/cm^2 的总UV(UV-A、UV-B和UV-C的总和;用来自RIT有限公司(EIT inc.)的Power Puck测量)对涂覆的粘合剂进行脱机固化。使用的衬件为两侧面均硅化并且厚度为75 μm 的纸衬件(购自美国威斯康星州的Mondi Akrosil(Mondi Akrosil, Wisconsin, USA))。

[0261] 固化之后,将粘合剂层压到50 μm 厚的PET衬件上。衬件侧面通常用于测量粘合特性(如上面测试方法所示的180 $^{\circ}$ 剥离和静态剪切)。

[0262] 实施例1至7和比较例C-1和比较例C-2

[0263] 根据上面概述的用于制备粘合剂层的一般过程,由溶液制备实施例1至8和比较例C-1和比较例C-2。将丙烯酸酯基体聚合物、交联聚合物和增粘树脂在溶液中共混(以表3中所给出的量),然后根据上面概述的用于制备粘合剂层的一般过程进行涂覆和固化。粘合剂层的涂层厚度为50 μm +/-2 μm 。制备先前所述的静态剪切和180 $^{\circ}$ 剥离测试的试样。测试结果列于表4中。

[0264] 表3:实施例1至7和比较例C-1和比较例C-2的组合物

实施例 编号	基体聚合物		交联聚合物		增粘剂	
	类型	份数	类型	份数	类型	份数
1	B0	100	XL1	4.0	Regalite R7100	60
2	B0	100	XL3	4.0	Regalite R7100	60
3	B0	100	XL1	3.6	Regalite R7100	80
[0265] 4	B0	100	XL1	3.6	Regalite R9100	80
5	B3	100	XL3	3.6	Regalite R7100	80
6	B4	100	XL3	3.6	Regalite R9100	80
7	B5	100	XL3	3.6	Regalite R9100	80
C-1	B0	100	XL1	3.2	Foral 85E	60
C-2	B0	100	XL1	4.5	Foral 85E	80

[0266] 表4:实施例1至8和比较例C-1和比较例C-2的粘合特性

实施例编号	180°剥离粘附力 (N/英寸)			静态剪切 70°C (min) 不锈钢
	不锈钢	聚乙烯 (平滑)	聚丙烯	
1	28.0	13.4	26.4	10000+
1-老化 ⁽¹⁾	30.6	16.8	NA	10000+
2	27.5	12.8	26.2	10000+
2-老化 ⁽¹⁾	30.6	15.6	NA	10000+
3	31.6	12.0	NA	430
4	17.9	10.7	NA	10000+
5	31.0	13.3	29.5	10000+
6	29.4	16.3	28.5	10000+
7	29.2	17.3	27.8	10000+
C-1	17.6	7.7	NA	59
C-2	21.6	11.2	NA	29

[0268] 备注:老化⁽¹⁾是指在70°C下老化1周

[0269] 实施例8至12

[0270] 根据上面概述的用于制备粘合剂层的一般过程,由溶液制备实施例8至12。将丙烯酸酯基体聚合物、交联聚合物和增粘树脂在溶液中共混(以表5中所给出的量),然后根据上面概述的用于制备粘合剂层的一般过程进行涂覆和固化。粘合剂组合物的涂层厚度为50μm+/-2μm。制备先前所述的静态剪切和180°剥离测试的试样。

[0271] 粘合剂在环境条件下调节后进行测试(被称为“初始”)。粘合剂也在70°C的空气循环烘箱中老化1周(被称为“1周70°C”)后进行测试。测试结果列于表6中。

[0272] 表5:用于实施例9至13的粘合剂的组合物

实施例编号	基体聚合物		交联聚合物		增粘剂	
	类型	份数	类型	份数	类型	份数
8	B1	100	XL3	3.6	Regalite R7100	80
9	B1	100	XL3	4.5	Regalite R7100	80
10	B1	100	XL3	3.6	Regalite R9100	80
11	B2	100	XL3	3.6	Regalite R9100	80
12	B2	100	XL3	5.0	Regalite R9100	100

