



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104449484 B

(45)授权公告日 2018.06.15

(21)申请号 201310447377.7

C09J 11/06(2006.01)

(22)申请日 2013.09.25

C09J 9/02(2006.01)

C09J 7/38(2018.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104449484 A

(43)申请公布日 2015.03.25

(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 吴庆 方敬 高飞 殷冠南 宗慧
张建达 万雨挺(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 陈长会 马慧

(51)Int.Cl.

C09J 133/08(2006.01)

C09J 133/14(2006.01)

(56)对比文件

CN 102549059 A, 2012.07.04,

CN 103314066 A, 2013.09.18,

CN 102952503 A, 2013.03.06,

CN 103314020 A, 2013.09.18,

CN 102549059 A, 2012.07.04,

CN 103314066 A, 2013.09.18,

审查员 王超群

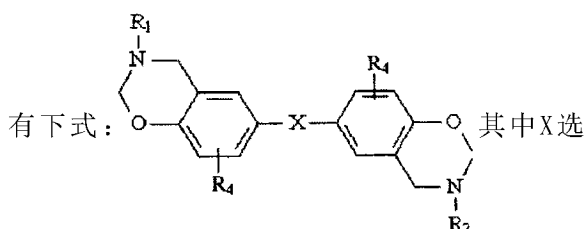
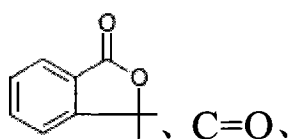
权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54)发明名称

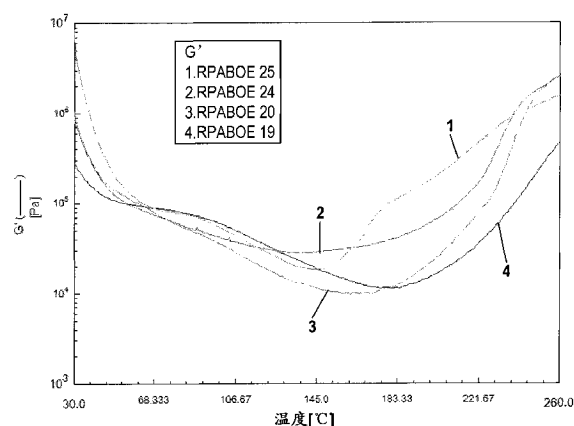
压敏胶、导电胶组合物及其制得的胶带和用途

(57)摘要

本发明提供了一种可热固化压敏胶组合物,按组合物总重量为100wt%计,所述组合物包含:
a).35-99重量%的反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分,其玻璃化转变温度 T_g 为 $-35^{\circ}\text{C}\sim 32^{\circ}\text{C}$,并带有能够与苯并噁嗪反应形成互穿聚合物网络的反应官能团;b)1-65重量%的苯并噁嗪组分,其具

自共价键、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 亚烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 亚环烷基、 R_2 相同或不同,选自氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或 $\text{C}_5\text{-C}_{14}$ 芳基,

R_4 选自氢、卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基。还提供了含有上述组合物的导电胶组合物和胶带,以及所述组合物用于制备用于电子电力产品,汽车产品以及新能源设备中的膜的用途。



1. 一种可热固化压敏胶组合物,按组合物总重量为100wt%计,所述组合物包含:

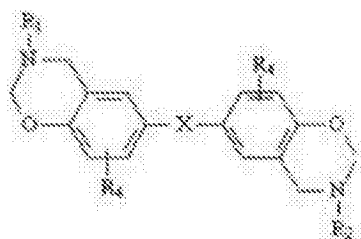
a) 35-99重量%的反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分,其玻璃化转变温度 T_g 为 -35°C 至 32°C ,并带有能够与下述苯并噁嗪反应形成互穿聚合物网络的反应性官能团,其中所述反应型聚(甲基)丙烯酸酯由选自如下的一种或多种单体聚合形成:

a1) (甲基)丙烯酸烷基酯和/或(甲基)丙烯酸羟烷基酯,

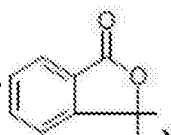
a2) 含有环氧官能团的(甲基)丙烯酸烷基酯,和

a3) 任选地(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酰胺;和

b) 1-65重量%的苯并噁嗪组分,其具有下式:



其中

X选自共价键、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 亚烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 亚环烷基、 $\text{C}=\text{O}$ 、 S 、 $\text{S}=\text{O}$ 或 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$,

R_1 和 R_2 相同或不同,独立地选自氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或 $\text{C}_5\text{-C}_{14}$ 芳基,

R_4 选自氢、卤素或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基。

2. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中基于所述组合物的总重量计,所述苯并噁嗪组分的量为5-40重量%。

3. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中基于所述组合物的总重量计,所述苯并噁嗪组分的量为18-30重量%。

4. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中基于所述组合物的总重量计,所述反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分的量为60-95重量%。

5. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中基于所述组合物的总重量计,所述反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分的量为70-82重量%。

6. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中所述反应性官能团选自环氧基团、羧基、羟基中的至少一种。

7. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分的 T_g 为 -25°C 至 30°C 。

8. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分的 T_g 为 -22°C 至 27°C 。

9. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分的 T_g 为 -22°C 至 10°C 。

10. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中所述单体a1)的量为50-99重量%,基于所述一种或多种单体的总重量计。

11. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中所述单体a1)的量为60-95重量%,基于

所述一种或多种单体的总重量计。

12. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中所述单体a2) 的量为1-70重量%,基于所述一种或多种单体的总重量计。

13. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中所述单体a2) 的量为5-40重量%,基于所述一种或多种单体的总重量计。

14. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中所述单体a3) 的量为0-20重量%,基于所述一种或多种单体的总重量计。

15. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中所述单体a3) 的量为0-16重量%,基于所述一种或多种单体的总重量计。

16. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中所述单体a3) 的量为5-15重量%,基于所述一种或多种单体的总重量计。

17. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中所述单体a3) 的量为10-15重量%,基于所述一种或多种单体的总重量计。

18. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中所述单体a1) 选自(甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丙酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯、(甲基) 丙烯酸羟甲酯、(甲基) 丙烯酸羟乙酯、(甲基) 丙烯酸羟丙酯或其混合物。

19. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中所述单体a2) 选自甲基丙烯酸缩水甘油酯、4-羟丁基丙烯酸缩水甘油醚、3,4-环氧环己基甲基丙烯酸酯、3,4-环氧环己基甲基甲基丙烯酸酯或其组合。

20. 权利要求1的可热固化压敏胶组合物,其中所述单体a3) 选自(甲基) 丙烯酰胺和(甲基) 丙烯酸。

21. 一种导电胶组合物,包含权利要求1-20中任一项所述的可热固化压敏胶组合物,以及导电材料。

22. 权利要求21的导电胶组合物,其中所述导电材料选自金属颗粒、合金颗粒、碳黑、石墨烯、导电矿物、导电有机物、表面导电化处理的基础材料,或其组合。

23. 权利要求21的导电胶组合物,其中所述导电材料选自表面导电化处理的基础材料。

24. 权利要求21的导电胶组合物,其中所述导电材料为导电纤维。

25. 权利要求21-24中任一项的导电胶组合物,其中所述导电材料的量为10-90重量%,基于所述导电胶组合物的总重量计。

26. 权利要求21-24中任一项的导电胶组合物,其中所述导电材料的量为30-70重量%,基于所述导电胶组合物的总重量计。

27. 权利要求21-24中任一项的导电胶组合物,其中所述导电材料的量为40-60重量%,基于所述导电胶组合物的总重量计。

28. 一种胶带,包括权利要求1-20任一项所述的可热固化压敏胶组合物或权利要求21-27任一项所述的导电胶组合物,以及基材。

29. 权利要求1-20任一项所述的可热固化压敏胶组合物或权利要求21-27任一项所述的导电胶组合物用于制备用于电子电力产品,汽车产品以及新能源设备中的膜的用途。

