



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103201353 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 10

(21) 申请号 201180053955. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 11. 09

C09J 123/22 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09J 7/02 (2006. 01)

61/414, 043 2010. 11. 16 US

13/282, 500 2011. 10. 27 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 05. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/059862 2011. 11. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02012/067902 EN 2012. 05. 24

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 李海承 J·查特吉

G·A·考德威尔 B·N·加德姆

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会

权利要求书2页 说明书15页

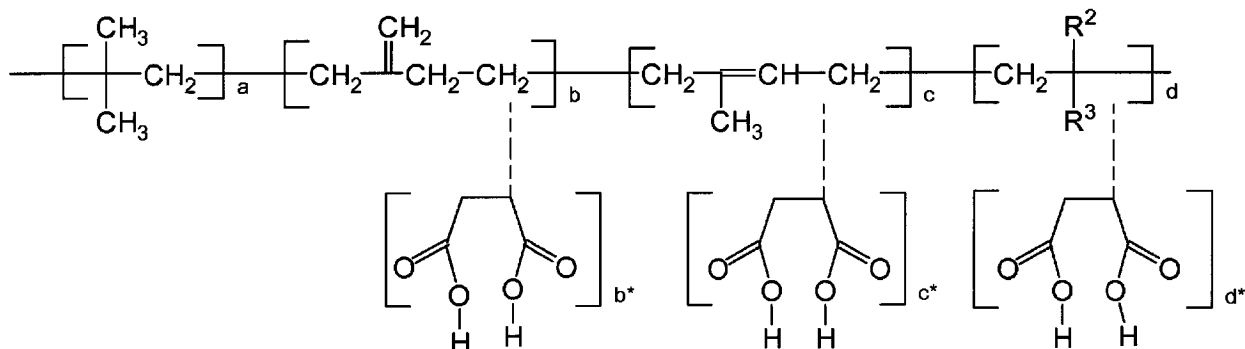
(54) 发明名称

离子交联聚(异丁烯)粘合剂聚合物

(57) 摘要

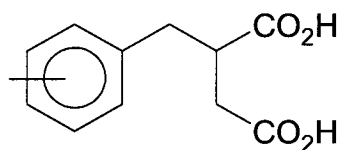
本发明的粘合剂(共)聚合物包含:具有琥珀酸酯侧基的异丁烯共聚物和任选的增粘剂。琥珀酸侧基与相邻的琥珀酸基之间形成氢键,从而使异丁烯共聚物发生离子交联。

1. 一种粘合剂组合物,包含:a) 具有琥珀酸侧基的异丙烯共聚物和 b) 任选的增粘剂。
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包括大于 0 重量%但小于 20 重量%的具有琥珀酸侧基的聚合单体单元。
3. 根据权利要求 2 所述的粘合剂组合物,其中具有琥珀酸侧基的所述异丁烯共聚物可以用下列化学式表示:

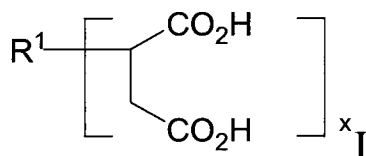


其中, a 至少为 20, 并且 b、c 和 d 中的至少一者至少为 1, R^2 为 H 或 CH_3 , R^3 为烷基、芳基或它们的组合, 并且 b^* 、 c^* 和 d^* 分别代表 b、c 和 d 单体单元由所述琥珀酸侧基取代的比率。

4. 根据权利要求 3 所述的粘合剂组合物,其中所选择的“b”和“c”或“d”须使共聚物中包含 1 重量%至 20 重量%的所述相应单体单元。
5. 根据权利要求 3 所述的粘合剂组合物,其中 $b^*+c^*+d^*$ 等于所述异丁烯共聚物的重复单元的 1%至 5%。
6. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,每 100 重量份所述共聚物包含大于 0 重量份至 150 重量份的所述增粘剂。
7. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,每 100 重量份所述共聚物包含 10 重量份至 100 重量份的所述增粘剂。
8. 根据权利要求 2 所述的粘合剂组合物,其中所述琥珀酸侧基为



9. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中具有琥珀酸侧基的所述异丁烯共聚物可以用下列通式表示:



其中

R^1 代表具有至少 20 个重复单元的聚异丁烯,下标 x 代表重复单元由琥珀酸基取代的比率。

10. 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 1%至 5%的重复单元由琥珀酸基所取代。

11. 根据权利要求 1 所述的交联粘合剂组合物。
12. 一种制品,其包括:
基底 ;和
涂覆在所述基底的至少一个表面上的权利要求 1 所述的压敏粘合剂。
13. 根据权利要求 12 所述的制品,其中所述基底为聚合物薄膜基底。
14. 根据权利要求 12 所述的制品,其中所述基底为非织造基底。
15. 根据权利要求 1 所述的粘合剂,其中具有酸酐侧基的所述异丁烯共聚物的制备方法为 :将马来酸酐通过自由基加成到聚异丁烯上,然后进行水解。
16. 根据权利要求 15 所述的粘合剂,其中所述聚异丁烯为卤代聚异丁烯。
17. 根据权利要求 16 所述的粘合剂,其中所述卤代聚异丁烯为卤代异丁烯 - 甲基苯乙烯共聚物或卤代异丁烯 - 异戊二烯共聚物。
18. 根据权利要求 15 所述的粘合剂,其中所述聚异丁烯为非卤代聚异丁烯。

离子交联聚（异丁烯）粘合剂聚合物

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求于 2010 年 11 月 16 日提交的美国临时专利申请 No. 61/414043 的优先权,该专利的公开内容全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及由异丁烯共聚物制备的压敏粘合剂和粘合密封剂,以及由其制备的条带制品。压粘合剂的特征在于显示出粘合和内聚特性的总体平衡以及对低表面能基材超常的粘附力。

