



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102086351 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201010577573. 2

(22) 申请日 2010. 09. 30

(30) 优先权数据

102009048036. 6 2009. 10. 02 DE

(73) 专利权人 德莎欧洲公司

地址 德国汉堡

(72) 发明人 亚历山大·普伦泽尔

马塞厄斯·海因斯

埃丝特·冯波塞尔 凯·布兰德斯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(51) Int. Cl.

C09J 7/02 (2006. 01)

C09J 133/08 (2006. 01)

C09J 11/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6767935 B1, 2004. 07. 27, 说明书第 2-8 栏.

CN 101014675 A, 2007. 08. 08, 说明书第 5-13 页.

CN 101495583 A, 2009. 07. 29, 说明书第 2-10 页.

审查员 张润

权利要求书2页 说明书25页 附图3页

(54) 发明名称

装配胶带

(57) 摘要

本发明披露了装配胶带。本发明涉及双面胶带,其包括粘弹性第一聚合物层、位于粘弹性第一聚合物层顶面上的第二聚合物层、以及位于粘弹性第一聚合物层底面上的第三聚合物层,所述粘弹性第一聚合物层基于使 65 ~ 97wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯、0 ~ 30wt% 丙烯酸甲酯、3 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的聚合物,所述粘弹性中间层是交联的;所述第二聚合物层基于使 85 ~ 95wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯、5 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的聚合物,所述第二聚合物层是使用至少一种环氧环己基衍生物在不存在促进剂的条件下进行热交联的。

1. 双面胶带,包括粘弹性第一聚合物层、位于粘弹性第一聚合物层顶面上的第二聚合物层、以及位于粘弹性第一聚合物层底面上的第三聚合物层,其特征在于,

- 所述粘弹性第一聚合物层基于使 65 ~ 97wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯、0 ~ 30wt% 丙烯酸甲酯、3 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的聚合物,所述粘弹性第一聚合物层是交联的,

- 所述第二聚合物层基于使 85 ~ 95wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯、5 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的聚合物,所述第二聚合物层是使用至少一种环氧环己基衍生物在不存在促进剂的条件下进行热交联的;

第三聚合物层基于使 85 ~ 95wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯、5 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的聚合物,所述第三聚合物层是使用至少一种环氧环己基衍生物在不存在促进剂的条件下进行热交联的。

2. 根据权利要求 1 所述的胶带,其特征在于,第二聚合物层和第三聚合物层在化学上是相同的。

3. 根据权利要求 1 或 2 的胶带,特征在于,厚度为至少 300 μm 。

4. 根据权利要求 3 所述的胶带,特征在于,厚度为至少 500 μm 。

5. 根据权利要求 3 所述的胶带,特征在于,厚度为至少 1000 μm 。

6. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的胶带,其特征在于,第二聚合物层和 / 或第三聚合物层没有添加增粘树脂。

7. 根据权利要求 1 所述的胶带,其特征在于,所述环氧环己基衍生物是环氧环己基羧酸酯。

8. 根据权利要求 7 所述的胶带,其特征在于,所述环氧环己基羧酸酯为 3,4- 环氧环己基甲酸 (3,4- 环氧环己基) 甲基酯。

9. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的胶带,其特征在于,所述胶带在其至少一个胶带面上,对钢的结合强度为至少 10N/cm。

10. 根据权利要求 9 所述的胶带,其特征在于,所述胶带在两个胶带面上,对钢的结合强度为至少 10N/cm。

11. 根据权利要求 9 所述的胶带,其特征在于,所述胶带在其至少一个胶带面上,对钢的结合强度为至少 15N/cm。

12. 根据权利要求 9 所述的胶带,其特征在于,所述胶带在其至少一个胶带面上,对钢的结合强度为至少 17N/cm 或更高。

13. 至少单面的,至少两层粘合剂的胶带,特征为具有

- 第一粘弹性聚合物层,

- 设置于第一粘弹性聚合物层顶面上的第二聚合物层,

其特征在于,第一粘弹性聚合物层的弹性分量小于 80%,且第二聚合物层的弹性分量大于 80%;

所述第一粘弹性聚合物层基于使 65 ~ 97wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯、0 ~ 30wt% 丙烯酸甲酯、3 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的聚合物,所述第一粘弹性聚合物层是交联的;

第二聚合物层基于使 85 ~ 95wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯、5 ~ 15wt% 丙

烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的聚合物,该第二聚合物层是使用至少一种环氧环己基衍生物在不存在促进剂的条件下进行热交联的。

14. 根据权利要求 13 所述的胶带,其特征在于,在第一粘弹性聚合物层的底面上有第三聚合物层,该第三聚合物层的弹性分量同样也大于 80% ;

该第三聚合物层基于使 85 ~ 95wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯、5 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的聚合物,所述第三聚合物层是使用至少一种环氧环己基衍生物在不存在促进剂的条件下进行热交联的。

15. 根据权利要求 14 所述的胶带,其特征在于,第二聚合物层和第三聚合物层在化学上是相同的。

16. 根据权利要求 13 的胶带,特征在于,厚度为至少 300 μm 。

17. 根据权利要求 16 所述的胶带,特征在于,厚度为至少 500 μm 。

18. 根据权利要求 16 所述的胶带,特征在于,厚度为至少 1000 μm 。

19. 根据权利要求 13 所述的胶带,其特征在于,第二聚合物层和 / 或第三聚合物层没有添加增粘树脂。

20. 根据权利要求 13 所述的胶带,其特征在于,所述环氧环己基衍生物是环氧环己基羧酸酯。

21. 根据权利要求 20 所述的胶带,其特征在于,所述环氧环己基羧酸酯为 3,4- 环氧环己基甲酸 (3,4- 环氧环己基) 甲基酯。

22. 根据权利要求 13 所述的胶带,其特征在于,所述胶带在其至少一个胶带面上,对钢的结合强度为至少 10N/cm。

23. 根据权利要求 22 所述的胶带,其特征在于,所述胶带在两个胶带面上,对钢的结合强度为至少 10N/cm。

24. 根据权利要求 22 所述的胶带,其特征在于,所述胶带在其至少一个胶带面上,对钢的结合强度为至少 15N/cm。

25. 根据权利要求 22 所述的胶带,其特征在于,所述胶带在其至少一个胶带面上,对钢的结合强度为至少 17N/cm 或更高。

26. 制备双面胶带的方法,所述双面胶带包括粘弹性第一聚合物层,以及位于粘弹性第一聚合物层顶面和底面上的第二聚合物层,所述方法包括使用至少一种环氧环己基衍生物在不存在促进剂的条件下,使至少一个第二聚合物层进行热交联,所述第二聚合物基于使 58 ~ 65wt% 的丙烯酸乙基己酯、28 ~ 35wt% 丙烯酸丁酯、5 ~ 15% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的聚合物。

27. 根据权利要求 26 所述的方法,其特征在于,所述环氧环己基衍生物是环氧环己基羧酸酯。

28. 根据权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述环氧环己基羧酸酯为 3,4- 环氧环己基甲酸 (3,4- 环氧环己基) 甲基酯。

29. 根据权利要求 26 至 28 中任一项所述的方法,其特征在于,环氧环己基衍生物相对于 100 重量份待交联聚合物的用量为 0.15 至 0.8 重量份。

装配胶带

技术领域

[0001] 本发明涉及单面胶带,尤其是双面胶带,包括载体层(中间层)以及布置在该载体层的至少一个面上的压敏粘合剂层。至少在具有压敏粘合剂的一侧上,这些胶带具有非常高的结合强度。

背景技术

[0002] 对于许多应用领域例如在建筑、工业产品生产或者用于装配目的,越来越多地需要使用厚的且结合强的胶带(称作“装配胶带”)。由于结合通常在户外进行,或者所粘合的产品经受气候老化的外部影响,因此通常期望这些胶带的特性较高:粘合力要强、持久而且耐候;在许多情况下高的耐湿性、耐热以及耐湿热能力;胶带最好能够弥补胶接缝以及待粘合基底上的凹凸不平;对于厚胶带也日益期望高的透明度(在例如诸如玻璃或透明塑料的透明材料的粘合区域中)。

[0003] 用于这类目的的胶带通常均提供有粘合剂,对于该粘合剂其粘合性能必须非常良好的定制(tailored)。需要非常精确地调整内聚力、粘性、流动特性和其它特性。由于压敏粘合剂的形状会影响这些特性,通常对各项特性有相互地反作用,因此通常难以进行定制,或者在结果上必须接受折衷。

[0004] 尤其对于非常厚的胶带而言,通常很难实现非常均匀的胶带;由于加工相关原因,非常厚的胶带通常会随层而不是十分均匀。

[0005] 然而该品质同样也是不期望的,因为人们通常需要胶带具有明确限定的特性,无论胶带的层厚以及生产工艺如何。

[0006] 适合于压敏粘合应用的粘弹性材料的特征在于,会以粘滞流动和回弹的弹性力来响应机械变形。这两个过程在各分量方面相互间存在一定的比例关系,不仅与被研究材料的准确成分、结构和交联度有关,而且也与变形速度和持续时间以及温度有关。

[0007] 为了获得粘着力,粘滞流动分量是必需的。只有流动性较大的大分子产生的粘滞分量,才能在待粘合的基材上实现良好的湿润性和良好的流动。较高的粘滞流分量形成高的固有粘性,因此通常也会形成高的结合强度。高交联体系、结晶聚合物或已经进行玻璃状凝固的聚合物由于缺乏可流动分量通常没有粘性。

[0008] 为了获得内聚力,回弹的弹性力分量是必需的。它们例如由具有高度螺旋(coiling)的分子链很长的大分子产生,或者由物理或化学形式交联的大分子产生,并且允许传递产生于粘结的力。结果是,粘结能够在较长时间内充分耐受作用其上的持久负荷,例如持久的剪切负荷形式的持久负荷。

[0009] 为了防止压敏粘合剂从基材上流失(向下流淌),以及为了保证压敏粘合剂在粘结组件上足够的稳定性,那么要求压敏粘合剂具有足够的内聚力。但是,为了得到良好的粘合性,压敏粘合剂还必须能够在基材上流动,并且保证充分湿润基材表面。此外,为了避免结合处内(压敏粘合剂层之内)出现裂缝,还要求压敏粘合剂具有一定的弹性。

[0010] 为了获得胶带中压敏粘合剂的充分内聚力,通常使压敏粘合剂交联,也就是通过

桥连键使得各个大分子彼此连接。可以用不同的方式进行交联,例如有物理和化学(热)交联方法。

[0011] 为了生产均匀的胶带,有利地进行聚合物的热交联;也可以易于以均匀的方式向甚至较厚的层供应热能。相反地,通过光化辐射(例如紫外辐射,电子束)交联的粘合剂层表现出沿交联层变化的交联分布。产生交联分布是这样的事实的结果:射线或光束仅具有穿透进粘合剂层的有限深度,此外由于存在吸收过程,辐射强度还会随穿透深度而减小。因此,粘合剂的辐射交联层的外部区域的交联程度大于位于更里面的区域,交联强度向内逐渐减小。尤其对于较厚的层而言,这种效应非常明显。

[0012] 从工艺角度来讲,与由聚合物溶液相比,可以由聚合物熔体(即热熔体)有效得多地制备非常厚的聚合物层。但是,由于由熔体通过涂覆来制备各层,为了使引发后继热交联反应的热交联剂均匀分布,需要在涂覆之前加入这些交联剂,因此就会出现这样的问题:热交联剂暴露于用来产生聚合物熔体的高温,因此甚至在交联之前会导致不受控的聚合物交联反应(称之为胶凝)。为了尽可能抑制这种胶凝,通常使在热熔体方法中使用的交联剂非常缓慢地反应,和仅在涂覆之前的短时间使用。不过,为了在涂覆之后获得令人满意的交联结果,还掺入称之为“促进剂”的化合物。

[0013] 对于由溶液涂覆以及意图用于热交联的聚合物体系,促进剂的使用可以有用的,且常常实现。热引发的交联反应过程通常与从涂层中热除去溶剂(换言之,粘合剂层的干燥)有关。过快去除溶剂导致形成缺乏均一性和均匀性的较差的层,这是因为过快干燥例如导致形成气泡。因此,为了该原因,在适当温度下进行干燥。不过,为了即使在这些温度下保证有效地和足够快速地进行交联,通常也在溶剂体系中加入促进剂。

[0014] 如果所得到的层的厚度并非很大,且待涂覆的聚合物溶液的粘度增加(与大部分无溶剂熔体相比)不会带来显著的问题,则由溶液进行涂覆是优选的。

[0015] 使用的促进剂或者具有促进作用的其它物质特别是质子受体、电子对供体(路易斯碱)和/或电子对受体(路易斯酸)。促进剂是那些通过确保根据本发明足够的反应速率来支持交联反应的化合物或化学品。尤其可采用催化方式(通过激活交联反应)和/或将交联剂物质或待交联大分子的官能团转变成能够使大分子彼此进行连接反应(形成桥键,形成网络),或者与其它官能团进行连接反应的官能团。

