



(21) 申请号 201980075177.9
(22) 申请日 2019.11.20
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 113039230 A
(43) 申请公布日 2021.06.25
(30) 优先权数据
 62/770,387 2018.11.21 US
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2021.05.14
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/IB2019/059976 2019.11.20
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02020/104963 EN 2020.05.28
(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 卢永上 大卫·T·阿莫斯 陈中
 郝恩才 何嘉台 杨宇
(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
 责任公司 11219
 专利代理师 郭国清 宫方斌
(51) Int.Cl.
 C08G 18/42 (2006.01)
 C08G 18/73 (2006.01)
 C09J 175/06 (2006.01)
(56) 对比文件
 W0 2015173126 A1,2015.11.19

JP 2001335771 A,2001.12.04
CN 101880516 A,2010.11.10
GB 1128943 A,1968.10.02
US 3530082 A,1970.09.22
CN 106170526 A,2016.11.30
CN 102549095 A,2012.07.04
CN 103113560 A,2013.05.22
CN 102119186 A,2011.07.06
CN 104114660 A,2014.10.22
CN 106459341 A,2017.02.22
CN 101519574 A,2009.09.02
JP H1180333 A,1999.03.26
CN 102167797 A,2011.08.31
孙晴卿等.基于二聚酸/己二酸聚酯多元醇
的合成及表征.《聚氨酯工业》.2010,(第04期),
X. Liu et al..Preparation and
properties of waterborne polyurethanes
with natural dimer fatty acids based
polyester polyol as soft segment.
《Progress in Organic Coatings》.2011,第72
卷612- 620.
Xin Liu et al..The Antihydrolytic
Effect and Properties of Crosslinked
Polyurethane Containing Natural Dimer
Fatty Acids Building Blocks.《Macromol.
Res., Vol.》.2012,第20卷(第6期),642-649.
审查员 滕思琦

(54) 发明名称
 聚酯多元醇和由其制成的聚氨酯聚合物
(57) 摘要
 本文描述了一种聚酯多元醇,该聚酯多元醇
 来源于以下组分的第一反应产物:(a)组分A,其
 中该组分A为邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐或它们
 的混合物,(b)组分B,其中该组分B为二聚脂肪
 酸、二聚脂肪酸二醇或它们的混合物,和(c)组分

C,其中该组分C为脂族二醇、芳族二醇或它们的
混合物,其中组分C包含2个至10个碳原子和任选
的选自O、S和N的链中杂原子。本文还公开了聚氨
酯聚合物以及由该聚氨酯聚合物或该聚酯多元
醇制成的压敏粘合剂。

CN 113039230 B

1. 一种压敏粘合剂组合物,所述压敏粘合剂组合物包含以下组分的第二反应产物:
 - (i) 聚酯多元醇,其中所述聚酯多元醇包含以下组分的第一反应产物:
 - (a) 组分A,其中所述组分A为邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐或它们的混合物,
 - (b) 组分B,其中所述组分B为二聚脂肪酸、二聚脂肪酸二醇或它们的混合物,和
 - (c) 组分C,其中所述组分C为脂族二醇、芳族二醇或它们的混合物,其中组分C包含2个至10个碳原子和任选的至少一个链中杂原子,其中所述杂原子选自O、S和N;和
 - (ii) 多异氰酸酯组分。
2. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述二聚脂肪酸或所述二聚脂肪酸二醇中的平均碳数为至少20个并且不超过45个。
3. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,所述聚酯多元醇来源于20重量%至60重量%的所述组分A、10重量%至60重量%的所述组分B和20重量%至60重量%的所述组分C。
4. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述组分C包含1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇或它们的混合物。
5. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述第一反应产物还包含不超过25重量%的第二脂族二醇或芳族二醇,其中所述第二脂族二醇或芳族二醇选自乙二醇、包含超过10个碳原子的脂族二醇或包含超过10个碳原子的芳族二醇。
6. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述第一反应产物还包含不超过25重量%的第二二酸。
7. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述聚酯多元醇具有低于15℃的T_g。
8. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述多异氰酸酯组分包含脂族多异氰酸酯、芳族多异氰酸酯或它们的混合物。
9. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述第二反应产物来源于55重量%至99重量%的所述聚酯多元醇。
10. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述第二反应产物来源于1重量%至35重量%的所述多异氰酸酯组分。
11. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述第二反应产物还包含官能酸。
12. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述聚酯多元醇具有大于10,000g/mol并且至多100,000g/mol的数均分子量。
13. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂组合物还包含0.1重量%至5重量%的光敏衍生物。
14. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂在介于25℃和85℃之间的温度范围和1Hz的频率下保持介于0.4和1.5之间的tanδ值。
15. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂组合物在25℃和1赫兹的频率下具有不超过300kPa的模量G'。
16. 一种层压带,所述层压带包括:
基材;和
根据前述权利要求中任一项所述的压敏粘合剂组合物的层,所述压敏粘合剂组合物的层设置在所述基材的主表面上。
17. 一种粘结方法,所述粘结方法包括:

提供第一基材；

使所述第一基材的表面与根据权利要求1-15中任一项所述的压敏粘合剂组合物接触。

聚酯多元醇和由其制成的聚氨酯聚合物

技术领域

[0001] 本发明公开了聚酯多元醇。在一个实施方案中,较低分子量的聚酯多元醇与多异氰酸酯反应以形成聚氨酯聚合物,并且此类聚合物可用于形成粘合剂。在另一个实施方案中,使用较高分子量的聚酯多元醇来形成粘合剂。此类粘合剂可具有良好的适形能力和/或尺寸稳定性,这在冲切粘合剂制品中可为有利的。

发明内容

[0002] 本发明公开了聚酯多元醇连同聚氨酯聚合物及其粘合剂。在一个实施方案中,期望识别除了具有耐化学性之外还具有尺寸控制和/或适形能力的粘合剂。

[0003] 在一个实施方案中,本发明公开了聚酯多元醇,该聚酯多元醇包含:以下组分的第一反应产物:

[0004] (a) 组分A,其中组分A为邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐或它们的混合物,

[0005] (b) 组分B,其中组分B为二聚脂肪酸、二聚脂肪酸二醇或它们的混合物,和

[0006] (c) 组分C,其中组分C为包含2个至10个碳原子和任选的选自O、S和N的链中杂原子的脂族或芳族二醇。

[0007] 在另一个实施方案中,本发明公开了聚氨酯聚合物,该聚氨酯聚合物为聚酯多元醇与多异氰酸酯组分的反应产物。

[0008] 在又一个实施方案中,本发明公开了来源于聚酯多元醇和/或聚氨酯聚合物的压敏粘合剂组合物。

[0009] 还描述了制品诸如层压带以及用压敏粘合剂组合物和层压带粘结基材的方法。

[0010] 以上发明内容并非旨在描述每个实施方案。在下面的具体实施方式中还列出了本发明的一个或多个实施方案的细节。根据本说明书和权利要求书,其它特征、目标和优点将显而易见。

具体实施方式

[0011] 如本文所用,术语

[0012] “一个”、“一种”和“所述”可互换使用并指一个或多个;并且

[0013] “和/或”用于表示一种或两种所述的情况可以发生,例如,A和/或B包括(A和B)以及(A或B);

[0014] “交联”是指使用化学键或化学基团连接两个预成形的聚合物链;

[0015] “单体”是一种可进行聚合然后形成聚合物基本结构部分的分子;并且

[0016] “(甲基)丙烯酸酯”是指含有丙烯酸酯($\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$)或甲基丙烯酸酯($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$)结构或它们的组合的化合物。

[0017] 而且,在本文中,由端点表述的范围包括该范围内包含的所有数字(例如,1至10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。

[0018] 而且,在本文中,表述“至少一个”包括一个及大于一的所有数字(例如,至少2、至

少4、至少6、至少8、至少10、至少25、至少50、至少100等)。

[0019] 如本文所用,“包含A、B、和C中的至少一者”是指只包含元素A、只包含元素B、只包含元素C、包含A和B、包含A和C、包含B和C、以及包含所有这三者的组合。

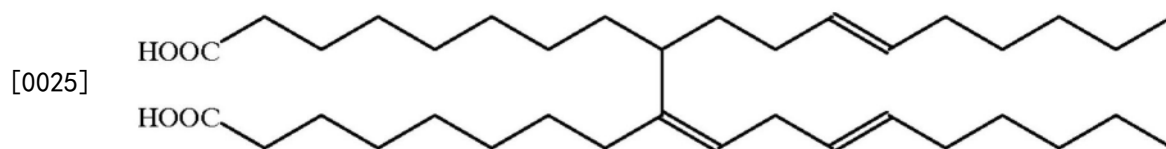
[0020] 聚酯多元醇

[0021] 本文所公开的聚酯多元醇组合物为至少三种组分(组分A、组分B和组分C)的缩合产物。

[0022] 组分A为邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐或它们的混合物。如本文所用,邻苯二甲酸是指式 $C_6H_4(CO_2H)_2$ 的芳族二羧酸并且包括邻位、间位和对位异构体(即,邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸)。邻苯二甲酸可从供应商商购获得,诸如美国密苏里州圣路易斯的密理博西格玛公司(MilliporeSigma, St. Louis, MO)。邻苯二甲酸酐为邻苯二甲酸的酸酐。邻苯二甲酸酐可从许多供应商商购获得,包括密理博西格玛公司和斯泰潘公司(美国伊利诺伊州诺斯菲尔德)(Stepan Company (Northfield, IL.)),并且可使用任何期望形式(例如薄片、熔融物)。邻苯二甲酸和邻苯二甲酸酐的纯度对于本发明所公开的方法而言并不重要。然而,优选地,邻苯二甲酸和/或邻苯二甲酸酐的纯度为至少95%或纯度甚至至少为98%。

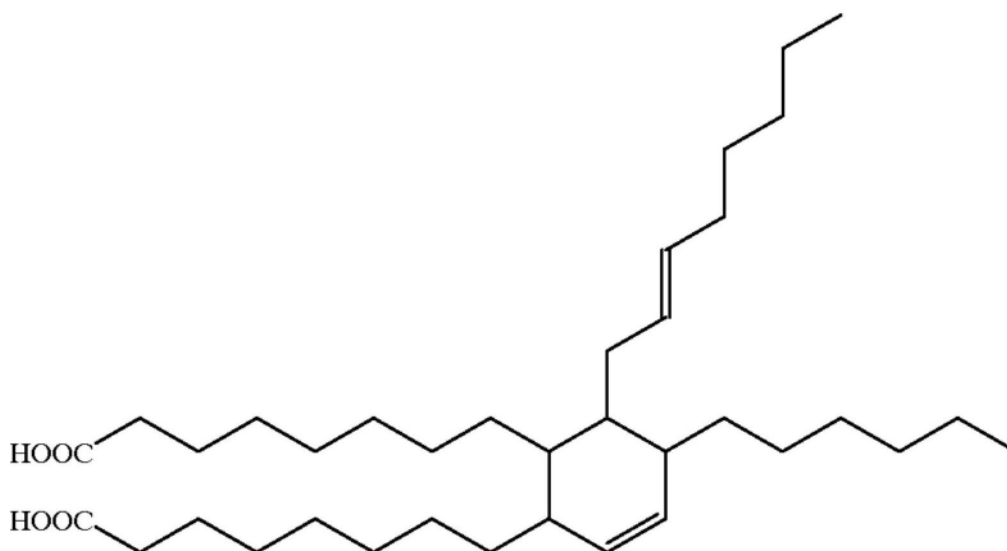
[0023] 在一个实施方案中,聚酯多元醇来源于至少20重量%、25重量%或甚至30重量%的组分A和至多40重量%、50重量%或甚至60重量%的组分A。