背景技术

[0004] 压敏条带在家庭和工作场所中几乎随处可见。在压敏条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结合。以此方式,压敏条带构成了完整自持的结合系统。

[0005] 根据压敏条带协会,已知压敏粘合剂 (PSA) 具有以下性质:(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,使其可干净地从粘附体上移除。已发现的可很好地用作 PSA 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,该粘弹特性可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℃)下是发粘的。PSA 不包括仅具有粘性或仅能够附着到某种表面上的组合物。

[0006] 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通常用于表征 PSA 的诸性质的平衡。

[0007] 随着多年来压敏条带使用的扩展,性能要求已变得更加苛刻。例如,原来预期用于在室温下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。所谓的高性能压敏条带是能够在高温下支撑负载达 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,要同时保持高水平的粘着力和粘附力,从而保持前述各种性能的平衡。

[0008] 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,并高于粘性的 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,并且本身不可用作 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

[0009] 本发明的粘合剂（共）聚合物包含：a) 具有琥珀酸酯侧基的异丁烯共聚物和任选的增粘剂。暴露于水或湿气中时，琥珀酸酯侧基将水解为琥珀酸侧基，相邻的琥珀酸侧基之间可以形成氢键，从而与异丁烯共聚物发生离子交联。

[0010] 一方面，压敏粘合剂由异丁烯与至少一种具有琥珀酸酯或酸酐侧基的单体的共聚反应产物组成，琥珀酸酯或酸酐侧基可以水解为琥珀酸侧基。

[0011] 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，并且还符合 Dahlquist 标准；即，频率为 1Hz 时，粘合剂在涂敷温度（通常室温）下的模量小于 3×10^6 达因 / 厘米。

[0012] 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表面进行粘合剂粘合方面带来了一定的挑战。

[0013] 当考虑到粘合剂条带时，压敏粘合剂（PSA）条带是最容易使用的，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。另外，大部分 PSA 不适用于需要在高温下具有良好内部（内聚）强度的应用。例如，加热时橡胶 - 树脂 PSA 往往发生软化和降解。基于包含苯乙烯的嵌段共聚物的 PSA 在加热时也不会保持良好的内部强度，因为苯乙烯具有低 T_g ，所以在适度高温下会发生软化。目前通过在基材上用极性液体打底然后再涂敷 PSA 来实现与低表面能表面的粘合。即使在这两个步骤的处理之后，现有的 PSA 还是不能满足客户要求。需要开发成本有竞争力但仍具有最佳性质的无底漆 LSE PSA。

[0014] 最近，聚异丁烯（PIB）被认为是用于低表面能（LSE）粘合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 通常包含即使在通常的室温下也会散发气味的单体材料，这使得丙烯酸酯 PSA 条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。

[0015] 本发明的粘合剂组合物提供了改进的压敏和热熔粘合剂组合物，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，例如胶带和密封剂。

[0016] 如本文所用

[0017] “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。

[0018] “亚烷基”是指具有一至约十二个碳原子的饱和二价烃基或具有三至约十二个碳原子的支链饱和和二价烃基，如亚甲基、亚乙基、亚丙基、2-甲基亚丙基、亚戊基、亚己基等。

[0019] “烯基”是指具有一至约十二个碳原子的不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。

[0020] “芳基”是指单价芳烃基,例如苯基、萘基等。

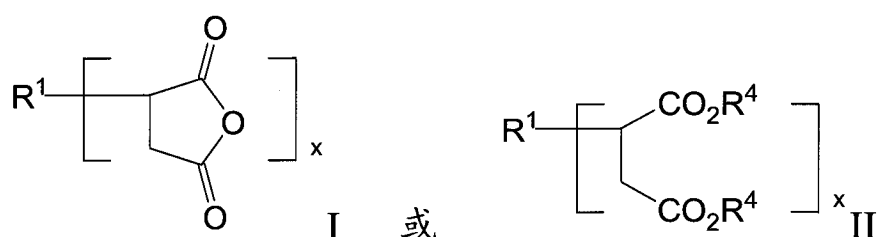
[0021] “亚芳基”是指多价芳烃基,例如亚苯基、萘基等。

[0022] “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。

具体实施方式

[0023] 本发明的粘合剂(共)聚物包含:a)具有琥珀酸侧基的异丁烯共聚物和b)任选的增粘剂。具有琥珀酸侧基的异丁烯共聚物可以通过马来酸酐或富马酸酯或琥珀酸酯与异丁烯共聚物的自由基加成反应制备。此类自由基加成反应可以形成复杂的取代产物混合物,该取代产物包括马来酸酐的夺氢产物、 β -解聚产物或自由基聚合产物。此类复杂的加成产物可以用下列化学通式表示:

[0024]



[0025] 其中 R^1 代表具有至少 20 个重复单元的聚合型异丁烯,下标 x 代表由环状酸酐或酯基取代的重复单元比率, R^4 为烷基或芳基。通常,异丁烯共聚物中 1% 至 5% 的重复单元将由环状酸酐基团取代。

[0026] 化学式 I 和化学式 II 所示的取代聚异丁烯可以由马来酸酐(或富马酸酯或马来酸酯)与卤代 PIB 的自由基加成反应制备,包括卤代异丁烯-甲基苯乙烯共聚物、卤代异丁烯-异戊二烯共聚物和非卤代聚异丁烯(如丁基橡胶)。多种卤代聚异丁烯可以商购获得,但另一方面,非卤代聚异丁烯也可以卤化,随后进行取代。这些材料中的卤素部分允许引入烯键式不饱和侧基。非卤代聚异丁烯同样可以官能化,在官能化过程中,通常在聚合物链的烯丙基处生成自由基。