[0274] 表6:实施例8至12的粘合剂特性

实施例	180°剥离粘附力 (N/英寸)				静态剪切 70°C (min) 不锈钢	
	不锈钢		聚乙烯 (平滑)		初始	1周 70°C
	初始	1周 70°C	初始	1周 70°C		
8	28.8	NA	15.5	NA	8830	NA
9	32.1	30.4	16.0	16.3	10000+	10000+
10	23.8	26.8	14.8	16.6	10000+	10000+
11	24.7	NA	15.0	NA	10000+	NA
12	26.7	30.9	17.9	17.5	10000+	10000+

[0276] 实施例13至17

[0277] 在实施例13至17中,评估了粘合剂层的厚度的影响。根据上面所给出的用于制备粘合剂层的一般过程,由溶液制备粘合剂制剂。由含有如表7中所示的100份丙烯酸酯基体聚合物B0或丙烯酸酯基体聚合物B6、60份 Regalite[®] R7100增粘剂和表7中所给出的量的交联聚合物XL1的共混物来制备粘合剂。如先前所述,制备用于静态剪切和180°剥离测试的试

样。测试结果列于表7中。

[0278] 表7:具有不同厚度的胶带的评估

实施 例	粘合剂 层厚度	基体 聚合 物	交联聚合 物		180°剥离粘 附力 SS (N/英寸)	180°剥离粘 附力 PE (N/英寸)	静态剪切 @70°C SS; 500 g (min)	静态剪切 @RT SS; 1kg (min)
			种 类	份 数				
[0279] 13	50μm	B0	XL1	3.2	NA	13.4	10000+	10000+
14	75μm	B0	XL1	5.0	NA	14.5	10000+	4620
15	48μm	B6	XL2	5.0	24.0	12.2	10000+	NA
16	75μm	B6	XL2	5.0	27.6	15.6	10000+	NA
17	130μm	B6	XL2	5.0	36.9	22.7	2542	10000+

[0280] NA:不适用(未测试)

[0281] 实施例18和比较例C-3

[0282] 根据上面概述的用于制备粘合剂层的一般过程,由溶液制备实施例19和比较例C-3。由含有100份基体聚合物B6(含有0.5份丙烯酸)、60份炔增粘树脂 **Regalite**[®] R7100和5份交联聚合物XL2的共混物来制备实施例18。由含有100份基体聚合物B18(含有4份丙烯酸)、60份松香树脂Foral 85和5份交联剂XL5的共混物来制备比较例C-3。粘合剂的涂层厚度为100μm+/-2μm。如先前所述,制备用于静态剪切和180°剥离测试的试样。测试结果列于表8中。

[0283] 表8

实施 例 编 号	180°剥离粘附力 (N/英寸)		静态剪切@RT SS; 1kg (min)
	不 锈 钢 (SS)	聚 乙 烯 (平 滑)	
[0284] 18	33.1	17.5	10000+
C-3	18.3	8.4	10000+

[0285] 实施例19至24

[0286] 根据上面概述的用于制备粘合剂层的一般过程,由溶液制备实施例19至24。由含有100份基体聚合物B6、60份 **Regalite**[®] R7100增粘剂和3份表9中所给出的各种交联聚合物的共混物来制备所有的粘合剂。粘合剂的涂层厚度为50μm+/-2μm。如先前所述,制备用于静态剪切和180°剥离测试的试样。测试结果列于表9中。

[0287] 表9

实施 例	交联剂	SS上的 180°剥 离粘附力 (N/英 寸)	PE (光滑) 上的 180°剥离粘附力 (N/英寸)	静态剪切@70°C SS; 500g (min)
[0288] 19	XL6	21.4	10.5	10000+
20	XL7	23.1	13.1	10000+
21	XL8	23.1	13.2	10000+
22	XL9	23.2	13.2	10000+
23	XL5	23.6	12.7	10000+
24	XL2	26.9	12.4	10000+

