



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103649250 B

(45)授权公告日 2016.08.31

(21)申请号 201280033428.5

O.柯皮森奥克 S.赖克

(22)申请日 2012.05.04

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

(30)优先权数据

代理人 王国祥

102011075468.7 2011.05.06 DE

102011075470.9 2011.05.06 DE

(51)Int.Cl.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C09J 5/02(2006.01)

2014.01.06

C09J 7/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C08J 7/12(2006.01)

PCT/EP2012/058285 2012.05.04

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

JP 2009086452 A, 2009.04.23,

W02012/152713 DE 2012.11.15

US 2004219356 A1, 2004.11.04,

(73)专利权人 德莎欧洲公司

US 2002114939 A1, 2002.08.22,

地址 德国诺德施泰特

JP 2009086452 A, 2009.04.23,

(72)发明人 U.舒曼 K.韦兰德

CN 1289358 A, 2001.03.28,

H.纽豪斯-斯坦梅茨 D.珀尔巴赫

审查员 周磊

A.库普斯 T.舒伯特

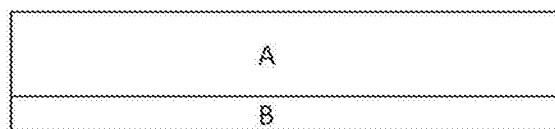
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

包含第一外部压敏粘合剂面、和可热活化的第二外部面的双面胶带

(57)摘要

本发明涉及双面胶带,其具有第一外部压敏粘合剂面和第二外部可热活化面,该双面胶带包括至少双层产物构造,该构造包括层A和B,层A是通过热引发而化学交联的压敏粘合剂层,或通过热引发而化学交联的压敏粘合剂载体层,层B是基于热塑性聚合物的层,层A和层B彼此直接接触,层A的与层B直接接触的表面已经过电晕预处理或等离子体预处理。本发明的特征在于所述电晕预处理或等离子体预处理在氮气氛围中、二氧化碳氛围中、或惰性气体氛围中,或这些气体中至少两种的混合物的氛围中进行。



1. 双面胶带,其具有第一外部压敏粘合剂面和第二外部可热活化面,该双面胶带包括至少两层产物系统,该系统包括层A和B,

层A是通过热引发而化学交联的压敏粘合剂层,或通过热引发而化学交联的压敏粘合剂载体层,

层B是基于聚烯烃或聚烯烃混合物的层,

层A和层B彼此直接接触,和

层A的与层B直接接触的表面已经过电晕预处理或等离子体预处理,

其特征在于

所述电晕预处理或等离子体预处理在氮气氛围中、二氧化碳氛围中、或惰性气体氛围中,或这些气体中至少两种的混合物的氛围中进行。

2. 权利要求1的双面胶带,

其特征在于

层A的与层B接触的表面已在化学交联的状态经过电晕预处理或等离子体预处理。

3. 权利要求1或2的双面胶带,

其特征在于

没有另外的光化学辐射或离子化辐射用于使层A交联。

4. 权利要求1或2的双面胶带,

其特征在于

层A是在热熔融法中制备的层。

5. 权利要求1或2的双面胶带,

其特征在于

层A是在挤出法中制备的层。

6. 权利要求1或2的双面胶带,

其特征在于

层A是基于聚丙烯酸酯的层。

7. 权利要求1或2的双面胶带,

其特征在于

层A是基于聚氨酯的层。

8. 权利要求1或2的双面胶带,

其特征在于

层A是发泡的或具有泡沫状稠度。

9. 权利要求1或2的双面胶带,

其特征在于

层A的不与层B接触的表面与另外的层或与另外的层序列直接接触,外层是压敏粘合剂层。

10. 权利要求1或2的双面胶带,

其特征在于

层B是基于聚丙烯共聚物的层或基于聚丙烯共聚物和另一种聚烯烃的混合物的层。

11. 权利要求1或2的双面胶带,

其特征在于

层B通过DSC测定的熔融温度为140℃至180℃,包括端点。

12. 前述权利要求1或2的双面胶带,

其特征在于

层B通过DSC测定的熔融温度为150℃至170℃,包括端点。

13. 前述权利要求1或2的双面胶带,

其特征在于

层B的与层A接触的表面已经过空气电晕预处理。

14. 权利要求8的双面胶带,

其中,所述发泡或泡沫状稠度如下产生:将一种或多种气体引入或使其化学产生进入聚合物基质中,或通过使用实心玻璃微球、空心玻璃微球和/或任何种类的塑料微球。

15. 权利要求14的双面胶带,

其中所述塑料微球按预膨胀形式或按可膨胀形式使用。

16. 权利要求14的双面胶带,

其中所述塑料微球是具有热塑性聚合物外壳的空心弹性球体。

17. 权利要求1的双面胶带,其中在该氛围中存在的残留氧气的分率为0。

18. 权利要求1的双面胶带,其中该氛围中存在的残留氧气的分率为不大于1000ppm。

19. 权利要求1的双面胶带,其中该氛围中存在的残留氧气的分率为不大于100ppm。

20. 权利要求1的双面胶带,其中该氛围中存在的残留氧气的分率为不大于10ppm。

21. 权利要求1的双面胶带,其中电晕预处理以1至150W*min/m²的剂量进行。

22. 权利要求1的双面胶带,其中电晕预处理以10至100W*min/m²的剂量进行。

23. 权利要求1的双面胶带,其中电晕预处理以20至80W*min/m²的剂量进行。

24. 制备权利要求1-23中任一项的双面胶带的方法,

其特征在于

在加衬或层压操作中使层A和层B彼此直接接触,所述加衬或层压操作在电晕预处理或等离子体预处理之后立即进行。

25. 权利要求1-23中任一项的双面胶带用于制备复合制品的用途,所述复合制品包括权利要求1-23任一项的胶带和包含热塑性聚合物、包含EPDM、或包含另一种橡胶状材料的制品。

26. 权利要求1-23中任一项的双面胶带用于粘接型材的用途,所述型材包括EPDM或包括另一种橡胶状材料。

包含第一外部压敏粘合剂面、和可热活化的第二外部面的双面胶带

技术领域

[0001] 本发明涉及具有压敏粘合剂面和可热活化面的双面胶带。

背景技术

[0002] 对于工业压敏胶带应用,极常使用双面胶带,以便于将两种材料彼此粘结。对于极其多样的部署倾向,在一些情况下的要求是非常特殊的,因此对相应的胶带提出了苛刻的要求。在汽车领域中,例如,非常频繁地存在对高温稳定性以及对溶剂和燃料的高耐受性等要求。这些性质以非常良好的形式借助于交联的压敏丙烯酸酯粘合剂(丙烯酸酯PSA)实现。

[0003] 而且,同样在工业领域中,可以粘结的基底极其广泛地变化。在一些情况下可以有利地使用可热活化的粘合剂,这种粘合剂在高于限定温度软化,在基底上非常有效地流动,然后冷却以制得硬质组件。

[0004] 例如,US6,124,032B1描述了用于密封纸板箱的可热活化的胶带。但是,在该领域内的要求非常宽泛,因为通过纸板箱作用于胶带上的力相对较低。这也反映在由纸组成的载体材料上。因此,焦点不在粘合强度上,而是在便宜的压敏胶带的生产方法上。

[0005] US5,593,759A描述了双面压敏胶带,其包括涂布有两层薄PSA的载体层。载体层由结构粘合剂组成。经过热活化之后,PSA与可能完全固化的结构PSA共混。通过这种方式,可以实现两个被粘物之间的非常牢固的粘结。然而,对于很多应用,该压敏胶带具有基本的缺点,因为从一开始双面胶带在两面都粘。存在很多如果压敏胶带至少在一面上不粘并因此具有最佳重新配置能力则有利的应用。在US5,593,759A中,不存在该优点。

