



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116285878 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 23

(21) 申请号 202211637848.6

C09J 157/02 (2006.01)

(22) 申请日 2022.12.20

C09J 133/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09J 125/16 (2006.01)

2114001 2021.12.20 FR

C09J 11/06 (2006.01)

(71) 申请人 博斯蒂克股份公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 C·加尼尔 D·迪克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

专利代理师 张慧 杨思捷

(51) Int. Cl.

C09J 183/08 (2006.01)

C09J 143/04 (2006.01)

C09J 145/00 (2006.01)

C09J 193/04 (2006.01)

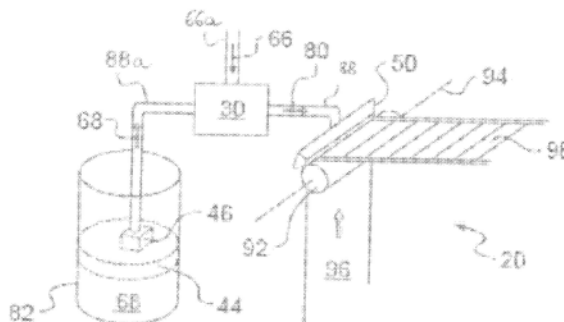
权利要求书4页 说明书32页 附图1页

## (54) 发明名称

形成热稳定粘合封口的可热交联粘合剂组合物

## (57) 摘要

可热交联粘合剂组合物,其包含:-包含至少一个可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A);-甲基硅烷基化共聚物增粘树脂(B'),其包含:-衍生自甲基硅烷基化烯烃单体、特别是衍生自甲基硅烷基化(甲基)丙烯酸酯单体的重复单元(B'1);和一个或多个衍生自石油馏分中包含的烯烃或二烯烃单体的重复单元(B'2),所述石油馏分通过裂解石脑油获得,并选自C5馏分、C9馏分、二环戊二烯;-非甲基硅烷基化增粘树脂(C);和-交联催化剂(D)。2) 包含涂有由交联状态的粘合剂组合物1)组成的自粘层的载体层的自粘性制品。



1. 可热交联粘合剂组合物,其包含:

- 包含至少一个可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物 (A) ;
- 选自甲硅烷基化共聚物树脂 (B') 和甲硅烷基化共聚物树脂 (B'') 的甲硅烷基化增粘树脂 (B) ;
- 所述树脂 (B') 包含:
  - 衍生自甲硅烷基化烯烃单体、特别是衍生自甲硅烷基化 (甲基) 丙烯酸酯单体的重复单元 (B'1) ; 和
  - 一个或更多个衍生自石油馏分中包含的烯烃或二烯烃单体的重复单元 (B'2) , 所述石油馏分通过裂解石脑油获得, 并选自 C5 馏分、C9 馏分、二环戊二烯及其混合物; 和
- 所述树脂 (B'') 通过所述树脂 (B') 的氢化获得;
- 与所述聚合物 (A) 相容的非甲硅烷基化增粘树脂 (C) ; 和
- 交联催化剂 (D) 。

2. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物, 其特征在于所述聚合物 (A) 包含至少一个、并优选至少两个式 (I) 的可水解基团:



其中:

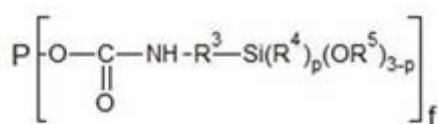
-  $\text{R}^4$  代表包含 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基, 当存在几个基团  $\text{R}^4$  时, 这些基团可能相同或不同;

-  $\text{R}^5$  代表包含 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基, 当存在几个基团  $\text{R}^5$  时, 这些基团可能相同或不同, 两个基团  $\text{OR}^5$  可能接合在同一环中; 且

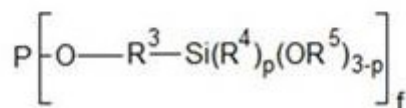
-  $p$  是等于 0、1 或 2 的整数。

3. 根据权利要求2所述的粘合剂组合物, 其特征在于所述式 (I) 的可水解的烷氧基硅烷基团使得  $p$  等于 1 或 2, 且更优选  $p$  等于 1。

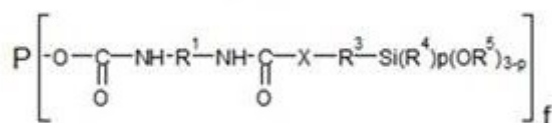
4. 根据权利要求2或3所述的粘合剂组合物, 其特征在于所述聚合物 (A) 对应于式 (II)、(III) 或 (IV) 中的一种:



(II)



(III)



(IV)

其中:

-P代表饱和或不饱和的、直链或支链的聚合物基团,其任选包含一个或更多个杂原子,例如氧、氮、硫或硅,并优选具有500 g/mol至60000 g/mol,例如1000 g/mol至30000 g/mol、更特别为15000 g/mol至50000 g/mol、更优选15000 g/mol至30000 g/mol范围内的数均摩尔质量,所述数均摩尔质量通过尺寸排阻色谱法使用聚苯乙烯标样测得,

-R<sup>1</sup>代表包含5至15个碳原子的二价基于烃的基团,其可为芳族或脂族的,直链、支链或环状的,

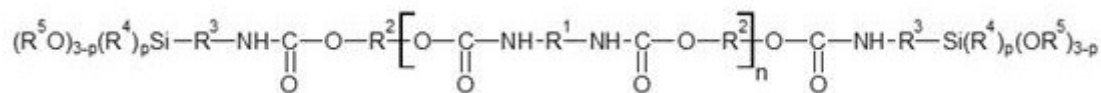
-R<sup>3</sup>代表包含1至6个碳原子、优选1至3个碳原子的直链或支链的二价亚烷基,

-X代表选自-NH-、-NR<sup>7</sup>-或-S-的二价基团,

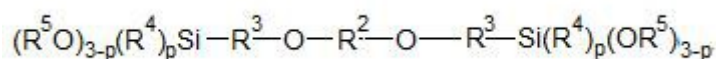
-R<sup>7</sup>代表包含1至20个碳原子的直链或支链烷基,并且其还可包含一个或更多个杂原子,且

-f是1至6范围内、优选2至5、优选2至4、更优选2至3范围内的整数。

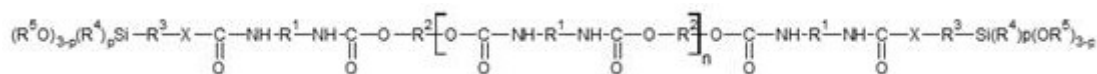
5. 根据权利要求4所述的粘合剂组合物,其特征在于所述聚合物(A)对应于式(II')、(III')或(IV')中的一种:



(II')



(III')



(IV')

其中:

-R<sup>2</sup>代表饱和或不饱和的、直链或支链的二价基于烃的基团,其任选包含一个或更多个杂原子,例如氧、氮、硫或硅,并优选具有500 g/mol至60000 g/mol,例如1000 g/mol至30000 g/mol、更特别为15000 g/mol至50000 g/mol、更优选15000 g/mol至30000 g/mol范围内的数均摩尔质量,所述数均摩尔质量通过尺寸排阻色谱法使用聚苯乙烯标样测得,且

-n是大于或等于0的整数。

6. 根据权利要求5所述的粘合剂组合物,其特征在于所述聚合物(A)是式(II')的甲硅烷基化聚合物,其中n等于0且R<sup>2</sup>是衍生自聚醚的二价基团。

7. 根据权利要求1至6中一项所述的粘合剂组合物,其特征在于所述甲硅烷基化增粘树脂(B)是甲硅烷基化共聚物树脂(B')。

8. 根据权利要求1至7中一项所述的粘合剂组合物,其特征在于衍生出所述重复单元(B'1)的所述甲硅烷基化烯烃包含至少一个烷氧基甲硅烷基。

9. 根据权利要求1至8中一项所述的粘合剂组合物,其特征在于除所述重复单元(B'1)和(B'2)外,所述甲硅烷基化共聚物树脂(B')包含衍生自环状酸酐、C3-C20 $\alpha$ -烯烃或苯乙烯衍生物的单体的重复单元。

10. 根据权利要求1至9中一项所述的粘合剂组合物,其特征在于所述甲硅烷基化共聚

物树脂(B)具有介于100和5000 g/mol之间的数均分子质量( $M_n$ ),所述数均分子质量通过尺寸排阻色谱法使用聚苯乙烯标样测得。

11.根据权利要求1至10中一项所述的粘合剂组合物,其特征在于所述非甲硅烷基化增粘树脂(C)选自:

- (i) 通过在傅-克催化剂的存在下聚合萜烯烃和酚获得的树脂;
- (ii) 通过包括 $\alpha$ -甲基苯乙烯的聚合的方法获得的树脂,所述方法还可能包括与酚的反应;
- (iii) 天然来源的松香及其衍生物,其经氢化、二聚、聚合或用一元醇或多元醇酯化;
- (iv) 通过获自石油馏分的含有5、9或10个碳原子的不饱和脂族烃的混合物的氢化、聚合或(与芳族烃)共聚合获得的树脂;
- (v) 萜烯树脂;
- (vi) 基于天然萜烯的共聚物;或
- (vii) 在100°C下粘度小于100 Pa.s的丙烯酸系树脂,所述粘度通过Brookfield型方法测得。

12.根据权利要求1至11中一项所述的粘合剂组合物,其特征在于其为包含以下的单组分组合物的形式:

- 10重量%至90重量%的所述包含至少一个可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A);
  - 3重量%至50重量%的所述甲硅烷基化增粘树脂(B);
  - 15重量%至80重量%的所述非甲硅烷基化增粘树脂(C);和
  - 0.01重量%至10重量%的所述交联催化剂(D);
- 这些重量百分比基于单组分组合物的总重量来表示。

13.根据权利要求1至11中一项所述的粘合剂组合物,其特征在于其为包含以下的多组分组合物的形式:

- 组合物U,其包含:
  - 所述聚合物(A);和
  - 所述甲硅烷基化增粘树脂(B);
  - 所述非甲硅烷基化增粘树脂(C);和
- 组合物V,其包含:
  - 所述交联催化剂(D);和任选的
  - 至少一种化合物(E),其选自:
    - 化合物(E1),数均分子质量在300 g/mol至100000 g/mol范围内,所述数均摩尔质量通过尺寸排阻色谱法使用聚苯乙烯标样测得;和
    - 化合物(E2),在20°C下的蒸汽压大于或等于0.08 kPa。

14.自粘性制品,其包含涂有自粘层的载体层,其特征在于所述自粘层由交联形式的如权利要求1至13中一项所定义的粘合剂组合物组成。

15.制造如权利要求14所定义的自粘性制品的方法,所述方法的特征在于其包括:

- (a) 将如权利要求1至12中一项所定义的可热交联粘合剂组合物预热到介于40°C和130°C之间的温度;
- (b) 通过涂布到承载表面上施加所述组合物;

- (c) 通过加热到50℃至200℃范围内的温度使所述组合物交联;并随后
- (d) 将交联的粘合剂组合物层层压或转移到载体层上或不粘性保护膜上。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其特征在于其使用如权利要求13所定义的多组分粘合剂组合物, 并在于使用用于热施加所述粘合剂组合物的设备 (20) 进行通过涂布到所述承载表面上的施加步骤 (b), 所述设备包含:

- 用于施加所述多组分粘合剂组合物的喷嘴 (50);
- 用于供给要以流体形式施加的所述多组分粘合剂组合物中包含的所述组合物U的管线 (88a);
- 用于供给要以流体形式施加的所述多组分粘合剂组合物中包含的所述组合物V的管线 (66a);
- 用于向所述喷嘴 (50) 供给要以流体形式施加的所述多组分粘合剂组合物的管线 (88); 和
- 用于至少混合所述多组分粘合剂组合物的所述组合物U和V的混合器 (30);

所述步骤 (b) 包括:

- 向进料管线 (88a) 供应至少所述组合物U;
- 向进料管线 (66a) 供应至少所述组合物V;
- 使用混合器 (30) 至少混合所述多组分组合物的所述组合物U和所述组合物V; 和
- 借助所述施加喷嘴 (50) 将混合的多组分粘合剂组合物 (80) 热施加到载体层或承载表面上。

17. 使用如权利要求14所定义的自粘性制品的粘合方法, 其特征在于其包括以下步骤:

- a) 当存在不粘性保护层时, 除去此类层;
- b) 将所述自粘性制品施加到产品的一个表面上; 和
- c) 对所述制品施加压力。

## 形成热稳定粘合封口的可热交联粘合剂组合物

### [0001] 发明领域

本发明涉及基于包含至少一个可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物的新型可热交联粘合剂组合物。本发明还涉及自粘性制品,其在与基底组装后能够形成在高温下保持其内聚力的粘合封口。本发明尤其涉及自粘性载体,其包含涂布有由交联状态的所述组合物组成的自粘层的载体层。最后,本发明涉及制造所述制品的方法。

### [0002] 技术背景

自粘性粘合剂(也称为压敏粘合剂(PSA))是在环境温度下赋予涂有其的载体层即时粘性的物质。这种即时粘着性(通常由术语“粘性”表示)使得所述自粘性载体能够在温和且短暂的压力作用下瞬时粘附至所有类型的基底。归因于其粘合力(通常通过剥离试验评估),所述自粘性载体随后通过粘合封口牢固地附着到所述基底上。

[0003] PSA广泛用于制造自粘性制品,例如自粘标签,其出于呈现信息(例如条形码、名称或价格)的目的和/或出于装饰目的而附着到制品上,无论是在永久性还是临时性粘接操作过程中。

[0004] 自粘性制品的另一实例是用于各种用途的自粘胶带。除了日常生活中广泛使用的透明胶带外,可提及例如:纸板包装的形成与组装;在建造中用于涂漆操作的表面防护;固定和维护在建筑物或大厦的建造中各种元件,例如面板、砖块、突出物;固定和维护扁平的或具有特定轮廓的金属、塑料或玻璃部件,例如电缆、塑料膜、窗玻璃、金属板、铭文、标志、座椅部件、仪表板、塑料或织物墙壁、用于流体循环的管或管道,尤其是在运输行业中;在建筑领域,通过双面胶带粘接订做的地毯。

[0005] 出于制造这些自粘性制品的目的,通常通过连续涂布方法将自粘性粘合剂以在下文中由术语“每单位面积的重量”表示的量(通常以 $\text{g}/\text{m}^2$ 表示)施加在大尺寸载体层(在合适的情况下为适印性载体)的整个表面上。该载体层例如是纸张或由具有一个或多个层的聚合材料组成的膜。覆盖该载体层的自粘性组合物层本身可覆盖有保护性不粘层(通常称为防粘衬里),其例如由硅酮膜组成。所获得的多层体系通常通过以具有高达2 m的宽度和高达1 m的直径的大卷轴的形式进行卷绕来包装,其可被储存和运输。

[0006] 这些多层体系随后可转化成自粘标签,其可由最终使用者通过转化过程来施加,该转化过程包括将所需的信息和/或装饰元素印刷到载体层的适印面上,随后切割成所需的形状和尺寸。保护性不粘层可容易地去除,而不改变保持附着在载体层上的粘合剂层。在与其不粘性保护层分离后,该标签经手动或借助自动包装生产线上的贴标机被施加到待涂布的制品上。