压敏胶、导电胶组合物及其制得的胶带和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可热固化耐高温(半)结构化压敏胶组合物、导电胶组合物、由其制备的胶带和其用途。本发明的压敏胶或导电胶可以用于电子电力产品,汽车产品以及新能源设备(如太阳能与风能设备)。

背景技术

[0002] 聚丙烯酸酯类压敏胶是用途非常广泛的一类胶制品。工业上常用的压敏胶通常由丙烯酸异辛酯(IOA)或丙烯酸2-乙基己基酯(2-EHA)等单体通过共聚而成。这类压敏胶对大部分粘接表面都有比较理想的剥离强度,故而粘接效率极高。但压敏胶带的一个致命缺点是其粘接强度较弱(剪切强度一般不超过1MPa),故而不适合小面积粘接。同时,聚丙烯酸酯压敏胶通常都不具备很好的耐温性。在高温下(如高于125℃)这类压敏胶会缓慢降解从而导致其强度下降。

[0003] 聚苯并噁嗪树脂是一类新型酚醛树脂,克服了传统酚醛树脂在成形固化过程中释放小分子的缺点,在制备高性能材料方面已引起研究者的广泛关注。但是聚苯并噁嗪也有一些缺点影响其大量使用,例如脆性大、固化温度高、难以成膜等。

[0004] 当前电子电力市场,汽车市场以及新能源市场(如太阳能与风能)的发展对粘接材料的要求越来越苛刻。例如需要更高的粘接效率,更高的粘接强度,要能够耐受更高的温度以及要求能够长期耐受老化而不降低或很少降低粘接强度。目前常见的类似产品多是以单组分环氧树脂为主体,这些产品基本上都需低温冷冻保存($<5^{\circ}\text{C}$),且保存时间一般不超过6个月。

[0005] W02003072638公开了一种可固化组合物,包含苯并噁嗪化合物或树脂与至少一种其他可固化的不饱和化合物或树脂。可选的,这种组合物里还可以进一步包含固化剂或其他填料。这种组合物可用作胶水,涂料与密封剂。

[0006] 仍然需要开发一种具有良好的粘接特性的同时具备良好的常温储存性的粘合剂。

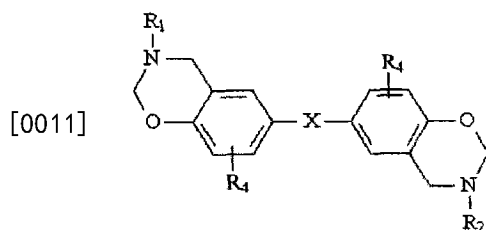
发明内容

[0007] 为克服现有技术中存在的问题,本发明人研究发现,含有特殊设计的聚(甲基)丙烯酸酯类与苯并噁嗪的压敏胶组合物能够克服现有技术中存在的常温储存稳定性问题,同时具有高的粘接强度。

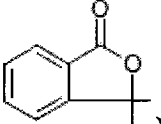
[0008] 因此,本发明提供了一种可热固化压敏胶组合物,基于组合物的总重量计,所述组合物包含:

[0009] a) 35-99重量%,优选50-99重量%的反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分,其玻璃化转变温度 T_g 为 -35°C 至 32°C ,并带有能够与苯并噁嗪反应形成互穿聚合物网络的反应官能团;
和

[0010] b) 1-65重量%,优选1-50重量%的苯并噁嗪组分,其具有下式:



[0012] 其中

[0013] X选自共价键、C₁-C₆亚烷基、C₃-C₁₀亚环烷基、 C=O、S、S=O或O=S=O，

[0014] R₁和R₂相同或不同，独立地选自氢、C₁-C₆烷基或C₅-C₁₄芳基，

[0015] R₄选自氢、卤素或C₁-C₆烷基。

[0016] 本发明的另一个方面提供了一种导电胶组合物，包含本发明的可热固化压敏胶组合物以及导电材料。

[0017] 本发明的再一个方面提供了一种胶带，包括上面所述的可热固化压敏胶组合物或导电胶组合物，以及基材。

[0018] 本发明还提供了本发明的可热固化压敏胶组合物或导电胶组合物在制备用于电子电力产品，汽车产品以及新能源设备中的膜中的用途。

[0019] 本发明的可热固化的压敏胶组合物及导电胶组合物为耐高温压敏性(半)结构胶组合物，该组合物及其胶带产品在保留了普通压敏胶带的方便高效使用的优点的基础上，可以经过热固化后达到(半)结构胶的强度。而且，本发明的组合物固化温度低，具有很好的长期室温存储稳定性(室温大于12个月)。

附图说明

[0020] 图1示出了本发明的压敏胶组合物RPABOZ-18、RPABOZ-20、RPABOZ-24和RPABOZ-25的反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪体系的弹性模量(G')流变学曲线。

具体实施方式

[0021] i. 定义

[0022] 本文中使用的“结构胶”是指剪切强度大于1000psi (1MPa约等于145psi)的胶。

[0023] 本文中使用的“结构强度”是指剪切强度大于1000psi。

[0024] 本文中使用的“半结构强度”是指剪切强度大于100psi但小于1000psi。

[0025] 本发明所描述的“(半)结构胶”在固化时也可以是半固化的(即不完全固化)，但是即使不完全固化，也已经能够达到半结构强度(即半结构胶的结构强度)，完全能满足使用。这种没有完全固化的半结构胶及其被粘材料如果在实际工作中继续受热并达到一定温度，仍然可以继续固化而达到更高的强度。

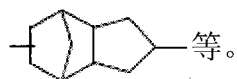
[0026] 本文中使用的“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0027] 本文中所使用术语“烷基”是指具有1至10个碳原子、优选1-6个碳原子，更优选1-4个碳原子的饱和直链或支链的非环烃基。代表性的直链烷基包含甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基和正癸基；而代表性的支链烷基包含异丙基、仲

丁基、异丁基、叔丁基、异戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、2-甲基己基、3-甲基己基、4-甲基己基、5-甲基己基、2,3-二甲基丁基、2,3-二甲基戊基、2,4-二甲基戊基、2,3-二甲基己基、2,4-二甲基己基、2,5-二甲基己基、2,2-二甲基戊基、2,2-二甲基己基、3,3-二甲基戊基、3,3-二甲基己基、4,4-二甲基己基、2-乙基戊基、3-乙基戊基、2-乙基己基、3-乙基己基、4-乙基己基、2-甲基-2-乙基戊基、2-甲基-3-乙基戊基、2-甲基-4-乙基戊基、2-甲基-2-乙基己基、2-甲基-3-乙基己基、2-甲基-4-乙基己基、2,2-二乙基戊基、3,3-二乙基己基、2,2-二乙基己基、3,3-二乙基己基等。

[0028] “C₁-C₆烷基”是指具有1-6个碳原子的直链或支链的烷基基团,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等。“C₁-C₆亚烷基”是指具有1-6个碳原子的直链或支链的亚烷基基团,例如亚甲基(-CH₂-)、亚乙基(-CH₂CH₂-)、亚丙基(-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-)、亚丁基(-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-、-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-等)等。

[0029] “C₃-C₁₀亚环烷基”是指具有两个游离化合价并具有至少一个环单元的饱和烃基,其可以是桥接的,也可以是稠合的。实例有亚环戊基、亚环己基、亚环庚基、亚环辛基、



[0030] “卤素”包括氟、氯、溴或碘;优选氟、氯或溴;更优选氯或溴。

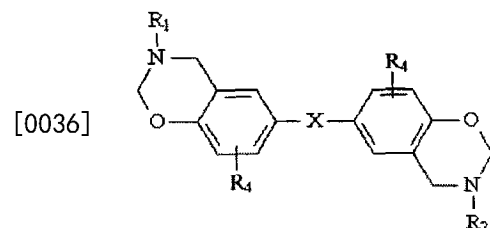
[0031] “C₅-C₁₄芳基”包括具有5-14个碳原子的芳烃基团,其可以是饱和的或不饱和的,稠合的或桥连的。优选地,本发明的“C₅-C₁₄芳基”不包括杂原子。

