



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104797673 B

(45)授权公告日 2016.10.19

(21)申请号 201380060207.1

(72)发明人 A·库里安 J·D·克拉珀

(22)申请日 2013.11.05

R·E·贝灵 M·P·勒曼

(65)同一申请的已公布的文献号

D·J·亚鲁索 B·N·加达姆

申请公布号 CN 104797673 A

M·F·埃里斯

(43)申请公布日 2015.07.22

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

(30)优先权数据

代理人 陈长会

61/728,027 2012.11.19 US

(51)Int.Cl.

61/776,907 2013.03.12 US

C09J 133/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 33/06(2006.01)

2015.05.18

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 101208402 A, 2008.06.25,

PCT/US2013/068429 2013.11.05

US 5753768 A, 1998.05.19,

(87)PCT国际申请的公布数据

审查员 胡清慧

WO2014/078123 EN 2014.05.22

(73)专利权人 3M创新有限公司

权利要求书4页 说明书34页

地址 美国明尼苏达州

(54)发明名称

可交联组合物和交联组合物

(57)摘要

本发明提供了可交联的组合物、交联组合物、包含这些组合物的制品以及制备这些制品的方法。包含两种(甲基)丙烯酸酯共聚物和增粘剂的可交联组合物用于在暴露于紫外线辐射时形成交联组合物。交联组合物可用作压敏粘合剂。可交联组合物非常适用于热熔融加工方法。

1. 一种可交联组合物，所述可交联组合物包含：

1) 至少不同的两种(甲基)丙烯酸酯共聚物，所述(甲基)丙烯酸酯共聚物包含

a) 基于所述可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计，80至98重量%的第一(甲基)丙烯酸酯共聚物，所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于至少100,000道尔顿的重均分子量，其中所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物为第一单体混合物的反应产物，所述第一单体混合物包含

(i) (甲基)丙烯酸烷基酯；和

(ii) 任选的UV交联单体，所述UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团，其中基于所述第一单体混合物中单体的总摩尔数计，所述UV交联单体以0至0.3摩尔%范围内的量存在；和

b) 基于所述可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计，2至20重量%的第二(甲基)丙烯酸酯共聚物，所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于100,000道尔顿的重均分子量，其中所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物为第二单体混合物的反应产物，所述第二单体混合物包含

(i) (甲基)丙烯酸烷基酯；和

(ii) UV交联单体，所述UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团，其中基于所述第二单体混合物中单体的总摩尔数计，所述UV交联单体以等于至少1摩尔%的量存在，

其中以千克为单位的所述(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量除以用于形成所述(甲基)丙烯酸酯共聚物的UV交联剂的总摩尔数的值不大于150千克/摩尔；和

2) 增粘剂，基于所述可交联组合物中固体的总重量计，所述增粘剂的量为等于至少20重量%。

2. 根据权利要求1所述的可交联组合物，其中所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的重均分子量大于500,000道尔顿。

3. 根据权利要求1所述的可交联组合物，其中所述UV交联单体为含二苯甲酮的单体。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的可交联组合物，其中所述第一单体混合物还包含极性单体，或所述第二单体混合物还包含极性单体，或两者均包含极性单体。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的可交联组合物，其中基于所述第一单体混合物中单体的总摩尔数计，所述第一单体混合物中的所述UV交联单体以0.01至0.3范围内的量存在。

6. 根据权利要求1所述的可交联组合物，其中所述第一反应混合物还包含具有酸性基团的极性单体并且所述第二单体混合物还包含具有碱性基团的极性单体，或者其中所述第一反应混合物还包含具有碱性基团的极性单体并且所述第二单体混合物还包含具有酸性基团的极性单体。

7. 一种制品，所述制品包括：

基材；和

邻近所述基材定位的可交联组合物涂层，所述可交联组合物包含：

1) 至少两种不同的(甲基)丙烯酸酯共聚物，所述(甲基)丙烯酸酯共聚物包含

a) 基于所述可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计，80至98重量%的第一

(甲基)丙烯酸酯共聚物,所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于至少100,000道尔顿的重均分子量,其中所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物为第一单体混合物的反应产物,所述第一单体混合物包含

(i)(甲基)丙烯酸烷基酯;和

(ii)任选的UV交联单体,所述UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团,其中基于所述第一单体混合物中单体的总摩尔数计,所述UV交联单体以0至0.3摩尔%范围内的量存在;和

b)基于所述可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计,2至20重量%的第二(甲基)丙烯酸酯共聚物,所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于100,000道尔顿的重均分子量,其中所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物为第二单体混合物的反应产物,所述第二单体混合物包含

(i)(甲基)丙烯酸烷基酯;和

(ii)UV交联单体,所述UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团,其中基于所述第二单体混合物中单体的总摩尔数计,所述UV交联单体以等于至少1摩尔%的量存在,

其中以千克为单位的所述(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量除以所述(甲基)丙烯酸酯共聚物中UV交联剂的总摩尔数的值不大于150千克/摩尔;和

2)增粘剂,基于所述可交联组合物中固体的总重量计,所述增粘剂的量为等于至少20重量%。

8.根据权利要求7所述的制品,其中所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的重均分子量大于500,000道尔顿。

9.一种交联组合物,所述交联组合物包含暴露于紫外线辐射的可交联组合物的反应产物,所述可交联组合物包含:

1)至少两种不同的(甲基)丙烯酸酯共聚物,所述(甲基)丙烯酸酯共聚物包含

a)基于所述可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计,80至98重量%的第一(甲基)丙烯酸酯共聚物,所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于至少100,000道尔顿的重均分子量,其中所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物为第一单体混合物的反应产物,所述第一单体混合物包含

(i)(甲基)丙烯酸烷基酯;和

(ii)任选的UV交联单体,所述UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团,其中基于所述第一单体混合物中单体的总摩尔数计,所述UV交联单体以0至0.3摩尔%范围内的量存在;和

b)基于所述可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计,2至20重量%的第二(甲基)丙烯酸酯共聚物,所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于100,000道尔顿的重均分子量,其中所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物为第二单体混合物的反应产物,所述第二单体混合物包含

(i)(甲基)丙烯酸烷基酯;和

(ii)UV交联单体,所述UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团,其中基于所述第二单体混合物中单体的总摩尔数计,所述UV交联单体以等于至少1摩尔%的

量存在，

其中以千克为单位的所述(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量除以所述(甲基)丙烯酸酯共聚物中UV交联剂的总摩尔数的值不大于150千克/摩尔；和

2)增粘剂，基于所述可交联组合物中固体的总重量计，所述增粘剂的量为等于至少20重量%。

10.根据权利要求9所述的交联组合物，其中所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的重均分子量大于500,000道尔顿。

11.根据权利要求9或10所述的交联组合物，其中所述第一单体混合物还包含极性单体，或所述第二单体混合物还包含极性单体，或两者均包含极性单体。

12.一种制品，所述制品包括：

基材；和

邻近所述基材定位的交联组合物涂层，所述交联组合物包含暴露于紫外线辐射的可交联组合物的反应产物，所述可交联组合物包含：

1)至少两种不同的(甲基)丙烯酸酯共聚物，所述(甲基)丙烯酸酯共聚物包含

a)基于所述可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计，80至98重量%的第一(甲基)丙烯酸酯共聚物，所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于至少100,000道尔顿的重均分子量，其中所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物为第一单体混合物的反应产物，所述第一单体混合物包含

(i)(甲基)丙烯酸烷基酯；和

(ii)任选的UV交联单体，所述UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团，其中基于所述第一单体混合物中单体的总摩尔数计，所述UV交联单体以0至0.3摩尔%范围内的量存在；和

b)基于所述可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计，2至20重量%的第二(甲基)丙烯酸酯共聚物，所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于100,000道尔顿的重均分子量，其中所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物为第二单体混合物的反应产物，所述第二单体混合物包含

(i)(甲基)丙烯酸烷基酯；和

(ii)UV交联单体，所述UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团，其中基于所述第二单体混合物中单体的总摩尔数计，所述UV交联单体以等于至少1摩尔%的量存在，

其中以千克为单位的所述(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量除以所述(甲基)丙烯酸酯共聚物中UV交联剂的总摩尔数的值不大于150千克/摩尔；和

2)增粘剂，基于所述可交联组合物中固体的总重量计，所述增粘剂的量为等于至少20重量%。

13.根据权利要求12所述的制品，其中所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的重均分子量大于500,000道尔顿。

14.一种制备制品的方法，所述方法包括：

提供基材；

邻近所述基材定位可交联组合物，其中所述可交联组合物包含

1)至少两种不同的(甲基)丙烯酸酯共聚物,所述(甲基)丙烯酸酯共聚物包含

a)基于所述可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计,80至98重量%的第一(甲基)丙烯酸酯共聚物,所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于至少100,000道尔顿的重均分子量,其中所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物为第一单体混合物的反应产物,所述第一单体混合物包含

(i)(甲基)丙烯酸烷基酯;和

(ii)任选的UV交联单体,所述UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团,其中基于所述第一单体混合物中单体的总摩尔数计,所述UV交联单体以0至0.3摩尔%范围内的量存在;和

b)基于所述可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计,2至20重量%的第二(甲基)丙烯酸酯共聚物,所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于100,000道尔顿的重均分子量,其中所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物为第二单体混合物的反应产物,所述第二单体混合物包含

(i)(甲基)丙烯酸烷基酯;和

(ii)UV交联单体,所述UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团,其中基于所述第二单体混合物中单体的总摩尔数计,所述UV交联单体以等于至少1摩尔%的量存在,

其中以千克为单位的所述(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量除以所述(甲基)丙烯酸酯共聚物中UV交联剂的总摩尔数的值不大于150千克/摩尔;和

2)增粘剂,基于所述可交联组合物中固体的总重量计,所述增粘剂的量为等于至少20重量%;以及

将所述可交联组合物暴露于紫外光以形成交联组合物。

可交联组合物和交联组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2012年11月19日提交的美国临时专利申请61/728027和2013年3月12日提交的61/776907的权益，这些专利申请的公开内容全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明描述了一种可交联组合物、一种通过将该可交联组合物暴露于紫外线辐射而形成的交联组合物、包含这些组合物的制品以及制备这些制品的方法。

背景技术

[0004] 压敏带在家庭和工作场所中事实上无所不在。在其最简单的一种配置中，压敏带包括背衬层和附接至背衬层的粘合剂层。根据压敏带协会，已知压敏粘合剂(PSA)具有包括以下的特性：(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)具有足够固定在粘合体上的能力；以及(4)足够的内聚强度以便使其从粘合体干净地移除。已发现作为PSA充分发挥作用的材料包括经设计和配制以表现出所需粘弹性的聚合物，所述粘弹性实现所期望的粘性、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°C)是发粘的。仅仅为粘的或附着到表面的材料不构成PSA；术语PSA涵盖具有另外的粘弹性的材料。

[0005] 通常使用经设计旨在单独测量粘性、粘附力(剥离强度)和内聚力(剪切保持力)的测试方法来评估压敏粘合剂的这些要求，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(粘附性和粘合剂技术：概论)(第2版)中所指明的那样。这些量度合在一起构成了经常用来表征PSA的性质的平衡。

[0006] 一种重要类型的压敏粘合剂包括具有(甲基)丙烯酸酯共聚物作为弹性体材料的那些粘合剂。可单独使用(甲基)丙烯酸酯共聚物或可与增粘剂混合以提供期望的粘合性能。可添加增粘剂，例如以改变粘合剂组合物的流变特性和一致性，改变粘合剂组合物的表面能，并且改变粘合剂组合物的熔融加工特征。

发明内容

[0007] 本发明提供了可交联的组合物、交联组合物、包含这些组合物的制品以及制备这些制品的方法。可交联的组合物包含两种不同的(甲基)丙烯酸酯共聚物和增粘剂。(甲基)丙烯酸酯共聚物中的至少一种含有在暴露于紫外线辐射时，导致聚合物材料内形成交联的侧芳族基团。交联组合物可用作压敏粘合剂。即使具有高水平的增粘剂，压敏粘合剂也通常表现出高内聚强度和剪切保持性能。

[0008] 在第一方面，提供一种可交联组合物，该可交联组合物包含1)至少两种不同的(甲基)丙烯酸酯共聚物和2)增粘剂。(甲基)丙烯酸酯共聚物包含第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物。第一(甲基)丙烯酸酯共聚物为第一单体混合物的反应产

物,该第一单体混合物包含a)(甲基)丙烯酸烷基酯和b)任选的UV交联单体,该UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。基于第一单体混合物中单体的总摩尔数计,第一单体混合物中任选的UV交联单体以0至0.3摩尔%范围内的量存在。第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于100,000道尔顿的重均分子量。第二(甲基)丙烯酸酯共聚物为第二单体混合物的反应产物,该第二单体混合物包含a)(甲基)丙烯酸烷基酯和b)UV交联单体,该UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。基于第二单体混合物中单体的总摩尔数计,第二单体混合物中的UV交联单体以等于至少1摩尔%的量存在。以千克为单位的(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量除以用于形成(甲基)丙烯酸酯共聚物的UV交联单体的总摩尔数的值不大于150千克/摩尔。基于可交联组合物中固体的总重量计,增粘剂以等于至少20重量%的量存在。

[0009] 在第二方面,提供一种制品。该制品包括基材和邻近该基材定位的可交联组合物涂层。可交联组合物与上述相同。

[0010] 在第三方面,提供一种交联组合物。该交联组合物包含暴露于紫外线辐射的可交联组合物的反应产物。可交联组合物与上述相同。

[0011] 在第四方面,提供一种制品。该制品包括基材和邻近该基材定位的交联组合物涂层。交联组合物包含暴露于紫外线辐射的可交联组合物的反应产物。可交联组合物与上述相同。

[0012] 在第五方面,提供一种制备制品的方法。该方法包括提供基材,邻近基材定位可交联组合物,以及然后将可交联组合物暴露于紫外光以形成交联组合物。可交联组合物与上述相同。

具体实施方式

[0013] 本发明提供了可交联组合物、交联组合物、包含这些组合物的制品以及制备这些制品的方法。包含两种(甲基)丙烯酸酯共聚物和增粘剂的可交联组合物用于在暴露于紫外线辐射时形成交联组合物。交联组合物可用作压敏粘合剂。可交联组合物非常适用于热熔融加工方法。

[0014] 增粘剂已被添加至许多已知的压敏粘合剂组合物中。虽然增粘剂可改善一些压敏粘合剂的性能和多功能性,但大量的增粘剂可降低基于基团的交联机理的功效。当通过将光活性物质(例如光交联剂)暴露于紫外线(UV)辐射来引发交联反应时,功效降低可能是由于增粘剂引起的紫外线辐射的衰减和在聚合物链(即,弹性体材料的聚合物链)可交联前增粘剂与交联物质的反应这两者。结果是增粘剂的存在可显著地降低粘合剂组合物的内聚强度和剪切保持力。