[0007] 这些多层体系也可通过切割和包装为给定宽度和长度的卷,以及切割或预切割可用于其最终用途(例如在电子工业中用于组装可变尺寸和可变形状的部件,无论是用于工业应用还是用于消费目的)的特定形状而转化成自粘胶带。

[0008] 包含可水解的烷氧基硅烷封端的聚氨酯(或聚醚)的可热交联粘合剂组合物是已知的,尤其来自Bostik专利申请WO 09/106699和EP2336208。

[0009] 将这些粘合剂组合物以一定的每单位面积的重量涂布在载体层上并加热,在湿气

的存在下进行化学交联反应后,致使产生具有所需粘合力(或剥离)和粘性性质的自粘性载体。该交联反应致使形成具有包含硅氧烷键的三维聚合物网络结构并确保将自粘性载体固定到基底上的粘合封口。所述自粘性载体由此可用于制造自粘性制品,例如自粘标签和/或胶带。

[0010] 前述自粘性制品中包含的自粘性载体由此可通过粘合封口牢固地附着到基底上以形成组装件。经时保持粘合封口的内聚力由此决定了通过将自粘性载体固定到基底上所形成的组装件的稳定性。

[0011] 但是,PSA有许多应用领域,其中当粘合封口(并由此还有组装件)暴露于易于在宽范围内变化的温度时,尤其在高温下,需要保持所述封口的内聚力。

[0012] 例如,在包括航空、航天、汽车、铁路和航海工业的运输工业中,其中需要包括粘合封口的组装件的耐热性以及相关的阻燃性,尤其是位于发动机附近的组装件,出现了此类需求。可提及的实例是将标签施加到位于发动机附近的某些组件上,或施加到在离开生产线时在仍发热时贴标的制品(例如轮胎)上。在例如飞机或其它交通工具的内部装饰的情况下,也可提及使用自粘胶带。最后,可提及用于电动或混合动力汽车的电池组件的组装,因为电池的再充电也伴随着温度的升高。

[0013] 此类需求还出现在大量工业部门(例如家用电器、电子设备或太阳能电池板)中,其中粘合剂越来越多地被视为通过铆钉或通过点焊获得的耐用组装件的替代品。另一实例是用于将标签施加到设计为在其包装过程中接收热液体的包装上的PSA。

[0014] 上述专利申请W0 09/106699描述了可热交联粘合剂组合物,其满足上述需要并且其包含烷氧基硅烷封端的聚氨酯、相容的增粘树脂和交联催化剂。

[0015] 本发明的一个目的是提供可热交联粘合剂组合物,将其涂布到载体层上,在通过加热交联后,产生了自粘性载体,该自粘性载体能够形成在高温下具有改善的内聚力的粘合封口,获得了同样改善了密封保持。

[0016] 本发明的另一目的是提供可热交联粘合剂组合物,其在以高单位面积的重量涂布到载体层上并交联后还产生了在高温下具有改善的内聚力的粘合封口。

[0017] 本发明的另一目的是提供可热交联粘合剂组合物,其在涂布到载体上随后交联后产生了具有合适的剥离和粘性性质的压敏粘合剂。

[0018] 现在已经发现,可通过下文描述的粘合剂组合物和自粘性载体完全或部分地实现这些目的。

[0019] 本发明的主题由此首先是可热交联粘合剂组合物,其包含:

- 包含至少一个可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A);
- 选自甲硅烷基化共聚物树脂(B')和甲硅烷基化共聚物树脂(B'')的甲硅烷基化增粘树脂(B):
  - 所述树脂(B')包含:
    - 衍生自甲硅烷基化烯烃单体、特别是衍生自甲硅烷基化(甲基)丙烯酸酯单体的重复单元(B'1);和
    - 一个或更多个衍生自石油馏分中包含的烯烃或二烯烃单体的重复单元(B'2),该石油馏分通过裂解石脑油获得,并选自C5馏分、C9馏分、二环戊二烯及其混合物;且
  - 所述树脂(B'')通过树脂(B')的氢化获得;

- 与聚合物(A)相容的非甲硅烷基化增粘树脂(C);和
- 交联催化剂(D)。

[0020] 聚合物(A):

根据本发明的可热交联粘合剂组合物包含一种或更多种包含至少一个可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A)。

[0021] 出于本发明的目的,术语“包含至少一个可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A)”表示包含至少一个、优选至少两个式(I)的可水解基团的聚合物:



其中:

-R<sup>4</sup>代表包含1至4个碳原子的直链或支链烷基,当存在几个基团R<sup>4</sup>时,这些基团可能相同或不同;

-R<sup>5</sup>代表包含1至4个碳原子的直链或支链烷基,当存在几个基团R<sup>5</sup>时,这些基团可能相同或不同,两个基团OR<sup>5</sup>可能接合在同一环中;且

-p是等于0、1或2的整数。

[0022] 可水解的烷氧基硅烷基团优选在所述聚合物的末端位置。但是,不排除在链中间的位置。

[0023] 除非另行说明,本专利申请中描述的式中所包括的各种基团(groups, radicals)和字母在本文通篇中保持相同的定义。

[0024] 聚合物(A)由此是甲硅烷基化聚合物,其通常呈或多或少粘稠的液体形式。优选地,聚合物(A)具有10至200 Pa.s范围内、优选20至175 Pa.s范围内的粘度,所述粘度例如根据Brookfield型方法在23℃和50%相对湿度下测得(S28针)。更通常地,除非另行说明,本文中所示的粘度是通过Brookfield型方法测得的粘度。

[0025] 根据依据本发明的组合物的优选变体,式(I)的可水解的烷氧基硅烷基团使得p等于1或2,且更优选p等于1。

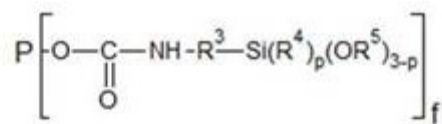
[0026] 聚合物(A)优选包含两个式(I)的基团,但是其也可包含三至六个式(I)的基团。

[0027] 优选地,聚合物(A)具有500至60000 g/mol范围内,例如1000至30000 g/mol范围内、更优选15000至50000 g/mol范围内、更优选15000至30000 g/mol范围内的数均摩尔质量。

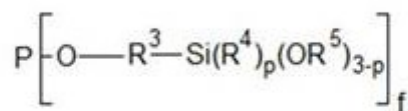
[0028] 除非另行说明,本文中所示的数均摩尔(或分子)质量(Mn)和重均摩尔(或分子)质量(Mw),尤其对聚合物(A)、甲硅烷基化增粘树脂(B)和非甲硅烷基化增粘树脂(C)而言,是通过尺寸排阻色谱法,也称为凝胶渗透色谱法(GPC),使用聚苯乙烯标样测得的。

[0029] 根据本发明的一种实施方案,聚合物(A)对应于式(II)、(III)或(IV)中的一种:

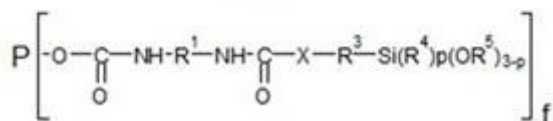




(II)



(III)



(IV)

其中：

$-\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 和 $p$ 具有与上述式(I)中相同的含义，

$-P$ 代表饱和或不饱和的、直链或支链的聚合物基团，其任选包含一个或多个杂原子，例如氧、氮、硫或硅，并优选具有500 g/mol至60000 g/mol，例如1000 g/mol至30000 g/mol、更特别为15000 g/mol至50000 g/mol、更优选15000 g/mol至30000 g/mol范围内的数均摩尔质量，

$-\text{R}^1$ 代表包含5至15个碳原子的二价基于烃的基团，其可为芳族或脂族的，直链、支链或环状的，

$-\text{R}^3$ 代表包含1至6个碳原子、优选1至3个碳原子的直链或支链的二价亚烷基，

$-\text{X}$ 代表选自 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^7-$ 或 $-\text{S}-$ 的二价基团，

$-\text{R}^7$ 代表包含1至20个碳原子的直链或支链烷基，并且其还可包含一个或多个杂原子，且

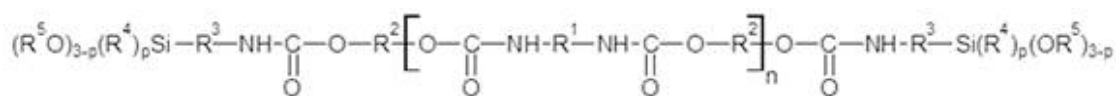
$-f$ 是1至6范围内、优选2至5、优选2至4、更优选2至3范围内的整数。

[0030] 优选地，在上式(II)、(III)和/或(IV)中， $P$ 代表聚合物基团，其以非限制性方式选自聚醚、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯、聚脲、聚醚聚氨酯、聚酯聚氨酯、聚烯烃聚氨酯、聚丙烯酸酯聚氨酯、聚碳酸酯聚氨酯和嵌段聚醚/聚酯聚氨酯。

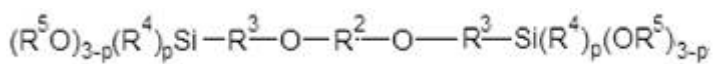
[0031] 例如，EP 2468783描述了式(II)的甲硅烷基化聚合物，其中 $P$ 代表含有聚氨酯/聚酯/聚醚嵌段的聚合物基团。

[0032] 根据一种实施方案，甲硅烷基化聚合物选自甲硅烷基化聚氨酯、甲硅烷基化聚醚及其混合物。

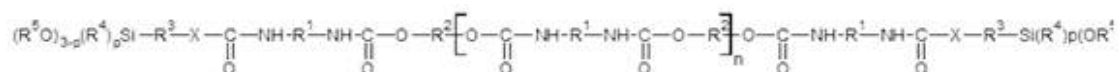
[0033] 根据特定实施方案，甲硅烷基化聚合物(A)对应于式(II')、(III')或(IV')中的一种：



(II')



(III')



(IV')

其中:

$-R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $X$ 、 $R^7$ 和 $p$ 具有与上述式(II)、(III)和(IV)中相同的含义,

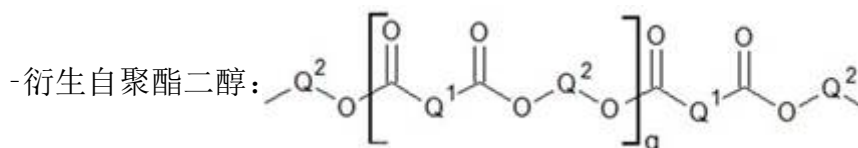
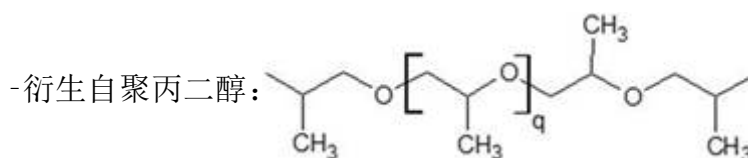
$-R^2$ 代表饱和或不饱和的、直链或支链的二价基于烃的基团,其任选包含一个或多个杂原子,例如氧、氮、硫或硅,并优选具有500 g/mol至60000 g/mol,例如1000 g/mol至30000 g/mol、更特别为15000 g/mol至50000 g/mol、更优选15000 g/mol至30000 g/mol范围内的数均摩尔质量,且

$-n$ 是大于或等于0的整数。

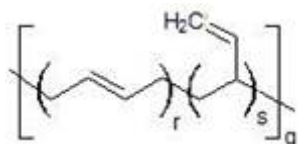
[0034] 在上文定义的式(II')、(III')或(IV')的甲硅烷基化聚合物中,当基团 $R^2$ 包含一个或多个杂原子时,所述杂原子不存在于链末端。换句话说,键合到与甲硅烷基化聚合物相邻的氧原子上的二价基团 $R^2$ 的自由价各自源自碳原子。由此,基团 $R^2$ 的主链在两个末端的每一个末端处以碳原子封端,所述碳原子由此具有自由价。

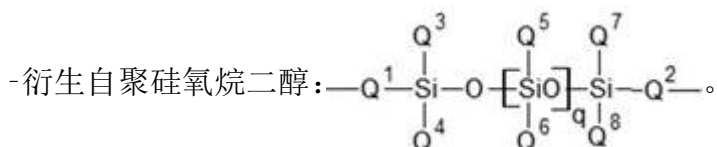
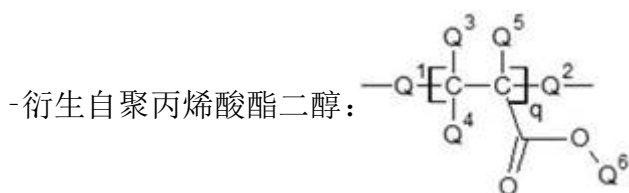
[0035] 根据一种实施方案,甲硅烷基化聚合物(A)获自多元醇,该多元醇选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚硅氧烷多元醇和聚烯烃多元醇、及其混合物,并更优选获自二醇,该二醇选自聚醚二醇、聚酯二醇、聚碳酸酯二醇、聚丙烯酸酯二醇、聚硅氧烷二醇、聚烯烃二醇、及其混合物。在上述式(II')、(III')或(IV')的聚合物的情况下,此类二醇可由式 $HO-R^2-OH$ 表示,其中 $R^2$ 具有与式(II')、(III')或(IV')中相同的含义。

[0036] 例如,在可能存在于式(II')、(III')或(IV')中的类型 $R^2$ 的基团之中,可提及以下二价基团,其中下式显示两个自由价:



-衍生自聚丁二烯二醇:





[0037] 在上式中,基团和标值具有以下含义:

-q代表使得基团 $R^2$ 的数均分子质量在500 g/mol至60000 g/mol,例如1000 g/mol至30000 g/mol、优选15000 g/mol至50000 g/mol、更优选15000 g/mol至30000 g/mol范围内的整数,

-r和s代表零或使得基团 $R^2$ 的数均分子质量在500 g/mol至60000 g/mol,例如1000 g/mol至30000 g/mol、优选15000 g/mol至50000 g/mol、更优选15000 g/mol至30000 g/mol范围内的非零整数,要理解r+s之和不为零,

- $Q^1$ 代表直链或支链的、饱和或不饱和的芳族或脂族二价亚烷基,其优选含有1至18个碳原子、更优选1至8个碳原子,

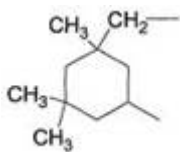
- $Q^2$ 代表直链或支链的二价亚烷基,其优选含有2至36个碳原子、更优选1至8个碳原子,

- $Q^3$ 、 $Q^4$ 、 $Q^5$ 、 $Q^6$ 、 $Q^7$ 和 $Q^8$ 彼此独立地代表氢原子或烷基、烯基或芳族基团,其优选含有1至12个碳原子、优选2至12个碳原子、更优选2至8个碳原子。