[0006] US4,248,748A描述了通过添加树脂可热活化的聚丙烯酸酯PSA。添加树脂会提高聚丙烯酸酯PSA的玻璃化转变温度,因此该PSA会在室温变粘。但是,可热活化的PSA仅用于单面压敏胶带(膜粘结等)。因此,对粘附体的粘结或对可热活化的PSA与膜的固定没有苛刻要求。

[0007] US4,199,646A描述了可热活化的压敏胶带,其中可热活化的PSA的弹性模量为10至300kg/cm²。因此,在活化温度,模量处于在室温的PSA的含量。在该专利以及在US4,248,748A的同族专利中,粘合强度和弹性经由PSA的组成控制。此外,仅描述了双面可热活化的压敏胶带,其可以仅在两面上都热活化。

[0008] EP1262532A1描述了双功能胶带,该胶带具有聚烯烃的可热活化的增粘剂树脂层与丙烯酸酯PSA,该聚烯烃层经N₂电晕处理以实现两个层彼此之间的良好固定。该说明书仅描述了通过用UV光进行照射而聚合的丙烯酸酯PSA。这样做的一个缺点是受限的涂布速率,因为聚合反应在涂布操作过程中进行,因此单体转化率和聚合程度取决于涂布速率。相对高的残留单体含量可能是另一个问题。此外,已经表明,聚烯烃层的N₂电晕处理与除所述UV聚合物之外的PSA的组合在PSA和聚烯烃之间的粘合强度方面不是总会给出满意的结果。

[0009] 在EP0384598A1中也描述了双功能胶带,其具有聚烯烃的可热活化的增粘剂树脂层和具有通过用UV光照射而聚合的丙烯酸酯PSA。在这种情况下,与聚烯烃层的固定通过接

枝聚合的单体实现。这里的缺点再次是受限的涂布速率,因此这里也在涂布操作过程中发生UV光引发的聚合反应,因此单体转化率和聚合程度取决于涂布速率,此外,接枝反应在涂布操作过程中发生,因此同样也与涂布速率有关。

[0010] EP1308492A1描述了三层胶带,中间层是交联的聚氨酯载体材料,外部层A是可热活化的粘合剂。这里的缺点是可热活化的外部层A和交联的聚氨酯载体材料之间的固定,特别是在热和湿条件下的处理之后的该固定,所述固定对于所有的施用面积都为无阻碍的性质。

[0011] 可热活化的胶带可以用于制备复合制品。EP1262532A1描述了一种这样的复合制品。缺点源于该申请描述的胶带的上述缺点。

[0012] EP0679123B1公开了包括胶带和密封型材的复合型材。为形成复合组件,为胶带一部分的泡沫载体层经受初始熔融。缺点是,作为结果,泡沫体至少部分地散开其泡沫结构,因此胶带减损其特有的粘合剂品质。

发明内容

[0013] 本发明的目的是满足进一步可热活化的胶带的要求,该胶带不表现出现有技术的概述缺点,或者表现出的这些缺点未达到相同程度。

[0014] 胶带应具有两个不同面。一个面应为压敏粘合性的,另一个面是可热活化的。可热活化的表示该面在较高温度为软化或熔融的、或至少部分熔融,以便于能够在待粘合的基底上流动,在基底上熔融,或与基底熔合。胶带的各层之间的粘合强度具有的品质总是使得在胶带失效后,在胶带的单个层之间绝无分层,而总是在层内失效。甚至在热和湿条件下处理胶带之后也是这样。可以获得非常高的层厚度,在发泡或泡沫状形式也可获得该厚度。厚的泡沫状层可以不仅极大地增加粘合强度,而且极大地增加胶带的剪切强度。胶带甚至在相对高的温度也保持可靠,例如通常可以发生在汽车的内部。针对经济原因,胶带可以高的涂布速度生产。胶带适用于生产复合制品和适用于将EPDM型材和其它橡胶状型材粘接,更特别是密封汽车工业中的型材。

[0015] 这些目的可通过根据独立权利要求陈述的胶带实现。从属权利要求提供胶带、其制备方法、及其可能的用途的有利改进。

[0016] 因此,本发明提供了双面胶带,其具有第一外部压敏粘合剂面和第二外部可热活化面,该双面胶带包括至少两层产物系统,该系统包括层A和B,

[0017] • 层A是通过热引发而化学交联的压敏粘合剂层,或通过热引发而化学交联的压敏粘合剂载体层,

[0018] • 层B是基于热塑性聚合物的层,

[0019] • 层A和层B彼此直接接触,和

[0020] • 层A的与层B直接接触的表面已经过电晕预处理或等离子体预处理,

[0021] • 电晕预处理或等离子体预处理在氮气氛围中、二氧化碳氛围中、或惰

[0022] 性气体氛围中,或这些气体中至少两种的混合物的氛围中进行。

[0023] 已经出乎意料地发现,具有压敏粘合剂面和可热活化的面的这类双面胶带使这些要求达到显著效果。

具体实施方式

[0024] 层A是通过热引发而化学交联的压敏粘合剂层,或通过热引发而化学交联的压敏粘合剂载体层。压敏粘合剂的层或压敏粘合剂层在本说明书中作为一般语言用法表示一个层,该层-特别是在室温-可经久发粘以及胶粘。该层可以是胶带的外部有形层,也可以是中部层,该中部层因此仅在外表边缘是可见的和可感知的。这样的层的特征是,其可以借助于压力施用于基底,并保持粘附于此,而施加的压力和压力的持续时间不会更详细地限定。在某些情况下,根据PSA的精确性质、温度和大气湿度、以及基底,起短时间作用的最小压力(不会超过瞬间的温和接触)足以获得粘附效果;在其它情况下,也可能需要较长时间段暴露于高压。

[0025] PSA层或压敏粘合剂层具有特定的特征粘弹性性质,这会得到持久的粘性和粘附度。

[0026] 这些层,特征上当机械变形时,会引起粘性流动过程以及形成弹性回弹力两者。关于它们各自的份额,两种过程彼此处于特定的关系,不仅取决于所讨论的PSA层的精确的组成、结构、和交联程度,而且取决于变形的速率和持续时间、以及取决于温度。

[0027] 成比例的粘性流动对实现粘附是必要的。仅由具有相对高迁移率的大分子产生的粘性分量允许有效的润湿和有效地在待粘合的基底上流动。高粘性流动组分得到高压敏粘附度(也称为粘性或表面粘性),因此通常也得到高粘合强度。由于缺少可流动的组分,高度交联的系统、或为结晶的或已经经历玻璃状凝固的聚合物通常具有至少极小的粘性,或完全无粘性。

[0028] 成比例的弹性回弹力对于实现内聚是必要的。它们由例如极长链的高度缠绕的大分子以及由物理或化学交联的大分子产生,并且允许传输有关粘接的力。它们的结果是,粘接在延长的时间段能够足以经受住在其上的长期载荷,形式为例如持续不变的剪切载荷。

[0029] 为更精确地描述和量化弹性和粘性分量的范围,以及各分量彼此之间的比率,可以使用变量储能模量(G')和损耗模量(G''),它们可以通过动态力学分析(DMA)测定。 G' 是物质以及由该物质制得的层的弹性分量的量度, G'' 是粘性分量的量度。两个变量都取决于变形频率和温度。

[0030] 各变量可以通过流变仪测定。在这种情况下,使用于分析的按层形式的材料在例如板/板排列中暴露于正弦曲线的振荡剪切应力。在以剪切应力控制操作的仪器的情况下,变形作为时间的函数测量,测量该变形相对于引入的剪切应力的时间偏移量。该时间偏移量确定为相角 δ 。