[0016] 促进剂本身并不参与这种连接反应(即本身不交联),但是最终能够以反应产物的形式或者以片段的形式结合到网络之中或者连接到该网络上。因而,促进剂确保显著地改善交联反应的动力学。

[0017] 另一方面,交联剂是那些可通过自身官能团参与反应(尤其是加成反应或取代反应)的物质,所述反应导致形成用于形成网络的桥键,或者交联剂是这样的物质:其具有的官能团(例如通过加速作用或通过其它方式)在交联反应过程中转变成可在待交联聚合物的大分子之间形成相应桥键的官能团。

[0018] 在选定的反应参数条件下,尤其在温度低于聚丙烯酸酯熔点的情况下,在不存在促进剂的条件下交联反应将不会进行,或者不会以足够速率进行。作为交联剂使用的许多环氧化物本质上相当缓慢地反应,因此在没有促进剂的情况下不产生令人满意的交联反应结果。

[0019] 对于本发明的目的,质子供体(尤其是羧酸或羧酸基团,和/或它们的去质子化衍

生物)均不属于促进剂。

[0020] 但是,在压敏粘合剂中存在促进剂也具有缺点。譬如,含氮的促进剂(尤其是例如胺)由于氧化过程的结果往往随着时间而变黄,这意味着这类促进剂体系尤其不适用于透明的压敏粘合剂(例如用于光学用途的压敏粘合剂),或者较差地适用于该压敏粘合剂。

[0021] 盐类或者形成盐的促进剂(尤其是碱性促进剂),如上述胺或者氯化锌,导致对产品而言含湿量增大,因为盐通常具有吸湿特性。尤其是对于考虑到预期的应用领域需要具备极高耐湿热能力的压敏粘合剂而言,这类促进剂是不适用的。

发明内容

[0022] 因此,目标是在不掺入促进剂的情况下,实现用作压敏粘合剂(尤其用于与空气接触的那些层)的聚丙烯酸酯的热交联反应。

[0023] 本发明的目的是,提供基于丙烯酸酯的热交联聚合物(尤其是压敏粘合剂),其特别用于强粘性的双面压敏胶带。交联的聚丙烯酸酯应有利地具有极小的黄变倾向,但同时具有很高的耐湿热能力。

[0024] 聚丙烯酸酯应该特别优选可通过热熔体法进行制备、加工和/或涂覆,而且仍然适合于热交联。

[0025] 本发明的另一目的是使用上述聚丙烯酸酯来提供强粘性的胶带。

[0026] 本发明提供了使聚丙烯酸酯尤其是压敏聚丙烯酸酯粘合剂进行交联的方法,所述聚丙烯酸酯通过使含有至少 5wt% 丙烯酸的单体混合物进行聚合而得到,所述聚丙烯酸酯在不存在促进剂的情况下使用至少一种环氧环己基衍生物作为交联剂进行交联。因此,在待交联聚合物中不存在促进剂,尤其不存在质子受体,不存在电子对供体(路易斯碱)和/或不存在电子对受体(路易斯酸),其中特别是没有添加任何一种。在本文中,“不存在”具体涉及外部添加的促进剂(即没有通过聚合而引入或者没有设置到聚合物骨架(framework)之中);特别优选的是,既没有外部添加的促进剂,也不存在共聚的促进剂,非常优选的是根本不存在促进剂。

[0027] 如上交联的聚丙烯酸酯的弹性分量有利地大于 80%,优选大于 85%,非常优选大于 90%。

[0028] 涉及弹性分量的所有数据是指,可以按照本说明书的实验部分中所列的测量方法 H3 测定的值;为此,使对应于本发明胶带中存在的聚合物层的聚合物(其为在厚度为 23 μm 的 PET 膜上的单层形式)进行按照方法 H3 的测量,测定弹性分量。

[0029] 本发明还提供胶带,包括至少一个具有顶面和底面的第一粘弹性聚合物层,并且包括至少一个第二聚合物层,所述第二聚合物层尤其与第一聚合物层直接相邻,和在粘弹性聚合物层的顶面上,其中,

[0030] - 所述粘弹性聚合物层基于聚丙烯酸酯,所述聚丙烯酸酯可通过使 65 ~ 97wt% 的丙烯酸乙基己酯和/或丙烯酸丁酯、0 ~ 30wt% 丙烯酸甲酯、3 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得,所述粘弹性聚合物层是交联的,

[0031] - 所述第二聚合物层基于聚合物,所述聚合物可通过使 85 ~ 95wt% 的丙烯酸乙基己酯和/或丙烯酸丁酯、5 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得,所述第二聚合物层是如下热交联的:使用环氧环己基衍生物,在不存在促进剂(尤其是质子受体、电子

对供体（路易斯碱）和 / 或电子对受体（路易斯酸）的条件下。

[0032] 由于至少在所述的胶带组件上，第二聚合物层具有对外的粘性，因此以下也将第二聚合物层称作压敏粘合剂层。

[0033] 本发明尤其涉及双面胶带，包括具有顶面和底面的第一粘弹性聚合物层（在下文中，对于双面胶带，也称为“中间层”），在中间层顶面上的第二聚合物层以及在中间层底面上的第三聚合物层，其中，

[0034] - 所述粘弹性中间层基于聚丙烯酸酯，所述聚丙烯酸酯是通过使 65 ~ 97wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯、0 ~ 30wt% 丙烯酸甲酯、3 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的，所述粘弹性中间层是交联的，

[0035] - 至少所述第二聚合物层基于聚合物，所述聚合物是通过使 85 ~ 95wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯、5 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的，所述第二聚合物层是使用环氧环己基衍生物不存在促进剂（尤其是质子受体、电子对供体（路易斯碱）和 / 或电子对受体（路易斯酸））的条件下进行热交联的。

[0036] 这里再次，所述的第二聚合物层也是压敏粘合剂层，因此至少在所述的胶带组件上具有对外的粘性。

[0037] 此外，在双面胶带中，第三聚合物层非常优选地具有粘合特性，尤其是粘性。

[0038] 对于第二聚合物层而言，本发明胶带对钢的结合强度（也就是在胶带的顶面上的结合强度）为至少 10N/cm 或以上，更优选为至少 15N/cm 或以上，非常优选为至少 17N/cm 或更高（对钢的结合强度的所有数值是指，可以根据本说明书的实验部分中所述的 90° 结合强度试验 - 测量方法 V1 测定的值）。

[0039] 在本说明书中所用的顶面和底面仅是为了说明第一聚合物层的两个表面之间的位置区别，除此之外不意图包括任何其它方向信息。因此，在“顶面”具体是指在待研究的层的两侧之一上，而在底面上是指在待研究的层的另一侧上。

[0040] 本发明进一步涉及本发明的有益改进和实施方式。

[0041] 可通过交联类型和交联度来影响聚合物层的性质及其物理特性（例如粘弹性、内聚力、弹性分量）。

[0042] 因此，本发明的教导还包括以下思路：使丙烯酸含量较高的聚丙烯酸酯尤其是聚丙烯酸酯压敏粘合剂（使包含至少 5wt% 的丙烯酸的单体组合物进行聚合反应获得的聚丙烯酸酯）进行热交联，和如下进行该热交联：使用一种或多种环氧环己基衍生物（特别是单独地，不过如果需要与其它交联剂组合使用），但任何情况下在将要用环氧环己基衍生物交联的层中不存在促进剂物质，尤其不存在质子受体、电子对供体（路易斯碱）和 / 或电子对受体（路易斯酸）。

[0043] 使用这种方法，能够极好地制备第二聚合物层。

[0044] 特别有利的是，使用一种或多种环氧环己基羧酸酯作为交联剂，尤其优选使用 3, 4- 环氧环己基羧酸 (3,4- 环氧环己烷) 甲基酯 (CAS 2386-87-0)。环氧环己基衍生物交联剂在进行交联的压敏粘合剂中存在的总量优选为至多 0.4 重量份、非常优选为至多 0.3 重量份（在每一情况下，相对于 100 重量份待交联的聚合物 [如果压敏粘合剂中没有掺入其它添加剂或填料，则相对于 100 重量份待交联的压敏粘合剂]）。使用大于 0.3 重量份的交联剂量（相对于 100 重量份聚合物），结合强度降低愈加可能。通常的交联剂用量例如为

0.15 至 0.25 重量份, 尤其为 0.2 重量份 (相对于 100 重量份聚合物)。

[0045] 也优选使粘弹性聚丙烯酸酯层 (粘弹性中间层) 进行热交联, 得到粘弹性层的非常均匀的实施方式。优选使用一种或多种缩水甘油基醚, 尤其是一种或多种多缩水甘油基醚, 非常优选使用季戊四醇四缩水甘油基醚 (CAS3126-63-4) 作为交联剂来进行热交联。特别有利的是, 优选使用与作为促进剂的胺或酰胺 (更优选三亚乙基四胺 (CAS 112-24-3) 的组合进行交联。将粘弹性聚丙烯酸酯层的交联剂加入到待交联聚丙烯酸酯的量优选为至多 1.0 重量份、非常优选至多 0.8 重量份 (基于 100 重量份待交联的聚合物)。典型的交联剂用量例如为 0.1 ~ 0.6 重量份, 更具体是 0.15 ~ 0.5 重量份 (基于 100 重量份聚合物)。

[0046] 促进剂存在的量有利地为 0.1 ~ 0.3 重量份 (基于 100 重量份聚合物)。

[0047] 尤其对于三层或多层结构而言, 在粘弹性聚丙烯酸酯层中存在胺促进剂不是关键的, 因为在这些情况下例如通过外部的粘合剂层或压敏粘合剂层, 使得中间层很大程度地隔绝氧化性物质 (例如空气中的氧) 的影响。

[0048] 可以将粘弹性聚合物层看成是粘度极高的液体, 其在压力载荷下表现出流动特性 (也称作“蠕动”)。对于本发明的第一粘弹性聚合物层, 粘弹性聚合物优选具有甚至由于重力 (换言之在自身重力的载荷下) 或多或少地缓慢流动的能力, 尤其是流动到基底上的能力。但是, 至少在外部压力作用下实现这种效应。例如通过将胶带按压在基材上, 提高压力可以明显地加速该行为。

[0049] 此外, 对于本发明所述的第一粘弹性聚合物层, 粘弹性聚合物具有在缓慢受力时松弛它们所承受的力的能力: 能够消散振动和 / 或变形 (尤其是至少部分是可逆的) 过程中的作用力, 因此能够“缓冲”作用力, 优选可避免作用力引起的机械破坏, 有利地至少降低作用力, 或者至少延缓出现破坏的时刻。在力非常快速地作用的情况中, 粘弹性聚合物通常表现出弹性特性, 也就是一种完全可逆的变形特性, 在超过聚合物的弹性能力的作用力时可能会导致破裂。

[0050] 这与弹性材料不同, 弹性材料即使在缓慢受力的情况下也表现出弹性特性。

[0051] 本发明所述的胶带尤其是双面胶带与现有技术条件下的胶带有显著的区别:

[0052] 由于热交联的结果, 压敏胶带首先沿其层没有交联分布。通过光化辐射 (紫外辐射, 电子束) 交联的粘弹性层以及压敏粘合剂层在每种情形中均表现出沿交联层的交联分布。热交联的粘合剂层不显示出这一特性, 因为热量可以均匀穿透该层。

[0053] 可以用分析方法证明不存在促进剂物质 (在存在促进剂的条件下进行交联的体系含有促进剂的残留物, 例如因使用胺或者酰胺作为促进剂的情况下含有氮化合物, 或者氯化锌等等)。

[0054] 此外, 如本说明书的实验部分所述, 已经证实, 使用环氧环己基衍生物作为交联剂进行热交联的聚丙烯酸酯压敏粘合剂具有比使用其它交联剂交联的体系高的结合强度。这种品质可能归因于特殊的交联结构。因此, 上述制品显著有别于这样的胶带: 其使用其它交联剂进行交联之后具有较低的结合强度和较差的粘性。

[0055] 对于本发明所述的胶带而言, 这种区别是非常显著的。如果使用上述类型的粘弹性层, 而且在其至少一面上布置聚丙烯酸酯压敏粘合剂 (所述聚丙烯酸酯压敏粘合剂具有上述组成, 和已经使用至少一种环氧环己基衍生物进行热交联), 那么在胶带的该面上的结合强度显著高于以下体系:

[0056] - 该体系在弹性聚合物载体（常见的膜载体，例如 PET、PE、PVC）上具有相应的压敏粘合剂，

[0057] - 或者，该体系具有相同的粘弹性载体，但是却具有不同的压敏粘合剂，而且所述压敏粘合剂自身显著较粘（例如，具有弹性膜基材作为载体）。

[0058] 令人惊奇的是，对于胶带的结合强度，不仅外侧的压敏粘合剂起一部分作用，而且粘弹性载体也起一部分作用，因此对于优异的粘着性能，整体体系是重要的。本发明构思也包括较软的粘弹性聚合物层与自身粘性不强（例如，具有弹性膜基材作为载体）的压敏粘合剂层的组合；通过这两层的相互作用优化压敏粘合剂层的粘着特性，以这种方式获得的结合强度明显高于在本身具有良好粘性的压敏粘合剂层（尤其是那些层存在于常见 - 尤其是弹性的 - 载体上）情形中获得的结合强度。

