



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103370362 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201280008647. 8

C09J 151/06(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 02. 01

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

13/027, 484 2011. 02. 15 US

GB 1276673 A, 1972. 06. 07, 实施例 6.

EP 1757629 A1, 2007. 02. 28, 实施例 .

EP 0448902 A2, 1991. 10. 02, 实施例 .

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 12

US 3842059 A, 1974. 10. 15, 实施例 22-23.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/023469 2012. 02. 01

审查员 庞明娟

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/112303 EN 2012. 08. 23

(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 J·D·克拉珀 李海承 J·查特吉

B·N·格达姆

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会

(51) Int. Cl.

C08G 81/02(2006. 01)

C09J 123/22(2006. 01)

C08L 51/06(2006. 01)

权利要求书2页 说明书20页

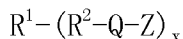
(54) 发明名称

具有接枝的聚合物基团的异丁烯共聚物

(57) 摘要

本发明公开了共聚物,所述共聚物包含:a) 具有接枝的聚合物基团的异丁烯共聚物,b) 任选的增粘剂,和 c) 任选的非官能化聚(异丁烯)聚合物。所述组合物可用于粘合剂和涂料中。

1. 一种粘合剂组合物,其包含由下式表示的接枝的异丁烯共聚物组合物:



其中 R^1 表示具有至少 20 个重复单元的所述异丁烯共聚物, R^2 为共价键或多价亚烷基或亚芳基,

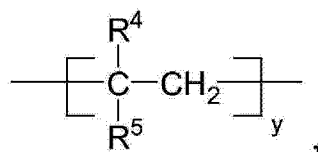
Q 为 $-O-$ 、 $-NR^3-$, 其中 R^3 为 H 或 C_1-C_4 烷基、 $-S-$ 或 $-O-CO-$;

Z 为 $T_g \geq 20^\circ C$ 的接枝的聚合物;

x 为由接枝的聚合物取代的那些重复单元或异丁烯共聚物的比率;

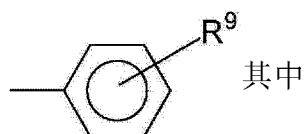
以及相对于所述组合物总重量的 1 至 50 重量%的增粘剂。

2. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述异丁烯共聚物的 Z 为由下式表示的接枝聚合物:



其中 R^4 为氢或 C_1-C_4 烷基基团, R^5 为 (杂) 芳基基团、环己基基团或酯基, 下标 y 为 10 至 500。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中 R^4 为 H , R^5 为下式:



R^9 为 H 、烷基、环烷基或芳基基团。

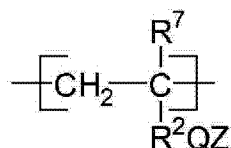
4. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中 R^5 为 $-CO-O-R^8$, 其中 R^8 为烷基、环烷基或芳基基团。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中 0.01 至 40 百分比的所述异丁烯共聚物的所述重复单元由接枝的聚合物基团取代。

6. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中具有接枝的聚合物侧基的所述单体重复单元为异戊二烯单体单元。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述侧基的接枝的聚合物为苯乙烯或 (甲基) 丙烯酸酯接枝的聚合物。

8. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中具有接枝的聚合物侧基的所述单体单元由下式表示:

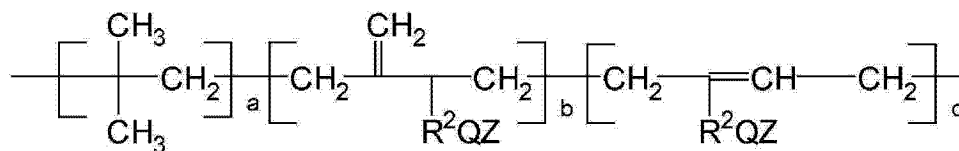


其中 R^2 为多价亚烷基或亚芳基,

Q 为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-CO-$ 或 $-NR^3-$, 其中 R^3 为 H 或 C_1-C_4 烷基;

Z 为接枝的聚合物基团, R^7 为 H 或 CH_3 。

9. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述共聚物由下式表示:



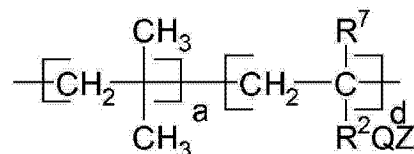
其中 a 为至少 20, 并且 b 和 c 中的至少一者为至少 1,

R^2 为共价键或多价亚烷基或亚芳基,

Q 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 或 $-\text{NR}^3-$, 其中 R^3 为 H 或 C_1-C_4 烷基;

Z 为接枝的聚合物基团。

10. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述异丁烯共聚物由下式表示;



其中 a 为至少 20, d 为至少 1,

R^2 为多价亚烷基或亚芳基;

Q 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 或 $-\text{NR}^3-$, 其中 R^3 为 H 或 C_1-C_4 烷基;

Z 为接枝的聚合物基团, R^7 为 H 或 CH_3 。

11. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其还包括非官能化聚(异丁烯)聚合物。

12. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物, 其包含:

a. 大于 30 重量%的具有接枝的聚合物侧基的异丁烯共聚物;

b. 1 至 50 重量%的增粘剂, 和

c. 10 至 50 重量%的非官能化聚(异丁烯)。

13. 一种粘合剂制品, 其包括根据权利要求 1 所述的粘合剂在背衬上的涂层。

具有接枝的聚合物基团的异丁烯共聚物

技术领域

[0001] 本发明涉及新型接枝的 (grafted) 异丁烯共聚物, 以及由此制备的涂层和粘合剂。所述粘合剂的特征在于显示出粘合特性和内聚特性的总体平衡以及对低表面能基材的超常的粘附力。

[0002] 压敏胶带在家庭和工作场所中事实上随处可见。在压敏胶带的最简单的构造中, 其包括粘合剂和背衬, 并且整体构造在使用温度下是粘性的, 并且仅使用适度的压力便可以粘附至多种基材以形成粘结。以此方式, 压敏胶带构成了完整自持的粘合系统。

[0003] 根据压敏胶带协会, 已知压敏粘合剂 (PSA) 具有包括以下的性质: (1) 有力而持久的粘着力; (2) 用不超过指压的压力即可粘附; (3) 具有足够固定在粘附体上的能力; 以及 (4) 足够的内聚强度以便使其从粘附体干净地移除。已发现作为 PSA 充分发挥作用的材料包括经设计和配制以表现出所需粘弹特性的聚合物, 所述粘弹特性实现所期望的粘着力、剥离粘附力与剪切保持力的平衡。PSA 的特征在于通常在室温 (例如 20°C) 下是发粘的。PSA 不包括仅具有粘性或仅能够黏附于某表面的组合物。

[0004] 通常使用设计用来逐个地测量粘着力、粘附力 (剥离强度) 和内聚力 (剪切保持力) 的测试方法来评估这些要求, 如 A. V. Pocius 在由俄亥俄州辛辛那提汉瑟加德纳出版社 (Hanser Gardner Publication, Cincinnati, OH) 于 2002 年出版的 Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction (《粘附和粘合剂技术: 概论》) (第 2 版) 中所指明的那样。这些量度合在一起构成了经常用来表征 PSA 的诸性质的平衡。

[0005] 随着多年来压敏胶带使用的扩展, 性能要求已变得更加苛刻。例如, 原来预期用于在室温支承适度负载的剪切保持能力, 现已在操作温度和负载方面对于许多应用而言大幅度提高。所谓的高性能压敏胶带是能够在高温下支承负载达 10,000 分钟的那些。一般是通过交联 PSA 来提高剪切保持能力的, 但必须相当小心, 使得保持高水平的粘着力和粘附力, 从而保持前述各种性质的平衡。

[0006] 如今存在多种可得的压敏粘合剂 (PSA) 材料, 其包括天然未加工或合成橡胶、嵌段共聚物和丙烯酸酯基聚合物组合物。对于所有 PSA 极为重要的是粘附力和内聚力的所需平衡, 所述平衡常常通过优化丙烯酸类弹性体的物理性质 (如玻璃化转变温度和模量) 而实现。例如, 如果弹性体的玻璃化转变温度 (T_g) 或模量过高, 并高于粘着力的 Dahlquist 标准 (在室温和 1Hz 的振动频率下 3×10^6 达因/cm² 的储能模量), 则所述材料将不是粘性, 且本身不可用作 PSA 材料。通常在这种情况下, 低分子量高 T_g 树脂聚合物 (增粘剂) 或低分子量低 T_g 聚合物 (增塑剂) 常用于将 T_g 和模量调节至最佳 PSA 范围内。

发明内容

[0007] 本发明的共聚物包含: a) 具有接枝的聚合物基团的异丁烯共聚物, b) 任选的增粘剂, 和 c) 任选的非官能化聚 (异丁烯) 聚合物。所述组合物可用于粘合剂和涂料中。在一些实施例中, 本发明提供压敏粘合剂组合物, 该组合物包含 a) 具有接枝的聚合物基团的异丁烯共聚物, 和 b) 增粘剂,

