



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112218927 A

(43) 申请公布日 2021.01.12

(21) 申请号 201980036799.0

(22) 申请日 2019.05.30

(30) 优先权数据

62/679,052 2018.06.01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.12.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2019/054487 2019.05.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/229695 EN 2019.12.05

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 凯利·A·沃尔皮

凯瑟琳·S·谢弗 皮特·O·雷科

乔纳森·E·亚诺斯基

托马斯·Q·查斯特克

布拉德福德·L·赖兰德

道格拉斯·L·埃尔莫尔

(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 王潜 郭国清

(51) Int.Cl.

C09J 133/06 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

权利要求书3页 说明书21页

(54) 发明名称

丙烯酸-环氧树脂粘合剂组合物

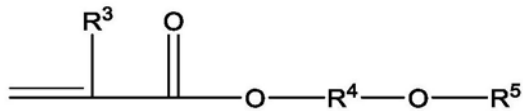
(57) 摘要

本发明提供一种可固化组合物,该可固化组合物包含:羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯共聚物,环氧树脂;水;光催化剂,以及任选的聚乙烯醇缩醛聚合物和/或成膜聚合物。当固化时,提供可在高湿度条件下固化的结构粘结粘合剂。

1. 一种有空隙的可固化组合物,所述有空隙的可固化组合物包含:

- a. 15份至50份的羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯共聚物或其浆料;
 - b. 25份至50份的环氧树脂组分;
 - c. 5份至15份的液体聚醚多元醇;
 - d. 任选的至多25份的羟基官能成膜聚合物;
 - e. 相对于100份的a至d,0.1份至2.5份的水;
 - f. 相对于100份的a至d,0.01份至5份的阳离子光引发剂;
 - g. 任选的聚乙烯醇缩醛聚合物
 - h. 足量的聚合物微球,以在固化组合物中产生>10%的密度降低,所述微球具有中性表面;
 - i. 任选的多官能(甲基)丙烯酸酯和自由基光引发剂;
- 其中a)至d)的总和为100重量份。

2. 根据权利要求1所述的有空隙的可固化组合物,其中所述羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯共聚物包含下式的单体单元:



其中

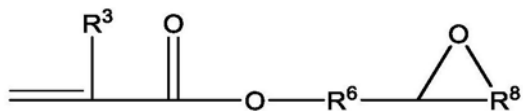
R^3 为-H或 C_1 - C_4 烷基;并且

R^4 为芳基或者直链或支链的 C_2 - C_{10} 亚烷基,并且

R^5 为H和芳基或者直链或支链的 C_1 - C_4 烷基,

R^4 和 R^5 可合在一起形成环醚,优选地, R^4 和 R^5 基团的碳原子的总和为3至10,优选地3至6。

3. 根据权利要求1所述的有空隙的可固化组合物,其中所述羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯共聚物包含下式的单体单元:



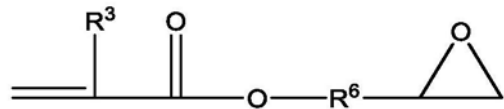
其中

R^3 为-H或 C_1 - C_4 烷基;并且

R^6 为直链或支链的 C_1 - C_{10} 亚烷基,

R^8 为 C_2 - C_{10} 亚烷基。

4. 根据权利要求1所述的有空隙的可固化组合物,其中所述羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯共聚物还包含下式的单体单元:



其中:

R^6 为 C_1 - C_{10} 亚烷基;

R^3 为-H或 C_1 - C_4 烷基。

5. 根据权利要求1所述的有空隙的可固化组合物,其中所述(甲基)丙烯酸酯共聚物包

含丙烯酸四氢糠基酯单体单元。

6. 根据权利要求1所述的羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯共聚物,所述羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯共聚物包含:

a) 25重量%至60重量%,优选地45重量%至55重量%的羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯单体;

b) 40重量%至75重量%,优选地45重量%至55重量%的(甲基)丙烯酸C₁-C₈烷基酯单体;

c) 相对于100份的a和b,0重量%至10重量%,优选地0.1重量%至10重量%的多官能(甲基)丙烯酸酯。

7. 根据权利要求1所述的有空隙的可固化组合物,其中所述组合物包含:

a. 15份至65份,优选地15份至50份,更优选地25份至35份的羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯共聚物;

b. 25份至50份,优选地35份至45份的环氧树脂组分;

c. 5份至15份的聚醚多元醇;

d. 0份至25份的羟基官能成膜聚合物;

其中a)至d)的总和为100重量份;以及

e. 相对于100份的a)至d),0.1份至5份的阳离子光引发剂。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的有空隙的可固化组合物,其中环氧树脂与丙烯酸酯聚合物的重量比为1:2至5:1,优选地1.1:1至5:1。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的有空隙的可固化组合物,其中所述羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯共聚物包含0.1重量%至5重量%的量的阳离子反应性单体。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的有空隙的可固化组合物,其中所述成膜聚合物选自苯氧基树脂、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物、聚己内酯多元醇和聚酯多元醇。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的有空隙的可固化组合物,其中所述阳离子光引发剂为铈盐或碘鎓盐。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的有空隙的可固化组合物,其中所述环氧树脂包括两种或更多种环氧树脂,其中至少一种环氧树脂具有约150至约250的环氧当量,并且至少一种环氧树脂具有约500至约600的环氧当量。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的有空隙的可固化组合物,其中所述羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯共聚物不具有酸官能单体单元。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的有空隙的可固化组合物,其中所述(甲基)丙烯酸C₁-C₈烷基酯的摩尔平均碳数为3至6。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的有空隙的可固化组合物,其中所述羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯共聚物为丙烯酸四氢糠基酯共聚物。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的有空隙的可固化组合物,其中所述羟基官能成膜聚合物具有至少0.01的羟值。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的有空隙的可固化组合物,其中有空隙层和无空隙层中的至少一者还包含染料。

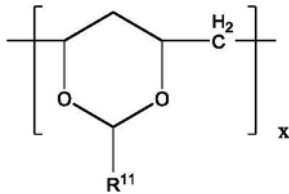
18. 根据权利要求12所述的有空隙的可固化组合物,其中所述染料选自酮、香豆素染

料、氧杂蒽染料、吡啶染料、噻唑染料、噻吩染料、咪唑染料、吡嗪染料、氨基酮染料、卟啉、芳族多环烃、对位取代的氨基苯乙烯基酮化合物、氨基三芳基甲烷、部花青、方酸菁染料和吡啶盐染料。

19. 根据权利要求1至18中任一项所述的有空隙的可固化组合物,其中具有中性表面的所述微球的pH为6-5-7.5。

20. 根据权利要求19所述的有空隙的可固化组合物,其中所述微球的所述中性表面为氧化铝。

21. 根据权利要求1至20中任一项所述的可固化组合物,所述可固化组合物包含0.1重量份至6重量份的下式的聚乙烯醇缩醛聚合物:



其中R¹¹为氢、芳基基团或C₁-C₇(环)烷基基团,并且下标x为至少20。

22. 一种有空隙的可固化组合物,所述有空隙的可固化组合物包含:

a. 15份至50份的单体混合物,所述单体混合物包含羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯单体和(甲基)丙烯酸烷基酯单体;

b. 25份至50份的环氧树脂组分;

c. 5份至15份的液体聚醚多元醇;

d. 任选的至多25份的羟基官能成膜聚合物;

e. 相对于100份的a至d,0.1份至2.5份的水;

f. 相对于100份的a至d,0.01份至5份的阳离子光引发剂;

g. 足量的聚合物微球,以产生>10%的密度降低,所述微球具有中性表面;

h. 相对于100重量份的a)至d),0.1重量份至6重量份的聚乙烯醇缩醛聚合物

其中a)至d)的总和为100重量份。

23. 一种多层制品,所述多层制品包括根据权利要求1至21中任一项所述的有空隙层和至少一个无空隙层。

24. 根据权利要求21所述的多层制品,其中所述无空隙层为可固化粘合剂层。

25. 根据权利要求22所述的多层制品,其中可固化的所述有空隙层包含:

a. 15份至65份,优选地15份至50份的羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯共聚物;

b. 25份至50份的环氧树脂组分;

c. 5份至15份的液体聚醚多元醇;

d. 任选的至多25份的羟基官能成膜聚合物;

e. 相对于100份的a至d,0.1份至2.5份的水;

f. 相对于100份的a至d,0.01份至5份的阳离子光引发剂;

g. 任选的多官能丙烯酸酯和自由基光引发剂;

h. 任选的0.1重量份至6重量份的聚乙烯醇缩醛聚合物,

其中a)至d)的总和为100重量份。

丙烯酸-环氧树脂粘合剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及结构和半结构粘结粘合剂制品,以及用于制备粘合剂和制品的方法。本发明还涉及含有一种或多种与结构粘结粘合剂粘结在一起的组分的制品。

背景技术

[0002] 结构粘结带可用于将一个或多个基底彼此粘结。许多结构粘结带属于以下两个组中的一个:(1)可热固化的结构粘结带,和(2)可紫外(UV)光活化的结构粘结带。如类名所示,可热固化的结构粘结带需要加热来固化带材的粘合剂组合物。UVi结构粘结带含有粘合剂组合物,该粘合剂组合物在暴露于UV光时会开始固化,但不需要加热来固化。加热可用于加速UVi结构粘结带的固化速率。

