



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104105723 B

(45)授权公告日 2017.10.27

(21)申请号 201280063370.9

(22)申请日 2012.12.17

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104105723 A

(43)申请公布日 2014.10.15

(30)优先权数据  
61/579,154 2011.12.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2014.06.20

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2012/070033 2012.12.17

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02013/096170 EN 2013.06.27

(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 罗伯特·D·魏德 杰伊·M·延嫩

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 牛海军

(51)Int.Cl.  
C08F 220/06(2006.01)  
C08L 33/02(2006.01)

(56)对比文件  
CN 101945902 A,2011.01.12,  
CN 101517026 A,2009.08.26,  
CN 101724367 A,2010.06.09,  
CN 101981151 A,2011.02.23,  
CN 102057006 A,2011.05.11,  
US 2007/0077418 A1,2007.04.05,  
CN 101679823 A,2010.03.24,  
GB 2070624 B,1983.09.28,

审查员 赵佳睿

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称  
可热成形的交联丙烯酸

(57)摘要  
本发明提供了一种热可逆掺加物,所述热可逆掺加物包含(a)离子交联聚合物基体,所述离子交联聚合物基体包含至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物、第一摩尔份数的酸官能聚合物、第二摩尔份数的能够与所述酸官能聚合物形成离子交联的部分,其中所述第一摩尔份数和所述第二摩尔份数是基于在所述聚合物基体中重复单元的总摩尔数;和(b)2至50重量%的微球。

1. 一种热可逆掺加物,其包含:
  - (a) 离子交联聚合物基体,所述聚合物基体包含:  
至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物,所述至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物包含:  
第一摩尔份数的酸官能聚合物,  
(b) 第二摩尔份数的能够与所述酸官能聚合物形成离子交联的部分,其中所述第一摩尔份数和所述第二摩尔份数是基于所述聚合物基体中重复单元的总摩尔数;和  
(c) 2至50重量%的微球,  
其中用于制备所述至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物的单体混合物包含90至95重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯单体以及3至10重量%的烯键式不饱和羧酸单体;  
其中所述掺加物被包含在第一表层中,其中所述第一表层与芯材料结合以产生成形的复合材料,并且其中所述成形的复合材料是热成形的。
2. 根据权利要求1所述的掺加物,其中所述至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物包含衍生自所述酸官能聚合物的第一(甲基)丙烯酸类聚合物和能够与所述酸官能聚合物形成离子交联的所述部分。
3. 根据权利要求1所述的掺加物,其中所述至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物包含含有所述酸官能聚合物的第一(甲基)丙烯酸类聚合物,并且所述掺加物含有能够与所述酸官能聚合物形成离子交联的所述部分的第二聚合物。
4. 根据权利要求3所述的掺加物,其中所述第二聚合物为(甲基)丙烯酸类聚合物。
5. 根据权利要求3或4所述的掺加物,其中能够与所述酸官能聚合物形成离子交联的所述部分选自衍生自非亲核胺官能单体的聚合物。
6. 根据权利要求2所述的掺加物,其中所述离子交联聚合物基体包含衍生自反应性单体的结构单元,所述反应性单体选自取代的氮丙啶。
7. 根据权利要求1或2所述的掺加物,其中所述离子交联聚合物基体包含衍生自酸性官能单体的结构单元,所述酸性官能单体选自烯键式不饱和羧酸。
8. 根据权利要求1或2所述的掺加物,其中所述酸官能聚合物包含衍生自(甲基)丙烯酸单体与(甲基)丙烯酸酯单体的混合物的结构单元。
9. 根据权利要求8所述的掺加物,其中所述(甲基)丙烯酸酯单体为在烷基中具有2至14个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯。
10. 根据权利要求1或2所述的掺加物,其中所述微球为玻璃微球。
11. 根据权利要求1或2所述的掺加物,其中所述微球为可膨胀的聚合物微球。
12. 根据权利要求1或2所述的掺加物,所述掺加物还包含具有永久交联的所述交联聚合物基体的至少一部分。
13. 根据权利要求1所述的掺加物,其中所述成形的复合材料还包含与所述芯材料结合的第二表层,其中所述第一表层和所述第二表层由所述芯材料分开。
14. 根据权利要求1所述的掺加物,其中所述芯材料包含金属。
15. 根据权利要求1所述的掺加物,其中所述芯材料包含热塑性聚合物。