[0024] 组分B为二聚脂肪酸、二聚脂肪酸二醇或它们的混合物。二聚脂肪酸(也称为二聚脂肪酸或二聚酸)为通过不饱和脂肪酸的低聚反应制备的混合物。如本文所用,短语“脂肪酸”意味着由含有5至22个碳原子的烷基基团或烯基基团构成的有机化合物,并且其特征在于具有末端羧酸基团。可用的脂肪酸公开于“Fatty Acids in Industry: Processes, Properties, Derivatives, Applications(工业中的脂肪酸:方法、特性、衍生物、应用)”,第7章,第153至175页,马塞尔·德克尔公司(Marcel Dekker, Inc.),1989中。在一些实施方案中,二聚脂肪酸可以由具有18个碳原子的不饱和脂肪酸(诸如油酸或妥尔油脂肪酸)发生二聚化而形成。二聚脂肪酸通常为至少部分不饱和的,并通常含有36个碳原子。二聚脂肪酸可以具有相对高的分子量,并且由包含各种比率的多种大的或相对高分子量的经取代环己烯羧酸(主要是36-碳二羧基二聚酸)的混合物组成。组分结构可以是无环的、环状的(单环或二环的)或芳族的,如下所示。



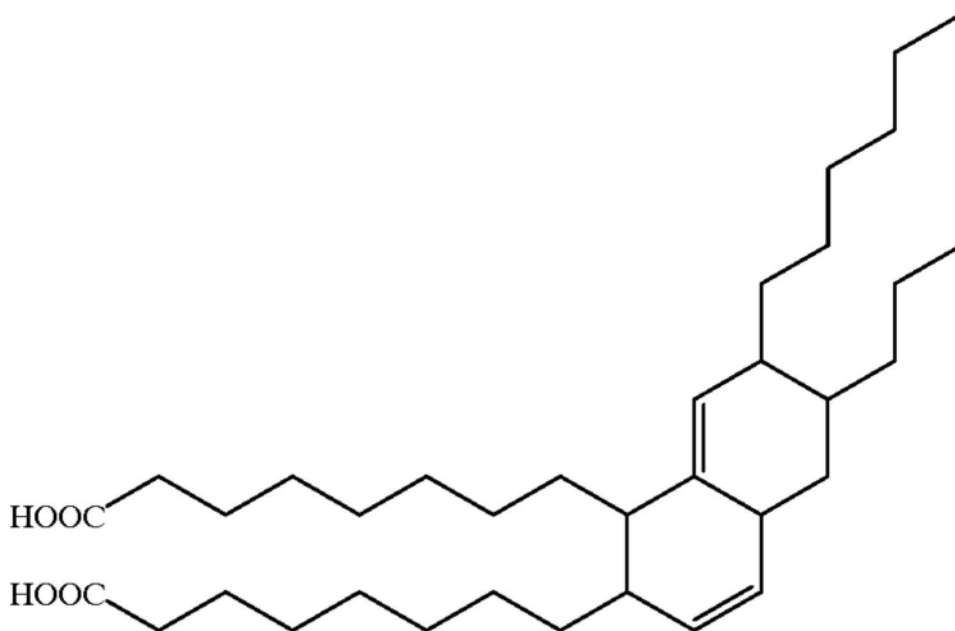
[0026] 无环

[0027]



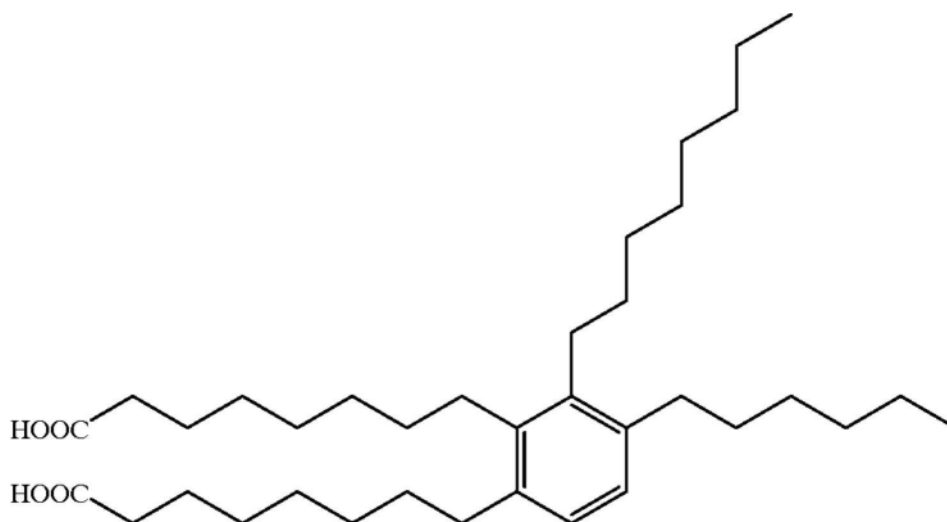
[0028] 单环

[0029]



[0030] 双环

[0031]



[0032] 芳族

[0033] 二聚酸可以在催化剂(诸如酸性粘土)的存在下,通过不饱和单官能羧酸(诸如油酸、亚油酸、大豆酸或妥尔油酸)经由其烯属不饱和基团缩合而制备。二聚酸(名义上为 C_{36} 二元酸)中各种结构的分布取决于其制造中所使用的不饱和酸。通常,油酸产生含有约38%的无环化合物、约56%的单环化合物和双环化合物,以及约6%的芳族化合物的二羧基二聚酸。大豆酸产生含有约24%的无环化合物、约58%的单环化合物和双环化合物,以及约18%的芳族化合物的二羧基二聚酸。妥尔油酸产生含有约13%的无环化合物、约75%的单环化合物和双环化合物,以及约12%的芳族化合物的二羧基二聚酸。二聚过程也产生三聚酸。商业二聚酸产品通常通过蒸馏纯化,以产生一定范围的二羧酸含量。可用的二聚酸含有至少80%的二羧酸、更优选地90%的二羧酸含量,甚至更优选地至少95%的二羧酸含量。对于某些应用,通过颜色还原技术(包括不饱和度的氢化)进一步纯化二聚酸可能是有利的,如美国专利3,595,887中所公开的,该专利全文以引用方式并入本文。氢化的二聚酸也可以在升高的温度下提供增强的氧化稳定性。其他可用的二聚酸公开于《柯克-奥斯默化学技术百科全书》(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology),有机化学品:二聚酸(ISBN9780471238966),版权所有1999年至2014年,约翰威利父子出版公司(John Wiley and Sons, Inc)。可用的二聚酸含有至少80%的二羧酸、更优选地90%的二羧酸含量,甚至更优选地至少95%的二羧酸含量。

[0034] 示例性可商购获得的二羧基二聚酸可以商品名EMPOL1008和EMPOL1061从美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florham Park, New Jersey)商购获得;PRIPOL 1006、PRIPOL 1009、PRIPOL 1013、PRIPOL 1017、PRIPOL 1025和PRIPOL 2033均从美国新泽西州爱迪生的禾大公司(Croda Inc., Edison, NJ, USA)商购获得;Radiacid 0970、Radiacid 0971、Radiacid 0972、Radiacid 0975、Radiacid 0976和Radiacid 0977从比利时埃特费尔德的欧嘉安公司(Oleon, Ertvelde, Belgium);以及UNIDYME 10和UNIDYME TI从美国佐治亚州萨凡纳的科腾公司(Kraton Corp., Savannah, GA)。

[0035] 在一些实施方案中,二羧基二聚酸(例如非芳族二羧基二聚酸)的数均分子量可以介于300g/mol至1400g/mol之间、介于300g/mol至1200g/mol之间、介于300g/mol至1000g/mol之间或甚至介于300g/mol至800g/mol之间。在一些实施方案中,二羧基二聚体酸(例如非芳族二羧基二聚酸)中的碳原子平均数为至少20个、25个或甚至30个,并且至多40个、45个、50个、55个或甚至60个碳原子。

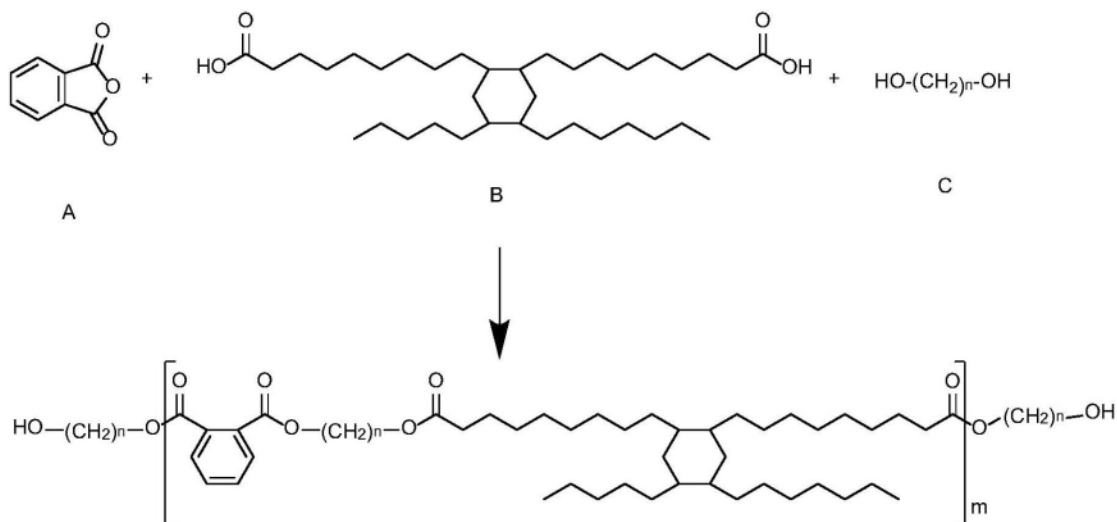
[0036] 在一个实施方案中,聚酯多元醇来源于至少10重量%、15重量%、20重量%或甚至25重量%的组分B和至多30重量%、40重量%、50重量%或甚至60重量%的组分B。

[0037] 组分C为脂族二醇、芳族二醇或它们的混合物,其中组分C包含2个至10个碳原子。组分C(脂族二醇或芳族二醇)可任选地包含至少一个链中杂原子,诸如O(即,醚键)、S(即,硫醚键)和N(即,仲胺)。脂族二醇可以为直链或支链的、饱和或不饱和的,具有2个、3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个或10个碳原子、至少两个羟基(-OH)基团,以及任选地至少一个链中杂原子。芳族二醇包含2个、3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个或10个碳原子和两个羟基(-OH)基团,所述羟基(-OH)基团在环上处于邻位、间位或对位,并且任选地包含至少一个链中杂原子。芳族二醇可包含两个以上的羟基基团。合适的脂族和芳族二醇为具有至少两个氢原子的可与组分A和组分B反应的化合物。示例性脂族二醇包括:1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、

1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇和具有200g/mol至600g/mol范围内的数均分子量的聚乙二醇以及它们的混合物。

[0038] 在一个实施方案中,聚酯多元醇来源于至少20重量%、25重量%、30重量%或甚至35重量%的组分C和至多40重量%、50重量%或甚至60重量%的组分C。

[0039] 下文示出了邻苯二甲酸酐(A)与脂肪酸酯(B)和脂族二醇(C)的示例性反应方案。二醇与羧酸或酯基团缩合以脱水,并且将反应物共价键合在一起,其中m为重复单元。