[0059] 按照本发明，已经成功地实现，使用本身粘性比较小的内聚 PSA（压敏粘合剂）作为具有非常高的结合强度的胶带的 PSA；更具体地，通过邻近该内聚的聚合物层提供软的粘弹性聚合物层，非常明显地提高存在于弹性载体（在这些条件下，对钢的结合强度 $< 10\text{N/cm}$ 或者明显更低，例如 $< 7\text{N/cm}$ ）上的具有较低粘性的内聚力非常大的聚合物层的外部结合强度（提高到大于 10N/cm 的水平，优选大于 15N/cm ），所述粘弹性聚合物层本身的结合强度也小于 10N/cm ，尤其小于 7N/cm 。

[0060] 对于结合强度单纯归因于外部 PSA 的胶带，通常需要在粘着力和内聚力之间进行妥协（参见引言部分）。令人惊奇的是，通过控制可以单独优化的两个不同层的性质，已经成功地获得优异的总体特性。

[0061] 按照本发明所述，相对于当第二聚合物层存在于常规载体上时该第二聚合物层对钢的结合强度，已经成功地将胶带对钢的结合强度提高至大于该强度两倍。对于粘弹性第一聚合物层对钢的结合强度，本发明所述胶带对钢的结合强度也高达大于两倍。此外，这些胶带在高温（例如 70°C ）具有高的抗剪切时间（保持力）。

[0062] 可以通过它们的弹性分量来定量描述某一层的粘弹性和另一层的内聚性。

[0063] 非常有利的是，粘弹性第一聚合物层的弹性分量优选小于 $80\text{wt}\%$ ，优选小于 $75\text{wt}\%$ ；但更优选大于 $50\text{wt}\%$ ，更优选大于 $60\text{wt}\%$ 。

[0064] 非常有利的是，第二聚合物层的弹性分量大于 80% ，优选大于 85% ，非常优选大于 90% 。

[0065] 非常有利的是，第三聚合物层的弹性分量大于 80% ，优选大于 85% ，非常优选大于 90% 。

[0066] 本发明因此还包括至少单面的胶带，至少双面胶带，特征为具有弹性分量不大于 80% 的第一粘弹性聚合物层，且与第一聚合物层相邻和弹性分量为至少 80% 或者更多的第二聚合物层。

[0067] 对于第二聚合物层而言，本发明胶带对钢的结合强度为至少 10N/cm 或更高，优选为至少 15N/cm 或更高，更优选为 17N/cm 或更高。

[0068] 原则上，对于粘弹性第一聚合物层以及彼此独立的第二和第三聚合物层，可以使用任何聚合物；尤其当所得到的胶带对外的结合强度的条件满足时，更是如此。

[0069] 尤其有利的是，粘弹性第一聚合物层是基于聚丙烯酸酯或者基于聚氨酯的层。但是，基于橡胶（尤其是天然橡胶）的粘弹性第一聚合物层也可以实现，而且得到良好的结

果。

[0070] 对于作为第二和 / 或第三聚合物层的聚合物,可以效果优异地彼此独立地使用聚丙烯酸酯、合成橡胶(例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯橡胶;苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯橡胶,上述橡胶的氢化衍生物)以及聚丙烯酸酯与合成橡胶构成的聚合物混合物。

[0071] 特别优选的胶带是那些胶带:第一聚合物层和第二聚合物层均基于聚丙烯酸酯(尤其是,聚丙烯酸酯是由包括至少 50%、优选至少 80% 丙烯酸类单体和 / 或甲基丙烯酸类单体的单体混合物,非常优选仅包括丙烯酸类单体和 / 或甲基丙烯酸类单体的单体混合物获得的),特别优选的是第三聚合物层也是如此。

[0072] 因此,为了实施本发明的思想,至少双层系统是有利的,具体地包括粘弹性第一聚合物层,有利地为在本发明中描述的类型(即,基于交联聚合物,所述交联聚合物是通过使 65 ~ 97wt% 的丙烯酸乙基乙酯和 / 或丙烯酸丁酯、0 ~ 30wt% 丙烯酸甲酯、3 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的),以及第二聚合物层(以下也称作 PSA 层,因为在胶带中其起着向外粘着的功能),有利地同样是在本发明中对于该层所描述的一种类型(即,基于使 85 ~ 95wt% 的丙烯酸乙基乙酯和 / 或丙烯酸丁酯以及 5 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的聚合物,该 PSA 层是使用环氧环己基衍生物进行热交联的)。

[0073] 为了稳定化或进行加衬,在粘弹性聚合物层的背面可以有衬里或常规膜材料,由此产生至少三层体系,其包括本发明的至少双层的粘合剂体系。

[0074] 在粘弹性聚合物层足够厚的情况中,远离 PSA 层的一面(在双层系统中粘弹性聚合物层的暴露面)也可以通过高度交联(通过具有低穿透深度的交联过程)而加以稳定,从而使得仅部分厚度的粘弹性载体层高度交联,而在朝向 PSA 层的粘弹性粘合剂层的另一面上保持粘弹性。

[0075] 对于胶带应用而言,有利地提供至少双面的胶带,也就是使用至少三层的粘合剂体系,其中在粘弹性第一聚合物层的另一面(粘弹性聚合物层远离第二聚合物层(PSA 层)的表面)上间接或直接设置另一粘合剂层。

[0076] 按照本发明胶带的非常有益的实施方式,两个粘合剂层均为上述类型的 PSA 层,换言之弹性分量大于 80% 的那些,和 / 或尤其是基于使 85 ~ 95wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯以及 5 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的聚合物的那些,PSA 层是使用环氧环己基衍生物进行热交联的。

[0077] 借助于这些胶带体系,两面均具有有利的粘合性,因此这些体系可以用于需要非常高的结合强度的双面粘合。

[0078] 在另一发展中,第二和第三聚合物层(本发明双面胶带的两个面上的 PSA)在化学、物理性质上相同,或者在它们的尺寸方面相同。有利的是,第二和第三聚合物层设置有相同的助剂(尤其是功能性助剂和 / 或填料)和 / 或用量相同的助剂(尤其是功能性助剂和 / 或填料)(这包括这样的可能性:这两层也可以不含助剂和 / 或填料)。

[0079] 非常有利的是,第二和第三层也可以完全相同(不考虑微不足道的杂质、生产误差以及其它问题-尤其是意外问题)。

[0080] 就第三聚合物层而言,本发明胶带对钢的结合强度(即胶带底面的结合强度)优选为至少 10N/cm 或更高,非常优选为至少 15N/cm 或更高,极其优选为 17N/cm 或更高。

[0081] 非常有利的是,PSA 层不含树脂,即 PSA 中不掺入任何结合强度增加剂树脂。为了提高结合强度通常加入到 PSA 中的树脂包括,例如脂族烃树脂、芳族烃树脂、烷基芳族烃树脂、萘烯树脂、萘烯酚醛树脂、松香(尤其是氢化、非氢化或者歧化松香)、功能性烃树脂、天然树脂等等。本发明压敏粘合剂的特征在于,尽管 PSA 本身内聚性非常大而粘性低,即使不存在这些和其它增粘树脂时也可以获得非常好的粘合性。

[0082] 在非常优选的程序中,第一粘弹性聚丙烯酸酯层由如下聚合物形成(即粘弹性第一聚合物层由如下聚合物构成),所述聚合物是使 65 ~ 97wt% 的丙烯酸乙基乙酯和 / 或丙烯酸丁酯、0 ~ 30wt% 丙烯酸甲酯、3 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的,该列举有利地是穷尽的,在聚合物中不存在其它单体,和 / 或在粘弹性聚丙烯酸酯层中不存在其它组分。在本发明的一种有益实施方式,粘弹性第一聚合物层也不含添加剂和 / 或填料。

[0083] 在一种有利的方式中,PSA 层之一,优选两个 PSA 层(各自)是由如下聚合物形成(因此,第二和 / 或第三聚合物层由如下聚合物构成),所述聚合物是使 85 ~ 95wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯以及 5 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的,该列举有利地是穷尽的,这意味着在聚合物中不存在其它单体,和 / 或在 PSA 中不存在其它组分。

[0084] 对于粘弹性聚丙烯酸酯层,有利的是丙烯酸乙基己酯与丙烯酸丁酯之比为至少 1 : 1,优选为 2 : 1 或更高。

[0085] 对于各 PSA,有利的是丙烯酸乙基己酯与丙烯酸丁酯之比为至少 1 : 1,优选为 2 : 1 或更高。

[0086] 原则上,直链烷基的分率越大并且烷基的直链性越大,则不需要的侧链结晶倾向越高。通过丙烯酸乙基己酯与丙烯酸丁酯之比,可以影响聚合物的玻璃化转变温度。

[0087] 为了处理、储存和 / 或提供胶带,具体地,在胶带的一个面或者两个面上可以设置有隔离材料(例如有机硅、膜、硅化膜或者纸、表面处理的膜或纸等等;统称为衬里)。

[0088] 本发明的胶带也可以包括其它层,换言之构成多层体系(层数大于三)。特别有利的是,在该情形中所述粘弹性层直接或间接(如下需要)设置有上述 PSA 层,以确保结合强度提高和 / 或本说明书所述的粘合性的改善。

[0089] 本发明压敏粘合剂带的特征是,可以将其制成非常厚而且结合强度非常高的产品。例如可以将这些产品应用于建筑行业,或者用于结合存在需要弥补的不平或空腔的地方。

[0090] 考虑到粘弹性层的松弛特性良好,本发明的胶带适合于吸收力例如机械应力和冲击等,以及消散能量。因此,当例如需要缓冲效果和 / 或减振效果时,本发明的胶带也是非常适用的,例如在电子领域用来粘合易碎的物体等等。当将热膨胀系数不同的材料相互粘合在一起时,使用本发明的胶带是特别有利的,因为本发明的胶带通过其松弛特性能够消散应力,所述应力尤其是在热的条件下由于彼此粘合的制品或表面热膨胀特性的差异而引起的。当粘合制品的膨胀特性非常不同时,传统型胶带通常往往失效 - 换言之,出现弱化,或者甚至存在粘合点的断裂。

[0091] 可以按照几微米至几百微米的“常见”胶带厚度来生产本发明所述的胶带,但有利的是厚度大于 300 μm ,例如 500 μm 或更大、1000 μm 或更大、1500 μm 或更大、2000 μm 或更

大、3000 μm 或更大。也可以实现更厚的产品。

[0092] 已发现,一方面,不仅设置在所研究的胶带面上的 PSA 层的厚度,以及另一方面下面的粘弹性第一聚合物层的厚度,对于胶带的相应侧,可能或多或少地影响结合强度。

[0093] 有利的是,设置第二和 / 或第三聚合物层尤其是 PSA 层的层厚度优选为至多 100 μm ,更优选至多 75 μm 。特别有利的是,层厚度为至多 50 μm 或者更小。因此,可以实现在两个面上设置有 50 μm 的 PSA 层的胶带,实例是这种类型的胶带:粘弹性中间层的厚度为 400 μm 、900 μm 、1400 μm 、1900 μm 或者 2400 μm 。

[0094] 用于粘弹性第一聚合物层、第二聚合物层和 / 或第三聚合物层的聚合物优选彼此独立,各自具有的重均分子量 (GPC; 参见测量方法 A3) 为至少 $M_w = 500,000\text{g/mol}$ 、优选为至少 $M_w = 700,000\text{g/mol}$ 。重均分子量优选不大于 $M_w = 1,700,000\text{g/mol}$ 的值。

[0095] 可以按照现有技术,通过自由基聚合 (优选在溶液中) 优异地制备用于聚合物层的聚合物。在由熔体进行任何后继加工的情况中,在聚合反应之后之后去除溶剂。

[0096] 优选由熔体将粘弹性第一聚合物层成形,形成该层。优选地,使该聚合物层进行热交联。

[0097] 同样也可以由熔体来成形第二和 / 或第三聚合物层;但是,由于这些层通常仅以至多 100 μm 的层厚来制备,因此也可以有利地由溶液进行涂覆,然后进行干燥。

[0098] 可以同时粘弹性第一聚合物层和第二聚合物层以及第三聚合物层 (如果存在的话) [PSA 层] 进行热交联,例如当将第二聚合物层和 / 或第三聚合物层涂覆到尚未交联的第一聚合物层上时,或者当在联合过程 (joint procedure) 中使它们一起成形,形成层时。

[0099] 但是,也可以在独立过程中使各个层进行热交联,例如当将第二聚合物层和 / 或第三聚合物层涂覆到已经热交联的第一聚合物层上,然后再使第二聚合物层和 / 或第三聚合物层热交联时,或者当使第二和 / 或第三聚合物层成形,并且在不同地方进行热交联 (譬如在临时载体上,如隔离材料),然后再层合到已经交联的粘弹性第一聚合物层上。为此,有利的是,以化学方式和 / 或物理方式对粘弹性聚合物层和 / 或第二和 / 或第三聚合物层进行预处理,例如电晕处理和 / 或等离子体处理和 / 或反应性电晕处理和 / 或反应性等离子体处理 (使用气体,例如氮气、氧气、氟和 / 或其它气体) 和 / 或火焰处理。