[0031] 储能模量 G' 如下定义: $G'=(\tau/\gamma)*\cos(\delta)$ (τ =剪切应力, γ =变形, δ =相角=剪切应力向量和变形向量之间的相移)。损耗模量 G'' 的定义如下: $G''=(\tau/\gamma)*\sin(\delta)$ (τ =剪切应力, γ =变形, δ =相角=剪切应力向量和变形向量之间的相移)。

[0032] 通常认为物质以及由该物质制得的层是压敏粘附性的,因此针对本说明书的目的定义为压敏粘合剂,条件是,如果在室温(这里定义为23°C),变形频率为 10^0 至 10^1 rad/sec, G' 至少部分在 10^3 至 10^7 Pa的范围内,如果 G'' 同样至少部分在该范围内。这类物质有时称为粘弹性物质,由它们制成的层称为粘弹性层。在本说明书中,认为术语“压敏粘合剂”和“粘弹性”是同义的。因此,在本说明书中的压敏粘合剂载体层表示 G' 和 G'' 在所述界限内的粘弹性

载体层。

[0033] 压敏粘合剂层或压敏粘合剂载体层是化学交联的,条件是PSA层或压敏粘合剂载体层已经通过与交联剂的化学反应得到,所述化学交联是使其不再可熔且不再可溶于有机溶剂的状态。然后仅通过不可逆的分解可进行液化。可用的交联剂包括所有至少二官能的物质,这些物质能够与PSA的官能团进行化学交联反应。它们的选择通过PSA的官能团指导。带有羧基的PSA通常与二环氧化物或多环氧化物交联,可能需要另外的催化,该催化使用例如叔胺,或金属乙酰丙酮化物,金属醇盐,和烷氧基-金属乙酰丙酮化物。对于带有羟基的PSA的交联,二异氰酸酯和多异氰酸酯是适当的实例。

[0034] 术语“热引发”表示交联剂或交联剂系统,其包括交联剂、加速剂和/或引发剂,其通过温度暴露、而不通过辐射暴露进入、或引发化学交联反应。本说明书计算热引发的交联以包括系统,其中甚至在室温或低于室温可以克服活化能,而无需另外施加照射-换言之,交联形式甚至在室温或以下进行。

[0035] 本发明的交联反应则不是通过光化学照射或通过离子化照射引发,例如,UV射线,X射线,或电子束。在本发明一种优选的实施方式中,不包括通过光化学或通过离子化照射引发的另外的交联形式,因为已经出乎意料地发现胶带的层A和B之间的粘合强度在某些情况下可能通过另外暴露于光化学或离子化照射而削弱。

[0036] 在一种优选的方法中,层A在热熔融法中、更特别在挤出法中制备。针对该目的,通过其热引发而化学交联的PSA层、或通过其热引发而化学交联的压敏粘合剂载体层A的压敏粘合剂物质有待制备,将其以熔融的状态引入到连续操作的混合组件,优选为挤出机中。也将交联剂系统引入到连续操作的混合组件中,由此开始交联反应。这之后是熔融,在该时间点仍未交联,从混合组件中排出,并对其进行立即涂布并成型以形成层A。交联反应在其间开始进行,因此短时间之后,层A达到其交联状态。该方法的主要优点是,可以实现高的涂布速度,并且可制得的层比用基于溶剂的方法制得的层厚。出乎意料地,通过这类方法制备的层(A)可以根据本发明以与热塑性层(B)的高粘合强度附接。

[0037] 在本发明有利的发展中,层A是发泡的或具有泡沫状稠度。泡沫或泡沫状稠度可以如下产生:将一种或多种气体引入或使其化学产生进入聚合物基质中,或通过使用实心玻璃微球、空心玻璃微球和/或任何种类的塑料微球。也可以使用所述物质的混合物。塑料微球可以按预膨胀形式或按可膨胀形式使用。

[0038] 塑料微球,也称为微球,是具有热塑性聚合物外壳的空心弹性球体;因此它们也称为可膨胀的聚合物微球。这些球体填充有低沸点的液体或液化的气体。使用的外壳材料包括,特别是,聚丙烯腈,聚二氯乙烯(PVDC),聚氯乙烯(PVC),聚酰胺,或聚丙烯酸酯。适宜的低沸点液体特别是,低级链烷的烃,例如异丁烷或异戊烷,它们在压力下作为液化气体被封装在聚合物外壳中。通过在微球上的作用,更特别地通过热作用-特别是通过提供热量或产生热量,例如借助于超声或微波辐射-外部聚合物壳存在软化。同时,包含在外壳内的液态推进气体变为其气态状态。对于压力和温度的特定配对-针对本说明书的目的称为“临界配对”-微球经历不可逆的三维膨胀。当内部压力等于外部压力时,膨胀结束。因为保持了聚合物外壳,以这种方式获得的闭孔的泡沫体。

[0039] 很多类型的微球可商购,例如,购自Akzo Nobel的Expancel DU(干燥未膨胀的)产品,其在它们的尺寸(在未膨胀的状态直径为6至45 μm)和它们必需的膨胀开始温度(75 $^{\circ}\text{C}$ 至

220℃)方面显著不同。

[0040] 此外,未膨胀的微球产品也以含水分散体形式购得,其固体含量或微球含量为约40至45重量%,形式也可在例如乙酸乙酯-乙酸乙烯基酯中的结合聚合物的微球(母批料),其中微球浓度为约65重量%。此外,可获得微球淤浆系统,其中形式为含水分散体的微球中存在的固体含量为60至80重量%。微球分散体、微球淤浆、和母料,如DU产品,适用于符合本发明的有利改善的发泡。

[0041] 由于它们挠性的热塑性聚合物外壳,使用微球制备的泡沫体具有较高的裂纹桥联能力(crack-bridging capacity),与填充有未膨胀的、非聚合物的空心微球体(例如空心玻璃或陶瓷球体)的那些相比。因此它们更适用于补偿在例如注塑情况下发生的该类制造公差。此外,该类泡沫体能够较好地补偿热应力。

[0042] 因此,通过例如选择聚合物外壳的热塑性树脂,可以对泡沫体的机械性能施加进一步的影响。因此,例如可以制得下述泡沫体,所述泡沫体具有比单独的聚合物基质高的内聚强度,但是泡沫体的密度低于基质。此外,典型的泡沫体性质,例如与粗糙基底相符合的能力,可以与PSA泡沫体的高内聚强度组合。

[0043] 基于不含微球的聚合物组合物的总制剂,添加优选至多30重量%、更优选为0.5重量%至10重量%的微球,用于使待发泡的聚合物组合物发泡。

[0044] 在一种优选的实施方式中,层A是基于通过热引发而化学交联的已知聚丙烯酸酯PSA。聚丙烯酸酯PSA的适宜交联剂是二异氰酸酯或多异氰酸酯,更特别为二聚或三聚的异氰酸酯,二环氧化物或多环氧化物化合物,环氧化物-胺交联剂系统,以及对于配位交联的金属乙酰丙酮化物、金属醇盐、和烷氧基-金属乙酰丙酮化物,在每种情况下在聚合物大分子的官能团的存在下,所述官能团能够与异氰酸酯基团和/或环氧基团反应并且也能够参与与金属化合物的配位键合。