[0041] 虽然上述反应方案示出了将脂肪酸酯连接到开环邻苯二甲酸酐的脂族二醇,但在实践中并且如本领域已知的,脂肪酸酯单元和开环邻苯二甲酸酐单元在聚酯多元醇分子中无规键合在一起,其间具有脂族二醇键。如果脂肪酸为二醇(而非酯),则来自脂肪酸的二醇基团可与邻苯二甲酸酐缩合,从而形成邻苯二甲酸酐脂肪酸二醇键。

[0042] 在一个实施方案中,聚酯二醇基本上来源于组分A、组分B和组分C,这意味着不加入附加反应性组分,或加入非常少量的附加反应性组分,这不影响所得聚酯多元醇的性能。

[0043] 在一个实施方案中,聚酯二醇来源于除了组分A、组分B和组分C之外的附加反应性组分。

[0044] 在一个实施方案中,除了包含2个至10个碳原子的脂族二醇和/或芳族二醇以外,聚酯多元醇还来源于第二脂族二醇和/或芳族二醇,其中该第二脂族二醇或芳族二醇包含至少11个碳原子和至少两个羟基基团,并且任选地包含选自O、S和N的至少一个链中杂原子。示例性第二脂族二醇和/或芳族二醇包括3-甲基-4-丙基-辛烷-2,6-二醇、对苯二酚双(2-羟乙基)醚、间苯二酚双(2-羟乙基)醚和双酚A双(2-羟乙基)醚。在一个实施方案中,聚酯多元醇来源于至少1重量%、5重量%或甚至10重量%的该第二脂族二醇和/或芳族二醇和至多15重量%、20重量%或甚至25重量%的该第二脂族二醇和/或芳族二醇。

[0045] 除了可包含具有两个酸基团的化合物的组分A之外,第二二酸可用于生成聚酯多元醇。示例性第二二酸包括草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸和十六碳二酸。在一个实施方案中,聚酯多元醇来源于至少1重量%、5重量%或甚至8重量%的该第二二酸和至多10重量%或甚至15重量%的该第二二酸。

[0046] 在一个实施方案中,本文所公开的聚酯多元醇可通过同时一起反应的组分A、组分

B和组分C的反应来制备,其中这些组分通过组分A的开环聚合和/或与组分B的酸部分的反应而聚合到二醇(例如组分B或组分C)上。在另一个实施方案中,还可以首先制备 α -羟基- γ -羧基封端的聚酯,例如通过组分A的开环聚合或通过组分B的羟基羧酸的缩聚。然后 α -羟基- γ -羧基封端的聚酯可通过缩合反应依次与组分C反应,得到根据本发明使用的聚酯二醇。

[0047] 通常,组分A、组分B和组分C与任选的附加组分的反应发生在160°C或更高的温度下并且发射在惰性环境中。

[0048] 在一个实施方案中,可采用溶剂。示例性溶剂包括二甲苯和萘。本公开的聚酯二醇反应产物的制备不存在特殊之处。酯化通常借助于水分离器进行。当本公开的聚酯二醇反应产物具有小于1mg KOH/g或甚至小于0.5mg KOH/g的酸值时,反应停止。此处的酸值通过ASTM E222-17测定。

[0049] 在一个实施方案中,所得聚酯多元醇反应产物具有低于15°C、10°C、5°C、0°C、-5°C、-10°C、-15°C、-20°C、-25°C或甚至-30°C的玻璃化转变温度(Tg),如通过差示扫描量热法(DSC)测定。

[0050] 所得聚酯多元醇可以为无定形的或具有一定的结晶度。二聚酸可破坏聚酯多元醇的结构规整性,从而降低或消除所得聚酯多元醇的结晶度。

[0051] 在一个实施方案中,所得聚酯多元醇反应产物具有至少1000g/mol、1500g/mol、2000g/mol或甚至2500g/mol和至多4000g/mol、5000g/mol、6000g/mol、8000g/mol或甚至10,000g/mol的数均分子量(Mn)。这些聚酯多元醇可进一步与多异氰酸酯反应以生成聚氨酯,该聚氨酯可用作压敏粘合剂,如下文将讨论的。

[0052] 在另一个实施方案中,所得聚酯多元醇反应产物具有较高的分子量,例如具有至少10000g/mol、20000g/mol或甚至25000g/mol和至多50000g/mol、75000g/mol或甚至100,000g/mol的数均分子量(Mn)。这些聚酯多元醇可用于压敏粘合剂中,如下文将讨论的。

[0053] 聚氨酯

[0054] 本文所公开的聚酯多元醇可与多异氰酸酯组分反应以形成聚氨酯聚合物。

[0055] 多异氰酸酯组分可包含各种多官能异氰酸酯化合物。此类多官能异氰酸酯化合物的示例包括多官能脂族异氰酸酯化合物、多官能脂族环状异氰酸酯化合物和多官能芳族异氰酸酯化合物。

[0056] 多官能脂族异氰酸酯化合物的示例包括三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、1,3-亚丁基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯和2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯。

[0057] 多官能脂族环状异氰酸酯化合物的示例包括1,3-环戊烯二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、异佛乐酮二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化四甲基二甲苯二异氰酸酯和生物基多官能脂族环状异氰酸酯诸如以商品名“DDI 1410”购自德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF, Ludwigshafen, Germany)的2-庚基-3,4-双(9-异氰酸根合壬基)-1-戊基环己烷。

[0058] 多官能芳族异氰酸酯化合物的示例包括亚苯基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-甲苯胺二异氰酸酯、4,4'-二苯醚二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、1,5-萘基二异

氰酸酯和苯二甲基二异氰酸酯。

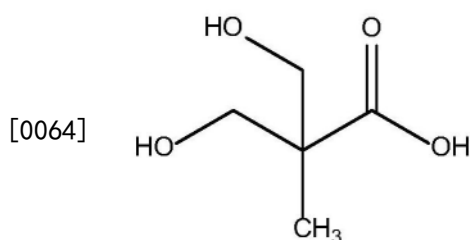
[0059] 在一些实施方案中,多官能异氰酸酯包括多异氰酸酯,其在25℃下单独为液体或与少量在25℃下为固体的多异氰酸酯组合为液体。在其他实施方案中,诸如当多元醇为脂族多元醇时,多官能异氰酸酯在25℃下为固体。

[0060] 在一些实施方案中,多官能异氰酸酯化合物包含脂族异氰酸酯化合物,诸如六亚甲基二异氰酸酯。在其他实施方案中,多官能异氰酸酯化合物包含邻位或间位芳族异氰酸酯化合物,诸如1,4-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)、间四亚甲基二异氰酸酯(TMXDI)或它们的混合物。

[0061] 在一个实施方案中,聚氨酯聚合物来源于至少55重量%、60重量%、65重量%或甚至70重量%的聚酯多元醇和至多75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%或甚至99重量%的聚酯多元醇。

[0062] 在一个实施方案中,聚氨酯聚合物来源于至少1重量%、5重量%、8重量%或甚至10重量%的多异氰酸酯组分和至多15重量%、20重量%、25重量%、30重量%或甚至35重量%的多异氰酸酯组分。

[0063] 在一个实施方案中,聚酯多元醇和异氰酸酯组分的反应产物还包含含官能酸的化合物。此类含官能酸的化合物由式 $(\text{HX})_2\text{R}^1\text{A}$ 和/或 $(\text{HX})_2\text{R}^2(\text{A})_2$ 表示;其中A为选自 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OP}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{P}(\text{OM})_2$ 的官能酸基团,其中M为H或具有化合价m的阳离子,其中m为1、2或甚至3;X为O、S、NH或NR,其中R为包含1个至10个或甚至1个至4个碳原子的亚烷基基团;并且 R^1 为化合价为3的有机连接基团,并且 R^2 为化合价为4的有机连接基团,其中 R^1 和 R^2 包含1个至50个、1个至30个、1个至15个或甚至1个至7个碳原子,并且任选地包含一个或多个叔氮、醚氧或酯氧原子并且不含异氰酸酯反应性氢的基团。在一些实施方案中,A为 $-\text{CO}_2\text{M}$,X为O或NH,并且 R^1 和/或 R^2 为具有1个至7个碳原子的直链或支链亚烷基。示例性金属离子M包括钠、钾和钙。示例性含官能酸的化合物包括二羟基羧酸、二羟基磺酸、二羟基磷酸以及它们的盐,诸如如以下示出的二羟甲基丙酸(DMPA)(或以商品名称诸如“DMPA多元醇HA-0135”、“DMPA多元醇HA-0135LV2”、“DMPA多元醇HC-0123”和“DMPA多元醇BA-0132”得自GEO特种化学品公司(GEO Specialty Chemicals, Inc.)的它的衍生物):



[0065] 在一些实施方案中,聚氨酯中官能酸的量可根据每100克聚氨酯(100gPU)的官能酸基团A的毫摩尔数(mmol A)来描述。就这一点而言,聚氨酯可包括在0.001mmol A/100g PU和45mmol A/100g PU之间、在0.1mmol A/100g PU和45mmol A/100g PU之间、在1mmol A/100g PU和45mmol A/100g PU之间或在1mmol A/100g PU和25mmol A/100g PU之间。据信在聚氨酯中掺入少量酸官能团还可改善(相对于本公开的没有酸官能团的聚氨酯)粘合性质以及材料对例如极性化学品的耐化学品性。

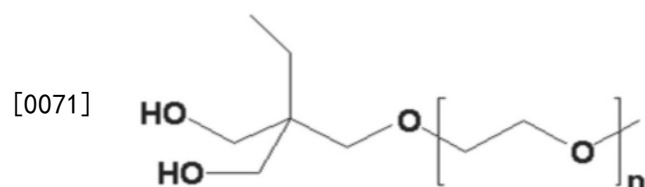
[0066] 在一个实施方案中,聚酯多元醇和异氰酸酯组分的反应产物还包含第二多元醇,诸如亲水性多元醇。

[0067] 含官能酸的化合物和第二多元醇可用作增链剂和化学交联剂。在一个实施方案中,聚酯多元醇和异氰酸酯组分的反应产物来源于0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%或50重量%的第二多元醇和/或含官能酸的化合物。

[0068] 在一个实施方案中,第二多元醇包含亲水性聚合单元。此类亲水性聚合单元可表征为具有至少12、13、14、15、16、17、18、19或20的亲水-亲脂平衡(HLB)。少量此类亲水性基团可改善环境老化结果,即粘合剂在65℃和90%相对湿度下老化800小时后表现出小于2%、1.5%或1%的雾度。在一些实施方案中,聚氨酯包含至少0.5重量%、1.0重量%或1.5重量%的聚合亲水性单元。聚合亲水性单元的量通常小于聚氨酯的总聚合单元的10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%或5重量%。在一些实施方案中,聚氨酯包含不大于4重量%、3.5重量%或3重量%的聚合亲水性单元。

[0069] 在一些实施方案中,聚合亲水性单元来源于聚乙二醇聚合物。聚乙二醇聚合物可以为聚乙二醇均聚物或者乙二醇和共聚单体(例如环氧丙烷)的共聚物。共聚物通常包含至少50重量%、60重量%、70重量%、80重量%或90重量%的乙二醇的聚合单元。

[0070] 一种合适的聚乙二醇聚合物可以商品名称“YMER N-120”从Perstorp商购获得。此类聚合物的结构如下所示:



[0072] 此类材料通常用作水性聚氨酯分散体的非离子分散剂。然而,目前描述的聚氨酯主要为疏水性的,因此不包含足够浓度的亲水性基团以使聚氨酯具有水溶性或水分散性,如IPA/耐水化学性所证实的。当聚乙二醇聚合物具有包含两个羟基基团的末端基团时,可将该聚合物掺入到聚合物主链中,使得所得聚氨酯包含侧链聚乙二醇聚合物单元。相比之下,在两端均具有末端基团的聚乙二醇聚合物导致聚乙二醇聚合物单元存在于聚合物主链中,而不是侧链的。

[0073] 其他可商购获得的环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物可以商品名称“PLURONIC”购自巴斯夫公司。

[0074] 在一些实施方案中,(例如,侧基)聚合亲水性单元或聚乙二醇聚合物具有至少200g/mol、300g/mol、400g/mol或500g/mol的分子量。在一些实施方案中,聚合亲水性单元或聚乙二醇聚合物具有不大于2000g/mol或1500g/mol的分子量。

[0075] 本公开的聚氨酯聚合物可任选地来源于不会降低聚氨酯的期望尺寸稳定性、适形能力和/或耐化学品性的其他组分。

[0076] 在一些实施方案中,芳族聚酯多元醇与异氰酸酯组分反应,使得羟基当量(OH基团)相对于NCO异氰酸酯当量(NCO基团)的比率为约1:1。所得聚氨酯的羟基含量不大于约0.5重量%。

[0077] 在其他实施方案中,聚氨酯聚合物可通过理想配比过剩的多异氰酸酯的反应来制备。NCO与OH的摩尔比通常为约1.3:1或1.2:1或1.1:1。在该实施方案中,NCO端基基团通常还与多官能多元醇反应。合适的多官能多元醇可包括两个或更多个羟基基团,诸如例如支

链己二酸二醇、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇等。

[0078] 在其他实施方案中,聚氨酯聚合物可通过理想配比过剩的聚酯多元醇的反应来制备。OH与NCO的摩尔比通常为约1.3:1或1.2:1或1.1:1。在该实施方案中,OH端基基团通常还与多官能多异氰酸酯反应。合适的多官能多异氰酸酯可包括两个或更多个异氰酸酯基团,诸如例如来自拜耳公司(Bayer)的Desmodur N-3300、Desmodur N-3390和Desmodur N-3400。

[0079] 除了氨基甲酸酯键之外,聚氨酯可含有本领域已知的附加基团,前提条件是此类附加基团不会降低期望的尺寸、适形能力和/或耐化学品性。在一个实施方案中,聚氨酯不包含(末端)甲硅烷基基团和/或甲基(丙烯酸酯)键。

[0080] 当使聚酯多元醇组分与异氰酸酯组分反应时,根据各自反应物的选择和催化剂的选择,反应温度通常在约60°C至约90°C的范围内。反应时间通常在约2小时至约48小时的范围内。

[0081] 通常用本领域已知的催化剂来制备聚氨酯组合物。催化剂的量可高达聚氨酯的约0.5重量份。在一些实施方案中,催化剂的量的范围为聚氨酯的约0.001重量%至约0.05重量%。有用的催化剂的示例包括但不限于那些选自锡II和IV盐的那些如辛酸亚锡和二月桂酸二丁基锡以及二乙酸二丁基锡;叔胺化合物如三乙胺和双(二甲基氨基乙基)醚、吗啉化合物如 β,β' -二吗啉代二乙醚、羧酸铋、羧酸铋、氯化铁(III)、辛酸钾和乙酸钾。

[0082] 可使用溶剂来控制聚氨酯的粘度。为此目的而添加的有用溶剂(其通常为挥发性有机化合物)的示例包括但不限于酮(例如甲基乙基酮、丙酮)、叔醇、醚、酯(例如乙酸乙酯)、酰胺、烃、氯代烃、氯碳化合物、以及它们的混合物。

[0083] 所得聚氨酯聚合物通常具有至少10000g/mol、20000g/mol、30000g/mol、40000g/mol或甚至50000g/mol的数均分子量(M_n)。分子量通常为至多100000g/mol、150000g/mol或甚至200000g/mol。可使用本领域已知的技术诸如凝胶渗透色谱法来测定平均分子量。

[0084] 压敏粘合剂

[0085] 在一个实施方案中,上文公开的聚氨酯聚合物和/或较高分子量的聚酯多元醇可用于压敏粘合剂组合物及其制品中。

[0086] 上文公开的聚氨酯聚合物和/或较高分子量的聚酯多元醇可以交联以实现更高的分子量和改善的耐化学品性、改善的热稳定性和/或聚合物介电常数的稳定性。

[0087] 在一些实施方案中,本公开的粘合剂可任选地包含化学交联剂。通常,可以使用任何合适的化学交联剂。示例性化学交联剂包括共价交联剂诸如双酰胺、环氧树脂(例如,以商品名称“TETRAD-X”购自日本的三菱瓦斯化学株式会社(Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc, Japan)的N,N,N',-四缩水甘油基-间苯二甲胺)、三聚氰胺、多官能胺和氮丙啶(例如,可以商品名称“PZ-28”购自美国新泽西州梅德福的PolyAziridine公司(PolyAziridine, LLC, Medford, NJ)的丙烯亚胺三官能聚氮丙啶);聚碳化二亚胺、以及离子交联剂诸如金属氧化物和有机金属螯合剂(例如乙酰丙酮铝)。

[0088] 当聚合物(例如,聚氨酯聚合物或聚酯多元醇)由含官能酸的化合物制备并由此还包含酸基团时,粘合剂组合物还可包含碳化二亚胺(例如,聚碳化二亚胺)交联剂,诸如可从美国佐治亚州卡尔豪恩的斯塔尔(美国)公司(Stahl, USA, Calhoun, GA)商购获得。即使在不

存在包含酸基团的聚合物的情况下,此类碳化二亚胺交联剂以及其他酸反应性化合物也可用作酸清除剂。这些反应涉及在碳化二亚胺上添加(例如羧酸)酸基团以形成脲键。上述其他化学交联剂也可用作酸清除剂。在一些实施方案中,粘合剂组合物还包含至少0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%或0.5重量%的碳化二亚胺和/或其他酸反应性化合物。碳化二亚胺和/或其他酸反应性化合物的浓度通常不大于5重量%、4重量%、3重量%或2重量%的粘合剂组合物。

[0089] 聚氨酯聚合物优选地在高温和高湿度条件下为稳定的。然而,聚氨酯聚合物由于与水反应而易于发生化学分解。聚氨酯聚合物的水解可产生醇和酸。酸可进一步催化水解过程以加速化学分解过程。包含酸反应性化合物,尤其是碳化二亚胺(例如,聚碳化二亚胺)和环氧化合物可减少此类化学分解。在该实施方案中,这些材料可被表征为分酸器。分酸器不仅还原酸,而且可使水解期间生成的那些酸基团再交联。

[0090] 作为化学交联的另选方案或除了化学交联之外,还包含烯属不饱和基团和/或多(甲基)丙烯酸酯交联剂的本公开的聚合物(即,聚氨酯聚合物和/或聚酯多元醇聚合物)可通过使聚合物经受 γ 、电子束或紫外线辐射(具有或不具有光引发剂)辐射来交联。在该实施方案中,聚合物可不含化学交联剂(或其残基)。

[0091] 在一些实施方案中,本文所述的粘合剂包含0.1重量%至2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%或10重量%的多(甲基)丙烯酸酯交联剂,诸如聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物和/或上述亲水性多官能(甲基)丙烯酸酯单体。交联可增加粘合剂的凝胶含量。例如,在不存在(例如多(甲基)丙烯酸酯)交联剂的情况下,凝胶含量可在5%至10%的范围内。然而,当存在(例如,多(甲基)丙烯酸酯交联剂)时,凝胶含量通常大于10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%或50%,范围高达60%或70%。

[0092] 在一些实施方案中,压敏粘合剂包含溶解于非水有机溶剂中的本文所述的聚氨酯聚合物。有机溶剂含量的范围通常为约2重量%至98重量%。所谓的非水性,它意指液体介质含有少于3重量%、2重量%或1重量%的水。

[0093] 除了聚氨酯聚合物和/或聚酯多元醇聚合物之外,压敏粘合剂组合物可任选地包含一种或多种添加剂以影响PSA组合物的性能和/或特性。此类添加剂包括增粘剂、助粘剂、增塑剂、附加的增粘剂、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/或无机填料颗粒诸如(例如热解法)二氧化硅和玻璃泡、(例如化学)发泡剂、触变剂、抗冲击性助剂、阻燃剂(例如硼酸锌)等。

[0094] 在一些实施方案中,压敏粘合剂组合物包含增粘剂和/或增塑剂以调节粘合力。示例性增塑剂包括:烃油(例如,芳族、石蜡、或环烷的那些)、烃树脂、聚萜烯、松香酯、邻苯二甲酸酯(例如,对苯二甲酸酯)、磷酸酯、磷酸盐(例如,三(2-丁氧基乙基)磷酸酯)、二元酸酯、脂肪酸酯、聚醚(例如,烷基苯基醚)、环氧树脂、癸二酸酯、己二酸酯、柠檬酸酯、1,2,4-苯三酸酯、二苯甲酸酯、或它们的组合。示例性增粘剂包括:松香和它们的衍生物(例如,松香酯);聚萜烯和芳香族改性的聚萜烯树脂;苯并呋喃-茛树脂;烃类树脂,例如, α -蒎烯基树脂、 β -蒎烯基树脂、柠檬烯基树脂、脂族烃基树脂、芳香族修饰的烃基树脂;或它们的组合。通常,非氢化增粘剂树脂是更多彩的,但耐用性(即抗寒耐热性)较差。还可使用(部分或完全)氢化的增粘剂。氢化增粘剂的示例包括例如:氢化松香酯、氢化酸、氢化芳香烃树脂、氢化芳香族改性的烃基树脂、氢化脂族烃基树脂、或它们的组合。附加的合成增粘剂的示例包

括：酚醛树脂、萘烯酚醛树脂、聚叔丁基苯乙烯、丙烯酸树脂、或它们的组合。在一个实施方案中，粘合剂组合物的增粘剂和/或增塑剂的总量通常不大于总粘合剂组合物的50重量%、40重量%、30重量%、20重量%、15重量%、10重量%或5重量%固体。在其他实施方案中，压敏粘合剂组合物包含很少或不含（即零）增粘剂和/或增塑剂。在该实施方案中，粘合剂组合物包含不大于4重量%、3重量%、2重量%、1重量%、0.5重量%、0.1重量%或0.05重量%的增粘剂和/或增塑剂。

[0095] 当期望压敏粘合剂组合物是透明的时，粘合剂通常不含具有大于100nm的粒度的填料，其可能降低粘合剂组合物的透明度。在该实施方案中，粘合剂组合物的填料的总量不大于粘合剂组合物的10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%、5重量%、4重量%、3重量%或2重量%固体。在一些有利的实施方案中，粘合剂组合物包含不大于1重量%、0.5重量%、0.1重量%或0.05重量%的填料。然而，在其它实施方案中，压敏粘合剂可包含更高量的无机氧化物填料，诸如热解法二氧化硅。

[0096] 在一些实施方案中，压敏粘合剂包含着色剂诸如颜料和包括二氧化钛和炭黑的染料。此类颜料和染料的浓度范围可为总粘合剂组合物的高达约20重量%。

[0097] 示例性抗氧化剂包括酚、亚磷酸酯、硫酯、胺、聚合物型受阻酚、4-乙基酚的共聚物、二环戊二烯和丁烯的反应产物或它们的组合。附加的示例包括苯基- α -萘胺、苯基- β -萘胺、苯基- β -萘撑、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基酚)、以商品名“CIBA IRGANOX 1010”由纽约州塔里敦的汽巴精化有限公司(Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY)出售的酚醛基抗氧化剂、或它们的组合。