[0027] 在一些实施例中,化学式 I 和化学式 II 所示的取代聚异丁烯可以由马来酸酐(或富马酸酯或马来酸酯)与非卤代聚异丁烯的自由基加成反应制备。非卤代聚异丁烯为共聚物,该共聚物包含异丁烯重复单元和少量的衍生自另一单体(例如苯乙烯、异戊二烯、丁烯或丁二烯)的单元。这些共聚物通常包含至少 90 重量%的聚异丁烯共聚物,该聚异丁烯共聚物由异丁烯重复单元形成。示例性的共聚物包括与异戊二烯共聚的异丁烯。

[0028] 异丁烯的起始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琥珀酸酯侧基。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(BASFAG))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不饱和侧基。共聚物还包括大部分异丁烯与

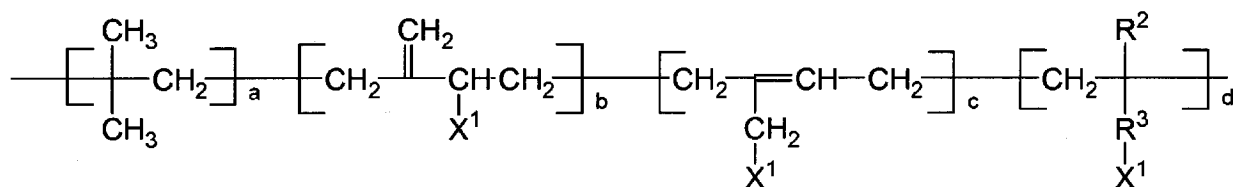
正-丁烯或丁二烯的共聚物,其可以随后通过改性以包含不饱和侧基。在一些实施例中,可以使用共聚物的混合物,即,第一聚异丁烯包含异丁烯的均聚物,而第二聚异丁烯包含丁基橡胶,或者第一聚异丁烯包含丁基橡胶,而第二聚异丁烯包含异丁烯的共聚物,随后进行改性。还可以想到异丁烯均聚物和改性的聚(异丁烯)的共混物。

[0029] 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。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。对甲基苯乙烯中的部分对位甲基可以发生溴化,形成与马来酸酐发生后续自由基引发和加成的位点。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。

[0030] 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。

[0031] 聚异丁烯可以发生卤化或非卤代,形成下列结构:

[0032]