[0032] ii. 压敏胶组合物

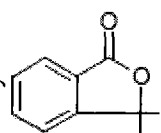
[0033] 本发明提供了一种可热固化压敏胶组合物,基于组合物的总重量计,所述组合物包含:

[0034] a) 35-99重量%,优选50-99重量%的反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分,其玻璃化转变温度T_g为-35℃至32℃,并带有能够与苯并噁嗪反应形成互穿聚合物网络的反应官能团;和

[0035] b) 1-65重量%,优选1-50重量%的苯并噁嗪,其具有下式:



[0037] 其中

[0038] X选自共价键、C₁-C₆亚烷基、C₃-C₁₀亚环烷基、 C=O、S、S=O或O=S=O,

[0039] R₁和R₂相同或不同,独立地选自氢、C₁-C₆烷基或C₅-C₁₄芳基,

[0040] R₄选自氢,卤素或C₁-C₆烷基。

[0041] 根据一些实施方案,基于所述组合物的总重量计,所述苯并噁嗪的量为5-40重量%,更优选为18-30重量%。

[0042] 根据一些实施方案,基于所述组合物的总重量计,所述反应型聚(甲基)丙烯酸酯

组分的量为60-95重量%。

[0043] 根据一些实施方案,基于所述组合物的总重量计,所述反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分的量为70-82重量%。

[0044] 根据一些实施方案,所述反应性官能团选自环氧基团、羧基、羟基中的至少一种。

[0045] 根据一些实施方案,所述反应型聚(甲基)丙烯酸酯由选自如下的一种或多种单体聚合形成:

[0046] a1) (甲基)丙烯酸烷基酯和/或(甲基)丙烯酸羟烷基酯,

[0047] a2) 含有环氧官能团的(甲基)丙烯酸烷基酯,和

[0048] a3) 任选地(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酰胺。

[0049] 根据一些实施方案,所述单体a1)的量为50-99重量%,优选60-95重量%、更优选60-85重量%,基于所采用的所有单体(即所述一种或多种单体)的总重量计。

[0050] 根据一些实施方案,所述单体a2)的量为1-50重量%,优选5-40重量%,更优选5-30重量%,基于所采用的所有单体(即所述一种或多种单体)的总重量计。

[0051] 根据一些实施方案,所述单体a3)的量为0-20重量%,优选0-16重量%,更优选5-15重量%,最优选10-15重量%,基于所采用的所有单体(即所述一种或多种单体)的总重量计。

[0052] 根据一些实施方案,所述单体a1)选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯或其混合物。

[0053] 根据一些实施方案,所述单体a2)为甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0054] 根据一些实施方案,所述单体a3)为甲基丙烯酰胺、丙烯酰基吗啉、和/或甲基丙烯酸。

[0055] 本发明还提供了一种导电胶组合物,包含前面所述的可热固化压敏胶组合物,以及导电材料。

[0056] 根据一些实施方案,所述导电材料包括但不限于金属颗粒、合金颗粒、碳黑、石墨烯、导电矿物、导电有机物、表面导电化处理的基础材料或其组合。可用于本发明中的基础材料可以选自纤维、小球、薄片、以及其他不规则形状的颗粒。

[0057] 根据一些实施方案,所述导电材料为表面导电化处理的纤维(导电纤维)。

[0058] 根据一些实施方案,所述导电材料的量为10-90重量%,优选30-70重量%,更优选40-60重量%,基于组合物的总重量计。更具体地,所述导电胶含有10-90重量%的导电材料和10-90重量%的可热固化压敏胶组合物,优选30-70重量%的导电材料、更优选40-60重量的导电材料以及40-60重量%的可热固化压敏胶组合物,基于所述导电胶组合物的总重量计。

[0059] 本发明还提供了一种胶带,包括前面所述的可热固化压敏胶组合物或导电胶组合物,以及基材。

[0060] 本发明还涉及前面所述的可热固化压敏胶组合物或导电胶组合物在制备用于电子电力产品,汽车产品以及新能源设备中的膜中的用途。

[0061] 本发明的可热固化的压敏胶组合物优选在不高于220℃的温度下固化。优选地,固

化温度为160–220℃,更优选170–190℃。另外,本发明的可热固化的压敏胶组合物制备后可以在40℃的温度下,优选室温下长期保存,保存时间长达8个月,更优选12个月以上。

[0062] 下面将对本发明组合物涉及的一些组分进行更详细的说明。

[0063] 组分a):反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分

[0064] 本发明的反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分是带有反应官能团的聚(甲基)丙烯酸酯。反应性官能团的实例有环氧基团、羧基、羟基,或其组合。

[0065] 在本发明的实施方式中,基于可热固化的压敏胶组合物的总重量计,反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分为35–99重量%,优选45–95重量%,更优选55–95重量%,还优选60–95重量%,进一步优选70–82重量%。

[0066] 本发明的反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分由一种或多种选自以下的单体自由基聚合形成:

[0067] a1) (甲基)丙烯酸烷基酯和/或(甲基)丙烯酸羟烷基酯

[0068] a2) 含有环氧官能团的(甲基)丙烯酸烷基酯,和

[0069] a3) 任选地(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酰胺。

[0070] 发明人发现,为获得具有良好低温储存稳定性的可热固化压敏胶组合物,可对组合物的组分进行选择。既使得聚(甲基)丙烯酸酯组分与苯并噁嗪组分之间有良好的相容性,在固化温度下又可在苯并噁嗪受热开环后反应形成互穿聚合物网络(IPN)结构。

[0071] 在本发明的一个实施方式中,组分a1)中的(甲基)丙烯酸烷基酯的实例包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯等等,包含了其可能的异构体形式。优选地,组分a1) (甲基)丙烯酸烷基酯选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯,或其两种以上的混合物。更优选地,组分a1) (甲基)丙烯酸烷基酯选自(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸异辛酯或其两种以上的混合物。

[0072] 在本发明的一个实施方式中,组分a1)中的(甲基)丙烯酸羟烷基酯的实例包括(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯,包括其可能的异构体形式。优选地,组分a1)中的(甲基)丙烯酸羟烷基酯选自(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯,或其两种以上的混合物。更优选地,组分a1)中的(甲基)丙烯酸羟烷基酯选自(甲基)丙烯酸羟甲酯和/或(甲基)丙烯酸羟乙酯。

[0073] 根据本发明的一个实施方式,组分a1)优选地包含(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸羟烷基酯两者。(甲基)丙烯酸羟烷基酯的存在对于获得低固化温度特别有利。

[0074] 在本发明的一个实施方式中,组分a2)中的含有环氧官能团的(甲基)丙烯酸烷基酯实例包括含多个三元或四元环氧烷基(环氧丙烷或环氧丁烷)单元的(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯等。优选地,组分a2)中的含有环氧官能团的(甲基)丙烯酸烷基酯为环氧丙烷取代的上述(甲基)丙烯酸酯。特别优选地,组分a2)中的含有环氧官能团的(甲基)丙烯酸烷基酯包括(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、4-羟丁基丙烯酸缩水甘油醚(4HBAGE)、3,4-环氧环己基甲基丙烯酸酯、3,4-环氧环己基甲基丙烯酸酯等。优选地,组分a2)中的含有环氧

官能团的(甲基)丙烯酸酯包括(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0075] 单体a1) 的量为50-99重量%, 优选60-98重量%, 基于所采用的所有单体(即所述一种或多种单体)的总重量计。

[0076] 基于所采用的所有单体(即所述一种或多种单体)的总重量计, 单体a2) 的用量通常为2-70重量%, 优选5-40重量%。发明人发现, 用量在此范围内的单体a2) 对压敏胶的耐老化性有利。