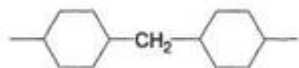
[0038] 根据依据本发明的组合物的一种实施方案,甲硅烷基化聚合物(A)使得式(II')、(III')和(IV')中出现的基团 $R^2$ 代表聚醚基团、优选聚氧化烯基团、且甚至更优选衍生自对应于上文所示的式的聚丙二醇的基团。

[0039] 根据一种实施方案, $R^1$ 选自以下二价基团之一,其中下式显示了两个自由价:

a) 衍生自异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的二价基团:



b) 衍生自二环己基甲烷二异氰酸酯(H12MDI)的二价基团



c) 衍生自甲苯二异氰酸酯(TDI)的二价基团

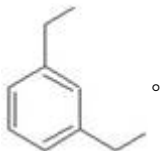


d) 衍生自二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的4,4'和2,4'异构体的二价基团



e) 衍生自六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) - (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> - 的二价基团

f) 衍生自间苯二亚甲基二异氰酸酯 (m-XDI) 的二价基团



[0040] 式 (II) 或 (II') 的聚合物可根据 EP 2336208 和 WO 2009/106699 中描述的方法获得。本领域技术人员将知晓在使用不同类型的多元醇的情况下如何调整这两篇文献中描述的制造方法。在对应于式 (II) 的聚合物之中,可提及:

-GENIOSIL® STP-E10 (可获自 WACKER): 包含两个二甲氧基类型的基团 (I) 的聚醚 (n 等于 0, p 等于 1 且 R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 代表甲基), 数均摩尔质量为 17000 g/mol, 其中 R<sup>3</sup> 代表甲基;

-GENIOSIL® STP-E30 (可获自 WACKER): 数均摩尔质量为 24000 g/mol, 这是具有两个由二甲氧基 (甲基) 甲硅烷基甲基氨基甲酸酯组成的端基的聚丙二醇, 即在式 (II') 中: n 等于 0; p 等于 1; R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 代表甲基且 R<sup>3</sup> 代表甲基;

-DESMOSEAL® S XP 2636 (可获自 BAYER): 包含两个三甲氧基类型的基团 (I) 的聚氨酯 (n 不为 0, p 等于 0, 且 R<sup>5</sup> 代表甲基), 数均摩尔质量为 27900 g/mol, 其中 R<sup>3</sup> 代表正亚丙基。

[0041] 式 (III) 或 (III') 的聚合物可根据例如 EP 1 829 928 中描述的方法通过聚醚二烯丙基醚的氢化硅烷化来获得。在对应于式 (III) 的聚合物之中,可提及:

-聚合物 MS SAX 510 (可获自 Kaneka), 对应于包含两个三甲氧基类型的基团 (I) 的聚醚 (p 等于 0, 且 R<sup>5</sup> 代表甲基), 数均摩尔质量为大约 22200 g/mol;

-聚合物 MS S303H (可获自 Kaneka), 对应于包含至少两个二甲氧基类型的基团 (I) 的聚醚 (p 等于 1, 且 R<sup>4</sup> 代表甲基), 数均分子质量为大约 16000 g/mol。

[0042] 式 (IV) 或 (IV') 的聚合物例如可通过多元醇与一种或更多种二异氰酸酯反应、随后与氨基硅烷或巯基硅烷反应来获得。EP 2 583 988 中描述了制备式 (IV) 或 (IV') 的聚合物的方法。本领域技术人员将知晓在使用不同类型的多元醇的情况下如何调整所述文献中描述的制造方法。在对应于式 (IV) 的聚合物之中,可提及:

-SPUR+® 1050MM (可获自 MOMENTIVE): 包含两个三甲氧基类型的基团 (I) 的聚氨酯 (n 不为 0, p 等于 0, 且 R<sup>5</sup> 代表甲基), 数均摩尔质量为 8475 g/mol, 其中 R<sup>3</sup> 代表正丙基;

-SPUR+® Y-19116 (可获自 MOMENTIVE): 包含两个三甲氧基类型的基团 (I) 的聚氨酯 (n 不为 0, 且 R<sup>5</sup> 代表甲基), 数均摩尔质量为 22000 g/mol, 其中 R<sup>3</sup> 代表正丙基。

[0043] 根据本发明的优选实施方案, 粘合剂组合物包含至少一种式 (II) 和/或 (II') 的甲硅烷基化聚合物或至少一种式 (III) 和/或 (III') 的甲硅烷基化聚合物。

[0044] 根据本发明的最特别优选的实施方案, 聚合物 (A) 是式 (II') 的甲硅烷基化聚合物, 其中 n 等于 0, 且 R<sup>2</sup> 是衍生自聚醚、优选衍生自聚氧化烯二醇、且甚至更特别衍生自聚丙二醇的二价基团。

[0045] 甲硅烷基化共聚物树脂 (B):

根据本发明的可热交联粘合剂组合物还包含甲硅烷基化增粘树脂 (B), 其选自甲

硅烷基化共聚物树脂(B')和甲硅烷基化共聚物树脂(B''):

-所述树脂(B')包含:

-衍生自甲硅烷基化烯烃单体、特别是衍生自甲硅烷基化(甲基)丙烯酸酯单体的重复单元(B'1);和

-一个或多个衍生自石油馏分中包含的烯烃或二烯烃单体的重复单元(B'2),该石油馏分通过裂解石脑油获得,并选自C5馏分、C9馏分、二环戊二烯及其混合物;且

-所述树脂(B'')通过树脂(B')的氢化获得。

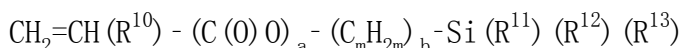
[0046] 术语“甲硅烷基化烯烃”表示包含至少一个碳-碳双键、优选为乙烯基类型的( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ),和至少一个直接键合到至少一个碳原子上的硅原子的化合物。优选地,甲硅烷基化烯烃包含恰好一个碳-碳双键、优选为乙烯基类型的,和恰好一个直接键合到至少一个碳原子上的硅原子。

[0047] 要理解的是,可使用几种如前定义的甲硅烷基化增粘树脂(B),尤其是如前定义的树脂(B')和(B'')的混合物。

[0048] 根据优选变体,甲硅烷基化共聚物树脂(B)是如前定义的树脂(B')。

[0049] 衍生出重复单元(B'1)的甲硅烷基化烯烃,特别是甲硅烷基化(甲基)丙烯酸酯优选包含至少一个烷氧基甲硅烷基。所述烷氧基甲硅烷基可包含一个或多个杂原子,优选氧,其不同于直接键合到硅原子上的氧。优选地,所述烷氧基甲硅烷基不包含任何不同于直接键合到硅原子上的氧的杂原子。

[0050] 根据优选实施方案,甲硅烷基化烯烃由下式代表:



其中:

- $\text{R}^{10}$ 代表氢原子或甲基,

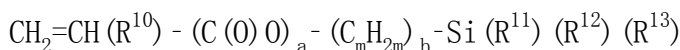
- $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 和 $\text{R}^{13}$ ,其可相同或不同,各自代表氢原子或选自包含1至20个碳原子的烷基、包含3至12个碳原子的环烷基、包含1至12个碳原子的烷氧基、包含2至12个碳原子的酰氧基、包含6至30个碳原子的芳氧基和包含1至20个碳原子的氨基的有机基团;优选地, $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 和 $\text{R}^{13}$ ,其可相同或不同,各自代表包含1至6个碳原子的烷基或包含1至6个碳原子的烷氧基,

-a和b,其可相同或不同,是等于0或1的整数,

-m是介于1和12之间、并优选介于1和6之间的整数,

要理解的是,基团 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 和 $\text{R}^{13}$ 中的至少一个代表包含1至12个碳原子、优选1至6个碳原子(特别是包含1个碳原子)的烷氧基。

[0051] 优选地,甲硅烷基化烯烃由下式代表:



其中:

- $\text{R}^{10}$ 代表氢原子或甲基,

- $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 和 $\text{R}^{13}$ ,其可相同或不同,各自代表包含1至6个碳原子的烷基或包含1至6个碳原子的烷氧基,

-a和b,其可相同或不同,是等于0或1的整数,

-m是介于1和6之间的整数,

要理解的是,基团 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 和 $R^{13}$ 中的至少一个代表包含1至6个碳原子(特别是包含1个碳原子)的烷氧基。

[0052] 此类甲硅烷基化烯烃,特别是甲硅烷基化(甲基)丙烯酸酯优选选自乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、三(2-甲氧基乙氧基)乙烯基硅烷和3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基甲基丙烯酸酯,例如乙烯基三甲氧基硅烷。

[0053] 甲硅烷基化共聚物树脂(B')优选包含数个衍生自环状或无环烯烃的重复单元(B'2),所述烯烃包含在通过裂解石脑油获得的石油馏分中。这些石油馏分选自C5馏分、C9馏分、二环戊二烯及其混合物。

[0054] C5馏分可包括例如1-戊烯、2-甲基-2-丁烯、正戊烷、丙二烯、二环戊二烯、戊间二烯、异戊二烯、环戊烯和1,3-戊二烯的烯烃。

[0055] C9馏分可包括例如苯乙烯、乙烯基甲苯、茚、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、苯、甲苯和二甲苯的烯烃。

[0056] 除上述重复单元(B'1)和(B'2)外,甲硅烷基化共聚物树脂(B')还可包含衍生自选自例如环状酸酐、C3-C20 $\alpha$ -烯烃或苯乙烯衍生物的单体的另一重复单元。

[0057] 甲硅烷基化共聚物树脂(B')可通过尤其对应于重复单元(B'1)和(B'2)的单体的共聚反应来制备,所述共聚反应对应于存在于各单体中的双键之间的加成反应。众多聚合方法可用于该目的,热聚合是更特别优选的。所述共聚反应之后还可进行氢化反应,其产物为甲硅烷基化共聚物树脂(B'')。

[0058] 关于甲硅烷基化共聚物树脂(B')及其制备的描述的更详细信息参考专利申请EP3176191、EP3480225、EP3521633和EP3647333。

[0059] 根据优选变体,甲硅烷基化共聚物树脂(B)具有介于100和5000 g/mol之间、优选介于150和2000 g/mol之间、甚至更优选介于150和500 g/mol之间的数均分子质量(Mn)。

[0060] 根据另一优选变体,甲硅烷基化增粘树脂(B)具有介于70°C和150°C之间的软化温度。

[0061] 软化温度根据标准化ASTM E 28试验来测定,其原理如下。用熔融状态的待测试树脂填充直径大约2 cm的黄铜环。在冷却至室温后,将环和固体树脂水平放置在恒温保持的甘油浴中,该甘油浴的温度可每分钟变化5°C。将直径为大约9.5 mm的钢球放置在固体树脂盘中心。软化温度是在以5°C/分钟的速率提高浴温度的阶段中,树脂盘在球的重量下屈服25.4 mm的高度时的温度。

[0062] 在可用作甲硅烷基化增粘树脂(B)的树脂之中,可提及树脂Mkorez<sup>®</sup> HRR-100,其是可获自Kolon Inc.公司的(未氢化的)树脂(B'),数均分子质量(Mn)为334 g/mol,且软化温度为100°C。

[0063] 非甲硅烷基化增粘树脂(C):

根据本发明的可热交联粘合剂组合物还包含一种(或更多种)与聚合物(A)相容的非甲硅烷基化增粘树脂(C)。

[0064] 所述树脂(C)可为与聚合物(A)相容的任何树脂。

[0065] 术语“相容性增粘树脂”是指当与式(I)的聚合物(A)以50%/50%比例混合时产生基本均质的混合物的增粘树脂。

[0066] 树脂(C)有利地选自:

- (i) 通过在傅-克催化剂的存在下聚合萜烯烃和酚获得的树脂；
  - (ii) 通过包括 $\alpha$ -甲基苯乙烯的聚合的方法获得的树脂,所述方法还可能包括与酚的反应；
  - (iii) 天然来源的松香(例如从松脂提取的松香、从树根提取的木松香)及其衍生物,其经氢化、二聚、聚合或用一元醇或多元醇(例如甘油或季戊四醇)酯化；
  - (iv) 通过获自石油馏分的含有5、9或10个碳原子的不饱和脂族烃的混合物的氢化、聚合或(与芳族烃)共聚合获得的树脂；
  - (v) 萜烯树脂(通常由萜烯烃例如单萜(或蒎烯)在傅-克催化剂存在下的聚合产生)；
  - (vi) 基于天然萜烯的共聚物(例如苯乙烯/萜烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯/萜烯和乙烯基甲苯/萜烯)；或
  - (vii) 在100℃下粘度小于100 Pa.s的丙烯酸系树脂；
- 以及这些树脂的混合物。

[0067] 此类树脂是可商购的,并且,在上文定义的类型(i)、(ii)、(iii)和(iv)的那些之中,可提及以下产品:

-类型(i)的树脂:Dertophene<sup>®</sup> 1510,可获自DRT公司,摩尔质量Mn为大约870 Da; Dertophene<sup>®</sup> H150,可获自同一公司,摩尔质量Mn等于大约630 Da; Dertophene<sup>®</sup> T105,可获自同一公司,摩尔质量Mw为大约700 Da; Sylvarez<sup>®</sup> TP 95,可获自Arizona Chemical公司,摩尔质量Mn为大约1200 Da;

-类型(ii)的树脂:Clearack<sup>®</sup> W100,可获自Cray Valley公司,其在没有酚的作用下通过 $\alpha$ -甲基苯乙烯的聚合获得,数均摩尔质量为900 Da; Sylvarez<sup>®</sup> 510,其也可获自Arizona Chemical公司,摩尔质量Mn为大约1740 Da,其生产方法还包括酚的加成;

-类型(iii)的树脂:Sylvalite<sup>®</sup> RE 100,其是可获自Arizona Chemical公司的松香与季戊四醇的酯,且摩尔质量Mn为大约1700 Da;

-类型(iv)的树脂:Picco<sup>®</sup> AR100,可获自Eastman公司,且摩尔质量Mn为大约550 g/mol。

[0068] 根据优选变体,选自类型(i)或(iv)的那些的树脂用作非甲硅烷基化增粘树脂(C)。

[0069] 交联催化剂(D):

根据本发明的可热交联粘合剂组合物还包含一种(或更多种)交联催化剂(D)。

[0070] 所述催化剂可为本领域技术人员已知用于硅烷醇缩合的任何催化剂。

[0071] 交联催化剂(D)可选自:

- (D1) 有机金属化合物,
  - (D2) 胺,和
  - (D3) 酸及其衍生物,
- 以及其混合物。

[0072] 其也可属于同一组(D1)、(D2)或(D3)的催化剂的混合物(例如几种胺的混合物),或属于选自组(D1)、(D2)和(D3)的至少两个不同组的催化剂的混合物(例如胺和有机金属化合物的混合物)。

[0073] 在本发明的上下文中,术语“有机金属化合物”表示包含有机基团和至少一种金属的化合物。在本发明的上下文中,术语“有机基团”表示包含至少一个碳原子的基团。

[0074] (D1) 有机金属化合物:

