



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114829458 B

(45) 授权公告日 2023.06.02

(21) 申请号 202080086899.7

(22) 申请日 2020.12.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114829458 A

(43) 申请公布日 2022.07.29

(30) 优先权数据
62/950,788 2019.12.19 US
62/950,806 2019.12.19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2020/061979 2020.12.15

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/124113 EN 2021.06.24

(73) 专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 帕亚姆·霍达帕拉斯特
林赛·R·克吕格
克里斯蒂娜·D·科曼-埃格特

大卫·S·海斯

玛格丽特·M·谢里登

卡尔·E·本松

丹尼尔·卡瓦雅尔

克里斯塔爾·K·亨特

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 郭国清 宫方斌

(51) Int.Cl.
C08G 77/54 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)
C08L 83/16 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101346414 A, 2009.01.14
CN 105579494 A, 2016.05.11
CN 102482419 A, 2012.05.30
US 2007148474 A1, 2007.06.28
US 2008319154 A1, 2008.12.25
US 2007149745 A1, 2007.06.28

审查员 陈建军

权利要求书3页 说明书25页

(54) 发明名称

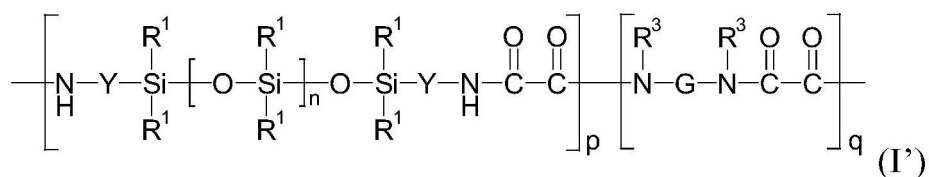
具有基于胺的端基的有机硅聚乙二酰胺共
聚物

(57) 摘要

本发明公开了包含式(I)的至少两个重复单
元的有机硅聚乙二酰胺和有机硅聚乙二酰胺-酰
肼共聚物。在该式中,每个R¹独立地为烷基、卤代
烷基、芳烷基、烯基、芳基、或者被烷基、烷氧基或
卤素取代的芳基;每个Y独立地为烷亚基、芳烷亚
基或它们的组合;每个G独立地为化学键或二价
残基,其等于式R³HN-G-NHR³的二胺减去两个-
NHR³基团;每个R³独立地为氢或烷基,或者R³与G
和与它们共同连接的氮合在一起形成杂环基团;
每个n独立地为0至300的整数;每个p独立地为1
至25的整数,并且p的平均值为1.3或更大;并且
每个q独立地为1至2的整数,并且q的平均值不大

于1.05。
$$\left[\text{N}-\text{Y}-\text{Si} \begin{matrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^1 \end{matrix} \left(\text{O}-\text{Si} \begin{matrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^1 \end{matrix} \right)_n \text{O}-\text{Si} \begin{matrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^1 \end{matrix} -\text{Y}-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \right]_p \left[\text{N}-\text{G}-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \right]_q \quad (\text{I})$$

1. 一种制备包含式I' 的至少两个重复单元的共聚材料的方法：



其中：

每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基、或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基；

每个Y独立地为烷亚基、芳烷亚基或它们的组合；

每个G独立地为化学键或二价残基，所述二价残基等于式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 的二胺减去两个 $-\text{NHR}^3$ 基团；