[0008] 本发明的压敏粘合剂提供所需的粘着力、剥离粘附力和剪切保持力的平衡,且还符合 Dahlquist 标准;即,频率为 1Hz 时,粘合剂在涂覆温度(通常室温)下的模量小于 3×10^6 达因/厘米²。

[0009] 在一些实施例中,提供了在熔融状态下施用到基材上的热熔性粘合剂组合物。此类热熔性粘合剂组合物是基本上不含溶剂的。热熔性粘合剂是通用的,广泛用于工业应用,例如装订、硬纸箱、塑料件和木制品等等。它们通常为 100% 固体粘合剂,施用温度从约 150 至约 180℃ 不等。

[0010] 近年来,低表面能、烯烃型热塑性塑料(如聚乙烯、聚丙烯、乙烯丙烯双烯单体橡胶 (EPDM)) 在汽车、油漆、器具和电子器件市场中的使用显著增加。该新材料的优点包括成本较低、易于加工和优异的机械性能。然而,这种趋势在对这些低表面能基材进行粘合剂粘结方面带来了一定的挑战。

[0011] 当考虑到粘合剂胶带时,压敏粘合剂 (PSA) 胶带是最容易使用的,但在大多数情况下,压敏粘合剂不会良好地粘附到低表面能基材上。目前通过在基材上用极性液体打底然后再施用 PSA 来实现与低表面能表面的粘合。通常,即使在该两步过程之后,现有的 PSA 也无法满足顾客对于粘合或易于使用的要求。需要按照有竞争力的成本开发无底漆 LSE(低表面能)PSA,但其仍具有最优化性质。

[0012] 最近,聚异丁烯 (PIB) 被认为是用于低表面能粘结应用的值得注意的材料,因为它在烯烃型热塑性塑料上具有出色的粘附性。另外,PIB 出色的水分和氧气阻隔性表明 PIB 型材料在电子和光伏封装应用中具有潜在用途。尽管它具有有益的性质,但材料的低内聚强度限制了它在高剪切应用中的用途。PIB 型材料的另一个可能的应用是医用粘合剂领域。大部分丙烯酸酯型 PSA 不适用于医学应用,因为丙烯酸酯 PSA 在高温下往往会散发有毒蒸汽。丙烯酸酯型 PSA 通常包含单体材料,所述材料即使在正常室温下也会散发出气味,使得在不去除挥发性化合物的情况下,丙烯酸酯 PSA 胶带一般不适用于医学用途。聚异丁烯 PSA 通常用于医学用途,因为它们是生理惰性的,但它们在内部强度方面也往往不足。

[0013] 本发明的粘合剂组合物提供了改进的压敏和热熔性粘合剂组合物,其可以在很宽的温度范围内粘附到包括低表面能 (LSE) 基材在内的多种基材上,并提供了良好的粘附强度和保持特性。该粘合剂组合物容易处理,并且环保,因为它的挥发性有机化合物 (VOC) (例如溶剂) 的含量低。本发明的粘合剂组合物还提供了压敏粘合剂制品,例如粘合剂胶带和密封剂。

[0014] 如本文所用

[0015] “烷基”是指具有一至约十二个碳原子的直链或支链、环状或无环的饱和单价烃基,如甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、戊基等。

[0016] “亚烷基”是指具有一至约十二个碳原子的直链不饱和二价烃基或具有三至约十二个碳原子的支链饱和二价烃基,如亚甲基、亚乙基、亚丙基、2-甲基亚丙基、亚戊基、亚己基等。

[0017] “烯基”是指具有一至约十二个碳原子的直链饱和单价烃基或具有三至约十二个碳原子的支链不饱和烃基。

[0018] “芳基”是指单价芳族,例如苯基、萘基等。

[0019] “亚芳基”是指多价芳族,例如亚苯基、萘等。

[0020] “亚芳烷基”是指芳基附接到上述亚烷基上所形成的基团,如苄基、1-萘乙基等。

[0021] “杂亚芳基”是指为芳族和杂环的二价基团。即,杂亚芳基在具有 5 或 6 元的芳环中包含至少一个杂原子。合适的杂原子通常为氧基、硫基或 $-NR^3-$, 其中 R^3 为氢或烷基。所述基团可具有一至五个连接的、耦合的或它们的组合的环。至少一个环为芳杂环,任何其他环可为芳环、非芳环、杂环、碳环或它们的组合。在一些实施例中,所述杂亚芳基具有至多 5 个环、至多 4 个环、至多 3 个环、至多 2 个环、或一个环。杂亚芳基基团的例子包括但不限于三嗪二基、吡啶二基、嘧啶二基、哒嗪二基等。

[0022] “(杂)烃基”包括烃基烷基和芳基基团,和杂烃基杂烷基和杂芳基基团,后者包含一个或多个链(链中)杂原子,例如醚或氨基。杂烃基可任选地包含一个或多个链(链中)官能团,所述官能团包括酯、酰胺、脲、氨基甲酸酯和碳酸酯官能团。除非另外指明,否则非聚合的(杂)烃基通常包含 1 至 60 个碳原子。除了以上对于“烷基”、“杂烷基”、“芳基”和“杂芳基”所述的那些外,如本文使用的这种杂烃基的一些例子包括(但不限于)甲氧基、乙氧基、丙氧基、4-二苯基氨基丁基、2-(2'-苯氧基乙氧基)乙基、3,6-二氧杂庚基、3,6-二氧杂己基-6-苯基。

[0023] “(杂)亚芳基”包括亚芳基和杂亚芳基。

具体实施方式

[0024] 该组合物包含:a) 具有接枝的聚合物侧基的异丁烯共聚物,b) 任选的增粘剂,和 c) 任选的非官能化聚(异丁烯)聚合物。

[0025] 具有接枝的聚合物侧基的异丁烯共聚物可由以下通式表示:

[0026] $R^1-(R^2-Q-Z)_{x1}$

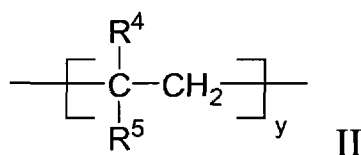
[0027] 其中 R^1 表示具有至少 10 个重复单元的聚合物型异丁烯,

[0028] R^2 为共价键或多价亚烷基或亚芳基,

[0029] Q 为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-CO-$ 或 $-NR^3-$, 其中 R^3 为 H 或 C_1-C_4 烷基;

[0030] Z 为由下式表示的接枝的聚合物:

[0031]



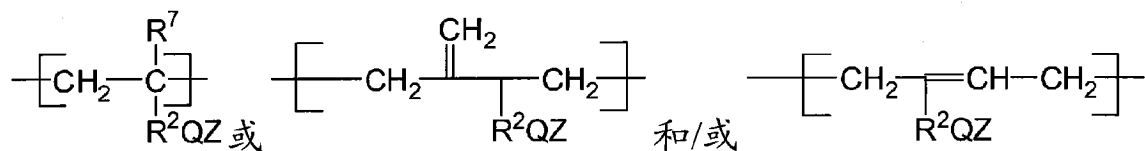
[0032] 其中 R^4 为氢或 C_1-C_4 烷基基团, R^5 为(杂)亚芳基基团、芳基基团、环己基基团或酯基,

[0033] 下标 y 为 10 至 500;

[0034] 下标 x 表示由接枝的聚合物取代的那些重复单元或异丁烯共聚物的比率。通常, 0.1 至 40 百分比、优选 0.1 至 20 百分比、更优选 1 至 5 百分比的异丁烯共聚物重复单元将由接枝的聚合物 Z 基团取代。

[0035] 具有接枝的聚合物 Z 侧基的单体单元可衍生自卤代丁基橡胶,其通式为:

[0036]



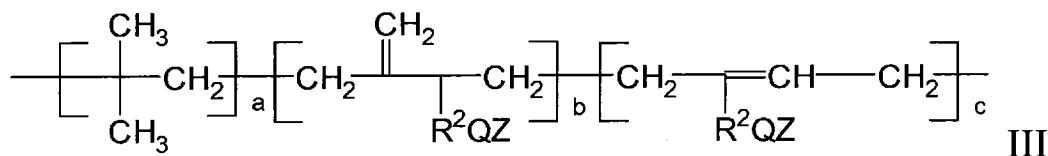
[0037] 其中 R^2 为共价键或多价亚烷基或亚芳基,

[0038] Q 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^3-$, 其中 R^3 为 H 或 C_1-C_4 烷基、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{O}-\text{CO}-$;

[0039] Z 为由式 II 表示的接枝的聚合物。

[0040] 更具体地讲, 异丁烯共聚物可以由下式表示:

[0041]



[0042] 其中 a 为至少 20, 并且 b 和 c 中的至少一者为至少 1,

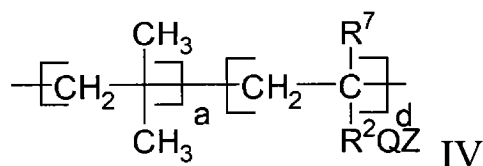
[0043] R^2 为共价键或多价亚烷基或亚芳基,

[0044] Q 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 或 $-\text{NR}^3-$, 其中 R^3 为 H 或 C_1-C_4 烷基;