[0100] 尤其也可以按照 EP 05792143A1 中对于三层和多层体系的说明,生产本发明的双面胶带尤其是三层双面胶带。也可以将其中描述的生产和涂布方法类似地用于本说明书的胶带;因此,EP 05792143A1 的公开内容认为明确地并入本公开内容中。同样也适用于 EP 05792143A1 中所述的产品结构。

[0101] 本发明的主题也包括,按照本说明书记载的方法之一和 / 或按照权利要求中所述的至少一种方法获得的胶带,尤其是包括按照本说明书记载的方法之一和 / 或按照权利要求中所述的至少一种方法获得的那些胶带,所述胶带符合本说明书的说明和 / 或符合至少一项产品权利要求。

[0102] 本发明所述的胶带具有高的透明度 (黄变倾向小),外层不含光引发剂和不含氮,并且通过外层使得内层隔绝氧气的影响。

[0103] 具体地,如果胶带的高透明度对于预期应用不是重要的,则粘弹性聚合物层和 / 或两个压敏粘合剂层之一可以掺入填料。以及为了调整粘弹性聚合物层的粘弹性,或者为

了调整第二和 / 或第三聚合物层 (PSA 层) 的特性,也可以有利地掺入一种或多种上述填料和 / 或其它填料。

[0104] 因此,例如在本发明所述胶带的一种有益发展中,使粘弹性聚合物层发泡。为此,有利的是将一种或多种发泡剂加入到聚合物中,然后这些发泡剂可以用于使聚合物层发泡。

[0105] 作为特别适合于粘弹性聚合物层或者适合于制备该层的聚合物的添加剂,和 / 或作为适合于 PSA 层的添加剂,可以例如使用发泡剂 (从而最终获得发泡的胶带,也就是具有发泡的粘弹性聚丙烯酸酯层和 / 或发泡的粘合剂层的那些胶带)。合适的发泡剂例如是可膨胀的、中空聚合物微结构体 (未膨胀的和 / 或已经完全或部分预膨胀的);尤其是在供应热量和 / 或其它能量时能够膨胀的中空结构体,尤其是充气和 / 或充液的聚合物珠 (其壳例如由热塑性材料如聚甲基丙烯酸甲酯或者聚苯乙烯构成)。

[0106] 适合用于本发明所述胶带的一个或多个层 (尤其是粘弹性层) 的添加剂进一步包括中空聚合物珠、实心聚合物珠、中空玻璃珠、实心玻璃珠、中空陶瓷珠、实心陶瓷珠和实心碳珠 (“碳微球 (carbon micro-balloons”))。

[0107] 可以添加硅石 (尤其是使用二甲基二氯甲硅烷进行表面改性的沉淀硅石),来调整所研究的聚合物层的热抗剪强度 (提高耐热抗剪强度;尤其有利的是添加到粘弹性第一聚合物层)。这类硅石也可以非常有效地用于透明产品。特别是对于透明胶带而言,有利的是添加至多 15 重量份硅石,基于 100 重量份聚合物。这里再次,添加到粘弹性第一层是优选的。

[0108] 或者,可以选择填料,使其不影响透明度,仅微不足道地影响透明度,和 / 或影响透明度的方式不妨害计划应用。为此,优选选择上述填料和 / 或其它填料,所述填料的膨胀如此小以致它们不导致所研究的聚合物层的光学损害。

[0109] 本发明所述的胶带也可以有利的以不含填料的形式使用,因此,粘弹性第一聚合物层和 / 或第二和 / 或第三聚合物层 (PSA 层) 中不加入填料和 / 或添加剂。

[0110] 本发明所述的胶带特征为,具有良好的耐湿性和耐湿热性 (不存在盐)。它们具有非常高的结合强度;很显然,已经成功地在两个不同的层上划分 (dividing) 优良粘合剂所需的流动特性和良好的内聚性,因此能够实现这些特性的更好协调 (harmonization)。这种类型的效果不是可预见得到的;相反地,本领域技术人员将会估计到外部 PSA 的流动特性会显著地损害总体粘合性。但是,由于对于粘弹性聚丙烯酸酯层而言良好的流动特性导致全部产品良好地流动到基材上,因此可以设置具有较高内聚力的 PSA 层,而不会对胶带的结合强度造成不利影响。

[0111] 试验结果有效地证实本发明所述胶带的有利特性。

[0112] 在要求高结合强度、良好的老化稳定性与耐候稳定性 (尤其是黄变倾向小,耐湿性和耐热性良好) 的应用中和 / 或需要弥补基材和 / 或粘合处中的凹凸不平和不均匀之处的应用中,特别有利地使用本发明胶带 (装配用胶带),尤其是三层或多层胶带。当然也可以极其有利地将本发明胶带用于要求比较低的地方。

[0113] 本发明所述的胶带特别适合用来粘合 (尤其是透明的) 广告牌和 / 或布告牌,用于内用和 / 或外用的玻璃墙结合,以及用于内用和 / 或外用的玻璃片材结合。

[0114] 本发明所述胶带非常有利地适用的其它应用是,例如建筑施工、建筑扩建、建筑学

(室内和 / 或室外)、DIY 部件、模型制造、家具制造、汽车工业、船舶与飞机制造、电子与电气工业 (例如用于由于高的耐热性的消费电子产品,白色商品,褐色商品和红色商品)、交通领域 (道路标志等等),不胜枚举。

[0115] 由于本发明所述的胶带具有良好的松弛特性,因此它们非常有利地用作或用于制造绝缘模块 (尤其可用于机械影响例如冲击,和声音影响,如噪音)。

[0116] 本申请包括:

[0117] 1. 双面胶带,包括粘弹性第一聚合物层、位于粘弹性第一聚合物层顶面上的第二聚合物层、以及位于粘弹性第一聚合物层底面上的第三聚合物层,其特征在于,

[0118] - 所述粘弹性第一聚合物层基于使 65 ~ 97wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯、0 ~ 30wt% 丙烯酸甲酯、3 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的聚合物,所述粘弹性中间层是交联的,

[0119] - 所述第二聚合物层基于使 85 ~ 95wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯、5 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的聚合物,所述第二聚合物层是使用至少一种环氧环己基衍生物在不存在促进剂的条件下进行热交联的。

[0120] 2. 至少单面的,至少两层粘合剂的胶带,特征为具有

[0121] - 第一粘弹性聚合物层,

[0122] - 设置于第一聚合物层顶面上的第二聚合物层,

[0123] 其特征在于,第一聚合物层的弹性分量小于 80%,且第二聚合物层的弹性分量大于 80%。

[0124] 3. 根据项 2 所述的胶带,其特征在于,所述粘弹性第一聚合物

[0125] 层基于使 65 ~ 97wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯、0 ~ 30wt% 丙烯酸甲酯、3 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的聚合物,所述粘弹性中间层是交联的。

[0126] 4. 根据项 2 或 3 中任一项所述的胶带,其特征在于,第二聚合物层基于使 85 ~ 95wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯、5 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合物反应而获得的聚合物,该压敏粘合剂层是使用至少一种环氧环己基衍生物在不存在促进剂的条件下进行热交联的。

[0127] 5. 根据项 2 ~ 4 中任一项所述的胶带,其特征在于,在第一聚合物层的底面上有第三聚合物层,该第三聚合物层的弹性分量同样也大于 80%。

[0128] 6. 根据项 1 或 5 中任一项所述的胶带,其特征在于,第三聚合物层基于使 85 ~ 95wt% 的丙烯酸乙基己酯和 / 或丙烯酸丁酯、5 ~ 15wt% 丙烯酸的单体组合物进行聚合物反应而获得的聚合物,所述第三聚合物层是使用至少一种环氧环己基衍生物在不存在促进剂的条件下进行热交联的。

[0129] 7. 根据项 1、5 或 6 中任一项所述的胶带,其特征在于,第二聚合物层和第三聚合物层在化学上是相同的。

[0130] 8. 根据上述项中任一项所述的胶带,特征在于,厚度为至少 300 μm ,优选为至少 500 μm 、特别优选为至少 1000 μm 。

[0131] 9. 根据上述项中任一项所述的胶带,其特征在于,第二聚合物层和 / 或第三聚合物层没有添加增粘树脂。

[0132] 10. 根据项 1 或 4 ~ 9 中任一项所述的胶带, 其特征在于, 用于使压敏粘合剂交联的环氧环己基衍生物是环氧环己基羧酸酯, 优选为 3,4- 环氧环己基羧酸 (3,4- 环氧环己烷) 甲基酯。

[0133] 11. 根据上述项中任一项所述的胶带, 其特征在于, 所述胶带在其至少一个胶带面、尤其在两个胶带面上, 对钢的结合强度为至少 10N/cm, 优选为至少 15N/cm, 尤其优选为至少 17N/cm 或更高。

[0134] 12. 制备交联压敏丙烯酸酯粘合剂的方法, 所述交联压敏丙烯酸酯粘合剂是通过使包含至少 5wt% 的丙烯酸的单体混合物进行聚合反应而得到的, 其特征在于, 在不存在促进剂的条件下使用至少一种环氧环己基衍生物作为交联剂。

[0135] 13. 制备双面胶带的方法, 所述双面胶带包括粘弹性第一聚合物层, 以及位于中间层顶面和底面上的第二聚合物层, 所述方法包括使用至少一种环氧环己基衍生物在不存在促进剂的条件下, 使至少一个压敏粘合剂层进行热交联, 所述压敏粘合剂基于使 58 ~ 65wt% 的丙烯酸乙基己酯、28 ~ 35wt% 丙烯酸丁酯、5 ~ 15% 丙烯酸的单体组合物进行聚合反应而获得的聚合物。

[0136] 14. 根据项 13 所述的方法, 其特征在于, 用于使压敏粘合剂层进行交联的环氧环己基衍生物是环氧环己基羧酸酯, 优选为 3,4- 环氧环己基羧酸 (3,4- 环氧环己烷) 甲基酯。

[0137] 15. 根据项 13 或 14 中任一项所述的方法, 其特征在于, 环氧环己基衍生物相对于 100 重量份待交联聚合物的用量为 0.15 至 0.8 重量份。

附图说明

[0138] 图 1 示出计量及涂覆装置。

[0139] 图 2 示出制备三层结构的装置。

[0140] 图 3 示出聚丙烯酸酯压敏粘合剂层的制备。

具体实施方式

[0141] 实验部分

[0142] 以下示例实验意图用于详细解释本发明, 但是所示实施例的选择不意图任何不必要的限制本发明。

[0143] 测量方法:

[0144] 固体含量 (测量方法 A1):

[0145] 固体含量是聚合物溶液中非挥发性成分的量度。以重力方式进行测定, 即对溶液进行称重, 然后在干燥箱内在 120°C 温度蒸发可蒸发的成分 2 小时, 然后重新称量剩余物。

[0146] K 值 (根据 FIKENTSCHER) (测量方法 A2):

[0147] K 值是高分子材料的平均分子大小的量度。通过如下方法进行测量: 制备 1% 浓度 (1g/100ml) 聚合物的甲苯溶液, 然后利用 VOGEL-OSSAG 粘度计测定其运动粘度。归一化至甲苯的粘度得到相对粘度, 由此按照 FIKENTSCHER 的方法 (聚合物 8/1967, 381 ff.) 计算 K 值。

[0148] 凝胶渗透色谱法 GPC (测量方法 A3)

[0149] 本说明书所述的重均分子量 M_w 和多分散性 PD 的数值均涉及通过凝胶渗透色谱法的测定值。对 100 μ l 经过澄清过滤的样品进行测定（试样浓度 4g/l）。使用的洗脱剂为具有 0.1 体积% 三氟醋酸的四氢呋喃。在 25℃ 进行测量。所用的预柱为 PSS-SDV 型色谱柱（5 μ , 10^3 Å, ID 8.0mm x 50mm）。使用 PSS-SDV 型色谱柱（5 μ , 10^3 Å 以及 10^5 Å 和 10^6 Å, 分别为 ID 8.0mm x 300mm）进行分离（得自 Polymer Standards Service 公司的色谱柱；利用 Shodex RI71 差示折射计进行检测）。流速为 1.0ml/分钟。使用 PMMA 标准进行校准（聚甲基丙烯酸甲酯校准）。

[0150] 180° 结合强度试验（测量方法 H1）：

[0151] 将涂覆在聚酯上作为层的宽度为 20mm 的丙烯酸酯 PSA 的条施用在钢板上，该钢板预先用丙酮清洗两次和用异丙醇清洗一次。使用相当于 2kg 重量的压紧力将压敏粘合剂条按压到基材上两次。然后立即以速度 300mm/min 和角度 180° 从基材上剥离胶带。所有测量均在室温下进行。以 N/cm 为单位表示测量结果，并且算出三次测量结果的平均值。

[0152] 抗剪切时间（测量方法 H2）：

[0153] 将宽度为 13mm、长度大于 20mm（例如 30mm）的胶带条施用在之前先用丙酮清洗三次和用异丙醇清洗一次的光滑钢材表面上。粘合面积为 20mm x 13mm（长 x 宽），胶带在边缘突出于试验板之外（10mm，例如对应于前述 30mm 长度）。然后用相当于 2kg 重量的压紧力将胶带按压至钢基材上四次。垂直悬挂该试样，使得胶带的突出端指向下方。