[0098] UV-稳定剂(诸如UV-吸收剂)为可干预光致劣化的物理和化学过程的化学化合物。示例性UV-吸收剂包括：苯并三唑化合物、5-三氟甲基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑、或它们的组合。其它示例性的苯并三唑包括：2-(2-羟基-3,5-二- α -枯基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑、2-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-5-氯-2H-苯并三唑、或它们的组合。附加的示例性UV-吸收剂包括2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-六烷氧基-酚和购自汽巴精化有限公司(Ciba Specialty Chemicals Corp.), 以商品名“CIBA TINUVIN 1577”和“CIBA TINUVIN 900”出售的那些。另外，UV-吸收剂可结合受阻胺光稳定剂(HALS)和/或抗氧化剂使用。示例性HALS包括可购自瑞士巴塞尔的汽巴精化有限公司(Ciba Specialty Chemicals Corp., Basel, Switzerland)以商品名“CIBA CHIMASSORB 944”和“CIBA TINUVIN 123”出售的那些。

[0099] 添加剂可以基于总压敏粘合剂的重量的0.5重量%至5重量%的量存在。某些添加剂可具有较低的重量百分比，例如，基于100份高分子量聚合物，颜料可以小于0.05重量%或甚至小于0.005重量%的量添加。

[0100] 在一个实施方案中，包含一个或多个羟基基团和一个或多个烯属不饱和基团的化合物在聚氨酯的制备期间用作光敏衍生物。羟基基团与多异氰酸酯反应，从而将烯属不饱和基团引入聚氨酯中。在一些实施方案中，可使用具有单个羟基基团和单个烯属不饱和基团的化合物，诸如丙烯酸羟乙酯(HEA)。在该实施方案中，异氰酸酯基团键合到聚氨酯聚合物主链，并且二异氰酸酯的相对端键合到化合物的羟基基团，从而产生末端烯属不饱和基

团。在其他实施方案中,该化合物具有至少两个羟基基团和至少两个烯属不饱和基团,诸如双酚A甘油酯二甲基丙烯酸酯(BAGDM)。在该实施方案中,该化合物用作多元醇(即二醇),从而掺入到聚氨酯主链中。烯属不饱和基团相对于聚氨酯主链为侧链。

[0101] 包含一个或多个羟基基团和一个或多个烯属不饱和基团的各种化合物可在聚氨酯的制备期间使用。此类化合物可为脂族或芳族的。购自日本大阪的长濑ChemteX株式会社(Nagase ChemteX Corporation, Osaka, Japan)的其他代表性化合物包括例如可以商品名DA-212购得的环氧丙烯酸酯形式的1,6-己二醇;以商品名DA-214L购得的环氧丙烯酸酯形式的1,4-己二醇。

[0102] 在一个实施方案中,压敏粘合剂包含0.1重量%至5重量%的这些光敏衍生物中的至少一种。

[0103] 在一个实施方案中,压敏粘合剂组合物具有良好的耐化学品性。例如,在一些实施方案中,当在70℃下置于油酸和/或70%的异丙醇水溶液中72小时之后,压敏粘合剂不会与基材分离、溶解或溶胀。附加地或另选地,在一些实施方案中,当在70℃下置于油(诸如食用油或指纹油)中72小时之后,压敏粘合剂不会与其基材分离、溶解或溶胀。附加地或另选地,在一些实施方案中,当在70℃下置于防晒剂(例如, SportPerformance, SPF30, 香蕉船(Banana Boat), 购自亚马逊(Amazon))中72小时之后,压敏粘合剂制品不会与其基材分离、溶解或溶胀。

[0104] 本公开的压敏粘合剂组合物具有低于室温的玻璃化转变温度(T_g)。在一个实施方案中,压敏粘合剂组合物具有低于0℃、-5℃、-10℃、-20℃、-25℃、-30℃或甚至-40℃的T_g,如通过差示扫描量热法(DSC)或动态力学热分析(DMA)所测定。

[0105] 为了用作压敏粘合剂,该粘合剂应具有快速粘性。在一些实施方案中,压敏粘合剂组合物在25℃和1赫兹的频率下具有不超过300kPa、250kPa或甚至200kPa的模量G'。

[0106] 在一些实施方案中,压敏粘合剂组合物具有如可通过动态力学分析(如在实施例中进行进一步描述的)所测量的在25℃和1赫兹的频率下超过50kPa、100kPa、150kPa或甚至200kPa的储能模量G'。储能模量随着温度的升高而降低。在一些实施方案中,压敏粘合剂组合物在70℃和1赫兹的频率下具有至少25kPa、30kPa、40kPa、50kPa、60kPa、70kPa或甚至80kPa的储能模量G'。

[0107] 压敏粘合剂组合物应具有足够的流动性,以便不仅顺应表面上的特征部,而且润湿表面。压敏粘合剂的顺应性为粘合剂快速变形的能力,以及顺应诸如存在于显示部件中的特征部例如油墨梯级轮廓的锋利边缘的能力。可利用DMA测量粘合剂流动的能力。压敏粘合剂为粘弹性材料。用相对薄的粘合剂(150微米或更小)覆盖相对高的油墨梯级需要粘性平衡(以G“捕集)相对于弹性平衡(以G'捕集)的偏移,本文来自DMA测量的tanδ值为压敏粘合剂的粘性组分(剪切损耗模量G”)与粘合剂的弹性组分(剪切储能模量G')的比率。在压敏粘合剂的玻璃化转变温度以上的温度下,较高的tanδ值表示较好的粘合剂流动性。在一个实施方案中,当根据以下测试方法中所公开进行测量时,本发明的压敏粘合剂在室温下具有小于1、0.5、0.3的tanδ值,并且在60℃下具有至少0.5、0.7或1的tanδ值。

[0108] 采用可后固化性粘合剂最初(在最终固化之前)可具有较低的储能模量和良好的流动性,特别是在高温/高压釜处理下。这将显著改善粘合剂的顺应性。在层压之后,后固化将增加压敏粘合剂的模量和交联水平以获得更好的粘附强度和内聚强度。因此,此类粘合

剂的 $\tan\delta$ 值在固化之后将显著降低。在一个实施方案中,未固化的压敏粘合剂在介于约25℃和约85℃之间的温度范围和1Hz的频率下保持介于约0.4和约1.5之间的 $\tan\delta$ 值。在一个实施方案中,固化的压敏粘合剂在介于约25℃和约85℃之间的温度范围和1Hz的频率下保持介于约0.4和约0.8之间的 $\tan\delta$ 值。

[0109] 压敏粘合剂对所关注的基材具有足够的粘附强度。在一个实施方案中,本公开的压敏粘合剂组合物在环境条件下停留24小时之后,在300毫米/分钟的剥离速率下具有至少1.30N/mm、1.40N/mm、1.50N/mm或甚至1.60N/dm的与不锈钢的180°剥离。另选地或附加地,在一个实施方案中,本公开的压敏粘合剂组合物在环境条件下停留24小时之后,在60毫米/分钟的剥离速率下具有至少3N/cm、5N/cm、10N/cm或甚至15N/cm的与浮法玻璃的180°剥离。

[0110] 当用于光学组件中时,压敏粘合剂需要适用于光学应用,诸如为光学透明的。在一个实施方案中,压敏粘合剂在460nm至720nm的波长范围内具有至少90%或甚至95%的透射率。对于460nm、530nm和670nm波长的光,压敏粘合剂组合物的按每毫米厚度的透射率可分别大于约85%、大于约90%和大于约90%。这些透射率特征在整个电磁波谱的可见区域内提供了均匀的光透射,这对于维持全彩显示器中的色点而言是重要的。雾度为偏离入射光束超过2.5°的透射光的百分比。在一个实施方案中,光学透明的压敏粘合剂组合物应具有低雾度百分比,例如,在电磁波谱的可见区域(例如,460nm至720nm)上具有小于4%、2%、1%或甚至0.5%的雾度。在一个实施方案中,可使用例如ASTM-D 1003-92来测定雾度和透射率。在CIELAB颜色空间中,L*定义亮度,a*定义红/绿,并且b*定义蓝/黄。在光学应用中,选择b*参数,因为其为蓝色-黄色的量度,如CIE(国际照明委员会)1976颜色空间中所定义,其中b*值越低越理想。在一个实施方案中,本公开的压敏粘合剂组合物具有小于2、1或甚至0.5的b*(当针对载体校正时)。附加地,在光学应用中,压敏粘合剂层通常具有与基本上透明的基材的折射率匹配或非常匹配的折射率。例如,粘合剂层的折射率可为约1.4至约1.7。

[0111] 制品

[0112] 可通过使用常规涂覆技术将压敏粘合剂组合物涂覆在背衬或剥离衬垫上来形成层压带。例如,可通过诸如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂和模涂的方法来施加这些组合物。涂层厚度可变化。组合物可具有用于后续涂覆的任何期望的浓度,但是通常在有机溶剂中为至少20重量%或25重量%的聚合物固体。在一些实施方案中,涂层包含大于约60重量%的聚合物固体(例如,聚氨酯聚合物或较高分子量的聚酯多元醇)。所需浓度可通过进一步稀释涂料组合物或通过部分干燥来实现。涂层厚度可根据压敏粘合剂层的期望厚度而变化。

[0113] 压敏粘合剂层的厚度通常为至少10微米、15微米、20微米或25微米(1密耳),并且厚度范围高达500微米(20密耳)。在一些实施方案中,压敏粘合剂层的厚度不大于400微米、300微米、200微米、或100微米。压敏粘合剂可涂覆成单层或多层。

[0114] 可使用常规涂覆技术将压敏粘合剂组合物涂覆在多种柔性和非柔性背衬材料上以产生单面涂覆或双面涂覆的胶带。带还可包括剥离材料或剥离衬垫。例如,在单面胶带的情况下,背衬表面的与设置粘合剂之处相对的一侧通常涂覆有合适的剥离材料。剥离材料是已知的,并且包括诸如例如有机硅、聚乙烯、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酸类等材料。对于双面涂覆带,粘合剂的第二层设置在背衬表面的相对表面上。第二层也可包含如本文所述的聚氨酯压敏粘合剂或不同的粘合剂组合物。

[0115] 柔性基材在本文中被定义为常规用作胶带背衬或可具有任何其它柔性材料的任何材料。示例包括但不限于聚合物膜、织造或非织造织物；金属箔、泡沫（例如聚丙烯酸类、聚乙烯、聚氨酯、氯丁橡胶）以及它们的组合（例如金属化聚合物膜）。聚合物膜包括例如聚丙烯（例如双轴取向的）、聚乙烯（例如高密度或低密度）、聚氯乙烯、聚氨酯、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）、聚乙烯醇缩丁醛、聚酰亚胺、聚酰胺、含氟聚合物、乙酸纤维素、三乙酸纤维素以及乙基纤维素等。织造或非织造织物可包含合成或天然材料诸如纤维素（例如，组织）、棉、尼龙、人造丝、玻璃、陶瓷材料等等的纤维或长丝。