[0077] 单体a3) 的量为0-20重量%, 优选0-16重量%, 更优选5-15重量%, 最优选10-15重量%, 基于所采用的所有单体(即所述一种或多种单体)的总重量计。

[0078] 在本发明的一个实施方式中, 单体a3) 是任选的。如果存在, 单体a3) 可为(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺化合物或其任意混合物。

[0079] 可用于本发明的(甲基)丙烯酰胺化合物例如甲基丙烯酰胺, 例如N-叔丁基丙烯酰胺、N-己基甲基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N-壬基甲基丙烯酰胺、N-十二烷基甲基丙烯酰胺、N-十六烷基甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰氨基己酸、N-甲基丙烯酰氨基十一碳酸、N,N-二丁基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-丙烯酰吗啉和N-羟乙基甲基丙烯酰胺。N-丙烯酰吗啉是最优选的。包含(甲基)丙烯酰胺化合物对于获得低固化温度特别有利。

[0080] 根据一些特别优选的实施方案, 对本发明中采用的反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分的选择一方面要考虑溶解度参数的差异, 另一方面要能够与苯并噁嗪受热开环后反应形成互穿聚合物网络(IPN)结构。

[0081] 本发明的聚(甲基)丙烯酸酯组分的玻璃化转变温度(T_g) 在-35℃至32℃, 优选在-25℃至30℃, 更优选-22至27℃, 最优选在-22至10℃。聚(甲基)丙烯酸酯组分的T_g在此范围内可于最终的粘合剂固化后获得良好的强度。

[0082] 聚合物的T_g可以通过DSC等本领域常用方法测得, 或通过FOX方程计算, 关于FOX方程可参见何曼君等, 高分子物理(修订版), 复旦大学出版社出版, 1990年10月, P254。

[0083] FOX方程是一种用于描述共聚物T_g与共聚物组成和组分均聚物T_g之间的关系的方程, 例如, 对于由单体单元A,B,C等构成的共聚物, 其T_g可由下式表示:

[0084] 其中,

[0085] T_g为共聚物的T_g;

[0086] W_A, W_B, W_C等分别为单体单元A,B,C等的质量分数;

[0087] T_{gA}, T_{gB}, T_{gC}等分别为A均聚物,B均聚物,C均聚物等的T_g。

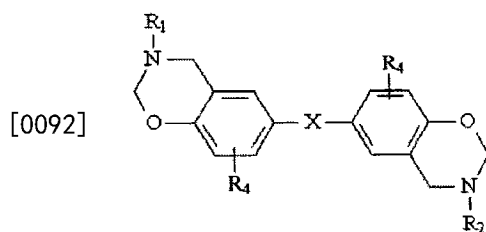
[0088] 本发明的组分a) 反应型聚(甲基)丙烯酸酯可以由一种或几种单体通过自由基共聚反应而成。聚合过程中使用的引发剂和溶剂等是本领域技术人员的常规选择。这些单体需与苯并噁嗪有较好的相容性。可使用的单体如上文中所述。

[0089] 上述带有反应官能团的反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分a) 可以通过传统的溶剂自由基聚合的方法来合成。基于可热固化压敏胶组合物总重量计, 组分(a) 的含量一般为35-99重量%, 优选45-95重量%, 更优选55-95重量%, 还优选60-95重量%, 最优选70-82重量%。这样可以与苯并噁嗪有很好的相容性, 并能对固化后组合物中形成的聚苯并噁嗪树脂有很好的增韧效果。

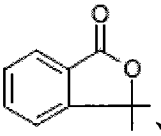
[0090] 组分b): 苯并噁嗪

[0091] 本发明中使用的可热固化压敏胶组合物的另一个重要组分为苯并噁嗪, 其可以是

能够加热开环反应的含有至少两个噁嗪官能团的任何苯并噁嗪。例如,可用于本发明的苯并噁嗪具有如下结构:



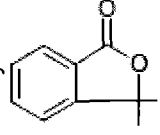
[0093] 其中

[0094] X选自共价键、C₁-C₆亚烷基、C₃-C₁₀亚环烷基、 C=O、S、S=O或O=S=O,

[0095] R₁和R₂相同或不同,选自氢、C₁-C₆烷基或C₅-C₁₄芳基,

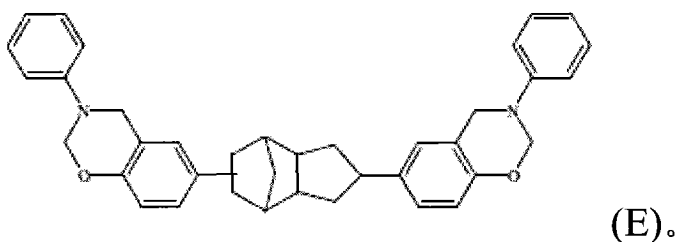
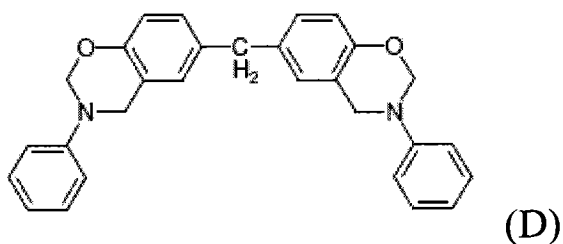
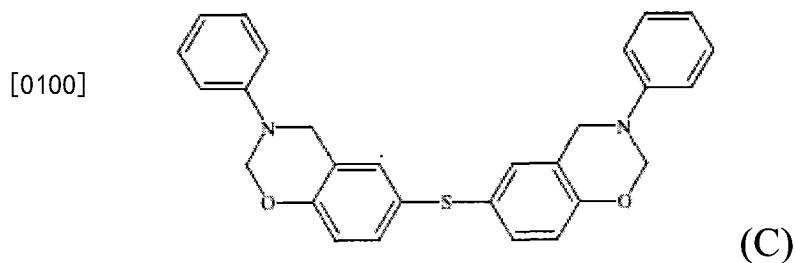
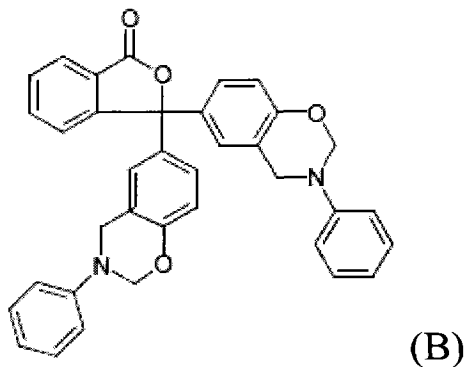
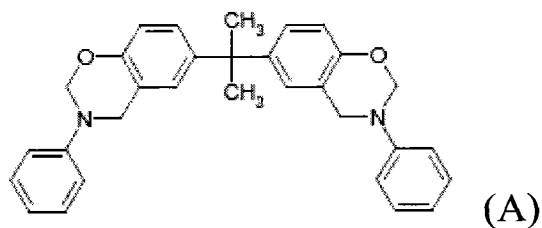
[0096] R₄选自氢,卤素或C₁-C₆烷基。

[0097] 优选地,上述基团X为亚甲基、亚乙基、直链或支链的亚丙基、直链或支链的亚丁

基、 C=O、S、S=O或O=S=O。

[0098] 优选地,上述基团R₁和R₂选自氢、甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、苯甲基、苯乙基等。

[0099] 在本发明的一个实施方式中,苯并噁嗪的实例包括:



[0101] 市售的产品包括例如Huntsman公司的普通双酚A型的苯并噁嗪树脂MT35600 (结构式A); 上海朝宇化工有限公司的普通双酚A型的苯并噁嗪树脂PN001 (结构式A) 等。

[0102] 基于可热固化压敏胶组合物总重量计, 组分b) 苯并噁嗪组分的含量一般在1-65重量%, 优选1-55重量%, 更优选1-50重量%, 还优选为5-40重量%, 更优选为18-30重量%。这样可以确保固化后的(半)结构胶带具有足够的强度。