[0154] 在室温下将 1kg 重物固定在胶带的突出端上。在标准条件（23℃，55% 湿度）以及 70℃ 在恒温箱中进行测量。

[0155] 以分钟为单位表示所测定的抗剪切时间（胶带从基底上完全分开的时间；达到 10,000 分钟时终止测量），对应于三次测量的平均值。

[0156] 微剪切试验（测量方法 H3）

[0157] 该试验可用来快速检测胶带在温度负荷下的剪切强度。

[0158] 制备用于微剪切试验的试样：

[0159] 将从试样上裁切下来的胶带（长度约为 50mm，宽度 10mm）粘贴在用丙酮清洗过的试验钢板上，使得钢板在胶带右侧和左侧向外伸出，并且使胶带在上边缘伸出试验板 2mm。试样的粘合面积以高 x 宽计 = 13mm x 10mm。然后用 2kg 钢辊以 10m/min 的速度将粘合点辊压六次。使用支承行程测量传感器的稳定胶条加固该胶带。利用试验板垂直悬挂试样。

[0160] 微剪切试验：

[0161] 在用于检测的试样的下端负载 1000g 的重物。试验温度为 40℃，试验时间为 30 分钟（15 分钟加载，15 分钟无负载）。以 μ m 为单位表示在恒定温度下经过规定试验时间之后的剪切位移；并且表示为最大值 [“max”；最大剪切距离为加载 15 分钟负荷引起的结果]；最小值 [“min”；卸除负荷 15 分钟后的剪切位移（“残留偏移”）；卸除负荷时由于松弛作用存在往复运动]。同样地，以百分值表示弹性分量 [“elast”；弹性分量 = (max-min) x 100/max]。

[0162] 90° 对钢材结合强度 - 裸露面及加衬面（测量方法 V1）：

[0163] 在温度为 23℃ +/- 1℃ 且相对湿度为 50% +/- 5% 的试验条件下测定对钢的结合强度。将样品裁切成 20mm 宽度，然后将其粘贴到钢板上。测量之前先清洗、调理钢板。为此，首先用丙酮清洗钢板，然后在空气中静置 5 分钟，从而蒸发掉溶剂。

[0164] 三层组件：

[0165] 然后，三层组件远离试验基材的那一面使用 50 μm 铝箔加衬，从而防止样品在测量过程中伸长。接着，将试样滚压到钢基材上。为此，用 2kg 重的辊子以 10m/min 的滚压速度将胶带来回辊压 5 次。辊压操作之后立即将钢板插入到专门支架中，该支架使得样品以 90° 角度垂直向上除去样品。使用 Zwick 拉伸试验机进行结合强度的测量。当将加衬的面施用至钢板上时，首先将三层组件的裸露面层合至 50 μm 铝箔，移去隔离材料，然后将该组件粘贴到钢板上，进行类似的滚压和测量。以 N/cm 为单位表示两个面（裸露面与加衬的面）上的测量结果，对三次测量结果取平均值。

[0166] 在 23 μm PET 膜上的样品：

[0167] 将单面试样施用至钢基材上，然后用 2kg 重的辊子以 10m/min 的滚压速度将其按压 5 次。滚压之后立即将钢板插入到专门支架中，该支架允许以 90° 角度垂直向上移除样品。使用 Zwick 拉伸试验机进行结合强度的测量。以 N/cm 为单位表示测量结果，并且对三次测量结果取平均值。

[0168] 抗剪切－裸露面与加衬的面（测量方法 V2）：

[0169] 在温度为 23°C $\pm$ 1°C 且相对湿度为 50% $\pm$ 5% 的试验条件下制备样品。将试样裁切为 13mm，然后将其粘贴到钢板上。粘合面积为 20mm $\times$ 13mm（长 $\times$ 宽）。测量之前首先清洗、调理钢板。为此，首先用丙酮清洗钢板，然后在空气中静置 5 分钟，从而使得溶剂蒸发。粘贴之后，用 50 μm 铝箔增强裸露面，并且用 2kg 重的辊子来回辊压 2 次。接着将带扣安置在三层组件的突出端上。然后将整个体系从适当的装置悬挂，并且施加 10N 的负荷。悬挂装置使得重力以 179° $\pm$ 1° 角度加载在试样上。这样确保三层组件不会从钢板底边上剥离。以分钟为单位表示所测定的抗剪切时间，也就是样品从悬挂至掉落之间的时间，对应于三次测量值的平均值。为了测量加衬的面，首先用 50 μm 铝箔增强裸露面，移去隔离材料，然后按照以上所述将其粘贴在试验板上。在标准条件下（23°C，55%湿度）进行测量。

[0170] 壁钩试验（测量方法 V3）：

[0171] 图 4 示出聚丙烯酸酯压敏粘合剂层（层 A 和 / 或 C）的制备。使固定于两个抛光钢板（3.2）之间的大小为 30mm $\times$ 30mm 的试样（3.1）经受 0.9kN 的压力（作用力 P）1 分钟。然后将 9cm 长的杠杆臂（3.3）旋入到最上面的钢板之中，接着加载 1000g 重物（3.4）。应注意确保施加压力和加载之间的时间不大于两分钟（ $t \leq 2$ 分钟）。

[0172] 测定保持时间，也就是样品从悬挂至掉落之间的时间。所记录的结果为以分钟为单位的保持时间，三次重复测定值的平均值。试验条件为 23°C $\pm$ 1°C 和 50% rh $\pm$ 5% rh（rh 为相对湿度）。

[0173] 分别测量裸露面和加衬的面。

[0174] 所用的市售化学品

[0175]

化合物	商品名	制造商	CAS 编号
二-(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	Perkadox® 16	Akzo Nobel	15520-11-3
2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈), AIBN	Vazo® 64	Du Pont	78-67-1
季戊四醇四缩水甘油基醚	Polypox® R16	UPPC AG	3126-63-4
	Denacol TM EX-411	Nagase Chemtex Corp.	
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 Chemicals Speciality	112-24-3
乙酰丙酮酸铝(III)		Sigma-Aldrich	13963-57-0
使用二甲基二氯甲硅烷进行表面处理的沉淀硅石	Aerosil® R 972	Evonik Industries	68611-44-9

[0176] I. 制备 PSA PA1 至 PA5

[0177] 以下描述了初始聚合物的制备。通常采用在溶液中的自由基聚合来制备试验用聚合物。

[0178] 聚丙烯酸酯 PSA1 (PA 1) :

[0179] 在常规用于自由基聚合反应的 100 升玻璃反应器中加入 2.0kg 丙烯酸、13.0kg 丙烯酸丁酯、25.0kg 丙烯酸 2-乙基己酯和 26.7kg 丙酮 / 汽油 60/95 (1 : 1)。在搅拌下持续通入氮气 45 分钟之后,将反应器加热到 58℃,加入 30g AIBN。接着将外部加热浴加热到 75℃,在这一外部温度稳定地进行反应。经过 1 小时反应时间之后,再加入 30g AIBN。经过 4 小时和 8 小时之后,在每一情形中用 10.0kg 丙酮 / 汽油 60/95 (1 : 1) 混合物稀释该批料。经过 8 小时和再经过 10 小时之后,加入 90g 二-(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯,以减少剩余引发剂。经过 24 小时反应时间之后,终止反应,将批料冷却到室温。然后,将聚丙烯酸酯与 0.2wt% 的 Uvacure® 1500 混合,使用丙酮稀释到固体含量为 30%,然后由溶液涂覆到硅化隔离膜上 (50 μm 聚酯) 或者涂覆到厚度为 23 μm 的蚀刻过的 PET 膜上 (涂覆速度为 2.5 米 / 分钟,干燥烘道为 15 米,1 区温度 :40℃,2 区温度 :70℃,3 区温度 :95℃,4 区温度 :105℃)。涂层重量为 50g/m²。

[0180] 聚丙烯酸酯 PSA2 (PA 2) :

[0181] 在常规用于自由基聚合反应的 100 升玻璃反应器中加入 4.0kg 丙烯酸、12.0kg 丙烯酸丁酯、24.0kg 丙烯酸 2-乙基己酯和 26.7kg 丙酮 / 汽油 60/95 (1 : 1)。在搅拌下持续通入氮气 45 分钟之后,将反应器加热到 58℃,加入 30g AIBN。接着将外部加热浴加热到 75℃,在这一外部温度下稳定地进行反应。经过 1 小时反应时间之后,再加入 30g AIBN。经过 4 小时和再经过 8 小时之后,在每一情形中用 10.0kg 丙酮 / 汽油 60/95 (1 : 1) 混合物稀释批料。经过 8 小时和再经过 10 小时之后,加入 90g 二-(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯,以减少剩余引发剂。经过 24 小时反应时间之后终止反应,将批料冷却到室温。然后,将聚丙烯酸酯与 0.2wt% 的 Uvacure® 1500 混合,使用丙酮稀释到固体含量为 30%,然后由溶液涂覆到硅化隔离膜 (50 μm 聚酯) 上或者涂覆到厚度为 23 μm 的蚀刻过的 PET 膜

上(涂覆速度为 2.5 米/分钟,干燥烘道为 15 米,1 区温度:40℃,2 区温度:70℃,3 区温度为:95℃,4 区温度为:105℃)。涂层重量为 50g/m²。

[0182] 聚丙烯酸酯 PSA3(PA 3):

[0183] 在常规用于自由基聚合反应的 100 升玻璃反应器中加入 4.8kg 丙烯酸、11.6kg 丙烯酸丁酯、23.6kg 丙烯酸 2-乙基己酯和 26.7kg 丙酮/汽油 60/95(1:1)。在搅拌下持续通入氮气 45 分钟之后,将反应器加热到 58℃,加入 30gAIBN。接着将外部加热浴加热到 75℃,在这一外部温度下稳定地进行反应。经过 1 小时反应时间之后,再加入 30g AIBN。经过 4 小时和再经过 8 小时之后,每一次用 10.0kg 丙酮/汽油 60/95(1:1) 混合物稀释批料。经过 8 小时和再经过 10 小时之后,加入 90g 二-(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯,以减少剩余引发剂。经过 24 小时反应时间之后终止反应,将批料冷却到室温。然后,将聚丙烯酸酯与 0.2wt% 的 Uvacure[®] 1500 混合,使用丙酮稀释到固体含量为 30%,然后由溶液涂覆到硅化隔离膜(50 μm 聚酯)上或者涂覆到厚度为 23 μm 蚀刻过的 PET 膜上(涂覆速度 2.5 米/分钟,干燥烘道为 15 米,1 区温度:40℃,2 区:70℃,3 区:95℃,4 区:105℃)。涂层重量为 50g/m²。

[0184] 对比例聚丙烯酸酯 PSA4(PA4):

[0185] 使用基础粘合剂 PA3,冷却之后将其与 0.2wt% 的乙酰丙酮酸铝-(III)(在异丙醇中的 3% 浓度溶液)混合,用丙酮稀释到固体含量为 30%,然后由溶液涂覆到硅化隔离膜上(50 μm 聚酯),或者涂覆到厚度为 23 μm 蚀刻过的 PET 膜上(涂覆速度为 2.5 米/分钟,干燥烘道为 15 米,1 区温度:40℃,2 区:70℃,3 区:95℃,4 区:105℃)。涂层重量为 50g/m²。

[0186] 对比例聚丙烯酸酯 PSA5(PA 5):

[0187] 使用基础粘合剂 PA3,冷却之后将其与 0.25wt% 的作为交联剂的 Polypox[®] R16 和 0.18wt% 的作为促进剂的 Epikure 925 混合,使用丙酮稀释到固体含量为 30%,然后由溶液涂覆到硅化隔离膜上(50 μm 聚酯),或者涂覆到厚度为 23 μm 蚀刻过的 PET 薄膜上(涂覆速度为 2.5 米/分钟,干燥烘道为 15 米,1 区温度:40℃,2 区:70℃,3 区:95℃,4 区:105℃)。涂层重量为 50g/m²。

[0188] 表 1:聚合物的特性数据

[0189]

	Tg[℃]	K 值	Mn[g/mol]	Mw[g/mol]	D
PA1	-45.2	47.5	90,452	1,501,700	16.6
PA2	-41.6	46.9	88,142	1,500,900	17.0
PA3	-39.1	46.2	85,147	1,499,000	17.6
PA4	-39.1	46.2	85,142	1,499,000	17.6
PA5	-39.1	46.2	85,142	1,499,000	17.6

[0190] Tg = 静态玻璃化转变温度, D = Mw/Mn = 多分散性

[0191] 为了测量在没有粘弹性载体的情况下的 PSA 的粘合特性,由溶液将聚合物涂覆到

厚度为 23 μm 的 PET 膜上,并使其干燥。根据表 2 的结果可以看出,不仅 PSA PA 1 至 3 而且对比 PSA PA4 和 PA 5 是非常内聚的组合物,其具有适度的对钢材的结合强度。通过丙烯酸与乙酰丙酮酸铝-(III) 的配位结合使非本发明的 PSA 交联,或者通过缩水甘油基醚进行碱性加速的热交联,导致显著损害热剪切强度(70℃温度下的抗剪切时间)。