[0003] 通常,将一定长度的结构粘结带或带材冲切件从辊上移除,并使用手指压力附接至第一基底。就UVi结构粘结带而言,结构粘结带可暴露于光化辐射,诸如UV。然后,使第二基底与结构粘结带的暴露表面接触,并向基底施加压力一段时间。然后将可热固化的结构粘结带以及任选的UVi结构粘结带暴露于热,然后使组件冷却。得到粘结制品。

[0004] 此外,许多当前的结构粘合剂组合物需要加热来固化粘合剂组合物。在制备粘结制品的过程中,必须使粘结制品经受加热步骤以便固化粘合剂组合物,以及经受冷却步骤以便允许对粘结制品的进一步处理和/或包装。从加工的观点来看,在没有加热步骤的情况下制备粘结制品的过程将是高度期望的。

[0005] 在大多数应用中,结构粘结或半结构粘结被设计成永久性的。因此,分离基底的工作通常是不成功的并且导致基底损坏。此外,固化的粘合剂组合物在任一基底上都表现出不可预测的内聚失败和粘合失败。

[0006] 然而,存在这样的应用,其中优选的是粘合剂组合物在使用期间(即,粘合剂组合物用作半结构粘合剂的时间段和环境条件,例如温度范围)表现出高性能粘结特性,但在使用之后是可移除的,或者粘合剂组合物允许基底之间的接合部被再加工。这些相反的性能标准之间存在紧张关系。在许多工业中,使用结构和半结构粘合剂将制品粘结至基底。随时间推移,制品和/或基底可能需要更换,或检查基底的接头的磨损。如果这些制品可被移除,则重新工作和/或替换为新制品,将是优选的。

[0007] 本领域需要的是具有粘结性能和/或可用于粘结具有不同热膨胀系数和不同物理和/或化学表面特征的不同基底的粘合剂制品。此外,本领域需要的是允许带材在带材的一侧是可光活化的UVi结构粘结带。本领域需要的是可在热和湿度的极端条件下固化而不损失性能的粘结带。需要的是允许粘结表面根据需要分离的粘合剂制品。

发明内容

[0008] 本公开通过发现具有优异粘合特性的新型粘合剂制品来解决上文讨论的一些困难和问题。结构粘结粘合剂制品具有期望的强度和粘合特性。制品的粘合剂是光活化的(即,在暴露于光源时引发固化),不需要加热来固化,并且可在高湿度的条件下固化。结构

粘结粘合剂制品可用于许多应用中,具体地,用作用于将一个或多个基底粘结在一起的粘合剂,并且该粘合剂允许粘结的表面在没有损坏的情况下分离以能够根据需要重新工作。

[0009] “半结构粘合剂”是搭接剪切强度为至少约0.75MPa,更优选地至少约1.0MPa,并且最优选地至少约1.5MPa的那些固化粘合剂。然而,那些具有特别高搭接剪切强度的固化粘合剂被称为结构粘合剂。结构粘合剂是搭接剪切强度为至少约3.5MPa,更优选地至少约5MPa,并且最优选地至少约7MPa的那些固化粘合剂。

[0010] 本发明描述了一种在固化时提供半结构或结构粘合剂的可固化的压敏粘合剂制品。粘合剂制品包括至少一个易碎的有空隙粘合剂层和任选的至少一个无空隙(例如膜)粘合剂层。“泡沫”或“有空隙”是指其中极低密度气相、微球或气泡分散在连续聚合物基质中的构造。可优选地通过添加膨胀微球来引入空隙。

[0011] 粘合剂制品通过使两个表面在使用时基本上不可分离,但在施加剪切力使得有空隙粘合剂层经历选择性内聚失效时易于分离,从而允许选择性的粘合失效。这种特征在粘结应用中是有用的,因为它允许在不损坏粘结表面的情况下移除制品。粘合剂制品因有空隙层的内聚失效而选择性地失效。此外,有空隙层允许在具有不同物理和化学特征的粘结基底中具有适形能力。

[0012] 在一些实施方案中,本公开提供了一种可固化组合物,该可固化组合物包含:

[0013] a) 混合物,该混合物包含a1) 羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯单体和a2) (甲基)丙烯酸酯单体,或者作为浆料共聚物的单体混合物;

[0014] b) 环氧树脂;

[0015] c) 聚醚多元醇;

[0016] d) 任选的羟基官能成膜聚合物;

[0017] e) 水;以及

[0018] f) 光催化剂,以及

[0019] g) 任选的聚乙烯醇缩醛聚合物

[0020] h) 足量的聚合物微球,以在固化组合物中产生>10%的密度降低,所述微球具有中性表面;

[0021] i) 任选的多官能丙烯酸酯和自由基光引发剂。

[0022] 该部分固化的组合物还将包含足量的膨胀聚合物微球,以在固化组合物中产生>10%的密度降低,所述微球具有中性表面。添加微球将产生含有必要的空隙的固化粘合剂,从而提供将以可预测的方式选择性地内聚失效的易碎层。

[0023] 包含a)至g)的上述组合物可首先自由基聚合成可固化组合物,该可固化组合物包含:

[0024] a) 羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯共聚物;

[0025] b) 环氧树脂;

[0026] c) 聚醚多元醇;

[0027] d) 任选的羟基官能成膜聚合物;

[0028] e) 水;以及

[0029] f) 光催化剂

[0030] g) 任选的聚乙烯醇缩醛聚合物

[0031] h) 足量的聚合物微球,以在固化组合物中产生>10%的密度降低,所述微球具有中性表面;

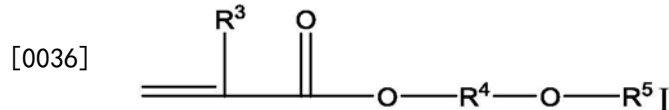
[0032] i) 任选的多官能丙烯酸酯和自由基光引发剂。

[0033] 可通过光催化剂的光分解进一步聚合该组合物以固化环氧树脂并且提供有空隙粘合剂层。

[0034] 这些组合物还将包含足量的膨胀聚合物微球,以在固化组合物中产生>10%的密度降低,所述微球具有中性表面。可通过光催化剂的光分解进一步聚合该组合物以固化环氧树脂并且提供有空隙粘合剂层。可将第二固化阶段的结果描述为包含连续(甲基)丙烯酸酯共聚物和环氧树脂聚合物连续相以及膨胀聚合物微球的不连续相的有空隙组合物。两个聚合物相可为共连续的,并且在这两个相之间可存在一定程度的交联。

具体实施方式

[0035] 有空隙(泡沫)粘合剂层的粘合剂组合物部分地包含具有侧链羟基官能团或醚官能团的(甲基)丙烯酸酯共聚物。该共聚物衍生自羟基官能单体单元或醚官能单体单元。在一些实施方案中,该共聚物衍生自下式的单体单元:



[0037] 其中

[0038] R³为-H或C₁-C₄烷基;并且

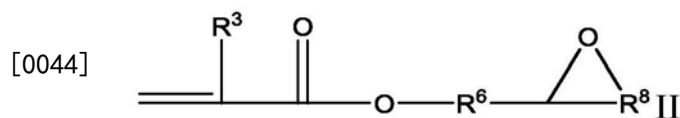
[0039] R⁴为芳基或者直链或支链的C₂-C₁₀亚烷基,并且

[0040] R⁵为H、芳基或者直链或支链的C₁-C₄烷基。

[0041] R⁴和R⁵可合在一起形成环醚。

[0042] 优选地,R⁴和R⁵基团的碳原子的总和为3至10,优选地3至6。

[0043] 在一些实施方案中,有空隙(泡沫)粘合剂层部分地包含衍生自下式的单体的具有侧链醚官能团的(甲基)丙烯酸酯共聚物:



[0045] 其中

[0046] R³为-H或C₁-C₄烷基;并且

[0047] R⁶为直链或支链的C₁-C₁₀亚烷基,

[0048] R⁸为C₂-C₁₀亚烷基。

[0049] 在一些优选的实施方案中,有空隙(泡沫)粘合剂层包含(甲基)丙烯酸四氢糠基酯(THFA)共聚物组分。除非另外指明,否则THFA丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯将缩写为THFA。更具体地,粘合剂组合物包含(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、C₁-C₈(甲基)丙烯酸酯和任选的阳离子反应性官能(甲基)丙烯酸酯的共聚物。

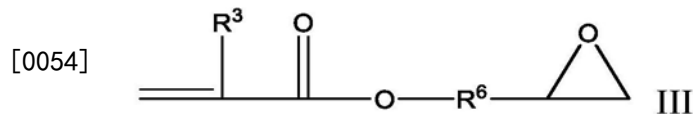
[0050] 除了羟基或醚官能单体单元之外,该共聚物还包含(甲基)丙烯酸C₁-C₈烷基酯单体。可用单体包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、戊基、己基、庚基和辛基醇的丙烯酸酯和

甲基丙烯酸酯,包括所有的异构体,以及它们的混合物。优选的是,醇选自C₃-C₆链烷醇,并且在某些实施方案中,链烷醇的摩尔平均碳数为C₃-C₆。已经发现,在该范围内,共聚物与环氧树脂组分具有充分的可混合性,并且允许配制具有粘合剂特性(包括搭接剪切)的可用总体平衡的UVi结构粘结粘合剂。

[0051] 碳数摩尔平均值可如下进行计算:将每个链烷醇(C₁₋₈链烷醇)的摩尔数乘以每个链烷醇的碳数求和,并将结果除以链烷醇的总摩尔数:

[0052] $\Sigma_{\alpha-\omega}[(\text{链烷醇的摩尔数}) \times (\text{链烷醇的碳原子数})] / \text{链烷醇}\alpha\text{至}\omega\text{的摩尔数}$ 。

[0053] 此外,共聚物可含有阳离子反应性单体,即具有阳离子反应性官能团的(甲基)丙烯酸酯单体。此类单体的示例包括例如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和(甲基)丙烯酸烷氧基甲硅烷基烷基酯,诸如丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯。在一些优选的实施方案中,官能(甲基)丙烯酸酯共聚物还包含下式的单体单元的阳离子反应性单体单元:



[0055] 其中:

[0056] R⁶为C₁-C₁₀亚烷基;

[0057] R³为-H或C₁-C₄烷基。

[0058] 相对于所有可自由基聚合的单体的总和,阳离子反应性单体可以0重量%至10重量%,优选地1重量%至5重量%的量存在。

[0059] 任选地,可将多官能(甲基)丙烯酸酯掺入可聚合单体的共混物中以交联共聚物并建立内聚强度。可用的多官能(甲基)丙烯酸酯的示例包括但不限于二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯和四(甲基)丙烯酸酯,诸如1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯二(甲基)丙烯酸酯和丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯以及它们的混合物。多官能(甲基)丙烯酸酯的量和种类根据粘合剂组合物的应用来定制。通常,基于100重量份剩余的可自由基聚合的单官能单体计,多官能(甲基)丙烯酸酯以至多10份,优选地0.1份至100份的量存在。

[0060] 为了可聚合组合物的稳定性,共聚物基本上不含酸官能单体,在UV固化之前该酸官能单体的存在将会引发环氧树脂的聚合。此外,优选的是共聚物不含有任何如下丙烯酸类单体,此类丙烯酸类单体具有足够碱性以便抑制粘合剂组合物的阳离子固化的部分,诸如酰胺、内酰胺、脒、氨基甲酸酯、羧酸酯、硫醇酯、硫酸酯、磷酸酯和膦基团等。出于同样的原因,优选的是共聚物不含有任何胺官能单体。

[0061] 官能(甲基)丙烯酸酯共聚物通常包含以下各项的聚合单体单元:

[0062] a) 25重量%至60重量%,优选地>45重量%至55重量%的羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯

[0063] b) 40重量%至75重量%,优选地45重量%至55重量%的(甲基)丙烯酸C₁-C₈烷基酯单体,优选地(甲基)丙烯酸C₃-C₆烷基酯单体;

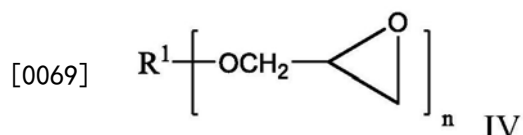
[0064] c) 0重量%至10重量%,优选地1重量%至5重量%的阳离子反应性官能单体;

[0065] d) 0重量%至10重量%,优选地1重量%至5重量%的多官能(甲基)丙烯酸酯;

[0066] 其中a)-c)的总和为100重量%。

[0067] 粘合剂组合物包含一定量的一种或多种官能(甲基)丙烯酸酯共聚物,该量根据粘合剂的期望的特性而改变。期望的是,基于100总重量份的粘合剂组合物中单体/共聚物计,粘合剂组合物包含15重量份至65重量份,优选地15重量份至50重量份,更优选地25重量份至35重量份的量的一种或多种官能(甲基)丙烯酸酯共聚物。

[0068] 粘合剂包含一种或多种环氧树脂。可用于本公开的组合物的环氧树脂或环氧化物可以是可通过开环聚合的具有至少一个环氧乙烷环的任何有机化合物,即,平均环氧官能度大于一,并且优选地为至少二。环氧化物可以是单体或聚合的,以及脂族的、脂环族的、杂环的、芳族的、氢化的、或它们的混合物。优选的环氧化物每个分子含有超过1.5个环氧基团,并且优选地每个分子含有至少2个环氧基团。可用材料典型地具有约150至约10,000的重均分子量,并更典型地约180至约1,000。环氧树脂的分子量通常被选择来提供固化粘合剂的期望特性。合适的环氧树脂包括具有末端环氧基团的线性聚合环氧化物(例如,聚亚烷氧基二醇二缩水甘油醚),具有骨架环氧基团的聚合环氧化物(例如,聚丁二烯聚环氧基),以及具有环氧侧基基团的聚合环氧化物(例如,甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物或共聚物),以及它们的混合物。含环氧化物的材料包括具有以下通式的化合物:



[0070] 其中R¹是烷基、烷基醚或芳基,并且n为1至6。

[0071] 这些环氧树脂包括芳族缩水甘油醚(如通过使多元酚与过量的环氧氯丙烷反应而制备的芳族缩水甘油醚)、脂环缩水甘油醚、氢化缩水甘油醚、以及它们的混合物。此类多元酚可包括间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚和多核酚,诸如p,p'-二羟基二苯基砵、p,p'-二羟基二苯基砵、p,p'-二羟基苯基砵、p,p'-二羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-1,1-二萘甲烷,以及二羟基二苯基甲烷、二羟基二苯基二甲基甲烷、二羟基二苯基乙基甲基甲烷、二羟基二苯基甲基丙基甲烷、二羟基二苯基乙基苯基甲烷、二羟基二苯基丙基苯基甲烷、二羟基二苯基丁基苯基甲烷、二羟基二苯基甲苯基乙烷、二羟基二苯基甲苯基甲基甲烷、二羟基二苯基二环己基甲烷和二羟基二苯基环己烷的2,2'、2,3'、2,4'、3,3'、3,4'和4,4'异构体。

[0072] 还可用的是多元酚甲醛缩合产物以及含有仅作为反应基团的环氧基团或羟基基团的缩水甘油醚。可用的可固化环氧树脂也在各种出版物中有所描述,包括例如,纽约的麦格劳-希尔图书公司(McGraw-Hill Book Co., New York)出版的由Lee和Nevill所著的《环氧树脂手册》(Handbook of Epoxy Resins)(1967年),和《聚合物科学与技术百科全书》(Encyclopedia of Polymer Science and Technology),6,第322页(1986年)。

[0073] 所使用环氧树脂的选择取决于其预期的最终用途。如果粘结层需要更大量的延展性,则可能期望具有软化骨架的环氧化物。诸如双酚A二缩水甘油醚和双酚F二缩水甘油醚的材料可提供这些材料在固化时达到的期望的结构粘合特性,同时,这些环氧树脂经过氢化后的产物可用于兼容具有油质表面的基底。

[0074] 可用于本公开的可商购获得的环氧化物的示例包括双酚A的二缩水甘油醚(例如,以商品名EPON 828、EPON 1001、EPON 1004、EPON 2004和EPONEX 1510购自迈图特用化学品公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)的那些,以及以商品名D.E.R. 331、D.E.R. 332、D.E.R. 334和D.E.N. 439购自陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)的那些);双酚F

的二缩水甘油醚(例如,以商品名ARALDITE GY 281购自亨斯迈公司(Huntsman Corporation)的那些);含有二缩水环氧官能团的有机硅树脂;阻燃剂环氧树脂(例如,以商品名DER 560购自陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)的一种溴化的双酚型环氧树脂);以及1,4-丁二醇二缩水甘油基醚。

[0075] 可任选地在组合物中加入具有至少一个缩水甘油醚末端部分且优选地具有饱和或不饱和环状骨架的含环氧基的化合物,作为活性稀释剂。可添加活性稀释剂以用于各种用途,诸如以有助于加工过程,例如控制组合物中的以及固化过程中的粘度,软化固化组合物,并让组合物中的各种材料相容。

[0076] 此类稀释剂的示例包括:环己烷二缩水甘油基醚、间苯二酚二缩水甘油醚、对叔丁基苯基缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、三缩水甘油基对氨基苯酚、N,N'-二缩水甘油基苯胺、N,N,N'N'-四缩水甘油基间二甲苯二胺和植物油聚缩水甘油醚。反应性稀释剂可以商品名HELOXY 107和CARDURA N10从迈图特用化学品公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)商购获得。组合物可含有增韧剂以有助于提供期望的搭接剪切、剥离抗性和冲击强度。

[0077] 粘合剂组合物期望地含有环氧当量为约100至约1500的一种或多种环氧树脂。更期望的是,粘合剂含有环氧当量为约100至约600的一种或多种环氧树脂。甚至更期望的是,粘合剂含有两种或更多种环氧树脂,其中至少一种环氧树脂具有约150至约250的环氧当量,并且至少一种环氧树脂具有约500至约600的环氧当量。

[0078] 粘合剂组合物可以一定量包含一种或多种环氧树脂,该量根据结构粘合剂层的期望特性而改变。期望的是,基于100总重量份的粘合剂组合物中单体/共聚物计,粘合剂组合物包含25重量份至50重量份,优选地35重量份至45重量份的量的一种或多种环氧树脂。

[0079] 相对于100总重量份的粘合剂组合物中单体/共聚物,粘合剂组合物还包含5份至15份的量的较低 M_w 的液体(在25°C下)的羟基官能聚醚(聚醚多元醇)。