[0045] Z 为接枝的聚合物基团, R^7 为 H 或 CH_3 。

[0046] 或者, 异丁烯共聚物可由下式表示:

[0047]



[0048] 其中 a 为至少 20, d 为至少 1,

[0049] R^2 为共价键或多价亚烷基或亚芳基,

[0050] Q 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 或 $-\text{NR}^3-$, 其中 R^3 为 H 或 C_1-C_4 烷基;

[0051] Z 为接枝的聚合物基团, R^7 为 H 或 CH_3 。

[0052] 对于式 III 和 IV 的共聚物, 将认识到具有下标“ a ”的单体单元为均共聚的异丁烯单体单元。另外, 对于式 III 和 IV, 下标“ b ”和“ c ”或“ d ”选择为这样的, 使得共聚物包含 0.1 至 40、优选 0.1 至 20、更优选 1 至 5 重量%的各自单体单元: 如 b 、 c 和 d 为这样的, 使得包含 $-\text{Q}-\text{Z}$ 的单体单元包含 0.1 至 20 重量%的共聚物。

[0053] 异丁烯的共聚物可以包括其中异丁烯与另一种单体共聚合的共聚物, 该共聚物随后可以通过改性以包含接枝的聚合物侧基。合成橡胶包括丁基橡胶, 该丁基橡胶是大部分异丁烯与少量异戊二烯的共聚物, 例如, 可以商品名 VISTANEX™ (埃克森化学公司 (Exxon Chemical Co.)) 和 JSR™ BUTYL (日本丁基聚合物有限公司 (Japan Butyl Co., Ltd.)) 获得的丁基橡胶。在一些实施例中, 共聚物基本上为异丁烯的均聚物, 例如, 可以商品名 OPPANOL™ (巴斯夫股份公司 (BASF AG)) 和 GLISSOPAL™ (巴斯夫股份公司 (BASF AG)) 获得的聚异丁烯树脂, 其可以随后通过改性以包含接枝的聚合物侧基。共聚物还包括大部分异丁烯与正-丁烯或丁二烯的共聚物, 其可以随后通过改性以包含不饱和侧基。在一些实施例中, 可以使用共聚物的混合物, 即, 第一聚异丁烯包含异丁烯的均聚物, 而第二聚异丁烯

包含丁基橡胶,或者第一聚异丁烯包含丁基橡胶,而第二聚异丁烯包含异丁烯的共聚物,随后进行改性。还可以想到异丁烯均聚物和改性的聚(异丁烯)的共混物。

[0054] 异丁烯共聚物可以包括异丁烯和改性的对甲基苯乙烯单元的无规共聚物,其中所述无规共聚物包含 1 至 20 重量%的所述改性的对甲基苯乙烯单元并具有交联结构。该无规共聚物(例如)可以商品名 EXXPRO 系列从埃克森化学公司(Exxon Chemical Co.)商购获得,它们的例子包括 MDX90-10、MDX89-4。可以对该对甲基苯乙烯的对位处的甲基基团的一部分进行溴化处理,以形成供随后由式 III 化合物进行亲核取代所用的位点。因此,可以用下文详述的技术形成交联结构。具体地讲,就共聚物 MDX90-10 而言,对共聚物中包含的 1.2 摩尔%(7.5 重量%)的对甲基苯乙烯进行溴化处理。就 MDX89-4 而言,对共聚物中包含的 0.75 摩尔%(5 重量%)的对甲基苯乙烯进行溴化处理。另外,出于制备无规共聚物的目的,可以用已知的技术进行对甲基苯乙烯的溴化以及异丁烯与对甲基苯乙烯之间的无规聚合。

[0055] 对甲基苯乙烯单体单元还可以通过对甲基苯乙烯自身的内聚力和硬度赋予共聚物耐热性和强度。为了获得此类效应,按共聚物的总量计,对甲基苯乙烯在共聚物中的含量优选地大于 0 重量份,优选地为约 1 至 20 重量份。当对甲基苯乙烯的含量小于 1 重量份时,内聚力不足,并且获得足以承受实际应用的粘附力将变得困难。另一方面,当对甲基苯乙烯的含量大于 20 重量份时,柔韧性大幅下降,并且作为粘合剂重要特性的粘附性消失,因此,不可能再将其称为压敏粘合剂。可用的异丁烯共聚物通常所具有的异丁烯共聚物的分子量(Mw)为 10,000 至 5,000,000,优选 50,000 至 1,000,000。

[0056] 式 III 和 Iv 的共聚物通常通过市售的卤化 PIB 的亲核取代制备而成,所述卤化 PIB 包括卤化的聚(异丁烯-甲基苯乙烯共聚物)、卤化的聚(异丁烯-异戊二烯共聚物)。或者,可以先将非卤化的 PIB 型材料卤化,随后再进行取代。那些材料中的卤素部分允许使用由下式表示的亲核基团封端的聚合物引入接枝的聚合物侧基:

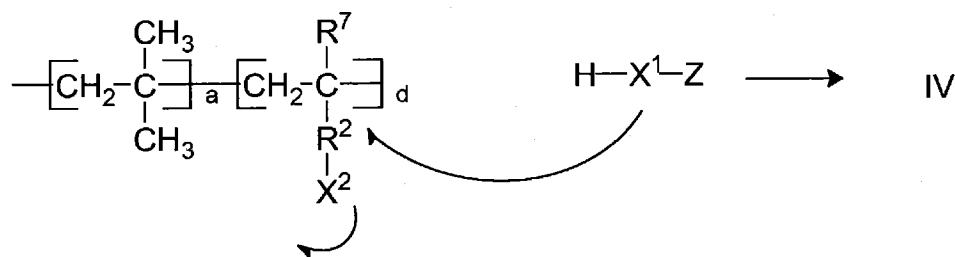
[0057] $H-X^1-Z$, (V)

[0058] 其中 X^1 为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^4-$, 其中 R^4 为 H 或 C_1-C_4 烷基; Z 为(甲基)丙烯酸酯或苯乙烯聚合物,与式 II(上述)相对应。

[0059] 亲核接枝(grafting)聚合物具有至少一个亲核官能团。反应性官能团“ HX^1- ”能够取代卤化的异丁烯共聚物的卤素原子。例如,反应性官能团(例如氨基、羟基、羧基或硫醇)可取代异丁烯共聚物上存在的互补卤离子,例如氯 $-$ 、溴 $-$ 、碘 $-$ 。

[0060] 反应方案 1 涉及利用由式 V 表示的“亲核聚合物化合物”的取代反应;利用具有至少一个亲核官能团的有机聚合物(通常为均聚物)的取代反应。图示方案示出接枝的 $-R^2-Q-Z$ 部分的形成。

[0061]



方案 1

[0062] R^7 为 H 或 CH_3 ,

[0063] X^1 为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4-$, 其中 R^4 为 H 或 C_1-C_4 烷基或 $-O-CO-$,

[0064] R^2 为共价键或多价亚烷基或亚芳基, 优选为亚烷基或亚芳基基团,

[0065] X^2 为离去基团, 例如卤离子, 优选溴离子,

[0066] a 为至少 20, d 为至少 1,

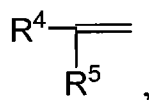
[0067] R^2 为共价键或多价亚烷基或亚芳基,

[0068] Z 为接枝的聚合物基团。

[0069] 接枝的聚合物的制备方法通常为: 在约 50°C 至 150°C 范围内的温度下, 可任选地在存在酸或碱催化剂的情况下, 使异丁烯共聚物和接枝聚合物 (具有亲核端基) 在合适的有机溶剂中反应。碱应当在有机溶剂中适当溶解, 并且通常为碱金属氢氧化物或金属碳酸盐。有利地, 可利用相转移催化剂。可使用在普遍反应条件下稳定并且有效的此类催化剂中的任何一者。特别优选的是四烷基铵卤化物, 例如四正丁基铵盐。一般来讲, 按照相对于卤化物基团的量 (方案 I 中的 X^2) 的摩尔过量加入接枝聚合物。通常来说, 碱当量与亲核基团摩尔数的比率为约 0.5 至 1.5 : 1, 并且相转移催化剂与碱的重量比为约 0.01 至 0.3 : 1。

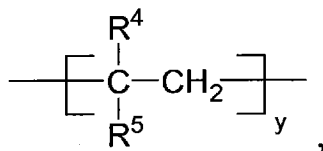
[0070] 接枝聚合物由下式表示的单体制备而成:

[0071]



[0072] 以生成由下式表示的接枝的聚合物:

[0073]