[0192] 表 2:PSAPA 1 至 5 在 23 μm PET 膜上的粘合数据

[0193]

	对钢材的结合强度 180° [N/cm]	对钢材的结合强度 90° [N/cm]	抗剪切时间 23℃ [分钟]	抗剪切时间 70℃ [分钟]	MSW max [μm]	弹性分量 [%]
PA 1	5.7	6.0	5442	180	532	92
PA 2	5.8	6.1	> 10,000	220	470	95
PA 3	6.3	6.6	> 10,000	251	416	97
PA 4	6.3	6.6	> 10,000	25	450	92
PA 5	6.3	6.6	> 10,000	44	297	97

[0194] 对钢材的结合强度 180° = 测量方法 H1

[0195] 对钢材的结合强度 90° = 测量方法 V1

[0196] 在 23℃和 70℃的抗剪切时间=测量方法 H2

[0197] MSW = 微剪切试验=测量方法 H3

[0198] II. 制备用于实施例 VT 1 至 19 的粘弹性载体的初始聚合物

[0199] 以下说明初始聚合物的制备。通常可采用在溶液中的自由基聚合来制备试验用聚合物。

[0200] 基础聚合物 HPT 1

[0201] 在用于自由基聚合反应的常规反应器中加入 55.2kg 丙烯酸 2-乙基己酯、20.8kg 丙烯酸甲酯、4.0kg 丙烯酸和 53.3kg 丙酮/异丙醇(94 : 6)。在搅拌下持续通入氮气 45 分钟之后,将反应器加热到 58℃,并且加入 40g AIBN。接着将外部加热浴加热到 75℃,在这一外部温度下稳定地进行反应。经过 1 小时后再加入 40g AIBN,经过 4 小时后批料使用 10kg 丙酮/异丙醇混合物(94 : 6)进行稀释。

[0202] 经过 5 小时以及再经过 7 小时之后,每次用 120g 的二-(4-叔丁基环己基)-过氧化二碳酸酯进行再引发。经过 22 小时反应时间之后终止聚合反应,并且将批料冷却到室温。聚丙烯酸酯的 K 值为 59.5,固体含量为 55.9%、平均分子量 $M_w = 764,000\text{g/mol}$ 、多分散性 $D(M_w/M_n) = 8.6$,静态玻璃化转变温度 $T_g = -40.0^\circ\text{C}$ 。

[0203] 基础聚合物 HPT 2

[0204] 在用于自由基聚合反应的常规反应器中加入 54.4kg 丙烯酸 2-乙基己酯、20.0kg 丙烯酸甲酯、5.6kg 丙烯酸和 53.3kg 丙酮/异丙醇(94 : 6)。在搅拌下持续通入氮气 45 分钟之后,将反应器加热到 58℃,并且加入 40g AIBN。接着将外部加热浴加热到 75℃,在这一外界温度下稳定地进行反应。经过 1 小时后再加入 40g AIBN,经过 4 小时后批料使用 10kg 丙酮/异丙醇混合物(94 : 6)进行稀释。

[0205] 经过 5 小时以及再经过 7 小时之后,每次用 120g 二-(4-叔丁基环己基)-过氧化二碳酸酯进行再引发。经过 22 小时反应时间之后终止聚合反应,并且冷却到室温。聚丙烯酸酯的 K 值为 58.8、固体含量为 55.9%、平均分子量 $M_w = 746,000\text{g/mol}$ 、多分散性 $D(M_w/M_n) = 8.9$ 、静态玻璃化转变温度 $T_g = -35.6^\circ\text{C}$ 。

[0206] 基础聚合物 HPT 3

[0207] 在用于自由基聚合反应的常规反应器中加入 52.4kg 丙烯酸 2-乙基己酯、18.0kg 丙烯酸甲酯、9.6kg 丙烯酸和 53.3kg 丙酮 / 异丙醇 (94 : 6)。在搅拌下持续通入氮气 45 分钟之后,将反应器加热到 58℃,并且加入 40gAIBN。接着将外部加热浴加热到 75℃,在这一外界温度下稳定地进行反应。经过 1 小时后再加入 40g AIBN,经过 4 小时后批料使用 10kg 丙酮 / 异丙醇混合物 (94 : 6) 进行稀释。

[0208] 经过 5 小时以及再经过 7 小时之后,每次用 120g 二-(4-叔丁基环己基)-过氧化二碳酸酯进行再引发。经过 22 小时反应时间之后终止聚合反应,并且冷却到室温。聚丙烯酸酯的 K 值为 57.1、固体含量为 55.9%、平均分子量 $M_w = 714,000\text{g/mol}$ 、多分散性 $D(M_w/M_n) = 7.6$ 、静态玻璃化转变温度 $T_g = -27.2^\circ\text{C}$ 。

[0209] 基础聚合物 HPT 4

[0210] 在用于自由基聚合反应的常规反应器中加入 24.0kg 丙烯酸 2-乙基己酯、53.6kg 丙烯酸甲酯、2.4kg 丙烯酸和 53.3kg 丙酮 / 异丙醇 (96 : 4)。在搅拌下持续通入氮气 45 分钟之后,将反应器加热到 58℃,并且加入 40gAIBN。接着将外部加热浴加热到 75℃,在这一外界温度下稳定地进行反应。经过 1 小时后再加入 40g AIBN,经过 4 小时后批料使用 10kg 丙酮 / 异丙醇混合物 (96 : 4) 进行稀释。

[0211] 经过 5 小时以及再经过 7 小时之后,分别用 120g 二-(4-叔丁基环己基)-过氧化二碳酸酯进行再引发。经过 22 小时反应时间之后终止聚合反应,并且冷却到室温。聚丙烯酸酯的 K 值为 77.8、固体含量为 55.9%、平均分子量 $M_w = 1,040,000\text{g/mol}$ 、多分散性 $D(M_w/M_n) = 13.3$ 、静态玻璃化转变温度 $T_g = -45.1^\circ\text{C}$ 。

[0212] 基础聚合物 HPT 5

[0213] 在 HPT2 的聚合反应过程中,另外还使用 5wt% 的 Aerosil R 972(基于固体聚合物)。

[0214] 聚丙烯酸酯的 K 值为 58.8、固体含量为 61.3%、平均分子量 $M_w = 746,000\text{g/mol}$ 、多分散性 $D(M_w/M_n) = 8.9$ 、静态玻璃化转变温度 $T_g = -43.6^\circ\text{C}$ 。

[0215] 基础聚合物 HPT 6

[0216] 在 HPT 2 的聚合反应过程中,另外还使用 10wt% 的 Aerosil R 972(基于固体聚合物)。

[0217] 聚丙烯酸酯的 K 值为 58.8、固体含量为 62.4%、平均分子量 $M_w = 746,000\text{g/mol}$ 、多分散性 $D(M_w/M_n) = 8.9$ 、静态玻璃化转变温度 $T_g = -47.2^\circ\text{C}$ 。

[0218] 基础聚合物 HPT 7

[0219] 在 HPT2 的聚合反应过程中,另外还使用 15wt% 的 Aerosil R 972(基于固体聚合物)。

[0220] 聚丙烯酸酯的 K 值为 58.8、固体含量为 62.4%、平均分子量 $M_w = 746,000\text{g/mol}$ 、多分散性 $D(M_w/M_n) = 8.9$ 、静态玻璃化转变温度 $T_g = -49.7^\circ\text{C}$ 。

[0221] 为了说明仅仅内聚的弱粘性的 PSA 与粘弹性软载体的本发明组合产生具有非常好的粘合性的胶带,表 3 列出了用于粘弹性载体的聚合物的数据。按照方法 1 和 2 将样品制备成层厚为 900 μm 的转移胶带。交联剂浓度对应于实施例 MT1 ~ MT 7。

[0222] 表 3 :PSAPA 1 ~ 5 在 23 μm PET 膜上的粘合数据

[0223]

	对钢材的结合 强度 180° [N/cm]	对钢材的结合 强度 90° [N/cm]	抗剪切时间 23°C [分钟]	抗剪切时间 70°C [分钟]	MSW max [μm]	弹性分量 [%]
PA 1	5.7	6.0	5442	180	532	92
PA 2	5.8	6.1	> 10,000	220	470	95
PA 3	6.3	6.6	> 10,000	251	416	97
PA 4	6.2	6.5	> 10,000	25	450	92
PA 5	6.3	6.6	> 10,000	44	297	97

[0224] 对钢材的结合强度 180° = 测量方法 H1

[0225] 对钢材的结合强度 90° = 测量方法 V1

[0226] 23°C 和 70°C 的抗剪切时间 = 测量方法 H2

[0227] MSW = 微剪切试验 = 测量方法 H3

[0228] 方法 1 : 热熔体 PSA 的浓缩 / 制备

[0229] 利用单螺杆挤出机 (浓缩挤出机, Berstorff GmbH, 德国) 尽可能去除聚丙烯酸酯 (基础聚合物 PHT1 至 HPT7) 中的溶剂 (残留溶剂的重量百分比含量 ≤ 0.3%; 参考各个示例)。这里以举例给出的参数是基础聚合物 HPT 1 的浓缩的参数。螺杆转速为 150 转 / 分钟, 电机电流 15A, 产量为 58.0kg 液体 / 小时。为了进行浓缩, 在 3 个不同的钟形室 (dome) 施加真空。减压分别为 20mbar 至 300mbar。浓缩的热熔体的排出温度约为 115°C。该浓缩步骤结束之后的固体含量为 99.8%。

[0230] 方法 2 : 制备本发明所述的胶带, 混合用于热交联和涂层处理的交联剂 - 促进剂系统

[0231] 在喂料挤出机中 (德国 TROESTER GmbH & Co KG 公司的单螺杆传送挤出机) 将按照方法 1 制备的聚丙烯酸酯 PSA 熔化, 将聚合物熔体送入双螺杆挤出机之中 (德国 LEISTRITZ 公司, 品名 LSM 30/34)。从外侧对组件进行电加热, 并且通过多个风机对其进行空气冷却, 对该组件进行配置, 使得有效地将交联剂 - 促进剂体系分配于聚合物基体之中, 同时保证粘合剂在挤出机中的停留时间短。为此, 对双螺杆挤出机的混合轴进行布置, 使得输送元件和混合元件交替排列。使用计量装置来添加各交联剂和促进剂, 其中合适地在两个或多个位置 (图 1 : 计量点 1.1 和 1.2) 进行, 如果需要使用计量辅助件进入到双螺杆挤出机的无压力输送区。

[0232] 从双螺杆挤出机中排出混炼完毕的粘合剂 (即共混有交联剂 - 促进剂体系的粘合剂) (出口 : 圆形模头, 5mm 直径), 按照图 1 进行涂覆到幅形背衬材料上。定量添加交联剂 - 促进剂体系和成型或涂覆工艺之间的时间称作加工时间。该加工时间指的是共混有交联剂 - 促进剂体系的粘合剂或者粘弹性背衬层能够以视觉良好的外观 (无凝胶, 无斑块) 进行涂覆的时间。以 1m/min 至 20m/min 的幅面速度进行涂覆; 不驱动双辊涂覆机构的刮刀辊。

[0233] 以下实施例以及表 4 ~ 7 中各自详细描述了所用配方和所得到的特性。

[0234] 方法 3 : 利用双辊压延机制备三层结构

[0235] 如图 2 所示进行本方法。利用歧管式模头 (1) 将与交联剂 - 促进剂体系和填料 (如果需要的话) 混炼的粘弹性组合物 (3) 送往辊间隙。在两种自粘合组合物之间, 在辊隙中的压延辊 (W1) 和 (W2) 之间进行由粘弹性组合物至粘弹性膜的成型, 进而将其输送涂覆

在已经过抗粘处理的背衬材料 (5a, 5b) 上。在这种情况下, 同时将粘弹性组合物成形为设定厚度的层, 用两个所输送的自粘合组合物进行涂覆。为了改善自粘合组合物 (6a, 6b) 在成型的粘弹性背衬层 (4) 上的锚定, 可将自粘合组合物送入辊间隙之前利用电晕平台 (8) (电晕设备, VITAPHONE, 丹麦, $50\text{W} \cdot \text{min}/\text{m}^2$) 对其进行电晕处理。由于这种处理, 在制备三层组件之后, 与粘弹性背衬层的化学粘附得到改善。

[0236] 通过涂布设备的幅面速度 (web speed) 为 30 米 / 分钟。

[0237] 在离开辊间隙之后, 必要时抗粘背衬 (5a) 进行加衬, 利用余下的第二抗粘背衬 (5b) 将完成的三层产品 (9) 卷起。

[0238] 以下列出具体实施例, 涉及自粘合组合物的制备本发明所述胶带的涂覆, 但并不意图本发明应该不需要地受限于所列出的配方、结构和工艺参数的选择。

[0239] 实施例 MT1

[0240] 按照方法 1 来浓缩基础聚合物 HPT 1 (固体含量 99.7%), 接着按照方法 2 在双螺杆挤出机中连续地与交联剂 - 促进剂体系进行混炼, 所述交联剂 - 促进剂体系由季戊四醇四缩水甘油基醚 (**Polypox**[®] R16 ; 0.34wt%, 基于聚丙烯酸酯) 和三亚乙基四胺 (**Epikure**[®] 925 ; 0.14wt%, 基于聚丙烯酸酯) 构成。