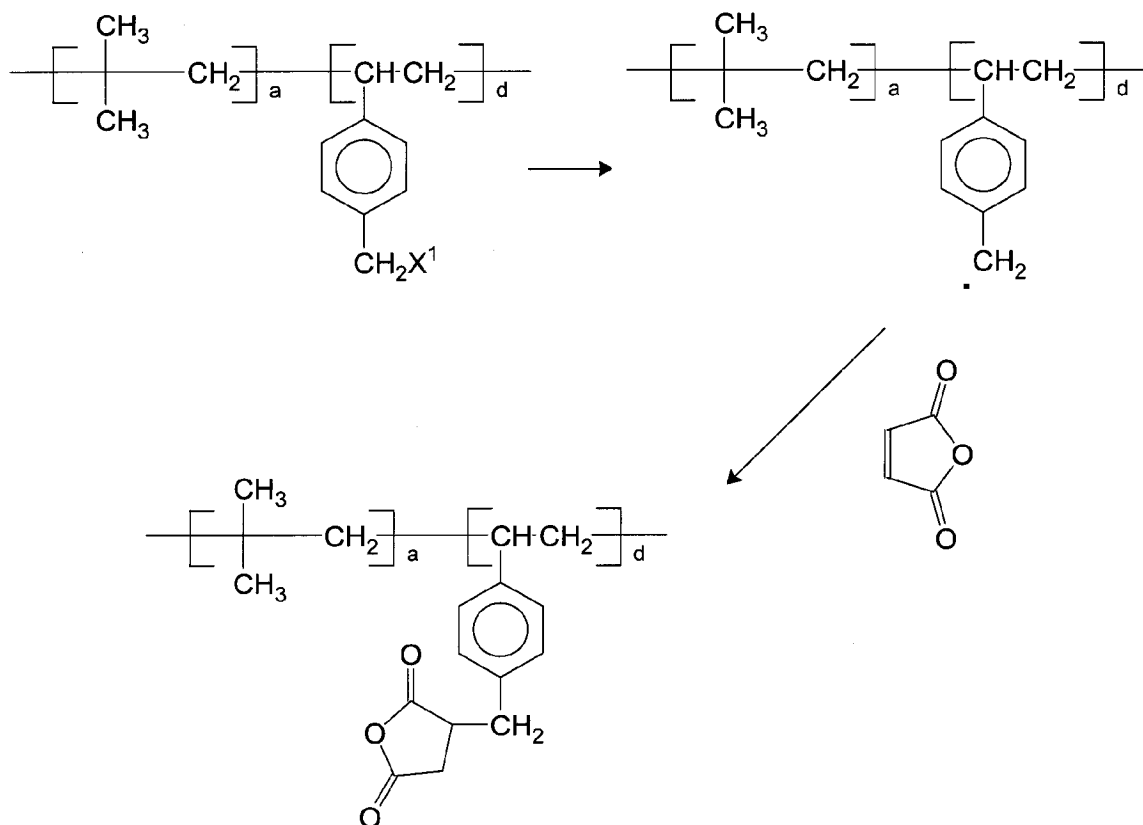
III

[0033] 其中,下标 a 至 d 代表组分单体单元的重复单元数, a 至少为 20, 并且 b、c 和 d 中的至少一者至少为 1, R^2 为 H 或 CH_3 , R^3 为烯基、亚芳基或它们的组合, 并且 X^1 为卤原子如溴(对于卤代聚异丁烯)或 H 原子(对于非卤代聚异丁烯)。所选定的下标“b”和“c”或“d”须使得共聚物包含 1 至 20 重量%的相应单体单元, 如所选定的 b、c 和 d 使得共聚物中包含 1 至 20 重量%的单体单元。在化学式 III 中, 各个下标 b、c 和 d 可以用下标 b^* 、 c^* 和 d^* 代替, 分别代表 b、c 和 d 单体单元由侧链卤原子取代的比率。卤素取代程度使得 $b^*+c^*+d^*$ 通常等于聚合物的 1 至 5 重量%。应当理解, 聚合物中可能同时包含卤代单体单元(b^* 、 c^* 和 d^*)以及非卤代单体单元(a、b、c 和 d)。

[0034] 马来化反应方案中涉及如下列方案 1 所示的卤代聚异丁烯(X^1 = 卤原子)和马来酸酐的自由基加成反应。反应物为异丁基溴甲基苯乙烯共聚物, 其中 X^1 为卤素, a 至少为 20, b 至少为 1。应当理解, 尽管图示中只给出了马来酸酐, 但也可以使用马来酸酯或富马酸酯。

[0035] 方案 1

[0036]



[0037] 或者,非卤代聚异丁烯,例如丁基橡胶,可以用自由基引发剂进行处理,在聚合物链上生成自由基,随后用马来酸酐进行处理。对于化学式 III 所示的聚异丁烯,单体单元 b、c 和 / 或 d 的烯丙基位通常由自由基所取代。

[0038] 非卤代(如 PIB)合成橡胶材料可为均聚物、共聚物或其混合物。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材料的主链、侧链或主链和侧链两者中含有聚异丁烯部分。通常通过单独的聚合异丁烯或通过聚合异丁烯外加烯键式不饱和单体,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制备聚异丁烯材料。

[0039] 非卤代聚异丁烯材料可从若干制造商商购获得。均聚物可(例如)以商品名 OPPANOL(例如, OPPANOL B10、B15、B30、B50、B100、B150 和 B200)从新泽西州弗洛勒姆帕克巴斯夫公司(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 40,000 克/摩尔至 4,000,000 克/摩尔的范围内。其他实例性的均聚物可以宽泛的分子量范围商购自俄罗斯圣彼得堡联合化学制品有限公司(United Chemical Products(UCP), St. Petersburg, Russia)。例如,以商品名 SDG 商购自 UCP 的均聚物的粘均分子量(M_v)在约 35,000 克/摩尔至 65,000 克/摩尔的范围内。以商品名 EFROLEN 商购自 UCP 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。以商品名 JHY 商购自 UCP 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。

[0040] 如前所述,自由基加成反应是复杂的。标称取代产物为方案 1 所示的苄型碳被取代,但琥珀酰基可以在任一脂肪族碳处被取代。应当理解,反应产物还可以包括此类自由基取代产物,该自由基取代产物得自对图示的脂肪族氢原子的夺氢反应,马来酸酐的侧链

均聚物或低聚物,以及得自 β -解聚的侧链琥珀酰基。反应产物还可以包括由单体的自由均聚生成的侧链或自由聚合物。可以参考如下文献:S. Ranganathan et al., J. Poly., Chem., Part A, Vol. 36, 3817-3825 (1999), H. J. M. de Groot et al., Macromol., Vol. 29, 1151-1157 (1996), H. Huang et al., Polymer, Vol. 42, 5549-5557 (2001) and M. Abbate, et al., Journal of Applied Polymer Science, 58:1825-1837 (1995) (S. Ranganathan 等人,《聚合物化学杂志》,第A部分,第36卷,第3817-3825页,1999年;H. J. M. de Groot 等人,《大分子》,第29卷,第1151-1157页,1996年;H. Huang 等人,《聚合物》,第42卷,第5549-5557页,2001年;以及 M. Abbate 等人,《应用聚合物科学杂志》,第58卷,第1825-1837页,1995年)。

[0041] 任何常规的自由基引发剂都可以用于生成初始自由基。合适的热引发剂的例子包括过氧化物,例如,过氧化苯甲酰、过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、过氧化环己烷、过氧化甲基乙基酮、氢过氧化物(如,叔丁基氢过氧化物和枯烯氢过氧化物)、二环己基过氧化二碳酸酯、2,2'-偶氮-双(异丁腈)和过苯甲酸叔丁酯。市售的热引发剂的例子包括以商品名 VAZO(其包括 VAZO™ 64(2,2'-偶氮-双-(异丁腈)) 和 VAZO™ 52) 得自特拉华州威名顿杜邦特种化学品公司(DuPont Specialty Chemical(Wilmington, Del.))的引发剂,以及得自宾夕法尼亚州费城北美埃尔夫爱托化学有限公司(Elf Atochem North America(Philadelphia, Pa.))的 Lucidol™ 70 引发剂。

[0042] 引发剂的用量须能有效促进单体的自由基加成反应,并且用量根据例如引发剂类型、所需的聚合物分子量以及官能化程度不同而有所差异。引发剂的用量可以为基于100份异丁烯共聚物的0.001重量份至5重量份。