## 可热成形的交联丙烯酸

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种可热成形的丙烯酸组合物。该组合物包含离子交联剂，该离子交联剂产生包含热可逆交联的丙烯酸。

### 发明内容

[0002] 在一个方面，本发明提供了一种热可逆掺加物，该热可逆掺加物包含 (a) 离子交联聚合物基体，该离子交联聚合物基体包含至少一种 (甲基) 丙烯酸类聚合物、第一摩尔份数的酸官能聚合物、第二摩尔份数的能够与该酸官能聚合物形成离子交联的部分，其中该第一摩尔份数和第二摩尔份数是基于该聚合物基体中重复单元的总摩尔数；和 (b) 2至50重量%的微球。

[0003] 在一些实施例中，至少一种 (甲基) 丙烯酸类聚合物包含衍生自酸官能聚合物的第一 (甲基) 丙烯酸类聚合物和能够与该酸官能聚合物形成离子交联的部分。在一些实施例中，至少一种 (甲基) 丙烯酸类聚合物包含含有酸官能聚合物的第一 (甲基) 丙烯酸类聚合物和含有能够与该酸官能聚合物形成离子交联的部分的第二聚合物。

[0004] 在一些实施例中，该第二聚合物为 (甲基) 丙烯酸类聚合物。在一些实施例中，能够与酸官能聚合物形成离子交联的部分选自衍生自非亲核胺官能单体的聚合物。在一些实施例中，反应性单体选自取代的氮丙啶。

[0005] 在一些实施例中，酸性官能单体选自烯键式不饱和羧酸。在一些实施例中，酸性官能聚合物包含 (甲基) 丙烯酸单体与 (甲基) 丙烯酸酯单体的混合物。在一些实施例中，该 (甲基) 丙烯酸酯单体为烷基中具有2至14个碳原子的 (甲基) 丙烯酸烷基酯。

[0006] 在一些实施例中，本发明所公开的掺加物包含至少1.5重量%的微球。在一些实施例中，微球为玻璃微球。在一些实施例中，微球为可膨胀的聚合物微球。

[0007] 在另一个方面，本发明提供了一种可成形的复合材料，该可成形的复合材料包括与芯材料结合的第一表层，该芯材料包含任何上述的掺加物。在一些实施例中，可成形的复合材料还包括与芯材料结合的第二表层，其中第一表层和第二表层由该芯材料分开。在一些实施例中，第一表层包含金属。在一些实施例中，第一表层包含热塑性聚合物。

[0008] 在另一个方面，本发明提供一种成形的复合材料，该成形的复合材料包含任何此前所公开的可成形的复合材料。在一些实施例中，成形的复合材料为冷成形的。在一些实施例中，成形的复合材料为热成形的。

[0009] 本公开的上述发明内容并不旨在描述本发明的每一个实施例。本发明的一个和多个实施例的细节还在下面的描述中示出。本发明的其他特征、目标和优点根据描述和权利要求将显而易见。

### 具体实施方式

[0010] 压敏粘合剂 (PSA) 泡沫条带已用于附接。通常，泡沫条带被切割成带材或冲切形状并附着至待附接的部分。这种方法在这些部分的粘结表面为基本上平面时作用良好，例如，

将车身防擦条粘结至车辆门。然而,将此类条带置于具有复杂形状或圆角的表面上而无褶皱或滞留空气是困难的。由于在施用泡沫条带的带材或片材时获得曲面上的无缝覆盖的挑战,厚泡沫条带不用于复杂形状的完整区域粘结。

[0011] 在这些部分粘结非平面表面,例如弯曲和复合曲面时,泡沫条带的带材或冲切方形施用至接合表面的一部分。然而,此类方法是耗时的,并且适于泡沫条带的表面区域不会提供充分粘结。此外,使用离散、分散、冲切形状以将这些部分接合在一起会导致条带覆盖的间隙,这允许至水分、灰尘和噪音的进入。