[0080] 此类羟基官能聚醚化合物的示例包括但不限于聚氧乙烯和聚氧丙烯二醇;聚氧乙烯和聚氧丙烯三醇以及聚氧化四亚甲基二醇。聚氧化烯多元醇特别适用于改变固化反应,使得粘合剂组合物的“开放时间”可增加。如本文所用,术语“开放时间”用于指在粘合剂组合物已被照射之后的时间段,在此期间第二基底可粘结粘合剂组合物。

[0081] 在暴露于约 $5.2\text{J}/\text{cm}^2$ 的光化辐射的能量剂量之后,粘合剂组合物的开放时间期望地为至少2分钟。然而,如果粘结在一起的一个或两个基底对于结构粘合剂层将要暴露的辐射而言是半透明的,则开放时间是无关紧要的,因为在这种情况下,在两个基底通过粘合剂彼此附接之后,可以通过半透明基底实现对辐射的暴露。当组件的两个基底均不透明时,粘合剂可以在将第二基底附接至该粘合剂之前暴露于光化辐射。在这种情况下,期望至少2分钟的开放时间以允许结构粘合剂层的合适的可加工性。

[0082] 适用于本发明的可商购获得的羟基官能聚(亚烷氧基)化合物包括但不限于POLYMEG™系列的聚氧化四亚甲基二醇(购自田纳西州杰克逊的利安德巴塞尔公司(Lyondellbasell, Inc., Jackson, Tenn.))、TERATHANE™系列的聚氧化四亚甲基二醇(来自特拉华州纽瓦克的英威达公司(Invista, Newark, Del.));来自巴斯夫公司(BASF Corp.) (北卡罗来纳州夏洛特(Charlotte, N.C.))的POLYTHF™系列的聚氧化四亚甲基二醇;

ARCOL™和ACCLAIM™系列的聚氧丙烯多元醇(来自科思创公司(Covestro))和来自密歇根州奥本山的陶氏汽车系统(Dow Automotive Systems, Auburn Hills, MI.)的VORANOL™系列的聚醚多元醇。

[0083] 粘合剂层任选地含有至少一种具有至少一个以及期望地至少两个羟基基团的羟基官能成膜聚合物。此外,术语羟基官能成膜聚合物不包括上述聚醚多元醇,该聚醚多元醇也含有羟基基团。期望的是,成膜聚合物基本上不含其他含有“活性氢”的基团,诸如氨基部分和巯基部分。另外,成膜聚合物也期望地基本上不含可以是热不稳定的和/或光解不稳定的基团,使得化合物在固化期间暴露于光化辐射和/或加热时不会分解。

[0084] 该含羟基成膜聚合物包含两个或多个伯或仲脂族羟基基团(即,羟基基团直接键合到非芳族碳原子)。在一些实施方案中,羟基官能成膜聚合物具有至少0.01的羟值。据信,羟基基团参与了与环氧树脂的阳离子聚合。

[0085] 羟基官能成膜聚合物可选自苯氧基树脂、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物(在25℃下为固体)、聚己内酯多元醇、聚酯多元醇和在25℃下为固体的聚乙烯醇缩醛树脂。羟基基团可以位于末端,或可以为聚合物或共聚物的侧基。

[0086] 一类可用的含羟基的成膜聚合物是含羟基的苯氧基树脂。特别期望的苯氧基树脂是衍生自二缩水甘油基双酚化合物的聚合的那些苯氧基树脂。通常,苯氧基树脂的数均分子量小于60,000,期望地在约20,000至约30,000的范围内。适用于本发明的可商购获得的苯氧基树脂包括但不限于购自南卡罗来纳州洛克希尔的Inchem公司(Inchem Corp., Rock Hill, S.C.)的PAPHEN™ PKHP-200,以及SYNFAC™系列的聚烷氧化双酚A(来自南卡罗来纳州斯帕坦堡的美利肯化学公司(Milliken Chemical, Spartanburg, S.C.)),诸如SYNFAC™ 8009、773240、8024、8027、8026、8071和8031。

[0087] 第二类有用的含羟基的成膜聚合物是乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物树脂。EVA树脂包含少量的游离羟基基团,并且据信EVA共聚物在阳离子聚合期间进一步去乙酰化。

[0088] 合适的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂包括但不限于,含有至少约28重量%乙酸乙烯酯的热塑性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂。在本发明的一个实施方案中,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物包括热塑性共聚物,按共聚物的重量计,该热塑性共聚物含有至少约28重量%的乙酸乙烯酯、期望地至少约40重量%的乙酸乙烯酯、更期望地至少约50重量%的乙酸乙烯酯并且甚至更期望地至少约60重量%的乙酸乙烯酯。在本发明的另一个实施方案中,在共聚物中的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物含有的乙酸乙烯酯的量在以下范围内:约28重量%至约99重量%的乙酸乙烯酯、期望地约40重量%至约90重量%的乙酸乙烯酯、更期望地约50重量%至约90重量%的乙酸乙烯酯并且甚至更期望地约60重量%至约80重量%的乙酸乙烯酯。

[0089] 可用于本发明的可商购获得的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的示例包括但不限于Elvax系列,包括来自特拉华州威尔明顿的杜邦德内穆尔公司(E. I. Du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.)的ELVAX™ 150、210、250、260和265,得克萨斯州欧文的塞拉尼斯公司(Celanese, Inc., Irving, TX)的ATEVA™系列);来自宾夕法尼亚州匹兹堡的朗盛公司(Lanxess Corp., Pittsburgh, Pa.)的LEVAPREN™ 400,包括LEVAPREN™ 450、452和456(45重量%的乙酸乙烯酯);LEVAPREN™ 500HV(50重量%的乙酸乙烯酯);LEVAPREN™ 600HV(60重量%的乙酸乙烯酯);LEVAPREN™ 700HV(70重量%的乙酸乙烯酯);以及LEVAPREN™ KA

8479 (80重量%的乙酸乙烯酯),各自来自朗盛公司(Lanxess Corp.)。

[0090] 另外可用的成膜聚合物包括购自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical, Midland, MI)的TONE™的聚己内酯多元醇系列,来自佩什托普公司(Perstorp Inc.)的CAPA™系列的聚己内酯多元醇,以及DESMOPHEN™系列的饱和聚酯多元醇(购自宾夕法尼亚州匹兹堡的科思创公司(Covestro, Pittsburg, Pa.)),诸如DESMOPHEN™ 631A 75。

[0091] 有空隙层和无空隙层中的一者或两者可包含一定量的一种或多种含羟基的成膜聚合物树脂,该量根据结构粘合剂层的期望特性而改变。期望的是,基于100总重量份的粘合剂组合物中单体/共聚物计,粘合剂组合物包含多达约25重量份的量的一种或多种含羟基的成膜聚合物树脂。更期望的是,基于100总重量份的粘合剂组合物中单体/共聚物计,粘合剂组合物包含约10份至约25份的量的一种或多种成膜聚合物树脂。甚至更期望的是,基于100总重量份的粘合剂组合物中单体/共聚物计,本发明的结构粘带的结构粘合剂层包含15份至约20重量份的量的一种或多种成膜聚合物树脂。

[0092] 概括地说,有空隙层或泡沫层的可固化粘合剂组合物包含:

[0093] a. 15份至65份,优选地15份至50份的羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯共聚物;

[0094] b. 25份至50份的环氧树脂组分;

[0095] c. 5份至15份的聚醚多元醇;

[0096] d. 0份至25份,优选地10份至25份的羟基官能成膜聚合物;

[0097] 其中a)至d)的总和为100重量份;以及

[0098] e. 相对于100份的a)至d), 0.01份至5份的阳离子光引发剂。

[0099] 有空隙层的组合物可为相同的或不同的,并且可在上述范围内改变。在许多实施方案中,环氧树脂的量大于(甲基)丙烯酸酯共聚物;环氧树脂与(甲基)丙烯酸酯聚合物的重量比为1:2至5:1,优选地1:1.1至5:1。

[0100] 粘合剂组合物还可包含至多约50重量份(相对于100重量份的a)至d)),期望地至多约10%的各种添加剂,诸如填料、稳定剂、增塑剂、增粘剂、流动控制剂、固化速率延迟剂、增粘剂(例如,硅烷和钛酸盐)、助剂、抗冲改性剂、导热颗粒、导电颗粒等,诸如二氧化硅、玻璃、粘土、滑石、颜料、着色剂、玻璃珠和抗氧化剂,以便降低结构粘合剂层组合物的成本,调节粘度,并且/或者提供本发明的粘合剂组合物和制品的另外增强或使本发明的粘合剂组合物和制品的导热性改性,使得可实现更快速或均匀的固化。

[0101] 本公开提供了包括至少一个易碎(有空隙或泡沫)粘合剂层和任选的至少一个无空隙层的粘合剂制品。无空隙层可在相同的组成范围内包含与针对有空隙层所述的相同的组分,但缺少膨胀微球。在一些实施方案中,本公开提供了多层制品,该多层制品包括有空隙层、至少一个无空隙层,其中该无空隙层可具有不同的聚合物组合物。

[0102] 合适的无空隙基底可包含单一材料或不同材料的组合,并且性质上可为均质或异质的。可用的异质基底包括经涂覆的基底,该经涂覆的基底包括承载于物理载体(例如,聚合物膜)上的材料(例如,玻璃或底漆)的涂层。