每个 R^3 独立地为氢或烷基，或者 R^3 与G和与它们共同连接的氮合在一起形成杂环基团；

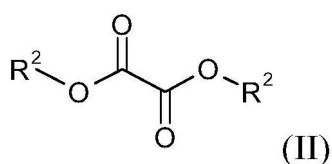
每个n独立地为0至300的整数；

每个p独立地为1至25的整数；并且

每个q独立地为1至2的整数，并且q的平均值不大于1.05，

所述方法包括：

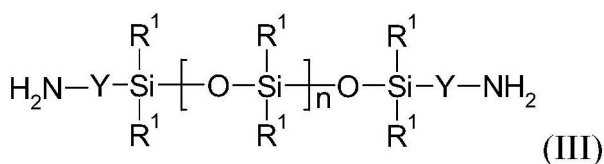
(a) 将式II的草酸酯加入溶剂中，



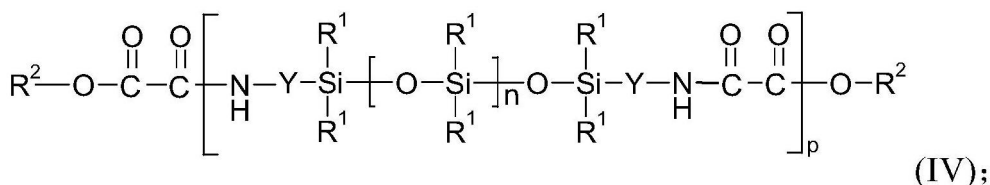
其中：

每个 R^2 独立地为烷基、卤代烷基、芳基、或者被烷基、烷氧基、卤素、烷氧羰基取代的芳基、或者通过N键合的 $\begin{array}{c} \text{N} \\ || \\ \text{R}^4-\text{C}-\text{R}^4 \end{array}$ ，其中每个 R^4 独立地为氢、烷基或芳基，或 R^4 合在一起形成环；

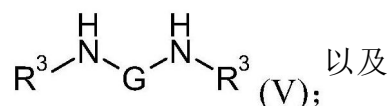
(b) 使所述草酸酯与式III的聚二有机硅氧烷二胺反应，直到基本上没有聚二有机硅氧烷二胺或草酸酯剩余，



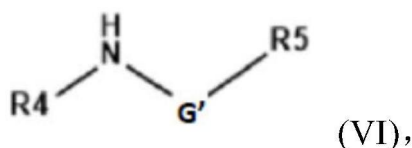
以形成式IV的反应产物，



(c) 将式V的一种或多种二胺添加至式IV的所述反应产物以形成式I' 的所述重复单元



(d) 添加式VI的一种或多种基于胺的封端剂以停止聚合并修饰式I' 的端基



其中 R^4 为氢或甲基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基、或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基; G' 为烷基 $(\text{CH}_2)_n$ 、烷基-芳基 $(\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2)$ 、芳基、杂芳基、杂环或碳环;并且 R^5 为氢、芳基、杂芳基、伯胺、仲胺、叔胺、酰胺、氨基甲酸酯或脲。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中式VI的基于胺的封端剂包括丙胺、正丁胺、叔丁胺、苯胺、2-(氨基甲基)吡啶、4-氨基吡啶、苄胺、N-乙酰乙二胺和N-(2-氨基乙基)氨基甲酸叔丁酯、它们的混合物和组合物。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述基于胺的封端剂是N-乙酰乙二胺、乙二胺和N-(2-氨基乙基)氨基甲酸叔丁酯、它们的混合物和组合物。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中式II的所述草酸酯选自酚、甲基乙基酮肟、丙酮肟和三氟乙醇的草酸酯。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述溶剂选自四氢呋喃、甲基叔丁基醚、甲苯、乙酸乙酯、二氯甲烷和氯仿。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中式III的所述聚二有机硅氧烷二胺的数均分子量为1000g/mol至20,000g/mol。

7. 根据权利要求4所述的方法,其中式III的所述聚二有机硅氧烷二胺的数均分子量为10,000g/mol至17,000g/mol。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中式II的草酸酯与式III的聚二有机硅氧烷二胺的摩尔比为至少1:0.56。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中式II的所述草酸酯在与式III的所述聚二有机硅氧烷二胺反应后被完全消耗。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法是在质子酸催化剂的存在下进行。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述催化剂包括乙酸。

12. 根据权利要求10或11所述的方法,其中在步骤(c)和步骤(d)中的至少一者期间添加所述催化剂。

13. 根据权利要求10所述的方法,其中式I'的所述共聚物包含基于所述共聚物的重量计至少95重量%的聚二有机硅氧烷链段p。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中式V的所述二胺选自1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、2-甲基-1,5-戊二胺、1,6-二氨基己烷和间二甲苯二胺。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中式III的聚二有机硅氧烷二胺与式V的所述二胺和式IV的所述封端剂的总和的摩尔比小于或等于1:0.8。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中式III的所述聚二有机硅氧烷二胺与式V的所述二

胺和式IV的所述封端剂的总和与式II的所述草酸酯的摩尔比为0.55:0.45:1。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中式III的所述聚二有机硅氧烷二胺与式V的所述二胺和式IV的所述封端剂的总和与式II的所述草酸酯的摩尔比为0.53:0.47:1。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中每个 R^1 为甲基。