[0015] 用本文提供的可交联组合物和交联组合物来解决包含增粘剂的压敏粘合剂组合物的缺点。可交联组合物包含第一(甲基)丙烯酸酯共聚物、具有多个UV可交联基团的第二(甲基)丙烯酸酯共聚物和增粘剂。当第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有足够高的分子量和足够高数目的UV可交联基团时,即使在大量增粘剂的存在下也可制备具有良好内聚强度和剪切保持力的粘合剂组合物。有利地,可热熔融加工可交联组合物以在基材上形成可交联的涂层。随后,通过暴露于UV辐射,可交联涂层可转化为交联涂层。

[0016] 在第一方面,提供包含1)至少两种不同的(甲基)丙烯酸酯共聚物和2)增粘剂的可

交联组合物。(甲基)丙烯酸酯共聚物包含第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物。第一(甲基)丙烯酸酯共聚物为第一单体混合物的反应产物,该第一单体混合物包含a)(甲基)丙烯酸烷基酯和b)任选的UV交联单体,该UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。基于第一单体混合物中单体的总摩尔数计,第一单体混合物中任选的UV交联单体以0至0.3摩尔%范围内的量存在。第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于100,000道尔顿(100千道尔顿或100kDa或100千克/摩尔)的重均分子量。第二(甲基)丙烯酸酯共聚物为第二单体混合物的反应产物,该第二单体混合物包含a)(甲基)丙烯酸烷基酯和b)UV交联单体,该UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。基于第二单体混合物中单体的总摩尔数计,第二单体混合物中的UV交联单体以等于至少1摩尔%的量存在。以千克为单位的两种(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量除以用于形成(甲基)丙烯酸酯共聚物的UV交联单体的总摩尔数的值不大于150千克/摩尔。基于可交联组合物中固体的总重量计,增粘剂以等于至少20重量%的量存在。

[0017] 如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。在许多实施例中,(甲基)丙烯酸酯为丙烯酸酯。

[0018] 如本文所用,术语“聚合物材料”和“聚合物”互换使用来指代均聚物、共聚物、三元共聚物等等或它们的混合物。术语“共聚物”是指使用两种或更多种不同单体所制备的聚合物。与本文所公开的(甲基)丙烯酸酯相比,具有比较低的分子量的增粘剂在本上下文中通常不被视为聚合物。

[0019] 如在表达A和/或B中的术语“和/或”是指单独的A、单独的B或者A与B的组合。

[0020] 术语“在...的范围内(in a range of)”或“在...的范围内(in the range of)”互换使用来指代在该范围内的所有值和该范围的端值。

[0021] 在第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的存在下,可交联组合物中的第一(甲基)丙烯酸酯共聚物在交联时形成弹性体材料。第一(甲基)丙烯酸酯共聚物为包含至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体的第一单体混合物的反应产物。烷基基团可为直链的(例如,带有1至32个碳原子或1至20个碳原子)、支链的(例如,带有3至32个碳原子或3至20个碳原子)、环状的(例如,带有3至32个碳原子或3至20个碳原子)或它们的组合。

[0022] 示例性(甲基)丙烯酸烷基酯包括但不限于(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸4-甲基-2-戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸2-甲基己基酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸异十三烷酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸2-辛基癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯以及(甲基)丙烯酸庚基癸酯。一些示例性支链(甲基)丙烯酸烷基酯为如PCT专利申请公布WO 2011/119363(Clapper等人)中所述,具有12至32个碳原子的格尔伯特(Guerbet)醇的(甲基)丙烯酸酯。

[0023] (甲基)丙烯酸烷基酯的量通常为第一单体混合物中单体的至少75摩尔%。例如,基于第一单体混合物中单体的总摩尔数计,第一单体混合物可包含至少80摩尔%、至少85

摩尔%、至少90摩尔%、或至少95摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0024] 第一单体混合物通常包含一种或多种任选的极性单体。如本文所用，术语“极性单体”指具有单个烯键式不饱和基团和极性基团的单体。极性基团通常为羟基、酸性基团、伯酰氨基基团、仲酰氨基基团、叔酰氨基基团、氨基基团或醚基基团(即，包含至少一个式-R-O-R的亚烷基-氧基-亚烷基基团的基团，其中每个R为具有1至4个碳原子的亚烷基)。极性基团可为盐的形式。例如，酸性基团可为阴离子的形式并且可具有阳离子抗衡离子。在许多实施例中，阳离子抗衡离子为碱金属离子(例如钠、钾或锂离子)、碱土金属离子(例如钙、镁或锶离子)、铵离子，或被一个或多个烷基或芳基基团取代的铵离子。各种酰氨基或氨基基团可以是阳离子的形式，并且可具有阴离子抗衡粒子。在许多实施例中，阴离子抗衡粒子是卤离子、乙酸根、甲酸根、硫酸根、磷酸根等。

[0025] 示例性的具有羟基的极性单体包括但不限于(甲基)丙烯酸羟烷基酯(例如，(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丙酯和(甲基)丙烯酸-4-羟丁酯)、羟烷基(甲基)丙烯酰胺(例如，2-羟乙基(甲基)丙烯酰胺或3-羟丙基(甲基)丙烯酰胺)、乙氧基化的(甲基)丙烯酸羟乙酯(例如，可以商品名CD570、CD571和CD572从美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛(Sartomer, Exton, PA, USA)商购获得的单体)和芳氧基取代的(甲基)丙烯酸羟烷基酯(例如，(甲基)丙烯酸2-羟基-2-苯氧基丙基酯)。

[0026] 示例性的具有酸性基团的极性单体可为例如，羧酸单体、膦酸单体、磺酸单体、它们的盐或它们的组合。示例性酸性单体包括但不限于(甲基)丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠檬酸、马来酸、油酸、 β -羧乙基丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯酰胺乙磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、乙烯基磺酸等等。在许多实施例中，极性单体为(甲基)丙烯酸。

[0027] 示例性的具有伯酰氨基基团的极性单体包括(甲基)丙烯酰胺。示例性的具有仲酰氨基基团的极性单体包括但不限于N-烷基(甲基)丙烯酰胺，诸如N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-叔辛基(甲基)丙烯酰胺或N-辛基(甲基)丙烯酰胺。示例性的具有叔酰氨基基团的极性单体包括但不限于N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、(甲基)丙烯酰基吗啉和N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺，诸如N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二丙基(甲基)丙烯酰胺和N,N-二丁基(甲基)丙烯酰胺。

[0028] 具有氨基基团的极性单体包括各种(甲基)丙烯酸N,N-二烷基氨基烷基酯和N,N-二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺。示例包括但不限于(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二甲氨基丙酯、N,N-二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯、N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基丙酯和N,N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺。

[0029] 示例性的具有醚基基团的极性单体包括但不限于烷氧基化的(甲基)丙烯酸烷基酯，诸如(甲基)丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-甲氧基乙酯和(甲基)丙烯酸-2-乙氧基乙酯；和聚(环氧烷)(甲基)丙烯酸酯诸如聚环氧乙烷(甲基)丙烯酸酯和聚(环氧丙烷)(甲基)丙烯酸酯。聚(环氧烷)丙烯酸酯通常称为聚(烷撑二醇)(甲基)丙烯酸酯。这些单体可具有任何合适的端基，诸如羟基或烷氧基。例如，当端基基团为甲氧基基团时，单体可被称为甲氧基聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯。

[0030] 在许多实施例中，第一单体混合物包含具有酸性基团或碱性基团的极性单体。具

有碱性基团的单体通常为含氮单体,诸如具有伯酰氨基基团、仲酰氨基基团或氨基基团的那些单体。

[0031] 极性单体通常被包含在第一单体混合物中以增强交联组合物(例如,交联组合物的涂层)对基材的粘附性,并且以增强交联组合物的内聚强度。当存在时,基于第一单体混合物中单体的总摩尔数计,极性单体可以至多25摩尔%的量被包含在内。在许多实施例中,基于第一单体混合物中单体的总摩尔数计,极性单体以至多20摩尔%、至多15摩尔%、或至多10摩尔%的量存在。第一单体混合物通常包含至少1摩尔%、至少2摩尔%、至少3摩尔%、至少4摩尔%、或至少5摩尔%的极性单体。基于第一单体混合物中单体的总摩尔数计,极性单体可例如以0至25摩尔%范围内,1至25摩尔%范围内,1至20摩尔%范围内,1至15摩尔%范围内,1至10摩尔%范围内,或2至10摩尔%范围内的量存在。

[0032] 可包含与第一单体混合物中的单体相容(例如,可与之混溶)的任何其它单体。其它单体的示例包括各种(甲基)丙烯酸芳基酯(例如,(甲基)丙烯酸苯酯)、乙烯基醚、乙烯基酯(例如,乙酸乙烯酯)、烯属单体(例如,乙烯丙烯或丁烯)、苯乙烯、苯乙烯衍生物(例如, α -甲基苯乙烯)等等。其它示例单体为芳基取代的(甲基)丙烯酸烷基酯或烷氧基取代的(甲基)丙烯酸烷基酯,诸如(甲基)丙烯酸2-联苯己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、以及(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯。在许多实施例中,(甲基)丙烯酸酯为丙烯酸酯。第一单体混合物通常不包含具有多个(甲基)丙烯酰基团或多个乙烯基基团的单体。

[0033] 第一单体混合物可任选地包含UV交联单体,该UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。芳族基团通常为芳族酮基团。当暴露于UV辐射时,芳族基团可从另一个聚合物链或同一聚合物链的另一部分夺取氢原子。此夺取导致在聚合物链之间或在同一聚合物链内形成交联。可交联的芳族基团通常为芳族酮基团。在许多实施例中,芳族基团为二苯甲酮(即,含二苯甲酮的基团)的衍生物。即,UV交联单体通常为基于二苯甲酮的单体。UV交联单体的示例包括但不限于4-(甲基)丙烯酰氧基二苯甲酮、4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮、4-(甲基)丙烯酰氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-(甲基)丙烯酰氧基-4'-溴二苯甲酮、4-丙烯酰氧基乙氧基-4'-溴二苯甲酮等等。

[0034] 基于单体的总摩尔数计,UV交联单体通常以至多0.3摩尔%(即,0至0.3摩尔%)的量存在于第一单体混合物中。当聚合反应是由UV辐射暴露所引发的时,该量通常受到限制。即,UV可交联单体可在聚合过程中引起不期望的胶凝作用。在许多示例中,基于第一单体混合物中单体的总摩尔数计,UV交联单体可以至多0.2摩尔%、至多0.1摩尔%、或至多0.05摩尔%的量存在。

[0035] 一些第一单体混合物包含75至100摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、0至25摩尔%的极性单体、和0至0.3摩尔%的UV交联单体。在一些示例中,第一单体混合物包含75至99摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、1至25摩尔%的极性单体、和0至0.3摩尔%的UV交联单体。在其它示例中,第一单体混合物包含85至99摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、1至15摩尔%的极性单体、和0至0.3摩尔%的UV交联单体。在其它示例中,第一单体混合物包含90至99摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、1至10摩尔%的极性单体、和0至0.3摩尔%的UV交联单体。该量是基于第一单体混合物中单体的总摩尔数计的。

[0036] 除了第一单体混合物之外,用于制备第一(甲基)丙烯酸酯共聚物的第一反应混合

物通常包含使单体的聚合作用开始的自由基引发剂。自由基引发剂可为光引发剂或热引发剂。合适的热引发剂包括各种偶氮化合物,诸如可以商品名VAZO从美国特拉华州威尔明顿E·I·杜邦有限公司(E.I.DuPont de Nemours Co.,Wilmington,DE,USA)商购获得的那些,包括VAZO 67(为2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈))、VAZO 64(为2,2'-偶氮双(异丁腈))、VAZO 52(为2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈))以及VAZO 88(为1,1'-偶氮双(环己烷甲腈));各种过氧化物诸如过氧化苯甲酰、过氧化环己烷、过氧化月桂酰、二叔戊基过氧化物、过氧苯甲酸叔丁酯、二枯基过氧化物和可以商品名LUPERSOL(例如,LUPERSOL 101,其为2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷;和LUPERSOL 130,其为2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)-3-己炔)从宾夕法尼亚州费城的阿托菲纳化工集团(Atofina Chemical,Inc.,Philadelphia,PA)商购获得的过氧化物;各种氢过氧化物诸如叔戊基氢过氧化物和叔丁基氢过氧化物;以及它们的混合物。

[0037] 在许多实施例中,使用光引发剂。一些示例性的光引发剂为安息香醚(例如安息香甲醚或安息香异丙醚)或取代的安息香醚(例如茴香偶姻甲醚)。其它示例性的光引发剂为取代的苯乙酮,诸如2,2-二乙氧基苯乙酮或2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(可以商品名IRGACURE 651从美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corp.,Florham Park,NJ,USA)商购获得,或以商品名ESACURE KB-1从美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer,Exton,PA,USA)商购获得)。其它示例性的光引发剂为取代的 α -酮醇,诸如2-甲基-2-羟基苯丙酮、芳族磺酰氯(诸如2-萘磺酰氯),以及光敏肟,诸如1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基羰基)肟。其它合适的光引发剂包括例如,1-羟基环己基苯基酮(可以商品名IRGACURE 184商购获得)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(可以商品名IRGACURE 819商购获得)、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(可以商品名IRGACURE 2959商购获得)、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁酮(可以商品名IRGACURE 369商购获得)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮(可以商品名IRGACURE 907商购获得)以及2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(可以商品名DAROCUR 1173从美国纽约州塔里敦的汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals Corp.,Tarrytown,NY,USA)商购获得)。

[0038] 第一反应混合物还可任选地包含链转移剂以控制所得的(甲基)丙烯酸酯共聚物的分子量。可用的链转移剂的示例包括但不限于四溴化碳、醇类(例如,乙醇和异丙醇)、硫醇(mercaptan)或硫醇(thiol)(例如,月桂基硫醇、丁基硫醇、乙硫醇、巯基乙酸异辛酯、巯基乙酸2-乙基己酯、巯基丙酸2-乙基己酯、双巯基乙酸乙二醇酯)以及它们的混合物。如果使用,则可聚合的混合物可包含基于单体的总重量计至多0.5重量%的链转移剂。例如,第一反应混合物可包含0.005至0.5重量%、0.01至0.5重量%、0.01至0.2重量%、或0.01至0.1重量%的链转移剂。

[0039] 第一反应混合物的聚合可在存在或不存在有机溶剂的情况下发生。如果可聚合混合物中包含有机溶剂,则所述量常常选择成提供期望的粘度。合适的有机溶剂的示例包括但不限于,甲醇、四氢呋喃、乙醇、异丙醇、庚烷、丙酮、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯、和乙二醇烷基醚。这些溶剂可以单独使用或作为它们的混合物使用。在许多实施例中,在存在极少或不存在有机溶剂的情况下发生聚合。即,第一反应混合物不含有有机溶剂或包含最少量的有机溶剂。如果使用,基于第一反应混合物的总重量计,有机溶剂通常以