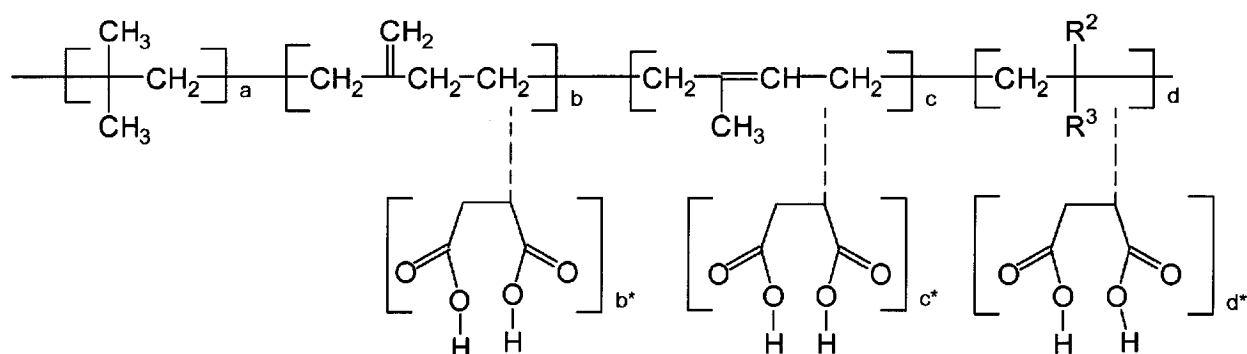
[0043] 在一个实施例中,自由基加成反应可以包括溶液聚合法,在该方法中,将单体和异丁烯聚合物以及合适的惰性有机溶剂加入反应容器中,然后用氮气吹扫以获得惰性气氛。吹扫之后,可任选地对容器内的溶液进行加热,并加入引发剂,在反应过程中不断搅拌混合物。

[0044] 反应挤出也可以用于制备本发明的粘合剂,例如美国专利 No. 4,619,979 和 4,843,134(所有人均为 Kotnour 等人,二者均以引用的方式并入本文)中所述的连续自由基聚合法。反应挤出是一种无溶剂技术,其中自由基加成反应通过加热引发。将单体和异丁烯聚合物以及引发剂加入挤出机中。通过调节挤出机里的温度来控制自由基加成反应。通过加入链转移剂来控制分子量并防止生成溶胶。然后将挤出机末端获得的官能化聚合物热熔涂覆到合适的基材上。

[0045] 暴露于水或湿气中时,琥珀酸酐(或者琥珀酸酯或富马酸酯)侧基可以水解为琥珀酸侧基。具有琥珀酸侧基的单体单元可衍生自卤代丁基橡胶,其通式为 IV:

[0046] IV

[0047]

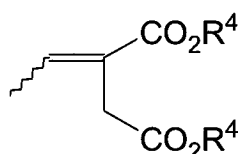


[0048] 其中, a 至少为 20, 并且 b、c 和 d 中至少一个至少为 1, R^2 为 H 或 CH_3 , R^3 为烷基、芳基或它们的组合, 并且 b^* 、 c^* 和 d^* 分别代表 b、c 和 d 单体单元由琥珀酰侧基取代的比率。除图示的琥珀酸基以外, 该粘合剂聚合物还可以包括琥珀酸酐或琥珀酸酯侧基, 对应于化学式 I 和化学式 II (上文) 的单体单元, 该单体单元是不完全水解的产物。可以对化学式 IV 和前体化学式 III 进行比较。

[0049] 可以注意到, 显示的琥珀酸基并未由于 α -断裂和 β -解聚而结合到任何特定的碳原子上, 但琥珀酸基可以附接到任何非季碳原子上。总体上, 琥珀酸基附接到苄基或烯丙基碳原子上, 形成自由基取代产物的混合物。另外, 就化学式 III 而言, 所选择的下标 “b” 和 “c” 或 “d” 使得共聚物包含 1 至 20 重量%的相应单体单元: 如, b 和 c 使得 -Q-Z 单体单元占共聚物的 1 至 20 重量%。取代程度为 $b^*+c^*+d^*$ 等于 1 重量%至 5 重量%。

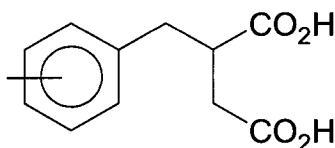
[0050] 由于发生 β -解聚, 琥珀酸侧基可以表示为:

[0051]



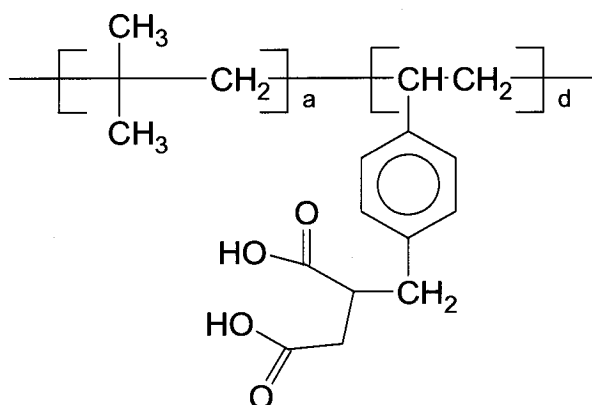
[0052] 在一些优选实施例中, R^3 -琥珀酸取代产物可以表示为

[0053]



[0054] 在一些优选实施例中, 琥珀酸取代聚异丁烯共聚物可以表示如下, 其中, a 至少为 20, d 至少为 1。优选地, d 选择为包含 1 至 20 重量%的共聚物。

[0055]