该有机金属化合物可包含有机金属化合物(包含至少一个金属-碳共价键的化合物)、金属醇盐、金属羧酸盐和具有一个或更多个有机配体的金属配位络合物。

[0075] 可提及的有机配体的实例包括乙酰丙酮化物和肟。

[0076] 该有机金属化合物的金属原子可为本领域技术人员已知的任何金属原子,并可特别选自锡、铝、锌、钴、铁、镍、铋、钛或锆。该有机金属化合物还可包含几种金属原子。

[0077] 包含至少一个金属-碳共价键的化合物:

包含至少一个金属-碳共价键的化合物(有机金属化合物)可为有机金属化合物的羧酸盐,其选自二月桂酸二丁基锡(DBTL)、二乙酸二丁基锡、二乙基己酸二丁基锡、二新癸酸二辛基锡(例如可以名称TIB KAT® 223获自TIB Chemicals公司)、二油酸二丁基锡、苄基马来酸二丁基锡、二乙酸二苯基锡、及其混合物。

[0078] 金属醇盐可选自四丁醇钛、四异丙醇钛、四丁醇锆、四异丙醇锆、及其混合物。

[0079] 金属羧酸盐可选自2-乙基己酸锌、二乙酸锌、二新癸酸锌、二-十一碳酸锌、二甲基丙烯酸锌、乙酰丙酮钴、二乙酸钴、乙酰丙酮铁、二乙酸铁、乙酰丙酮镍、二乙酸镍、乙酸铋、三辛酸铋、二新癸酸铋、二新癸酸铋锌、及其混合物。

[0080] 具有一个或更多个有机配体的金属配位络合物可选自乙酰丙酮锌、乙酰丙酮钛(例如可以名称Tyzor® AA75商购自Dorf Ketal公司)、四乙酰丙酮钛、三乙酰丙酮铝、铝螯合物,例如双(乙酰乙酸乙酯)单乙酰丙酮化物(例如可以名称K-KAT® 5218商购自King Industries公司)、四乙酰丙酮锆、二异丙氧二(乙氧乙酰乙酰)合酐、及其混合物。

[0081] (D2) 胺:

胺可为伯胺、仲胺或叔胺。

[0082] 优选地,胺选自三乙胺、三丁胺、四甲基胍、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯、N,N-双(N,N-二甲基-2-氨基乙基)甲胺、N,N-二甲基环己胺、N,N-二甲基苯胺、N-乙基吗啉、及其混合物。

[0083] (D3) 酸催化剂及其衍生物:

该酸催化剂可选自无机酸催化剂、有机酸催化剂、及其混合物。

[0084] 在无机酸催化剂之中,可提及的实例包括磷酸或正磷酸、亚磷酸、次磷酸或硫酸。

[0085] 有机酸催化剂可选自磺酸、羧酸、有机磷酸酯酸、有机膦酸酯酸、膦酸、及其混合物。

[0086] 优选地,有机和无机酸催化剂具有小于或等于6、优选小于或等于4、有利地小于或等于2、有利地小于或等于0的pKa。

[0087] 磺酸可为脂族或芳族的,任选被取代(例如被至少一个选自卤素(例如氟)、羟基、烷基、胺、及其混合物的取代基取代),并且可为单或二磺酸。

[0088] 磺酸可选自 N-烷基氨基烷基磺酸和N,N-二烷基氨基烷基磺酸(两性离子),例如2-(N-吗啉代)乙磺酸、3-(N-吗啉代)丙磺酸、4-[N-吗啉代]丁磺酸、1,4-哌嗪二乙磺酸、N-2-羟乙基哌嗪-N'-2-乙磺酸、2-(N-吗啉代)乙磺酸、N-吗啉代甲磺酸、N-(2-羟乙基)哌嗪-N'-甲磺酸、哌嗪-N,N'-双(甲磺酸)、环己基氨基甲磺酸、N-[三(羟甲基)甲基]氨基甲磺酸、

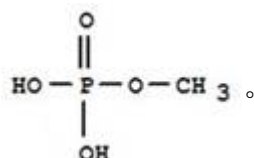


N,N-双(2-羟乙基)氨基甲磺酸;对甲苯磺酸;苯磺酸;甲磺酸;十二烷基苯磺酸;十二烷基苯二磺酸;二壬基萘二磺酸;二壬基萘磺酸;三氟甲基磺酸;及其混合物。

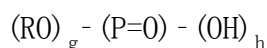
[0089] 特别地,磺酸选自对甲苯磺酸、苯磺酸、甲磺酸、十二烷基苯磺酸、十二烷基苯二磺酸、二壬基萘二磺酸、二壬基萘磺酸、三氟甲基磺酸、及其混合物。

[0090] 在羧酸催化剂之中,可提及的实例包括丙二酸、琥珀酸、马来酸、草酸、乙酸、乳酸、苯甲酸、柠檬酸、乙醇酸、及其混合物。

[0091] 在本发明的上下文中,且除非另行提及,术语“有机磷酸酯酸”表示包含至少一个-OH基团的磷酸酯。例如,磷酸甲酯是包含两个-OH基团的有机磷酸,并具有以下结构:



[0092] 特别地,有机磷酸酯酸具有下式:



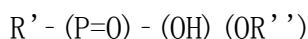
其中:

-R是有机基团,特别是选自直链或支链C1-C22烷基、环烷基、芳基、及其混合物的基团(所述烷基、环烷基和芳基任选被取代);且

-g和h是整数,其中 $g + h = 3$ 且 $h = 1$ 或 $2$ 。

[0093] 有机磷酸酯酸可选自例如C1-C22单-或二烷基磷酸酯酸及其混合物,例如磷酸丁酯、磷酸二丁酯、磷酸二(2-乙基己基)酯、磷酸2-乙基己酯、及其混合物;磷酸单或二芳基酯、及其混合物,例如磷酸单苯酯、磷酸二苯酯及其混合物;磷酸烷基苯酯;及其混合物。

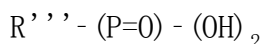
[0094] 在本发明的上下文中,且除非另行提及,术语“有机磷酸酯酸”表示具有以下通式的基于磷的化合物:



其中R'和R''是有机基团,优选彼此独立地选自直链或支链C1-C22烷基、环烷基、芳基、及其混合物(所述烷基、环烷基和芳基任选被取代)。

[0095] 在有机磷酸酯酸之中,可提及的实例包括C1-C22单烷基磷酸酯酸。

[0096] 在本发明的上下文中,且除非另行提及,术语“磷酸”表示具有以下通式的基于磷的化合物:



其中R'''是有机基团,优选选自直链或支链C1-C22烷基、环烷基、芳基、及其混合物(所述烷基、环烷基和芳基任选被取代)。

[0097] 在磷酸之中,可提及的实例包括N-烷基氨基烷基磷酸(两性离子)、N,N-二烷基氨基烷基磷酸(两性离子)、C1-C20烷基磷酸,例如甲基磷酸、乙基磷酸、丙基磷酸、丁基磷酸、叔丁基磷酸、异丁基磷酸、己基磷酸、2-乙基己基磷酸和直链或支链的高级同系物、苄基磷酸、苯基磷酸、甲苯基磷酸或二甲苯基磷酸。

[0098] 可提及的有机酸催化剂的实例包括由King Industries出售的Nacure® 155(二壬基萘二磺酸,在异丁醇中含有55%活性材料)、由King Industries出售的Nacure® 1051(二壬基萘磺酸,在2-丁氧基乙醇中含有50%活性材料)、由King Industries出售的Nacure

® 5076 (十二烷基苯磺酸, 在异丙醇中含有70%活性材料)、由King Industries出售的K-Cure® 1040 (对甲苯磺酸, 在异丙醇中含有40%活性材料)、由King Industries出售的Nacure® 4000 (单烷基和二烷基磷酸酯酸的混合物, 100%活性材料)。

[0099] 根据本发明的酸衍生物可为酸酐、酸酯或酸铵盐, 所述酸如上所述。

[0100] 酸衍生物特别是“掩蔽的”或“潜在的”酸, 其有利地使得可能通过热活化 (例如在70°C至170°C范围内的温度下、优选在90°C至120°C范围内的温度下) 或通过水解、或通过光活化、优选通过热活化来释放酸。掩蔽酸有利地使得可能释放作为具有催化活性的物类的酸。例如, 氨甲基丙醇与对甲苯磺酸之间形成的铵盐是掩蔽酸 (酸衍生物), 其通过热活化释放对甲苯磺酸。

[0101] 酸衍生物可经由本领域技术人员已知的任何手段, 从相应的酸开始, 例如通过使用典型的酸/碱反应来制备。例如, 制造酯的方法通常涉及酸化合物与包含羟基的化合物 (例如醇) 或与环氧乙烷类型的化合物的缩合。铵盐可由任何上述酸与氨或与伯、仲或叔胺来制备。胺可任选包含至少一个官能团例如羟基 (链烷醇胺)、C1-C4烷基。铵盐 (两性离子) 也可通过改变含有例如N-烷基氨基烷基膦酸、N,N-二烷基氨基烷基膦酸、N-烷基氨基烷基磺酸或N,N-二烷基氨基烷基磺酸的溶液的pH来制备。

[0102] 优选地, 该催化剂是磺酸的铵盐 (磺酸如上所述)、膦酸的铵盐 (膦酸如上所述)、有机膦酸酯酸的铵盐 (有机膦酸酯酸如上所述) 或有机磷酸酯酸的铵盐 (有机磷酸酯酸如上所述)。

[0103] 作为用于制备铵盐的胺, 可提及的实例包括2-氨基-2-甲基-1-丙醇、三乙胺、苯胺、吡啶、二甲基氨基乙醇、烷基吡啶、二异丙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、噁唑烷、双环噁唑烷、脒、二氮杂双环辛烷、胍、N-烷基吗啉、氨基吡啶、氨基烷基吡啶、氨基吡咯烷、吡唑、咪唑、吡唑、吡嗪、嘧啶、嘌呤、咪唑啉、吡唑啉、哌嗪、氨基吗啉、氨基烷基吗啉、及其混合物。优选地, 该胺是叔胺。

[0104] 可提及的酸衍生物的实例包括由King Industries出售的Nacure® 3327或Nacure® 3525 (用胺掩蔽的二壬基萘二磺酸, 在异丙醇和异丁醇中含有25%活性材料)、由King Industries出售的Nacure® 1557或Nacure® 1953 (用胺掩蔽的二壬基萘磺酸, 在丁醇和2-丁氧基乙醇的混合物中含有25%活性材料)、由King Industries出售的Nacure® 5225或Nacure® 5528或Nacure® 5925 (用胺掩蔽的十二烷基苯磺酸, 在异丙醇中含有25%活性材料)、由King Industries出售的Nacure® 2107或Nacure® 2500 (用胺掩蔽的对甲苯磺酸, 在异丙醇中含有25%或26%活性材料)、由King Industries出售的Nacure® 2501或Nacure® 2530 (用胺掩蔽的对甲苯磺酸, 在异丙醇和甲醇的混合物中含有25%活性材料)、由King Industries出售的Nacure® 4167 (用有机胺掩蔽的二烷基磷酸酯, 在异丙醇和异丁醇的混合物中含有25%活性材料)、由King Industries出售的Nacure® 4575 (用胺掩蔽的磷酸酯酸, 在甲醇和丁醇的混合物中含有25%活性材料)。

[0105] 优选地, 催化剂选自有机金属化合物 (特别是基于铝的配位络合物, 且更特别为铝螯合物)、正磷酸、有机磷酸酯酸 (优选C1-C22单-或二烷基磷酸酯酸及其混合物)、铵盐 (特别是磺酸或有机磷酸酯酸的铵盐)、及其混合物。

[0106] 甚至更优选地, 催化剂选自正磷酸、有机磷酸酯酸 (优选C1-C22单-或二烷基磷酸酯酸及其混合物)、铵盐 (特别是磺酸或有机磷酸酯酸的铵盐)。

[0107] 其它添加剂:

根据本发明的可热交联粘合剂组合物还可包含一种或更多种添加剂,其选自吸湿剂、助粘剂、增塑剂、抗氧化剂、颜料、着色剂、UV稳定剂、阻燃添加剂、填料例如基于碳酸盐的填料(例如碳酸钙类型的)、或倍半硅氧烷树脂或聚乙烯基醚化合物。

[0108] 吸湿剂(或干燥剂)例如可选自分子量小于500 g/mol的非聚合的可水解烷氧基硅烷衍生物,优选选自三甲氧基硅烷和三乙氧基硅烷衍生物。此类试剂通常可延长组合物在其使用之前的储存与运输过程中的储存寿命。例如可提及 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(例如可以商品名Silquest® A-174获自Momentive公司)、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷(例如可以名称Geniosil® XL33获自Wacker)、乙烯基三甲氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷或苯基三甲氧基硅烷。

[0109] 相对于根据本发明的组合物的总重量计,吸湿剂含量优选为小于或等于3重量%、更优选小于或等于2重量%。当其存在时,相对于根据本发明的组合物的总重量计,吸湿剂可占例如0.1重量%至3重量%或1重量%至2重量%。

[0110] 这些吸湿化合物中的一些也可充当助粘剂,特别是含有氨基、巯基或环氧基的三烷氧基硅烷。可给出的实例包括:

-由Wacker公司以名称Geniosil® GF9出售的N-(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)乙二胺,或

-由Momentive以名称Silquest A-1110出售的3-氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0111] 0.5重量%至2重量%(基于所述组合物的重量计)的量通常将是合适的。

[0112] 根据本发明的组合物还可包含增塑剂。

[0113] 作为可使用的增塑剂的实例,可使用通常用于粘合剂领域的任何增塑剂,例如邻苯二甲酸酯、苯甲酸酯、三羟甲基丙烷酯、三羟甲基乙烷酯、三羟甲基甲烷酯、甘油酯、季戊四醇酯、环烷矿物油、己二酸酯、环己基二甲酸酯、液体石蜡、天然油(任选环氧化)、聚丙烯、聚丁烯、氢化聚异戊二烯、及其混合物。

[0114] 在邻苯二甲酸酯之中,可提及的实例包括邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二异十二烷基酯、邻苯二甲酸二苳酯或邻苯二甲酸丁基苳酯。

[0115] 在苯甲酸酯之中,可提及的实例包括:新戊二醇二苯甲酸酯(例如可以名称Uniplex® 512获自Lanxess)、一缩二丙二醇二苯甲酸酯(例如可以名称Benzoflex® 9-88SG获自Eastman)、一缩二乙二醇二苯甲酸酯和一缩二丙二醇二苯甲酸酯的混合物(例如可以名称K-Flex® 850 S获自Kalama Chemical)、或一缩二乙二醇二苯甲酸酯、一缩二丙二醇二苯甲酸酯和二缩三乙二醇二苯甲酸酯的混合物(例如可以名称Benzoflex® 2088获自Eastman)。