[0103] 可用的基底包括包含木材、玻璃、矿物(例如,人造陶瓷诸如混凝土和天然存在的石诸如大理石等)、聚合物(例如,聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯等)、金属(例如,铜、银、铝、铁、铬、不锈钢、镍等)、金属合金、金属化合物(例如,金属氧化物等)、皮革、羊皮纸、纸、纺织物、涂漆表面、以及它们的组合的那些。优选的基底包括以涂有底漆或未涂底漆的形式具有

硅质表面的那些。优选的基底包括玻璃、矿物、木材、金属、金属合金、金属化合物、涂有底漆的聚合物以及它们的组合(更优选地,玻璃、矿物、金属、金属合金、金属化合物、涂有底漆的聚合物以及它们的组合;最优选地,玻璃、矿物以及它们的组合)。

[0104] 可将组合物以在25微米至500微米或更大范围内的可用厚度涂覆到此类基底上。可通过任何常规方式(诸如辊涂、浸涂、刮涂、喷涂、热熔涂覆或挤压涂覆)来完成涂覆。可使用可固化组合物的溶液以有利于涂布。在使组合物固化以形成交联的组合物之前,稳定的厚度对保持期望的涂层厚度来说是必要的。

[0105] 在优选的实施方案中,粘合剂制品包括两个无空隙层和设置在它们之间的易碎有空隙层。如本文所用,有空隙是指包括聚合物基质的制品,该制品在该聚合物基质中的密度小于单独的聚合物基质的密度。以多种方法期望地实现密度降低,这些方法包括通过在基质中产生气体填充的空隙(例如借助于发泡剂)或包含聚合物微球(例如可膨胀微球)或非聚合物微球(例如玻璃微球)。任何引发空隙以产生有空隙层的方式都将统称为空隙引发组分。

[0106] 在优选的实施方案中,有空隙粘合剂层包含微球。微球可以是聚合物微球(包括可膨胀或预膨胀微球)或非聚合物微球(例如,玻璃微球)。“可膨胀聚合物微球”是包括聚合物壳和气体、液体或它们的组合形式的受热膨胀的芯部材料的微球。芯材料的膨胀继而至少在处于加热温度时导致壳膨胀。可膨胀微球是其壳能够初始膨胀或进一步膨胀而不会破碎的微球。一些微球可以具有仅允许芯材料在处于加热温度时或接近加热温度时膨胀的聚合物壳。

[0107] 用于聚合物壳的热塑性树脂的选择影响有空隙组合物的机械特性。因此,可通过适当选择微球或通过使用不同类型的微球的混合物来调节组合物的特性。例如,含丙烯腈的树脂在期望高拉伸强度和内聚强度的情况下是有用的,特别是在丙烯腈含量为树脂的至少50重量%,更优选地至少60重量%,并且甚至更优选地至少70重量%的情况下。一般来讲,拉伸强度和内聚强度均随丙烯腈含量的增加而增加。在一些情况下,即使空隙具有比基质更低的密度,也可以制备具有比单独的聚合物基质更高的拉伸强度和内聚强度的有空隙层。这提供了制备高强度、低密度制品的能力。

[0108] 可用作壳的合适的热塑性树脂的示例包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,诸如聚丙烯酸酯;丙烯酸酯-丙烯腈共聚物;和甲基丙烯酸酯-丙烯酸共聚物。还可使用含偏二氯乙烯的聚合物,诸如偏二氯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、偏二氯乙烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-偏二氯乙烯-甲基丙烯腈-甲基丙烯酸酯共聚物和丙烯腈-偏二氯乙烯-甲基丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯共聚物,但在期望高强度的情况下不是优选的。一般来讲,在期望高强度的情况下,微球壳优选地具有不超过20重量%的偏二氯乙烯,更优选地不超过15重量%的偏二氯乙烯。对于高强度应用,甚至更优选的是基本上不具有偏二氯乙烯单元的微球。

[0109] 合适的聚合物微球的示例包括在US 5658969(Gerace)、US 5342689(Melber等人)、US 5180752(Melber等人)、US 5112657(Melber)、US 5011682(Melber)、US 4722943(Melber)中所述的那些,将来自纽约州布法罗的皮尔斯史蒂文斯公司(Pierce Stevens (Buffalo,N.Y.))的每一者以引用方式并入本文。合适的可商购获得的可膨胀聚合物微球的示例为以中性涂层为特征的那些,例如含有氢氧化铝(氧化铝三水合物或ATH)涂层的Dualite E035-FR。预膨胀和可膨胀微球以商品名Dualite购自马萨诸塞州韦斯特伍德的大

通公司 (Chase Corp, Westwood, MA)。可商购获得的微球的其他示例为以名称“Expancel 007”和“Expancel 031”购自阿克苏诺贝尔公司 (Azko-Nobel) 的那些。根据酸性, 以下微球也可为合适的: “820”、“461”、“551”、“642”。此外, F80SD、F100D和Expancel 091微球在壳中基本上不具有偏二氯乙烯单元。此外, 以名称“F-80DE”来自松本油脂制药株式会社 (Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd) 的包括二氧化硅涂层的Matsumoto **Microsphere**[®] F-DE系列膨胀丙烯酸腈微胶囊为合适的。

[0110] 已经发现的是, 膨胀聚合物微球必须具有中性表面以当存在可测量的量的水时不妨碍光酸固化。已经发现的是, 许多聚合物微球具有碱性涂层 (通常为CaCO₃), 当存在可测量的水时该碱性涂层使环氧树脂的固化延迟。据信, 水使涂层的一部分溶解, 该涂层与由阳离子引发剂产生的初始酸反应。使用本文所述的测试方法, 可用的聚合物微球及它们的固有涂层具有6-8, 优选地6.5-7.5的pH。

[0111] 选择掺入到粘合剂组合物中的微球的量以产生具有至少10%, 更优选地超过20%的减少的有空隙层, 如通过密度降低所测量的; [1-有空隙层的密度与纯粘合剂组合物的密度的比率] × 100。可以使得最大有空隙层的密度为50%的量添加微球。一般来讲, 有空隙层具有0.45g/cm³至0.85g/cm³, 优选地0.6g/cm³至0.85g/cm³的密度。

[0112] 可通过将 (甲基) 丙烯酸酯共聚物 (或单体混合物) 与环氧树脂、聚醚多元醇、任选的羟基官能成膜聚合物、任选的聚乙烯醇缩醛和阳离子光引发剂组合, 以及通过用光化辐射 (优选地在 >385nm 的波长下) 照射使混合物光聚合, 来制备用于每个层的粘合剂组合物。有空隙层还将包含微球以提供必要的密度降低和必要的易碎性。

[0113] 在一些实施方案中, (甲基) 丙烯酸酯共聚物通过单体混合物与光引发剂或热引发剂的自由基聚合而单独制备。可通过任何常规的自由基聚合方法来制备共聚物, 这些方法包括溶液法、辐射法、本体法、分散法、乳液法、无溶剂法以及悬浮法。所得粘合剂共聚物可为无规 (共) 聚合物或嵌段 (共) 聚合物。

[0114] 可用于制备 (甲基) 丙烯酸酯共聚物的热引发剂是在暴露于热时产生引发单体混合物 (共) 聚合的自由基的引发剂。合适的水溶性引发剂包括选自由以下构成的组的那些引发剂: 过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠以及它们的混合物; 氧化-还原引发剂 (诸如上述过硫酸盐的反应产物) 和还原剂 (诸如选自焦亚硫酸钠和亚硫酸氢钠的那些); 和4,4'-偶氮双 (4-氰基戊酸) 及其可溶盐 (例如钠盐、钾盐)。合适的引发剂还包括选自由以下构成的组的那些引发剂: 偶氮化合物, 诸如VAZO[™] 64 (2,2'-偶氮二 (异丁腈)) 和VAZO[™] 52 (2,2'-偶氮二 (2,4-二甲基戊腈)), 二者均购自杜邦德内穆尔公司 (E.I. du Pont de Nemours Co.), 过氧化物, 诸如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰; 以及它们的混合物。优选的油溶性热引发剂是 (2,2'-偶氮二 (异丁腈))。

[0115] 当使用热引发剂时, 基于100重量份的压敏粘合剂中单体组分计, 该热引发剂可占约0.05重量份至约1重量份, 优选地约0.1重量份至约0.5重量份。

[0116] 可用的光引发剂包括苯偶姻醚, 诸如苯偶姻甲醚和苯偶姻异丙醚; 取代的苯乙酮, 诸如2,2-二甲氧基苯乙酮 (以商品名Irgacure[™] 651光引发剂获得 (德国路德维希港的巴斯夫公司 (BASF, Ludwigshafen, Germany))、2,2-二甲氧基-2-苯基-1-苯乙酮 (以商品名Esacure[™] KB-1光引发剂获得 (宾夕法尼亚州西彻斯特沙多玛公司 (Sartomer Co.; West Chester, PA)) 购得, 和二甲氧基羟基苯乙酮; 取代的 α -酮醇, 诸如2-甲基-2-羟基苯丙酮; 芳

香族磺酰氯,诸如2-萘-磺酰氯;以及光敏剂,诸如1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基-羰基)肟。这些光引发剂中特别优选的是取代的苯乙酮。

[0117] 优选的光引发剂是发生Norris I裂解以生成自由基的光活性化合物,所述自由基可通过对丙烯酸类的双键加成来引发。此类光引发剂优选地以每100重量份的单体混合物0.1至1.0pbw的量存在。可以用活化性UV辐射照射单体混合物和光引发剂以使单体组分聚合。