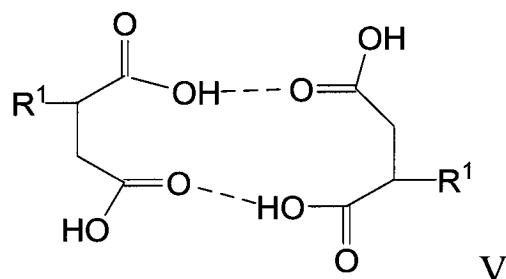
[0056] 化学式 IV 所表示的共聚物由 α 、 β -不饱和酯或环状酸酐自由基加成到市售的卤代 PIB(包括卤代异丁烯-甲基苯乙烯共聚物、卤代异丁烯-异戊二烯共聚物)上制得。或者,可以对基于非卤代 PIB 的材料进行卤化处理,然后通过自由基加成反应完成取代。

[0057] 初始的自由基加成产物为具有琥珀酸酐或琥珀酸酯侧基的聚异丁烯聚合物。暴露于水或湿气中时,琥珀酸或琥珀酸酐基水解为琥珀酸基,然后琥珀酸基与相邻的羧基形成氢键,从而将聚合物离子交联起来,如下图所示。水解和离子交联的结果导致,粘合剂的粘合强度特性随时间逐渐增强。

[0058] 在一个实施例中,自由基加成产物可以直接涂布到基材上(以溶液或热熔胶形式)并暴露于高湿度环境中发生水解。在另一个实施例中,可以按照上述方式涂布自由基加成产物,但通过暴露于环境湿气中使其被动地水解。在任何一种方法中,异丁烯聚合物都可以同时包括琥珀酸酐(或酯)基以及琥珀酸基(随水解程度不同而变化)。

[0059] 水解之后,例如暴露于水或湿气中,所得琥珀酸的酸性基团与相邻的酸性基团发生离子化自我交联,如方案 V 所示。图中, R^1 代表具有至少 20 个重复单元的聚合异丁烯自由基。不需要额外的交联剂(例如二价或多价醇或胺)即可形成离子交联。

[0060]



[0061] 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。各种类型的增粘剂包括酚改性的萜烯、烃类树脂(如聚乙烯基环己烷和聚(叔丁基苯乙烯)),和松香酯(如松香的甘油酯和松香的季戊四醇酯)。

[0062] 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,并可以商品名 Piccotac™、Eastotac™、Regalrez™、Regalite™(伊士曼公司(Eastman))、Arkon™(荒

川公司 (Arakawa))、NorsoleneTM、WintackTM (克雷威利公司 (Cray Valley))、Nevtack、LX (内维尔化学公司 (Neville Chemical Co.))、HikotackTM、HikorezTM (可隆化学公司 (Kolon Chemical))、NovaresTM (罗格斯 N.V. 公司 (Rutgers N.V.))、QuintoneTM (瑞翁公司 (Zeon))、EscorezTM (埃克森美孚化学公司 (Exxonmobile Chemical))、NuresTM 和 H-RezTM (纽卜特工业有限公司 (Newport Industries)) 得到。

[0063] 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聚合物之间的一些不相容性。

[0064] 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、氢化萘烯树脂、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 RegalrezTM 增粘剂 (伊士曼公司 (Eastman)) 或 ArkonTM (荒川公司 (Arakawa)) 增粘剂。按 100 份所述异丁烯 (共) 聚合物计, 此类“疏水性增粘剂”的用量可以大于 0 份, 如 10 至 150 份, 优选 10 至 100 份。

[0065] 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。增塑剂可以 0 至约 200 重量份 / 100 重量份共聚物的量存在于本发明的压敏粘合剂中。

[0066] 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。柔性基底在本文中定义为通常用作条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。非柔性基底的例子包括 (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、条带、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。

[0067] 本发明的粘合剂可特别用于形成对低表面能 (LSE) 基材的强结合。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。其他基板也可由于在基板的表面上有残余物 (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板, 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板, 例如其他塑料、陶瓷、玻璃和金属。

[0068] 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)和条带背衬。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。

[0069] 粘合剂也可以压敏粘合剂转移条带的形式提供,其中粘合剂的至少一层设置于剥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条带提供,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 Co., Voltek, 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)。另外的条带构造包括描述于 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。

[0070] 对于单侧条带,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剥离材料。剥离材料是已知的,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。对于双涂布条带,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。双涂布的条带通常承载在剥离衬垫上。

[0071] 采用改进得适用于具体基底的常规的涂覆技术,将上述组合物涂覆在基底上。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涂覆至各种固体基底。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覆在基底上,从而使得这些组合物得到更广泛的应用。涂层的厚度可以有差别,但是可设想 2 微米至 500 微米(干燥厚度),优选约 25 微米至 250 微米的涂层厚度。

[0072] 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涂敷,在暴露于光化辐射(例如 UV)时溶剂蒸发,并且粘合剂组合物发生交联。此类溶剂型组合物的交联可以在涂布和溶剂移除之前进行,但优选地在涂布和溶剂移除之后进行。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。

[0073] 实例

[0074] 如该部分所用,词“聚合物”可以是均聚物或共聚物,或它们的混合物。

[0075] 测试方法:

[0076] 90°角剥离粘附强度测试。

[0077] 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。针对每个实例测试两个样品, 平均值用 N/dm 表示。记录失效模式, 并记为 COH (内聚, 即条带和测试表面上均有粘合剂裂缝的残余物), ADH (粘合, 即粘合剂从测试表面上干净地剥离), 以及 2-B (2- 粘合) (粘合剂从背衬上剥离)。

[0078] 表 1- 剥离粘接强度测试面板材料和清洗溶剂

[0079]	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
	TPE - 基于 EPDM 和聚丙烯的热塑性弹性体- Santoprene tm	异丙醇
	SS: 不锈钢	庚烷
	玻璃: 钠钙玻璃	庚烷