少于10重量%、少于5重量%、少于4重量%、少于3重量%、少于2重量%、或少于1重量%的量存在。如果使用,通常在完成聚合反应时,去除任何有机溶剂。

[0040] 虽然可使用任何已知的制备(甲基)丙烯酸酯共聚物的方法,在一些实施例中,希望将随后需要被去除的有机溶剂的使用减到最小。一种合适的方法是在已被吹扫以去除氧的聚合物小袋中形成第一(甲基)丙烯酸酯。此方法进一步描述于美国专利5,804,610(Hamer等人)和6,294,249(Hamer等人)中,当随后使用热熔融加工法将第一(甲基)丙烯酸酯共聚物与可交联组合物中的其它组分混合时,此方法是特别有利的。

[0041] 在此聚合方法中,可将第一反应混合物的各种组分密封于在第一反应混合物存在下不溶解,并且能够传输紫外线辐射的封装材料(例如,聚合物小袋)中。通常选择具有等于或低于第一(甲基)丙烯酸酯共聚物的加工温度的熔点的封装材料,该加工温度为此材料将会流动的温度。封装材料通常具有不大于200°C、不大于175°C、或不大于150°C的熔点。通常由乙烯-乙酸乙烯、乙烯-丙烯酸、聚丙烯、聚乙烯、聚丁二烯或离聚物材料的柔性热塑性聚合物膜制备封装材料。聚合物膜通常具有至少0.01毫米、至少0.02毫米、或至少0.03毫米的厚度。厚度通常为至多0.30毫米、至多0.25毫米、至多0.20毫米、至多0.15毫米、或至多0.10毫米。较薄的膜通常是期望的,以将添加至可交联组合物中的封装材料的量最小化。封装材料的量通常为封装材料和第一反应混合物的总重量的至少0.5重量%。例如,此量通常为至少1重量%、至少2重量%,或甚至至少3重量%。基于封装材料和第一反应混合物的总重量计,该量可为至多20重量%、至多15重量%、至多10重量%,或至多5重量%。在一些实施例中,基于封装材料和第一反应混合物的总重量计,该量可以在1重量%至20重量%、1重量%至10重量%、或2重量%至10重量%的范围内。

[0042] 封装材料通常为聚合物小袋的形式,该聚合物小袋由在底部和每个侧向边缘上加热密封在一起的两段热塑性膜制成。将第一反应混合物放置于聚合物小袋内,并且然后在顶部上加热密封该聚合物袋以完全包围第一反应混合物。在密封聚合物小袋的顶部之前,通常需要去除尽可能多的空气。如果该量不足以实质上妨碍聚合反应,少量的空气是可以容忍的。

[0043] 第一反应混合物的聚合在暴露于UV辐射时发生。合适的UV源通常具有至少60%、至少65%、至少70%、或至少75%的在280至400纳米范围内的发射光谱,并且具有0.1至25mW/cm²范围内的强度。通常通过将密封的聚合物小袋浸没在水浴或热传递流体中来控制反应混合物的温度,水浴或热传递流体的温度控制在5°C至50°C范围内,5°C至40°C范围内,5°C至30°C范围内,或5°C至20°C范围内。

[0044] 聚合反应所得的产物为第一(甲基)丙烯酸酯共聚物,其为无规共聚物。这种聚合物材料通常具有等于至少100,000道尔顿、至少200,000道尔顿、至少300,000道尔顿、至少400,000道尔顿、至少500,000道尔顿、或至少600,000道尔顿的重均分子量。重均分子量可为至多2,000,000道尔顿、至多1,500,000道尔顿或至多1,000,000道尔顿。可改变重均分子量,例如通过改变第一反应混合物中所包含的链转移剂的量。

[0045] 第一(甲基)丙烯酸酯共聚物通常具有不大于20°C、不大于10°C、不大于0°C、不大于-10°C、不大于-20°C、不大于-30°C、不大于-40°C、或不大于-50°C的玻璃化转变温度。使用差示扫描量热法可测量玻璃化转变温度。

[0046] 基于(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量(例如,第一(甲基)丙烯酸酯共聚物的量加

上第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的量的和)计,可交联组合物中第一(甲基)丙烯酸酯共聚物的量通常在80至98重量%的范围内。例如,可交联组合物可包含至少80重量%、至少85重量%、至少90重量%、或至少95重量%的第一(甲基)丙烯酸酯共聚物。基于可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯的总重量计,第一(甲基)丙烯酸酯共聚物的量可为至多98重量%、至多97重量%、至多96重量%、至多95重量%、至多94重量%、至多93重量%、至多92重量%、至多91重量%、或至多90重量%。

[0047] 除了第一(甲基)丙烯酸酯共聚物之外,可交联组合物还包含第二(甲基)丙烯酸酯共聚物,第二(甲基)丙烯酸酯共聚物为不同于第一(甲基)丙烯酸酯共聚物的组合物。具体地,第二(甲基)丙烯酸酯共聚物为第二单体混合物的反应产物,该第二单体混合物包含(1)(甲基)丙烯酸烷基酯、取代的(甲基)丙烯酸烷基酯或它们的混合物加上(2)具有在紫外线辐射情况下可交联的芳族基团的UV交联单体。基于第二单体混合物中单体的总摩尔数计,UV交联单体以等于至少1摩尔%的量存在。

[0048] 适用于第二单体混合物中的(甲基)丙烯酸烷基酯与上述用于第一单体混合物中的那些相同。基于第二单体混合物中单体的总摩尔数计,第二单体混合物可包含至多99摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯。例如,第二单体混合物可包含至多98摩尔%、至多95摩尔%、至多90摩尔%、至多85摩尔%、至多80摩尔%、或至多75摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0049] 第二单体混合物中的UV交联单体与上述第一单体混合物中的任选的单体相同。UV交联单体以更高的水平存在于第二(甲基)丙烯酸酯单体中,即使在第一(甲基)丙烯酸酯共聚物中包含UV交联单体。更具体地,基于第二单体混合物中单体的总摩尔数计,UV交联单体以等于至少1摩尔%的量存在。例如,基于第二单体混合物中单体的总摩尔数计,UV交联单体可以等于至少2摩尔%、至少3摩尔%、至少4摩尔%、或至少5摩尔%的量存在。基于第二单体混合物中单体的总摩尔数计,UV交联单体的量可为至多10摩尔%或甚至更高、至多8摩尔%、或至多6摩尔%。在一些实施例中,基于第二单体混合物中单体的总摩尔数计,UV交联单体的量在1至10摩尔%的范围内、在2至10摩尔%的范围内、在3至10摩尔%的范围内、在4至10摩尔%的范围内、或在5至10摩尔%的范围内。

[0050] UV交联单体包含当暴露于UV辐射时用作光交联剂的芳族可交联基团。芳族基团通常为芳族酮基团诸如二苯甲酮衍生物,并且可从另一聚合物链或同一聚合物链的另一部分夺取氢原子。当第二(甲基)丙烯酸酯共聚物在第一(甲基)丙烯酸酯共聚物的存在下暴露于UV辐射时,这种夺取导致第一(甲基)丙烯酸酯化合物的交联和弹性体材料的形成。UV交联单体的示例为含二苯甲酮的单体,诸如4-(甲基)丙烯酰氧基二苯甲酮、4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮、4-(甲基)丙烯酰氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-(甲基)丙烯酰氧基-4'-溴二苯甲酮、4-丙烯酰氧基乙氧基-4'-溴二苯甲酮等等。

[0051] 除了(甲基)丙烯酸烷基酯和UV交联单体之外,第二单体混合物可包含任选的单体诸如上述用于第一单体混合物的那些。例如,第二单体混合物可包含极性单体。所描述的用于第一单体混合物的任何极性单体可用于第二单体混合物。当存在时,基于第二单体混合物中单体的总摩尔数计,极性单体的量可为至多25摩尔%。在许多实施例中,基于第二单体混合物中单体的总摩尔数计,极性单体以至多20摩尔%,至多15摩尔%、或至多10摩尔%的量存在。第二单体混合物通常包含至少1摩尔%、至少2摩尔%、至少3摩尔%、至少4摩尔%、

或至少5摩尔%的极性单体。基于第二单体混合物中单体的总摩尔数计，极性单体可例如以0至25摩尔%范围内，1至25摩尔%范围内，1至20摩尔%范围内，1至15摩尔%范围内，1至10摩尔%范围内，或2至10摩尔%范围内的量存在。

[0052] 在许多实施例中，第二单体混合物包含具有酸性基团或碱性基团的极性单体。具有碱性基团的单体通常为含氮单体，诸如具有伯酰氨基基团、仲酰氨基基团或氨基基团的那些单体。

[0053] 在一些实施例中，在第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物中使用互补极性单体是有利的。例如，可将具有酸性基团的单体包含在第一单体混合物中，同时可将具有碱性基团的单体包含在第二单体混合物中。另选地，可将具有碱性基团的单体包含在第一单体混合物中，同时可将具有酸性基团的单体包含在第二单体混合物中。在一些实施例中，具有酸性基团的极性单体为(甲基)丙烯酸单体，并且具有碱性基团的极性单体具有酰氨基基团或氨基基团。这些互补极性单体的存在可增加两种(甲基)丙烯酸酯共聚物之间的交互作用，并且有利于通过第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的第一(甲基)丙烯酸酯共聚物的有效交联。此外，由于两种(甲基)丙烯酸酯共聚物之间的吸引交互作用(酸-碱或氢键合交互作用)，这些互补极性单体的存在可增加交联组合物的内聚强度。

[0054] 可包含与第二单体混合物中的单体相容(例如，可与之混溶)的任何其它单体。其它单体的示例包括各种(甲基)丙烯酸芳基酯(例如，(甲基)丙烯酸苯酯)、乙烯基醚、乙烯基酯(例如，乙酸乙烯酯)、烯属单体(例如，乙烯丙烯或丁烯)、苯乙烯、苯乙烯衍生物(例如， α -甲基苯乙烯)等等。第二单体混合物通常不包含具有多个(甲基)丙烯酰基团或多个乙烯基基团的单体。其它示例单体为芳基取代的(甲基)丙烯酸烷基酯或烷氧基取代的(甲基)丙烯酸烷基酯，诸如(甲基)丙烯酸2-联苯己基酯、(甲基)丙烯酸苄酯、以及(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯。在许多实施例中，(甲基)丙烯酸酯为丙烯酸酯。第一单体混合物通常不包含具有多个(甲基)丙烯酰基团或多个乙烯基基团的单体。

[0055] 基于第二单体混合物中单体的总摩尔数计，一些示例性第二单体混合物包含至多99摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯和至少1摩尔%的UV交联单体。例如，第二单体混合物可包含至多99摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯和1至10摩尔%的UV交联单体。在更具体的示例中，第二单体混合物包含65至99摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、1至10摩尔%的UV交联单体、和0至25摩尔%的极性单体。

[0056] 基于第二单体混合物中单体的总摩尔数计，其它示例性第二单体混合物包含至多98摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、至少1摩尔%的极性单体、和至少1摩尔%的交联单体。在更具体的示例中，第二单体混合物包含65至98摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、1至25摩尔%的极性单体、和1至10摩尔%的交联单体。在甚至更具体的示例中，第二单体混合物包含75至98摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、1至15摩尔%的极性单体、和1至10摩尔%的交联单体。甚至更具体的示例包含80至97摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、1至10摩尔%的极性单体、和2至10摩尔%的交联单体。

[0057] 为了由第二单体混合物聚合第二(甲基)丙烯酸酯共聚物，制备第二反应混合物。第二反应混合物通常包含第二单体混合物加上自由基引发剂。自由基引发剂通常选择为热引发剂，而不是光引发剂，以防止在不存在第一(甲基)丙烯酸酯共聚物的情况下，第二(甲基)丙烯酸酯共聚物过早交联。即，使用热引发剂来形成具有未反应的可交联基团的第二

(甲基)丙烯酸酯共聚物。在第一(甲基)丙烯酸酯共聚物存在下,当暴露于UV辐射时,未反应的可交联基团随后可反应。在第二反应混合物中可使用任何合适的热引发剂或多种热引发剂的组合,诸如上述用于第一反应混合物中的那些。热引发剂通常为偶氮化合物、过氧化物化合物、或这些化合物中的一种或多种的混合物。

[0058] 可将其它组分添加至用于形成第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的第二反应混合物中。在一些实施例中,可添加诸如上述用于第一反应混合物中的那些的链转移剂。基于单体的总重量计,链转移剂的量可为至多3重量%、至多2重量%、至多1重量%、或至多0.5重量%。例如,第二反应混合物可包含0.005至3重量%、0.01至3重量%、0.01至2重量%、或0.01至1重量%的链转移剂。

[0059] 另外,如果需要控制第二反应混合物的粘度,可添加有机溶剂。在许多实施例中,不添加有机溶剂(即,第二反应混合物不含有机溶剂)或仅添加最少量的有机溶剂。有机溶剂的量通常不大于第二反应混合物的10重量%、不大于8重量%、不大于5重量%、不大于3重量%、或不大于1重量%。在聚合反应完成时,通常去除用于第二反应混合物的任何有机溶剂。合适的有机溶剂包括上述用于第一反应混合物中的那些。

[0060] 可使用任何合适的方法来聚合第二反应混合物。聚合可在单个步骤或在多个步骤中发生。即,可将单体和/或热引发剂的全部或一部分填充到合适的反应容器中并聚合。在一些实施例中,初次填充单体和热引发剂,之后进行部分聚合。在添加任何残余的单体和/或热引发剂后,聚合完成。多个聚合步骤可有助于使聚合产物的多分散性变窄(例如,可降低低分子量链的量),可有助于将反应的热最小化或控制反应的热,并且可允许调整聚合期间可用的单体的类型和量。在一些实施例中,使用如例如美国专利5,986,011(Ellis等人)和5,637,646(Ellis)中所述的绝热工艺来制备第二(甲基)丙烯酸酯共聚物。

[0061] 第二(甲基)丙烯酸酯共聚物,其为无规共聚物,通常具有大于或等于100,000道尔顿的重均分子量。在一些实施例中,重均分子量大于或等于200,000道尔顿、大于或等于400,000道尔顿、大于或等于500,000道尔顿、大于或等于550,000道尔顿、大于或等于600,000道尔顿、或甚至大于或等于650,000道尔顿。重均分子量通常为至多2,000,000道尔顿、至多1,500,000道尔顿、至多1,000,000道尔顿、或至多900,000道尔顿。

[0062] 基于(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量(例如,第一(甲基)丙烯酸酯共聚物的重量加上第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的重量)计,可交联组合物中第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的量通常在2至20重量%的范围内。例如,可交联组合物可包含至少2重量%、至少4重量%、至少6重量%、至少8重量%、或至少10重量%的第二(甲基)丙烯酸酯共聚物。基于可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计,第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的量可为至多20重量%、至多18重量%、至多16重量%、至多14重量%、或至多12重量%。