[0045] 有利的交联剂系统和允许用这样的交联剂将熔融的聚合物组合物加工的适当方法描述于,例如以下文献的说明书,EP0752435A,EP1802722A,EP1791921A,EP1791922A,EP1978069A,和DE102008059050A。该效果的公开内容因此通过参考明确地并入本说明书的公开内容。仅在稍后阶段将交联剂,或在交联剂系统的情况下为交联剂系统的至少一种组分(例如,交联剂或加速剂的任一种)添加到熔体中,并在添加完之后立即非常均匀地充分混合(借助于有效的混合,例如在挤出机中),以便于使聚合物熔体中的反应系统的停留时间极短,因此使加工寿命("有效期")尽可能长。交联反应的关键部分仅在聚合物已经成型之后进行,更特别地在聚合物已经成型为层之后进行,优选在室温进行。作为该过程的结果,方法的两个方面可以相对于彼此优化,即,一方面,在成型之前使交联反应最小限度地发生,以便于主要避免不期望和不受控的初步交联和相应的胶凝(在聚合物熔体内形成更高度交联的区域-例如,凝胶斑),而另一方面在涂布之前在聚合熔体中以相对短停留时间对交联剂或交联剂系统组分的部分的极高混合效率,以便于事实上保证极其均匀交联的最终产物。

[0046] 特别优选的,尤其是对于聚丙烯酸酯PSA与适于参与与环氧基团的连接反应的官能团的交联特别优选的,是交联剂-加速剂系统,其包括至少一种含环氧基团的物质作为交联剂和低于聚丙烯酸酯的熔融温度的温度对连接反应具有加速作用的至少一种物质作为加速剂。适宜的含环氧基团的物质的实例包括多官能的环氧化物,特别是二官能或三官

能的环氧化物(即,分别为具有两个或三个环氧基团的那些),而且包括具有更高官能度的环氧化物,或具有不同官能度的环氧化物的混合物。可优先使用的加速剂是胺(形式上认为是氨的取代产物),实例是伯和/或仲胺;更特别地使用叔胺和/或多官能的胺。也可以使用具有多个胺基团的胺,这些胺基团可以为伯和/或仲和/或叔胺基团,更特别为二胺,三胺和/或四胺。更特别地选择的是不参与任何反应或仅参与与聚合物构造嵌段的微小反应的胺。可用的加速剂的其它实例是基于磷酸酯/盐的那些,例如磷和/或磷化合物。

[0047] 通过该方法,特别是基于丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的聚合物既可以发泡又可以交联,其中有利地为以下的至少一些:含丙烯酸酯的官能团,和/或存在的包含该官能团的共聚单体。待交联的聚合物、特别是基于(甲基)丙烯酸酯的聚合物的适宜的官能团,特别为,酸基团(羧酸、磺酸和/或膦酸基团)和/或羟基和/或酸酐基团和/或环氧基团和/或胺基团,选择这些基团,更特别地使其适合成为特定的交联剂。如果聚合物包含共聚的丙烯酸和/或甲基丙烯酸,则是特别有利的。

[0048] 在另一种优选的实施方式中,层A是基于通过热引发而化学交联的已知聚氨酯PSA。因此交联的聚氨酯PSA描述于,例如,EP1469024A1,EP1469055B1,EP1849811B1,或EP2046855A1。可以在挤出法中加工和交联的压敏粘合剂聚氨酯热熔融预聚物描述于EP2276784A1。聚氨酯PSA的特别适宜的交联剂是二异氰酸酯或多异氰酸酯,更特别为二聚或三聚的异氰酸酯。一种特别的交联系统描述于EP2325220A1。制备化学交联的聚氨酯膜的方法描述于EP2119735A1。这些说明书的公开内容因此通过参考明确地并入本说明书的公开内容。

[0049] 不仅有利的聚丙烯酸酯PSA而且有利的聚氨酯PSA都可以包括其它的配制成分,例如,填料,树脂,特别是增粘树脂,塑化剂,阻燃剂,老化抑制剂(抗氧化剂),光稳定剂,UV吸收剂,流变学添加剂,以及其它补剂和辅料。

[0050] 层B的外表面(与胶带的第二外部面相同)是可热活化的。可热活化的表示该外表面,在相对高的温度,经历软化或熔融或至少部分的软化或熔融,以便于能够在待粘合的基底上流动,在基底上熔融,或与基底熔合。

[0051] 层B是基于热塑性聚合物的层,因此是可热变形的、可熔的、和可焊接的层,所述变形、熔融、和焊接等操作是可逆和可重复的。

[0052] 优选的热塑性聚合物是聚酰胺,聚酯,热塑性聚氨酯,和聚乙烯-乙酸乙烯基酯。特别优选的、尤其是用于将EPDM型材和其它橡胶型材粘合而特别优选的是聚烯烃或聚烯烃共聚物或所述物质的混合物,更特别为聚丙烯共聚物。特别优选的是乙烯-丙烯共聚物或乙烯-丙烯共聚物和其它聚烯烃的混合物。

[0053] 乙烯-丙烯共聚物特别优选用于通过将胶带的可热活化的面热密封到型材上而制备包括本发明胶带、由EPDM或另一种橡胶状材料制成的型材的组件,该乙烯-丙烯共聚物通过DSC测定的熔融温度为140℃至180℃,包括端点,优选为150℃至170℃,包括端点。缩写词DSC代表已知热分析方法“差示扫描量热法”,DIN53765。

[0054] 层A(换言之,为通过热引发而化学交联的PSA层,或通过热引发而化学交联的压敏粘合剂载体层)的与层B直接接触的表面在确立所述接触之前已经过电晕预处理或等离子体预处理,所述电晕预处理或等离子体预处理在氮气氛围中、二氧化碳氛围中、或惰性气体氛围中,或这些气体中至少两种的混合物的氛围中进行。

[0055] 电晕预处理是指具有通过两个电极之间的高交流电压产生的丝状放电的表面处理,其中不连续的放电通道在待处理的基底表面上碰撞。更特别地,术语“电晕”通常表示“介电势垒放电”(DBD)。在该情况下,至少一个电极是介电的,换言之为绝缘体,或者覆盖或涂布有这样的材料。

[0056] 电晕预处理,作为表面预处理的方法,是已知的现有技术(关于这点,也参见Wagner et al., Vacuum, 71(2003), 417-436)并大量用于工业。未进行进一步限定,假定的工艺气体是周围的空气,但在本发明中不是这样情况。使用除空气以外的工艺气体,例如氮气、二氧化碳、或惰性气体,同样是现有技术中已知的。

[0057] 将基底置于或引导通过电极和相对电极之间的放电空间,这定义为直接的物理处理。通常将幅面形式的基底在电极和接地辊之间传送。

[0058] 借助于适当高的幅面张力,将基底压向相对电极上,在后者的辊构造中,以便于防止夹带空气。处理距离通常为约1至2mm。这种类型的两电极几何结构(在电极和相对电极之间的空间中处理)的基本缺点是可能发生的背面处理。在背面上极少夹带空气或气体的情况下,正如如果在卷对卷式处理的情况下幅面张力过低的话,通常存在不期望的背面电晕处理。

[0059] 尽管在广义上,在空气中的电晕处理是其中等离子体起一定作用的技术,但是对于在大气压的等离子体处理通常理解为狭义。

[0060] 如果电晕处理在除空气之外的气体混合物中,例如在基于氮气的气体混合物中进行,则术语“等离子体”确实部分适当。但是,狭义上在大气压的等离子体处理是均匀和无放电的处理。通过使用惰性气体,在一些情况下使用这样的气体的混合物,可以例如产生这种均匀的等离子体。在这种情况下,处理在平坦的、等离子体均匀填充的反应空间中进行。