[0103] 不囿于任何理论, 现认为根据本发明加入的苯并噁嗪和反应型聚(甲基)丙烯酸酯的特定组合在加热时同时反应, 一部分苯并噁嗪会与反应型聚(甲基)丙烯酸酯反应形成IPN, 另一部分苯并噁嗪会在反应型聚(甲基)丙烯酸酯存在的情况下在较低温度就可以固化反应以提供(半)结构强度。

[0104] iii. 导电胶组合物

[0105] 本发明的另一个方面提供了一种导电胶组合物,其包括上文所述的可热固化的压敏胶组合物,以及导电材料,所述导电材料包括但不限于金属颗粒、合金颗粒、碳黑、石墨烯、导电矿物、导电有机物、表面导电化处理的基础材料或其组合。可用于本发明中的基础材料可以选自纤维、小球、薄片、以及其他不规则形状的颗粒。

[0106] 导电纤维

[0107] 本发明所提到的可热固化的导电胶组合物的导电功能性组分可以是导电纤维。合适的导电纤维包括事实上任何具有低于约50微欧厘米($\mu\Omega\text{cm}$),典型地低于约 $4\mu\Omega\text{cm}$ 的体积电阻率的纤维材料。导电纤维的实例包括导电金属例如诸如铜、铝、银、金以及它们的合金纤维。也可以通过改性电绝缘纤维诸如通过向天然或合成聚合物中引入赋予导电性的介质(例如通过在纤维中并入金属颗粒)来制备导电纤维。也可以通过在金属纤维上的金属电镀或者说是涂覆,或在非金属纤维芯上的金属电镀来形成导电纤维。用于在纤维上进行电镀的金属包括铜、镍、钴、银、金、钯、铂、钨和铑、以及它们的合金。非金属纤维芯包括碳、石墨、玻璃、聚酯、以及其他合成材料。示例的镀金属纤维包括镀镍碳纤维、涂覆金的聚乙烯纤维、镀金的丙烯酸纤维、涂覆铑的尼龙纤维、以及涂覆银的玻璃纤维。示例的金属纤维包括不锈钢纤维、铜纤维、银纤维、铝纤维、以及它们的组合。也可以使用导电纤维组合。

[0108] 优选地,导电纤维中导电金属的含量优选为10-60重量%,优选15-30重量%,更优选15-25重量%。在本发明的一个实施方式中,导电纤维的长径比约为2-20,优选5-15。优选地,导电纤维的平均长度可以在50-500微米,优选60-300微米,更优选75-150微米范围内。商品化的导电纤维例如如宾夕法尼亚福吉谷的波特工业公司的SF82TF20,其银含量为20重量%,其平均长度 $\times$ 直径为 130×15 微米。

[0109] 在导电胶组合物中,导电材料的量通常为10至90重量%,优选30-70重量%,更优选40至60重量%,基于导电胶组合物的总重量计,但也可以使用更高或更低的量。更具体地,导电胶含有10-90重量%的导电材料和10-90重量%的可热固化压敏胶组合物,优选30-70重量%的导电材料,更优选40-60重量%的导电材料和40-60重量%的可热固化压敏胶组合物,基于导电胶组合物的总重量计。反应型聚(甲基)丙烯酸酯组分的量和苯并噁嗪组分的量与上文中对于本发明的可热固化压敏胶组合物所描述的一致。

[0110] iv. 膜的制备

[0111] 本发明的可固化压敏胶组合物和相应的导电胶组合物可涂布于基材上形成膜。

[0112] 基材可以包括例如单面离型纸或离型薄膜。

[0113] 涂布可以通过传统的涂布方式以液态的形式涂布在一定厚度的基材上,然后通过加热的方式去除溶剂,从而形成一定厚度的胶膜。

[0114] 可用的涂布方式包括辊刮刀涂布、逗号辊涂布、拖拽叶片式涂布以及逆转辊涂布、Mayer涂布、凹印辊涂布、狭缝式Die涂布等,更优的涂布方式为逗号辊涂布与狭缝式Die涂布。如果选用逗号辊涂布法,本发明所提到的可热固化的耐高温压敏性(半)结构胶水在涂布之前的粘度应该在500~23000cPs之间,更优的粘度应在1500~16000cPs之间。粘度过高或过低均不利于可热固化的压敏胶的涂布。

[0115] 本发明所提到的可热固化的耐高温压敏性(半)结构胶膜的厚度(干胶厚度)可以在8~250微米之间,次优的厚度应该在25~150微米之间,更优的厚度应该在50~125微米

之间。厚度太薄或太厚都不利于涂布与使用。

[0116] v. 本发明的有益效果

[0117] 发明人出乎意料地发现, 本发明的组合物或其胶带具备如下优点:

[0118] -具有压敏胶的初粘性和可模切成型性

[0119] -低温热固化,

[0120] -固化后具备半结构强度到结构强度,

[0121] -固化后具有耐高温性(150℃长期, 280℃短期, 如回流焊工艺)

[0122] -长期耐老化性。

[0123] 本发明的可热固化的耐高温压敏性(半)结构胶在粘接初期表现出常规压敏胶带的特性(即具有初粘性, 施加微小的压力即可粘接被粘物; 可模切成型); 一定温度下可以热固化, 且固化后具备半结构强度到结构强度。固化后的胶带具有耐高温(150℃长期, 280℃短期, 如回流焊工艺)特性以及长期耐老化性。所以特别适合应用于电子电力市场, 汽车市场以及新能源市场(如太阳能与风能)等。

[0124] 本发明的另一个优点是这种可热固化的耐高温半结构胶及其胶带可以较长时间的室温保存(室温长达12个月以上), 而这样利用本发明生产的可热固化的耐高温半结构胶及其胶带组合物产品就可以极大的降低运输与储存成本。

[0125] 经本发明人研究发现, 本发明的组合物中, 苯并噁嗪组分与聚(甲基)丙烯酸酯组分产生了显著的协同效应, 不仅提供了良好的耐温性以及(半)结构强度, 而且显著降低了苯并噁嗪树脂的脆性, 有效降低了体系的固化温度, 并可以提供良好的成膜性, 以制备胶膜或胶带产品。这样, 可热固化的耐高温压敏性(半)结构胶及其胶带产品在保留了普通压敏胶带的方便高效使用的优点的基础上, 可以经过热固化后达到(半)结构胶的强度。

[0126] 本发明的可固化压敏胶组合物包含反应型聚(甲基)丙烯酸酯与苯并噁嗪树脂的杂化体系。这种可热固化压敏性半结构胶组合物在固化时也可以是不完全固化的, 但是即使不完全固化, 也已经能够达到半结构胶的强度, 完全能满足使用。由于特殊反应型聚(甲基)丙烯酸酯具有反应性, 可以与苯并噁嗪形成互穿聚合物网络(IPN), 从而可以耐受更高的温度。同时, 这种可热固化的耐高温(半)结构胶及其胶带在室温条件下具有长达12个月以上的室温保存期。由于苯并噁嗪在继续固化时没有小分子释放, 且接近零收缩, 所以不会影响使用。

[0127] 除了可以室温下长期保存外, 本发明压敏胶组合物的耐温性能使其能够应用于各种对耐温性能要求苛刻的领域。例如, 由于电子产品PCB板不断小型化的需要, 首先在混合集成电路板组装中采用了回流焊工艺。而为了更加环保, 现在多数加工商已经采用无铅回流焊工艺。此时的加工温度就可能达到260℃几分钟的时间(甚至会采用300℃, 5分钟的时间用于检测)。在此条件下, 胶水或胶带必须不能发生降解并能够维持足够高的粘接强度, 以保证被粘部件的可靠性。又如, 由于太阳能电池至少需要户外25年的使用寿命才能有推广经济价值, 所以电池组件一般都需要通过如下的加速老化测试: 热循环测试(-40℃至90℃), 200次循环(TC200); 湿热测试(85℃/85%RH), 1000小时(DH1000); 低温温度测试(HF10)。这些测试都要求所用的粘合剂具有良好的耐温性能。