[0074] 其中 R^4 为氢或 C_1-C_4 烷基基团, R^5 为 (杂) 亚芳基基团、芳基基团、环己基基团或酯基,

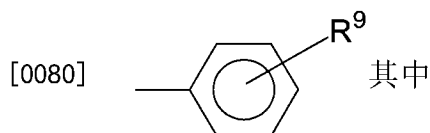
[0075] 下标 y 为 10 至 500 ; 并且

[0076] 下标 x 表示由接枝的聚合物

[0077] 取代的那些重复单元或异丁烯共聚物的比率。所得聚合物可为均聚物或共聚物。

[0078] 其中 R^5 为酯基, 其可由通式 $-CO-O-R^8$ 表示, 其中 R^8 为烷基、环烷基或 (杂) 芳基基团。

[0079] 其中 R^5 为芳基基团, 其可由下式表示:



[0081] R^9 为 H、烷基、环烷基或芳基基团。

[0082] 合适的酯单体,其选自(杂)芳基和烷基(甲基)丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、壬基酚甲基丙烯酸酯、丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、丙烯酸异冰片基环己酯、甲基丙烯酸四氢糠基酯、甲基丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸 1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯和(甲基)丙烯酸 3,3,5-三甲基环己酯。

[0083] 在一些实施例中,希望(甲基)丙烯酸酯单体包括高 T_g 单体,具有至少 20℃、优选至少 50℃ 的 T_g 。可用于本发明的合适单体的例子包括但不限于丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸 3,3,5-三甲基环己酯、甲基丙烯酸环己酯、N-辛基丙烯酰胺和甲基丙烯酸丙酯或它们的组合。

[0084] 合适的芳基单体包括但不限于苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、烷基取代的苯乙烯(例如乙烯基甲苯、二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯和叔丁基苯乙烯)等等。这些芳基单体中的任何一者任选地可被选自氨基、羟基、烷氧基、卤素等等的的一个或多个基团取代,以形成苯乙烯聚合物。

[0085] 可用来形成聚合物型基团 Z 的另外的其他合适烯键式不饱和单体有各种乙烯基单体,例如乙烯基醚单体、乙烯基芳基单体、乙烯基杂环单体、乙烯基酯单体等等。合适的乙烯基醚单体包括例如乙烯基甲基醚。合适的乙烯基芳基单体包括但不限于苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、烷基取代的苯乙烯(例如乙烯基甲苯、二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯和叔丁基苯乙烯)等。任何这些乙烯基芳基单体任选地可被一个或多个选自氨基、羟基、烷氧基、卤素等的基团所取代。合适的乙烯基杂环单体包括但不限于 2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶和 n-乙烯基己内酰胺。合适的乙烯基酯包括但不限于醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯。诸如乙烯基芳基单体、乙烯基杂芳基单体和一些乙烯基酯单体的单体在形成均聚物基团时,其玻璃化转变温度往往为至少 20℃、至少 30℃、至少 40℃ 或至少 50℃。可使用少量的低 T_g 单体,前提条件是共聚物的 T_g 大于或等于 20℃。

[0086] 可用的单体在聚合为均聚物时,其玻璃化转变温度 (T_g) 有利地为至少 20℃、至少 30℃、至少 40℃ 或至少 50℃。玻璃化转变温度小于 20℃ 的聚合物基团往往呈弹性体。各种单体的特定组合的共聚体 T_g 的可用预测值可通过应用福克斯方程式 (1) (得自 W. R. Sorenson 和 T. W. Campbell 的名称为“Preparative Methods of Polymer Chemistry”(聚合物化学的制备方法)的论文,Interscience:New York(1968)(Interscience 出版社,纽约,1968 年),第 209 页)而计算。适当均聚物的 T_g 的特定值可得自 P. Peyser 在“Polymer Handbook”(《聚合物手册》)第三版中的章节,其由 J. Brandrup 和 E. H. Immergut 编辑,Wiley:New York(1989)(威立出版公司,纽约,1989 年),第 VI-209

至 VI-277 页。

[0087] 接枝聚合物可通过阴离子聚合或自由基聚合形成。聚合反应通常在存在引发剂的情况下进行。虽然可以使用任何已知的引发剂,但所述引发剂常常为偶氮化合物。合适的偶氮化合物包括但不限于可以商品名 VAZO™64 商购获得的 2,2'-偶氮二(异丁腈)、可以商品名 VAZO67™商购获得的 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、可以商品名 VAZO52™商购获得的 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)和 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸),所述商品全部得自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont(Wilmington, DE))。

[0088] 常常优选使用包含羧基的引发剂,例如 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸),因为此类引发剂提供具有末端羧基的接枝聚合物。这一末端羧基可通过本领域熟知的方式转化成其他亲核末端基团,例如羟基、硫醇或胺。示例性方法在 Y. Yamashita、K. Ito、H. Mizuno 和 H. Okada 的 *Polymer Journal* 14, 255-260 (1982) (《聚合物杂志》,第 14 卷,第 255 至 260 页,1982 年)以及 K. Ito、N. Usami 和 Y. Yamashita 的 *Macromolecules* 13, 216-221 (1980) (《大分子》,第 13 卷,第 216 至 221 页,1980 年)中有所描述。

[0089] 通常以占单体组合物中单体的重量的 0.01-5 重量%、0.05-3 重量%、0.05-2 重量%、0.05-1 重量%或 0.1-1 重量%的量添加引发剂。所述量的引发剂可用于控制接枝聚合物的重均分子量。

[0090] 用于形成接枝聚合物的单体组合物还可包含链转移剂以控制分子量。可用的链转移剂的例子包括但不限于四溴化碳、醇、硫醇以及它们的混合物。常常优选使用含羧基的链转移剂如 3-巯基丙酸。这些包含羧基的链转移剂往往会提供具有末端羧基基团的接枝聚合物。

[0091] 代替链转移剂,接枝单体组合物可包含氮氧自由基调控剂,例如可从马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)商购获得的 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氮氧自由基(TEMPO)、可从阿法埃莎公司(Alfa Aesar)商购获得的 1,1,3,3-四乙基-2,3-二氢-1H-异吲哚啉-2-氮氧自由基、二叔丁基氮氧自由基或 4-氧代-TEMPO。所述聚合反应被认为是“活性的”或“可控的”并可根据需要引发和终止。控制机理依赖于氮氧自由基调控剂与活性(即增长中的)聚合物链上的自由基的可逆偶联形成烷氧基胺键。氮氧自由基调控剂的加入使得聚合物链休眠而不能进一步增长。但在某些温度下,烷氧基胺键可被断开,使得聚合物链可变为活性的并继续生长。因此,活性和休眠的聚合物链间的平衡可通过选择用于聚合的温度范围来控制。该温度范围通常在 100℃至 160℃的范围内。所得的聚合物材料往往具有相对较窄的分子量分布。

[0092] 氮氧自由基调控剂通常用于单体(例如苯乙烯)的聚合反应中。当使用硝基氧化合物时,接枝聚合物一端通常为衍生自引发剂的基团,另一端可为硝基氧化合物。通常选择这些中的至少一者来提供酸官能(例如羧基)。例如,如果引发剂为 4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)并使用氮氧自由基调控剂 TEMPO,则聚合物的一端常为基团 $\text{-NH-C(CN)(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 。在此例中,羧基由引发剂提供。

[0093] 在一些情况下,氮氧自由基调控剂和引发物质可自一种化合物得到。例如,一些烷氧基胺化合物可在特定的温度下分解产生引发自由基和氮氧自由基。这样的引发剂在 Messerschmidt 等人的论文(*Macromolecules*, 41 (2008) (《大分子》,第 41 卷,2008 年))中有述。来自分解的烷氧基胺的引发物质还可具有羧基基团,在生成的聚合物型基团的链

的一端处留下羧基团。链的另一端由分解的烷氧基胺化合物的氮氧自由基部分封端。在 Leenen 等人所著的论文 (e-Polymers, number 71 (2005) (《电子聚合物》, 第 71 期, 2005 年)) 和 Dufils 等人所著的论文 (Polymer, 48 (2007) (《聚合物》, 第 48 卷, 2007 年)) 中描述的一种此类化合物为 2-甲基-2-(N-叔丁基-N-(1'-二乙基膦酰基-2,2'-二甲基丙基)氨基氧基)丙酸。

[0094] 当使用了氮氧自由基调控剂时,多分散性指数常常在 1.0-1.4 范围内、1.0-1.3 范围内或 1.0-1.2 范围内。如果使用非活性聚合方法,例如当使用常规的链转移剂代替氮氧自由基调控剂时,多分散性指数常常在 1.5-10.0 范围内、1.5-6.0 范围内、1.5-4 范围内、1.5-2.0 范围内、1.5-2.0 范围内或 1.6-2.0 范围内。

[0095] 或者,可通过可聚合单体的阴离子聚合制备接枝聚合物以形成活性聚合物。此类单体包括与式 II 的聚合物相对应的那些。示例性物质包括乙烯基芳族化合物,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯及其异构体,或非芳族乙烯基化合物,例如甲基丙烯酸甲酯。活性聚合物可通过以下过程便利地制备而成:在存在惰性有机稀释剂的情况下使单体与碱金属烃类或醇盐接触。