[0241] 按照方法 3 在 100°C 的辊温度在双辊涂布机上进行涂覆, 从而在预先涂覆到硅化的聚酯膜上的组合物层 PA3 之间由基础聚合物 HPT 1 制备粘弹性载体 VT 1。粘弹性载体 VT 1 的层厚为 900 μm 。电晕功率为 $50\text{W} \cdot \text{min}/\text{m}^2$ 。在 7 天室温储存之后, 对裸露面和加衬的面测量粘着性数据。实施例 MT 1 的数据均总结在表 3 之中。

[0242] 实施例 MT 2

[0243] 按照方法 1 浓缩基础聚合物 HPT 2 (固体含量 99.8%), 接着按照方法 2 在双螺杆挤出机中连续地与交联剂 - 促进剂体系进行混炼, 所述交联剂 - 促进剂体系由季戊四醇四缩水甘油基醚 (**Polypox**[®] R16 ; 0.34wt%, 基于聚丙烯酸酯) 和三亚乙基四胺 (**Epikure**[®] 925 ; 0.14wt%, 基于聚丙烯酸酯) 构成。

[0244] 按照方法 3 在 100°C 的辊温度在双辊涂布机上进行涂覆, 从而在预先已涂覆到硅化的聚酯膜上的组合物层 PA3 之间由基础聚合物 HPT3 制备粘弹性载体 VT 2。粘弹性载体 VT 2 的层厚为 900 μm 。电晕功率为 $50\text{W} \cdot \text{min}/\text{m}^2$ 。在 7 天室温储存之后, 对裸露面和加衬的面测量粘着性数据。实施例 MT2 的数据均总结在表 3 之中。

[0245] 实施例 MT3

[0246] 按照方法 1 浓缩基础聚合物 HPT 3 (固体含量 99.8%), 接着按照方法 2 在双螺杆挤出机中连续地与交联剂 - 促进剂体系进行混炼, 所述交联剂 - 促进剂体系由季戊四醇四缩水甘油基醚 (**Polypox**[®] R16 ; 0.34wt%, 基于聚丙烯酸酯) 和三亚乙基四胺 (**Epikure**[®] 925 ; 0.14wt%, 基于聚丙烯酸酯) 构成。

[0247] 按照方法 3 在 100°C 的辊温度在双辊涂布机上进行涂覆, 从而在预先已涂覆到硅化的聚酯膜上的组合物层 PA 3 之间由基础聚合物 HPT 3 制备粘弹性载体 VT 3。粘弹性载体 VT3 的层厚为 900 μm 。电晕功率为 $50\text{W} \cdot \text{min}/\text{m}^2$ 。在 7 天室温储存之后, 对裸露面和加衬的面测量粘着性数据。实施例 MT3 的数据均总结在表 3 之中。

[0248] 实施例 MT4

[0249] 按照方法 1 浓缩基础聚合物 HPT 4(固体含量 99.7%),接着按照方法 2 在双螺杆挤出机中连续地与交联剂-促进剂体系进行混炼,所述交联剂-促进剂体系由季戊四醇四缩水甘油基醚(**Polypox®** R16 ;0.23wt%,基于聚丙烯酸酯)和三亚乙基四胺(**Epikure®** 925 ;0.14wt%,基于聚丙烯酸酯)构成。

[0250] 按照方法 3 在 100℃的辊温度在双辊涂布机上进行涂覆,从而在预先已涂覆到硅化的聚酯膜上的组合物层 PA3 之间由基础聚合物 HPT4 制备粘弹性载体 VT4。粘弹性载体 VT4 的层厚为 900 μm。电晕功率为 50W·min/m²。在 7 天室温储存之后,对裸露面和加衬的面进行粘着性数据。实施例 MT4 的数据均总结在表 3 之中。

[0251] 实施例 MT5

[0252] 按照方法 1 浓缩基础聚合物 HPT5(固体含量 99.7%),接着按照方法 2 在双螺杆挤出机中连续地与交联剂-促进剂体系进行混炼,所述交联剂-促进剂体系由季戊四醇四缩水甘油基醚(**Polypox®** R16 ;0.34wt%,基于聚丙烯酸酯)和三亚乙基四胺(**Epikure®** 925 ;0.14wt%,基于聚丙烯酸酯)构成。

[0253] 按照方法 3 在 100℃的辊温度在双辊涂布机上进行涂覆,从而在之前已涂覆到硅化的聚酯膜上的组合物层 PA3 之间由基础聚合物 HPT5 制备粘弹性载体 VT5。粘弹性载体 VT5 的层厚为 900 μm。电晕功率为 50W·min/m²。在 7 天室温储存之后,对裸露面和加衬的面测量粘着性数据。实施例 MT5 的数据均总结在表 3a 之中。

[0254] 实施例 MT6

[0255] 按照方法 1 浓缩基础聚合物 HPT6(固体含量 99.9%),接着按照方法 2 在双螺杆挤出机中连续地与交联剂-促进剂体系进行混炼,所述交联剂-促进剂体系由季戊四醇四缩水甘油基醚(**Polypox®** R16 ;0.34wt%,基于聚丙烯酸酯)和三亚乙基四胺(**Epikure®** 925 ;0.14wt%,基于聚丙烯酸酯)构成。

[0256] 按照方法 3 在 100℃的辊温度在双辊涂布机上进行涂覆,从而在之前已涂覆到硅化的聚酯膜上的组合物层 PA3 之间由基础聚合物 HPT6 制备粘弹性载体 VT6。粘弹性载体 VT 6 的层厚为 900 μm。电晕功率为 50W·min/m²。在 7 天室温储存之后,对裸露面和加衬的面进行粘着性数据。实施例 MT6 的数据均总结在表 3 之中。

[0257] 实施例 MT7

[0258] 按照方法 1 浓缩基础聚合物 HPT7(固体含量 99.8%),接着按照方法 2 在双螺杆挤出机中连续地与交联剂-促进剂体系进行混炼,所述交联剂-促进剂体系由季戊四醇四缩水甘油基醚(**Polypox®** R16 ;0.34wt%,基于聚丙烯酸酯)和三亚乙基四胺(**Epikure®** 925 ;0.14wt%,基于聚丙烯酸酯)构成。

[0259] 按照方法 3 在 100℃的辊温度在双辊涂布机构上进行涂覆,从而在之前已涂覆到硅化的聚酯膜上的组合物层 PA3 之间由基础聚合物 HPT7 制备粘弹性载体 VT7。粘弹性载体 VT 7 的层厚为 900 μm。电晕功率为 50W·min/m²。在 7 天室温储存之后,对裸露面和加衬的面进行粘着性数据。实施例 MT7 的数据均总结在表 3 之中。

[0260] 对比例 B1 ~ 7

[0261] 为了说明仅仅内聚的弱粘性的 PSA 与粘弹性软载体的本发明组合产生具有非常好的粘合性的胶带,表 3 列出了用于粘弹性载体的聚合物的数据。按照方法 1 和 2 在 23 μmPET 膜上制备层厚为 900 μm 的样品。交联剂浓度对应于实施例 MT1 ~ MT 7。

[0262] 表 3a :粘弹性载体的粘着性数据

[0263]

	对钢材的结合强度 [N/cm]	抗剪切时间 23°C [分钟]	抗剪切时间 70°C [分钟]	MSW max 100 g μm]	弹性分量 [%]
B 1	6.7	282	1	325	62
B 2	6.2	321	15	270	65
B 3	6.1	342	22	255	71
B 4	6.2	345	18	265	67
B 5	6.3	312	26	260	67
B 6	5.6	752	85	221	70
B 7	5.3	1023	122	198	73

[0264] 对钢材的结合强度=测量方法 H1

[0265] 在 23°C 和 70°C 的抗剪切时间=测量方法 H2

[0266] MSW =微剪切试验=测量方法 H3

[0267] 实施例 MT8 ~ 11 (层厚变化)

[0268] 按照方法 1 浓缩基础聚合物 HPT2 (固体含量 99.7 ~ 99.9%), 接着按照方法 2 在双螺杆挤出机中连续地与交联剂 - 促进剂体系进行混炼, 所述交联剂 - 促进剂体系由季戊四醇四缩水甘油基醚 (**Polypox®** R16 ;0.34wt%, 基于聚丙烯酸酯) 和三亚乙基四胺 (**Epikure®** 925 ;0.14wt%, 基于聚丙烯酸酯) 构成。

[0269] 按照方法 3 在 100°C 的辊温度在双辊涂布机上进行涂覆, 从而在之前已涂覆到硅化的聚酯膜上的粘合剂层 PA3 之间由基础聚合物 HPT2 制备粘弹性载体 VT 8 ~ 11。粘弹性载体 VT 8 ~ 11 的层厚为 400、1400、1900 和 2900 μm。电晕功率为 50W •min/m²。在 7 天室温储存之后, 对裸露面和加衬的面进行粘着性数据。实施例 MT8 ~ 11 的数据均总结在表 5 之中。

[0270] 实施例 MT12 ~ 15 (粘弹性载体中交联剂浓度变化)

[0271] 按照方法 1 浓缩基础聚合物 HPT2 (固体含量 99.7 ~ 99.9%), 接着按照方法 2 在双螺杆挤出机中连续地与交联剂 - 促进剂体系进行混炼, 所述交联剂 - 促进剂体系如下构成:

[0272] MT 12 :0.28wt% 的季戊四醇四缩水甘油基醚 (**Polypox®** R16 ;基于聚丙烯酸酯)、0.14wt% 三亚乙基四胺 (**Epikure®** 925 ;基于聚丙烯酸酯), 以及

[0273] MT 13 :0.38wt% 的季戊四醇四缩水甘油基醚 (**Polypox®** R16 ;基于聚丙烯酸酯)、0.14wt% 三亚乙基四胺 (**Epikure®** 925 ;基于聚丙烯酸酯)。

[0274] 此外, 还按照方法 1 浓缩基础聚合物 HPT4 (固体含量 99.7 ~ 99.9%), 接着按照方法 2 在双螺杆挤出机中连续地与交联剂 - 促进剂体系进行混炼, 所述交联剂 - 促进剂体系如下构成:

[0275] MT 14 :0.18wt% 的季戊四醇四缩水甘油基醚 (**Polypox®** R16 ;基于聚丙烯酸酯)、0.14wt% 三亚乙基四胺 (**Epikure®** 925 ;基于聚丙烯酸酯), 以及

[0276] MT 15 :0.28wt% 的季戊四醇四缩水甘油基醚 (**Polypox®** R16 ;基于聚丙烯酸酯)、0.14wt% 三亚乙基四胺 (**Epikure®** 925 ;基于聚丙烯酸酯)。

[0277] 按照方法 3 在 100℃的辊温度在双辊涂布机上进行涂覆,从而在之前已涂覆到硅化的聚酯膜上的粘合剂层 PA3 之间由基础聚合物 HPT2 和 HPT4 制备粘弹性载体 VT 12 ~ 15。粘弹性载体 VT 12 ~ 15 的层厚为 900 μm。电晕功率为 50W·min/m²。在 7 天室温储存之后,对裸露面和加衬的面进行粘着性数据。实施例 MT12 ~ 15 的数据均总结在表 6 之中。

[0278] 实施例 MT16 ~ 19 (PSA 变化)

[0279] 按照方法 1 浓缩基础聚合物 HPT2 和 HPT4 (固体含量 99.7 ~ 99.9%),接着按照方法 2 在双螺杆挤出机中连续地与交联剂-促进剂体系进行混炼,所述交联剂-促进剂体系由季戊四醇四缩水甘油基醚 (Polypox® R16 ;0.34wt%,基于聚丙烯酸酯) 和三亚乙基四胺 (Epikure® 925 ;0.14wt%,基于聚丙烯酸酯) 构成。

[0280] 按照方法 3 在 100℃的辊温度在双辊涂布机上进行涂覆,从而在之前已涂覆到硅化的聚酯膜上的粘合剂层 PA3、PA4 和 PA5 之间由基础聚合物 HPT2 和 HPT4 制备粘弹性载体 VT 16 ~ 19。粘弹性载体 VT16 ~ 19 的层厚为 900。电晕功率为 50W·min/m²。在 7 天室温储存之后,对裸露面和加衬的面进行粘着性数据。此外,还将样品在温度为 60℃且相对湿度为 85%的条件下存放一个月。实施例 MT16 ~ 19 的数据均总结在表 7 之中。

[0281] 表 4 :总厚度为 1000 μm 的三层结构的产品结构以及粘着性数据

[0282]