[0063] 以千克为单位的(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量除以(甲基)丙烯酸酯共聚物中UV交联剂的总摩尔数的值不大于150千克/摩尔。换句话说,第一(甲基)丙烯酸酯共聚物加上第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的重量和除以用于形成第一(甲基)丙烯酸酯共聚物加上第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的UV交联单体的摩尔数和不大于150千克/摩尔。这就是(甲基)丙烯酸酯共聚物的交联密度的倒数。这个数越低,交联的量越大。较高的交联趋于导致增强的内聚强度。此值通常不大于140千克/摩尔、不大于130千克/摩尔、不大于120千克/摩尔、不大于110千克/摩尔、不大于100千克/摩尔、不大于90千克/摩尔、或不大于80千克/摩尔。

[0064] 除了第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物之外,可交联组合物还包含增粘剂。通常将增粘剂选择为可与两种(甲基)丙烯酸酯共聚物混溶。固体或液体增粘剂均可加入。固体增粘剂通常具有10,000克/摩尔或更少的数均分子量(Mn)和约70°C以上的软化点。液体增粘剂为具有约0°C至约70°C的软化点的粘性材料。

[0065] 合适的增粘树脂包括松香树脂,诸如松香酸和它们的衍生物(例如,松香酯);萜烯树脂诸如聚萜烯(例如,基于 α -蒎烯的树脂,基于 β -蒎烯的树脂,和基于柠檬烯的树脂)和芳族改性的聚萜烯树脂(例如,苯酚改性的聚萜烯树脂);苯并呋喃-茚树脂;以及基于石油的烃树脂,诸如基于C5的烃树脂、基于C9的烃树脂、基于C5/C9的烃树脂、和基于二环戊二烯的树脂。如果添加,则可将这些增粘树脂氢化以降低它们对压敏粘合剂组合物的颜色贡献。如果需要,可使用各种增粘剂的组合。在许多实施例中,增粘剂为松香酯或包含松香酯。

[0066] 为松香酯的增粘剂是多种松香酸与醇的反应产物。这些包括但不限于,松香酸的甲基酯、松香酸的三甘醇酯、松香酸的甘油酯、松香酸的季戊四醇酯。这些松香酯可以部分或完全氢化以改善稳定性并减少它们对压敏粘合剂组合物的颜色贡献。松香树脂增粘剂可例如以商品名PERMALYN、STAYBELITE和FORAL从美国田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, USA)商购获得,以及以商品名NUROZ和NUTAC从英国伦敦的新港工业公司(Newport Industries, London, England)商购获得。完全氢化的松香树脂可例如以商品名FORAL AX-E从伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company)商购获得。部分氢化的松香树脂可例如以商品名STAYBELITE-E从伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company)商购获得。

[0067] 为烃树脂的增粘剂可由各种基于石油的原料制备。这些原料可以为脂族烃类(主要是C5单体与存在的一些其它单体,诸如反式-1,3-戊二烯、顺式-1,3-戊二烯、2-甲基-2-丁烯、二环戊二烯、环戊二烯,以及环戊烯的混合物)、芳香烃(主要是C9单体与存在的一些其它单体,诸如乙烯基甲苯、二环戊二烯、茚、甲基苯乙烯、苯乙烯、和甲基茚的混合物)、或它们的混合物。衍生自C5单体的增粘剂称为基于C5的烃树脂,而衍生自C9单体的增粘剂称为基于C9的烃树脂。一些增粘剂衍生自C5和C9单体的混合物,或为基于C5的烃增粘剂和基于C9的烃增粘剂的共混物。这些增粘剂可被称为基于C5/C9的烃增粘剂。这些树脂中的任一种可部分或完全氢化以改善它们的颜色和热稳定性。

[0068] 基于C5的烃树脂可以商品名PICCOTAC和EASTOTAC从伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company)商购获得,以商品名WINGTACK从美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的克雷威利公司(Cray Valley, Exton, PA, USA)商购获得,以商品名NEVTAC LX从美国宾夕法尼亚州匹兹堡的内维尔化工公司(Neville Chemical Company, Pittsburgh, PA, USA)商购获得,以及以商品名HIKOREZ从韩国的可隆油化株式会社(Kolon Industries, Inc., South Korea)商购获得。基于C5的烃树脂可以商品名EASTOTACK从伊士曼化工公司(Eastman Chemical)商购获得,其具有不同的氢化度。

[0069] 基于C9的烃树脂可以商品名PICCO、KRISTLEX、PLASTOLYN、和PICCOTAC和ENDEX从伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company)商购获得,以商品名NORSOLENE从美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的克雷威利公司(Cray Valley, Exton, PA, USA)商购获得,以及以商品名NOVAREZ从比利时的吕特格斯公司(Ruetgers N.V., Belgium)商购获得,以及以商品名HIKOTAC从韩国的可隆工业公司(Kolon Industries, Inc., South Korea)商购获得。这些树

脂可以为部分或完全氢化。在氢化前,基于C9的烃树脂常常具有约40%的芳族,如由质子核磁共振所测量。氢化的基于C9的烃树脂可例如以商品名REGALITE和REGALREX从伊士曼化工公司(Eastman Chemical)商购获得,其为50至100%(例如50%、70%、90%和100%)氢化的。部分氢化的树脂通常具有一些芳环。

[0070] 各种基于C5/C9的烃增粘剂可以商品名ARKON从德国的荒川化学(Arakawa, Germany)商购获得,以商品名QUINTONE从日本的瑞翁化工株式会社(Zeon Corporation, Japan)商购获得,以商品名ESCOREZ从得克萨斯州休斯顿的埃克森美孚化工(Exxon Mobile Chemical, Houston, TX)商购获得,以及以商品名NURES和H-REZ从英国伦敦的理波公司(Newport Industries, London, England)商购获得。

[0071] 基于可交联组合物中固体的总重量计,增粘剂中的任一种以等于至少20重量%的量使用。如本文所用,术语“固体”包括可交联组合物中水和有机溶剂之外的所有材料。固体的主要组成为第一(甲基)丙烯酸酯共聚物、第二(甲基)丙烯酸酯共聚物和增粘剂。在一些实施例中,基于可交联组合物中固体的总重量计,增粘剂的量为至少25重量%、至少30重量%、或至少35重量%。基于可交联组合物中固体的总重量计,增粘剂的量可为至多60重量%或甚至更高、至多55重量%、至多50重量%、至多45重量%、或至多40重量%。在一些实施例中,基于可交联组合物中固体的总重量计,增粘剂以20重量%至60重量%的范围内、30重量%至60重量%的范围内、20重量%至50重量%的范围内、30重量%至50重量%的范围内、20重量%至45重量%的范围内、或20重量%至40重量%的范围内的量存在。

[0072] 可将另外的任选组分添加至可交联组合物中,诸如例如热稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、增塑剂、增稠剂、填料、颜料、染料、着色剂、触变剂、加工助剂、纳米颗粒、纤维以及它们的组合。当存在时,此类添加剂通常总共占可交联组合物的固体的少于10重量%,少于5重量%,少于3重量%、或少于1重量%。

[0073] 将第一(甲基)丙烯酸酯共聚物、第二(甲基)丙烯酸酯共聚物和增粘剂共混在一起以形成可交联组合物。可使用将这些组分共混在一起的任何合适的方法。可在存在或不存在有机溶剂的情况下进行共混方法。在许多实施例中,形成不含或基本上不含有机溶剂的可交联组合物是有利的。如参考可交联组合物所使用,术语“基本上不含”是指基于可交联组合物的总重量计,可交联组合物的总固体大于90重量%、大于95重量%、大于97重量%、大于98重量%、或大于99重量%。

[0074] 在许多实施例中,共混方法包括在熔融状态混合各种组分。此种共混方法可被称为热熔融混合法或热熔融共混法。既可以使用间歇混合设备又可以使用连续混合设备。用于共混可交联组合物的组分的间歇方法的示例包括使用BRABENDER(例如可购自美国新泽西州南哈肯萨克的C.W.Brabender仪器公司(C.W.Brabender Instruments, Inc.; South Hackensack, NJ, USA)的BRABENDER PREP CENTER))或BANBURY内混辊磨设备(其可购自美国康涅狄格州安索尼的法雷尔公司(Farrel Co., Ansonia, CN, USA))的那些。连续混合方法的示例包括单螺杆挤出、双螺杆挤出、盘式挤出、往复式单螺杆挤出和销钉机简单螺杆挤出。连续方法可采用分配元件、销钉混合元件、静态混合元件和分散元件诸如MADDOCK混合元件和SAXTON混合元件。

[0075] 可使用一件或多件热熔融混合设备来制备可交联组合物。在一些实施例中,可能有利的是使用多于一种热熔融混合设备。例如,可以使用一台第一挤出机(诸如单螺杆挤出

机)来热熔融加工包含在热塑性小袋内的第一(甲基)丙烯酸酯共聚物。可将第一挤出机的输出物进料至第二挤出机诸如双螺杆挤出机以用于将第一(甲基)丙烯酸酯共聚物与第二(甲基)丙烯酸酯共聚物、增粘剂或两者热熔融混合。

[0076] 热熔融混合加工的输出物为共混的可交联组合物。此共混的可交联组合物可作为涂料施加至基材。如果使用间歇设备,可将热熔融共混的可交联组合物从该设备去除并放置于热熔融涂布机或挤出机中以用于涂布到基材上。如果使用挤出机,可将热熔融共混的可交联组合物直接挤出到基材上以形成涂层。

[0077] 挤出的涂层通常沉积在基材上。因此,在另一方面,提供一种制品。该制品包括基材和邻近基材定位的可交联组合物涂层。可交联组合物与上述相同,并且包含第一(甲基)丙烯酸酯共聚物、第二(甲基)丙烯酸酯共聚物和增粘剂。如本文所用,术语“与...相邻”是指第一层靠近第二层定位。第一层和第二层可彼此接触或通过另外的层与彼此分开。例如,基材可以是与可交联组合物相邻定位,如果基材接触可交联组合物或通过另外的层与可交联组合物分开,另外的层诸如增加可交联组合物对基材的粘附性的底漆层或表面改性层。可交联组合物通常作为涂料施加至基材的主表面,并且制品为涂布有可交联组合物的基材。

[0078] 表达“可交联组合物的涂层”与表达“可交联组合物涂层”互换使用。同样,表达“交联组合物的涂层”与表达“交联组合物涂层”互换使用。

[0079] 在制品中可使用任何合适的基材。例如,基材可为柔性的或非柔性的,并且可由聚合物材料、玻璃或陶瓷材料、金属或它们的组合形成。一些基材是聚合物膜,诸如由聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯、或它们的共聚物)、聚氨酯、聚醋酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚酯(聚对苯二甲酸乙二酯或聚萘二甲酸乙二醇酯)、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸甲酯(PMMA)、乙烯-醋酸乙烯共聚物和纤维素材料(例如,醋酸纤维素、三乙酸纤维素和乙基纤维素)制备的那些。其它的基材为金属箔、非织造材料(例如,纸材、布料、非织造稀松布)、泡沫(例如,聚丙烯酸类、聚乙烯、聚氨酯、氯丁橡胶)等等。对于一些基材,可能期望处理表面以改善对交联组合物、交联组合物的粘附性或两者。此类处理包括例如施加底漆层、表面改性层(例如,电晕处理或表面磨蚀)或两者。

[0080] 在一些实施例中,基材为隔离衬片。隔离衬片通常对可交联组合物或交联组合物具有低的亲和力。可由纸材(例如牛皮纸)或其它类型的聚合物材料制备示例性隔离衬片。一些隔离衬片涂布有隔离剂外层,诸如含硅氧烷的材料或含碳氟化合物的材料。

[0081] 可交联组合物涂层可具有当暴露于紫外线辐射时,可有效交联的任何期望的厚度。在许多实施例中,可交联组合物涂层具有不大于20密耳(500微米)、不大于10密耳(250微米)、不大于5密耳(125微米)、不大于4密耳(100微米)、不大于3密耳(75微米)、或不大于2密耳(50微米)的厚度。该厚度通常为至少0.5密耳(12.5微米)或至少1密耳(25微米)。例如,可交联组合物涂层的厚度可在0.5密耳(2.5微米)至20密耳(500微米)的范围内、在0.5密耳(5微米)至10密耳(250微米)的范围内、在0.5密耳(12.5微米)至5密耳(125微米)的范围内、在1密耳(25微米)至3密耳(75微米)的范围内,或在1密耳(25微米)至2密耳(50微米)的范围内。

[0082] 在其它方面,提供交联组合物和包含交联组合物的制品。交联组合物为暴露于紫外线辐射的可交联组合物的反应产物。制品包括基材和邻近基材定位的交联组合物涂层。

基材和用于形成交联组合物的可交联组合物与以上所述相同。合适的紫外线辐射源与以上所述相同。

[0083] 交联组合物通常为压敏粘合剂。因此，具有交联组合物涂层的制品具有压敏粘合剂层并可用于特有此类制品的许多应用。与压敏层相邻的基材可根据具体的应用来选择。例如，基材可为压片材料并且所得制品可提供装饰性图形或可为反光产物。在其它示例中，基材可为标签纸(所得制品是具有粘合剂层的标签)或带背衬(所得制品为粘合带)。在其它示例中，基材可为隔离衬片并且所得制品可为转移带。可使用转移带将压敏粘合剂层转移至另一基材或表面。其它基材和表面包括例如，面板(例如，金属面板诸如机动车面板)或玻璃窗口。

[0084] 一些制品为粘合带。粘合带可为在带背衬的单个侧面附接可交联组合物的单面粘合带或在带背衬的两个主表面上皆具有压敏粘合剂层的双面粘合带。两个压敏粘合剂层中至少一个为上述的可交联组合物。通常隔离衬片上携带双面粘合带。

[0085] 即使交联组合物中含高水平的增粘剂，如使用以下实例中所述的测试工序所测量的，70°C下的剪切强度通常大于10,000分钟。据信这是至少部分地由相对高分子量的第二(甲基)丙烯酸酯共聚物(例如，大于或等于100,000道尔顿)所致的。内聚强度趋于随第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的分子量的增加而增加。另外，高剪切强度值可归因于第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的侧UV可交联基团的相对高载量(例如，基于第二单体混合物中单体的总摩尔数计，至少1摩尔%)、(甲基)丙烯酸酯共聚物中足够的UV交联基团(例如，以千克为单位的(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量除以(甲基)丙烯酸酯共聚物中UV交联剂的总摩尔数不大于150千克/摩尔)以及使第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物交联的足够的UV辐射暴露。