[0116] 在季戊四醇酯之中,可提及的实例包括季戊四醇四戊酸酯(例如可以名称Pevalen™获自Perstorp公司)。

[0117] 在环己烷二甲酸酯之中,可提及的实例是1,2-环己烷二甲酸二异壬酯(例如可以名称Hexamol Dinch® 获自BASF)。

[0118] 增塑剂在根据本发明的组合物中的总含量相对于所述组合物的总重量计可在0重量%至30重量%、优选1重量%至30重量%、或甚至例如1重量%至15重量%范围内。

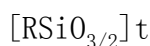
[0119] 根据本发明的组合物还可包含抗氧化剂(也由术语UV稳定剂来表示)。

[0120] 抗氧化剂是可引入以保护组合物免于与氧气反应所引起的降解的化合物,所述氧气易于通过热或光的作用形成。这些化合物可包括捕获自由基的主抗氧化剂。主抗氧化剂可单独使用或与其它助抗氧化剂或UV稳定剂组合使用。

[0121] 可提及的实例包括由BASF出售的Irganox® 1010、Irganox® B561、Irganox® 245、Irganox® 1076和Irgafos® 168。

[0122] 通常使用基于根据本发明的组合物的总重量计在0.1重量%至3重量%、优选1重量%至3重量%范围内的抗氧化剂的量。

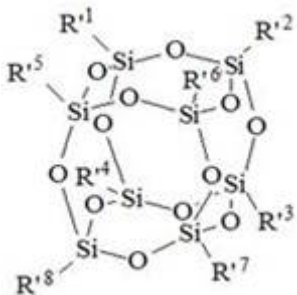
[0123] 根据本发明的组合物还可包含倍半硅氧烷树脂。该组合物随后有利地使得可能获得其机械性质,尤其在伸长率和断裂强度方面得到改善的粘合封口。倍半硅氧烷树脂是可采用多面体结构或聚合结构、具有Si-O-Si键的有机硅化合物。它们通常具有以下通式:



其中R,其性质可相同或不同,代表有机基团,且t是可在6至12范围内的整数,t优选等于6、8、10或12。

[0124] 根据一种实施方案,该倍半硅氧烷具有多面体结构(或POSS——“多面体低聚倍半硅氧烷”)。

[0125] 优选地,该倍半硅氧烷对应于以下通式(V):



(V)

其中R'<sup>1</sup>至R'<sup>8</sup>之中的每一个彼此独立地代表选自以下的基团:

-氢原子,

-选自直链或支链C1-C4烷氧基、包含1至30个碳原子的直链或支链烷基、包含2至30个碳原子的烯基、包含6至30个碳原子的芳族基团、包含3至30个碳原子的烯丙基、包含3至30个碳原子的环状脂族基团和包含1至30个碳原子的酰基的基团,和

-基团-OSiR'<sup>9</sup>R'<sup>10</sup>,其中R'<sup>9</sup>和R'<sup>10</sup>彼此独立地各自代表氢原子或选自直链或支链C1-C4烷基、直链或支链C1-C4烷氧基、C2-C4烯基、苯基、C3-C6烯丙基、环状C3-C8脂族基团和C1-C4酰基的基团;

条件是:

-基团R'<sup>1</sup>至R'<sup>8</sup>之中的至少一个基团是C1-C4烷氧基;且

-基团R'<sup>1</sup>至R'<sup>8</sup>之中的至少一个基团是苯基。

[0126] 倍半硅氧烷是已知化合物,其尤其描述在专利申请W0 2008/107331中。一些也是可商购的,由此来自Dow的产品以名称Dow Corning® 3074和Dow Corning® 3037 (CAS号 = 68957-04-0) 销售。

[0127] 可有利地使用基于根据本发明的组合物的总重量计范围为至多15重量%、优选为3重量%至10重量%的倍半硅氧烷树脂的量。

[0128] 最后,根据本发明的组合物还可包含聚乙烯基醚化合物。该组合物由此有利地具有改善的水蒸气渗透性,适于制造适用于医疗、服装或建筑应用的防水透气的自粘性制品。此类聚乙烯基醚化合物可为包含衍生自以下通式的单体的重复单元的均聚物或共聚物:



其中:

-R代表包含1至24个碳原子、优选1至10个碳原子、优选1至8个碳原子、且更优选1至4个碳原子的饱和或不饱和的、直链或支链的基团;和

-R<sup>8</sup>和R<sup>9</sup>彼此独立地代表氢原子或包含1至10个碳原子的烷基。

[0129] 在聚乙烯基醚均聚物之中,尤其可提及聚甲基乙烯基醚、聚乙基乙烯基醚、聚丁基乙烯基醚、聚异丁基乙烯基醚、聚异丙基乙烯基醚、聚丙基乙烯基醚、聚辛基乙烯基醚。

[0130] 市售聚乙烯基醚化合物可包括可获自BASF公司的Lutonal® M 40、Lutonal® A 25、Lutonal® A 50、Lutonal® A 100、Lutonal® I 30、Lutonal® I 60、Lutonal® I 60 D和Lutonal® I 65 D,以及可获自GAF公司的Gantrez® M。

[0131] 基于根据本发明的组合物的总重量计在1重量%至60重量%、优选5重量%至40重量%范围内的聚乙烯基醚化合物的量可适于使用。

[0132] 根据本发明的粘合剂组合物可为单组分粘合剂组合物或多组分(优选双组分)粘合剂组合物的形式。

[0133] I. 单组分粘合剂组合物:

根据第一实施方案,根据本发明的粘合剂组合物为单组分组合物的形式。

[0134] 根据该实施方案,所述单组分组合物通常包含:

-10重量%至90重量%、优选15重量%至80重量%、且更优选20重量%至60重量%的包含至少一个可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A);

-3重量%至50重量%、优选6重量%至35重量%的甲硅烷基化增粘树脂(B);

-15重量%至80重量%、优选20重量%至70重量%、且更优选30重量%至60重量%的非甲硅烷基化增粘树脂(C);和

-0.01重量%至10重量%、优选0.01重量%至5重量%、优选0.05重量%至4重量%、有利地为0.1重量%至3重量%、特别是0.1重量%至0.5重量%的交联催化剂(D);

这些重量百分比基于单组分组合物的总重量来表示。

[0135] 该单组分组合物可经由包括以下步骤的方法来制备:

-在排除空气的情况下,优选在惰性气氛下,将聚合物(A)与甲硅烷基化增粘树脂(B)和非甲硅烷基化增粘树脂(C),以及在适当情况下的倍半硅氧烷树脂(当其存在时)在介于50℃和180℃之间、优选介于100℃和165℃之间的温度下混合的步骤,并随后

-将所述混合物冷却至50℃至130℃范围内、且有利地70℃至100℃范围内的温度的步骤,并随后

-向所述混合物中混入交联催化剂(D)和在适当情况下的其它任选添加剂的步骤。

[0136] II. 多组分粘合剂组合物:

根据第二实施方案,根据本发明的粘合剂组合物为多组分组合物的形式,其包含:

- 组合物U(作为第一组分),其包含:
    - 如前定义的包含至少一个可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A);和
    - 如前定义的甲硅烷基化增粘树脂(B);
    - 如前定义的非甲硅烷基化增粘树脂(C);和
  - 组合物V(作为第二组分),其包含:
    - 如前定义의 交联催化剂(D);和任选的
    - 至少一种化合物(E),其选自:
      - 化合物(E1),数均分子质量在300 g/mol至100000 g/mol范围内;和
      - 化合物(E2),在20℃下的蒸汽压大于或等于0.08 kPa;
- 以及其混合物。

[0137] 根据下述制造自粘性载体的方法,所述多组分粘合剂组合物的各种组分意欲在进行交联反应时混合。

[0138] 该多组分粘合剂组合物除组合物U和V之外可包含一种或更多种附加组合物,所述附加组合物可能包含任何类型的化合物。例如,该多组分粘合剂组合物可包含附加组合物W,其包含至少一种甲硅烷基化(B)和/或非甲硅烷基化(C)增粘树脂,例如选自上述那些。根据本发明的多组分粘合剂组合物还可包含含水的组合物W。水可为液体或气体形式,或被封装、或被吸收、或被包含在组分的化学结构中。水可衍生自一种或更多种组分,所述组分随后可使水游离并可用。

[0139] 根据本发明的多组分粘合剂组合物有利地产生下述制造自粘性载体的方法的高交联速率。改善的反应性有利地使得可能避免在烘箱中处理,或减少制备自粘性载体的过程中在交联烘箱中的停留时间,并由此实现在烘箱中的短停留时间,即,例如小于5分钟、优选小于1分钟、优选小于30秒、且有利地小于10秒。根据本发明的多组分粘合剂组合物由此有利地产生高工业生产速率,而同时在交联后具有良好的自粘性质。

[0140] 包含在所述粘合剂组合物中的组合物U和V(在混合前)在储存时相对于温度和/或湿度是稳定的。随着时间的推移,更大的稳定性有利地允许更久的储存和处理,同时降低了组合物U和V在其生产和其热施加之间反应、降解或交联的风险。

[0141] 根据本发明的多组分粘合剂组合物有利地允许形成均匀的粘合剂层,其没有任何不受控制和非均质地形成颗粒或凝胶的问题,和/或有利地允许在整个载体层上均匀交联。

[0142] 该多组分粘合剂组合物可有利地包含高含量的催化剂,而不会在自粘性制品的生产过程中在粘合剂组分在其中循环的管中导致凝固成固体。

[0143] 根据甚至更优选的实施方案,根据本发明的多组分粘合剂组合物是由上述组合物U和V组成的双组分粘合剂组合物。

#### [0144] II.1. 组合物U:

组合物U通常包含:

- 10重量%至90重量%、优选15重量%至80重量%、且更优选20重量%至60重量%的包含至少一个可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物(A);
- 3重量%至45重量%、优选3重量%至30重量%、且更优选6重量%至30重量%,例如6重量%至20重量%的甲硅烷基化增粘树脂(B);
- 15重量%至80重量%、优选20重量%至70重量%、且更优选30重量%至60重量%的非甲

硅烷基化增粘树脂 (C) ;

这些重量百分比基于组合物U的总重量来表示。

[0145] 此外,组合物U还可包含一种或更多种如前所述的添加剂,其选自吸湿剂、增塑剂、抗氧化剂、颜料、着色剂、助粘剂、UV稳定剂、填料、倍半硅氧烷树脂和如前所述的聚乙烯基醚化合物。

[0146] 根据一种实施方案,组合物U包含:

-10重量%至90重量%、优选15重量%至80重量%、且更优选20重量%至60重量%的包含至少一个可水解的烷氧基硅烷基团的聚合物 (A) ;

-3重量%至30重量%、优选6重量%至20重量%的甲硅烷基化增粘树脂 (B) ;

-15重量%至80重量%、优选20重量%至70重量%、且更优选30重量%至60重量%的非甲硅烷基化增粘树脂 (C) ;

这些重量百分比基于组合物U的总重量来表示。

[0147] 根据该实施方案的组合物U还可包含一种或更多种添加剂,如先前对一般组合物U所述。

[0148] 组合物U可通过混合所述组合物U的所有组分来制备,而不考虑混入各种组分的次序。组合物U的几种组分可混合在一起,随后与所述组合物U的其它组分混合。

[0149] 该混合可在23°C至200°C范围内的温度下进行。

[0150] II.2. 组合物V:

组合物V包含:

-如前定义 的交联催化剂 (D) ;和任选的

-至少一种化合物 (E) ,其选自:

-化合物 (E1) ,数均分子质量在300 g/mol至500000 g/mol范围内;

-化合物 (E2) ,在20°C下的蒸汽压大于或等于0.08 kPa;和

-(E1) 和 (E2) 的混合物。

[0151] 根据一种实施方案,组合物V包含:

-化合物 (E1) ;

-不同的化合物 (E1) 的混合物;

-化合物 (E2) ;

-不同的化合物 (E2) 的混合物;或

-至少一种化合物 (E1) 和至少一种化合物 (E2) 的混合物。

[0152] II.2.1. 化合物 (E) :

化合物 (E) 的存在允许稀释组合物V中的交联催化剂 (D) ,并由此有利地允许提高所述组合物V的闪点。这尤其具有有利地改善制备自粘性制品的方法的安全性的效果。

[0153] 此外,存在化合物 (E) ,特别是以大于或等于组合物V的50重量%的含量,有利地使得可能在例如有机金属催化剂的使用过程中降低毒性的风险。

[0154] 此外,在组合物V中存在化合物 (E) 有利地允许更好地在双组分粘合剂组合物 (在混合组合物U和V之后获得) 中分散催化剂 (D) 。这种更好的分散有利地产生了具有均匀的粘合剂层的涂层,其不呈现任何形成损害最终涂层的光学品质的颗粒和/或凝胶的问题,或任何有碍将该涂层无缺陷地施加到要粘合的表面上 的问题。

[0155] 此外,在组合物V中存在化合物(E)有利地使得可能加入非常少量的催化剂(D)。

[0156] 化合物(E)相对于交联催化剂(D)有利地为惰性,即它们不与所述催化剂反应。

[0157] **II.2.1.1** 化合物(E1):

化合物(E1)优选具有1000 g/mol至50000 g/mol、优选1000 g/mol至20000 g/mol、特别是2000 g/mol至20000 g/mol、优选3000 g/mol至20000 g/mol,例如4000 g/mol至18000 g/mol、有利地5000 g/mol至10000 g/mol、且尤其为7000 g/mol至9000 g/mol范围内的数均分子质量。

[0158] 化合物(E1)的数均分子质量可通过本领域技术人员公知的方法,例如通过使用聚苯乙烯标样的尺寸排阻色谱法来测量。

[0159] 化合物(E1)在23℃下优选具有10 mPa.s至100000 mPa.s、特别是500至50000 mPa.s、优选500至20000 mPa.s、优选500至15000 mPa.s、有利地500至10000 mPa.s,例如1000至5000 mPa.s、优选1000至3000 mPa.s范围内的粘度。

[0160] 根据本发明,化合物(E1)可选自:

(E1-1) 多元醇;

(E1-2) 有机硅烷;

(E1-3) 增粘树脂;

(E1-4) 多元醇酯;

(E1-5) 单甲硅烷基化或二甲硅烷基化聚合物;

(E1-6) 聚醚胺;

(E1-7) 倍半硅氧烷树脂;

(E1-8) 聚乙烯基醚化合物;

以及其混合物。

[0161] 根据本发明,化合物(E1)可为反应性或非反应性化合物,也由术语反应性或非反应性稀释剂表示。术语“反应性”表示其包含至少一个在组合物U和V混合过程中可与组合物U的甲硅烷基化聚合物的烷氧基硅烷官能反应的官能。例如,多元醇、增粘树脂和多元醇酯是非反应性化合物。例如,有机硅烷和单甲硅烷基化或二甲硅烷基化聚合物是反应性化合物。

[0162] 在组合物V中使用反应性化合物(E1)有利地使得可能更好地调节混合组合物U和V之后获得的粘合剂组合物的性能。

[0163] 多元醇(E1-1):

根据一种实施方案,化合物(E1)是选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚四氢呋喃多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚碳酸酯多元醇、聚酯碳酸酯多元醇、聚缩醛多元醇、聚(酯-酰胺)多元醇、聚硫醚多元醇、聚烯烃多元醇、及其混合物的多元醇,化合物(E1)优选选自聚醚多元醇、聚酯多元醇及其混合物。