[0096] 阴离子聚合的引发剂可为碱金属烃类或醇盐中的任何一种,其生成单官能活性聚合物,即,仅聚合物的一端包含反应性离子。此类引发剂包括锂、钠或钾的烃类,例如,具有的烷基包含最多 20 个碳原子或更多,并且优选包含最多 8 个碳原子。示例性的碱金属烃类包括乙基钠、丙基钠、丁基钾、辛基钾、苯基钠、乙基锂、丁基锂、仲丁基锂、异丁基锂、叔丁基锂和 2-乙基己基锂。仲丁基锂为优选的引发剂。

[0097] 引发剂的量通常决定活性聚合物的分子量。如果使用小部分的引发剂,则相对于单体的量,与使用小比例引发剂相比,活性聚合物的分子量将通常较大。一般来讲,引发剂浓度可从每摩尔单体约 0.01 至约 0.1 摩尔活性碱金属或更高变化。优选地,按一定的量使用引发剂从而得到具有 10 至 500 个、优选 50 至 250 个重复单元或约 5000 至 50,000 M_w 的接枝聚合物。

[0098] 可采用若干方式封端活性聚合物,从而得到必需的末端亲核基团。一种方式为通过用合适的封端剂进行封端,所述封端剂包括低级环氧烷,例如环氧乙烷和环氧丙烷,从而得到末端亲核羟基,或氮丙啶化合物,从而得到末端胺基。

[0099] 像封闭 (terminating) 反应中一样,通过在聚合温度下向活性聚合物添加封端反应物来执行封端反应。可使用相对于引发剂的量而轻微摩尔过量的封端反应物。反应以摩尔浓度为单位进行。该反应在 U. S. 3,842,059 (Milkovich) 中有所描述。

[0100] 可根据需要改变异丁烯聚合物和式 II 的接枝聚合物的分子量。此外,还可根据需要改变接枝聚合物对异丁烯聚合物的取代程度。

[0101] 据信,接枝的聚合物基团与异丁烯聚合物发生相分离。该相分离导致形成接枝的聚合物的分离域,该分离域充当异丁烯共聚物的物理交联。可将接枝的共聚物用作粘合剂 (例如压敏粘合剂)。粘合剂的内聚强度往往随着引入更多接枝的基团而增加。通常 0.01 至 40 百分比、优选 0.1 至 20 百分比、更优选 0.1 至 5 百分比的聚合物型异丁烯重复单元由接枝的聚合物基团取代。换句话讲,接枝的聚合物中的接枝聚合物的重量百分比通常为 0.01 至 40 重量%。

[0102] 物理交联通常依靠在接枝的聚合物链内自然形成或诱发形成缠绕,并往往会增大

粘合剂组合物（例如压敏粘合剂组合物）的内聚强度。通常需要物理交联，这是因为压敏粘合剂可在相对较高的温度下以熔融态进行加工，然而在较低温度下可呈现交联形式。即，压敏粘合剂可被用作热熔性粘合剂。相比之下，化学交联的压敏粘合剂通常不能被加工为热熔性粘合剂。因为热熔加工可使惰性有机溶剂的用量降至最低或零，故其通常被认为是期望的。使惰性有机溶剂的用量降至最低或零从环境和经济的角度来看可能都是期望的。

[0103] 为了与异丁烯聚合物发生相分离以及为了提供物理交联，通常将接枝聚合物选择在环境温度下不混溶于异丁烯聚合物中。当接枝聚合物具有大于或等于至少 20℃ 的玻璃化转变温度时，物理交联得到增强。为了形成此类接枝聚合物，将所用单体选择为具有等于至少 20℃ 的玻璃化转变温度（当聚合为均聚物时）。

[0104] 除玻璃化转变温度以外，接枝聚合物的分子量可影响接枝的异丁烯共聚物是将发生相分离还是发生物理交联。如果接枝聚合物的分子量的重均分子量为至少 5000 克 / 摩尔，则更可能发生相分离和缠绕。接枝聚合物的重均分子量通常大于 7,500 克 / 摩尔、大于 10,000 克 / 摩尔、大于 12,000 克 / 摩尔、大于 15,000 克 / 摩尔或大于 20,000 克 / 摩尔。压敏粘合剂的内聚强度往往随着接枝聚合物的重均分子量增大而增加。

[0105] 然而，如果接枝聚合物的分子量变得太大，则可使基于重量通过与异丁烯反应形成的接枝的聚合物基团的数目减少。即，随着接枝聚合物的分子量增大，可能更难以实现基于重量的接枝的聚合物基团的高度取代。接枝聚合物的重均分子量通常最多至 150,000 克 / 摩尔。例如，该重均分子量可最多至 120,000 克 / 摩尔、最多至 100,000 克 / 摩尔、最多至 80,000 克 / 摩尔、最多至 60,000 克 / 摩尔、或最多至 40,000 克 / 摩尔。

[0106] 本发明的组合物可任选地另外包括非官能化聚（异丁烯）聚合物。非官能化异丁烯（共）聚合物型合成橡胶通常为具有聚异丁烯主链或侧链的树脂。在一些实施例中，异丁烯（共）聚合物基本上为异丁烯的均聚物，例如，可以商品名 OPPANOL™（巴斯夫股份公司（BASF AG））和 GLISSOPAL™（巴斯夫股份公司（BASF AG））获得的聚（异丁烯）树脂。在一些实施例中，异丁烯（共）聚合物型树脂包含异丁烯的共聚物，例如，其中异丁烯与另一种单体共聚的合成橡胶。合成橡胶包括丁基橡胶，该丁基橡胶是大部分异丁烯与少量异戊二烯的共聚物，例如，可以商品名 VISTANEX™（埃克森化学公司（Exxon Chemical Co.））和 JSR™ BUTYL（日本丁基聚合物有限公司（Japan Butyl Co., Ltd.））获得的丁基橡胶。合成橡胶还包括大部分异丁烯与正丁烯或丁二烯的共聚物。在一些实施例中，可使用异丁烯均聚物和丁基橡胶的混合物，即第一聚异丁烯包含异丁烯的均聚物，而第二聚异丁烯包含丁基橡胶；或第一聚异丁烯包含丁基橡胶，而第二聚异丁烯包含异丁烯的均聚物。

[0107] 在一些实施例中，非官能化异丁烯（共）聚合物型合成橡胶（如 PIB）的重均分子量 (M_w) 为至少 35,000 克 / 摩尔、至少 100,000 克 / 摩尔、至少 250,000 克 / 摩尔、至少 500,000 克 / 摩尔或甚至至少 1,000,000 克 / 摩尔。重均分子量通常不大于 4,000,000 克 / 摩尔。

[0108] 非官能化异丁烯（共）聚合物型合成橡胶可为均聚物、共聚物或它们的混合物。共聚物可为无规共聚物或嵌段共聚物。嵌段共聚物可在聚合物的主链、侧链或主链和侧链两者中含有聚异丁烯部分。通常通过在存在诸如氯化铝、三氯化硼（四氯化钛作为助催化剂）或三氟化硼的路易斯酸催化剂的情况下，单独地聚合异丁烯或聚合异丁烯外加烯键式不饱和单体（例如异戊二烯）来制备聚异丁烯材料。

[0109] 非官能化异丁烯（共）聚合物型橡胶可从多个制造商处商购获得。均聚物可（例如）以商品名 OPPANOL™（例如，OPPANOL™B10、B15、B30、B50、B80、B100、B150 和 B200）从新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司（BASF Corp. (Florham Park, NJ)）商购获得。这些聚合物的重均分子量 (M_w) 通常在约 35,000 至 4,000,000 克 / 摩尔的范围内。其他示例性的均聚物可以宽泛的分子量范围从俄罗斯圣彼得堡的联合化工产品公司 (United Chemical Products (UCP) (St. Petersburg, Russia)) 商购获得。例如，可以商品名 SDG 从 UCP 商购获得的均聚物的粘均分子量 (M_v) 在约 35,000 至 65,000 克 / 摩尔的范围内。可以商品名 EFROLEN™从 UCP 商购获得的均聚物的粘均分子量 (M_v) 在约 480,000 克 / 摩尔至约 4,000,000 克 / 摩尔的范围内。可以商品名 JHy™从 UCP 商购获得的均聚物的粘均分子量在约 3000 克 / 摩尔至约 55,000 克 / 摩尔的范围内。这些均聚物通常不具有反应性双键。应意识到未官能化（如 PIB）合成橡胶可具有极小浓度的反应性双键或其聚合残余的其他官能团。此类反应性双键或其他官能团的浓度通常小于 5、4、3 或 2 摩尔 %。此类烯属不饱和基团也通常不是经由自由基聚合形成共价键的合适官能团。

[0110] 相对于组合物的总重量，组合物中非官能化异丁烯（共）聚合物型合成橡胶材料的浓度通常小于 50 重量 %、优选大于 10 重量 %。

[0111] 常规的粘合剂对某些基材（例如某些类型的汽车油漆和低能表面）不良粘附。已努力改进粘合剂的粘附力，即发展对这些类型的表面更有力的粘性；常常实施将基体聚合物增粘。