[0086] 在另一方面，提供一种制备制品的方法。该方法包括提供基材，邻近基材定位可交联组合物，以及然后将可交联组合物暴露于紫外光以形成交联组合物。可交联组合物包含至少两种不同的(甲基)丙烯酸酯共聚物和增粘剂。(甲基)丙烯酸酯共聚物包含第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物。第一(甲基)丙烯酸酯共聚物为第一单体混合物的反应产物，该第一单体混合物包含a)(甲基)丙烯酸烷基酯和b)任选的UV交联单体，该任选的UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。基于第一单体混合物中单体的总摩尔数计，第一单体混合物中任选的UV交联单体以0至0.3摩尔%范围内的量存在。第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于100,000道尔顿的重均分子量。第二(甲基)丙烯酸酯共聚物为第二单体混合物的反应产物，该第二单体混合物包含a)(甲基)丙烯酸烷基酯和b)UV交联单体，该UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。基于第二单体混合物中单体的总摩尔数计，第二单体混合物中的UV交联单体以等于至少1摩尔%的量存在。以千克为单位的(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量除以用于形成(甲基)丙烯酸酯共聚物的UV交联单体的总摩尔数的值不大于150千克/摩尔。基于可交联组合物中固体的总重量计，增粘剂以等于至少20重量%的量存在。

[0087] 在此方法的许多实施例中，通过挤出熔融状态的可交联组合物而邻近基材定位可交联组合物。在挤出前，可交联组合物的各种组分作为热熔融体混合在一起。即，基材涂布有离开挤出机的热熔融共混的可交联组合物。可交联组合物的挤出涂层可在暴露于紫外线辐射时交联。此类方法允许涂布过程与所需的交联反应分开以提供良好内聚强度和剪切保

持力。

[0088] 可使用几乎不具有交联的(甲基)丙烯酸酯共聚物来进行涂布过程。此类聚合物材料在典型热熔融加工条件下可容易流动。热熔融加工有利地不使用有机溶剂或使用最小限度的有机溶剂。因此,此类加工方法为环境上理想的。

[0089] 持续交联过程(例如,将涂布的可交联组合物暴露于紫外线辐射),直到当根据以下实例中所述的凝胶含量测试分析所得交联组合物时,交联的量足以提供至少一些不溶性凝胶为止。例如,不溶性凝胶百分比通常为交联组合物的至少20重量%、至少25重量%、至少30重量%、至少35重量%、或至少40重量%。

[0090] 通过改变第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的相对量可改变交联组合物中交联的量。改变这个相对量可导致可交联组合物中UV可交联基团的量的增加或减少。与包含具有UV可交联基团的单一(甲基)共聚物的组合物相比,可更易调整交联的程度。在这样一种组合物中,改变交联的量通常将需要制备具有不同量的UV可交联基团的另一种(甲基)共聚物。

[0091] 本发明提供可交联组合物、交联组合物、包含这些组合物的制品以及制备这些制品的方法的各种实施例。

[0092] 实施例1为一种可交联组合物,该可交联组合物包含1)至少两种不同的(甲基)丙烯酸酯共聚物和2)增粘剂。所述(甲基)丙烯酸酯共聚物包含第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物。所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物为第一单体混合物的反应产物,该第一单体混合物包含a)(甲基)丙烯酸烷基酯和b)任选的UV交联单体,该任选的UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。基于所述第一单体混合物中单体的总摩尔数计,所述第一单体混合物中任选的UV交联单体以0至0.3摩尔%范围内的量存在。所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于100,000道尔顿的重均分子量。所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物为第二单体混合物的反应产物,该第二单体混合物包含a)(甲基)丙烯酸烷基酯和b)UV交联单体,该UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。基于所述第二单体混合物中单体的总摩尔数计,所述第二单体混合物中的UV交联单体以等于至少1摩尔%的量存在。以千克为单位的(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量除以用于形成(甲基)丙烯酸酯共聚物的UV交联单体的总摩尔数的值不大于150千克/摩尔。基于所述可交联组合物中固体的总重量计,所述增粘剂以等于至少20重量%的量存在。

[0093] 实施例2是根据实施例1所述的可交联组合物,其中基于所述可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计,所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物以80至98重量%范围内的量存在,并且所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物以2至20重量%范围内的量存在。

[0094] 实施例3是根据实施例1或2所述的可交联组合物,其中所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的重均分子量大于500,000道尔顿。

[0095] 实施例4是根据实施例1至3中任一项所述的可交联组合物,其中所述交联单体为含二苯甲酮的单体。

[0096] 实施例5是根据实施例1至4中任一项所述的可交联组合物,其中所述第一单体混合物还包含极性单体,所述第二单体混合物还包含极性单体,或两者均包含极性单体。

[0097] 实施例6是根据实施例1至5中任一项所述的可交联组合物,其中基于所述第一单体混合物中单体的总摩尔数计,所述第一单体混合物中的UV交联单体以0.01至0.3范围内

的量存在。

[0098] 实施例7是根据实施例1至6中任一项所述的可交联组合物，其中所述增粘剂包含松香酯。

[0099] 实施例8是根据实施例1至7中任一项所述的可交联组合物，其中所述第一单体混合物包含75至100摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、0至25摩尔%的极性单体、和0至0.3摩尔%的UV交联单体。

[0100] 实施例9是根据实施例1至8中任一项所述的可交联组合物，其中所述第二单体混合物包含65至99摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、0至25摩尔%的极性单体、和1至10摩尔%的交联单体。

[0101] 实施例10是根据实施例1至9中任一项所述的可交联组合物，其中基于所述可交联组合物中固体的总重量计，所述可交联组合物包含20至60重量%的增粘剂。

[0102] 实施例11为一种制品，该制品包括基材和邻近所述基材定位的可交联组合物涂层。所述可交联组合物包含1)至少两种不同的(甲基)丙烯酸酯共聚物和2)增粘剂。所述(甲基)丙烯酸酯共聚物包含第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物。所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物为第一单体混合物的反应产物，该第一单体混合物包含a)(甲基)丙烯酸烷基酯和b)任选的UV交联单体，该UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。基于所述第一单体混合物中单体的总摩尔数计，所述第一单体混合物中任选的UV交联单体以0至0.3摩尔%范围内的量存在。所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于100,000道尔顿的重均分子量。所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物为第二单体混合物的反应产物，该第二单体混合物包含a)(甲基)丙烯酸烷基酯和b)UV交联单体，该UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。基于所述第二单体混合物中单体的总摩尔数计，所述第二单体混合物中的UV交联单体以等于至少1摩尔%的量存在。以千克为单位的(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量除以用于形成(甲基)丙烯酸酯共聚物的UV交联单体的总摩尔数的值不大于150千克/摩尔。基于所述可交联组合物中固体的总重量计，所述增粘剂以等于至少20重量%的量存在。

[0103] 实施例12是根据实施例11所述的制品，其中基于所述可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计，所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物以80至98重量%范围内的量存在，并且所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物以2至20重量%范围内的量存在。

[0104] 实施例13是根据实施例11或12所述的制品，其中所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的重均分子量大于500,000道尔顿。

[0105] 实施例14是根据实施例11至13中任一项所述的制品，其中所述交联单体为含二苯甲酮的单体。

[0106] 实施例15是根据实施例11至14中任一项所述的制品，其中所述第一单体混合物还包含极性单体，所述第二单体还包含极性单体，或两者均包含极性单体。

[0107] 实施例16是根据实施例11至15中任一项所述的制品，其中基于所述第一单体混合物中单体的总摩尔数计，所述第一单体混合物中的UV交联单体以0.01至0.3范围内的量存在。

[0108] 实施例17是根据实施例11至16中任一项所述的制品，其中所述增粘剂包含松香酯。

[0109] 实施例18是根据实施例11至17中任一项所述的制品，其中所述第一单体混合物包含75至100摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、0至25摩尔%的极性单体、和0至0.3摩尔%的UV交联单体。

[0110] 实施例19是根据实施例11至18中任一项所述的制品，其中所述第二单体混合物包含65至99摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、0至25摩尔%的极性单体、和1至10摩尔%的交联单体。

[0111] 实施例20是根据实施例11至19中任一项所述的制品，其中基于所述可交联组合物中固体的总重量计，所述可交联组合物包含20至60重量%的增粘剂。

[0112] 实施例21为一种交联组合物，该交联组合物包含暴露于紫外线辐射的可交联组合物的反应产物。所述可交联组合物包含1)至少两种不同的(甲基)丙烯酸酯共聚物和2)增粘剂。所述(甲基)丙烯酸酯共聚物包含第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物。所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物为第一单体混合物的反应产物，该第一单体混合物包含a)(甲基)丙烯酸烷基酯和b)任选的UV交联单体，该任选的UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。基于所述第一单体混合物中单体的总摩尔数计，所述第一单体混合物中任选的UV交联单体以0至0.3摩尔%范围内的量存在。所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于100,000道尔顿的重均分子量。所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物为第二单体混合物的反应产物，该第二单体混合物包含a)(甲基)丙烯酸烷基酯和b)UV交联单体，该UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。基于所述第二单体混合物中单体的总摩尔数计，所述第二单体混合物中的UV交联单体以等于至少1摩尔%的量存在。以千克为单位的(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量除以用于形成(甲基)丙烯酸酯共聚物的UV交联单体的总摩尔数的值不大于150千克/摩尔。基于所述可交联组合物中固体的总重量计，所述增粘剂以等于至少20重量%的量存在。

[0113] 实施例22是根据实施例21所述的交联组合物，其中基于所述可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计，所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物以80至98重量%范围内的量存在，并且所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物以2至20重量%范围内的量存在。

[0114] 实施例23是根据实施例21或22所述的交联组合物，其中所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的重均分子量大于500,000道尔顿。

[0115] 实施例24是根据实施例21至23中任一项所述的交联组合物，其中所述交联单体为含二苯甲酮的单体。

[0116] 实施例25是根据实施例21至24中任一项所述的交联组合物，其中所述第一单体混合物还包含极性单体，所述第二单体还包含极性单体，或两者均包含极性单体。

[0117] 实施例26是根据实施例21至25中任一项所述的交联组合物，其中基于所述第一单体混合物中单体的总摩尔数计，所述第一单体混合物中的UV交联单体以0.01至0.3范围内的量存在。

[0118] 实施例27是根据实施例21至26中任一项所述的交联组合物，其中所述增粘剂包含松香酯。

[0119] 实施例28是根据实施例21至27中任一项所述的交联组合物，其中所述第一单体混合物包含75至100摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、0至25摩尔%的极性单体、和0至0.3摩尔%的UV交联单体。

[0120] 实施例29是根据实施例21至28中任一项所述的交联组合物,其中所述第二单体混合物包含65至99摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、0至25摩尔%的极性单体、和1至10摩尔%的交联单体。

[0121] 实施例30是根据实施例21至29中任一项所述的交联组合物,其中基于所述可交联组合物中固体的总重量计,所述可交联组合物包含20至60重量%的增粘剂。

[0122] 实施例31是根据实施例21至30中任一项所述的交联组合物,其中所述交联组合物为压敏粘合剂。

[0123] 实施例32为一种制品,该制品包括基材和邻近所述基材定位的交联组合物涂层。所述交联组合物包含暴露于紫外线辐射的可交联组合物的反应产物。所述可交联组合物包含1)至少两种不同的(甲基)丙烯酸酯共聚物和2)增粘剂。所述(甲基)丙烯酸酯共聚物包含第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物。所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物为第一单体混合物的反应产物,该第一单体混合物包含a)(甲基)丙烯酸烷基酯和b)任选的UV交联单体,该UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。基于所述第一单体混合物中单体的总摩尔数计,所述第一单体混合物中任选的UV交联单体以0至0.3摩尔%范围内的量存在。所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于100,000道尔顿的重均分子量。所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物为第二单体混合物的反应产物,该第二单体混合物包含a)(甲基)丙烯酸烷基酯和b)UV交联单体,该UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。基于所述第二单体混合物中单体的总摩尔数计,所述第二单体混合物中的UV交联单体以等于至少1摩尔%的量存在。以千克为单位的(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量除以用于形成(甲基)丙烯酸酯共聚物的UV交联单体的总摩尔数的值不大于150千克/摩尔。基于所述可交联组合物中固体的总重量计,所述增粘剂以等于至少20重量%的量存在。

[0124] 实施例33是根据实施例32所述的制品,其中所述交联组合物为压敏粘合剂。

[0125] 实施例34是根据实施例32或33所述的制品,其中所述制品为粘合带。

[0126] 实施例35是根据实施例32或33所述的制品,其中所述基材为隔离衬片,并且所述制品为转移带。

[0127] 实施例36是根据实施例32至35中任一项所述的制品,其中基于所述可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计,所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物以80至98重量%范围内的量存在,并且所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物以2至20重量%范围内的量存在。

[0128] 实施例37是根据实施例32至36中任一项所述的制品,其中所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的重均分子量大于500,000道尔顿。

[0129] 实施例38是根据实施例32至37中任一项所述的制品,其中所述交联单体为含二苯甲酮的单体。

[0130] 实施例39是根据实施例32至38中任一项所述的制品,其中所述第一单体混合物还包含极性单体,所述第二单体还包含极性单体,或两者均包含极性单体。

[0131] 实施例40是根据实施例32至39中任一项所述的制品,其中基于所述第一单体混合物中单体的总摩尔数计,所述第一单体混合物中的UV交联单体以0.01至0.3范围内的量存在。

[0132] 实施例41是根据实施例32至40中任一项所述的制品,其中所述增粘剂包含松香

酯。

[0133] 实施例42是根据实施例32至41中任一项所述的制品，其中所述第一单体混合物包含75至100摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、0至25摩尔%的极性单体、和0至0.3摩尔%的UV交联单体。

[0134] 实施例43是根据实施例32至42中任一项所述的制品，其中所述第二单体混合物包含65至99摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、0至25摩尔%的极性单体、和1至10摩尔%的交联单体。

[0135] 实施例44是根据实施例32至43中任一项所述的制品，其中基于所述可交联组合物中固体的总重量计，所述可交联组合物包含20至60重量%的增粘剂。

[0136] 实施例45为一种制备制品的方法。该方法包括提供基材，邻近所述基材定位可交联组合物，以及然后将所述可交联组合物暴露于紫外光以形成交联组合物。所述可交联组合物包含1)至少两种不同的(甲基)丙烯酸酯共聚物和2)增粘剂。(甲基)丙烯酸酯共聚物包含第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物。所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物为第一单体混合物的反应产物，该第一单体混合物包含a)(甲基)丙烯酸烷基酯和b)任选的UV交联单体，该UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。基于所述第一单体混合物中单体的总摩尔数计，所述第一单体混合物中任选的UV交联单体以0至0.3摩尔%范围内的量存在。所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于或等于100,000道尔顿的重均分子量。所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物为第二单体混合物的反应产物，该第二单体混合物包含a)(甲基)丙烯酸烷基酯和b)UV交联单体，该UV交联单体具有在暴露于紫外线辐射时可交联的芳族基团。基于所述第二单体混合物中单体的总摩尔数计，所述第二单体混合物中的UV交联单体以等于至少1摩尔%的量存在。以千克为单位的(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量除以用于形成(甲基)丙烯酸酯共聚物的UV交联单体的总摩尔数的值不大于150千克/摩尔。基于所述可交联组合物中固体的总重量计，所述增粘剂以等于至少20重量%的量存在。