[0118] UV光源可具有两种类型:1) 相对低强度的光源诸如背光源,其在280纳米至400纳米的波长范围内提供通常为 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 或更低的光强(根据美国国家标准与技术研究所(United States National Institute of Standards and Technology)认可的过程来测量,例如用弗吉尼亚州斯特林的电子仪表与技术有限公司(Electronic Instrumentation & Technology, Inc. (Sterling, VA))制造的UvimapTM UM 365 L-S辐射计来测量),以及2) 相对高强度的光源诸如中压汞灯,其提供通常大于 $10\text{mW}/\text{cm}^2$,优选地在 $15\text{mW}/\text{cm}^2$ 和 $450\text{mW}/\text{cm}^2$ 之间的强度。例如,可以成功地使用 $600\text{mW}/\text{cm}^2$ 的强度和约1秒的暴露时间。强度可在约 $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 至约 $150\text{mW}/\text{cm}^2$,优选地约0.5至约 $100\text{mW}/\text{cm}^2$,并且更优选地约0.5至约 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 的范围内。

[0119] 一类可用的光化光源使用发光二极管(“LED”)。基于LED的UV源是有利的,因为与其他UV光源诸如黑光和汞灯相比,它们能够在窄得多的波长范围内产生UV光。此类LED源是可商购获得的,例如,购自埃赛力达科技公司(Excelitas Technologies)(马萨诸塞州沃尔瑟姆(Waltham, MA))的AC系列365nm或395nm LED固化系统。

[0120] 一种典型的溶液聚合法是通过以下进行的:向反应容器中添加单体、合适的溶剂和任选的链转移剂,添加自由基引发剂,用氮气吹扫,并且使反应容器保持在高温(通常在约 40°C 至 100°C 的范围内)直至反应完成,根据批量大小和温度通常为约1小时至24小时。溶剂的示例为甲醇、四氢呋喃、乙醇、异丙醇、丙酮、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯和乙二醇烷基醚。这些溶剂可单独使用或作为它们的混合物使用。

[0121] 在一些实施方案中,可通过向玻璃广口瓶中装入丙烯酸类单体和成膜聚合物来制备丙烯酸类混合物。然后可将该混合物摇动过夜,或使用Netzsch 50型分散机混合,直至澄清并且均匀。所得材料可与粘合剂组合物的其它组分组合,任选地涂覆到基底(诸如剥离衬垫)上并聚合。

[0122] 聚合可在存在合适溶剂的情况下进行,或者优选地在不存在合适溶剂的情况下进行,合适的溶剂是诸如与浆料聚合物的组分的官能团不起反应的乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃。

[0123] 浆料聚合物技术包括使单体部分地聚合以产生包含溶质(甲基)丙烯酸酯共聚物和未聚合溶剂单体的浆料聚合物。将浆料聚合物组合物聚合到可用的涂覆粘度,该组合物可与粘合剂组合物的其它组分组合,任选地涂覆到基底(诸如带材背衬)上并进一步聚合。部分聚合提供了(甲基)丙烯酸酯溶质共聚物在一种或多种溶剂单体中的可涂覆溶液。应当理解,如果使用浆料聚合方法,则需要另外的自由基引发剂以在配混之后使溶剂单体完全聚合。

[0124] 在一个优选的实施方案中,通过浆料聚合物技术制备共聚物,并且将包含溶质共聚物和溶剂单体的所得浆料与环氧树脂、聚醚多元醇、阳离子光引发剂和任选的成膜聚合

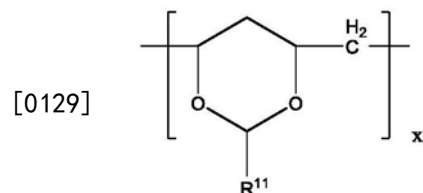
物组合。有空隙层将包含空隙化剂。可进一步照射组合物中的共聚物以实现聚合、交联和增加粘度。在本方法中,应选择自由基光引发剂以在不同于阳离子光引发剂的波长下实现聚合,以避免环氧组分的聚合。一般来讲,这种浆料技术使用在接近可见频率下的自由基光引发剂,然后使用在UV频率下的阳离子光引发剂。

[0125] 无溶剂聚合方法,诸如美国专利4,619,979和4,843,134 (Kotnour等人)中所述的连续自由基聚合方法;U.S.5,637,646 (Ellis)中所描述的利用间歇式反应器的基本上绝热的聚合方法;以及在U.S.5,804,610 (Hamer等人)中描述的用于聚合已封装预粘合剂组合物方法。优选地,第一共聚物通过绝热的间歇式聚合方法制备,其中在反应过程中来往于批料被交换的任何能量的绝对值的总计将小于在聚合已发生期间发生的相应量的聚合反应所释放的总能量的约15%,如U.S.5637646 (Ellis)中所述,该专利以引用方式并入本文。

[0126] 优选地,将组分组合并使用W09607522 (Hamer等人)和U.S.5,804,610 (Hamer等人)中所述的用于聚合包装的预粘合剂组合物方法进行聚合,这些专利以引用方式并入本文。

[0127] 在Hamer的方法中,用于形成反应器皿或容器的封装材料优选地由与粘合剂组合物组合时基本上对期望的粘合剂特征没有不利影响的材料制成。与仅由粘合剂组合物制备的热熔融涂覆粘合剂相比,由粘合剂组合物和封装材料的混合物制备的热熔融涂覆粘合剂可具有改善的粘合剂特性。

[0128] 在另一个优选的实施方案中,通过将官能(甲基)丙烯酸酯共聚物、自由基引发剂、环氧树脂和多元醇、任选的成膜聚合物、水、阳离子光引发剂、微球和聚乙烯醇缩醛聚合物诸如聚乙烯醇缩丁醛的单体组合来制备组合物。在一些实施方案中,聚乙烯醇缩醛聚合物可用于代替羟基官能成膜聚合物或作为该羟基官能成膜聚合物的补充。聚乙烯醇缩醛树脂的用途是允许在不使用上述浆料技术的情况下涂覆单体混合物。此类聚合物具有以下通式:



[0130] 其中R¹¹为氢、芳基基团或C₁-C₇(环)烷基基团,并且下标x为至少20。此类聚合物的用途在申请人的共同待审申请US 2016-0289440 (Janoski等人)中有所描述,该申请以引用方式并入本文。

[0131] 当聚乙烯醇缩醛存在时,相对于100重量份的可固化组合物,以0.1重量份至6重量份的量使用该聚乙烯醇缩醛。更具体地,可固化组合物可包含:

[0132] a. 15份至50份的单体混合物,该单体混合物包含羟基官能或醚官能(甲基)丙烯酸酯单体和(甲基)丙烯酸烷基酯单体;

[0133] b. 25份至50份的环氧树脂组分;

[0134] c. 5份至15份的液体聚醚多元醇;

[0135] d. 任选的至多25份的羟基官能成膜聚合物;

[0136] e. 相对于100份的a至d,0.1份至2.5份的水;

[0137] f. 相对于100份的a至d,0.01份至5份的阳离子光引发剂;

[0138] g. 足量的聚合物微球,以产生>10%的密度降低,所述微球具有中性表面;

[0139] h. 相对于100重量份的a)至d)加上f)和g), 0.1重量份至6重量份的聚乙烯醇缩醛聚合物。

[0140] 其中a)至d)的总和为100重量份。

[0141] 本发明中所用的聚乙烯醇缩醛树脂例如通过将聚乙烯醇与醛反应来获得, 如本领域中已知的。

[0142] 聚乙烯醇树脂不受制备方法的限制。例如, 可使用通过用碱、酸、氨水等对聚乙烯醇缩醛等进行皂化来制备的那些。聚乙烯醇树脂可以是完全皂化的或部分地皂化的。使用具有80mol%或更高的皂化度的那些树脂是优选的。聚乙烯醇树脂可单独使用或以两种或更多种组合来使用。

[0143] 聚乙烯醇缩醛树脂的制备中所使用的醛包括甲醛(包括多聚甲醛)、乙醛(包括三聚乙醛)、丙醛、丁醛、正辛醛、戊醛、己醛、庚醛、2-乙基己醛、环己醛、糠醛、乙二醛、戊二醛、苯甲醛、2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、对羟基苯甲醛、间羟基苯甲醛、苯乙醛、β-苯基丙醛等等。这些醛可单独使用或以两种或更多种组合来使用。

[0144] 对于方法中的每一种, 相对于100重量份的可固化组合物, 可固化组合物包含0.1重量份至2.5重量份的水。已经发现的是, 少量的水改变了固化速率和所得的粘合剂特性。太少的水则观察不到效果。太多的水则使固化延迟。据信少量的水增加了可用的水合氢离子及其通过基质的迁移率。可通过本领域中的任何方式引入水, 但优选的是在高湿度条件下平衡可固化组合物直至水含量处于期望的值。

[0145] 实施例

[0146] 除非另有说明, 否则实施例及本说明书其余部分中的所有份数、百分比、比率等均以重量计。除非另外指明, 否则所有其他试剂均得自或购自精细化学品供应商诸如美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company, St. Louis, Missouri), 或者可通过已知的方法合成。表1(下文)列出了实施例中使用的材料及其来源。

[0147] 表1: 材料列表

[0148]