[0116] 基材可通过本文所述的压敏粘合剂或层压带来粘结。基底可包括与刚刚对背衬描述的材料相同的材料。

[0117] 一种粘结方法包括提供第一基材并使第一基材的表面与压敏粘合剂（例如层压带）接触。在该实施方案中，压敏粘合剂的相对表面通常临时被剥离衬垫覆盖。

[0118] 在其它实施方案中，该方法还包括使压敏粘合剂的相对表面与第二基材接触。第一基材和第二基材可由如前所述的各种材料诸如金属、无机材料、有机聚合物材料或它们的组合组成。

[0119] 在一些粘结方法中，基材、压敏粘合剂或它们的组合可被加热以降低储能模量（ G' ），并且从而增加适形能力。基材和/或压敏粘合剂可被加热到高达30℃、或35℃、或40℃、或45℃、或50℃、或55℃、或60℃、或65℃或70℃的温度。任选地，可使用3kPa至5kPa的压力。在一个实施方案中，基材和/或压敏粘合剂通过热风枪或具有任选的压力的压力的高压釜烤箱加热。

[0120] 本文所述的压敏粘合剂和层压带适用于电子产品、电器和一般工业产品的领域。在一些实施方案中，压敏粘合剂和层压带可用于可结合到家用电器、汽车、计算机（例如平板电脑）和各种手持式装置（例如电话）中的（例如照明的）显示器。

[0121] 本发明所公开的粘合剂组合物可在环境温度（25℃）下层压到固体基材上，并提供良好的高温/湿度稳定性和耐化学品性。本发明所公开的粘合剂组合物的优异的耐油（例如油酸）性、耐防晒剂性、耐食用油性、耐指纹油性和耐醇性使其对于包括汽车、航空航天、电子产品和电器市场在内的各种应用具有很大的吸引力，在这些应用中在高温/湿度和化学环境下保持粘结强度很重要。

[0122] 在一些实施方案中，本文描述的压敏粘合剂和层压带适合于粘结诸如液晶显示器（“LCD”）和发光二极管（“LED”）显示器的照明显示装置的内部部件或外部部件，诸如电池手机（包括智能手机）、可穿戴（例如手腕）设备、汽车导航系统、全球定位系统、深度探测器、计算机监视器、笔记本电脑和平板电脑显示器。

[0123] 在一个实施方案中，本文所公开的压敏粘合剂可用于电容触摸技术应用中，包括移动手持设备、上网本和膝上型计算机。与其他触摸技术相比，电容触摸能够非常敏感地响应以及具有特征诸如多点触控。在电容触摸面板组件中，光学透明的粘合剂（OCA）通常用于粘结目的（例如，不同的显示器部件层的附接）。

[0124] OCA不仅提供机械粘合，而且它们还可通过消除降低亮度和对比度的气隙来极大增加显示器的光学质量。显示器的光学性能可通过使内部反射表面的数量最小化而得到改善，因此可期望消除显示器中光学元件之间的气隙或至少使气隙数量最小化。

[0125] 在一个实施方案中,本公开的压敏粘合剂可提供显示器部件的良好润湿(即,没有气泡或气隙),所述显示器部件可包括凸起的集成电路、油墨梯级、柔性连接器和其他三维特征结构部。此类润湿可通过本公开的压敏粘合剂来实现,所述压敏粘合剂在加热时可更容易流动。

[0126] 在一个实施方案中,在制造期间,压敏粘合剂组合物作为多层片材或幅材层压在两个基材之间。然后从多层片材或幅材切割(例如,冲切)较小的单元以供后续使用。因此,在一些实施方案中,重要的是压敏粘合剂应具有良好的尺寸稳定性,使得压敏粘合剂从层压制品的切割边缘发生最小程度的蠕变(或泄漏)或不发生蠕变(或泄漏)。此类良好的尺寸稳定性可通过本公开的压敏粘合剂来实现,所述压敏粘合剂可在室温下,尤其是在固化之后具有高模量(G')。

[0127] 本公开的示例性实施方案包括但不限于下列:

[0128] 实施方案一:一种聚酯多元醇,所述聚酯多元醇包含:

[0129] 以下组分的第一反应产物:

[0130] (a)组分A,其中所述组分A为邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐或它们的混合物,

[0131] (b)组分B,其中所述组分B为二聚脂肪酸、二聚脂肪酸二醇或它们的混合物,和

[0132] (c)组分C,其中所述组分C为脂族二醇、芳族二醇或它们的混合物,其中组分C包含2个至10个碳原子和任选的至少一个链中杂原子,其中所述杂原子选自O、S和N。

[0133] 实施方案二:根据实施方案一所述的聚酯多元醇,其中所述二聚脂肪酸或所述二聚脂肪酸二醇中的平均碳数为至少20个并且不超过45个。

[0134] 实施方案三:根据前述实施方案中的任一项所述的聚酯多元醇,所述聚酯多元醇来源于20重量%至60重量%的所述组分A、10重量%至60重量%的所述组分B和20重量%至60重量%的所述组分C。

[0135] 实施方案四:根据前述实施方案中的任一项所述的聚酯多元醇,其中所述组分C包含1,4-丁二醇、1,6-己二醇和1,8-辛二醇中的至少一种。

[0136] 实施方案五:根据前述实施方案中的任一项所述的聚酯多元醇,其中所述第一反应产物还包含不超过25重量%的第二脂族二醇或芳族二醇,其中所述第二脂族二醇或芳族二醇选自乙二醇、包含超过10个碳原子的脂族二醇或包含超过10个碳原子的芳族二醇。

[0137] 实施方案六:根据前述实施方案中的任一项所述的聚酯多元醇,其中所述第一反应产物还包含不超过25重量%的第二二酸。

[0138] 实施方案七:根据前述实施方案中的任一项所述的聚酯多元醇,所述聚酯多元醇具有低于15°C的T_g。

[0139] 实施方案八:根据前述实施方案中的任一项所述的聚酯多元醇,其中所述聚酯多元醇为无定形的。

[0140] 实施方案九:根据实施方案一至七中的任一项所述的聚酯多元醇,其中所述聚酯多元醇为半结晶的。

[0141] 实施方案十:根据前述实施方案中的任一项所述的聚酯多元醇,所述聚酯多元醇具有至少1000g/mol并且不超过10,000g/mol的数均分子量。

[0142] 实施方案十一:根据实施方案一至九中的任一项所述的聚酯多元醇,所述聚酯多元醇具有大于10,000g/mol并且至多100,000g/mol的数均分子量。

[0143] 实施方案十二:一种聚氨酯聚合物,所述聚氨酯聚合物包含以下组分的第二反应产物:(a)根据实施方案一至九中的任一项所述的多元醇和(b)多异氰酸酯组分。

[0144] 实施方案十三:根据实施方案十二所述的聚氨酯聚合物,其中所述多异氰酸酯组分包含脂族多异氰酸酯、芳族多异氰酸酯或它们的混合物。

[0145] 实施方案十四:根据实施方案十二至十三中的任一项所述的聚氨酯聚合物,其中所述第二反应产物来源于55重量%至99重量%的所述聚酯多元醇。

[0146] 实施方案十五:根据实施方案十二至十四中的任一项所述的聚氨酯聚合物,其中所述第二反应产物来源于1重量%至35重量%的所述多异氰酸酯组分。

[0147] 实施方案十六:根据实施方案十二至十五中的任一项所述的聚氨酯聚合物,其中所述第二反应产物还包含官能酸。

[0148] 实施方案十七:根据实施方案十六所述的聚氨酯聚合物,其中所述含官能酸的化合物由式 $(\text{HX})_2\text{R}^1\text{A}$ 和/或 $(\text{HX})_2\text{R}^2(\text{A})_2$ 表示;其中A为选自 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OP}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{PO}(\text{OM})_2$ 的官能酸基团,其中M为H或阳离子并且具有化合价m,其中m为1、2或甚至3;X为O、S、NH或NR,其中R为包含1个至10个碳原子的亚烷基基团;并且 R^1 为化合价为3的有机连接基团,并且 R^2 为化合价为4的有机连接基团,其中 R^1 和 R^2 包含1个至50个碳原子,任选地包含一个或多个叔氮、醚氧或酯氧原子并且不含含异氰酸酯反应性氢的基团。

[0149] 实施方案十八:根据实施方案十七所述的聚氨酯聚合物,其中A为 $-\text{CO}_2\text{M}$,X为O或NH,并且 R^1 为具有1个至7个碳原子的亚烷基。

[0150] 实施方案十九:根据实施方案十六至十八个中的任一项所述的聚氨酯聚合物,其中所述第二反应产物来源于0.01重量%至5重量%的所述含官能酸化合物。

[0151] 实施方案二十:根据实施方案十二至十九中的任一项所述的聚氨酯聚合物,其中所述聚氨酯聚合物具有至少10,000g/mol并且至多200,000g/mol的数均分子量。

[0152] 实施方案二十一:一种压敏粘合剂,所述压敏粘合剂包含根据实施方案十一所述的聚酯多元醇。

[0153] 实施方案二十二:一种压敏粘合剂,所述压敏粘合剂包含根据实施方案十二至二十中的任一项所述的聚氨酯聚合物。

[0154] 实施方案二十三:根据实施方案二十一至二十二中的任一项所述的压敏粘合剂组合物,其中所述组合物还包含化学交联剂。

[0155] 实施方案二十四:根据实施方案二十三所述的压敏粘合剂组合物,其中所述化学交联剂包含有机金属螯合剂、环氧树脂、氮丙啶、聚碳化二亚胺以及它们的组合中的至少一种。

[0156] 实施方案二十五:根据实施方案二十一至二十四中的任一项所述的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂组合物还包含0.1重量%至5重量%的光敏衍生物。

[0157] 实施方案二十六:根据实施方案二十一至二十五中的任一项所述的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂组合物还包含增粘剂。

[0158] 实施方案二十七:根据实施方案二十一至二十六中的任一项所述的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂组合物还包含增塑剂。

[0159] 实施方案二十八:根据实施方案二十一至二十七中的任一项所述的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂组合物还包含填料。

[0160] 实施方案二十九:根据实施方案二十一至二十八中的任一项所述的压敏粘合剂组合物,其中压敏粘合剂组合物在室温下并且在60mm/min的剥离速率下具有至少3N/cm的与玻璃的180°剥离。

[0161] 实施方案三十:根据实施方案二十一至二十九中的任一项所述的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂组合物具有低于0℃的玻璃化转变温度。

[0162] 实施方案三十一:根据实施方案二十一至三十中的任一项所述的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂组合物在25℃和1赫兹的频率下具有不超过300kPa的模量。

[0163] 实施方案三十二:根据实施方案二十一至三十一中的任一项所述的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂在460nm至720nm的范围内具有至少90%的透射率。

[0164] 实施方案三十三:根据实施方案二十一至三十二中的任一项所述的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂具有小于1%的雾度。

[0165] 实施方案三十四:根据实施方案二十一至三十三中的任一项所述的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂在介于约25℃和约85℃之间的温度范围和1Hz的频率下保持介于约0.4和约1.5之间的 $\tan\delta$ 值。

[0166] 实施方案三十五:根据实施方案二十一至三十四中的任一项所述的压敏粘合剂组合物,其中所述压敏粘合剂在介于约25℃和约85℃之间的温度范围和1Hz的频率下保持介于约0.4和约0.8之间的 $\tan\delta$ 值。

[0167] 实施方案三十六:一种层压带,所述层压带包括:

[0168] 基材;和

[0169] 根据实施方案二十一至三十五所述的压敏粘合剂组合物的层,所述压敏粘合剂组合物的层设置在所述基材的主表面上。

[0170] 实施方案三十七:根据实施方案三十六所述的层压带,其中所述基材为背衬或剥离衬垫。

[0171] 实施方案三十八:根据实施方案三十六和三十七所述的层压带,其中所述压敏粘合剂组合物设置在所述基材的两个主表面上。

[0172] 实施方案三十九:一种粘结方法,所述粘结方法包括:

[0173] 提供第一基材;

[0174] 使所述第一基材的表面与根据实施方案二十一至三十五所述的压敏粘合剂组合物接触。

[0175] 实施方案四十:根据实施方案三十九所述的方法,还包括使所述压敏粘合剂组合物的相对表面与第二基材接触。

[0176] 实施方案四十一:根据实施方案三十九至四十所述的方法,其中所述第一基材和所述第二基材由金属、无机材料、有机聚合物材料或它们的组合组成。

[0177] 实施方案四十二:根据实施方案三十九至四十一所述的方法,其中所述压敏粘合剂组合物在接触所述第一基材之后被加热。

[0178] 实施例

[0179] 除非另外指明,否则在实施例和说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均按重量计,并且实施例中使用的所有试剂均得自或购自普通化学品供应商,诸如例如美国密苏里州圣路易斯密理博西格玛公司(MilliporeSigma Company, Saint Louis,

Missouri), 或者可以通过常规方法合成。

[0180] 这些缩写用于以下实施例中: FT-IR=傅里叶变换红外光谱; g=克, min=分钟, h=小时, °C=摄氏度, 并且 ml=毫升。

[0181] 材料表

化学品	说明	来源
PH-56	聚酯多元醇 OH=55.5mgKOH/g	伊利诺伊州诺斯菲尔德的斯泰潘公司 (Stapan Company, Northfield, IL)
HDI	六亚甲基二异氰酸酯, 商品名为 DESMODUR H	美国宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司 (Bayer Corporation, Pittsburgh, PA)
MEK	甲基乙基酮, 溶剂	宾夕法尼亚州森特瓦利的艾万拓股份有限公司 (Avantor Performance Materials, Inc Center Valley, PA)
DBTDA	二乙酸二丁基锡	美国密苏里州圣路易斯的密理博西格玛公司 (MilliporeSigma, St. Louis, MO)
PA	邻苯二甲酸酐	美国密苏里州圣路易斯的密理博西格玛公司 (MilliporeSigma, St. Louis, MO)
HDO	1,6-己二醇	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
DMPA	二羟甲基丙酸	美国密苏里州圣路易斯的密理博西格玛公司 (MilliporeSigma, St. Louis, MO)
BAGA	双酚 A 甘油酯 (1 甘油/苯酚) 二丙烯酸酯	美国密苏里州圣路易斯的密理博西格玛公司 (MilliporeSigma, St. Louis, MO)
BHT	丁基化羟基甲苯	美国密苏里州圣路易斯的密理博西格玛公司 (MilliporeSigma, St. Louis, MO)
Pripol 1009	二聚脂肪酸	美国新泽西州爱迪生镇的禾大公司 (Croda Inc, Edison, NJ)
二甲苯	溶剂	美国马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博公司 (EMD Millipore Corporation, Billerica, MA)
Ti(OC4H9)4	原钛酸四丁酯	日本东京的梯希爱株式会社 (TCL, Tokyo, Japan)
Ymer N120	聚合物直链双官能聚乙二醇单甲醚	美国俄亥俄州托莱多的柏斯托多元醇公司 (Perstorp polyol Inc, Toledo, OH)
CN983	基于脂族聚酯的聚氨酯二丙烯酸酯低聚物	美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司
Irgacure [®] TPO	固体光引发剂	德国路德维希港的巴斯夫股份公司 (BASF SE, Ludwigshafen, Germany)
KbM-403	3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	俄亥俄州阿克伦的美国信越有机硅有限公司 (Shin-Etsu Silicones of America, Inc., Akron, OH)
Permutex XR5580	聚碳化二亚胺交联剂	马萨诸塞州皮博迪的斯塔尔 (美国) 公司 (Stahl (USA), Inc., Peabody, MA)
Tetrad-X	N,N,N',-四缩水甘油基间苯二甲胺	日本的三菱瓦斯化学株式会社 (Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc, Japan)

[0183] 表征方法

[0184] 用于耐化学品性试验的方法

[0185] 通过从每个制备的粘合剂制品样品上切割0.5英寸×0.5英寸(1.27cm×1.27cm)的测试条来制备样品。然后, 将一个表面上的剥离衬垫取下, 并将测试条附着(粘附)到培养皿的底部。将测试条的第二暴露表面上的剥离衬垫取下, 并将含有附着的样品测试条的培养皿搁置在室温下(约23°C)停留15分钟。然后将测试条在70°C下浸没在70:30(IPA/H₂O)的

重量比的油酸或异丙醇和水的混合物中8小时。粘合剂样品对油酸或IPA/H₂O混合物的耐受性使用以下指南进行评估并报告。

[0186] 表1

[0187]	观察	耐化学品性等级
	粘合剂样品离开培养皿或完全溶解	1
	粘合剂样品沿边缘部分地分离或溶解	3
	粘合剂样品未分离或溶解或溶胀,但变为轻微的白色混浊	4
	粘合剂样品未分离或溶解或溶胀,并且保持澄清	5

[0188] 初始剥离粘合强度

[0189] 将粘合带实施例的粘合剂侧层压到2密耳(约50微米)厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)上,然后切割成测量为5mm×12.7mm的测试条。针对每种粘合剂类型/面板制备两个平行测定物。移除每个实施例的衬垫,并且将粘合带的暴露的粘合剂表面沿不锈钢板(304型,具有光亮退火饰面,可购自美国俄亥俄州费尔菲尔德的ChemInstruments公司(ChemInstruments, Incorporated, Fairfield, OH))的长度粘附并轧制5次。在施加带之前,通过使用薄页纸(商品名KIMWIPE,第一带样品,购自德克萨斯州爱文的金佰利公司(Kimberly-Clark Corporation, Irving, TX))蘸取丙酮将板擦拭一次,然后蘸取庚烷将板擦拭三次,以对板进行清洁。在室温下于50%Rh下调理24小时后,将试验样品在65℃和90%RH下停留72小时,然后回到温控室中24小时,之后进行粘附强度测试。使用配备有1000N称重传感器的拉力试验机(MTS Insight, 购自美国明尼苏达州伊甸草原的MTS系统公司(MTS Systems, Corporation, Eden Prairie, MN))来评估剥离粘合强度,在测试过程中使用300mm/分钟的十字头速度,并将试样固定在底部夹具中、将尾部固定在顶部夹具中呈180°角。记录剥离粘合强度和失败模式。

[0190] 聚合物分子量测量

[0191] 使用凝胶渗透色谱法(GPC)对粘合剂组合物的分子量分布进行表征。GPC仪器(购自美国马萨诸塞州米尔福德的沃特世公司(Waters Corporation (Milford, MA, USA)))包括高压液相色谱泵(型号1515HPLC)、自动进样器(型号717)、紫外检测器(型号2487)和折射率检测器(型号2410)。该色谱图配备有两根购自美国加利福尼亚州帕罗奥图的瓦里安有限公司(Varian Inc. (Palo Alto, CA, USA))的5微米PLgel MIXED-D色谱柱。

[0192] 聚合物溶液的样品通过如下方式来制备:将干燥的聚合物样品以1.0%(重量)的浓度溶于四氢呋喃中,然后将溶液通过购自美国宾夕法尼亚州西彻斯特的VWR国际有限公司(VWR International (West Chester, PA, USA))的0.2微米聚四氟乙烯过滤器过滤。将所得样品注入GPC中并通过保持在35℃的柱以1毫升/分钟的速率洗脱。将系统用聚苯乙烯标准物校准,使用线性最小二乘法分析来建立标准品校准曲线。根据标准品校准曲线计算每个样品的重均分子量(M_w)和多分散性指数(用重均分子量除以数均分子量(M_n))。

[0193] 通过DSC测量的T_g

[0194] 聚氨酯粘合剂的T_g通过TA仪器Q 200差示扫描量热仪(DSC)在-50℃至150℃的温度范围内以10℃/min的加热速率在氮气气氛下测量。

[0195] 储能模量(G')

[0196] 使用ARES G2平行板流变仪(TA仪器)来完成每个样品的动态力学分析(DMA)以表

征每个样品根据温度的物理特性。对于每个样品,大约0.1g的聚合物材料保持居于流变仪的8mm直径平行板之间,并且压缩直至该样品的边缘与顶板和底板的边缘一致。关闭围绕平行板和流变仪的轴的炉门,并将温度升高至100℃并保持5分钟以释放任何残余应力。然后将轴向力设定为0,以保持材料和板之间的接触。将温度设定为-50℃,然后使温度以5℃/min从-50℃升至200℃,同时使平行板以1Hz的频率和0.15%的初始应变振幅振荡。每当测量的扭矩降至1g·cm以下时,应变增加当前值的50%,其中最大允许应变幅度为10%。记录25℃下的储能模量(G')。

[0197] 实施例1. 聚酯多元醇的合成

[0198] 通过将所需量的邻苯二甲酸酐(74.05g)、Pripol 1009(66.16g)、1,6-HDO(80.8g)、Ti(OC₄H₉)₄(按固体计100ppm)和120ml二甲苯装入500mL圆底烧瓶中来制备聚酯多元醇,所述圆底烧瓶配备有加热套、机械搅拌器、不锈钢氮气喷雾管、热电偶、温度控制器和水冷冷凝器。在缓慢氮气喷雾下将反应器内容物加热至190℃。将反应器内容物在190℃下共沸蒸馏8小时,直至收集到约13mL水。最后,将反应混合物在100托下抽真空4小时以获得粘滞液体多元醇。根据ASTM E222-17,多元醇的OH数为37.4mg KOH/g。

[0199] 实施例2. 聚酯多元醇的合成

[0200] 通过将所需量的邻苯二甲酸酐(74.05g)、Pripol 1009(66.16g)、1,6-HDO(73.27g)、Ti(OC₄H₉)₄(按固体计100ppm)和120mL二甲苯装入500mL圆底烧瓶中来制备聚酯树脂,所述圆底烧瓶配备有加热套、机械搅拌器、不锈钢氮气喷雾管、热电偶、温度控制器和水冷冷凝器。在缓慢氮气喷雾下将反应器内容物加热至190℃。将反应器内容物在190℃下共沸蒸馏8小时,直至收集到13mL水。最后,将反应混合物在100托下抽真空4小时以获得高粘滞液体聚酯。该聚酯的Mn为约41000克/摩尔。

[0201] 实施例3: 聚氨酯粘合剂的合成

[0202] 向配备有机械搅拌器、冷凝器和氮气入口的树脂反应容器中加入100.0g获自实施例1的聚酯多元醇、50g MEK、0.05g DBTDA、0.53g DMPA和6.20g Desmodur H。该反应在80℃下搅拌进行,直至通过FT-IR观察不到游离的NCO基团。在反应期间,加入一定量的MEK以调节粘度,得到MEK中45重量%固体的澄清且透明的聚氨酯溶液。GPC数据如下:Mn=45.6千道尔顿,Mw=131.9千道尔顿,Pd=2.89。将该溶液涂覆在RF02N衬垫(有机硅涂覆的聚酯隔离衬垫,购自韩国天安的SKC Haas公司(SKC Haas, Cheonan, Korea)上,并且在70℃下干燥1h以获得粘合带。