[0012] 一般来讲,如果复杂形状可通过泡沫条带的连续层与匹配待接合的部分的表面的轮廓接合在一起,则总粘结强度或密封(例如,间隙的最小化或消除)可改善。本发明人已发现,泡沫条带至复杂形状制品的总面积覆盖可通过将衍生自本文所公开的热可逆掺加物的可热成形的泡沫条带的平坦件和基本上平坦的部分组合而实现。随后,利用热量和压力来成型复合材料构造(即,泡沫条带和该部分),该部分和泡沫条带可同时成形为所需的复杂形状。

[0013] 一般来讲,本发明的热可逆掺加物包含至少一种酸官能聚合物、微球和离子交联剂。在一些实施例中,可使用两种或两种以上的酸官能聚合物,例如,高分子量丙烯酸类聚合物和低分子量丙烯酸类聚合物。

[0014] 合适的酸官能聚合物包括含有单体混合物的聚合产物的共聚物,该单体混合物含有一种或多种(甲基)丙烯酸酯和一种或多种酸性共聚单体。根据所需性质,也可以把其它共聚单体包括在所述单体混合物中。

[0015] 如本文所用,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的一个和/或两个。因此,举例来说,(甲基)丙烯酸丁酯是指丙烯酸丁酯和/或甲基丙烯酸丁酯。在一些实施例中,至少一种(甲基)丙烯酸酯是(甲基)丙烯酸烷基酯。在一些实施例中,至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基包含,例如,2至14个碳原子。在一些实施例中,至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基包含8个碳原子,例如,(甲基)丙烯酸异辛基酯和(甲基)丙烯酸2-乙基己酯。

[0016] 在一些实施例中,酸性单体组分包含一种或多种烯键式不饱和羧酸。一般来讲,可使用任何已知的烯键式不饱和羧酸的混合物或烯键式不饱和羧酸。示例性烯键式不饱和羧酸包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸以及丙烯酸- $\beta$ -羧乙酯。在一些实施例中,烯键式不饱和羧酸可以选自丙烯酸、甲基丙烯酸、以及它们的组合。其它合适的酸性单体包括,例如,同分异构乙烯基苯甲酸和不饱和磺酸或膦酸。合适的单体还可包含潜在性的或保护性的酸部分。所述酸基团在这些单体通过由适当试剂移除保护基团的聚合之后可进行活化。

[0017] 在一些实施例中,用于制备丙烯酸类聚合物中的至少一种的单体混合物包含至少80重量百分比(重量%),例如至少85重量%、至少90重量%或甚至至少97重量%的一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体。在一些实施例中,单体混合物包含不大于20重量%,例如不大于15重量%、不大于10重量%或甚至不大于3重量%的烯键式不饱和羧酸单体。在一些实施例中,用于制备丙烯酸类聚合物中的至少一种的单体混合物包含2至20重量%,例如,3至20重量%、3至15重量%或甚至3至10重量%的烯键式不饱和羧酸单体。

[0018] 在一些实施例中,一种酸官能聚合物可与致使离子交联的形成的部分进行混合。在一些实施例中,两种或两种以上的酸官能聚合物可与交联部分进行共混和混合。在一些

实施例中,第一酸官能聚合物中羧酸的重量%对第二酸官能聚合物中羧酸的重量%的比率为1和7之间(含端值),如,1和4之间(含端值),1和2之间(含端值)。这些比率基于80pbw的其它单体/20pbw的酸官能单体与97pbw的其它单体/3pbw的酸官能单体进行混合的假设。

[0019] 在一些实施例中,第一酸官能聚合物中非酸性单体的重量%对第二酸官能聚合物中非酸性单体的重量%的比率为1和1.25之间(含端值),例如,1和1之间(含端值)。总体共混比率的范围可从0至60份的高酸含量聚合物至100至40份的低酸含量聚合物。在一些实施例中,酸官能聚合物中的至少一种可为高分子量丙烯酸类聚合物。高分子量丙烯酸共聚物具有至少约150,000克/摩尔(g/mol)的数均分子量 $M_n$ 。在一些实施例中,高分子量丙烯酸共聚物具有至少约450,000g/mol的重均分子量 $M_w$ 。