名称	描述
ACCLAIM 2200	聚醚多元醇, 得自德国勒沃库森的科思创公司(Covestro, LLC, Leverkusen Germany)
EPON 1001F	环氧树脂, 由双酚 A 的二缩水甘油醚构成, 得自俄亥俄州哥伦布的迈图特用化学品公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH)
EPON 828	环氧树脂, 由双酚 A 的二缩水甘油醚构成, 得自俄亥俄州哥伦布的迈图特用化学品公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH)
CPI 6976	碳酸亚丙酯中 50 重量%的三芳基六氟锑酸铯, 得自纽约州华盛顿港的阿塞托公司(Aceto Corporation, Port Washington NY)
GPTMS	3-(缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷, 得自宾夕法尼亚州莱维敦的美国化学技术公司(United Chemical Technologies, Levittown, PA)
MOWITAL B60HH	聚(乙烯醇缩丁醛), 得自日本东京的可乐丽公司(Kuraray, Tokyo Japan)
DUALITE E065-135D	膨胀聚合物微球, 得自马萨诸塞州韦斯特伍德的大通公司(Chase

	Corporation, Westwood, MA)
DUALITE E035-FR	膨胀聚合物微球, 得自马萨诸塞州韦斯特伍德的大通公司 (Chase Corporation, Westwood, MA)
无涂层 DUALITE	不含任何涂层的少量实验样品, 得自马萨诸塞州韦斯特伍德的大通公司 (Chase Corporation, Westwood, MA)
BA	丙烯酸丁酯, 得自德国路德维希港的巴斯夫公司 (BASF, Ludwigshafen, Germany)
IRGACURE 651	苜基二甲基缩酮光引发剂, 得自德国路德维希港的巴斯夫公司 (BASF, Ludwigshafen, Germany)
[0149] IRGACURE 819	二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苜基氧化磷光引发剂, 得自德国路德维希港的巴斯夫公司 (BASF SE, Ludwigshafen, Germany)
THFA	丙烯酸四氢糠基酯(V-150), 得自纽约州纽约市的圣埃斯特公司 (San Esters, New York, NY)
HEA	丙烯酸羟乙酯, 得自德国路德维希港的巴斯夫公司 (BASF, Ludwigshafen, Germany)
HDDA	二丙烯酸己二醇酯, 得自佐治亚州阿法乐特的湛新美国公司 (Allnex USA Inc., Alpharetta, GA)
IBOA	丙烯酸异冰片酯, 购自伊利诺伊州卡柳梅特城的尤尼威尔公司的 Chempoint 平台 (Chempoint, a Univar Company, Calumet City, IL)
TS720	热解法二氧化硅

[0150] 测试方法[0151] 方法A

[0152] 通过向玻璃广口瓶中装入表2中所示的量的BA、THFA和IRGACURE 651并且搅拌直至光引发剂溶解并获得均质混合物来制备丙烯酸类混合物M1。通过将氮气通过插入广口瓶盖中的开口的管引入混合物中, 并剧烈鼓泡至少5分钟, 使每种混合物脱气。在搅拌的同时, 将每种混合物暴露于UVA光直至混合物达到被认为适用于涂覆的粘度。光源是具有365nm的峰值发射波长的LED阵列。在UV暴露之后, 将空气引入广口瓶中。

[0153] 方法B

[0154] 通过向玻璃广口瓶中装入所示的量的EPON 828和EPON 1001F并且在135°C烘箱中加热浆液直至获得均质混合物来制备“环氧树脂-多元醇预混物”。在搅拌下加入ACCLAIM 2200, 并使混合物冷却至环境温度。在即将使用之前, 将混合物重新加热至约200°F以降低粘度从而易于倾倒。

[0155] 将表4和表6中所示的量的丙烯酸类混合物M1、GPTMS、HDDA、CPI 6976、环氧树脂-多元醇预混物和IRGACURE 819在玻璃广口瓶中组合。对于含有丙烯酸类单体BA、THFA、IBOA或HEA的组的混合物, 添加单体来代替M1。然后以表4和表6中所示的量添加TS720二氧化硅或MOWITAL B60HH, 并且使用整流罩叶片式混合来剪切所得的混合物1分钟。然后添加指定的量的GPTMS、HDDA、CPI 6976、环氧树脂-多元醇预混物和IRGACURE 819。对于指定的样品, 再添加微球。用箔衬里的顶盖紧紧封闭广口瓶, 并将其避光放置在广口瓶辊上过夜。

[0156] 方法C

[0157] 然后使用双辊涂覆机将可固化层涂覆在有机硅剥离涂覆的PET衬垫之间, 间隙设

定为0.005英寸-0.040英寸(127微米-1016微米),这比两个衬垫的组合厚度大,并且使用具有420nm的峰值发射波长的多个灯泡将这些可固化层暴露于UVA能量(每侧1700mJ/cm²)。使用配备有低功率传感头的POWER PUCK II辐射计(弗吉尼亚州斯特林的EIT公司(EIT, Inc., Sterling, VA))在每分钟12英尺-15英尺(每分钟3.7米-4.6米)的幅材速度下测定总UVA2能量。然后使用辐射计幅材速度和能量来计算在丙烯酸类组合物的固化期间使用的幅材速度下的总暴露能量。

[0158] 方法D(环氧树脂转化率的FT-NIR测量)

[0159] 使用傅里叶变换近红外光谱(FT-NIR)(ThermoFisher Nicolet iS10 FT-IR光谱仪)来测量环氧树脂转化率(%转化率)。通过切出一块1英寸×1英寸的可固化带来制备测试样品。移除第一衬垫并将其面朝下放置在测量为2英寸×3英寸的显微镜载玻片的中间。移除第二衬垫并将测量为1英寸×3英寸的显微镜载玻片放置在带材的顶部上方以形成夹层构造。使用具有365nm的峰值发射波长的LED阵列(明尼苏达州霍普金斯的CLEARSTONE技术公司(CLEARSTONE TECHNOLOGIES, Hopkins, MN))将组件暴露于UV-A辐射。使用POWER PUCK II辐射计(弗吉尼亚州斯特林的EIT公司(EIT, Inc., Sterling, VA))来测定总UV-A能量(约5J/cm²-7J/cm²)。%转化率的光谱以与%水的光谱相同的方式获得(方法F)。因此,可由相同的FT-NIR光谱来测定%转化率和%水。由于第二环氧树脂环泛频和基本C-H拉伸的组合,%转化率定量基于在4530cm⁻¹附近的拆分环氧树脂。获得可固化带(未固化)和完全固化的材料的光谱以用于校准。从每个样品光谱中减去完全固化的光谱。将两点基线校正应用于环氧树脂峰和归一化峰两者。为了实现归一化,求环氧树脂峰与在4590cm⁻¹-4750cm⁻¹区域中的总吸光度的比率,该区域是由于与芳族基团相关联的基本C-H拉伸振动和C-C拉伸振动的组合得出的。求这些信号强度的比率补偿从测量结果到测量结果的有效路径长度的任何变化(即,峰归一化)。相比于脂族区域(4425cm⁻¹-4275cm⁻¹)优先选择芳族区域用于归一化,这是因为芳族区域更适于简单的基线校正。通过假设未固化样品的峰比率与0%转化率相关联来校准峰比率以用于定量。

[0160] 方法E(多层方法)

[0161] 为了获得具有构造层A-层B-层A的多层制品,获得第二层A组合物的180mm×140mm部分并移除其第一衬垫。移除层压体的层B部分的剩余衬垫,并且然后通过使用塑料涂布器施加手动压力将第二层A组合物层压至层压体的层B部分。注意尽量最小化气泡和空隙并使层平行于纵向对齐。

[0162] 方法F(水分的FT-NIR测量)

[0163] 使用傅里叶变换近红外光谱(FT-NIR)来监测可固化带的含水量(%水)。将样品置于玻璃显微镜载玻片上并在透射模式下进行分析。定量基于5310cm⁻¹至5040cm⁻¹区域中的水的贡献,该区域是由于H-O-H拉伸和弯曲振动的组合得出的。求该水峰与在4750cm⁻¹-4575cm⁻¹区域中的总吸光度的比率,该区域与基本芳族C-H和环拉伸振动相关联。求这些信号强度的比率补偿从测量结果到测量结果的有效路径长度的任何变化(即,峰归一化)。相比于脂族区域(4425cm⁻¹-4275cm⁻¹)优先选择芳族区域用于归一化,这是因为芳族区域更适于简单的基线校正。将两点基线校正应用于水峰和归一化峰两者。针对具有通过Karl Fischer分析法测定的不同水含量的一组样品来校准峰比率以进行定量。

[0164] 方法G(搭接剪切测试)

[0165] 通过测量粘结样本的搭接剪切强度来确定对电涂覆的钢(“st1”)的粘合性。用异丙醇和水的1:1(v:v)溶液擦拭测量为25mm×50.8mm的基底试样并使其风干。从粘合剂组合物的12.7mm×25mm部分的一侧移除剥离衬垫,并将该组合物施加到一个试样上。移除第二剥离衬垫,并使用具有365nm的峰值发射波长的LED阵列(明尼苏达州霍普金斯的CLEARSTONE技术公司(CLEARSTONE TECHNOLOGIES, Hopkins, MN))将组合物暴露于UV-A辐射。使用POWER PUCK II辐射计(弗吉尼亚州斯特林的EIT公司(EIT, Inc., Sterling, VA))来测定总UV-A能量(5J/cm²-7J/cm²)。将第二试样施加到照射的样品,从而结束粘结。通过向样本施加静态的6kg负载6秒来润湿组件。在测试之前,使样本在环境温度和湿度下固化24小时。