[0061] 反应性等离子体包含自由基和游离电子,它们能够与基底表面的很多化学基团迅速反应。这导致形成气态反应产物和导致表面中高度反应性的游离自由基。通过与其它气体的二级反应,这些游离自由基能够迅速经历进一步的反应,并且它们在基底表面上形成不同的化学官能团。使用所有的等离子体技术,可产生与材料击穿竞争的官能团。

[0062] 不使待处理的基底暴露于两电极几何结构的反应空间,而是也可以使其仅暴露于无放电的等离子体(“间接”等离子体)。近似地,在该情况下,等离子体通常也无电势。在该情况下,等离子体通常通过气体流从放电区域带出,在一段较短距离之后,被引导到基底上。通常称为“余辉(afterglow)”的反应性等离子体的寿命(因此也涉及有用的距离)通过重组反应和等离子体化学的精确详细资料确定。通常观察反应性随着从放电源的距离增加而呈指数下降。

[0063] 现代间接等离子体技术通常基于喷嘴原理。这里的喷嘴可以是圆形构造或线形构造;在一些情况下,操作旋转的喷嘴-这里不期望施加任何限制。这类的喷嘴原理是有利的,这是由于其挠性和其固有的单面处理。得自公司Plasmatrete GmbH(德国)的这类喷嘴,例如,在工业中广泛用于在粘接之前预处理基底。缺点是间接处理,该无放电的间接处理是效率较低的,因此具有降低的幅面速度。但是,圆形喷嘴的常规装配形式特别适用于处理窄幅面的产品,例如幅宽为几厘米的胶带。

[0064] 市场上存在多种等离子体发生器,它们在等离子体发生技术、喷嘴几何结构、和气体氛围方面不同。尽管处理在包括效率等几种因素方面不同,但基本效果通常类似并且首

要由使用的气体氛围决定。等离子体处理可以在不同的气氛中进行,本发明使用氮气、二氧化碳、或惰性气体、或至少两种这些气体的混合物以构成适当的气氛。

[0065] 原则上也可以将气氛与涂布或聚合组分混合,所述组分的形式为气体(例如乙烯)或液体(作为气溶胶的雾化形式)。对适当的气溶胶没有实质上的限制。间接操作的等离子体技术特别适于使用气溶胶,因此不存在电极淤塞的危险。

[0066] 由于等离子体处理的效果在性质上是化学的且焦点在改变表面化学上,以上描述的方法也可以描述为化学-物理处理方法。尽管细节上可能存在不同,但是针对本发明的目的没有强调特定的技术,不管是在等离子体产生性质方面还是在构造的模式方面都没有强调特定的技术。

[0067] 本说明书中的等离子体预处理表示大气压力等离子体预处理。在本说明书定义的大气压力等离子体是电活化的、均匀的、反应性气体,其未处于热平衡中,其中压力接近于环境压力。作为放电结果以及作为电场中电离过程的结果,气体被活化,在气体组分中产生高度激发态。所用气体或气体混合物称为工艺气体。原则上,也可以将等离子体气氛与气体或气溶胶形式的涂布或聚合组分混合。

[0068] 术语“均匀的”事实上表示在待处理的基底表面上没有不连续的、不均匀的放电通道碰撞(但是它们可能存在于发生空间中)。

[0069] 限定“不处于热平衡中”表示离子的温度可能不同于电子的温度。在热产生的等离子体的情况下,这些将处于平衡(关于此,也参见,例如,Akishev et al., Plasmas and Polymers, vol. 7, No. 3, Sept. 2002)。

[0070] 关于氮气、二氧化碳、或惰性气体、或这些气体中至少两种的混合物的本发明气氛,应该确保在该气氛中存在的残留氧气的分率为0,或至少仅为极小分率。目标氧气分率不大于1000ppm,优选为不大于100ppm,更优选为不大于10ppm。

[0071] 电晕处理的强度报告为以 $[Wmin/m^2]$ 计的“剂量”,其中剂量 $D=p/b*v$,其中 P =电功率 $[W]$, b =电极宽度 $[m]$, v =幅面速度 $[m/min]$ 。

[0072] 电晕预处理优选以1至150W*min/ m^2 的剂量进行。特别优选的是10至100W*min/ m^2 的剂量,更特别为20至80W*min/ m^2 的剂量。

[0073] 层A的与层B接触的表面的电晕预处理或等离子体预处理优选在层A的已经化学交联的状态进行,换言之在当借助于热引发进行的交联反应已经前进至层A不再可熔的程度时的时间点进行。但是,在该时间点,交联必须不可已经完全结束,尽管它可以这样。已经出乎意料地表明,当电晕预处理或等离子体预处理已经在达到交联状态之后进行时,层A和B之间的固定是特别好的并且能够负担不同的载荷。

[0074] 根据本发明,层A和层B彼此直接接触。这表示在层A的与层B直接接触的电晕预处理或等离子体预处理的表面之间,没有附接或坐落于那里的任何另外的、进一步的物质或层。因此,直接接触使得无需另外的粘合剂、PSA、促进粘合的物质、或在层A和层B之间坐落或引入的其它物质。层A和层B之间的直接接触通过常规加衬或层压过程产生,优选在室温产生。加衬或层压过程优选直接在电晕预处理或等离子体预处理之后在层A的表面进行,其中层A没有预先衬有隔离衬垫,以及如果呈幅面形式层A没有封装在隔离衬垫中并卷起。理想地,在层A表面的电晕预处理或等离子体预处理和加衬或层压过程之间仅耗时几秒钟。

[0075] 层B(即,与层A直接接触的基于热塑性聚合物的层)的表面在产生该接触之前可以

是空气电晕预处理的。

[0076] 为获得与难以粘合表面的最佳粘结,例如,粘结至低能量表面如聚乙烯或聚丙烯、或粘结至某些涂布的表面如某些类型的清漆,层A的不与层B直接接触的表面可以与进一步的层(层C,图2)或与进一步的层序列(层序列D,图3)直接接触,层序列的外层是PSA层(层E,图3),这在该情况下针对特定用途而设计。层序列(D)可能必须按一定次序,例如,以获得本发明的外部层、压敏粘合剂层(E)和本发明的层A之间的最佳固定,以便于防止迁移现象,或者以便于制得极平的压敏粘合剂表面。因此,层序列中的单独层可以是,例如,促进粘附的层,阻隔层,或平滑层(smoothing layers)。针对实现与难以粘合表面的最佳粘附的目的,胶带的外部的压敏粘合剂表面可以同样是电晕处理或等离子体处理的。

[0077] 具有第一外部压敏粘合剂面和第二外部可热交联的面的本发明的双面胶带包括至少两层产品构造,该产品构造包括层A和B,如图1所示,其中层A是通过热引发而化学交联的PSA层,或为通过热引发而化学交联的压敏粘合剂载体层,层B是基于热塑性聚合物的层,其中层A和层B彼此直接接触,层A的与层B直接接触的表面已经过电晕预处理或等离子体预处理,特征在于电晕预处理或等离子体预处理在氮气氛围中、二氧化碳氛围中、或惰性气体氛围中,或这些气体中至少两种的混合物的氛围中进行,该胶带表现出突出的产品性质的组合,例如这些性质的组合不可由本领域技术人员所预见。因此,胶带具有高的内部粘合强度,换言之层A和B之间的高粘合强度。粘合强度的高度使得,如在剥离试验或剪切试验过程中,胶带上的破坏性载荷通常不会导致层A和B之间的开裂。相反,一般而言,在层A内存在材料的破裂或—根据使用的基底和根据使用的PSA—在胶带和粘合的基底之间存在粘合失效。在以下情况也是如此,当胶带如预定的已经在例如150℃至200℃的温度热层压到基底上时。这对层A和B之间的粘合强度没有不利影响。在热和湿条件下的处理之后,例如在85℃和85%相对湿度的条件下的两周储存之后,保持了高粘合强度,正如其在交替条件下储存两周之后也是如此,所述交替条件的循环为4小时的-40℃,4小时的加热/冷却,4小时的80℃/80%相对湿度。此外,破坏性试验在升高的温度例如在70℃进行时,保持了粘合强度。条件是测试温度不超过层B的熔融温度。