[0164] 在本发明的上下文中,术语“多元醇”表示包含至少两个羟基(OH)官能的直链或支链的、环状或无环的、饱和或不饱和的、芳族或脂族的基于烃的化合物。该多元醇可任选被官能团取代,和/或可包含一个或更多个选自醚基团(-O-)和羰基(-C(=O)O-或-OC(=O)-)的二价基团。

[0165] 该多元醇可选自二醇、三醇、及其混合物。



[0166] 根据一种实施方案,化合物(E1)是选自 $I_{OH}$ 在5至500 mg KOH/g、优选5至250 mg KOH/g、优选6至50 mg KOH/g、特别是10至28 mg KOH/g范围内的多元醇的多元醇。

[0167] 多元醇的羟值 $I_{OH}$ 代表每克多元醇的羟基官能数,并表示为羟基官能测定中使用的氢氧化钾(KOH)的当量毫克数的形式,根据标准ISO 14900:2001通过滴定法实验测定。在多元醇混合物的情况下, $I_{OH}$ 也可由每种多元醇的已知 $I_{OH}$ 值和它们在所述混合物中相应的重量含量来计算。

[0168] 聚缩醛多元醇可为例如通过二醇(例如一缩二乙二醇)与甲醛之间的反应制备的那些。聚缩醛也可通过环状缩醛的聚合来制备。

[0169] 聚烯烃多元醇可为包含羟基端基的丁二烯均聚物和共聚物。

[0170] 聚碳酸酯多元醇可为通过至少一种包含2至10个碳原子的二醇(例如1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、一缩二乙二醇或三缩四乙二醇)与至少一种包含3至20个碳原子的碳酸二芳酯(例如碳酸二苯酯)之间的反应或与光气之间的反应获得的那些。

[0171] 聚酯多元醇可为:

- 天然来源的聚酯多元醇,例如蓖麻油;

- 聚酯二醇,其衍生自至少一个内酯环(优选包含3至7个碳原子)与至少一种二醇的开环聚合,例如聚己内酯多元醇;

- 由以下物质之间的缩合产生的聚酯多元醇:

  - o至少一种二羧酸或其相应的酸酐或二酯中的至少一种;和

  - o至少一种二醇。

[0172] 可用于合成上述聚酯多元醇的二羧酸优选包含3至40个碳原子、且优选6至10个碳原子。

[0173] 优选地,可用于合成上述聚酯多元醇的二羧酸选自丙二酸、琥珀酸、富马酸、戊二酸、己二酸、1,3-或1,4-环己烷二甲酸、3-甲基-1,5-戊烷二甲酸、1,10-癸烷二甲酸、1,12-十二烷二甲酸、1,18-十八烷二甲酸、甲基四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、壬二酸、癸二酸、及其混合物。

[0174] 可用于合成上述聚酯多元醇的二醇可选自聚亚烷基二醇、聚氧化烯二醇、及其混合物,这些化合物的亚烷基(饱和)部分优选是直链或支链的,并优选包含2至40个碳原子、且优选2至8个碳原子。

[0175] 优选地,可用于合成上述聚酯多元醇的二醇选自乙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、丁二醇、丙二醇、一缩二丙二醇、三缩四乙二醇、二缩三丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、及其混合物。

[0176] 在聚酯多元醇之中,可提及的实例包括羟基官能度等于2的以下产品:

- Tone® 0240(可获自Union Carbide),其是数均分子质量为大约2000 Da、 $I_{OH}$ 等于56且熔点为大约50°C的己内酯;

- Dynacoll® 7381(可获自Evonik),其数均分子质量为大约3500 Da, $I_{OH}$ 等于30且熔点为大约65°C;

- Dynacoll® 7360(可获自Evonik),由己二酸与己二醇的缩合产生,其数均分子质量为大约3500 Da, $I_{OH}$ 等于30且熔点为大约55°C;

- Dynacoll® 7330(可获自Evonik),其数均分子质量为大约3500 Da, $I_{OH}$ 等于30且

熔点为大约85℃；

-Dynacoll® 7363(可获自Evonik),由己二酸与己二醇的缩合获得,其数均分子质量为大约5500 Da, $I_{OH}$ 等于21且熔点为大约57℃。

[0177] 在本发明的上下文中,术语“聚酯多元醇的羟基官能度”表示每摩尔聚酯多元醇的平均羟基官能数。

[0178] 聚酯多元醇可为非晶或结晶的,优选是非晶的。

[0179] 优选地,聚酯多元醇是通过己二酸与新戊二醇、乙二醇和1,6-己二醇的混合物之间、或己二酸与3-甲基-1,5-戊二醇之间的缩合反应获得的那些。

[0180] 聚醚多元醇可为二醇(例如乙二醇、丙二醇、新戊二醇)、三醇(例如甘油、三羟甲基丙烷、己烷-1,2,6-三醇)或四醇(例如季戊四醇)的氧烷基衍生物。聚醚多元醇可通过在催化剂的存在下聚合相应的环氧烷来获得。

[0181] 优选地,聚醚多元醇是聚丙二醇(或PPG),特别具有等于2或3的羟基官能度,并优选具有1至1.6、优选1至1.4范围内的多分散指数。

[0182] 在本发明的上下文中,术语“多分散指数”表示重均分子质量与数均分子质量之间的比率,尤其通过GPC测定。

[0183] 在羟基官能度等于2的聚丙二醇之中,可提及:

-Voranol® EP 1900:双官能PPG,数均分子质量为大约4008 g/mol,且羟值 $I_{OH}$ 等于28 mg KOH/g;

-Acclaim® 8200:双官能PPG,数均分子质量为8016 g/mol,且羟值 $I_{OH}$ 等于14 mg KOH/g;

-Acclaim® 12200:双官能PPG,数均分子质量为11 222 g/mol,且羟值 $I_{OH}$ 等于10 mg KOH/g;

-Acclaim® 18200:双官能PPG,数均分子质量为17 265 g/mol,且羟值 $I_{OH}$ 等于6.5 mg KOH/g。

[0184] 在羟基官能度等于3的聚丙二醇之中,可提及:

-Voranol® CP 755:三官能PPG,数均分子质量为大约710 g/mol,且羟值 $I_{OH}$ 等于237 mg KOH/g;

-Voranol® CP 3355:三官能PPG,数均分子质量为大约3544 g/mol,且羟值 $I_{OH}$ 等于47.5 mg KOH/g;

-Acclaim® 6300:三官能PPG,数均分子质量为大约5948 g/mol,且羟值 $I_{OH}$ 等于28.3 mg KOH/g。

[0185] 在本发明的上下文中,术语“聚醚多元醇的羟基官能度”表示每摩尔聚醚多元醇的平均羟基官能数。

[0186] 根据优选实施方案,聚醚多元醇具有等于2的官能度,且数均分子质量优选在3000至20000 g/mol、优选4000至19000 g/mol、特别是5000至15000 g/mol、且有利地7000至13000 g/mol范围内。

[0187] 根据优选实施方案,聚醚多元醇具有等于3的官能度,且数均分子质量优选在500至20000 g/mol、优选500至10000 g/mol、特别是500至5000 g/mol、且有利地500至4000 g/mol范围内。

[0188] 有机硅烷 (E1-2) :

根据一种实施方案,化合物 (E1) 选自有机硅烷,特别选自氨基硅烷、巯基硅烷、缩水甘油氧基硅烷、乙烯基硅烷、环氧硅烷、(甲基)丙烯酸酯硅烷、二醇氧基 (glycoxy) 硅烷、脱水硅烷、及其混合物。

[0189] 在本发明的上下文中,术语“有机硅烷”表示包含通过Si-C键键合到Si原子上的有机基团的化合物。

[0190] 优选地,有机硅烷包含至少一个、优选至少两个或甚至三个通过Si-O键连接到Si原子上的烷氧基。

[0191] 有机硅烷可为单体或低聚物。

[0192] 在有机硅烷之中,可提及的实例包括3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨丙基三甲氧基硅烷(例如可以名称Silquest® A1110获自Momentive公司)、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(例如可以名称Silquest® A-187获自Momentive公司)、3-巯基丙基三甲氧基硅烷(例如可以名称Silquest® A-189获自Momentive公司)、巯基丙基三乙氧基硅烷、巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、巯基丙基甲基二乙氧基硅烷、巯基甲基三甲氧基硅烷、巯基甲基三乙氧基硅烷、N-氨乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(例如可以名称Silquest® A-174NT获自Momentive公司)、三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯(例如可以名称Silquest® Y-11597获自Momentive公司)、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物(例如可以名称Silquest® A-1289获自Momentive公司)、双(3-三乙氧基甲硅烷基)二硫化物(例如可以名称Silquest® A-1589获自Momentive公司)、β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(例如可以名称Silquest® A-186获自Momentive公司)、双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷(例如可以名称Silquest® Y-9805获自Momentive公司)、γ-异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷(例如可以名称Silquest® A-Link 35获自Momentive公司)、(甲基丙烯酰氧基甲基)三(甲)乙氧基硅烷(例如可以名称Geniosil® XL 33或Geniosil® XL 36获自Wacker公司)、(甲基丙烯酰氧基甲基)(甲)乙基二甲氧基硅烷(例如可以名称Geniosil® XL 32或Geniosil® XL34获自Wacker公司)、(异氰酸根合甲基)甲基二甲氧基硅烷(例如可以名称Geniosil® XL 42获自Wacker公司)、(异氰酸根合甲基)三甲氧基硅烷(例如可以名称Geniosil® XL 43获自Wacker公司)、(甲基丙烯酰氧基甲基)甲基二乙氧基硅烷、2-丙烯酰氧基乙基甲基二甲氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、2-甲基丙烯酰氧基乙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三丙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙酰氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、衍生自2-甲基-1,3-丙二醇与乙烯基三甲氧基硅烷之间的反应的二醇氧基硅烷、及其混合物。

[0193] 增粘树脂 (E1-3) :

根据一种实施方案,化合物 (E1) 选自增粘树脂,特别具有100 g/mol至6000 g/mol、优选300 g/mol至4000 g/mol范围内的数均分子量。

[0194] 该增粘树脂可为例如如前定义的任何甲硅烷基化 (B) 或非甲硅烷基化 (C) 增粘树脂。

[0195] 多元醇酯 (E1-4) :

根据一种实施方案,化合物(E1)选自多元醇酯。该多元醇酯可例如通过多元醇(例如四醇,例如季戊四醇)的酯化反应来制备。

[0196] 可提及的多元醇酯的实例是四戊酸季戊四醇酯。

[0197] 单甲硅烷基化或二甲硅烷基化聚合物(E1-5):

根据一种实施方案,化合物(E1)选自单甲硅烷基化聚合物、二甲硅烷基化聚合物及其混合物。

[0198] 该二甲硅烷基化聚合物可为先前为定义甲硅烷基化聚合物(A)所提及的那些中的任一种,特别是上述式(II')、(III')或(IV')的聚合物。

[0199] 优选地,该单甲硅烷基化聚合物包含上述式(I)的基团。

[0200] 聚醚胺(E1-6):

在本发明的上下文中,且除非另行提及,术语“聚醚胺”表示包含聚醚主链和至少一个胺官能(或甚至至少两个胺官能)的化合物。

[0201] 根据一种实施方案,化合物(E1)选自聚醚胺。

[0202] 在聚醚胺之中,可特别提及由Huntsman公司出售的Jeffamine产品,例如下式的聚醚二胺: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ,具有13.49 meq/g的初级碱度(例如可以商品名Jeffamine® ED 148获自Huntsman公司)。

[0203] 倍半硅氧烷树脂(E1-7):

根据一种实施方案,化合物(E1)选自如前所述的倍半硅氧烷树脂。

[0204] 聚乙烯基醚化合物(E1-8):

根据再一实施方案,化合物(E1)选自如前所述的聚乙烯基醚树脂。

[0205] **II.2.1.2** 化合物(E2):

组合物V中包含的化合物(E)也可为在20℃下具有大于或等于0.08 kPa的蒸汽压的化合物(E2)(由术语“非反应性稀释剂”表示)。

[0206] 化合物(E2)优选在20℃下具有介于0.08 kPa和13 kPa之间、优选介于0.08 kPa和8 kPa之间、甚至更优选介于0.1 kPa和5 kPa之间的蒸汽压。

[0207] 化合物(E2)选自醇,例如异丙醇、异丁醇、丁醇、甲醇、2-丁氧基乙醇、及其混合物。

[0208] 有利地,在将粘合剂组合物施加到载体层上的过程中,化合物(E2)蒸发。

[0209] 根据优选实施方案,当组合物V中包含的交联催化剂是如上所述的酸衍生物时,化合物(E)是化合物(E1)。

[0210] 根据优选实施方案,当交联催化剂不是如上所述的酸衍生物时,化合物(E)是化合物(E1)或(E2)。

[0211] 优选地,当催化剂是无机酸,例如正磷酸时,化合物(E)不选自多元醇。

[0212] II.2.2. 组合物V的成分的重量含量:

组合物V通常包含:

-0.01重量%至100重量%的交联催化剂(D),优选1%至90%、优选5%至90%、更优选10%至80%、甚至更优选10%至70%、有利地为20%至60%、特别是20%至50%;和

-0重量%至99.99重量%的化合物(E),优选10%至99%,例如10%至95%、优选20%至90%、甚至更优选30%至80%、有利地为40%至70%;

这些重量百分比基于组合物V的总重量来表示。

[0213] 在本发明的上下文中,且除非另行提及,催化剂的质量含量为固体含量(称为活性材料)。

[0214] II.2.3. 组合物V中包含的任选添加剂:

组合物V可包含水。水可来自组合物V的化合物,和/或可被添加到组合物V中。

[0215] 相对于组合物V的总质量计,组合物V中的水含量可在0.05质量%至50质量%、优选0.1质量%至30质量%、优选0.5质量%至15质量%、有利地为0.5质量%至10质量%、特别是0.5质量%至5质量%范围内。

[0216] 根据一种实施方案,组合物V包含水,特别是当化合物(E)包含至少一种不是有机硅烷或单甲硅烷基化或二甲硅烷基化聚合物的化合物(E1)时。

[0217] 根据一种实施方案,组合物V包含水,特别是当化合物(E)是化合物(E2)时。

[0218] 根据一种实施方案,组合物V不含水。术语“不含水”表示水含量小于或等于200 ppm、优选小于或等于100 ppm、例如小于或等于50 ppm、或甚至小于或等于20 ppm。优选地,当化合物(E)包含至少一种选自有机硅烷、单甲硅烷基化或二甲硅烷基化聚合物及其混合物的化合物(E1)时,组合物V不含水。