[0289] 实施例25

[0290] 根据上面概述的一般过程,通过热熔融处理来制备实施例25。因此,根据上面概述的热熔融处理过程,在双螺杆挤出机中,配混100份丙烯酸酯基体聚合物B17、3份交联聚合物XL2和60份增粘剂Regalite[®]R7100的共混物,然后进行热熔融涂覆。粘合剂层的厚度为50 μm +/-2 μm 。根据上面概述的一般过程来测试粘合剂性能。测试结果在表10中给出。

[0291] 表10

实施例	SS 上的 90°剥离粘附力 (N/英寸)	PE (光滑) 上的 90°剥离粘附力 (N/英寸)	静态剪切@70°C SS; 500g (min)
25	21.2	17.7	10000+

[0293] 实施例25至31

[0294] 根据上面概述的用于制备粘合剂层的一般过程,由溶液制备实施例26至31。由含有100份基体聚合物B7或B8、60份或80份Regalite[®]R9100增粘剂和5份交联聚合物XL3的共混物来制备具有表10中所示的组合物的所有粘合剂。粘合剂的涂层厚度列于表10中。如先前所述,制备用于180°剥离粘附力和静态剪切测试的试样。测试结果列于表11中。

[0295] 表11

实施例	涂层厚度(μm)	基体聚合物	增粘剂 R9100	180°剥离粘附力 SS (N/英寸)	180°剥离粘附力 PE (光滑) (N/英寸)	静态剪切@70°C SS; 500g (min)
26	50+/-2	B7	80	22.3	12.9	10000+
27	77+/-2	B7	80	26.2	15.7	10000+
28	99+/-2	B7	80	31.4	18.9	5500
29	128+/-2	B7	80	36.7	26.1	2000
30	125+/-2	B8	60	NA	18.4	10000+
31	128+/-2	B8	80	NA	26.9	880

[0297] 实施例32至39和比较例C-4至C-7

[0298] 根据制备粘合剂层的一般过程,由溶液制备实施例32至49和比较例C-4至C-7。由含有100份基体聚合物B10、2份表11中所示的交联聚合物XL4的共混物来制备所有的粘合剂。实施例35至42含有60份烃增粘剂,而比较例C-3至C-6含有60份松香酯增粘剂。粘合剂的涂层厚度为50 μm +/-2 μm 。如先前所述,制备用于180°剥离粘附力和静态剪切测试的试样。测试结果列于表12中。

[0299] 表12:不同增粘剂的评估

实施	增粘剂	180°剥离粘	180°剥离粘附	180°剥离粘	静态剪切
----	-----	---------	----------	---------	------

[0300]

例		附力 SS (N/英寸)	力 PE (光滑) (N/英寸)	附力 PP (N/英寸)	@RT SS; 1kg (min)
32	Regalite R7100	18.2	9.2	20.6	10000+
33	Regalite R9100	19.0	10.3	21.4	10000+
34	Regalite R1100	14.4	9.2	21.4	10000+
35	Piccotac 8090E	24.1	13.1	23.2	10000+
36	Escorez 1102	17.4	11.0	18.2	10000+
[0301] 37	Escorez 1310LC	21.4	12.9	21.7	10000+
38	Escorez 2173	23.9	11.8	21.4	10000+
39	Escorez 2203LC	22.8	12.8	22.2	10000+
C-4	Foral 85E	12.5	5.9	13.3	1489
C-5	Pinerez 2394E	23.3	12.1	22.2	886
C-6	Pineclear 2498E	22.6	10.5	21.6	1110
C-7	Komotac KH85	14.6	7.8	15.3	1353

[0302] 实施例40至45

[0303] 根据一般过程,由溶液制备实施例40至45。由含有100份如表12中所示的各种丙烯酸酯基体聚合物、2份交联聚合物XL4和80份增粘剂Escorez 1310的共混物来制备所有的粘合剂。粘合剂的涂层厚度为约50 μ m。如先前所述,制备用于180°剥离粘附力和静态剪切测试的试样。测试结果列于表13中。