19. 根据权利要求1所述的方法,其中每个Y为具有1至10个碳原子的烷亚基、与具有1至10个碳原子的烷亚基键合的苯亚基、或与具有1至10个碳原子的第一烷亚基键合并且与具有1至10个碳原子的第二烷亚基键合的苯亚基。

20. 根据权利要求1所述的方法,其中G为烷亚基、杂烷亚基、芳亚基、芳烷亚基或它们的组合。

21. 根据权利要求1所述的方法,其中每个 R^3 为氢。

22. 一种制品,所述制品包含使用根据权利要求1所述的方法形成的式I'的所述共聚物,其中所述制品为压敏粘合剂、膜、混合物或低粘性背胶。

23. 一种粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含使用根据权利要求1所述的方法形成的式I'的所述共聚物、硅酸盐增粘树脂和任选的无机粒子填料。

24. 根据权利要求23所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂是可拉伸释放的。

25. 根据权利要求23所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂组合物是可剥离的。

具有基于胺的端基的有机硅聚乙二酰胺共聚物

[0001] 相关案例

[0002] 本案涉及受让给本受让人的共同未决临时申请,即2019年12月19日提交的名称为“SILICONE POLYOXAMIDE COPOLYMERS (有机硅聚乙二酰胺共聚物)”的美国临时申请62/950788,其内容全部并入本文。

发明内容

[0003] 硅氧烷聚合物具有多种独特的特性,这些特性主要源自硅氧烷键的物理和化学特性。这些性质包括低玻璃化转变温度、热稳定性和氧化稳定性、抗紫外线辐射、低表面能和疏水性、对许多气体的高度可渗透性以及生物相容性。然而,硅氧烷聚合物通常缺乏抗拉强度。

[0004] 可以通过形成嵌段共聚物而使得硅氧烷聚合物的低拉伸强度得到改善。一些嵌段共聚物包含“软”硅氧烷聚合嵌段或链段,以及任意多种类的“硬”嵌段或链段。聚二有机硅氧烷聚酰胺、聚二有机硅氧烷聚脲和聚二有机硅氧烷聚乙二酰胺共聚物是示例性的嵌段共聚物。

[0005] 聚二有机硅氧烷-聚酰胺可通过氨基封端的有机硅与短链二羧酸的缩合反应来制备。作为另外一种选择,这些共聚物可通过羧基封端的有机硅与短链二胺的缩合反应来制备。由于聚二有机硅氧烷(如聚二甲基硅氧烷)和聚酰胺通常具有显著不同的溶解度参数,因此难以获得可产生高聚合度的制备硅氧烷基聚酰胺的反应条件,尤其是在与较大的聚有机硅氧烷链段同系物发生反应时更是如此。许多已知的基于硅氧烷的聚酰胺共聚物含有相对较短的聚二有机硅氧烷(例如聚二甲基硅氧烷)链段,如具有不超过30个二有机硅氧烷基(例如二甲基硅氧烷基)单元的链段,或者该共聚物中的聚二有机硅氧烷链段的量相对较低。也就是说,所得共聚物中聚二有机硅氧烷(如聚二甲基硅氧烷)软链段的比率(即按重量计的量)往往较低。

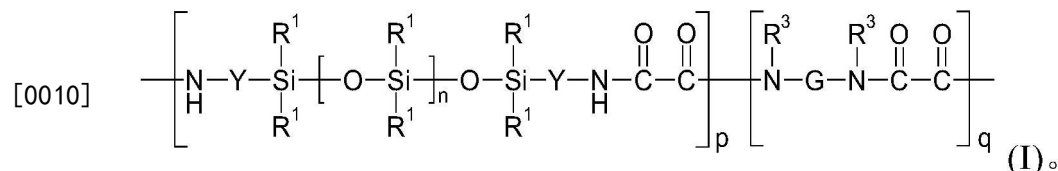
[0006] 聚二有机硅氧烷聚乙二酰胺(诸如美国专利7,501,184 (LEIR等人)中公开的那些)是另一种类型的嵌段共聚物。已知的聚二有机硅氧烷聚乙二酰胺共聚物通过将二胺(如乙二胺)与包含至少一个聚二有机硅氧烷链段和至少两个乙二酰胺基团的前体混合制备而成。所得共聚物具有交替的软聚二有机硅氧烷链段(S)和硬草酰胺链段(H)(即,共聚物为(S-H)_N型)。因此,与许多已知的聚二有机硅氧烷聚酰胺共聚物相比,这些聚二有机硅氧烷聚乙二酰胺共聚物包含较大份数的聚二有机硅氧烷链段。此类聚二有机硅氧烷聚乙二酰胺共聚物通常可经受高达250℃或更高的升高的温度,而不会有明显的降解。