[0137] 实施例46是根据实施例45所述的方法，其中所述交联组合物为压敏粘合剂。

[0138] 实施例47是根据实施例45或46所述的方法，其中所述制品为粘合带。

[0139] 实施例48是根据实施例45或46所述的方法，其中所述基材为隔离衬片，并且所述制品为转移带。

[0140] 实施例49是根据实施例45至48中任一项所述的方法，其中基于所述可交联组合物中(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量计，所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物以80至98重量%范围内的量存在，并且所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物以2至20重量%范围内的量存在。

[0141] 实施例50是根据实施例45至49中任一项所述的方法，其中所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的重均分子量大于500,000道尔顿。

[0142] 实施例51是根据实施例45至50中任一项所述的方法，其中所述交联单体为含二苯甲酮的单体。

[0143] 实施例52是根据实施例45至51中任一项所述的方法，其中所述第一单体混合物还包含极性单体，所述第二单体还包含极性单体，或两者均包含极性单体。

[0144] 实施例53是根据实施例45至52中任一项所述的方法，其中基于所述第一单体混合物中单体的总摩尔数计，所述第一单体混合物中的UV交联单体以0.01至0.3范围内的量存

在。

[0145] 实施例54是根据实施例45至53中任一项所述的方法,其中所述增粘剂包含松香酯。

[0146] 实施例55是根据实施例45至54中任一项所述的方法,其中所述第一单体混合物包含75至100摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、0至25摩尔%的极性单体、和0至0.3摩尔%的UV交联单体。

[0147] 实施例56是根据实施例45至55中任一项所述的方法,其中所述第二单体混合物包含65至99摩尔%的(甲基)丙烯酸烷基酯、0至25摩尔%的极性单体、和1至10摩尔%的交联单体。

[0148] 实施例57是根据实施例45至56中任一项所述的方法,其中基于所述可交联组合物中固体的总重量计,所述可交联组合物包含20至60重量%的增粘剂。

[0149] 实施例58是根据实施例45至57中任一项所述的方法,其中定位所述可交联的基材包括挤出所述可交联组合物。

[0150] 实施例59是根据实施例45至58中任一项所述的方法,其中使用热熔融加工条件,将所述第一(甲基)丙烯酸酯共聚物、第二(甲基)丙烯酸酯共聚物和增粘剂共混在一起。

[0151] 实施例60是根据实施例45至59中任一项所述的方法,其中使用绝热工艺来制备所述第二(甲基)丙烯酸酯共聚物。

[0152] 实施例61是根据实施例1至10中任一项所述的可交联组合物,其中所述第一反应混合物还包含具有酸性基团的极性单体并且所述第二单体混合物还包含具有碱性基团的极性单体,或者其中所述第一反应混合物还包含具有碱性基团的极性单体并且所述第二单体混合物还包含具有酸性基团的极性单体。

[0153] 实施例62是根据实施例11至20中任一项所述的制品,其中所述第一反应混合物还包含具有酸性基团的极性单体并且所述第二单体混合物还包含具有碱性基团的极性单体,或者其中所述第一反应混合物还包含具有碱性基团的极性单体并且所述第二单体混合物还包含具有酸性基团的极性单体。

[0154] 实施例63是根据实施例21至31中任一项所述的交联组合物,其中所述第一反应混合物还包含具有酸性基团的极性单体并且所述第二单体混合物还包含具有碱性基团的极性单体,或者其中所述第一反应混合物还包含具有碱性基团的极性单体并且所述第二单体混合物还包含具有酸性基团的极性单体。

[0155] 实施例64是根据实施例32至44中任一项所述的制品,其中所述第一反应混合物还包含具有酸性基团的极性单体并且所述第二单体混合物还包含具有碱性基团的极性单体,或者其中所述第一反应混合物还包含具有碱性基团的极性单体并且所述第二单体混合物还包含具有酸性基团的极性单体。

[0156] 实施例65是根据实施例45至60中任一项所述的方法,其中所述第一反应混合物还包含具有酸性基团的极性单体并且所述第二单体混合物还包含具有碱性基团的极性单体,或者其中所述第一反应混合物还包含具有碱性基团的极性单体并且所述第二单体混合物还包含具有酸性基团的极性单体。

[0157] 实例

[0158] 测试方法

[0159] 分子量分布的测定

[0160] 使用常规的凝胶渗透色谱法(GPC)对化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), 其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)。该色谱仪配备有两根购自美国加利福尼亚州帕罗奥图的瓦里安公司(Varian Inc., Palo Alto, CA, USA)的5微米PLgel MIXED-D色谱柱。

[0161] 聚合物溶液样品的制备方法为: 将聚合物或干燥的聚合物材料以0.5%(重量/体积)的浓度溶于四氢呋喃中, 然后将溶液过滤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。将所得样品注入GPC中并以1毫升/分钟的速率洗脱通过保持在35°C的色谱柱。系统用聚苯乙烯标准物校准, 使用线性最小二乘法拟合分析来建立校准曲线。根据所述标准校准曲线计算每个样品的重均分子量(M_w)和多分散指数(用重均分子量除以数均分子量)。

[0162] 粘合剂剪切强度的测定

[0163] 剪切测试使用实例中制备的12.7毫米(mm)宽粘合带进行。通过用丙酮擦拭不锈钢面板, 然后使其干燥, 从而清洁不锈钢面板。将粘合带施加到面板, 使得每个粘合带的12.7mm×25.4mm的一部分与面板牢固接触, 并且每个粘合带的一个末端部分是自由的(例如, 未附接到面板上)。将500克的砝码附接至粘合带样品的自由末端, 并且将面板固持在支架中使得面板与延伸的自由末端和砝码形成180°的角度。测试在大约70°C下进行, 并将每个粘合带从测试面板分离所花费的时间记录为剪切强度。每个粘合带样品进行两次剪切测试, 并将结果进行平均。

[0164] 剥离粘附力的测定

[0165] 使用实例中制备的粘合带测量剥离粘附力。通过用丙酮擦拭不锈钢面板, 然后使其干燥, 从而清洁不锈钢面板。通过用2kg的硬质橡胶辊滚过2次, 从而将测量为12.7mm宽×10至12cm长的粘合带粘附至面板。将粘合带的自由末端对折使得移动的角度为180°, 并将其附接至粘附力测试仪表(滑移/剥离测试器, 型号为3M90, 可购自美国俄亥俄州斯特朗斯维尔的仪器有限公司(Instrumentors Inc. Strongsville, OH, USA))的横臂。将不锈钢钢板附接到以12英寸/分钟(30.5厘米/分钟)的速度远离仪表移动的平台上。在粘合带施加至测试面板后, 立刻开始剥离测试。在测试过程中, 以牛顿计的刻度读数读取为在剥离过程中峰值力和最小力的平均值。然后将这个数字转变为盎司/宽度的粘合带样品(盎司/0.5英寸, oz./0.5in.)。每个样品进行三次剥离测试, 并进行平均以得到记录的剥离力。

[0166] 凝胶含量的测定

[0167] 使用方板牙切割1.5英寸×1.5英寸的粘合带样品(粘合剂层在带背衬上), 将其称重并粘附至预称重的矩形网片(4英寸×2.5英寸)的中心。该网片为McNICHOLS Quality Wire Mesh(方形编织物, 304类型不锈钢, 织造构造, 325目, 0.0014英寸线材和0.0017英寸开口)。向内折叠网片的悬垂部分以覆盖带并将带固定在网片内。将具有内部带的折叠网片浸入玻璃广口瓶内的30毫米甲苯中24小时。然后将具有粘合剂的网片从广口瓶中取出并在120°C在烘箱中干燥30分钟, 并且再次称重以计算样品质量。对相同尺寸的(1.5英寸×1.5英寸)带背衬(Mitsubishi 3SAB)重复相同的程序, 并且使用以下公式计算粘合剂层的凝胶化不溶性部分(凝胶含量%)。

[0168] $(1 - (((\text{带} + \text{初始网片}) - (\text{带} + \text{最终网片})) \div ((\text{带} + \text{初始网片}) - (\text{网片})))) \times 100$

[0169] 所用材料

[0170] 表1包括以下制备例、比较例和实例中所使用的材料的列表。所使用的未标识供应商的任何其它材料通常购自多个供应商。

[0171] 表1:材料列表

[0172]

化学名	供应商
丙烯酸异辛酯 (IOA)	美国密苏里州圣路易斯市的奥德里奇公司 (Aldrich, St. Louis, MO, USA)
丙烯酸 (AA)	英国希舍姆的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Heysham, England)
巯基乙酸异辛酯 (IOTG)	美国密苏里州圣路易斯市的奥德里奇公司 (Aldrich, St. Louis, MO, USA)
双巯基乙酸乙二醇酯 (EGBTG)	美国新泽西州蒂内克市的爱芬斯化学 (Evans Chemetics, Teaneck NJ, USA)
丙烯酰氧基二苯甲酮 (ABP)	使用与 Temel 等人, 光化学和光生物学杂志 A: 化学 (<i>Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry</i>) , 219, 26-31 (2011) 中描述的方法类似的方法制备
丙烯酰氧基乙基二苯甲酮	使用与美国专利 7,838,110 B2 (Zhu 等人) 中描述的方法类似的方法制备
2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮 (IRGACURE 651) (I-651)	美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司 (BASF, Florham Park, NJ, USA)
2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈) (VAZO 52)	美国特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (DuPont, Wilmington, DE, USA)
1,1'-偶氮二(氰基环己烷) (VAZO 88)	美国特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (DuPont, Wilmington, DE, USA)
2,5-二(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷 (LUPERSOL 101)	美国宾西法尼亚州费城的阿托菲纳化学公司 (Atofina Chemical, Inc., Philadelphia, PA, USA)
2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)-3-己炔 (LUPERSOL 130)	美国宾西法尼亚州费城的阿托菲纳化学公司 (Atofina Chemical, Inc., Philadelphia, PA, USA)
对苯二酚单甲醚 (MeHQ)	美国密苏里州圣路易斯市的奥德里奇公司 (Aldrich, St. Louis, MO, USA)
松香酯 (FORAL 3085)	美国佐治亚州不伦瑞克的 Pinova 公司 (Pinova, Brunswick, GA, USA)
抗氧化剂 (IRGANOX 1010)	美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司 (BASF, Florham Park, NJ, USA)
丙烯酰胺 (AcM)	日本东京的大野绿水株式会社 (Dia-Nitrix, Tokyo, Japan)
N,N-二甲基酰胺 (NNDMA)	美国密苏里州圣路易斯市的奥德里奇公司 (Aldrich, St. Louis, MO, USA)
异丙醇 (IPA)	美国密苏里州圣路易斯市的奥德里奇公司

[0173]

	(Aldrich , St. Louis, MO, USA)
乙酸乙酯 (EtOAc)	美国密苏里州圣路易斯市的奥德里奇公司 (Aldrich , St. Louis, MO, USA)
丙烯酸 2-乙基己酯 (2EHA)	美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司 (BASF, Florham Park, NJ, USA)

[0174] 制备例P1、P2、P3、P18和P19:第一(甲基)丙烯酸酯共聚物B1-B5

[0175] 针对制备例1,为了确保良好的溶解,通过在搅拌器板上共混190克的丙烯酸异辛酯、10克的丙烯酸、0.04克的巯基乙酸异辛酯(IOTG)和0.3克的光引发剂(IRGACURE 651)来制备可固化组合物。通过热密封0.065毫米厚的透明聚(乙烯-乙酸乙烯酯)膜(PVA膜)来形成经测量为18厘米×5厘米开口端容器来制备用于可固化组合物的接收器。聚(乙烯-乙酸乙烯酯)膜以商品名VA-24购自美国堪萨斯州威奇托的燧石山资源公司(Flint Hills Resources, Wichita, KS, USA)。用大约26克可固化的组合物填充接收器。从开口端强制排出空气,然后使用美国密苏里州圣路易斯市的J.J.埃尔默公司(J.J.Elemer Corp., St Louis, MO, USA)的Midwest Pacific脉冲封机热密封该开口端。通过将密封的接收器浸没在17°C的恒温水浴中,并且在每个侧面上用紫外光(365nm, 4mW/cm²)照射八分钟来聚合可固化组合物。

[0176] 使用与以上对于制备例P1所描述的程序类似的程序来制备制备例P2、P3、P18和P19。每种可固化组合物的含量示于下方表2中。

[0177] 表2:用于制备第一(甲基)丙烯酸酯共聚物的配方

[0178]

制备例	第一(甲基)丙烯酸酯共聚物	IOA (重量%)	2-EHA (重量%)	AA (重量%)	ABP (重量%)	IOTG (重量%)	I-651 (重量%)
P1	B1	94.8	-	5.0	-	0.02	0.15
P2	B2	94.7	-	5.0	0.1	0.02	0.15
P3	B3	95.1	-	4.48	0.2	0.03	0.15
P18	B4	-	94.7	5.0	0.15	0.02	0.15
P19	B5	94.7	-	5.0	0.15	0.03	0.15

[0179] 制备例4:第二(甲基)丙烯酸酯共聚物PC1

[0180] 将以下组分装入8盎司的玻璃广口瓶中:82.91克丙烯酸异辛酯(IOA)、5.0克丙烯酸(AA)、3.20克23.4重量%的4-丙烯酰氧基二苯甲酮(ABP)的乙酸乙酯溶液、0.10克IRGANOX 1010、3.40克5.95重量%的巯基乙酸异辛酯(IOTG)的IOA溶液和0.82克2.44重量%的对苯二酚单甲醚(MeHQ)的IOA溶液。搅拌混合物直到所有组分溶解。然后将1.44克0.25重量%的固体VAZO 52的IOA溶液添加至玻璃广口瓶中。然后将最终溶液的一部分(80克)转移至不锈钢反应容器。吹扫出反应混合物中的氧,加热至61°C的诱导温度并在绝热条件下聚合。反应温度在126°C达到峰值,并且允许在减压前冷却回80°C以下。从反应混合物中取出样品,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为56.34%。

[0181] 将以下组分装入4盎司的玻璃广口瓶中:5.0克IOTG、1.0克VAZO 52、0.10克VAZO 88、0.05克LUPERSOL 101、0.15克LUPERSOL 130和43.70克乙酸乙酯。在往复式混合器中摇

动溶液直到所有固体溶解。然后,将0.7克的这种乙酸乙酯溶液和6.73克23.4重量%的ABP的乙酸乙酯溶液添加至不锈钢反应容器中并搅拌至反应混合物中。吹扫出混合物中的氧,温热至59℃的诱导温度并在绝热条件下聚合。反应温度在142℃达到峰值并且等温保持在该温度下60分钟。从反应混合物中取出样品,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为8.81%。制备例4(P4)的产物被称为聚合物交联剂1(PC1)。