[0080] 静态剪切强度

[0081] 如 ASTM 国际标准 D3654 工序 A 中所述在 23°C /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条带的方法将尺寸为 1.27cm × 15.24cm (1/2 英寸 × 6 英寸) 的条带测试样品粘附到 1.5 英寸 × 2 英寸的不锈钢 (SS) 面板上。条带与面板重叠的部分为 1.27cm × 2.5cm, 将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, 并通过将条带钉在钩子上进行固定。将砝码连接到钩子上, 然后将面板悬挂在 23°C /50% RH 的室内或 70°C 烘箱中。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。

[0082] 凝胶百分比测试

[0083] 如 ASTM 国际标准 D3616-95 中所述确定凝胶百分比。从涂有聚合物并固化的条带上冲切直径为 63/64 英寸的圆形试件。将试件放入尺寸为 1½ 英寸 × 1½ 英寸的网篮中。称得装有试件的网篮的重量为接近 0.1mg, 然后将其放入装有足以覆盖试件的甲苯的带盖广口瓶中。24 小时后, 取出网篮 (装有试件), 沥干并放入烘箱中, 在 120°C 下干燥 30 分钟。通过计算剩余的未提取部分占初始试件的重量 % 确定凝胶百分比。另外, 冲切相同尺寸的未涂布的聚酯背衬材料圆盘, 将其作为试件, 并称重。下面示出了用于确定凝胶百分比的公式:

[0084]

$$\text{凝胶(重量\%)} = \frac{(\text{提取后未提取出的样品重量} - \text{未涂布的背衬重量})}{(\text{初始样品重量} - \text{未涂布的背衬重量})} \times 100$$

[0085] 实例所用的材料

[0086] ○ 以下材料得自德克萨斯州贝城埃克森美孚公司 (ExxonMobil Corporation(Baytown, TX))

[0087] ■ EXXPRO™ 3745 共聚物 - 溴化处理的异丁烯 - 甲基苯乙烯共聚物

[0088] ■ ESCOREZ™ 1310- 基于烃的增粘剂

[0089] ○ 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))

[0090] ■ 马来酸酐

[0091] ■ 氯苯

[0092] ■ 过氧化二枯基 (双-(1,1'-二甲基苯)过氧化物)

[0093] ■ 丙酮

[0094] ○ 使用的其他材料

[0095] ■ 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))

[0096] ■ GLISSOPAL™ 1000 增塑剂: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))

[0097] ■ 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)

[0098] 马来酸酐改性聚异丁烯 (MAMP) 的制备方法

[0099] 改性的异丁烯聚合物的制备方法如下:将 30.00g 聚异丁烯 (EXXPRO™ 3745 共聚物)、6.00g 马来酸酐、0.75g 过氧化二异丙苯和 200g 氯苯加入装配有回流冷凝器、温度计和氮气入口的三颈圆底烧瓶中。在室温、氮气保护下使用磁力搅拌棒不断搅拌混合物,直至所有组分都完全溶解。然后将烧瓶加热至 130℃,并保持 4 小时。然后将反应混合物冷却至室温,并将溶液倾注到丙酮中使改性聚合物凝结。使用新鲜丙酮对分离出的聚合物清洗三次,以除去未反应的马来酸酐和过氧化二异丙苯。对聚合物进行过滤,并在真空烘箱中于 50℃ 下干燥 12 小时,然后冷却至室温。

[0100] 实例 1-3 和对照组合物 C1-C3

[0101] 实例 1-3 的粘合剂组合物的制备方法如下:在 100mL 玻璃广口瓶中,按照表 2 所列的用量,加入不同量的经马来酸酐改性的聚异丁烯 (MAMP) 和未经改性的聚异丁烯聚合物 (Oppanol™ B15 聚合物),并加入 400 份甲苯、10pph (百份聚合物之一份) 的增粘剂 (ESCOREZ™1310) 以及 10pph 的小分子量聚异丁烯增塑剂 (Glissopal™ 1000)。聚合物 (MAMP 和未经改性的聚异丁烯) 的总量保持为 100 份。给广口瓶盖上盖子,并在滚磨机上混合过夜。

[0102] 对照实例组合物 C1-C3 采用相同方法以相同用量和类型的增粘剂和增塑剂制得,不同之处仅在于使用未经改性的 EXXPRO™ 3745 代替 MAMP。

[0103] 将得到的各个组合物刮涂到 6 英寸乘 25 英寸的聚酯薄膜带上 (Hostaphan™ 3SAB),湿涂层厚度为 15 密耳。将带有涂层的薄膜在 70℃ 的烘箱中干燥 20 分钟,得到粘合剂厚度为大约 2 密耳的条带。测试前,将所有条带在 23℃ 和 50% 的相对湿度下处理 24 小时。

[0104] 在室温下利用不锈钢板测试条带的剪切强度,结果如表 2 所示;在各种基材上测试条带的 90° 角剥离粘附力,结果如表 3 所示。

[0105] 表 2- 粘合剂组成和条带剪切强度

[0106]

实例	MAMP (份数)	Exxpro 3745 (份数)	Oppano 1 B15 PIB	室温 强度剪切时间 (min)	破坏模式
1	100	0	0	>10,000	无
2	70	0	30	>10,000	无
3	40	0	60	3,500	COH
C1		100	0	3,500	COH
C2		70	30	300	COH
C3		40	60	50	COH

[0107]

[0108] 表 3- 剥离粘附强度

[0109]