[0007] 附加聚二有机硅氧烷聚乙二酰胺共聚物在美国专利号7,981,995和8,124,713 (HAYS等人)中有所描述。此类聚二有机硅氧烷聚乙二酰胺共聚物的特征在于硬链段(H)在软链段(S)之间的分布更加随机,其中硬链段的额外“运行”在所描述的应用中提供改进的特性。

[0008] 根据上文所述,本发明人认识到,尽管上文所述的交替的软和硬链段聚二有机硅氧烷聚乙二酰胺共聚物比热稳定性较差的热塑性有机硅弹性体有所改进,但有利的是具有

牢固地控制共聚物链内硬链段的分布的能力,同时加速或删除被认为是产生此类共聚物所必须的工艺步骤。此外,可通过用基于胺的端基对中间结构进行“封端”来增强所得共聚物在某些粘合剂组合物中的性能,从而允许附加施加定制和粘合剂性能改进。以封端的共聚物为特征的粘合剂组合物表现出以下性能中的至少一者:在潮湿条件下剥离粘附力改进、在潮湿条件下剪切强度改进以及对某些氟代有机硅释放材料的粘附力降低。

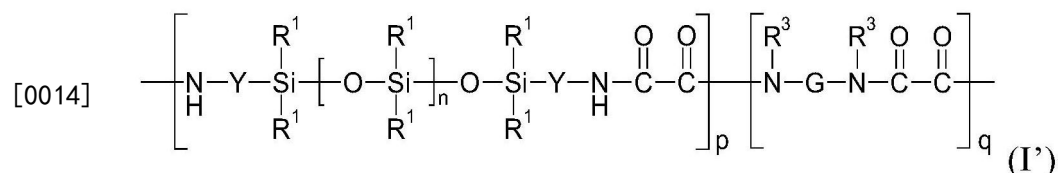
[0009] 简而言之,在一个方面,本公开提供了包含式I的至少两个重复单元的有机硅聚乙二酰胺和有机硅聚乙二酰胺-酰肼共聚物:



[0011] 在该式中,每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基、或者被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基;每个Y独立地为烷亚基、芳烷亚基或它们的组合;每个G独立地为化学键或二价残基,其等于式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 的二胺减去两个 $-\text{NHR}^3$ 基团;每个 R^3 独立地为氢或烷基,或者 R^3 与G和与它们共同连接的氮合在一起形成杂环基团;每个n独立地为0至300的整数;每个p独立地为1至25的整数,并且p的平均值为1.3或更大;并且每个q独立地为1至2的整数,并且q的平均值为1.05或更小。

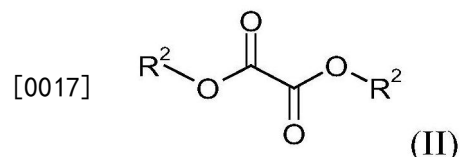
[0012] 有机硅聚乙二酰胺和有机硅聚乙二酰胺-酰肼共聚物具有硬链段和软链段两者。软链段由具有聚二有机硅氧烷链段p的基于有机硅的胺贡献。硬链段由含有链段q的草酰胺基团贡献。

[0013] 在另一方面,本公开提供了制备包含式I'的至少两个重复单元的共聚材料的方法:



[0015] 其中 R^1 、Y、G、 R^3 、n、p和q如上所定义。

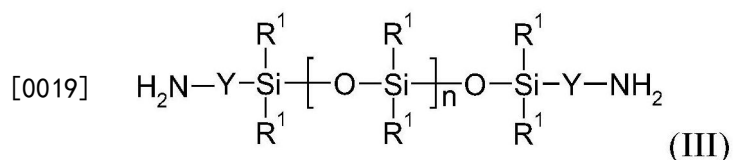
[0016] 该方法包括:(a)将式II的草酸酯添加至溶剂



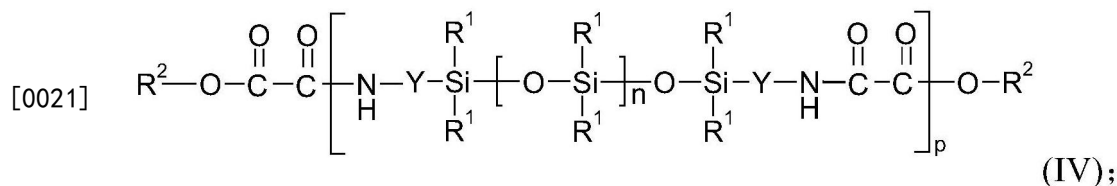
[0018] 其中每个 R^2 独立地为烷基、卤代烷基、芳基、或者被烷基、烷氧基、卤素、烷氧羰基

取代的芳基、或者通过N键合的 $\begin{array}{c} \text{N} \\ || \\ \text{R}^4-\text{C}-\text{R}^4 \end{array}$, 其中每个 R^4 独立地为氢、烷基或芳基,或 R^4 合在一起

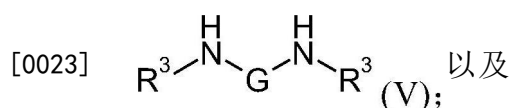
形成环;(b)使式III的聚二有机硅氧烷二胺进行反应直到基本上没有草酸酯剩余



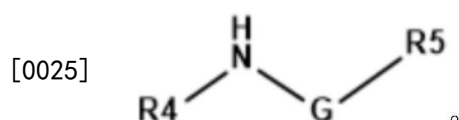
[0020] 以形成式IV的反应产物



[0022] (c) 将式V的一种或多种二胺加至式IV的反应产物以形成式I'的重复单元



[0024] (d) 以足以停止聚合的量添加式VI的一种或多种封端剂

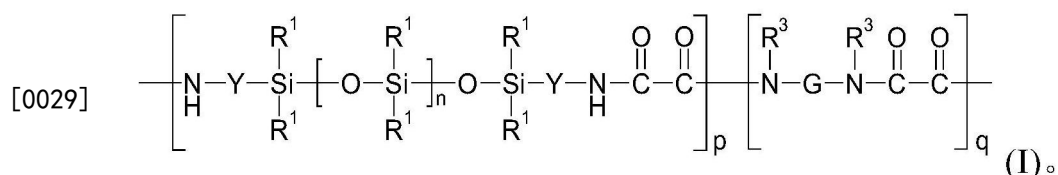


[0026] 制备聚二有机硅氧烷聚乙二酰胺共聚物的先前已知方法(诸如在美国专利号7,501,184(Leir等人)、8,764,881、7,981,985和8,124,713(Hays等人)中公开的方法)可能需要昂贵的过量草酸盐,需要在某些步骤中再结晶,或者可能导致安装和其他粘合剂施加时的不良流变特性。然而,本公开的方法可用于制备特别适用于压敏粘合剂和安装制品的共聚物,其中产生共聚物所需的步骤和原料量更少。

[0027] 本公开还提供了包含上述有机硅共聚物的粘合剂组合物。本公开的粘合剂组合物可包含有机硅聚乙二酰胺共聚物或有机硅聚乙二酰胺-酰肼共聚物、增粘树脂和任选的填料。粘合剂组合物可为压敏粘合剂组合物和热活化粘合剂中的至少一种,这些术语如下文所定义。在一些实施方案中,粘合剂组合物包含下列中的至少一种:有机硅聚乙二酰胺或有机硅聚乙二酰胺-酰肼共聚物、硅酸盐增粘树脂和任选的无机粒子填料。粘合剂组合物可以是拉伸释放或剥离释放的,并且可能是无损坏的。

具体实施方式

[0028] 本公开的有机硅聚乙二酰胺和有机硅聚乙二酰胺-酰肼共聚物包含式I的至少两个重复单元:



[0030] 在该式中,每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基、或者被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基;每个Y独立地为烷亚基、芳烷亚基或它们的组合;每个G独立地为化学键或二价残基,其等于式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 的二胺减去两个 $-\text{NHR}^3$ 基团;每个 R^3 独立地为氢或烷