[0219] 水含量可例如通过Karl Fischer试验根据标准ISO 760来测量。

[0220] 组合物V中所含的水可为液体或气体形式,或被封装、或被吸收、或被包含在组分的化学结构中,所述组分随后可使水游离并可用。

[0221] 水可衍生自所述组合物V的一种或更多种组分。

[0222] 组合物V可包含至少一种选自先前提及并由吸湿剂、增塑剂、抗氧化剂、颜料、着色剂、助粘剂、UV稳定剂和填料组成的组的添加剂。

[0223] 组合物V可含有选自 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{Bu}_4\text{NF}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{Et}_2\text{NSF}_3$ 、 $\text{HSO}_3\text{F}$ 、诸如包含至少一个氟基的聚醚多元醇PPG的类型的聚合物、带有至少一个Si-F键的化合物、及其混合物的化合物。

[0224] 组合物V可通过混合所述组合物的所有组分来制备,而不考虑混入各种组分的次序。组合物V的几种组分可混合在一起,随后与所述组合物V的其它组分混合。

[0225] 混合可在23°C至200°C范围内的温度下进行。

[0226] II.2.4. 组合物V的性质:

根据一种实施方案,组合物V在23°C下具有3 mPa.s至50000 mPa.s、优选600 mPa.s至25000 mPa.s、优选800 mPa.s至16000 mPa.s、有利地1000 mPa.s至5000 mPa.s,例如1100 mPa.s至2000 mPa.s、特别是1200 mPa.s至1500 mPa.s范围内的粘度。

[0227] 根据一种实施方案,组合物V在40°C至160°C、优选60°C至100°C范围内的温度下具有50 mPa.s至500000 mPa.s、优选600 mPa.s至100000 mPa.s、优选1200 mPa.s至50000 mPa.s、有利地1200 mPa.s至10000 mPa.s,例如1200 mPa.s至5000 mPa.s范围内的粘度。

[0228] 优选选择组合物V的成分,使得组合物V有利地经时稳定。优选地,组合物V使得比率 $(V_{\text{最终}} - V_{\text{初始}}) / V_{\text{初始}}$ 小于或等于30%、优选小于或等于20%、优选小于或等于10%,其中:

- $V_{\text{最终}}$ 是在40°C下加热28天后在23°C下测得的组合物V的粘度;

- $V_{\text{初始}}$ 是在所述加热之前在23°C下测得的组合物V的粘度。

[0229] 有利地选择交联催化剂(D)以便其可溶于上述化合物(E)(且在合适的情况下,倍半硅氧烷树脂),有利地形成组合物V,其尤其是在23°C下储存时或在40°C下加热28天后是均质的。术语“均质的”表示在组合物V中的催化剂与化合物C之间没有相分离(絮凝或沉

降)。

[0230] II.3. 多组分粘合剂组合物的其它特征:

根据所述多组分粘合剂组合物的优选变体,组合物V的重量除以所述多组分、优选双组分粘合剂组合物的总重量在0.02%至40%、优选0.05%至40%、优选0.05%至20%、更优选0.05%至15%范围内。

[0231] 包含在多组分粘合剂组合物中的催化剂是包含在组合物V中的交联催化剂(D)。

[0232] 根据本发明的多组分、并优选双组分粘合剂组合物中的交联催化剂(D)的总含量相对于所述双组分粘合剂组合物的总重量计可在0.01重量%至10重量%、优选0.01重量%至5重量%、优选0.05重量%至4重量%、有利地0.1重量%至3重量%、特别是0.5重量%至2重量%范围内。

[0233] 根据一种实施方案,当交联催化剂(D)选自酸及其衍生物时,其在多组分、优选双组分粘合剂组合物中的总含量相对于所述组合物的总重量计小于或等于1%、优选小于或等于0.5%、有利地小于或等于0.2%、优选小于或等于0.1%、或甚至小于或等于0.05%。

[0234] 优选地,根据本发明的粘合剂组合物包装在套件中,所述套件包含至少两个单独的隔室,即用于组合物U的第一隔室和用于组合物V的第二隔室,以及任选的用于附加组合物的其它隔室。

[0235] 套件:

本发明还涉及在两个单独的隔室中包含至少上述组合物U和组合物V的套件。隔室可为例如桶(drum)、套筒(cartridge)或袋。当多组分粘合剂组合物包含其它组合物时,它们包含在套件的其它隔室中。

[0236] 自粘性制品:

本发明的主题还是自粘性制品,其包含涂有自粘层的载体层,其特征在于所述自粘层由交联形式的根据本发明的粘合剂组合物组成。

[0237] 出于本发明的目的,术语“自粘性制品”包括任何仅通过手或一件设备的压力作用而不使用附加的胶水或粘合剂即可粘接到表面上的制品。

[0238] 自粘性制品是压敏自粘性制品。

[0239] 涂有自粘层的载体层也由术语“自粘性载体”来表示。

[0240] 这些制品尤其具有以下目标:被施加到待粘合的表面上,以便汇集、保持、固定或简单地固着、显露表格、标志、图像或信息。这些制品可用于许多领域,例如医疗领域、服装、包装、机动车辆(例如用于附着的标志、文字、内部隔音、内部装饰、乘客舱中的粘合)或建筑(例如用于隔音和隔热、窗的组装)。它们可以根据其最终应用而成型,例如为胶带形式,例如工业用胶带、自助工作用胶带或在工地上用于固定用途的胶带、单面或双面胶带,或为标签、绷带、敷料、贴片或图形膜的形式。

[0241] 根据一种实施方案,该自粘性制品是自粘性多层体系,且特别是自粘标签或胶带,其可以是单面或双面的。

[0242] 可用于载体层的材料可以是例如任何类型的刚性或柔性载体。可提及的实例包括诸如泡沫、毡、非织造载体、塑料、膜、纸或具有一层或更多层的聚合物材料的膜类型的载体,尤其是不粘性保护纸或塑料膜。

[0243] 载体层由例如选自以下的材料制成:聚烯烃,例如聚乙烯,包括高密度聚乙烯、低

密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯和线型超低密度聚乙烯；聚丙烯和聚丁烯；聚苯乙烯；天然或合成橡胶；乙烯基共聚物，例如聚氯乙烯，其可增塑或可不增塑，和聚乙酸乙烯酯；烯属共聚物，例如乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物、和乙烯/丙烯共聚物；丙烯酸系聚合物和共聚物；聚氨酯；聚醚；聚酯；及其混合物。载体层优选基于丙烯酸系聚合物、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) (其可以是取向的、非取向的或双取向的)、聚酰亚胺、聚氨酯、聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、或纸。

[0244] 根据一种实施方案，获自根据本发明的粘合剂组合物的自粘性制品包含涂有粘合剂层的永久载体层。优选地，粘合剂层还涂有不粘性保护纸或塑料膜，其优选经硅酮处理。

[0245] 根据另一实施方案，获自根据本发明的粘合剂组合物的自粘性制品包含非永久载体层，其由第一不粘性保护纸或塑料膜组成，其优选经硅酮处理，所述层涂有粘合剂层，该粘合剂层本身也可涂有第二不粘性保护纸或塑料膜。该实施方案特别适于通过粘合组装窗户，更特别适于由双层或三层窗玻璃组成的刚性面板与窗框的组装。根据这一实施方案，所述非永久载体层意在由使用者在出于组装窗户的目的而施加自粘性制品时去除。

[0246] 作为不粘性保护膜的替代，未涂有粘合剂层的永久载体层的背面可具有不粘表面，例如经硅酮处理的保护层。

[0247] 根据另一实施方案，永久载体层在两个面上均涂有粘合剂组合物，其可相同或不同，两种粘合剂组合物中的至少一种是根据本发明的，有利地致使制造“双面”胶带。

[0248] 优选地，载体层具有10 $\mu\text{m}$ 至50 mm范围内、更优选10 $\mu\text{m}$ 至20 mm范围内、优选20 $\mu\text{m}$ 至10 mm范围内、更优选20 $\mu\text{m}$ 至1 mm范围内的厚度。

[0249] 在某些特定情况下，需要在载体层上进行表面处理，以便在其上的涂布步骤的过程中提高粘合剂层的附着。

[0250] 根据本发明的自粘性制品可由此粘合两个基底。自粘性制品意在施加于其上的基底(称为“待粘合的基底”)可以是柔性的或刚性的。特别地，其可具有与上述载体层相同的柔性性质，以便以卷轴的形式卷起和包装，例如如前文所述那样。

[0251] 或者，待粘合的基底可以是刚性的。在这种情况下，该基底不能以卷轴的形式卷起和包装，例如如前文所述那样。待粘合的基底可选自例如混凝土、纸、聚烯烃类型的基底、玻璃、陶瓷和金属，尤其是铝。

[0252] 在根据本发明的自粘性制品中由交联状态的根据本发明的粘合剂组合物组成并覆盖载体层的自粘层可具有非常多变的厚度，优选在10 $\mu\text{m}$ 至5000 $\mu\text{m}$ 范围内。

[0253] 在自粘标签的情况下，10 $\mu\text{m}$ 至100 $\mu\text{m}$ 并优选20至50 $\mu\text{m}$ 范围内的厚度是更特别优选的，而对自粘胶带可能遇到3至5000 $\mu\text{m}$ 的宽得多的区间范围内的厚度。

[0254] 根据一种实施方案，自粘性制品还包含保护性不粘层(防粘衬里)。

[0255] 根据一种实施方案，在粘合剂组合物交联后，将所述不粘层施加到粘合剂层上。

[0256] 载体层可在其两个面中的一个(未涂有粘合剂层的背面)上覆盖有保护性不粘层，例如硅酮膜。以这种方式，自粘性制品可卷绕在其自身上，并随后由于粘合剂层未粘附到经硅酮处理的面上而没有任何问题地展开。

[0257] 制造自粘性制品的方法：

本发明的主题还是制造如前定义的自粘性制品的方法，所述方法的特征在于其包括：

- (a) 将如前定义的可热交联粘合剂组合物预热到介于40℃和130℃之间的温度；
- (b) 通过涂布到承载表面上施加所述组合物；
- (c) 通过加热到50℃至200℃范围内的温度使所述组合物交联；并随后
- (d) 将交联的粘合剂组合物层层压或转移到载体层上或不粘性保护膜上。

[0258] 根据第I点中描述的第一实施方案,当可热交联粘合剂组合物是单组分组合物时,则是所述单组分组合物根据步骤(a)被预热并随后根据步骤(b)被施加到承载表面上,并最终根据步骤(c)进行交联。

[0259] 根据第II点中描述的第二实施方案,当可热交联粘合剂组合物是多组分组合物且优选双组分组合物时,根据步骤(a)的预热涉及所述组合物的每种组分。

[0260] 优选地,预热涉及双组分组合物的两种组合物U和V的每一种。

[0261] 随后在预热步骤(a)之后是在40℃至130℃范围内的温度下混合组合物U和V的步骤(a'),随后根据步骤(b)将由形成的混合物产生的组合物施加到承载表面上,并随后根据步骤(c)进行交联。

[0262] 出于本发明的目的,术语“承载表面”应理解为表示涂有不粘层的带式输送机,或不粘性保护膜(“防粘衬里”),或载体层。

[0263] 在其中承载表面为不粘性保护膜的情况下,根据本发明的制造自粘性制品的方法可包括将交联粘合剂层转移到载体层上的步骤(d)。

[0264] 在其中承载表面是载体层或不粘性保护膜的情况下,根据本发明的制造自粘性制品的方法还可包括将粘合剂层层压到不粘性保护膜上的步骤(d)。

[0265] 根据本发明的优选变体,上述方法的步骤(d)在于在将交联的粘合剂层冷却至低于组成柔性载体层(其可以是塑料膜)的材料的降解温度或软化点的温度之后,将交联的粘合剂层转移到该载体层上。

[0266] 根据一种实施方案,根据本发明的制造自粘性制品的方法还包括将第二层根据本发明的粘合剂组合物涂布到载体层上的步骤(e),之后是通过加热到20℃至200℃范围内的温度来使步骤(e)中涂布的粘合剂组合物交联的步骤(f)。根据这一实施方案,获得双面自粘性制品。

[0267] 涂布步骤(b)可借助已知的涂布装置,例如唇形喷嘴或帘幕型喷嘴,或者用辊来进行。其使用10 g/m<sup>2</sup>至5000 g/m<sup>2</sup>范围内的每单位面积粘合剂组合物的重量。

[0268] 制造自粘标签所需的每单位面积粘合剂组合物的重量可在10至100 g/m<sup>2</sup>、优选20至50 g/m<sup>2</sup>范围内。制造自粘胶带所需的每单位面积重量可以在从每个面3至5000 g/m<sup>2</sup>、优选15至250 g/m<sup>2</sup>延伸的宽得多的范围内改变。

[0269] 根据一种实施方案,在步骤(c)的过程中,还对涂布的粘合剂组合物施以在潮湿气氛下的处理,所述潮湿气氛由其水分含量来表征,并且特别是在其中水分子以介于10 和 200 g/m<sup>3</sup>气体之间存在的气态环境中。

[0270] 优选地,潮湿气氛是其中2%至100%的分子是水分子、优选3%至50%、更优选3%至10%的分子是水分子的气氛。

[0271] 水分含量表示为每单位体积的水的百分比,其对应于在一个体积单位中的水分子数除以分子总数。由于这种标度的线性性质,水分含量容易通过使用例如P.I.D.(比例-积分-微分)型监控器来测量和监控。可通过将水分子数相对于分子总数的百分比乘以系数



0.622来计算该重量百分比。W. Wagner等人在“*International Steam Tables - Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97*”中描述了关于在各种环境中的水分含量的一般信息。

[0272] 热交联步骤尤其具有以下作用：在粘合剂组合物的带有可水解烷氧基硅烷端基的聚合物链之间并在大气水分的作用下产生硅氧烷类型的键，这导致形成三维聚合物网络。由此交联的粘合剂组合物特别是压敏粘合剂，其赋予用其涂布的载体层以合意的粘合力 and 粘性。

[0273] 优选地，在载体层上方或在不粘性保护层上方均匀地进行涂布，但是该涂布也可适应于最终的自粘性制品的期望形状。

[0274] 根据一种实施方案，在载体层的两个面的至少一部分上方进行粘合剂组合物的涂布。如果载体层的两个面均被涂布，则在两个面上的粘合剂组合物可相同或不同，并且在两个面上的每单位面积的重量可相同或不同。

[0275] 根据本发明的一种实施方案，自粘性制品包括在载体层的一个面的至少一部分上或者在载体层的两个面的至少一部分上的粘合剂层，所述粘合剂层任选涂有不粘性保护层。根据一种实施方案，自粘性制品包含在两个粘合剂层中的每一个上的两个不粘性保护层。在这种情况下，两个保护层可由相同或不同的材料制成和/或它们可具有相同或不同的厚度。

[0276] 根据依据本发明的制造自粘性制品的方法的优选变体，使用如前定义的多组分粘合剂组合物，借助用于热施加所述粘合剂组合物的设备 (20) 来进行通过涂布到承载表面上，例如涂布到载体层 (96) 上的施加步骤 (b)，该设备包含：

- 用于施加多组分粘合剂组合物的喷嘴 (50)；
  - 用于供给要以流体形式施加的多组分粘合剂组合物中包含的组合物U的管线 (88a)；
  - 用于供给要以流体形式施加的多组分粘合剂组合物中包含的组合物V的管线 (66a)；
  - 用于向喷嘴 (50) 供给用要以流体形式施加的多组分粘合剂组合物的管线 (88)；
- 和