实例	90°角剥离粘附力(N/dm)						破坏模式
	HDPE	PP	EPD M	TPE	SS	玻璃	
1	6	34	33	19	38	34	ADH
2	9	25	46	34	40	45	ADH
3	18	38	61	55	56	65	ADH、 COH
C1	6	7	43	74	29	25	ADH、 COH
C2	17	57	40	107	52	39	COH
C3	21	59	84	74	51	46	COH

[0110] 对实例 1 和 C1 的胶带溶胶含量进行测试,结果表明二者的溶胶含量分别为 2%和

3%。溶胶含量表明,剪切强度得到提高的原因在于离子交联而非化学交联。

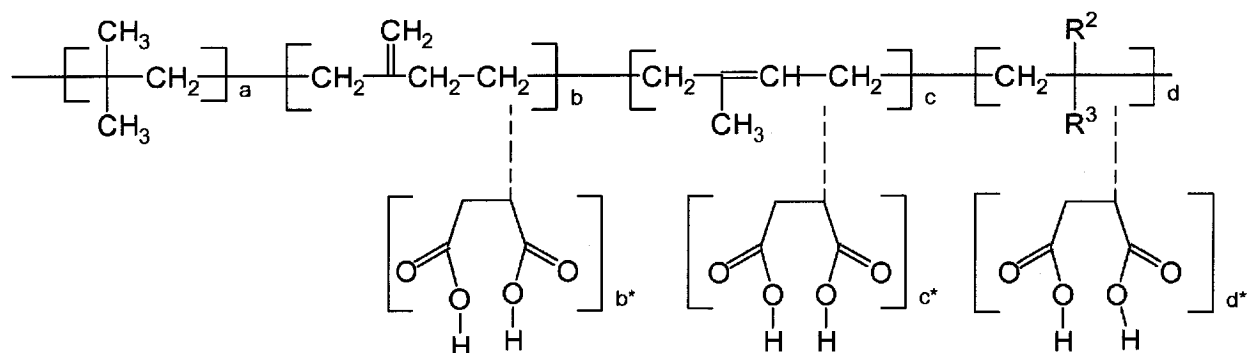
[0111] 本发明提供了下列粘合剂实施例。

[0112] 1. 一种粘合剂组合物,包含:a) 具有琥珀酸侧基的异丁烯共聚物和b) 任选的增粘剂

[0113] 2. 实施例1的粘合剂组合物,其中所述的异丁烯共聚物包括大于0重量%但小于20重量%的具有琥珀酸侧基的聚合单体单元。

[0114] 3. 实施例2的粘合剂组合物,其中具有琥珀酸侧基的所述异丁烯共聚物可以用下列化学式表示:

[0115]



[0116] 其中,a至少为20,并且b、c和d中的至少一者至少为1, R^2 为H或 CH_3 , R^3 为烷基、芳基或它们的组合,并且 b^* 、 c^* 和 d^* 分别代表b、c和d单体单元由琥珀酸侧基取代的比率。

[0117] 4. 实施例3的粘合剂组合物,其中所选择的“b”和“c”或“d”须使共聚物中包含1重量%至20重量%的相应单体单元。

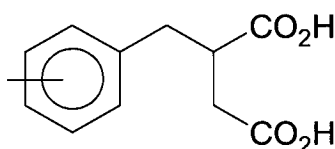
[0118] 5. 实施例3的粘合剂组合物,其中 $b^*+c^*+d^*$ 等于异丁烯共聚物的重复单元的1%至5%。

[0119] 6. 实施例1至5中任一项的粘合剂组合物,每100重量份所述共聚物包含大于0至150重量份的所述增粘剂。

[0120] 7. 实施例1至5中任一项的粘合剂组合物,每100重量份所述共聚物包含10至100重量份的所述增粘剂。

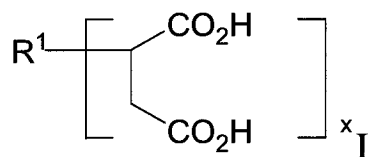
[0121] 8. 实施例4至7中任一项的粘合剂组合物,其中所述的琥珀酸侧基为

[0122]



[0123] 9. 实施例1至8中任一项的粘合剂组合物,其中具有琥珀酸侧基的所述异丁烯共聚物可以用下列通式表示:

[0124]



[0125] 其中

[0126] R^1 代表具有至少 20 个重复单元的聚异丁烯, 下标 x 代表重复单元由琥珀酸基取代的比率。

[0127] 10. 实施例 1 至 9 中任一项的粘合剂组合物, 其中所述的异丁烯共聚物的 1% 至 5% 的重复单元将由琥珀酸基取代。

[0128] 11. 实施例 1 至 10 中任一项的交联粘合剂组合物。

[0129] 12. 一种制品, 其包括:

[0130] 基底; 和

[0131] 涂覆在基底至少一个表面上的实施例 1 至 10 中任一项的压敏粘合剂。

[0132] 13. 实施例 12 的制品, 其中所述的基底为聚合物薄膜基底。

[0133] 14. 实施例 12 的制品, 其中所述的基底为非织造基底。

[0134] 15. 实施例 1 至 10 中任一项的粘合剂, 其中具有酸酐侧基的所述异丁烯共聚物的制备方法为: 将马来酸酐通过自由基加成到聚异丁烯上, 然后使其水解。

[0135] 16. 实施例 15 的粘合剂, 其中所述聚异丁烯为卤代聚异丁烯。

[0136] 17. 实施例 16 的粘合剂, 其中所述卤代聚异丁烯为卤代异丁烯-甲基苯乙烯共聚物或卤代异丁烯-异戊二烯共聚物。

[0137] 18. 实施例 15 中的粘合剂, 其中所述聚异丁烯为非卤代聚异丁烯。