基,或者 R^3 与G和与它们共同连接的氮合在一起形成杂环基团(例如, $R^3HN-G-NHR^3$ 为哌嗪等);每个n独立地为0至300的整数;每个p独立地为1至25的整数,并且p的平均值为1.3或更大;并且每个q独立地为1至2的整数,并且q的平均值为1.05或更小。

[0031] 适用于式I中的 R^1 的烷基基团通常具有1至10个、1至6个、或1至4个碳原子。示例性烷基基团包括但不限于甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基和异丁基。适用于 R^1 的卤代烷基基团常常只有对应烷基基团的被卤素替代的氢原子的一部分。示例性卤代烷基基团包括具有1至3个卤素原子和3至10个碳原子的氯代烷基基团和氟代烷基基团。适于 R^1 的烯基基团常常具有2至10个碳原子。示例性烯基基团常常具有2至8个、2至6个、或2至4个碳原子,诸如乙烯基、正丙烯基和正丁烯基。适用于 R^1 的芳基基团通常具有6至12个碳原子。苯基为示例性芳基基团。芳基基团可为未取代的或被烷基(例如,具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基)、烷氧基(例如,具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷氧基)或卤素(例如,氯、溴或氟)取代。适用于 R^1 的芳烷基基团通常含有具有1至10个碳原子的烷亚基基团和具有6至12个碳原子的芳基基团。在一些示例性芳烷基基团中,芳基基团为苯基,并且烷亚基基团具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子(即芳烷基的结构为烷亚基-苯基,其中烷亚基键合到苯基基团)。

[0032] 在一些实施方案中,在式I的一些重复单元中,至少40%、优选至少50%的 R^1 基团为甲基。例如,至少60%、至少70%、至少80%、至少90%、至少95%、至少98%或至少99%的 R^1 基团可为甲基。其余的 R^1 基团可选自具有至少两个碳原子的烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基,或者被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基。

[0033] 化学式I中的每个Y独立地为烷亚基、芳烷亚基或它们的组合。合适的烷亚基基团通常具有至多10个碳原子、至多8个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子。示例性烷亚基基团包括甲亚基、乙亚基、丙亚基、丁亚基等等。适宜的芳烷亚基基团通常包含与具有1至10个碳原子的烷亚基基团键合的具有6至12个碳原子的芳亚基基团。在一些示例性芳烷亚基基团中,芳亚基部分为苯亚基。即,二价芳烷亚基基团为苯亚基-烷亚基,其中苯亚基键合到具有1至10个、1至8个、1至6个或1至4个碳原子的烷亚基。如本文中相对于基团Y所用的“它们的组合”是指选自烷亚基基团和芳烷亚基基团的两个或更多个基团的组合。组合可以是例如键合到单个烷亚基的单个芳烷亚基(例如烷亚基-芳亚基-烷亚基)。在一个示例性烷亚基-芳亚基-烷亚基组合中,芳亚基为苯亚基,并且每个烷亚基具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子。

[0034] 式I中的每个G独立地为化学键或残基单元,其等于式 $R^3HN-G-NHR^3$ 的二胺化合物减去两个氨基基团(即, $-NHR^3$ 基团)。当G为化学键时,共聚物为有机硅聚乙二酰胺-酰肼。在一些实施方案中,G为化学键,并且每个 R^3 为氢。

[0035] 当G为残基单元时,共聚物为有机硅聚乙二酰胺。二胺可具有伯氨或仲氨基基团。基团 R^3 为氢或烷基(例如,具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子的烷基),或者 R^3 与G以及它们共同连接的氮合在一起形成杂环基团(例如, $R^3HN-G-NHR^3$ 为哌嗪)。在大多数实施方案中, R^3 是氢或烷基。在许多实施方案中,二胺的两个氨基基团都是伯氨基基团(即, R^3 基团均为氢),并且二胺具有式 $H_2N-G-NH_2$ 。

[0036] 在一些实施方案中,G为烷亚基、杂烷亚基、芳亚基、芳烷亚基或它们的组合。合适的烷亚基常常具有2至10个、2至6个或2至4个碳原子。示例性烷亚基基团包括乙亚基、丙亚