- 用于至少混合多组分粘合剂组合物的组合物U和V的混合器 (30)；

所述步骤 (b) 包括：

- 向进料管线 (88a) 供应至少组合物U；
- 向进料管线 (66a) 供应至少组合物V；
- 使用混合器 (30) 至少混合多组分组合物的组合物U和组合物V；和
- 借助施加喷嘴 (50) 将混合的多组分粘合剂组合物 (80) 热施加到载体层或承载表面上。

[0277] 混合器可以是静态混合器或动态混合器。

[0278] 优选地，静态或动态混合器必须能够进行温度调节。优选地，混合器 (30) 是动态混合器，有利地允许在高剪切下混合，并获得由混合多组分组合物的至少组合物U和V产生的粘合剂组合物的更好的均质性。

[0279] 混合器 (30) 可布置在用于供给至少组合物U的管线 (88a) 和用于供给至少组合物V

的管线 (66a) 与供给管线 (88) 之间,并可允许均质混合构成多组分、尤其是双组分粘合剂组合物的组合物。

[0280] 根据本发明的方法包括使用混合器 (30) 混合多组分组合物的至少组合物U和组合物V。混合步骤可以是将组合物U与组合物V,以及任选地与多组分组合物的一种或更多种附加组合物进行混合。

[0281] 设备可包括适于放置在包含组合物U或组合物V或多组分组合物的另一附加组合物的储罐 (82) 中的加热装置 (44) 以便将所述组合物升高至泵送温度;优选地,至少将组合物U升高到介于50℃和140℃之间、优选介于80℃和120℃之间、更优选介于90℃和110℃之间的泵送温度。

[0282] 优选地,在介于50℃和140℃之间、优选介于50℃和120℃之间、更优选介于60℃和90℃之间的温度下施加多组分粘合剂组合物(在至少混合组合物U和V之后)。

[0283] 图1显示了适于实施根据本发明的制造自粘性制品的方法的设备20的一种实施方案的示意图。

[0284] 根据一种实施方案,由于至少双重供应,组合物V (66) 与组合物U (68) 分开,直到混合器 (30),该混合器 (30) 位于一方面用于至少供给组合物U的管线 (88a) 和用于至少供给组合物V的管线 (66a) 与另一方面用于供给待施加的多组分粘合剂组合物的管线 (88) 之间。换句话说,混合器 (30) 是在线的,并允许进行单独供应的组合物 (66) 和组合物 (68) 的均质混合步骤。如例如图1中所例示,在混合器 (30) 中实施将组合物V (66) 注入组合物U (68) 中以允许立即混合这些组合物。

[0285] 构成根据本发明的多组分粘合剂组合物的各种组合物可完全分开,即每种组合物被单独供应至热施加设备 (20)。特别地,在混合器 (30) 中实施组合物U (68)、组合物V (66) 和多组分粘合剂组合物的任选附加组合物的注入。

[0286] 在根据本发明的设备中,组合物U (68) 可通过加热装置 (44) 在储罐 (82) 中加热,由于与至少包含交联催化剂的组合物V (66) 分开而不会引起组合物U (68) 的交联。在以桶的形式表示的储罐 (82) 中加热特别使得可能降低组合物U (68) 的粘度,以在与分开的组合物V (66) 的任何接触之前,促进在设备 (20) 中例如借助泵 (46) 的泵送。

[0287] 该加热装置 (44) (优选为加热板) 尤其有助于使组合物U (68) 达到施加温度。该施加温度尤其对应于待施加的粘合剂组合物具有足够低的粘度以允许将混合的多组分粘合剂组合物 (80) 施加(换句话说涂布)到表面 (96) 上的温度。

[0288] 具体而言,在混合组合物V (66) 和U (68) 之后,构成多组分粘合剂组合物 (80),并可借助施加喷嘴 (50) 将其热施加到载体 (96) 上。用于施加多组分粘合剂组合物 (80) 的温度由此可对应于多组分粘合剂组合物的粘度小于或等于50 Pa.s、优选小于或等于10 Pa.s的温度。通过举例方式,多组分粘合剂组合物 (80) 在60℃至120℃范围内的施加温度下可具有 $5 \pm 1$  Pa.s的粘度。在将多组分粘合剂组合物 (80) 施加到表面 (96) 上之后,对涂布的载体 (98) 施以受控的温度,并任选施以受控的水分含量,以允许多组分粘合剂组合物交联。

[0289] 可借助于烘箱或腔室来获得受控的温度。受控温度对应于多组分粘合剂组合物 (80) 的交联温度,并且例如介于50℃和200℃之间、优选介于80℃和160℃之间、特别是介于100℃和150℃之间。

[0290] 类似地,组合物V (66) 本身也可在其与组合物U (68) 混合之前加热,而在它们混合

之前没有任何交联风险。对于根据本发明的多组分组合物的任何组合物,情况类似。

[0291] 在混合所有单独的组合物V (66) 和组合物U (68) 之前将它们加热尤其使得可能在混合器 (30) 中混合这些组分之前使它们达到施加温度而没有任何交联风险。

[0292] 根据本发明的自粘性制品最终可用于也是本发明主题的粘合方法中,其特征在于其包括以下步骤:

- a) 当存在不粘性保护层时,除去此类层;
- b) 将自粘性制品施加到产品的一个表面上;和
- c) 向所述制品施加压力。

[0293] 在步骤b) 中,施加自粘性制品,使得该制品的自粘性部分(由自粘层形成)面向产品的表面。

[0294] 根据其中自粘性制品为双面制品的实施方案,该粘合方法还包括以下步骤:其中将产品的第二表面施加到与产品的第一表面粘合的制品上,或将与产品的第一表面粘合的制品施加到产品的第二表面上。

[0295] 以下实施例仅通过例示本发明的方式给出,并且不应被解释为限制本发明的范围。

#### [0296] 实施例

以下实施例仅通过例示本发明的方式给出,并且不应被解释为限制本发明的范围。

[0297] 实施例A(参比):不含甲硅烷基化增粘树脂的基于Geniosil® STP-E30的可热交联粘合剂组合物

##### A1. 制备组合物:

通过首先将非甲硅烷基化增粘树脂Dertophene® T105引入真空下的玻璃反应器中并加热至大约160℃来制备表1中给出的组合物。随后,一旦树脂完全熔融,则加入Geniosil® STP-E30。

[0298] 将混合物在真空下搅拌15分钟,并随后冷却至90℃。随后在快速搅拌下引入催化剂(K-KAT® 5218)。将混合物保持在真空下并再搅拌10分钟。

[0299] A2. 制备以每单位面积的重量等于60 g/m<sup>2</sup>涂有交联组合物的PET载体层:

使用厚度为50μm且尺寸为20 cm×40 cm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)矩形片材作为载体层。

[0300] 将第A1点中获得的组合物预热到接近100℃的温度并引入套筒,从该套筒中挤出珠粒,该珠粒沉积在片材的平行于其宽度的边缘附近。

[0301] 然后将该珠粒中包含的组合物铺展在片材的整个表面上,以便获得厚度基本恒定的均匀的层。使用膜涂布器(也称为膜施加器)来进行此操作,并将其从片材的边缘移动到相对的边缘。由此沉积一层对应于60 g/m<sup>2</sup>的每单位面积重量的组合物,其代表接近大约60 μm的厚度。

[0302] 随后将由涂布的PET片材放置在140℃和潮湿气氛(2.4%的相对湿度)下的烘箱中5分钟以使组合物交联,并随后层压到由相同尺寸的经硅酮处理的矩形薄膜片材组成的保护性不粘层上。

[0303] 对获得的三层施以下述试验。

[0304] A3. 在不锈钢板上的180°剥离试验:

如FINAT Technical Handbook,第6版,2001中公开的FINAT方法No.1中所述,通过在不锈钢板上的180°剥离试验来评估粘合力。FINAT是自粘标签制造商和加工商国际联合会(International Federation for Self-adhesive Label Manufacturers and Converters)。该试验的原理如下:

由先前获得的三层切割矩形条带(25 mm×150 mm)形式的试样。

[0305] 将该试样在其制备后在23℃的温度和相对湿度为50%的气氛下储存7天。随后在其长度的三分之二上(在移除保护性不粘层的相应部分后)将其附着到由不锈钢板组成的基底上。使所获得的组装件在环境温度下放置20分钟。随后将其置于拉伸试验装置中,其能够从保持未固定的矩形条带末端开始以180°的角度和300 mm/分钟的分离速度进行该条带的剥离或分离。该仪器测量在这些条件下分离该条带所需的力。

[0306] 相应的结果以N/25 mm表示并显示在表1中。

[0307] A4. 在ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物)板上的180°剥离试验:

用ABS板代替不锈钢板,重复通过前述试验的粘合力评价。

[0308] 相应的结果也以N/25 mm表示并显示在表1中。

[0309] A5. 125℃下的剪切强度时间:

该试验涉及评估将A2中获得的自粘性PET载体层附着到基底上时,由该自粘性PET载体层形成的粘合封口在高温下的内聚力保持性。

[0310] 该试验根据FINAT方法No. 8测定所述粘合封口在125℃下的静态剪切强度时间。原理如下:

由A2中获得的三层切割矩形条带(25 mm×75 mm)形式的试样并在室温(23℃,50%湿度)下储存7天。

[0311] 在除去所有保护性不粘层后,将位于粘合剂条带末端的边长为25 mm的正方形部分附着到砂纸打磨过的不锈钢板上。

[0312] 借助合适的载体,将由此获得的测试板放置在125℃的烘箱中基本垂直的位置,将长度为50 mm的条带的非粘接部分放置在板下方。在热平衡后,将条带的保持未固定的部分连接到1 kg的砝码上,整个装置在整个试验期间保持在所述125℃的烘箱中。

[0313] 在该砝码的作用下,对将条带附着到板上的粘合封口施以剪切应力。为了更有效地控制该应力,实际上将测试板放置以便相对于垂直方向形成2°的角度。

[0314] 记录在该应力作用下粘合封口破坏后条带与板材分离的时间。

[0315] 结果以小时表示,显示在表1中。

[0316] A6. 引起粘合封口静态剪切破坏的温度(SAFT):

该试验附加地涉及评估将A2中获得的自粘性PET载体层附着到基底上时,由该自粘性PET载体层形成的粘合封口在高温下的内聚力保持性。

[0317] 该试验测定粘合封口在静态剪切下破坏的温度。该试验也称为剪切粘合破坏温度(SAFT)试验。

[0318] 重复前述试验A5中所述的操作,不同的是使用具有30℃初始温度的烘箱,既用于测试板的初始热平衡,也用于放置其中具有1 kg质量的整个装置。对该烘箱施以0.5℃/分钟的程序温升(Finat 8标准)。

[0319] 记录因粘合封口破坏而导致的条带与板分离的温度。

[0320] 该温度以℃表示,显示在表1中。

[0321] 实施例1和2(根据本发明):含有甲硅烷基化增粘树脂的基于Geniosil® STP-E30的可热交联粘合剂组合物

用表1中给出的组合物重复实施例A。

[0322] 这些组合物根据方案A1制备,不同的是在引入非甲硅烷基化增粘树脂的同时引入甲硅烷基化增粘树脂Mkorez® HRR-100。

[0323] 剥离、125℃剪切强度和SAFT试验的结果也显示在表1中。

[0324] 表1

成分		以重量/重量%计的量		
		实施例 A	实施例 1	实施例 2
(A)	Geniosil® STP-E30	44.38	44.38	44.15
(B)	Mkorez® HRR-100	-	9.74	16.19
(C)	Dertophene® T105	54.34	44.60	37.77
	Irganox® 1010	0.45	0.45	0.445
	Irganox® 245	0.45	0.45	0.445
(D)	K-KAT® 5218	0.38	0.38	1
在不锈钢板上的 180°剥离(N/25 mm)		24.6	22.7	23.3
在 ABS 板上的 180°剥离(N/25 mm)		20.4	19.6	19.4
125℃下的剪切强度时间(小时)		21.2	87.1	> 96
SAFT (°C)		170	195	198

对于相对于实施例A中的结果非常相似的180°剥离结果(在钢上和在ABS上二者),用实施例1和2的组合物制备的自粘性PET载体层显示了SAFT温度的显著提高(提高至少25℃)和超过四倍的125℃下剪切强度时间增加。

[0325] 这些结果因此表明,实施例1和2的组合物有利地允许形成粘合封口,其在保持其粘合力的同时,在升高的温度下表现出大大改善的内聚力。

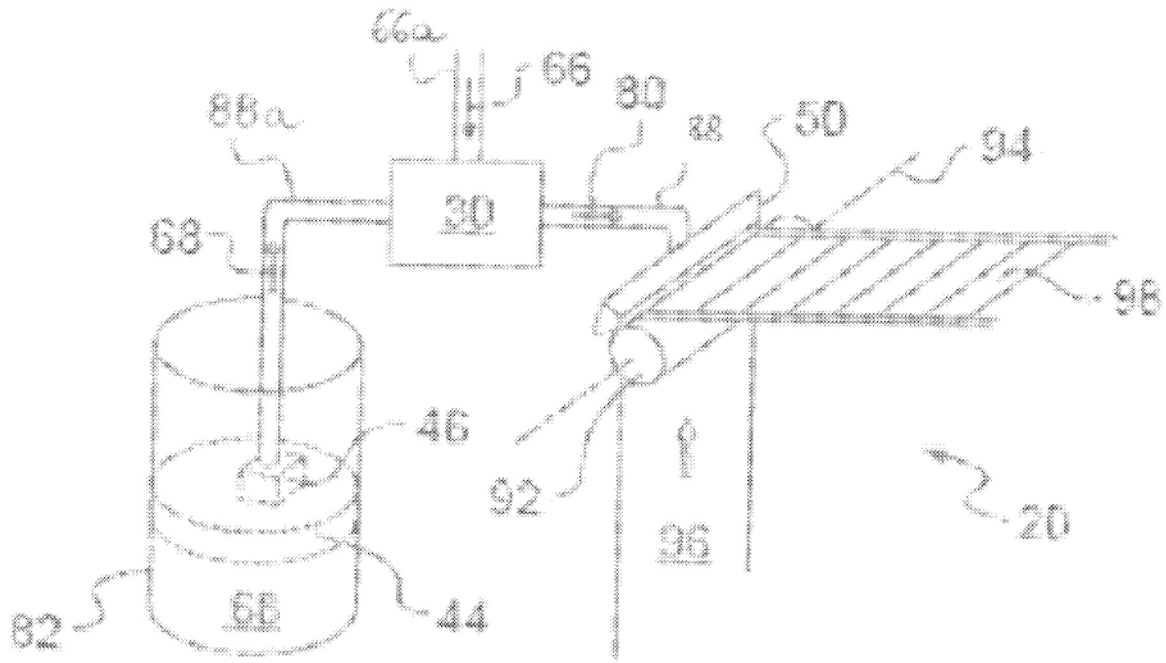


图 1