[0020] 在一些实施例中,高分子量丙烯酸共聚物具有范围在约150,000g/mol至约600,000g/mol的 $M_n$ (和/或至少约450,000g/mol至约2,000,000g/mol的 $M_w$ )。在一些实施例中,第一丙烯酸共聚物具有范围在约160,000g/mol至约350,000g/mol的 $M_n$ (和/或至少约480,000g/mol至约1,000,000g/mol的 $M_w$ ),并且在一些实施例中,具有范围在约170,000g/mol至约300,000g/mol的 $M_n$ (和/或至少约500,000g/mol至约900,000g/mol的 $M_w$ )。

[0021] 在一些实施例中,丙烯酸类聚合物中的至少一种可为低分子量丙烯酸类聚合物。在一些实施例中,低分子量丙烯酸共聚物具有小于约70,000g/mol的数均分子量 $M_n$ 。在一些实施例中,低分子量丙烯酸共聚物具有小于约100,000g/mol的重均分子量 $M_w$ 。在一些实施例中,低分子量丙烯酸共聚物具有范围在约10,000g/mol至约70,000g/mol的数均分子量 $M_n$ (和/或约14,000g/mol至约100,000g/mol的 $M_w$ )。在一些实施例中,低分子量丙烯酸共聚物具有范围在约15,000g/mol至约60,000g/mol的数均分子量 $M_n$ 和/或约20,000g/mol至约84,000g/mol的 $M_w$ ,并且在一些实施例中,具有范围在约20,000g/mol至约55,000g/mol的 $M_n$ (和/或约28,000g/mol至约77,000g/mol的 $M_w$ )。低分子量丙烯酸共聚物可以存在于根据所得组合物的所需性质而变化的量。

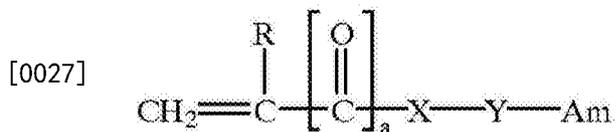
[0022] 在一些实施例中,总体共混比率的范围可为从100至40份的高分子量聚合物至0至60份的低分子量聚合物。本发明所公开的聚合物利用热熔融方法进行处理。有利地,本发明所公开的聚合物为粘弹性的压敏粘合剂聚合物。

[0023] 在本发明所公开的热可逆掺杂物的一些实施例中,将微球掺入本发明所公开的聚合物中。一般来讲,可使用任何已知的微球。在一些实施例中,可使用刚性非聚合微球,包括例如中空玻璃微球。合适的玻璃微球包括可得自3M公司的那些(例如,可以商品名称“3M K系列”(例如,K15、K20、K25和K37)、“3M S系列”(例如,S15、S22和S38)获得)。在一些实施例中,微球可通过表面处理,诸如偶联剂等,进行改性。

[0024] 在一些实施例中,可使用聚合物微球,包括膨胀和可热膨胀聚合物微球。示例性聚合物微球包括以商品名称“EXPANCEL”得自阿克苏诺贝尔公司(Akzo Nobel)的那些和以商品名称“MICROPEARL”得自松本油脂制药株式会社(Matsumoto Yushi-Seivaku Company)的那些。在一些实施例中,微球可在未膨胀或部分地膨胀状态下添加。在后续步骤中,诸如热成形步骤,此类微球可进一步膨胀以有助于填充间隙、润湿表面,包括诸如粗糙的不平整表面。

[0025] 在一些实施例中,本发明所公开的掺杂物包括2至50重量%的微球。在一些实施例中,本发明所公开的掺杂物包括至少1.5重量%的微球。

[0026] 本发明所公开的热可逆掺加物包括离子交联剂。一般来讲,可使用兼容熔融处理方法的任何已知离子交联剂。在一些实施例中,离子交联剂的类型和量经选择以使得该热可逆掺加物在环境条件下保持压敏粘合剂性质。在一些实施例中,离子交联剂的类型和量经选择以使得该热可逆掺加物在环境条件下为刚性的非压敏复合材料。在一些实施例中,离子交联剂为碱性聚合物。该碱性聚合物衍生自至少一种碱性单体。优选的碱性单体为非亲核胺官能单体,诸如式(I)的那些:



[0028] 其中

[0029] a为0或1;

[0030] R选自H-和CH<sub>3</sub>-;

[0031] X选自-O-和-NH-;

[0032] Y为二价连接基团,优选地包含约1至约5个碳原子以便于可用性;和

[0033] Am为叔胺片段,诸如基团:



[0035] 其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>选自烷基、芳基、环烷基以及芳烃基。在上述基团中的R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>还可以形成杂环。或者,Am可为取代或未取代的吡啶基或咪唑基。在所有实施例中,Y、R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>还可包含杂原子,诸如O、S、N等。

[0036] 示例性的碱性单体包括N,N-二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺(DMAPMAm);N,N-二乙氨基丙基甲基丙烯酰胺(DEAPMAm);丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯(DMAEA);丙烯酸N,N-二乙氨基乙酯(DEAEA);丙烯酸N,N-二甲氨基丙酯(DMAPA);丙烯酸N,N-二乙氨基丙酯(DEAPA);甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯(DMAEMA);甲基丙烯酸N,N-二乙氨基乙酯(DEAEMA);N,N-二甲氨基乙基丙烯酰胺(DMAEAm);N,N-二甲氨基乙基甲基丙烯酰胺(DMAEMAm);N,N-二乙氨基乙基丙烯酰胺(DEAEAm);N,N-二乙氨基乙基甲基丙烯酰胺(DEAEMAm);N,N-二甲氨基乙基乙烯基醚(DMAEVE);N,N-二乙氨基乙基乙烯基醚(DEAEVE);以及它们的混合物。其它可用的碱性单体包括乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、叔氨基官能化苯乙烯(例如4-(N,N-二甲氨基)-苯乙烯(DMAS)、4-(N,N-二乙氨基)-苯乙烯(DEAS))以及它们的混合物。

[0037] 优选地,碱性聚合物为衍生自至少一种碱性单体和至少一种非碱性可共聚单体的共聚物。在一些实施例中,此类碱性共聚物具有热熔性粘合剂性质(例如,压敏热熔性粘合剂性质或可热活化的热熔性粘合剂性质)。其他单体(如酸性单体、乙烯基单体和(甲基)丙烯酸酯单体)可与碱性单体共聚,只要碱性共聚物可保持其碱性(即,还能用酸滴定)即可。然而,最优选地,共聚单体基本上不含酸性单体(即,共聚单体包括约5重量%或更小的酸性单体,但最优选地,共聚单体不含酸性单体)。

[0038] 优选地,碱性共聚物为碱性(甲基)丙烯酸酯共聚物。在这个实施例中,碱性(甲基)丙烯酸酯共聚物衍生自式I的至少一种单体。

[0039] 在一些实施例中,离子交联剂为碱性反应性部分。合适的碱性反应性部分包括如

美国专利No.7,652,103所描述的氮丙啶交联剂,该专利的全文以引用方式并入本文。示例性氮丙啶交联剂包括取代的氮丙啶。

[0040] 本发明所公开的可热成形的掺加物也可包含本领域的技术人员已知的添加剂,诸如矿物填料、无定形或结晶热塑性塑料和流动控制剂。流动控制剂包括例如热解法二氧化硅。无定形或结晶热塑性塑料包括例如聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯、丙烯酸嵌段共聚物和茂金属聚乙烯。

[0041] 本发明所公开的可热成形的掺加物通过UV(具有事先添加的光引发剂)或通过电子束辐射可发生另外的永久交联。这些交联方法整体上不会影响参与离子交联的官能团。辐射剂量和分布可独立地变化以增加静态剪切阻力和限制该聚合物在热量和压力的一定条件下的短程流,同时经由离子交联在升高温度下的软化仍保持泡沫条带或复合材料的大规模热成形性。

[0042] 本发明所公开的可热成形的掺加物可用于各种应用,诸如,例如可成形的复合材料。可成形的复合材料包括诸如压敏粘合剂条带和特别地压力粘合剂泡沫条带的材料。这些可成形的复合材料包括与芯材料结合的第一表层,其中该芯材料包括任何先前本发明所公开的可热成形的掺加物。在一些实施例中,可热成形的复合材料还包括与芯材料结合的第二表层,其中第一表层和第二表层由芯材料分开,或第一表层和第二表层在两者之间具有芯材料。在一些实施例中,第一表层包含金属。在一些实施例中,第一表层包含热塑性聚合物。

[0043] 本发明所公开的可成形的复合材料可用于生成成形的复合材料。在一些实施例中,成形的复合材料为冷成形的。在一些实施例中,成形的复合材料为热成形的。

[0044] 以下是本发明的各种实施例或实施例的组合。

[0045] 1.一种热可逆掺加物,其包含:

[0046] (a) 离子交联聚合物基体,所述离子交联聚合物基体包含:

[0047] 至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物,

[0048] 第一摩尔份数的酸官能聚合物,

[0049] 第二摩尔份数的能够与所述酸官能聚合物形成离子交联的部分,

[0050] 其中所述第一摩尔份数和所述第二摩尔份数是基于所述聚合物基体中重复单元的总摩尔数;和

[0051] (b) 2至50重量%的微球。

[0052] 2.根据实施例1所述的掺加物,其中所述至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物包含衍生自所述酸官能聚合物的第一(甲基)丙烯酸类聚合物和能够与所述酸官能聚合物形成离子交联的所述部分。

[0053] 3.根据实施例1所述的掺加物,其中所述至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物包含含有所述酸官能聚合物的第一(甲基)丙烯酸类聚合物和含有能够与所述酸官能聚合物形成离子交联的所述部分的第二聚合物。

[0054] 4.根据实施例3所述的掺加物,其中所述第二聚合物为(甲基)丙烯酸类聚合物。

[0055] 5.根据实施例3或4所述的掺加物,其中能够与所述酸官能聚合物形成离子交联的所述部分选自衍生自非亲核胺官能单体的聚合物。

[0056] 6.根据实施例2所述的掺加物,其中所述反应性单体选自取代的氮丙啶。

[0057] 7. 根据前述任一项实施例所述的掺加物, 其中所述酸性官能单体选自烯键式不饱和和羧酸。

[0058] 8. 根据前述任一项实施例所述的掺加物, 其中所述酸性官能聚合物包含(甲基)丙烯酸单体与(甲基)丙烯酸酯单体的混合物。

[0059] 9. 根据实施例8所述的掺加物, 其中所述(甲基)丙烯酸酯单体为在烷基中具有2至14个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0060] 10. 根据前述任一项实施例所述的掺加物, 所述掺加物包含至少1.5重量%的所述微球。

[0061] 11. 根据前述任一项实施例所述的掺加物, 其中所述微球为玻璃微球。

[0062] 12. 根据实施例1至9中任一项所述的掺加物, 其中所述微球为可膨胀的聚合物微球。

[0063] 13. 根据前述任一项实施例所述的掺加物, 所述掺加物还包含具有永久交联的所述交联聚合物基体的至少一部分。

[0064] 14. 一种可成形的复合材料, 所述可成形的复合材料包含与芯材料结合的第一表层, 所述芯材料包含根据前述任一项实施例所述的掺加物。

[0065] 15. 根据实施例14所述的可成形的复合材料, 还包含与所述芯材料结合的第二表层, 其中所述第一表层和所述第二表层由所述芯材料分开。

[0066] 16. 根据实施例14或15所述的可成形的复合材料, 其中所述第一表层包含金属。

[0067] 17. 根据实施例14或15所述的可成形的复合材料, 其中所述第一表层包含热塑性聚合物。

[0068] 18. 一种成形的复合材料, 所述成形的复合材料包含根据实施例14至17中任一项所述的可成形的复合材料。

[0069] 19. 根据实施例18所述的成形的复合材料, 其中所述成形的复合材料为冷成形的。

[0070] 20. 根据实施例18所述的成形的复合材料, 其中所述成形的复合材料为热成形的。

[0071] 实例

[0072] 表1

[0073]

编号	描述	来源
2-EHA	丙烯酸 2-乙基己酯	通常可用的
IOA	丙烯酸异辛酯	通常可用的
AA	丙烯酸	通常可用的
EVA	乙烯-乙酸乙烯酯	通常可用的
IOTG	巯基乙酸异辛酯 (链转移剂)	通常可用的
GB-K37	K37/2000 玻璃泡	3M 公司 明尼苏达州圣保罗(3M Company, St. Paul, Minnesota)
IC-A	IOA-氮丙啶液态离子交联剂	美国专利 No. 7,652,103 中所描述的 化合物 IV

[0074]

IC-B	EUDRAGIT E100 离子交联剂 (DMAEMA/PMMA 共聚物)	德国达姆施塔特的罗门哈斯有限公司 (Rohm GmbH Co. Darmstadt, Germany)
------	------------------------------------------	-----------------------------------------------------------