基、丁亚基等等。合适的杂烷亚基常常为聚氧化烷亚基,诸如具有至少2个乙亚基单元的聚氧化乙亚基、具有至少2个丙亚基单元的聚氧化丙亚基或它们的共聚物。合适的芳烷亚基基团通常含有键合到具有1至10个碳原子的烷亚基基团的具有6至12个碳原子的芳亚基基团。一些示例性芳烷亚基基团为苯亚基-烷亚基,其中苯亚基键合到具有1至10个碳原子、1至8个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷亚基。本文结合基团G所用的“它们的组合”是指选自烷亚基、杂烷亚基、芳亚基和芳烷亚基的两个或更多个基团的组合。组合可为例如键合到烷亚基的芳烷亚基(例如烷亚基-芳亚基-烷亚基)。在一个示例性烷亚基-芳亚基-烷亚基组合中,芳亚基为苯亚基,并且每个烷亚基具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子。

[0037] 式I中的每个下标n独立地为0至300的整数。例如,下标n可为至多275、至多250、至多200、至多100、至多80、至多60、至多40、至多20或至多10的整数。n的值常常为至少1、至少2、至少3、至少5、至少10、至少20或至少40。例如,下标n可以在40至300、1至300、1至200、1至100、1至80、1至40、或1至20的范围内。

[0038] 每个下标p独立地为1至25的整数。例如,p的值常常为至多9、至多8、至多7、至多6、至多5、至多4、至多3或至多2的整数。p的值可以在1至8、1至6或1至4的范围内。p的平均值为1.3或更大。

[0039] 软链段(p)往往以数均分子量的多峰分布存在于式I的共聚物中。

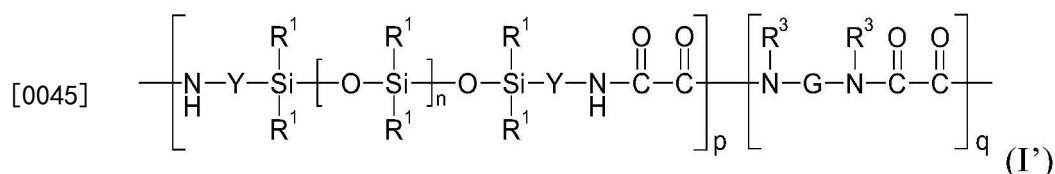
[0040] 每个下标q独立地为1至2的整数,并且基本上每个q为1。在一些实施方案中,每个下标q为整数1。q的平均值为1.05或更小。不希望受理论束缚,平均值q为1.05或更少限制硬链段中交联的数量,从而使本公开的共聚物维持在胶凝点以下。此类共聚物在粘合剂组合物中的使用可导致剪切强度增强和对目标粘附体的剥离粘附力提高中的至少一者。

[0041] 未能将q保持为平均值1.05或更小可能导致硬链段的太多运行(即,其中q为2或更大),从而导致对于某些应用来说过于僵硬和不太理想的粘合剂组合物。此类组合物可能不够发粘和/或可能不能在表面上充分润湿。q的平均值大于1.05的粘合剂组合物对于下文更深入描述的安装应用可能特别不理想。

[0042] q和p的值可通过在产生式I'的共聚物时用于制备以下式IV的前体的组分的比率来控制。式III的聚二有机硅氧烷二胺中足够摩尔量的氨基基团(例如,实现与式II的草酸酯化合物的摩尔比为至少0.56:1所需的量)往往有利于形成式IV的前体,该前体当转入式I'的共聚物时,会导致大部分化合物的q等于1(即,使得q的平均值为1.05或更小)。此外,有机硅胺与草酸酯的摩尔比(即化学计量比)为至少0.56:1可帮助确保p大于或等于1.3。

[0043] 式I的共聚物中总胺与草酸酯的摩尔比通常为约0.96:1.04。对于在下文进一步详细描述的用式VI的基于胺的端基进行封端的实施方案,总胺与草酸酯的摩尔比通常为约1.07:1。将总胺增加到1.04以上往往会停止聚合并且确保添加所需的端基架构。沿共聚物材料的主链的所有或几乎所有羰基氨基基团都为乙二酰胺基团(即,- (CO) - (CO) -NH-基团)的一部分。即,沿共聚材料的主链的任何羰基基团与另一个羰基基团键合,并且为乙二酰基基团的一部分。更具体地讲,本公开的共聚物具有多个氨基乙二酰胺基基团。