[0304] 表13

实施例	丙烯酸酯基体聚合物	粘合剂层厚度 (μ m)	180°剥离粘附力 SS (N/英寸)	180°剥离粘附力 PE (光滑) (N/英寸)	180°剥离粘附力 PP (N/英寸)	静态剪切@RT SS; 1kg (min)
[0305] 40	B11	51	29.9	26.3	28.8	4760
41	B9	52	20.8	18.1	24.6	6186
42	B12	50	40.4	23.4	25.7	10000+
43	B13	50	36.1	24.7	35.7	10000+
44	B10	52	28.1	21.8	25.4	2453
45	B14	52	24.9	20.9	30.8	5265

[0306] 实施例46至49

[0307] 在实施例46至49中,根据上面概述的用于制备粘合剂层的一般过程,由溶液制备具有烃增粘剂的混合物的粘合剂组合物。由含有100份丙烯酸酯基体聚合物B0、2.5份交联聚合物XL2、以及增粘剂 **Regalite**[®] R7100与 **Regalite**[®] R9100的混合物的共混物来制备粘合剂。粘合剂的涂层厚度为50 μ m+/-2 μ m。粘合剂在环境条件下调节后并且在70°C的空气循环烘箱中老化1周(被称为“1周70°C”)后进行测试(被称为“初始”)。测试结果列于表14中。

[0308] 表14:具有烃增粘剂的混合物的粘合剂制剂

实施例	增粘剂	180°剥离粘附力 (N/英寸)		静态剪切@70°C
		SS	PE (平滑)	SS; 500g (min)
[0309] 46 (初始)	50 份 R7100+10 份 R9100	22.6	11.3	10000+
46 (1周 70°C)		26.7	13.8	10000+
47 (初始)	40 份 R7100+20 份 R9100	23.7	12.5	10000+
47 (1周 70°C)		24.7	14.0	10000+

[0310] 实施例48至50

[0311] 实施例48至50进一步说明不具有丙烯酸共聚单体的丙烯酸酯粘合剂的性能。根据上面概述的用于制备粘合剂层的一般过程,由溶液制备粘合剂组合物。粘合剂的组合物示出于表15中。粘合剂的涂层厚度为50 μm +/-2 μm 。粘合剂在环境条件下调节后并且在70°C的空气循环烘箱中老化1周(被称为“1周70°C”)后进行测试(被称为“初始”)。测试结果列于表16中。

[0312] 表15:不含酸的增粘丙烯酸酯粘合剂的组合物

实施例 编号	基体聚合物		交联聚合物		增粘剂	
	类型	份数	类型	份数	类型	份数
[0313] 48	B15	100	XL4	3.5	Regalite R7100	50
49	B15	100	XL2	6.0	Regalite R7100	50
50	B16	100	XL4	3.5	Regalite R7100	50

[0314] 表16:性能结果

实施例	180°剥离粘附力 (N/英寸)						静态剪切 70°C	
	SS		PE (平滑)		聚丙烯		(min) ; SS	
	初始	1周 70°C	初始	1周 70°C	初始	1周 70°C	初始	1周 70°C
[0316] 48	27.4	NA	12.6	NA	NA	NA	10000+	NA
49	24.7	NA	11.9	NA	NA	NA	10000+	NA
50	27.6	NA	13.3	NA	NA	NA	10000+	NA

[0317] 实施例51和比较例C-8和比较例C-9

[0318] 根据上面概述的用于制备粘合剂层的一般过程,由溶液制备实施例51和比较例C-8和比较例C-9。由含有100份丙烯酸酯基体聚合物B6、60份 **Regalite**[®] R7100增粘剂和表17中所给出的交联剂的共混物来制备粘合剂。粘合剂的涂层厚度为50 μm +/-2 μm 。如先前所述,制备用于180°剥离粘附力和静态剪切测试的试样。测试结果列于表17中。

[0319] 表17

实施例	交联剂	份 XL	Ss 上的 180° 剥离粘附力 (N/英寸)	PE (光滑) 上的 180°剥 离粘附力 (N/英寸)	静态剪切 @70°C, SS (min)
[0320] 51	交联聚合物 XL2	5	24.0	12.2	10000+
C-8	无	/	32.5	17.0	3.0
C-9	双酰胺	0.18	32.0	17.1	4.0