[0128] 本发明的优点在以下非限制性的实施例中进一步进行说明。但实施例中采用的具体材料及其用量, 以及其他实验条件并不应理解为对本发明的限制。除非特别指明, 本发明

中份数、比例、百分比等均以质量计。

[0129] 实施例

[0130] 测试方法：

[0131] 在本发明中,对在实施例和比较例中得到的样品进行下列测试。

[0132] 1.热固化测试

[0133] 将本发明的可热固化的耐高温压敏性半结构胶带组合物剥去离型纸,将胶面与标准测试铝板贴合,再与另一标准测试铝板复合,用铁夹夹住两块标准测试铝板,放置于一定温度的烘箱里固化,再摆放在23摄氏度恒温50%恒湿环境下存放24小时后待测试。

[0134] 2.搭接剪切强度(OLS)测试

[0135] 按照FINAT FTM2(FINAT technical handbook test methods8th edition)描述的方法执行,可直接得到剪切强度。

[0136] 3.T型剥离测试

[0137] 将导电胶带切割为25mm宽的样条。将胶带的胶面覆盖25微米的聚酰亚胺(PI)薄膜或5mil阳极氧化铝箔,180℃0.4MPa热压10秒,然后剥离胶带背面的离型纸或离型膜,将贴合胶带的PI或铝箔置于另一片PI或铝箔上,胶面与其相对,180℃0.4MPa热压30分钟,然后将贴合好的测试片置于180℃烘箱中加热30分钟,室温冷却1小时以上。

[0138] 按照FINAT FTM2(FINAT technical handbook test methods8th edition)描述的方法执行,可直接得到T型剥离强度。这里均采用25微米的聚酰亚胺(PI)薄膜作为背基来测试。

[0139] 4.室温保存性测试

[0140] 通过测试OLS的变化来评估室温保持性。即先测试新鲜做出来的胶带的OLS,P0,放置于一定温度的烘箱(40℃)保存一段时间后再用同样的方法测试OLS,P1,如果P1能维持P0的80%,则认为是最长保存期。

[0141] 5.固化程度(固化度)的测试

[0142] 固化度可以用DSC(TA Q200)可以很方便地进行测定,因为固化反应一般都是放热反应.放热的多少与树脂官能度的类型、参加反应的官能团的数量、固化剂的种类及其用量等有关。但是对于一个配方确定的树脂体系,固化反应热是一定的。因此,固化度 α 可用下式计算:

$$[0143] \quad \alpha = (\Delta H_0 - \Delta H_R) \times 100\% / \Delta H_0$$

[0144] 式中 ΔH_0 是,自不完全固化的树脂体系进行完全固化时所放出的总热量(J/g), ΔH_R 是固化后剩余反应热(J/g)。

[0145] 6.耐高温性的测试

[0146] 热稳定性可以用热失重(TA Q500)的方法来表征,气流量为60ml/min,升温速率为10℃/min。

[0147] 7.耐老化测试

[0148] 将按照一定条件热固化好之后测试样品再置于85℃,85%相对湿度的老化箱里老化一定时间后再次按照测试方法2测试OLS。

[0149] 8.导电性测试

[0150] 导电性可以根据如下所述的方法进行测试。

[0151] 将导电胶带切割为 $18 \times 18\text{mm}$ 的样片。将胶带的胶面覆盖SUS316L不锈钢片(直径 $\Phi 15.5\text{mm}$,厚度 0.5mm), 180°C 0.4MPa热压10秒,然后剥离胶带背面的离型纸或离型膜,将贴合胶带的不锈钢片置于测试板露铜区域,胶面与露铜区域相对, 180°C 0.4MPa热压30分钟,然后将贴合好的测试板及不锈钢片置于 180°C 烘箱中加热30分钟,室温冷却1小时以上。

[0152] 以数字式电阻仪测试不锈钢片与测试板边缘露铜区域之间的电阻值。

[0153] 表1列出了实施例中将会用到的原材料信息。

[0154] 表1:

[0155]

产品名	描述	制造商
BA	丙烯酸丁酯($T_g = -54^\circ\text{C}$)	德国巴斯夫(BASF)
MA	丙烯酸甲酯($T_g = 8^\circ\text{C}$)	德国巴斯夫(BASF)
2-EHA	丙烯酸 2-乙基己基酯 ($T_g = -67^\circ\text{C}$)	德国巴斯夫(BASF)
AA	丙烯酸 ($T_g = 106^\circ\text{C}$)	德国巴斯夫(BASF)

[0156]

ACMO	丙烯酰吗啉($T_g = 145^\circ\text{C}$)	南通沃兰化工有限公司
GMA	甲基丙烯酸缩水甘油酯 ($T_g = 75^\circ\text{C}$)	美国陶氏化学 (Dow Chemical)
2-HEA	丙烯酸羟乙酯($T_g = -15^\circ\text{C}$)	德国巴斯夫(BASF)
VAZO-67	2,2'-偶氮-二-(2-甲基丁腈), 自由基热引发剂 (AMBN)	美国杜邦
EA	乙酸乙酯溶剂	上海吴泾化工厂
PN001	双酚 A 型苯并噁嗪, 70% 溶解在丁酮 (MEK) 中	上海朝宇化工厂
SF82TF20	导电纤维, 其银含量为 20wt%, 平均长度 $\times$ 直径为 130 $\times$ 15 微米	Potters 公司

[0157] 试验例1:

[0158] 1. 带有反应官能团的反应型聚(甲基)丙烯酸酯的合成

[0159] 所有的原料均按下表2-4称重到500ml的三口烧瓶中,采用气动搅拌器(ZD-J-1型,上海作大涂装设备有限公司),边搅拌边用 N_2 吹扫,升温至 60°C 反应24小时,冷却后得到淡黄色澄清粘稠液体(固含量为40%),此粘稠液体不经任何处理,可直接用于后面的实验。

[0160] 表2:

[0161]

编号	组成 (克)		Tg(°C)
RPA-A1	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	87/13/0/149.8/0.2	-2
RPA-A2	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	80/15/5/149.8/0.2	-2
RPA-A3	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	73/17/10/149.8/0.2	-2
RPA-A4	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	65/20/15/149.8/0.2	-2
RPA-A5	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	59/21/20/149.8/0.2	-2
RPA-A6	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	44/26/30/149.8/0.2	-2
RPA-A7	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	30/30/40/149.8/0.2	-2

[0162] 表3:

[0163]

编号	组成 (克)		Tg(°C)
RPA-B1	2-EHA/BA/GMA/EA/VAZO-67	87/13/0/149.8/0.2	-63
RPA-B2	2-EHA/BA/GMA/EA/VAZO-67	80/15/5/149.8/0.2	-60
RPA-C1	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	50/45/5/149.8/0.2	-22
RPA-C2	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	65/30/5/149.8/0.2	-12
RPA-C3	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	73/22/5/149.8/0.2	-7
RPA-C4 RPA-A2	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	80/15/5/149.8/0.2	-2
RPA-C5	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	87/8/5/149.8/0.2	3
RPA-C6	MA/BA/GMA/EA/VAZO-67	95/0/5/149.8/0.2	10
RPA-C7	MMA/BA/GMA/EA/VAZO-67	60/35/5/149.8/0.2	27

[0164] 表4:

[0165]

编号	组成 (克)		Tg(°C)
RPA-D1	MA/BA/2-HEA/GMA/EA/VAZO-67	70/10/15/5/149.8/0.2	-2
RPA-D2	MA/BA/AA/ACMO/EA/VAZO-67	15/70/10/5/149.8/0.2	8