[0182] 制备例5:第二(甲基)丙烯酸酯共聚物PC2

[0183] 将以下组分添加至5升不锈钢反应容器中:将2132克丙烯酸异辛酯(IOA)、125.0克丙烯酸(AA)、50.0克4-丙烯酰乙氧基二苯甲酮(AeBP)、2.50克IRGANOX 1010、100克20重量%的巯基乙酸异辛酯(IOTG)的IOA溶液、20.50克2.44重量%的对苯二酚单甲醚(MeHQ)的IOA溶液和18.05克0.25重量%的固体VAZO 52的IOA溶液添加至不锈钢反应容器中并进行机械搅拌。吹扫出混合物中的氧,温热至61℃的诱导温度,用氮气加压至6psi并在绝热反应条件下聚合。温度在123℃达到峰值。从反应混合物中取出样品,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为63.5%。

[0184] 将以下组分装入4盎司的玻璃广口瓶中:20.0克IOTG、1.0克VAZO 52、0.1克VAZO 88、0.05克LUPERSOL 101、0.15克LUPERSOL 130和28.25克乙酸乙酯。在往复式混合器中摇动溶液直到所有固体溶解。将25.0克的这种乙酸乙酯溶液和与25克IOA和25克乙酸乙酯混合的75.0克AeBP添加至不锈钢反应容器中并进行机械搅拌。吹扫出混合物中的氧,温热至59℃的诱导温度并在绝热条件下聚合。反应在137℃下达到峰值。然后将混合物加热至160℃并且然后等温保持在该温度下60分钟,之后在真空下部分地脱除残余单体。从反应混合物中取出样品,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为8.38%。制备例5(P5)的产物被称为聚合物交联剂2(PC2)。

[0185] 制备例6:第二(甲基)丙烯酸酯共聚物PC3

[0186] 将以下组分装入8盎司的玻璃广口瓶中:92.92克丙烯酸异辛酯(IOA)、5.0克丙烯酸(AA)、3.50克50重量%的4-丙烯酰乙氧基二苯甲酮(AeBP)的乙酸乙酯溶液、0.10克IRGANOX 1010抗氧化剂、0.85克5.9重量%的巯基乙酸异辛酯(IOTG)的IOA溶液和0.82克2.44重量%的对苯二酚单甲醚(MeHQ)的IOA溶液。搅拌混合物直到所有组分溶解。然后将0.48克0.25重量%的固体VAZO 52的IOA溶液添加至玻璃广口瓶中。然后将最终溶液的一部分(80克)转移至不锈钢反应容器。吹扫出混合物中的氧,温热至61℃的诱导温度并在绝热条件下聚合。温度在125℃达到峰值。从反应混合物中取出样品,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为53.80%。

[0187] 将以下组分装入4盎司的玻璃广口瓶中:1.25克IOTG、1.0克VAZO 52、0.10克VAZO 88、0.05克LUPERSOL 101、0.15克LUPERSOL 130和47.45克乙酸乙酯。在往复式混合器中摇动溶液直到所有固体溶解。然后将0.7克的这种乙酸乙酯溶液和4.55克50重量%的AeBP的乙酸乙酯溶液添加至不锈钢反应容器中并进行搅拌。吹扫出混合物中的氧,温热至59℃的诱导温度并在绝热条件下聚合。温度在142℃达到峰值并且等温保持在该温度下60分钟,之后从反应容器中排出。从反应混合物中取出样品,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为8.97重量。制备例6(P6)的产物被称为聚合物交联剂3(PC3)。

[0188] 制备例7:第二(甲基)丙烯酸酯共聚物PC4

[0189] 将以下组分添加至5升不锈钢反应容器中:将2209.5克丙烯酸异辛酯(IOA)、125.0

克丙烯酸(AA)、50.0克4-丙烯酰乙氧基二苯甲酮(AeBP)、2.50克IRGANOX 1010抗氧化剂、3.13克20重量%的巯基乙酸异辛酯(IOTG)的IOA溶液、20.50克2.44重量%的对苯二酚单甲醚(MeHQ)的IOA溶液和18.05克0.25重量%的固体VAZO 52添加至不锈钢反应容器中并进行机械搅拌。吹扫出混合物中的氧,温热至61℃的诱导温度,用氮气加压至6psi并在绝热反应条件下聚合。温度在136℃达到峰值。允许反应器在减压前冷却回50℃。从反应混合物中取出样品,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为57.56%。

[0190] 将以下组分装入4盎司的玻璃广口瓶中:0.63克IOTG、1.0克VAZO 52、0.1克VAZO 88、0.05克LUPERSOL 101、0.15克LUPERSOL 130和48.07克乙酸乙酯。在往复式混合器中摇动混合物直到所有固体溶解。然后将25.0克所得乙酸乙酯溶液和75.0克AeBP添加至不锈钢反应容器中并进行机械搅拌。然后再次密封反应容器并且在用氮气吹扫时将反应器内容物加热至59℃。在达到诱导温度时,将容器加压至6psi。在绝热条件下进行反应,并且温度在131℃达到峰值。然后将反应混合物等温保持在该温度下60分钟。然后在真空下使反应混合物部分地脱除残余单体。剩余的聚合物从反应容器排出至3磅带硅氧烷衬里的箱子中。制备例7(P7)产物被称为聚合物交联剂4(PC4)。

[0191] 制备例8:第二(甲基)丙烯酸酯共聚物PC5

[0192] 将以下组分装入8盎司的玻璃广口瓶中:93.24克丙烯酸异辛酯(IOA)、5.0克丙烯酸(AA)、4.0克50重量%的4-丙烯酰乙氧基二苯甲酮(AeBP)的乙酸乙酯溶液、0.10克IRGANOX 1010、0.34克5.9重量%的巯基乙酸异辛酯(IOTG)的IOA溶液和0.82克2.44重量%的对苯二酚单甲醚(MeHQ)的IOA溶液。搅拌混合物直到所有组分溶解。然后将0.48克0.25重量%的固体VAZO 52的IOA溶液添加至玻璃广口瓶中。然后将最终溶液的一部分(80克)转移至不锈钢反应容器。密封反应容器,并且在加热时用氮气吹扫出氧。在达到61℃的诱导温度时,停止氮气吹扫并用氮气将容器加压至60psi。温度在132℃达到峰值。从反应混合物中取出样品,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为57.97%。

[0193] 将以下组分装入4盎司的玻璃广口瓶中:0.5克IOTG、1.0克VAZO 52、0.10克VAZO 88、0.05克LUPERSOL 101、0.15克LUPERSOL 130和48.20克乙酸乙酯。在往复式混合器中摇动溶液直到所有固体溶解。然后将0.7克的乙酸乙酯溶液和4.2克50重量%的AeBP的乙酸乙酯溶液添加至不锈钢反应容器中并用木质压舌板进行搅拌。然后密封反应容器,用氮气吹扫出氧,并且用氮气吹扫同时将反应容器加热至59℃的诱导温度。停止氮气吹扫并将容器加压至60psi。混合物绝热地聚合,并且温度在150℃达到峰值。将混合物等温保持在该温度下60分钟。将反应混合物从反应容器排出到8盎司的广口瓶中。制备例8(P8)的产物被称为聚合物交联剂5(PC5)。

[0194] 制备例9:第二(甲基)丙烯酸酯共聚物PC6

[0195] 将以下组分添加至5升不锈钢反应容器中:2084.20克丙烯酸异辛酯(IOA)、125.0克丙烯酸(AA)、100.0克4-丙烯酰乙氧基二苯甲酮(AeBP)、2.50克IRGANOX 1010抗氧化剂、3.50克20重量%的巯基乙酸异辛酯(IOTG)的IOA溶液、20.50克2.44重量%的对苯二酚单甲醚(MeHQ)的IOA溶液和18.05克0.25重量%的固体VAZO 52的IOA溶液添加至不锈钢反应容器中并进行机械搅拌。吹扫出混合物中的氧,温热至61℃的诱导温度,用氮气加压至6psi并在绝热反应条件下聚合。温度在136℃达到峰值。允许反应器在减压前冷却回50℃。从反应混合物中取出样品,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为53.22重量%。

[0196] 将以下组分装入4盎司的玻璃广口瓶中:0.70克IOTG、1.0克VAZO 52、0.1克VAZO 88、0.05克LUPERSOL 101、0.15克LUPERSOL 130和48.0克乙酸乙酯。在往复式混合器中摇动溶液直到所有固体溶解。然后将25.0克这种乙酸乙酯溶液和150.0克AeBP添加至不锈钢反应容器中并进行机械搅拌。用氮气吹扫出混合物中的氧,加热至59°C的诱导温度,并且然后允许其绝热地聚合。反应温度在154°C达到峰值,并且等温保持在该温度下60分钟。然后在真空下使反应混合物部分地脱除残余单体。剩余的聚合物从反应容器排出至3磅带硅氧烷衬里的箱子中。制备例9(P9)的产物被称为聚合物交联剂6(PC6)。

[0197] 制备例10:第二(甲基)丙烯酸酯共聚物PC7

[0198] 将以下组分装入8盎司的玻璃广口瓶中:90.52克IOA、5.0克AA、4.00克50重量%的AeBP的乙酸乙酯溶液、0.10克IRGANOX 1010、3.40克5.9重量%的IOTG的IOA溶液和0.82克2.44重量%的MeHQ的IOA溶液。搅拌混合物直到所有组分溶解。然后将0.48克0.25重量%的固体VAZO 52的IOA溶液添加至玻璃广口瓶中。然后将最终溶液的一部分(80克)转移至不锈钢反应容器。密封反应容器,并且在加热时用氮气吹扫出氧。在达到61°C的诱导温度时,停止氮气吹扫并用氮气将容器加压至60psi。温度在132°C达到峰值。从反应混合物中取出样品,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为55.21%。

[0199] 将以下组分装入4盎司的玻璃广口瓶中:1.0克VAZO 52、0.10克VAZO 88、0.10克LUPERSOL 101、0.30克LUPERSOL 130和48.50克乙酸乙酯。在往复式混合器中摇动溶液直到所有固体溶解。然后将0.7克乙酸乙酯溶液、1.13克5.9重量%的IOTG的IOA溶液和4.2克50重量%的AeBP的乙酸乙酯溶液添加至不锈钢反应容器中并用木质压舌板进行搅拌。然后密封反应容器,用氮气吹扫出氧,并且用氮气吹扫同时将反应容器加热至59°C的诱导温度。停止氮气吹扫并将容器加压至60psi。混合物绝热地聚合,并且温度在127°C达到峰值。将混合物等温保持在该温度下60分钟。将反应混合物从反应容器排出到8盎司的广口瓶中。制备例10(P10)的产物被称为聚合物交联剂7(PC7)。

[0200] 制备例11:第二(甲基)丙烯酸酯共聚物PC8

[0201] 将以下组分装入8盎司的玻璃广口瓶中:92.92克IOA、5.0克AA、4.00克50重量%的AeBP的乙酸乙酯溶液、0.10克、0.10克IRGANOX1010、0.90克11.1重量%的IOTG的IOA溶液和0.82克2.44重量%的MeHQ的IOA溶液。搅拌混合物直到所有组分溶解。然后将0.48克0.25重量%的固体VAZO 52的IOA溶液添加至玻璃广口瓶中。然后将最终溶液的一部分(80克)转移至不锈钢反应容器。密封反应容器,并且在加热时用氮气吹扫出氧。在达到61°C的诱导温度时,停止氮气吹扫并用氮气将容器加压至60psi。温度在130°C达到峰值。从反应混合物中取出样品,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为55.71%。

[0202] 将以下组分装入4盎司的玻璃广口瓶中:1.0克VAZO 52、0.10克VAZO 88、0.15克LUPERSOL 101、0.25克LUPERSOL 130和48.50克乙酸乙酯。在往复式混合器中摇动溶液直到所有固体溶解。然后将0.7克乙酸乙酯溶液、0.30克11.1重量%的IOTG的IOA溶液和4.20克50重量%的AeBP的乙酸乙酯溶液添加至不锈钢反应容器中并用木质压舌板进行搅拌。然后密封反应容器,用氮气吹扫出氧,并且用氮气吹扫同时将反应容器加热至59°C的诱导温度。停止氮气吹扫并将容器加压至60psi。混合物绝热地聚合,并且温度在135°C达到峰值。将混合物等温保持在该温度下60分钟。将反应混合物从反应容器排出到8盎司的广口瓶中。制备例11(P11)的产物被称为聚合物交联剂8(PC8)。

[0203] 制备例12:第二(甲基)丙烯酸酯共聚物PC9

[0204] 将以下组分装入8盎司的玻璃广口瓶中:93.00克IOA、5.0克AA、4.00克50重量%的4-丙烯酰乙氧基二苯甲酮(AeBP)的乙酸乙酯溶液、0.10克IRGANOX 1010、0.78克7.69重量%的IOTG的IOA溶液和0.82克2.44重量%的MeHQ的IOA溶液。搅拌混合物直到所有组分溶解。然后将0.48克0.25重量%的固体VAZO 52的IOA溶液添加至玻璃广口瓶中。然后将最终溶液的一部分(80克)转移至不锈钢反应容器。密封反应容器,并且在加热时用氮气吹扫出氧。在达到61℃的诱导温度时,停止氮气吹扫并用氮气将容器加压至60psi。温度在130℃达到峰值。从反应混合物中取出样品,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为45.31%。

[0205] 将以下组分装入4盎司的玻璃广口瓶中:1.0克VAZO 52、0.10克VAZO 88、0.20克LUPERSOL 101、0.20克LUPERSOL 130和48.50克乙酸乙酯。在往复式混合器中摇动溶液直到所有固体溶解。然后将0.7克乙酸乙酯溶液、0.30克11.1重量%的IOTG的IOA溶液和4.20克50重量%的AeBP的乙酸乙酯溶液添加至不锈钢反应容器中并用木质压舌板进行搅拌。然后密封反应容器,用氮气吹扫出氧,并且用氮气吹扫同时将反应容器加热至59℃的诱导温度。停止氮气吹扫并将容器加压至60psi。混合物绝热地聚合,并且温度在150℃达到峰值。将混合物等温保持在该温度下60分钟。将反应混合物从反应容器排出到8盎司的广口瓶中。制备例12(P12)的产物被称为聚合物交联剂9(PC9)。

[0206] 制备例13:第二(甲基)丙烯酸酯共聚物PC10

[0207] 将以下组分装入8盎司的玻璃广口瓶中:93.00克IOA、5.0克AcM、0.10克IRGANOX 1010、0.78克7.69重量%的IOTG的IOA溶液、5.00克的异丙醇、6.00克50重量%的AeBP的乙酸乙酯溶液和0.82克2.44重量%的MeHQ的IOA溶液。搅拌混合物直到所有组分溶解。然后将0.48克0.25重量%的固体VAZO 52的IOA溶液添加至玻璃广口瓶中。然后将最终溶液的一部分(80克)转移至不锈钢反应容器。密封反应容器,并且在加热时用氮气吹扫出氧。在达到61℃的诱导温度时,停止氮气吹扫并用氮气将容器加压至60psi。温度在128℃达到峰值。从反应混合物中取出样品,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为73.03%。