[0112] 各种类型的增粘剂包括酚改性的萜烯和松香酯，例如可以商品名 Nuroz™、Nutac™（纽卜特工业有限公司 (Newport Industries)）、Permalyn™、Staybelite™、Foral™（伊士曼公司 (Eastman)）得到的松香的甘油酯和松香的季戊四醇酯。通常来自石油脑裂解的 C5 和 C9 单体副产物的烃类树脂增粘剂也可得到，并可以以商品名 Piccotac™、Eastotac™、Regalrez™、Regalite™（伊士曼公司 (Eastman)）、Arkon™（荒川公司 (Arakawa)）、Norsolene™、Wintack™（克雷威利 (Cray Valley)）、Nevtack、LX（内维尔化学公司 (Neville Chemical Co.)）、Hikotack™、Hikorez™（可隆油化株式会社 (Kolon Chemical)）、Novares™（鲁特格斯大学 (Rutgers N. V.)）、Quintone™（瑞翁公司 (Zeon)）、Escorez™（埃克森美孚化工 (Exxonmobile Chemical)）、Nures™和 H-Rez™（纽卜特工业有限公司 (Newport Industries)）得到。

[0113] 常规的经增粘的压敏粘合剂也可显得浑浊，显示出存在于许多常规压敏粘合剂组合物中的特性透明性的损失。浑浊为增粘剂和聚合物的有限的相容性或不完全的相容性的指示。降低的相容性可导致老化时粘合剂性质的劣化，如粘性的损失或降低的剥离粘附力所证实。在一些情况下，将增粘剂加入至粘合剂组合物中可为澄清的，并显得可相容。然而，在去除溶剂、固化粘合剂之后，或在老化时，粘合剂可变得浑浊，说明在增粘剂和丙烯酸基体聚合物之间的一些不相容性。

[0114] 在许多实施例中，本发明提供了克服本领域中所述的问题的经增粘的粘合剂组合物。所述增粘剂优选选自基本上不含任何烯键式不饱和键或炔键式不饱和键的材料。所述增粘剂包括但不限于氢化松香树脂、氢化和酯化的松香树脂、氢化萜烯树脂、脂族石油树脂、芳族石油树脂、通过氢化芳族石油树脂而获得的脂环族石油树脂等。优选地，所用的增粘剂选自氢化的 C₉石油树脂，例如但不限于 Regalrez™增粘剂（伊士曼公司 (Eastman)）或

Arkon™(荒川公司(Arakawa))增粘剂。相对于组合物的总重量,此类“疏水性增粘剂”的用量大于零,通常小于 50 重量%,优选大于 1 重量%。

[0115] 增塑剂也可以用于粘合剂配方中,以提供润湿作用和/或粘度控制。这些增塑剂在本领域中是熟知的,并且可以包括烃油;液态或柔软的增粘剂,包括液态烃类树脂、液态聚萘烯、液态聚(异丁烯)诸如 Glissopal™等;蜡;以及油的混合物。相对于组合物的总重量,增塑剂在本发明的压敏粘合剂中的存在量可通常小于 30 重量%,优选大于 1 重量%。

[0116] 在多个实施例中,粘合剂组合物可包含:

[0117] a) 大于 30 重量%、优选大于 50 重量%的具有聚合物 Z 侧基的异丁烯共聚物;

[0118] b) 0 至 50 重量%的增粘剂,优选为 1 至 50 重量%,以及

[0119] c) 0 至 50 重量%的非官能化聚(异丁烯),优选为 10 至 50 重量%。

[0120] 本发明的粘合剂可使用常规涂覆技术涂覆在多种柔性和非柔性背衬材料上以制成粘合剂涂覆的材料。柔性基材在本文中定义为通常用作胶带背衬或可具有任何其它弹性材料的任何材料。例子包括(但不限于)塑料薄膜,例如聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸甲酯(PMMA)、醋酸纤维素、三乙酸纤维素和乙基纤维素。可使用泡沫背衬。非柔性基材的例子包括(但不限于)金属、金属化聚合物薄膜、铟锡氧化物涂覆的玻璃和聚酯、PMMA 板、聚碳酸酯板、玻璃或陶瓷片状材料。粘合剂涂覆的片状材料可采用常规已知能够与粘合剂组合物一起使用的任何制品形式,例如标签、胶带、指示牌、封面、标记标志、显示组件、触摸面板等等。也可设想具有微复制表面的柔性背衬材料。

[0121] 采用改进的适用于具体基材的常规的涂覆技术,将上述组合物涂覆在基材上。例如,可通过诸如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂和压模涂覆之类的方法将这些组合物施用至各种固体基材。这些多种多样的涂覆方法可以将这些组合物按照不同厚度涂布在基材上,从而使得这些组合物得到更广泛的应用。涂层厚度可有差别,但可以想到 2 至 500 微米(干燥厚度)、优选约 25 至 250 微米的涂层厚度。

[0122] 在一些实施例中,粘合剂组合物(特别是压敏粘合剂组合物)以溶剂溶液或分散体的形式施用,溶剂蒸发,并且粘合剂组合物遇潮湿发生交联。合适的溶剂,例如烷烃、乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃与共聚物组分的官能团不发生反应。

[0123] 本发明的粘合剂可特别用于形成对低表面能(LSE)基材的强粘结。本文所用的低表面能基材为表面能小于约 45 达因/厘米,更通常小于约 40 达因/厘米,最通常小于约 35 达因/厘米的那些。聚丙烯、聚乙烯(例如高密度聚乙烯或 HDPE)、聚苯乙烯和聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)包括在这种材料中。其他基材也可由于在基材的表面上有残余物(如油状残余物)或薄膜(如涂料)的原因而具有低表面能性质。然而,即使本发明的粘合剂良好地粘合于低表面能表面,本发明也不局限于粘合至低表面能基材,因为已发现,本发明的粘合剂也可良好地粘合于较高表面能的基材,例如其他塑料、陶瓷、玻璃和金属。

[0124] 取决于基材待用于的特定应用而选择基材。例如,可将粘合剂施用至片材产品(例如装饰性图形和反射性产品)、标签纸(label stock)和胶带背衬。另外,可将粘合剂直接施用至基材(如汽车面板或玻璃窗口)上,使得另一基材或物体可被附接至所述面板或窗口。

[0125] 粘合剂也可以以压敏粘合剂转移胶带的形式提供,其中粘合剂的至少一层设置

于隔离衬垫上以用于在以后施用至持久基材。粘合剂也可作为单一涂布或双涂布的胶带提供,其中粘合剂设置于持久背衬上。背衬可由塑料(例如聚丙烯(包括双轴取向的聚丙烯)、乙烯基、聚乙烯、聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯))、非织造物(例如纸、布、非织造稀松布)、金属箔、泡沫(例如聚丙烯酸类、聚乙烯、聚氨酯、氯丁橡胶)等制成。泡沫可购自各种供应商,如 3M 公司(3M Co.)、Voltek、积水化学公司(Sekisui)和其他。泡沫可成型为共挤出的片材,所述片材在泡沫的一侧或两侧上具有粘合剂,或者粘合剂可被层合至所述片材。当粘合剂被层合至泡沫时,可能有利的是处理表面以改进粘合剂对泡沫或对任何其他类型的背衬的粘附力。这种处理通常基于粘合剂的材料性质和泡沫或背衬的性质进行选择,并包括底漆和表面改性(例如电晕处理、表面磨损)。另外的胶带构造包括描述于 U. S. 5,602,221 (Bennett 等人)的那些,所述专利以引用方式并入本文。本领域的技术人员还将会知道,可以将其他添加剂(例如填料、抗氧化剂、稳定剂和着色剂)与粘合剂共混,以获得有益的性质。

[0126] 对于单侧胶带,与设置粘合剂之处相对的背衬表面的侧面通常涂布有合适的隔离材料。隔离材料是已知的,并包括例如有机硅、聚乙烯、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酸类等的材料。对于双涂布胶带,另一粘合剂层设置于与本发明的粘合剂设置之处相对的背衬表面上。另一粘合剂层可不同于本发明的粘合剂,例如,常规丙烯酸类 PSA,或者其可为具有相同或不同配方的与本发明相同的粘合剂。双涂布的胶带通常承载在隔离衬垫上。

[0127] 实例

[0128] 测试方法:

[0129] 90° 角剥离粘附强度测试。

[0130] 使用 ASTM 国际标准 D3330 方法 F 中所述的工序,用 IMASS SP-200 滑动/剥离测试仪(得自马萨诸塞州阿科德艾玛氏有限公司(IMASS, Inc., Accord MA))以 305mm/min (12 英寸/分钟)的剥离速率测量 90° 角的剥离粘附强度。使用被表 1 中所示的对应溶剂润湿的纸巾通过用力手压的方式将面板擦拭 8 至 10 次,从而准备好测试面板。再用被溶剂润湿的干净纸巾将该工序重复两次。让清洁的面板干燥。将胶带切割成尺寸为 1.27cm×20cm (1/2 英寸×8 英寸)的条带,然后用 2.0kg (4.5 磅)的橡胶辊将条带滚到清洁后的面板上,共滚两次。测试之前将制备的样品在 23°C /50% RH 下保存 24 小时。针对每个例子测试两个样品,平均值用 N/dm 表示。记录失效模式,并且记录为 COH(内聚,即粘合剂分裂而在胶带和测试表面上均留下残余物),ADH(粘合,即粘合剂从测试表面上干净地剥离)。