[0203] 实施例4: 聚氨酯粘合剂的合成

[0204] 向100g得自实施例3的MEK中的聚氨酯溶液中加入0.45g高度反应性的四官能化的基于胺的环氧树脂Tetrad X,并进行搅拌以形成均匀的溶液,然后将该溶液涂覆在隔离衬垫上并在70℃下干燥20h以获得交联的聚氨酯粘合剂制品。

[0205] 实施例5: 聚氨酯溶液的合成

[0206] 向配备有机械搅拌器、冷凝器和氮气入口的树脂反应容器中加入200.0g获自实施例1的聚酯多元醇、5.47g Ymer N120、50.0g MEK、0.11g DBTDA、0.11g BHT、1.1g BAGA和12.25g Desmodur H。该反应在80℃下搅拌进行,直至通过FT-IR观察不到游离的NCO基团。在反应期间,加入一定量的MEK以调节粘度,得到MEK中40%固体的澄清且透明的聚氨酯溶液。GPC数据如下:Mn=34.9千道尔顿,Mw=124.4千道尔顿,并且Pd=3.55。

[0207] 实施例6:聚氨酯粘合剂的合成

[0208] 向74g来自实施例5的聚氨酯溶液中加入2.66g CN 983 (MEK中50%固体)、0.072gKbM-403 (MEK中10%)、0.36g TPO (MEK中10%)、1.03g Tetrad X (10%固体), 并进行搅拌以形成均匀溶液, 然后将该均匀溶液涂覆在剥离衬垫 (诸如RF02N) 上并在70℃下干燥20分钟以形成约2密耳厚的聚氨酯粘合剂。将顶衬垫 (诸如购自日本大阪的Nippa株式会社 (Nippa Corp., Osaka, Japan) 的J9衬垫有机硅涂覆的聚酯剥离衬垫) 层压至粘合剂的正面, 以形成设置在两个衬垫之间的聚氨酯粘合剂的粘合剂转移带。然后用剂量为3J/cm²的Fusion UV系统 (Heraeus Inc., Yardley, PA), 使用D型灯泡对转移带进行UV固化, 以形成交联的聚氨酯压敏粘合剂。

[0209] 比较例1:聚氨酯粘合剂的合成

[0210] 向配备有机械搅拌器、冷凝器和氮气入口的树脂反应容器中加入302.12g羟基数为57.3mg KOH/g的羟基封端的聚酯PH-56、50g MEK、0.17g DBTDA、1.65g DMPA和28.01g Desmodur H。该反应在80℃下搅拌进行, 直至通过FT-IR观察不到游离的NCO基团。在反应期间, 加入一定量的MEK以调节粘度, 得到MEK中45%固体的澄清且透明的聚氨酯PSA溶液。GPC数据如下: Mn=47.8千道尔顿, Mw=105.7千道尔顿, 并且Pd=2.77。

[0211] 实施例3至6和比较例1的耐化学品性、在不锈钢上的剥离强度、通过DSC测量的玻璃化转变温度(Tg)以及G'在下表2和表3中示出。

[0212] 表2

实施例	阻力等级		在 RT 下停留 24 小时后在 SS 上的剥离 (N/mm)	失效模式
	油酸	IPA/H ₂ O		
实施例 3	5	4	1.72	粘合剂
实施例 4	5	5	1.58	粘合剂
实施例 5	5	4	1.64	内聚
实施例 6	5	5	1.50	粘合剂
比较例 1	5	4	1.45	粘合剂

[0214] 表3

实施例	Mw (千道尔顿)	Tg	25℃时的G'
实施例3	132	-26.2	N/A
实施例4	NA	-25.2	N/A
实施例5	124	-28.0	1.56×10 ⁵ Pa
实施例6	NA	-27.5	1.65×10 ⁵ Pa
比较例1	107	-0.5	5.7×10 ⁵ Pa

[0216] N/A意指未测量或不可用

[0217] 如上所示, 实施例3至6和比较例1对油酸和IPA/水具有类似的抗性, 并且对不锈钢具有类似的剥离粘附强度。然而, 比较例1具有高于实施例3至6的模量, 并且由于G'在25℃下高于300kPa而不发粘。

[0218] 实施例7:聚氨酯光学透明粘合剂(OCA)的合成

[0219] 向棕色广口瓶中加入109.28g按照与实施例5相同的方式制备的聚氨酯溶液(47.1重量%)、5.15g CN 983 (MEK中50重量%固体)、0.028g KbM-403 (MEK中10%)、1.5g TPO (MEK中含10%)、0.4gTetrad X (MEK中10重量%) 和1.08g XR5580 (乙酸甲氧基丙酯中50重

量%),并在辊式混合机上进行搅拌以形成均匀的溶液。使用刮刀式涂覆机将该溶液涂覆在RF02N衬垫上以控制厚度,然后将涂覆的RF02N衬垫置于70℃的溶剂干燥烤箱中30分钟以移除溶剂。最后,将J9衬垫(有机硅涂覆的聚酯剥离衬垫,购自日本大阪的Nippa株式会社(Nippa Corp.,Osaka,Japan))层压在干燥的粘合剂表面上以形成层压制品,该层压制品包括RF02N衬垫/4密耳(约102微米)厚的聚氨酯粘合剂/J9衬垫。将粘合带置于黑色袋中,以防止其在暴露于光时无意中交联。

[0220] 实施例7的性能评估:

[0221] 雾度和b*:使用Hunterlab UltraScan Pro分光光度计(美国弗吉尼亚州雷斯顿的亨特联合实验室公司(Hunter Associates Laboratory Inc.,Reston,VA))测定液晶显示器(LCD)玻璃本身以及层压到LCD玻璃的聚氨酯粘合剂的CIELAB颜色空间和雾度%。将松衬垫(RF02N)从实施例7的层压制品剥离,并且将聚氨酯粘合剂辊压层压到液晶显示器(LCD)玻璃上,并且移除紧(Nippa J9)衬垫以产生层压到LCD玻璃(可以商品名称“EAGLE XG SLIM GLASS”购自美国纽约康宁公司(Corning Inc.,NY)的聚氨酯粘合剂。结果在下表4中示出。

[0222] 表4

[0223]

	L*	a*	b*	雾度%
对照:LCD玻璃	96.82	-0.01	0.14	0.05
LCD玻璃上的实施例7的粘合剂	96.72	-0.14	0.53	0.15

[0224] 耐化学品性:将来自实施例7的粘合带在环境条件下调理至少2小时,然后在3J/cm²下进行UV固化。然后测试固化样品的耐化学品性。该样品对油酸和IPA/水(70/30)的耐化学品性等级均为5。

[0225] 剥离粘附强度:确定在各种温度下老化的浮法玻璃上的聚氨酯粘合剂的180度剥离粘附强度测试。将松衬垫(RF02N)从实施例7的层压制品剥离,并将2密耳(50微米)的PET膜层压在粘合剂的顶表面上;将所得PET/粘合剂/紧衬垫膜切割成1厘米宽的条带。然后,剥离紧衬垫,并通过5磅辊的三次通过(其中一次通过为向前和向后辊)将粘合剂条带辊压层压到2英寸×5英寸的浮法玻璃板上。在应用粘合带前,通过用2次或3次异丙醇洗涤剂清洁玻璃的测试表面并用薄页纸(诸如以商品名KIMWIPE购得的薄页纸)擦拭来清洁浮法玻璃板(得自美国纽约埃尔迈拉海茨的Swift GlassCo公司(Swift Glass Co.Inc.,Elmira Heights,NY)的碱石灰窗玻璃))。在25℃和40%相对湿度下调理2小时后,使用在N₂下操作的剂量为3J/cm²的FusionUV系统对样品(PET/粘合剂/玻璃)进行UV固化,该系统使用D型灯泡。在固化之后,使样品在25℃和40%相对湿度下静置至少24小时,然后将样品加热至各种温度,然后使用配备有烤箱(Lab-Temp,购自美国北卡罗来纳州韦森-塞勒姆的Thermcraft公司(Thermcraft Inc.,Winston-Salem,NC))的剥离测试仪(可以商品名称“MTS CRITERION MODEL 45”购得,购自美国明尼苏达州伊甸草原的MTS系统公司(MTS Systems,Corporation,Eden Prairie,MN))以60mm/cm的速度进行剥离。结果如下示出。通常,每个样品进行5次剥离粘附强度测试。

[0226] 表5

	温度	平均剥离强度 (N/cm)	20 失效模式
[0227]	25℃	16.5	粘合剂
	65℃	7.3	粘合剂
	85℃	3.2	粘合剂

[0228] 模量、 $\tan\delta$ 值和 T_g :通过动态力学热分析(DMA)测试未固化的和固化的粘合带(在 $3\text{J}/\text{cm}^2$ 下固化)的模量、 $\tan\delta$ 值和 T_g 。使用ARES G2流变仪(购自美国特拉华州纽卡斯尔的TA仪器公司(TA instruments, New Castle, DE),使用具有8mm直径板和1.5mm间隙的平行板几何形状对聚氨酯粘合剂进行DMA测试。测试使用 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的温度扫描速率在1赫兹的频率和20%的最大应变下进行。从 -20°C 至 100°C 执行扫描。下文汇总数据。

[0229] 表6

	聚氨酯粘合剂	
	未固化	固化
[0230]	25℃时的 G'	$1.80 \times 10^5 \text{Pa}$
	60℃时的 G'	$2.28 \times 10^5 \text{Pa}$
	70℃时的 G'	$4.14 \times 10^4 \text{Pa}$
	85℃时的 G'	$7.40 \times 10^4 \text{Pa}$
	70℃时的 G'	$2.69 \times 10^4 \text{Pa}$
	85℃时的 G'	$5.38 \times 10^4 \text{Pa}$
	25℃时的 $\tan \delta$ 值	$1.32 \times 10^4 \text{Pa}$
	60℃时的 $\tan \delta$ 值	0.46
	70℃时的 $\tan \delta$ 值	0.40
	85℃时的 $\tan \delta$ 值	0.96
	70℃时的 $\tan \delta$ 值	1.10
	85℃时的 $\tan \delta$ 值	0.67
	T_g	1.32
		0.69
		-16.67℃
		-14.84℃

[0231] 如下评估粘合剂适形于三维表面的能力:用高度在20微米至40微米范围内的16“十字形”黑色油墨印刷5英寸(127mm)×7英寸(178mm)LCD玻璃基材。十字形黑色油墨长1.8厘米,并且宽0.5厘米。将实施例7的层压制品切割成与5英寸×7英寸玻璃基材大约相同的尺寸,同时用2密耳(50微米)PET膜替换松衬垫。使用辊将未固化的粘合剂样品层压到玻璃基材的印刷侧上。然后使用高压釜(型号J-15501,购自美国得克萨斯州朗维尤的Lorimer公司(Lorimer Corporation, Longview, TX)在 50°C 的温度和0.5MPa的压力下使层压制品经受高压釜处理30min。测试五个层压物,在每个层压物中,聚氨酯粘合剂能够适形于高度高达40微米的油墨梯级,而不会在层压期间截留任何气泡。将层压样品在 $3\text{J}/\text{cm}^2$ 的D型灯泡下进一步UV固化,并使其经受耐久性测试($65^\circ\text{C}/90\%$ 相对湿度,持续6小时),并且不产生新的气泡。

[0232] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,本发明的可预知修改和更改对于本领域技术人员而言将显而易见。本发明不应受限于本申请中为了说明目的所示出的实施方案。如果在所写的本说明书和以引用方式并入本文的任何文档中的公开内容之间存在任何冲突或矛盾,则将以所写的本说明书为准。