[0075] IC-A离子交联剂由IOA和2-甲基氮丙啶制备并且对应于美国专利No.7,652,103的表1中的化合物IV (“具有氮丙啶交联剂的丙烯酸类压敏粘合剂”, Kavanagh等人, 于2010年1月26日公布)。

[0076] 基本上平坦的泡沫片材通过在希拉本德混合器中组合一种或多种丙烯酸共聚物、微球和离子交联剂而制备。该混合器经装备以监测在混合过程中的电机扭矩。电机扭矩用作样品在制备时的粘度的间接指示, 其中扭矩增加表明粘度增加。

[0077] 实例1 (EX-1) 由35.0克 (g) 的2-EHA和AA的EVA袋装95/5共聚物 (即, 95重量%的2-EHA和5重量%的AA) 与0.03重量%的IOTG链转移剂根据美国专利No.5,804,610的实例1所描述的方法来制备。将丙烯酸粘合剂组合物加热至125℃并添加10.0g的GB-K37玻璃微球。在微球与丙烯酸粘合剂充分混合之后, 添加0.40g的IC-A离子交联剂。在添加离子交联剂时, 电机扭矩增加, 表明聚合物链的离子缔合通过IC-A的氮丙啶部分与一部分的可用聚合物结合的丙烯酸基团的快速反应的发展。仲胺部分因此生成与其它聚合物结合的酸基团所形成的另外的离子键。在所测量电机扭矩达到稳定值之后, 将复合的离子交联粘合剂组合物从混合器移除, 并且将该混合物的连续部分在于200℃下操作的CARVER液压机中按压在0.05mm (2.0密耳) 厚的PTFE的两个片材之间, 并填隙至约1mm的间隙以制备多个该组合物样品。将所得的0.8mm (约30密耳) 厚的泡沫片材标记为实例1并保留用于后续的热成形实验。该片材的重量组成 (基于输入材料计) 为77.1%的丙烯酸酯树脂、22.0%的玻璃泡和0.88%的交联剂。

[0078] 实例2根据实例1的方法利用45g的2-EHA和AA的EVA袋装95/5共聚物、5g的GB-K37微球和0.6g的IC-A离子交联剂来制备。该片材的重量组成 (基于输入材料计) 为88.9%的丙烯酸酯树脂、9.88%的玻璃泡和1.19%的交联剂。

[0079] 实例3根据实例1的方法利用49g的2-EHA和AA的EVA袋装95/5共聚物和0.6g的IC-A离子交联剂来制备。此外,玻璃微球被替换为1.5g的可膨胀热塑性微球。在将复合的离子交联粘合剂组合物按压于液压机中时,这些微球膨胀从而制备0.8mm(30密耳)厚的含膨胀的微球的低密度泡沫片材。

[0080] 实例4根据实例1的方法来制备,不同的是以50g的含0.03重量%的IOTG链转移剂的EVA袋装90/10的2-EHA/AA共聚物替换EVA袋装95/5粘合剂。在添加0.35g的IC-A离子交联剂时,快速离子交联如电机扭矩的增加所指示的那样发生。本实验的结果(其中未使用玻璃泡)为通过上述按压散装材料而获得的约0.10mm厚的透光的橡胶状聚合物片材,其中压机填隙至约0.20mm(8密耳)。

[0081] 实例5根据实例1的方法利用35.0g的90/10丙烯酸共聚物和10.0g的GB-K37微球来制备。离子交联剂IC-A被替换为1.6g的IC-B离子交联剂。聚合物离子交联剂的添加致使所测量电机扭矩的立即增加。热可逆离子交联通过电机扭矩(材料粘度)随着温度增加超过140℃而陡降来证明。将复合的离子交联粘合剂组合物从混合器移除,并且将一部分在于200℃下操作的CARVER液压机中按压在0.05mm(2.0密耳)厚的PTFE的两个片材之间,并填隙至约1mm的间隙。将所得的0.8mm(约30密耳)厚的泡沫片材标记为实例5并保留用于后续的热成形实验。该片材的重量组成(基于输入材料计)为75.1%的丙烯酸酯树脂、17.7%的玻璃泡和2.82%的交联剂。