[0131] 表 1- 剥离粘附强度测试面板材料

[0132]

材料	溶剂
HDPE :高密度聚乙烯	异丙醇
PP :聚丙烯	异丙醇
EPDM :乙烯 / 丙烯 / 双烯单体共聚物	异丙醇
基于 EPDM 和聚丙烯的热塑性弹性体 (TPE)	异丙醇

SS :不锈钢	庚烷
玻璃 :钠钙玻璃	庚烷

[0133] 静态剪切强度

[0134] 如 ASTM 国际标准 D3654 工序 A 中所述在 23℃ /50 % RH (相对湿度) 下用 1000g 负荷评价静态剪切强度。用剥离粘附测试中所述的清洁面板和粘附胶带的方法将尺寸为 1.27cm×15.24cm(1/2 英寸 ×6 英寸) 的胶带测试样品粘附到 1.5 英寸 ×2 英寸的不锈钢 (SS) 面板上。胶带与面板重叠的部分为 1.27cm×2.5cm, 将条带自身在粘合剂侧折叠, 然后再折叠。将钩子挂在第二折叠部分中, 并通过将胶带钉在钩子上进行固定。将砝码附接到钩子上, 然后将面板悬挂在 23℃ /50 % RH 的室内。记录以分钟计的失效时间。如果 10,000 分钟后没有观察到失效, 停止测试并记录 > 10,000 分钟的数值。还记录剥离粘附测试中所述的失效模式。

[0135] 实例所用的材料

[0136] 以下材料得自德克萨斯州贝城埃克森美孚公司 (ExxonMobil Corporation (Baytown, TX))

[0137] ESCOREZ™1310- 基于烃的增粘剂

[0138] ESCOREZ™5340- 基于脂环族烃的增粘剂

[0139] 以下材料得自俄亥俄州阿克伦的朗盛公司 (Lanxess Corporatin (Akron, OH))

[0140] Lanxess Bromobutyl™2030- 溴化聚 (异戊二烯 - 异戊二烯) 共聚物

[0141] 以下材料得自密苏里州圣路易斯西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich (St. Louis, MO))

[0142] 2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶氮氧自由基 (TEMPO)

[0143] 四丁基氢氧化铵 (TBAH) 40% 于 H₂O

[0144] 中 3- 巯基丙酸 (MPA)

[0145] 4,4' 偶氮二 (4- 氰基戊酸)

[0146] 四丁基溴化铵

[0147] 使用的其他材料

[0148] OPPANOL™ B15 聚合物 - 聚异丁烯 (中等分子量 80Kg/mol 的非官能化的合成橡胶), 得自新泽西州弗洛勒姆帕克巴斯夫公司 (BASF (Florham Park NJ))

[0149] GLISSOPAL™1000- 非官能化的聚异丁烯 (低分子量 1000g/mol), 得自新泽西州弗洛勒姆帕克巴斯夫公司 (BASF, Florham Park, NJ)。

[0150] 得自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar (Ward Hill, MA)) 的抑制剂移除树脂 (CAS#9003-70-7)

[0151] 得自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar (Ward Hill, MA)) 的苯乙烯单体

[0152] 得自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar (Ward Hill, MA)) 的甲基丙烯酸甲酯单体

[0153] Hostaphan™3SAB- 涂底漆的聚酯膜, 得自南卡罗来纳州格里尔三菱公司 (Mitsubishi, Greer SC)

[0154] 接枝聚合物的制备

[0155] 所有百分数均以重量计,另有指出除外。抑制剂从单体的移除通过使单体缓慢通过填充了来自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 的抑制剂移除树脂 (CAS#9003-70-7) 的柱实现。经用这种方式处理的单体被称为“经处理的单体”。

[0156] 制备例 1:酸封端的聚苯乙烯接枝聚合物 1

[0157] 酸封端的聚苯乙烯聚合物 (PS) 的制备方法为:将 100 克处理过的苯乙烯单体、2.5 克 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸) 引发剂、1.0 克 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氮氧自由基 (TEMPO) 和 25g 二甲苯溶剂加入到 250mL 配有冷凝器、机械搅拌器和氮气吹扫管线的多颈烧瓶中。用橡胶隔片密封烧瓶,混合,然后用氮气鼓泡 30 分钟。然后将烧瓶放入 145℃的油浴中,在该温度下保持 10 小时,同时搅拌。反应过程中,起初红色的溶液变为浅淡黄色并且固体引发剂溶解。产物冷却后,提取样品进行 GPC 和 ¹H-核磁共振 (NMR) 分析。苯乙烯单体的转化率为大约 85%,聚合物的重均分子量 (M_w) 为大约 13,500 克/摩尔,并且多分散性为 1.3。然后将产物缓慢加到过量 6 倍(以体积计)的冷甲醇中。将沉淀的酸封端聚苯乙烯单体过滤、收集并且在真空下干燥 24 小时。

[0158] 制备例 2:酸封端的聚(甲基丙烯酸甲酯)接枝聚合物 2 至 5

[0159] 酸封端的聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物 (PMMA) 的制备方法为:将 74 克甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、1.0 克 3-巯基丙酸 (MPA)、0.41 克热引发剂(4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸))、65 克甲苯和 10g 乙酸乙酯加入到装有磁力搅拌棒的细颈玻璃瓶中,充分混合,然后用氮气鼓泡 30 分钟。然后将瓶密封,置于旋转并加热的 70℃水浴中,持续 24 小时。水浴以商品名 Launder-O-meter 售自美国乔治亚州雅典阿特拉斯有限公司 (Atlas, Inc. (Athens, GA))。将所得溶液缓慢加到过量 6 倍(以体积计)的冷甲醇中。将沉淀的酸封端聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物过滤、收集并且在真空下干燥 24 小时。根据 GPC 分析,酸封端的聚(MMA)产物的重均分子量为大约 12,900 克/摩尔,并且多分散性指数为 1.59。

[0160] 额外的酸封端聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物使用上述方法和量生成,不同的是改变链转移剂 (MPA) 的量以改变所得产物的分子量。制备例 2 至 5 的结果示于下面的表 2 中。

[0161] 表 2:酸封端的聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物

[0162]

材料	MPA (g)	M _w (克/摩尔)	PDI
接枝聚合物 2	1.0	12,900	1.59
接枝聚合物 3	4.0	5,100	1.50
接枝聚合物 4	1.6	10,000	1.60
接枝聚合物 5	0.76	14,400	1.55

[0163] 聚合物接枝聚异丁烯[0164] 制备例 3:合成聚苯乙烯接枝的 PIB(接枝的聚合物 1)的工序

[0165] 在配有回流冷凝器、温度计和氮入口的三颈圆底烧瓶中,装入溴化(异丁烯-异

戊二烯)共聚物(Lanxess Bromobutyl2030)(17.00g, Br 含量: 3.88×10^{-3} 摩尔)和甲苯(96.30g),并且在室温下于氮气中用磁力搅拌棒搅拌,直至聚合物完全溶解。在 20mL 的玻璃小瓶中,装入 3g 羧酸封端的聚苯乙烯接枝聚合物 1(PS, 分子量 = 13,500g/mol)和 10g 的 THF,并且用磁力棒搅拌,直至它们形成透明溶液。当获得均匀溶液时,将 0.216g 四丁基氢氧化铵(TBAH,在 H_2O 中为 40 重量%)缓慢加入到溶液中。用磁力搅拌棒彻底搅拌溶液至少 10 分钟,然后将其加入到此前制备的溴化(异丁烯-异戊二烯)共聚物-甲苯溶液中。待所有组分完全加入后,将烧瓶加热至 $105^\circ C$ 。4 小时之后,将反应物冷却至室温并倾注到丙酮中以使改性聚合物凝聚。用新鲜丙酮将分离的聚合物洗涤三次以移除残余催化剂和未接枝的 PS 聚合物 1。然后过滤聚合物,并在真空烘箱中于 $50^\circ C$ 下干燥 12 小时,然后冷却至室温。根据 NMR 分析,接枝的 PS 接枝聚合物 1 含量为 7.4 重量%。