[0166] 2. 压敏胶组合物的制备

[0167] 将表5的各组分经称重后加入500ml烧瓶中,采用气动搅拌器(ZD-J-1型,上海作大涂装设备有限公司)搅拌30分钟,得到带有反应官能团的反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁

嗒树脂杂化溶液。静置20分钟消除气泡后用逗号辊涂布器将反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪树脂杂化溶液涂布在双面涂硅离型剂的PET离型膜上,控制涂层的厚度为50微米(干胶厚度)。经过烘箱105℃,10min烘干溶剂后得到可热固化的耐高温压敏性半结构胶带。

[0168] 表5:

[0169]

编号	组成(克)		OLS (MPa) 老化前	OLS (MPa) 老化后
RPABOZ-1	RPA-A1/PN001	250/60	13.15	4.78

[0170]

RPABOZ-2	RPA-A2/PN001	250/60	14.30	12.60
RPABOZ-3	RPA-A3/PN001	250/60	15.82	14.23
RPABOZ-4	RPA-A4/PN001	250/60	16.15	14.90
RPABOZ-5	RPA-A5/PN001	250/60	15.58	15.52
RPABOZ-6	RPA-A6/PN001	250/60	15.49	14.27
RPABOZ-7	RPA-A7/PN001	250/60	16.38	15.12

[0171] 按测试方法1,180℃固化30min,然后再按测试方法2测试OLS。

[0172] 由上表可以看出,RPABOZ-1至RPABOZ-7的反应型聚(甲基)丙烯酸酯具有相同的T_g(-2℃),但是GMA含量不一样。从试验例一的结果可以看出,GMA的含量对OLS的影响不大,不同GMA含量(0-40%)的聚合物(T_g相同)所对应的老化前的OLS基本上差异不大,但是老化后(按测试方法7)的OLS却跟GMA的含量关系比较大。如果不含GMA,则老化后的OLS会有较大的下降,但是一旦含有5%以上的GMA,则耐老化性能就可以显著提高。这是因为GMA单体上的环氧官能团可以与苯并噁嗪树脂反应得到互穿聚合物网络(IPN)结构。

[0173] 试验例2:

[0174] 将表6各种组分经称重后加入500ml烧瓶中,采用气动搅拌器(ZD-J-1型,上海作大涂装设备有限公司)搅拌30分钟,得到带有反应官能团的反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪树脂杂化溶液。静置20分钟消除气泡后用逗号辊涂布器将反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪树脂杂化溶液涂布在双面涂硅离型剂的PET离型膜上,控制涂层的厚度为50微米(干胶厚度)。经过烘箱105℃,10min烘干溶剂后得到可热固化的耐高温压敏性半结构胶带。按测试方法1,180℃固化30min,然后再按测试方法2测试OLS。

[0175] 表6

编号	组成(克)		OLS (MPa)
RPABOZ-8	RPA-B1/PN001	250/60	0.02

[0176]

[0177]

RPABOZ-9	RPA-B2/PN001	250/60	0.12
RPABOZ-10	RPA-C1/PN001	250/60	2.18
RPABOZ-11	RPA-C2/PN001	250/60	9.22
RPABOZ-12	RPA-C3/PN001	250/60	10.06
RPABOZ-13 (RPABOZ-2)	RPA-C4/PN001	250/60	14.30
RPABOZ-14	RPA-C5/PN001	250/60	17.20
RPABOZ-15	RPA-C6/PN001	250/60	19.02
RPABOZ-16	RPA-C7/PN001	250/60	18.76

[0178] 由表6测试结果可以看出,RPABOZ-8至RPABOZ-16的反应型聚(甲基)丙烯酸酯具有相同的GMA含量(5%),但是T_g不一样(从-63℃到27℃)。当反应型聚(甲基)丙烯酸酯T_g太低时(<-60℃),其OLS也极低,基本上没有半结构强度。随着反应型聚(甲基)丙烯酸酯的T_g提高,其OLS也随之提高,但是到T_g达到10度以后,OLS的提高变得不明显,反而胶的脆性会增加。

[0179] 试验例3:

[0180] 将表7各种组分经称重后加入500ml烧瓶中,采用气动搅拌器(ZD-J-1型,上海作大涂装设备有限公司)搅拌30分钟,得到带有反应官能团的反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪树脂杂化溶液。静置20分钟消除气泡后用逗号辊涂布器将反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪树脂杂化溶液涂布在双面涂硅离型剂的PET离型膜上,控制涂层的厚度为50微米(干胶厚度)。经过烘箱烘干溶剂后得到可热固化的耐高温压敏性半结构胶带。按测试方法1,180℃固化30min,然后再按测试方法2测试OLS(MPa),按照测试方法3测试T型剥离强度(N/mm)。

[0181] 表7

[0182]

编号	组成(克)	OLS (MPa)	T型剥离强度 (N/mm)
----	-------	--------------	------------------

[0183]

RPABOZ-17	RPA-A2/PN001	250/0	1.64	0.71
RPABOZ-18	RPA-A2/PN001	250/15	2.88	2.22
RPABOZ-19	RPA-A2/PN001	250/35	4.82	1.86
RPABOZ-20 (RPABOZ-2)	RPA-A2/PN001	250/60	14.30	1.41
RPABOZ-21	RPA-A2/PN001	250/95	15.06	1.38
RPABOZ-22	RPA-A2/PN001	250/145	12.33	0.82
RPABOZ-23	RPA-A2/PN001	250/215	11.20	0.34

[0184] 由表7结果可以看出,苯并噁嗪的含量对胶的OLS以及剥离强度的影响。即使苯并噁嗪的含量为零(纯反应型聚(甲基)丙烯酸酯),经过高温固化后,其OLS仍然能够达到1.64MPa。随着苯并噁嗪的含量提高,OLS呈现先增大后下降的趋势。这主要是因为180℃固化30min的条件不足以让所有的苯并噁嗪都完全固化,多余的苯并噁嗪单体反而会导致OLS下降。剥离强度同样也有类似的趋势。可以看出,只要适当的匹配反应型聚(甲基)丙烯酸酯与苯并噁嗪的比例,就可以得到比较平衡的剪切力与剥离力的胶配方。

[0185] 试验例4:

[0186] 将表8各种组分经称重后加入500ml烧瓶中,采用气动搅拌器(ZD-J-1型,上海作大涂装设备有限公司)搅拌30分钟,得到带有反应官能团的反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪树脂杂化溶液。静置20分钟消除气泡后用逗号辊涂布器将反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪树脂杂化溶液涂布在双面涂硅离型剂的PET离型膜上,控制涂层的厚度为50微米(干胶厚度)。经过烘箱烘干溶剂后得到可热固化的耐高温压敏性半结构胶带。按测试方法1,180℃固化30min,然后再按测试方法2测试OLS(MPa),按照测试方法3测试T型剥离强度(N/mm)。

[0187] 表8:

[0188]

编号	组成(克)	OLS	T型剥离强
----	-------	-----	-------

[0189]

			(MPa)	度(N/mm)
RPABOZ-24	RPA-D1/PN001	250/60	11.64	1.52
RPABOZ-25	RPA-D2/PN001	250/60	16.28	0.97

[0190] 表8所示的两个实例中,编号RPABOZ-24的反应型聚(甲基)丙烯酸酯含有羟基(-OH)与环氧基团;而编号RPABOZ-25的反应型聚(甲基)丙烯酸酯含有丙烯酸(AA)基团与酰胺基团。发现其OLS与相对应T_g的RPA-C系列的反应型聚(甲基)丙烯酸酯结果相近。但是反应的起始温度会有些不同,具体见后面反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪体系固化性能的

评估。

[0191] 试验例5:反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪体系老化性能的评估

[0192] 将表9所示的4个样品按测试方法1,180℃固化30min,然后再按测试方法2测试OLS(MPa);将测试样品置于85℃,85%相对湿度的老化箱里,1周及4周后再次测试OLS。