[0082] 实例6等同于实例5,不同的是90/10丙烯酸共聚物被替换为实例1中所使用的95/5丙烯酸共聚物。该按压片材的重量组成(基于输入材料计)为75.1%的丙烯酸酯树脂、17.7%的玻璃泡和2.82%的交联剂。

[0083] 实例7根据实例1的方法利用35.0g的2-EHA和AA的EVA袋装95/5共聚物、10.0g的GB-K37微球和2.8g的IC-B离子交联剂来制备。该片材的重量组成(基于输入材料计)为73.2%的丙烯酸酯树脂、20.9%的玻璃泡和5.86%的交联剂。

[0084] 表2

实例	丙烯酸		微球		离子交联剂	
	2-EHA/AA	g	类型	g	类型	G
[0085] 实例 1	95/5	35.0	GB-K37	10.0	IC-A	0.4
实例 2	95/5	45	GB-K37	5.0	IC-A	0.6

实例	丙烯酸		微球		离子交联剂	
	2-EHA/AA	g	类型	g	类型	G
[0086] 实例 3	95/5	49	F100D EMS	1.5	IC-A	0.6
实例 4	90/10	50	不适用		IC-A	0.35
实例 5	90/10	35.0	GB-K37	10.0	IC-B	1.6
实例 6	95/5	35.0	GB-K37	10.0	IC-B	1.6
实例 7	95/5	35.0	GB-K37	10.0	IC-B	2.8

[0087] 制备实例1、实例5和实例6的多个按压样品,并且冲洗这些样品的子集并在一侧或两侧上层合至PSA膜(AR-7丙烯酸粘合剂,3M公司)。

[0088] 热成形实验

[0089] 将各种泡沫条带样品手动层合至325mm×275mm×0.5mm厚的平坦聚丙烯膜基材,该平坦聚丙烯膜基材在一侧上以丙烯酰胺基底漆进行预处理以改善该泡沫样品的粘合力。将所得的泡沫/膜层合物以76mm宽、14mm长和20mm深的铝金属块的形式在阳模之上进行热成形。该层合物的泡沫侧抵靠模具表面,该模具表面在热成形步骤期间由硅化聚乙烯膜衬垫保护。热成形利用压力/真空热成形机(型号2024,由纽约州W.尼亚克的实验水电装饰公司(Labform Hydro-Trim Corporation,W.Nyack,NY)生产)来进行。

[0090] 该实验热成形条件首先通过单独利用聚丙烯片材(即,无泡沫层)来建立,并随后略微修改以补偿实验泡沫的绝缘特性。将参考实例(裸聚丙烯)在190℃下进行热成形30秒。顶部压力为0.655兆帕(6.55巴)并且底部真空为0.088兆帕(659托)。该膜/泡沫层合物能够在204℃下进行热成形40秒,其中衬垫保护的泡沫侧抵靠块模具。将利用1.1mm厚的可商购获得的丙烯酸泡沫条带(3M公司的5344丙烯酸泡沫条带)的比较例也在204℃下进行热成形40秒。结果汇总在表3中。

[0091] 表3:

[0092]

热成形实验	泡沫芯实例	交联剂	添加的粘合剂/构型	注释
1	PP膜	不适用	不适用	分辨率良好
2	5344条带	不适用	不适用	分辨率差

[0093]

3	实例1	IC-A	无(自粘性泡沫)	分辨率良好
4	实例6	IC-B	无(自粘性泡沫)	分辨率良好
5	实例6	IC-B	AR-7一侧(模具侧)	分辨率良好
6	实例7	IC-B	AR-7一侧(模具侧)	分辨率良好
7	实例5	IC-B	AR-7一侧(模具侧)	分辨率良好

[0094] 虽然利用单一丙烯酸类聚合物获得了良好结果,但是本发明人还发现,高分子量和低分子量丙烯酸类聚合物的共混物提供了另外的优点,这些优点对一些应用可为优选的。例如,在一些实施例中,与在使用单一高分子量的丙烯酸酯聚合物时相比,可获得玻璃泡的较高容积负载。此外,聚合物共混物的熔融流特性通过利用共混策略可进行定制以拟合处理窗口。

[0095] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下,本发明的各种修改和更改对于本领域技术人员将是显而易见的。