实施例	三层产品			载体厚度 [μm]	对钢的结合强度 [N/cm]		抗剪切时间 10 N 23°C [分钟]		壁钩试验 [分钟]	
	PSA 1	粘弹性载体层	PSA 2		裸露面	加衬的面	裸露面	加衬的面	裸露面	加衬的面
MT 1	50 g/m ² PA 3	VT1	50 g/m ² PA 3	900	20.2	23.7	2018	2240	198	195
MT 2	50 g/m ² PA 3	VT2	50 g/m ² PA 3	900	19.0	23.4	2210	2448	252	250
MT 3	50 g/m ² PA 3	VT3	50 g/m ² PA 3	900	18.7	19.3	4500	4600	320	360
MT 4	50 g/m ² PA 3	VT4	50 g/m ² PA 3	900	20.6	23.5	6620	6670	4250	4320
MT 5	50 g/m ² PA 3	VT5	50 g/m ² PA 3	900	15.7	17.6	> 10000	> 10000	7540	7468
MT 6	50 g/m ² PA 3	VT6	50 g/m ² PA 3	900	13.5	15.6	> 10000	> 10000	> 10000	> 10000
MT 7	50 g/m ² PA 3	VT7	50 g/m ² PA 3	900	10.9	12.5	> 10,000	> 10,000	> 10,000	> 10,000

[0283] 表 5 :具有不同载体厚度的三层结构的产品结构与粘着性数据

[0284]

实 施 例	三层产品			载体厚 度 [μm]	对钢的结合强度 [N/cm]		抗剪切时间 10 N 23°C [分钟]		壁钩试验 [分钟]	
	PSA 1	粘 弹 性 载体层	PSA 2		裸露面	加衬的面	裸露面	加衬的面	裸露面	加衬的面
MT 8	50 g/m ² PA 3	HPT 2	50 g/m ² PA 3	400	15.9	17.9	1799	705	2249	2500
MT 2	50 g/m ² PA 3	HPT 2	50 g/m ² PA 3	900	19.0	23.4	2210	2448	252	250
MT 9	50 g/m ² PA 3	HPT 2	50 g/m ² PA 3	1400	27.6	30.1	2472	1309	79	85
MT 10	50 g/m ² PA 3	HPT 2	50 g/m ² PA 3	1900	29.5	32.6	2002	755	25	32
MT 11	50 g/m ² PA 3	HPT 2	50 g/m ² PA 3	2900	31.4	34.7	1433	468	9	9

[0285] 表 6 :具有不同交联剂浓度的三层结构的产品结构与粘着性数据

[0286]

实 施 例	三层产品			载体厚度 [μm]	对钢的结合强度 [N/cm]		抗剪切时间 10 N 23°C[min]		壁钩试验 [min]	
	PSA 1	粘 弹 性 载体层	PSA 2		裸露面	加衬的面	裸露面	加衬的面	裸露面	加衬的面
MT 12	50 g/m ² PA 3	HPT 2	50 g/m ² PA 3	900	25.9	27.9	729	715	1249	1248
MT 2	50 g/m ² PA 3	HPT 2	50 g/m ² PA 3	900	19.0	23.4	2210	2448	252	250
MT 13	50 g/m ² PA 3	HPT 2	50 g/m ² PA 3	900	17.6	18.1	3573	3709	3569	3855
MT 14	50 g/m ² PA 3	HPT 4	50 g/m ² PA 3	900	23.5	25.6	802	755	25	32
MT 4	50 g/m ² PA 3	HPT 4	50 g/m ² PA 3	900	20.6	23.5	6620	6670	4250	4320
MT 15	50 g/m ² PA 3	HPT 4	50 g/m ² PA 3	900	19.4	19.7	> 10,000	> 10,000	> 10,000	> 10,000

[0287] 表 7 :在不同储存条件下具有不同 PSA 层的三层结构的产品结构与粘着性数据

[0288]

实施例	三层产品			载体 厚度 [μm]	对钢的结合强度 [N/cm]		抗剪切时间 10 N 70°C [分钟]		在湿热储存之后的 抗剪切时间 10 N 23°C [分钟]		在湿热储 存之后的 外观
	PSA 1	粘弹性 载体层	PSA 2		裸露面	加衬的面	裸露面	加衬的面	裸露面	加衬的面	
MT2	50 g/m ² PA 3	HPT 2	50 g/m ² PA 3	900	19.0	23.4	710	748	2252	2250	透明
MT16	50 g/m ² PA 4	HPT 2	50 g/m ² PA 4	900	20.6	22.5	20	25	250	320	模糊
MT17	50 g/m ² PA 5	HPT 2	50 g/m ² PA 5	900	19.6	20.1	33	39	1569	1855	模糊发黄
MT4	50 g/m ² PA 3	HPT 4	50 g/m ² PA 3	900	20.6	23.5	1120	1070	4250	4320	透明
MT18	50 g/m ² PA 4	HPT 4	50 g/m ² PA 4	900	20.4	22.5	5	7	125	120	模糊
MT19	50 g/m ² PA 5	HPT 4	50 g/m ² PA 5	900	19.4	19.7	123	152	3480	4036	模糊发黄

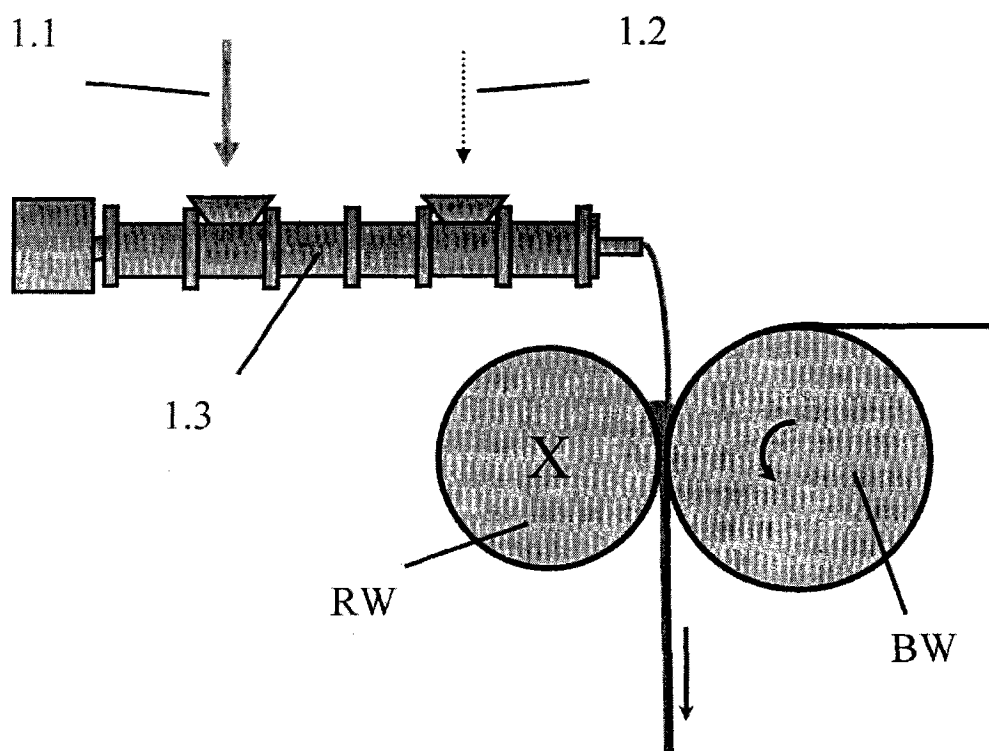


图 1

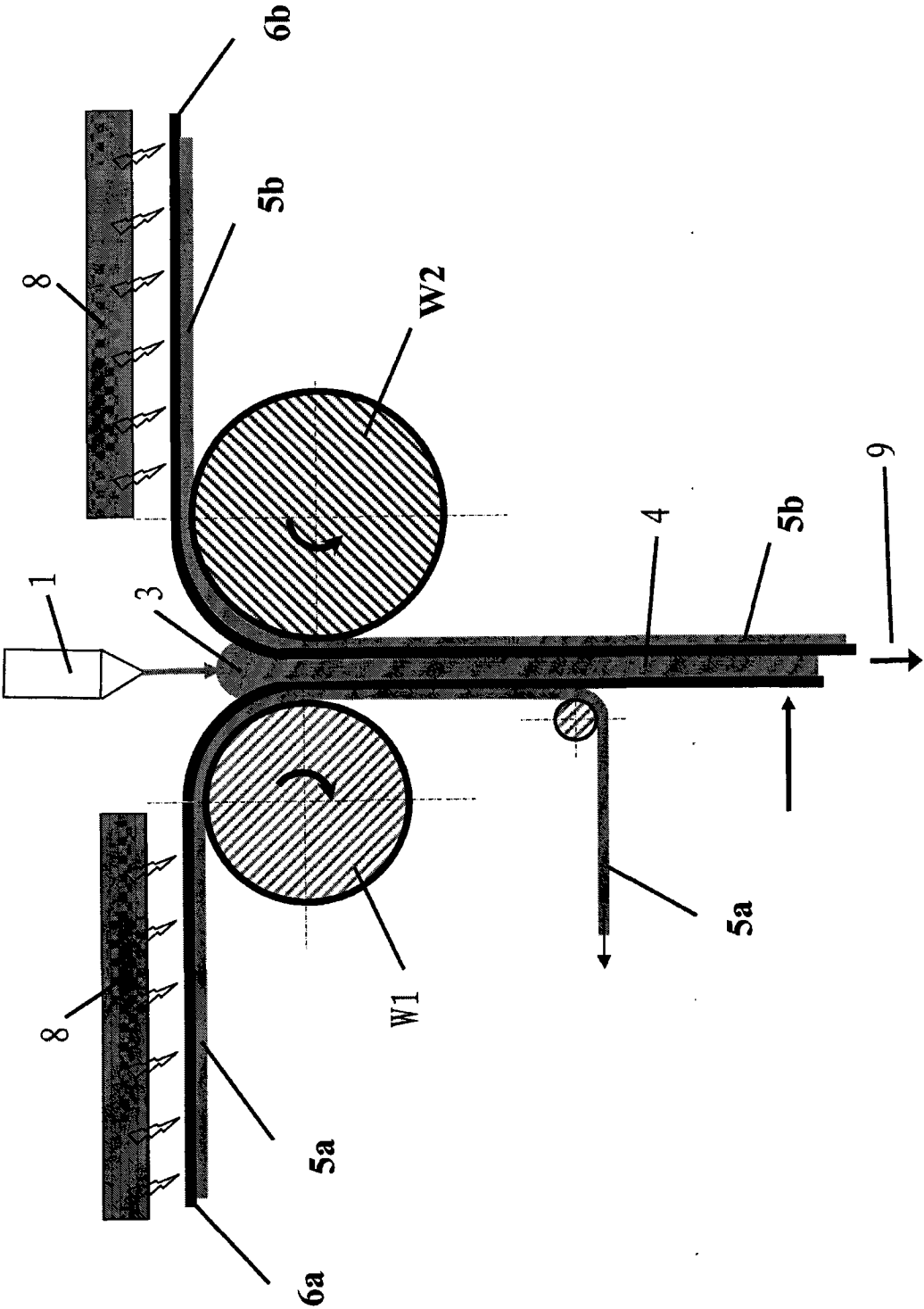


图 2

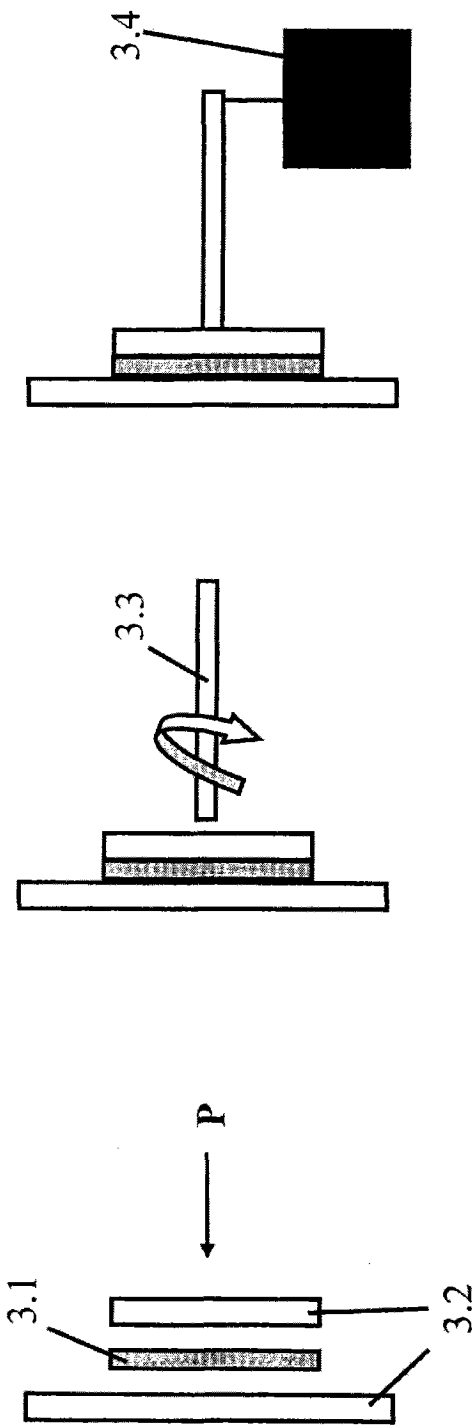


图 3