[0208] 将以下组分装入4盎司的玻璃广口瓶中:1.0克VAZO 52、0.10克VAZO 88、0.20克LUPERSOL 101、0.20克LUPERSOL 130和48.50克乙酸乙酯。在往复式混合器中摇动溶液直到所有固体溶解。然后将0.7克乙酸乙酯溶液,0.26克11.1重量%的IOTG的IOA溶液和2.20克50重量%的AeBP的乙酸乙酯溶液添加至不锈钢反应容器中并用木质压舌板进行搅拌。然后密封反应容器,用氮气吹扫出氧,并且用氮气吹扫同时将反应容器加热至59℃的诱导温度。停止氮气吹扫并将容器加压至60psi。混合物绝热地聚合,并且温度在146℃达到峰值。将混合物等温保持在该温度下60分钟。将反应混合物从反应容器排出到8盎司的广口瓶中。制备例13(P13)的产物被称为聚合物交联剂10(PC10)。

[0209] 制备例14:第二(甲基)丙烯酸酯共聚物PC11

[0210] 将以下组分添加至1升琥珀色广口瓶中:180克IOA、10.0克AcM、10.00克50重量%的AeBP的乙酸乙酯溶液、1.0克23.0重量%的IOTG的乙酸乙酯溶液、2.0克20重量%的VAZO 67的乙酸乙酯溶液和287克乙酸乙酯。用1.5升/分钟的氮气将瓶子吹扫最少120秒以在封端和密封前去除任何残余的氧。然后将密封瓶安装在耐洗牢度试验仪水浴中并加热至60℃,并且在反应期间机械旋转。在从耐洗牢度试验仪水浴移除前,允许反应进行18-24小时并允许冷却至室温。在鼓风烘箱中蒸发挥发物。制备例14(P14)的产物被称为聚合物交联剂11

(PC11)。

[0211] 制备例15:第二(甲基)丙烯酸酯共聚物PC12

[0212] 将以下组分添加至1升琥珀色广口瓶中:180克IOA、10.0克NNDMA、10.00克50重量%的AeBP的乙酸乙酯溶液、1.0克9.20重量%的IOTG的乙酸乙酯溶液、2.0克20重量%的VAZO 67的乙酸乙酯溶液和287克乙酸乙酯。用1.5升/分钟的氮气将瓶子吹扫最少120秒以在封端和密封前去除任何残余的氧。然后将密封瓶安装在耐洗牢度试验仪水浴中并加热至60℃,并且在反应期间机械旋转。在从耐洗牢度试验仪水浴移除前,允许反应进行18-24小时并允许冷却至室温。在鼓风烘箱中蒸发挥发物。制备例15(P15)的产物被称为聚合物交联剂12(PC12)。

[0213] 制备例16:第二(甲基)丙烯酸酯共聚物PC13

[0214] 将以下组分添加至1升琥珀色广口瓶中:180克IOA、10.0克AcM、10.00克50重量%的AeBP的乙酸乙酯溶液、1.0克6.00重量%的IOTG的乙酸乙酯溶液、2.0克20重量%的VAZO 67的EtOAc溶液和287克乙酸乙酯。用1.5升/分钟的氮气将瓶子吹扫最少120秒以在封端和密封前去除任何残余的氧。然后将密封瓶安装在耐洗牢度试验仪水浴中并加热至60℃,并且在反应期间机械旋转。在从耐洗牢度试验仪水浴移除前,允许反应进行18-24小时并允许冷却至室温。在鼓风烘箱中蒸发挥发物。制备例16(P16)的产物被称为聚合物交联剂13(PC13)。

[0215] 制备例17:第二(甲基)丙烯酸酯共聚物PC14

[0216] 将以下组分添加至1升琥珀色广口瓶中:180克IOA、10.0克NNDMA、10.00克50重量%的AeBP的乙酸乙酯溶液、1.0克3.00重量%的IOTG的EtOAc溶液、2.0克20重量%的VAZO 67的乙酸乙酯溶液和287克乙酸乙酯。用1.5升/分钟的氮气将瓶子吹扫最少120秒以在封端和密封前去除任何残余的氧。然后将密封瓶安装在耐洗牢度试验仪水浴中并加热至60℃,并且在反应期间机械旋转。在从耐洗牢度试验仪水浴移除前,允许反应进行18-24小时并允许冷却至室温。在鼓风烘箱中蒸发挥发物。制备例17(P17)的产物被称为聚合物交联剂14(PC14)。

[0217] 表3:第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的配方

[0218]

制备例	第二(甲基)丙烯酸酯共聚物	IOA (重量%)	AA (重量%)	ACM (重量%)	NND MA (重量%)	AeBP (重量%)	ABP (重量%)	IOTG (pph)	Mw (kg/mol)
P4	PC1	92	5.0	-	-	-	3	0.3	104
P5	PC2	90	5.0	-	-	5	-	1.2	31
P6	PC3	90	5.0	-	-	5	-	0.075	464
P7	PC4	90	5.0	-	-	5	-	0.045	642
P8	PC5	90	5.0	-	-	5	-	0.03	855
P9	PC6	85	5.0	-	-	10.0	-	0.045	600
P10	PC7	90	5.0	-	-	5	-	0.3	137
P11	PC8	90	5.0	-	-	5	-	0.15	267
P12	PC9	90	5.0	-	-	5	-	0.09	377
P13	PC10	90	-	5.0	-	5	-	0.09	295
P14	PC11	90	-	5.0	-	5	-	0.115	1060
P15	PC12	90	-	-	5.0	5	-	0.046	1180
P16	PC13	90	-	5.0	-	5	-	0.030	995
P17	PC14	90	-	-	5.0	5	-	0.015	1230

[0219] 比较例1-10(CE1-CE10):非增粘粘合剂的配方

[0220] 使用小规模双螺杆挤出机热熔融共混第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物,并且然后使用6英寸宽的锻模将其涂布在隔离衬片上。将锻模和挤出机的挤出温度保持在300°F。将涂布机的线速度保持恒定在5英尺/分钟。除非另外指明,否则将所有样品涂布至2密耳(50微米)厚,涂布在标准聚牛皮纸涂布的纸材隔离载体上。然后将样品转移到三菱3SAB PET膜(美国南卡罗来纳州格里尔市三菱公司(Mitsubishi, Greer, SC, USA))上,并且使用美国新泽西州茉莉山市美国紫外线公司(American Ultraviolet Co., Murray Hill, NJ, USA)的UV处理器,以指定剂量的UV-C辐射对其进行UV固化。该处理器包括两个中压汞弧灯,每个灯以200瓦的输入功率水平运行。调整线速度以实现UV-C光谱区域中期望的剂量。

[0221] 表4:非增粘粘合剂的配方和性能

[0222]

实例	第一(甲基)丙烯酸酯共聚物		第二(甲基)丙烯酸酯共聚物		FORA L 3085	UV 固化 剂量 (UV- C)	剥离力	70°C 剪 切保持	凝胶 含量
	类型	(重 量%)	类型	(重 量%)					
CE1	B1	100	-	0	0	30	26.5	2	11
CE2	B1	100	-	0	0	60		2	
CE3	B2	100	-	0	0	30	22.3	+10,000	73
CE4	B2	100	-	0	0	60		+10,000	
CE5	B1	95	PC1	5	0	30	18.7	+10,000	78
CE6	B1	95	PC1	5	0	60		+10,000	
CE7	B1	97	PC2	3	0	30		+10,000	
CE8	B1	97	PC2	3	0	60		+10,000	
CE9	B1	94	PC2	6	0	30		+10,000	
CE10	B1	94	PC2	6	0	60		+10,000	

[0223] 在表4的比较例中,不具有第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的样品和第一(甲基)丙烯酸酯共聚物中不具有UV可交联基团的样品表现出极小的内聚强度,如通过较差的剪切性能所指示的那样。但是,第一(甲基)丙烯酸酯共聚物中具有UV可交联基团的样品(CE3-CE4)以及具有包含大量UV可交联基团的第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的样品(CE5-CE10)表现出优异的内聚强度和剪切性能。这些样品都不含增粘剂。

[0224] 实例1-14和比较例11-22(CE11-CE22):增粘粘合剂的配方

[0225] 以与上方表4中的那些类似的方式,在配方中添加增粘剂(FORAL 3085)来制备下方表5中的实例。将增粘剂连同(甲基)丙烯酸酯共聚物一起直接添加到挤出机中。重复先前实例中所有的挤出机和涂布条件、基材以及固化设备。

[0226] 使用以下公式来计算交联密度的倒数,其在表5中被称为“千克/摩尔交联剂”。

[0227] $(W_1 + W_2) \div \{ [(W_1 \cdot X_1 / 100) / M_{X1} + (W_2 \cdot X_2 / 100) / M_{X2}] \cdot 1000 \}$

[0228] 在该公式中,

[0229] W_1 为第一(甲基)丙烯酸酯共聚物的质量(克);

[0230] W_2 为第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的质量(克);

[0231] X_1 为第一(甲基)丙烯酸酯共聚物中UV交联单体的重量百分比;

[0232] X_2 为第二(甲基)丙烯酸酯共聚物中UV交联单体的重量百分比;

[0233] M_{X1} 为第一(甲基)丙烯酸酯共聚物中UV交联单体的分子量(克/摩尔);并且

[0234] M_{X2} 为第二(甲基)丙烯酸酯共聚物中UV交联单体的分子量(克/摩尔)。

[0235]

表 5：增粘粘合剂的配方和性能

实例	第一(甲基)丙烯酸 酯共聚物	第二(甲基)丙烯酸 酯共聚物	FORAL 3085	UV 固化剂 量 UV-C	涂层厚度 (兆焦耳/平 方厘米)	70°C 剪切保持 (密耳) (分钟)	凝胶含量 (%)	千克(甲基)丙烯 酸酯共聚物/摩 尔 UV 交联剂
CE11	B2	66.7	-	0	33.3	30	3.7	40
CE12	B2	66.7	-	0	33.3	60	2	40
CE13	B3	62.5	-	0	37.5	27	2	221
CE14	B3	62.5	-	0	37.5	35	2	453
CE15	B1	64.7	PC2	2.0	33.3	30	2	4
CE16	B1	64.7	PC2	2.0	33.3	60	2	2
CE17	B1	62.7	PC2	4.0	33.3	30	2	52
CE18	B1	62.7	PC2	4.0	33.3	60	2	165
CE19	B1	58.7	PC2	8.0	33.3	60	2	34
CE20	B1	58.7	PC2	8.0	33.3	60	2	143
CE21	B1	64.7	PC3	2.0	33.3	30	2	37
CE22	B1	64.7	PC3	2.0	33.3	60	2	49
E1	B1	62.7	PC3	4.0	33.3	30	2	456
E2	B1	62.7	PC3	4.0	33.3	60	2	517
E3	B1	58.7	PC3	8.0	33.3	30	2	+10,000
							54	49

[0236]

E4	B1	58.7	PC3	8.0	33.3	60	2	+10,000	49
E5	B1	62.7	PC4	4.0	33.3	30	2	+10,000	42
E6	B1	62.7	PC4	4.0	33.3	60	2	+10,000	99
E7	B2	62.7	PC3	4.0	33.3	30	2	+10,000	52
E8	B2	62.7	PC3	4.0	33.3	60	2	+10,000	72
E9	B3	60.9	PC5	1.6	37.5	27	3	166	83
E10	B3	60.9	PC5	1.6	37.5	35	3	+10,000	83
E11	B3	59.4	PC5	3.1	37.5	27	3	4522	63
E12	B3	59.4	PC5	3.1	37.5	35	3	+10,000	63
E13	B3	59.4	PC6	3.1	37.5	27	3	+10,000	41
E14	B3	59.4	PC6	3.1	37.5	35	3	+10,000	41
E15	B1	58.7	PC7	8.0	33.3	30	2	+10,000	49
E16	B1	58.7	PC7	8.0	33.3	60	2	+10,000	49
E17	B1	58.7	PC8	8.0	33.3	60	2	+10,000	49
E18	B1	58.7	PC9	8.0	33.3	30	2	+10,000	49
E19	B1	58.7	PC9	8.0	33.3	60	2	+10,000	49
F20	B4	58.7	PC10	8.0	33.3	30	2	+10,000	49
E21	B4	58.7	PC10	8.0	33.3	60	2	+10,000	49
E22	B1	58.7	PC7	8.0	33.3	30	3	+10,000	49
E23	B1	58.7	PC7	8.0	33.3	60	3	+10,000	49
E24	B1	58.7	PC8	8.0	33.3	30	3	+10,000	49
E25	B1	58.7	PC8	8.0	33.3	60	3	+10,000	49
E26	B1	58.7	PC9	8.0	33.3	30	3	+10,000	49

E27	B1	58.7	PC9	8.0	33.3	60	3	+10000		49
E28	B4	58.7	PC10	8.0	33.3	30	4	+10000		49
E29	B4	58.7	PC10	8.0	33.3	60	4	+10000		49
E30	B5	60.9	PC11	1.6	37.5	27	2	2368		83
E31	B5	60.9	PC11	1.6	37.5	35	2	5905		83
E32	B5	60.9	PC11	1.6	37.5	27	4	6675		83
E33	B5	59.4	PC13	3.1	37.5	27	2	+10000		63
E34	B5	59.4	PC12	3.1	37.5	27	2	6211		63
E35	B5	59.4	PC12	3.1	37.5	35	2	+10000		63
E36	B5	59.4	PC12	3.1	37.5	27	4	+10000		63
E37	B5	59.4	PC14	3.1	37.5	27	2	+10000		63

[0237]

[0238] 比较例11至14在第一(甲基)丙烯酸酯共聚物中具有UV可交联基团,但不包含第二(甲基)丙烯酸酯共聚物。这些样品具有较差的剪切性能。

[0239] 比较例15至20具有第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物两者。第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有仅31kDa的分子量。仅第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有UV可交联基团。

[0240] 比较例21和22具有第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物两者。交联密度过低(即,(甲基)丙烯酸酯共聚物的总重量除以UV可交联单体摩尔数的值大于150千克/摩尔)。

[0241] 实例1至37包含第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物两者。第二(甲基)丙烯酸酯共聚物具有等于至少137,000道尔顿的分子量。实例1至6、15至19以及22至27仅在第二(甲基)丙烯酸酯共聚物中包含UV可交联基团。剪切性能随着第二(甲基)丙烯酸酯丙烯酸类交联剂的分子量的增大和/或配方中第二(甲基)丙烯酸酯共聚物的量的增加而增强。实例7至14、20至21以及28至37在第一(甲基)丙烯酸酯共聚物和第二(甲基)丙烯酸酯共聚物中均包含UV可交联基团。这些样品具有优异的剪切性能,前提条件是使用足够量的第二(甲基)丙烯酸酯丙烯酸类交联剂和UV辐射。