[0166] 使用INSTRON 5581型张力检验器(马萨诸塞州坎顿的英斯特朗公司(Instron Corp., Canton, MA))在环境温度下进行动态搭接剪切测试。将测试样本装入夹具中,并使十字头以每分钟2.5mm操作,从而将样本装载至失效。以MPa为单位记录断裂应力。

[0167] 方法H(Karl-Fischer)

[0168] 将不同尺寸的样品等分试样(约0.2g)密封于小瓶中,并且在Metrohm 774烘箱处理器中加热至120℃。在预干燥氮气流中将水从小瓶转移到Metrohm 851库仑Karl Fischer滴定仪。用Metrohm Tiamo[®] 2.0软件控制并自动终止滴定。虽然提取时间基于含水量和样品质量而变化,但采用300秒的最小提取时间。KF单元配置有Coulomat AG烘箱(甲醇)。

[0169] 方法I(pH测试)

[0170] 通过称量约0.10g(精确至0.1mg)样品到50mL离心管中来制备样品。添加大约50mL Milli-Q去离子水,并将溶液在机械腕式振荡器上振荡24小时以进行提取。对于基准值,称量样品(约0.15g)到50mL离心管中。添加大约50mL去离子水,并将溶液在机械腕式振荡器上振荡24小时以进行提取。用已知体积的标准化HCl溶液处理样品并用标准化NaOH溶液反滴定该样品。制备一式三份的空白样,并对其与样品一起进行分析。碱度由以下公式定义:

$$[0171] \quad \text{碱度(meq/g)} = \frac{\text{Vol}_{\text{HCl}} \times \text{N}_{\text{HCl}} - \text{Vol}_{\text{NaOH}} \times \text{N}_{\text{NaOH, 滴定}}}{\text{g}_{\text{样品}}} \times 1000$$

[0172] 其中Vol_{HCl}和N_{HCl}为添加到提取物的HCl的体积和当量浓度,并且Vol_{NaOH}和N_{NaOH}为NaOH滴定剂的体积和当量浓度。在滴定之前使用低离子强度电极来测量微球提取物的pH。

[0173] 实施例

[0174] 制备表2中列出的丙烯酸类混合物(M1)以用于配混实验。根据方法A制备丙烯酸类混合物M1。

[0175] 表2:根据方法A制备的丙烯酸类混合物的组成。

丙烯酸类混合物	M1, 份数
BA	50
THFA	50
IRGACURE 651	0.04

[0177] 丙烯酸类混合物M1用于制备有空隙层(如表4中列出的)和无空隙层(如表6中列出的)。分别根据方法B和方法C对有空隙层和无空隙层进行配混和涂覆。

[0178] 根据方法I评估微球的可提取碱和总体酸碱特性。通过将少量球体(约0.5g)在水(约2mL)中涡旋并用pH试纸(0-14)测试水溶液来获得pH。

[0179] 表3:DUALITE微球的根据方法I获得的酸碱特性。

样品	描述	碱度, meq/g	pH
DUALITE E065-135D	CaCO ₃ 涂层 d=0.065g/cm ³ 125μm - 145μm	16.7±0.5	9-10
DUALITE E035-FR	Al(OH) ₃ 涂层 d=0.035g/cm ³ 70μm - 100μm	0.06±0.01	5-6
DUALITE 微球(无涂层)	无涂层 d=0.015g/cm ³ 125μm	<0.001	7

[0181]

表4: 有空隙层的组合物; 分别根据方法B和方法C配混和涂覆。

层	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	CE1	CE2	CE3	CE4
厚度, mm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
组成, 份数																		
M1		46.5							46.5	46.5	46.5						46.5	
BA	23.2		23.2	23.2	23.2	23.2	34.8	23.2				23.2	23.2	23.2	23.2	23.2		23.2
THFA	23.2		23.2	23.2	23.2								23.2	23.2	23.2	23.2		
HEA						23.2	11.6	11.6				23.2						23.2
IBOA								11.6										
EPON 828	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6	24.6
EPON 1001F	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6
ACCLAIM 2200	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3
MOWITAL B60HH	5	5	5	5	5								5		5	5		
二氧化硅TS720						4	4	4				4		4				4
DUALITE E065-135D																2.5	2.5	2.5
DUALITE E035-FR	1.4	1.4	0.5	2.5	3.5	1.4	1.4	1.4						1.4	0			
无涂层DUALITE									0.35	0.65	0.95	0.65	0.65					
GPTMS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
CPI 6976	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
HDDA	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
IRGACURE 819	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

[0182]

通过在恒湿室中对可固化的有空隙层进行预处理来评估其湿度鲁棒性。

[0183]

根据方法F监测含水量。当水含量保持恒定(10至14天)时,认为这些层是平衡的。

然后根据方法D评估带材的环氧树脂转化率。

[0184] 表5:在各种潮湿环境中预处理的有空隙的可固化带的环氧树脂转化率。

样品	相对湿度				
	10%	45%	60%	75%	100%
C1	F	F	F	F	F
C2	F	F	-	F	F
C3	F	F	-	F	F
C4	F	F	-	F	F
C5	F	F	-	F	F
C6	F	F	-	F	F
C7	F	F	-	F	F
C8	F	F	-	F	F
C9	F	F	-	F	F
C10	F	F	-	F	F
C11	F	F	-	F	F
C12	F	F	-	F	F
C13	F	F	-	F	F
C14	F	F	-	F	F
CE1	F	F	-	F	F
CE2	F	F	N	N	N
CE3	F	N	N	N	N
CE4	F	F	N	N	N

[0185]

[0186] F=完全固化;N=未固化;“-”=未测试

[0187] 表6:无空隙层的组合物;分别根据方法B和方法C配混和涂覆。

[0188]

层	S1	S2	S3	S4
厚度,mm	0.13	0.13	0.13	0.13
组成,份数				
M1	37.7			
TS720二氧化硅		4	4	4
BA		18	27	18
HEA		18	9	9
IBOA				9
EPON 828	30.6	29.6	29.6	29.6
EPON 1001F	15.6	15.0	15.0	15.0
ACCLAIM 2200	11.6	11.2	11.2	11.2
GPTMS	1	1	1	1
CPI 6976	3	3	3	3
HDDA	0.2	0.2	0.2	0.2
IRGACURE 819	0.3	0.3	0.3	0.3

[0189] 其中有空隙层在两个无空隙层之间的多层构造根据方法E制备并示于表7中。

[0190] 表7:具有三层(层A-层B-层A)的多层构造的实施例。

构造	EX1	EX2	EX3	EX4	EX5	EX6	EX7	CE5	CE6
层A	S1	S1	S1	S2	S3	S4	S1	S1	S1
层B	C1	C2	C4	C6	C7	C8	C10	CE1	CE2
层A	S1	S1	S1	S2	S3	S4	S1	S1	S1

[0192] 平衡水的峰面积根据方法F测量并示于表8中。

[0193] 表8:预处理的样品在指定的相对湿度下的水含量。

样品	预处理的相对湿度			
	10% RH	45% RH	75% RH	100% RH
EX1	0.24	0.90	1.78	2.70
EX2	0.46	0.85	1.42	1.53
EX3	0.30	0.92	1.82	2.69
EX4	1.10	1.58	1.78	2.12
EX5	0.68	1.03	1.47	1.53
EX6	0.78	1.04	1.31	1.51
EX7	0.40	0.77	1.24	1.77
CE5	0.37	0.74	0.94	1.12
CE6	0.19	0.98	-	-

[0194] “-” = 未测试

[0195] 粘合剂特性根据方法G通过搭接剪切测试测量并示于表9中。

[0196] 表9:预处理的固化带的搭接剪切性能。*

样品	预处理的相对湿度					
	10% RH	33% RH	45% RH	60% RH	75% RH	100% RH
EX1	8; M	9; M	8; C	6; C	5; C	3; C
EX2	8; C	-	7; C	-	5; C	4; C
EX3	6; M	6; M	6; M	5; C	4; C	2; I
EX4	7; C	-	4; C	-	3; C	3; M
EX5	5; C	-	4; C	-	4; C	1; M
EX6	9; C	-	7; C	-	5; C	4; C
EX7	6; C	-	6; C	-	5; C	4; C
CE5	19; A	-	22; A	-	15; A	12; A
CE6	8; A	8; C	4; I、P	U	U	U

[0197] *值以MPa为单位,在值之后为粘合剂粘结失效模式;“-” = 未测试,S=基底失效,C=内聚,A=粘合,M=混合内聚/粘合,I=层间粘合失效,U=未固化,P=部分固化

[0198] 表10:如通过Karl-Fischer(方法H)分析的所选样品的水含量。

[0201]	样品	EX1
	平衡的相对湿度	
	10%RH	0.080重量%
	33%RH	0.316重量%
	45%RH	0.339重量%
	60%RH	0.507重量%
	75%RH	0.932重量%
	85%RH	0.937重量%
	100%RH	1.575重量%

[0202] 以上获得专利证书的申请中所有引用的参考文献、专利和专利申请以一致的方式全文以引用方式并入本文中。在并入的参考文献部分与本申请之间存在不一致或矛盾的情况下,应以前述说明中的信息为准。为了使本领域的普通技术人员能够实践受权利要求书保护的本公开而给出的前述说明不应理解为是对本公开范围的限制,本公开的范围由权利要求书及其所有等同形式限定。