[0078] 本发明的双面胶带的制备方式使得PSA的聚合或压敏粘合剂载体层的聚合以及它们的交联在除涂布之外的过程中进行。以这种方式,可以呈现具有高涂布速度的非常经济的生产操作。

[0079] 此外,本发明的双面胶带可以有利地在非常厚的层中制备以及使用发泡的层制备。因此,胶带能够进行,例如,间隙闭合密封功能或贡献于噪声抑制。

[0080] 使用本发明的双面胶带,可以实现非常高的粘合强度,为50N/cm或更大。也可以获得非常高的剪切强度。对此的贡献可能非常有利地来自于发泡,以及来自于可实现的高厚度。

[0081] 使用本发明的双面胶带,制得的复合制品可以包括该胶带和制品,该制品由热塑性聚合物、由EPDM、或由另一种橡胶状材料制成。

[0082] 本发明的双面胶带适于粘接EPDM的型材或另一种橡胶状材料的型材。

[0083] 以下实施例意在更详细地描述本发明,而没有任何限制本发明的意图。

[0084] 以下的测试方法用于提供根据本发明制备的样本的简要特征:

[0085] 剥离强度

[0086] 剥离强度根据PSTC-101测定。测定在23℃+/-1℃温度和50%+/-5%相对湿度的测试条件下进行。组件由本发明的胶带和根据用于层B的热塑性聚合物选择的测试基底制备。测试基底总是选自对应于用于层B的特定热塑性聚合物的相同类型的聚合物。其中,例如,层B的热塑性聚合物是聚氨酯,因此,也选择热塑性聚氨酯测试基底。另外,在聚丙烯产品的情况下,得自Meteor Gummiwerke的具有不同肖氏A硬度的商业EPDM型材用作测试基底。

[0087] 组件通过将本发明的胶带通过其层B热层压到测试基底上制备。所需的温度使用热空气鼓风机产生并取决于用于层B的热塑性聚合物。

[0088] 将铝条安装在层A上。用靠近基底的解剖刀(scalpel)切割本发明的胶带然后将其与铝条一起夹在拉伸测试机器的钳夹上。在从侧面看像是横卧的“T”的几何构造中使用橡胶状基底进行撕开或剥离。当使用实心坚硬的基底时,以90°的角度进行剥离。剥离速率为300nm/min。

[0089] 目的是确定在层A和B之间的组件中是否存在薄弱点,或在层内是否存在失效,以及失效力的程度。

[0090] 剪切试验

[0091] 剪切试验试验规范PSTC-107进行。试验样本如下制备:将两个本发明的胶带条经由它们的层D通过热层压使用热空气鼓风机焊接,从而制得双面压敏胶带样本。将该双面压敏胶带样本粘合在两个钢板(不锈钢302,根据ASTM A666;50mm×125mm×1.1mm,光亮退火表面;表面粗糙度50±25mm表示偏离基线的数学偏差)之间,用2kg重量按压四次,然后使其包里有持续恒定的剪切载荷,选择该剪切载荷使得胶带样本在相对长的时间之后失效。确定在组件的层A和B之间是否存在薄弱点,或者在层内是否发生失效,以及以分钟计的握力(holding power)的长度。

[0092] 每种情况下的粘合区域为13×20mm²。该粘合区域上的剪切载荷为2kg。测量在室温(23℃)进行,在一些情况下也在70℃进行。

[0093] 老化特征

[0094] 使正如针对剥离强度测量所制备的本发明胶带和基底的组件在所选条件下经受储存,以便于确定老化特征。

[0095] 储存a):在85℃和85%相对湿度的条件下进行两周的储存

[0096] 储存b):使用以下循环,在循环条件下进行两周的储存:4小时的-40℃,4小时的加热/冷却,4小时的80℃/80%相对湿度。

[0097] 当储存时间结束时,使样品进行剥离强度试验。

[0098] 静态玻璃化转变温度

[0099] 静态玻璃化转变温度通过动态扫描量热法根据DIN53765测定。玻璃化转变温度T_g的数值基于根据DIN53765:1994-03的玻璃化转变温度值T_g,除非在任何具体情况下另外指出。

[0100] 分子量

[0101] 平均分子量M_w和平均分子量M_n、和多分散性D通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定。使用的洗脱液为含有0.1体积%三氟乙酸的THF。测量在25℃进行。使用的预备柱为PSS-SDV,5μm,10³Å(10⁻⁷m),ID8.0mm×50mm。分离使用以下的柱进行:柱PSS-SDV,5μm,10³Å(10⁻⁷m),105Å(10⁻⁵m),和10⁶Å(10⁻⁴m),各自具有ID8.0mm×300mm。样品浓度为4g/l,流动速率为1.0ml/分

钟。测量相对于PMMA标样进行。

[0102] 用于制备聚丙烯酸酯PSA的原料如下：

[0103]

化学化合物	商业名称	制造商	CAS No.
二(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯	Perkadox 16	Akzo Nobel	15520-11-3
2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈), AIBN	Vazo 64	DuPont	78-67-1
2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)	Vazo 67	DuPont	13472-08-7
季戊四醇四缩水甘油醚	Polypox R16 =	UPPC AG	3126-63-4
3,4-环氧环己烷羧酸 3,4-环氧环己基甲基酯	Uvacure 1500	Cytec Industries Inc.	2386-87-0
三亚乙基四胺	Epikure 925	Hexion Specialty Chemicals	112-24-3
微球(MB)(干燥未膨胀的微球, 直径为 9 至 15 μm , 膨胀起始温度为 106 至 111°C, TMA 密度 $\leq 25 \text{ kg/m}^3$)	Expancel 051 DU 40	Expancel Nobel Industries	
蒽烯-酚类树脂(软化点 110°C; $M_w=500$ 至 800 g/mol; $D=1.50$)	Dertophene T110	DRT resins	25359-84-6
丙烯酸正丁酯	n-Butyl acrylate	Rohm & Haas	141-32-2
丙烯酸	Acrylic acid, pure	BASF	79-10-7
丙烯酸 2-乙基己基酯		Brenntag	103-11-7
丙烯酸甲酯		BASF	96-33-3

[0104] 微球的膨胀能力可以通过TMA密度[kg/m^3]的测定(得自Mettler Toledo的Stare Thermal Analysis System;加热速率为20°C/min)描述。该TMA密度是在微球塌陷之前在限定的温度 T_{max} 在大气压下的最小可实现的密度。

[0105] 实施例丙烯酸酯PSA1(在实施例中缩写为:AC1)如下制备:向常规用于自由基聚合的反应器中装入54.4kg的丙烯酸2-乙基己基酯,20.0kg的丙烯酸甲酯,5.6kg丙烯酸,和53.3kg的丙酮/异丙醇(94:6)。在已使氮气通过反应器45分钟之后,在搅拌下,将反应器加热至58°C,并将在400g丙酮中的溶液中的40g Vazo67加入其中。然后将外部加热浴加热至75°C,使反应在该外部温度恒定地进行。在1小时之后,添加另外40g的Vazo67(其在400g丙酮中的溶液中),在4小时之后用10kg丙酮/异丙醇混合物(94:6)稀释批料。