[0166] 制备例 4:合成聚(甲基丙烯酸甲酯)接枝的 PIB(接枝的聚合物 2)的工序

[0167] 在配有回流冷凝器、温度计和氮入口的三颈圆底烧瓶中,装入溴化(异丁烯-异戊二烯)共聚物(Lanxess Bromobutyl2030)(17.00g, Br 含量: 3.88×10^{-3} 摩尔)和甲苯(96.30g),并且在室温下于氮气中用磁力搅拌棒搅拌,直至聚合物完全溶解。在 20mL 的玻璃小瓶中,装入 3g 羧酸封端的聚(甲基丙烯酸甲酯)接枝聚合物 2(分子量 = 12,900g/mol)和 10g 的 THF,并且用磁力棒搅拌,直至它们形成透明溶液。当获得均匀溶液时,将 0.226g 四丁基氢氧化铵(TBAH,在 H_2O 中为 40 重量%)缓慢加入到溶液中。用磁力搅拌棒彻底搅拌溶液至少 10 分钟,然后将其加入到此前制备的溴化(异丁烯-异戊二烯)共聚物-甲苯溶液中。待所有组分完全加入后,将烧瓶加热至 $105^\circ C$ 。4 小时之后,将反应物冷却至室温并倾注到丙酮中以使改性聚合物凝聚。用新鲜丙酮将分离的聚合物洗涤三次以移除残余催化剂和未接枝的 PMMA 聚合物 2。然后过滤聚合物,并在真空烘箱中于 $50^\circ C$ 下干燥 12 小时,然后冷却至室温。根据 NMR 分析,接枝的 PMMA 聚合物 2 含量为 5.9 重量%。

[0168] 制备例 5:合成聚(甲基丙烯酸甲酯)接枝的 PIB(接枝的聚合物 3)的工序

[0169] 在配有回流冷凝器、温度计和氮入口的三颈圆底烧瓶中,装入溴化(异丁烯-异戊二烯)共聚物(Lanxess Bromobutyl2030)(15.00g, Br 含量: 3.42×10^{-3} 摩尔)、接枝聚合物 3(分子量 = 5,100, 2.65g)、四丁基溴化铵(TBAB, 0.55g)和甲苯(85.00g),并且在室温下于氮气中用磁力搅拌棒搅拌。待所有组分完全溶解后,将烧瓶加热至 $105^\circ C$ 。4 小时之后,将反应物冷却至室温并倾注到丙酮中以使改性聚合物凝聚。用新鲜丙酮将分离的聚合物洗涤三次以移除残余催化剂和未接枝的 PMMA 聚合物 3。然后过滤接枝的聚合物,并在真空烘箱中于 $50^\circ C$ 下干燥 12 小时,然后冷却至室温。根据 NMR 分析,接枝的 PMMA 聚合物含量为 1.37 重量%。

[0170] 制备例 6:合成聚(甲基丙烯酸甲酯)接枝的 PIB(接枝的聚合物 4)的工序

[0171] 通过遵循接枝的聚合物 3 制备中的工序合成接枝的聚合物 4,不同的是使用接枝聚合物 4 代替接枝聚合物 3。根据 NMR 分析,接枝的 PMMA 聚合物含量为 1.28 重量%。

[0172] 制备例 7:合成聚(甲基丙烯酸甲酯)接枝的 PIB(接枝的聚合物 5)的工序

[0173] 通过遵循接枝的聚合物 3 制备中的工序合成接枝的聚合物 5,不同的是使用接枝聚合物 5 代替接枝聚合物 3。根据 NMR 分析,接枝的 PMMA 聚合物含量为 1.57 重量%。

[0174] 实例 1-3 和对照组合物 C1-C3

[0175] 通过放入不同量的聚苯乙烯接枝的聚异丁烯(接枝的聚合物 1)和非官能化的中

等分子量聚异丁烯 (OPPANOL B15) 制备粘合剂组合物。体系中的聚异丁烯总量仍然是 100 份,但改性的和未改性的聚异丁烯的量有所变化,如表 3 中以份为单位(每 100 份聚合物中的份数)所示。用 400 份甲苯制备所有组合物并且将 ESCOREZ1310 增粘剂和 Glissopal1000 增塑剂的量均保持在 10pph。将每种粘合剂组合物放入 100mL 的广口瓶中并且在炼胶机上过夜混合。

[0176] 表 3- 粘合剂组合物

[0177]

实例	接枝的聚合物 1 (份数)	Lanxess 2030 溴代丁基橡胶 (份数)	Oppanol B15 PIB (pph)	Escorez 1310 (pph)	Glissopal 1000 (pph)
1	100	0	0	10	10
2	70	0	30	10	10
3	40		60	10	10
C1		100	0	10	10
C2		70	30	10	10
C3		40	60	10	10

[0178] 用刮刀将所得组合物涂覆到 6 英寸 × 25 英寸的聚酯膜背衬条 (Hostaphan™3SAB) 上,湿涂层厚度为约 15 密耳。在设定为 70°C 的烘箱中将涂覆的膜干燥 20 分钟,以提供具有 2 密耳粘合剂涂层厚度的胶带。另外也制备具有相同量和相同类型的增粘剂和增塑剂以及甲苯中的未改性溴化(异丁烯-异戊二烯)共聚物 (Lanxess Bromobutyl2030) 的对照组合物 (C1、C2、C3) 并且将其涂覆到胶带中。

[0179] 在测试 90° 剥离粘附力和剪切强度之前,使所有胶带(实例 1、2、3、C1、C2 和 C3) 在 23°C、50% RH 下适应 24 小时。粘附力和剪切力测试结果分别示于表 4 和 5 中。

[0180] 表 4- 粘合性质

[0181]

实例	90°角剥离粘附力 (N/dm)						失效模式
	HDPE	PP	EPDM	Santoprene	SS	玻璃	
1	16	22	62	72	41	42	ADH
2	19	10	61	93	39	38	ADH,COH
3	21	13	77	72	52	51	ADH,COH
C1	5	7	43	73	28	25	ADH,COH
C2	16	57	39	106	51	38	COH
C3	21	59	83	73	50	46	COH

[0182] 表 5- 剪切性质

[0183]

实例	室温剪切力 (min)	失效模式
1	> 10,000	无
2	1,000	COH
3	80	COH
C1	840	COH
C2	160	COH
C3	40	COH

[0184] 实例 4-6

[0185] 分别如实例 1-3 中所述制备实例 4-6 的粘合剂组合物和胶带,不同的是改性的 PIB 为接枝的聚合物 2。23℃、50% RH 下的剪切力测试结果和剥离粘附力测试结果示于表 6 中。

[0186] 表 6- 使用接枝的聚合物 2 的胶带粘合性质

[0187]

实	室温剪切力	失效模	90°角剥离粘附力 (N/dm)	失效模
---	-------	-----	------------------	-----

[0188]

			HDPE	PP	EPDM	Santopren e	SS	玻璃	
4	>10,000	无	6	12	44	32	39	41	ADH
5	>10,000	无	8	21	57	73	47	41	ADH
6	180	COH	25	21	69	87	56	55	ADH,CO H

[0189] 实例 7-8

[0190] 分别如实例 1-2 中所述的类似方式制备实例 7-8 的粘合剂组合物和胶带,不同的是所使用的聚合物和增粘剂。分别使用接枝的聚合物 3 和 Escorez™5340 代替接枝的聚合物 1 和 Excorez™1310。粘合剂组合物汇总于表 7 中,并且在 23℃、50% RH 下的剪切力测试结果和剥离粘附力测试结果示于表 8 中。

[0191] 表 7- 粘合剂组合物

[0192]

实例	接枝的聚合物 3 (份数)	Oppanol™ B15 PIB (pph)	Escorez™ 5340 (pph)	Escorez™ 1310 (pph)
7	100	0	20	0
8	70	30	20	0

[0193] 表 8- 使用接枝的聚合物 3 的胶带粘合性质

[0194]

实例	室温剪 切力 (min)	失效模式	90°角剥离粘附力 (N/dm)						失效模式
			HDPE	PP	EPDM	Santopren e	SS	玻璃	
7	>10,000	无	24	63	59	98	64	34	ADH
8	1,400	COH	30	59	58	132	64	53	ADH, COH

[0195] 实例 9-10

[0196] 分别如实例 7-8 中所述制备实例 9-10 的粘合剂组合物和胶带,不同的是改性的 PIB 为接枝的聚合物 4。23℃、50% RH 下的剪切力测试结果和剥离粘附力测试结果示于表 9 中。

[0197] 表 9- 使用接枝的聚合物 4 的胶带粘合性质

[0198]

实例	室温剪切力 (min)	失效模式	90°角剥离粘附力 (N/dm)						失效模式
			HDPE	PP	EPDM	Santopren e	SS	玻璃	
9	6,500	COH	26	52	52	91	66	45	ADH
10	1,000	COH	30	75	54	114	63	56	ADH, COH

[0199] 实例 11-12

[0200] 分别如实例 7-8 中所述制备实例 11-12 的粘合剂组合物和胶带,不同的是改性的 PIB 为接枝的聚合物 5。23℃、50% RH 下的剪切力测试结果和剥离粘附力测试结果示于表 10 中。

[0201] 表 10- 使用接枝的聚合物 5 的胶带粘合性质

[0202]

实例	室温剪切力 (min)	失效模式	90°角剥离粘附力 (N/dm)						失效模式
			HDPE	PP	EPDM	Santopren e	SS	玻璃	
11	4,100	COH	24	68	76	92	58	52	ADH, COH
12	700	COH	26	64	63	124	55	31	ADH, COH