[0193] 表9:

[0194]

编号	OLS (MPa)			T 型剥离强度 (N/mm)		
	老化前	老化 1 周后	老化 4 周后	老化前	老化 1 周后	老化 4 周后
RPABOZ-18	2.88	2.71	2.76	2.22	2.53	2.89
RPABOZ-20	4.30	13.77	14.80	1.41	1.46	1.38
RPABOZ-24	1.64	10.92	10.23	1.52	1.66	1.48
RPABOZ-25	6.28	15.10	14.17	0.97	1.03	1.11

[0195] 从上表可以看出,经过85℃,85%相对湿度的老化后,基本上所有样品的OLS与T型剥离强度均得到较好维持,个别样品虽然有所下降,但是下降的幅度均很小,都能保持原强度的90%以上,甚至有的样品反而有显著提高,说明反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪体系的(半)结构胶固化后具有很好的耐老化特性。

[0196] 试验例6:反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪体系固化性能的评估

[0197] 将表10所示的4种样品按测试方法1,分别用150℃固化30min,180℃固化30min,210℃固化30min,然后再按测试方法2测试OLS(MPa);再按测试方法5评估固化程度,结果列于表10中。

[0198] 表10:

[0199]

编号	OLS(Mpa)			固化程度 (%)		
	150℃ 30min	180℃ 30min	210℃ 30min	150℃ 30min	180℃ 30min	210℃ 30min
RPABOZ-18	1.93	2.88	5.55	15	60	91
RPABOZ-20	12.83	14.30	15.31	20	85	95
RPABOZ-24	5.10	11.64	12.17	28	81	97
RPABOZ-25	16.71	16.28	18.16	60	92	95

[0200] 从上表可以看出,随着固化温度的提高,固化程度也随之提高,其相应的OLS也随之提高。但从固化程度的测试结果来看是不完全固化。但是即使不完全固化,也已经能够达到半结构胶的强度,完全能满足使用。如果这种没有完全固化的半结构胶及其被粘材料在

实际工作中继续受热并达到一定温度,仍然可以继续固化而达到更高的强度。由于苯并噁嗪在继续固化时没有小分子释放,且接近零收缩,所以不会影响使用。

[0201] 图1示出了上图为编号RPABOZ-18,RPABOZ-20,RPABOZ-24,RPABOZ-25的反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪体系的弹性模量(G')流变学曲线(美国TA公司ARES流变仪,频率1Hz,温度从30℃到260℃扫描)。具有不同反应官能团的反应型聚(甲基)丙烯酸酯对苯并噁嗪的固化是有不同的促进作用的:含有AA官能团对苯并噁嗪的固化促进最明显(145℃即可反应)。

[0202] 试验例7:将上述4种样品按测试方法6评估热稳定性。从下表11的TGA的数据可以看出,反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪体系(半)结构胶的热稳定性都很好。5%热失重的温度基本上都在300℃以上。

[0203] 表11:

[0204]

编号	T5 (°C)	T10 (°C)	Tmax (°C)
RPABOZ-18	357	376	416
RPABOZ-20	304	355	411
RPABOZ-24	296	351	422
RPABOZ-25	307	350	408

[0205] 试验例8:反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪体系室温储存性能的评估

[0206] 将上述4种样品按测试方法4,评估室温储存稳定性。从下表12可以看出,反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪体系(半)结构胶的室温储存性很好。

[0207] 表12:

编号	OLS (MPa)		
	0 天	1 周	4 周
RPABOZ-18	2.88	3.01	2.94
RPABOZ-20	14.30	14.20	15.02
RPABOZ-24	11.64	10.32	11.01
RPABOZ-25	16.28	15.44	13.29

[0209] 试验例9:导电压敏胶带

[0210] 将下表13所述的各种组分经称重后加入500ml烧瓶中,分别添加适量EA以使混合后的溶液粘度适宜涂布,并采用气动搅拌器(ZD-J-1型,上海作大涂装设备有限公司)搅拌30分钟,得到带有反应官能团的反应型聚(甲基)丙烯酸酯/苯并噁嗪树脂杂化以及导电纤维的溶液。静置20分钟消除气泡后用逗号辊涂布器将上述溶液涂布在涂硅离型剂的PET离型膜上,控制涂层的厚度为50微米(干胶厚度)。经过烘箱烘干溶剂后得到可热固化的导电胶带。

[0211] 表13:

[0212]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
RPA-A1	90	54	36
PN001	10	6	4
SF82TF20	0	40	60
T 型剥离强度 (N/mm)			
Al-to-Al	2.1	1.9	1.1
PI-to-PI	1.8	1.3	0.9
接触电阻 (Ω)			
$\phi 2.0\text{mm}$	-	14.2	1.2
$\phi 3.5\text{mm}$	-	7.7	0.5

[0213] 如上表所示,通过加入导电纤维,实现了Z-轴的导电性,同时维持了较高的粘性。

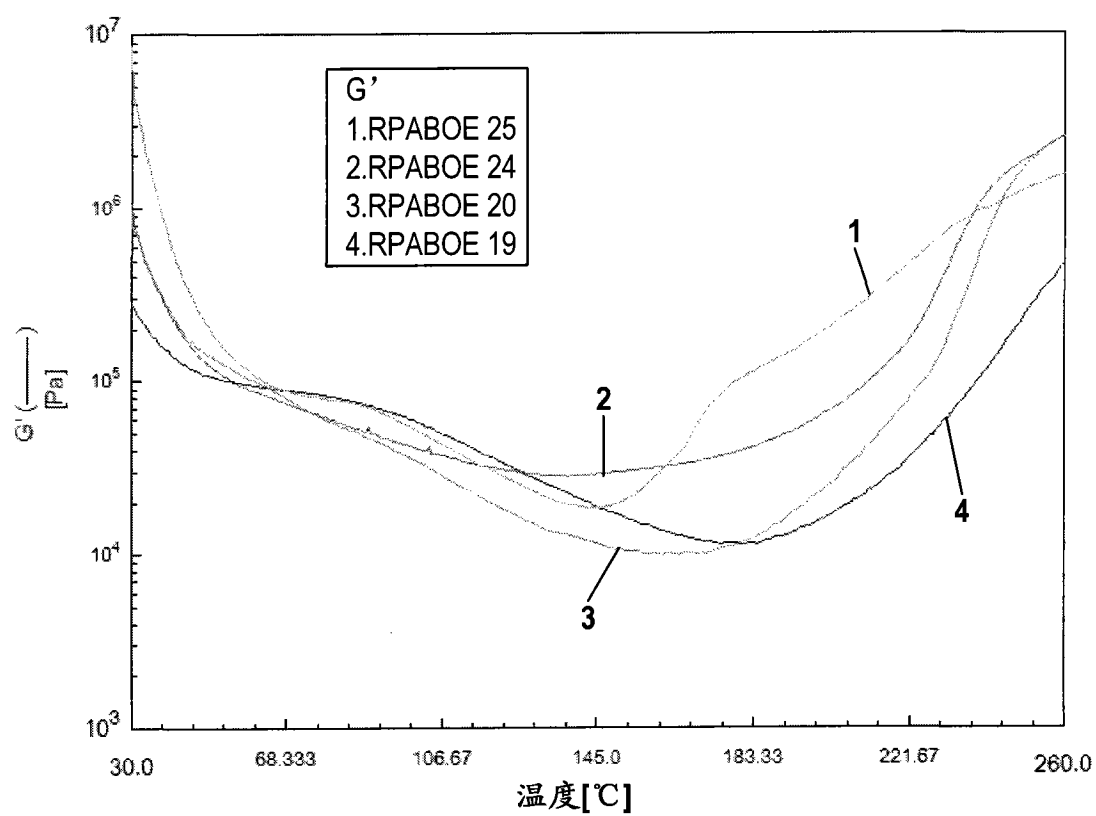


图1