[0106] 在5小时之后以及再次在7小时之后,使用120g部分的二(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯重复引发,在每种情况下为在400g丙酮中的溶液中。在22小时的反应时间之后,停止聚合反应,使批料冷却至室温。产物的固含量为55.9%,在浓缩挤出机中在减压下不含溶剂(残留溶剂含量 ≤ 0.3 重量%)。所得聚丙烯酸酯的K值为58.8,平均分子量 $M_w=746000 \text{ g/mol}$,多分散性 $D(M_w/M_n)=8.9$,和静态玻璃化转变温度 $T_g=-35.6^\circ\text{C}$ 。

[0107] 将该基础聚合物在进料器挤出机(单螺杆运输挤出机,得自Troester GmbH & Co.KG,Germany)中熔融,并将其以聚合物熔体的形式通过该挤出机经由可加热的软管运输进得自Entex(Bochum)的星型辊式挤出机。然后经计量口添加熔融的树脂Dertophene T110,得到树脂浓度为28.3重量%的熔体。也添加交联剂Polypox R16。其在熔体中的浓度为0.14重量%。将所有的组分混合以形成均匀的聚合物熔体。

[0108] 借助于熔体泵和可加热的软管,将聚合物熔体转移至双螺杆挤出机(得自Berstoff)。在那里加入加速剂Epikure925。其在熔体中的浓度为0.14重量%。然后将整个聚

合物混合物在真空罩(vacuum dome)中在175毫巴的压力脱去所有气体内含物。在真空区域下游,借助于混合元件将微球计量到并均匀混入到聚合物混合物中。它们在熔体中的浓度为0.7重量%。将所得熔体混合物转移至模头。

[0109] 在从模头离开之后,换言之在压降之后,引入的微球经历膨胀,其中压降产生聚合物材料的无剪切冷却。这得到发泡的聚丙烯酸酯PSA,然后使用辊式压延机使其成型得到厚度为0.8mm的幅面形式,并将其封装在双面硅化的隔离膜(50 μ m,聚氨酯)中,而化学交联反应继续进行。在卷起之后,将膜在室温储存至少两周,然后进一步用于根据本发明的胶带生产。

[0110] 实施例聚丙烯酸酯PSA2(在实施例中缩写为:AC2)如下制备:

[0111] 向常规用于自由基聚合的100l玻璃反应器中装入4.8kg丙烯酸,11.6kg丙烯酸丁酯,23.6kg丙烯酸2-乙基己基酯,和26.7kg丙酮/汽油60/95(1:1)。在氮气已经通过反应器45分钟之后,在搅拌下,将反应器加热至58 $^{\circ}$ C并加入30g的AIBN。然后,将外部加热浴加热到75 $^{\circ}$ C,并使反应在该外部温度恒定进行。在1小时的反应时间之后,加入另外30g的AIBN。在4小时和8小时之后,每次用10.0kg丙酮/汽油60/95(1:1)混合物稀释批料。为减少残留的引发剂,在8小时之后和再次在10小时之后添加90g部分的二(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯。在24小时的反应时间之后,停止聚合反应,使批料冷却至室温。然后将聚丙烯酸酯与0.2重量%交联剂Uvacure[®] 1500共混,用丙酮稀释至30%的固含量,然后由溶液涂布到双面硅化隔离膜上(50 μ m,聚酯)(涂布速度为2.5m/min,烘道15m,温度:区域1:40 $^{\circ}$ C,区域2:70 $^{\circ}$ C,区域3:95 $^{\circ}$ C,区域4:105 $^{\circ}$ C)。厚度为50 μ m。在卷起之后,将膜在室温储存至少两周,然后进一步用于根据本发明的胶带生产。

[0112] 作为实例关于它们的组成和制备方法描述的聚丙烯酸酯PSA全面地描述于DE102010062669。该说明书的公开内容因此通过参考明确地并入本说明书的公开内容。

[0113] 用于制备聚氨酯PSA的原料如下:

[0114]

商业名称	化学基础	中值数均摩尔 质 量 M_n (g/mol)	OH 值或 NCO 值 (mmol OH/kg 或 mmol NCO/kg)	制造商/厂商
Voranol P 400 [®]	聚丙二醇, 二醇	400	4643	Dow
Voranol CP 6055 [®]	聚丙二醇, 三醇	6000	491	Dow
MPDiol [®]	2-甲基-1,3-丙二醇	90.12	22193	Lyondell
Vestanat IPDI [®]	异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)	222.3	8998	Degussa
Desmodur W [®]	二环己基甲烷二异氰	262	7571	Bayer

[0115]

	酸酯(IIMDI)			
Coscat 83 [®]	三新癸酸铋 CAS No. 34364-26-6			Caschem

[0116] 实施例聚氨酯PSA(在实施例中缩写为:PU1)如下制备:

[0117] 首先,将压敏粘合性的羟基官能化的聚氨酯热熔融预聚物如下制备:均匀混合,由此使以下起始材料按所示比例进行化学反应:

[0118]

起始材料	重量含量 (重量%)	OH 基团数目彼此之 间的百分比率	含OH基团分子彼此 之间的百分比率(理 想化的)*	所有官能化的分子 彼此之间的百分比 率(理想化的)*
Voranol P 400	21.7	42.0	43.4	22.5
Voranol CP 6055	48.9	10.0	6.9	3.6
MP Diol	5.2	48.0	49.7	25.7
Coscat 83	0.1			
Vestanat IPDI	24.1			48.2
总计	100.0	100.0	100.0	100.

[0119] 表2:羟基官能化的聚氨酯热熔融聚合物,实施例1的组成

[0120] *由起始材料的重量含量和OH值或NCO值计算,遵循高度理想化的假设,即Voranol P400的官能度精确为2,以及Voranol CP6055的官能度精确为3。

[0121] 首先,除了MP Diol和Vestanat IPDI之外,将所有列出的起始材料在70℃的温度在100毫巴的压力混合1.5小时。然后历时15分钟将MP Diol混入,然后同样历时15分钟混入Vestanat IPDI。反应的热量使得混合升温至100℃,在该点将其转移至储存容器。

[0122] NCO/OH比率为0.90。理论胶凝点计算为0.91。

[0123] 所得预聚物在室温为固体,在稠度方面为橡胶状的和压敏的粘合剂(本身粘性)。在室温(23℃)的复数粘度 η^* 为18000Pas,在70℃的复数粘度 η^* 为210Pas。[0124] 重均中值摩尔质量 M_w 为120000g/mol,中值数均摩尔质量 M_n 为17600g/mol。

[0125] 所得预聚物为可熔的。

[0126] 为制备通过热引发而化学交联的压敏粘合剂载体层,将预聚物连续地供入至预加热到80℃的双螺杆挤出机中。在相同时间和在相同位置,将交联剂连续计量进双螺杆挤出机。使用的交联剂为Desmodur W(二环己基甲烷二异氰酸酯)。

[0127] 确定总的NCO/OH比率为1.05。

[0128] 因此,混合比率如下:

[0129] 100重量份预聚物:4.54重量份Desmodur W。

[0130] 混合和运输连续进行。挤出物从挤出机出现所需的时间为约2分钟。

[0131] 将挤出物直接供入至两辊式施涂器,其中将挤出物在两个收敛的双面硅化聚酯片材之间涂布,由此使其成型以形成膜。膜的厚度为0.8mm。在冷却至室温之后,在预先将两个硅化聚酯片材之一移除之后,将膜卷起。将卷起的膜在室温储存至少两周,然后进一步用于根据本发明的胶带生产。在1rad/sec和23℃的G'为120000Pa,在1rad/sec和23℃的G''为90000Pa,在10rad/sec和23℃的G'为360000Pa,以及在10rad/sec和23℃的G''为200000Pa。

[0132] 以下热塑性聚合物用于制造层B:

[0133]

实施例中的名称	商业名称	制造商	制造商描述
TP1	Polypropylene BA 110 CF	Borealis	异相聚丙烯共聚物, 不含增滑剂或抗粘连添加剂, DSC 熔融温度: 158°至 162°C
TP2	Polypropylene BHC 5012	Borealis	异相聚丙烯共聚物, 不含增滑剂或抗粘连添加剂, DSC 熔融温度: 158°至 162°C
TP3	Desmomelt 530	Bayer	具有极低热塑性的高度结晶的弹性聚氨酯, 最小活化温度为约 55°C
TP4	Epacol TK 42	Epaflex	具有高结晶度的热塑性聚氨酯, 活化温度: 55°至 60°C
TP5	Platamid M 1276 T	Arkema	粒料形式的尼龙类型的高分子量共聚酰胺, m.p. 110°至 115°C(DIN 53736, 方法 A)

[0134] 得到各自厚度为50μm的膜的成型操作使用常规单螺杆挤出机进行。在聚丙烯BA110CF的情况下,由其制得的膜获自Renolit AG,Salzgitter。该膜已经通过Renolit进行空气电晕预处理。

[0135] 层A的物理处理在卷对卷式工艺中进行,其中电晕装置的特征是具有常规DBD构造的得自Vetaphone A/S(丹麦)的Corona-Plus发生器。使用插入盒,其具有0.6m宽的金属-电极刀片和接地的有机硅包覆的辊。电极与辊的距离为2.0mm。处理使用20m/min的幅面速度进行。电极外壳用各自的工艺气体浸没,其中气体流速为20m³/h。工艺气体气氛的残留氧气含量总是<10ppm氧气。

[0136] 作为替代物,也可以不受限制地使用另一种可商购的装置,用于用工艺气体电晕进行处理,例如以名称Aldyne™得自SOFTAL Corona&Plasma GmbH(德国)的装置。

[0137] 可替换地,至少在氮气氛围中,层A的相应物理预处理也可以使用均匀的间接的大气压力等离子体进行。针对该目的,可以使用得自Plasmatrete GmbH(Steinhagen)的FG5001实验室装置,其配有RD1004旋转喷嘴,层A的通行速率(幅面速度)为5m/min,与层A表面的距离为10mm。未发现显著的差异。

[0138] 为制备本发明的双面胶带,将制得的交联的PSA层和热塑性聚合物层按以下方式彼此组合,并在PSA层的物理预处理之后在工艺气体氛围中使其彼此通过在室温的层压接触。

[0139] 实施例

[0140]

	层 A	层 B	层 C	工艺气体	电晕剂量 (W*min/m ²)
实施例 1	AC 1	TP 1		氮气	35
实施例 2	AC 1	TP 1		氮气	70
实施例 3	AC 1	TP 1		二氧化碳	35
实施例 4	AC 1	TP 1		二氧化碳	70
实施例 5	AC 1	TP 1		氩气	35
实施例 6	AC 1	TP 1		氩气	70
实施例 7	AC 1	TP 2		氮气	35
实施例 8	AC 1	TP 2		氮气	70
实施例 9	AC 1	TP 3		氮气	35
实施例 10	AC 1	TP 3		氮气	70
实施例 11	AC 1	TP 4		氮气	35
实施例 12	AC 1	TP 4		氮气	70
实施例 13	AC 1	TP 5		氮气	35
实施例 14	AC 1	TP 5		氮气	70
实施例 15	PU 1	TP 1	AC 2	氮气	35

[0141]

实施例 16	PU 1	TP 1	AC 2	氮气	70
实施例 17	PU 1	TP 1	AC 2	二氧化碳	35
实施例 18	PU 1	TP 1	AC 2	二氧化碳	70
对比实施例 1	AC 1 未交联的	TP 1		氮气	70
对比实施例 2	AC 1	TP 1		空气	70

[0142] 测试结果:

[0143] 剥离强度:在剥离强度试验中,在实施例1至18中,在层A内总是存在内聚失效。在实施例7中,在少数的样本中,主要存在内聚失效,而在层A和B之间存在微小(约10%)比例的粘合失效。在实施例1至14中,导致层A内聚失效的力,即,分离力,为25至30N/cm。

[0144] 在实施例15至18中,分离力为38至42N/cm。

[0145] 在对比实施例1和2中,在层A和B之间存在粘合失效。

[0146] 在确定老化特征的a)和b)阶段之后,在实施例1至18中在层A内同样总是存在内聚失效,但是分离力相对于以上报告的数值降低了20%至30%。

[0147] 剪切试验:在该剪切试验中,在实施例1至18中,在层A内总是存在内聚失效。在实施例1至14中,在室温的保持力(holding power)为100至500分钟。在实施例15至18中,在室温的保持力为2500至10000分钟。实施例15至18也在70℃测试。在层A内也存在内聚失效。保持力为200至400分钟。

[0148] 在对比实施例1和2中,在层A和B之间存在粘合失效。

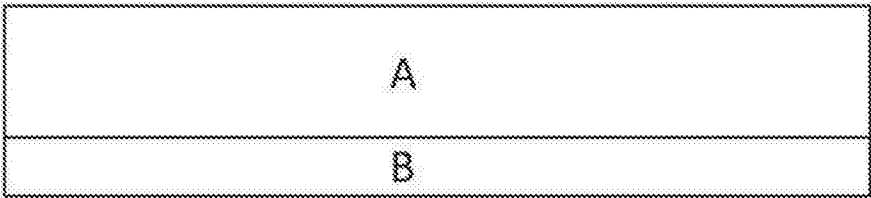


图1

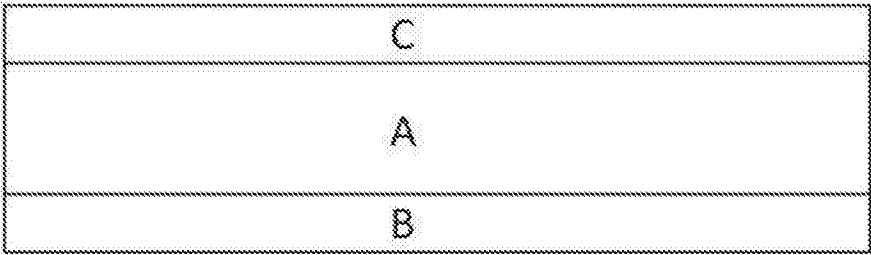


图2

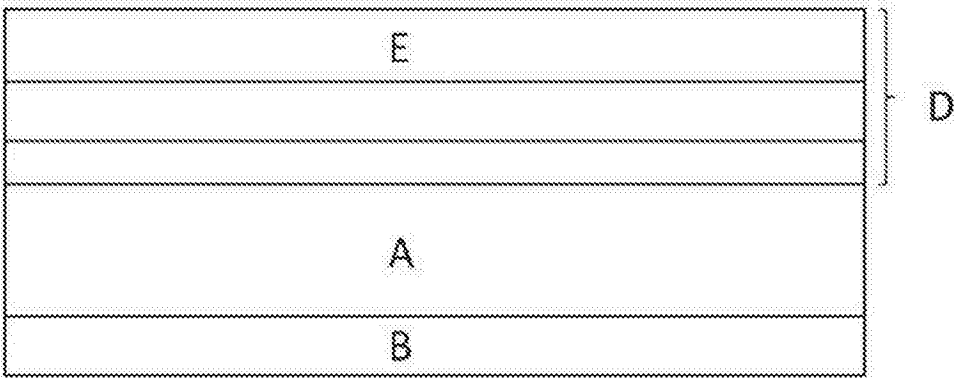


图3