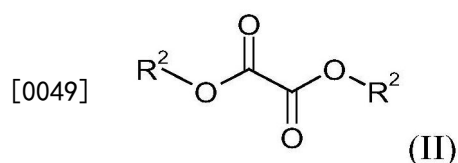
[0044] 可根据本公开的方法制备本公开的有机硅聚乙二酰胺和有机硅聚乙二酰胺-酰肼共聚物(以及其他有机硅聚乙二酰胺和有机硅聚乙二酰胺-酰肼共聚物)。以下方法可用于制备包含式I'的至少两个重复单元的共聚材料:



[0046] 其中每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基；每个Y独立地为烷亚基、芳烷亚基或它们的组合；每个G独立地为化学键或二价残基，其等于式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 的二胺减去两个 $-\text{NHR}^3$ 基团；每个 R^3 独立地为氢或烷基，或者 R^3 与G和与它们共同连接的氮合在一起形成杂环基团；每个n独立地为0至300的整数；每个p独立地为1至25的整数，并且p的平均值为1.3或更大；并且每个q独立地为1至2的整数，其中q的平均值为1.05或更小。

[0047] R^1 、Y、G和 R^3 的合适示例与以上针对式I描述的相同。

[0048] 本公开的方法的第一步包括将式II的草酸酯添加到溶剂中



[0050] 其中每个 R^2 独立地为烷基、卤代烷基、芳基、或者被烷基、烷氧基、卤素、烷氧羰基取代的芳基、或者通过N键合的 $\begin{array}{c} \text{N} \\ || \\ \text{R}^4 \end{array} \text{R}^4$ ，其中每个 R^4 独立地为氢、烷基或芳基，或 R^4 合在一起形成环。

[0051] 在式II的草酸酯中的两个 R^2 基团可相同或不同。在一些方法中，这两个 R^2 基团不同，并且与下式III的聚二有机硅氧烷二胺的反应性不同。

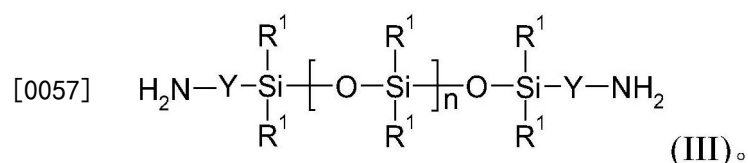
[0052] 用于 R^2 的合适的烷基和卤代烷基通常具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子。虽然可使用叔烷基（例如叔丁基）和卤代烷基基团，但是通常存在直接与相邻的氧基连接（即键合）的伯碳原子或仲碳原子。示例性的烷基基团包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和异丁基。示例性的卤代烷基包括氯烷基和氟烷基，其中相应烷基上的一些（但非所有）氢原子被卤原子置换。例如，氯烷基或氟烷基可以是氯甲基、2-氯乙基、2,2,2-三氯乙基、3-氯丙基、4-氯丁基、氟甲基、2-氟乙基、2,2,2-三氟乙基、3-氟丙基、4-氟丁基等。适于 R^2 的芳基包括具有6至12个碳原子的那些，例如苯基。芳基可以是未取代的，或被烷基（例如具有1至4个碳原子的烷基，如甲基、乙基或正丙基）、烷氧基（例如具有1至4个碳原子的烷氧基，如甲氧基、乙氧基或丙氧基）、卤素（如氯、溴或氟）或烷氧羰基（例如具有2至5个碳原子的烷氧羰基，如甲氧基羰基、乙氧基羰基或丙氧基羰基）取代。

[0053] 式II的草酸酯可例如通过使式 $\text{R}^2\text{-OH}$ 的醇与草酰二氯反应制得。市售的式II草酸酯（如得自Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI) 以及VWR International (Bristol, CT)）包括但不限于草酸二甲酯、草酸二乙酯、草酸二正丁酯、草酸二叔丁酯、草酸二苯酯、草酸二（五氟苯基）酯、草酸-1-（2,6-二氟苯基）-2-（2,3,4,5,6-五氯苯基）酯和草酸二（2,4,6-三氯苯基）酯。

[0054] 特别可用的式II的草酸酯包括例如酚、甲基乙基酮肟、丙酮肟和三氟乙醇的草酸酯。后一种草酸酯目前特别优选。

[0055] 合适的溶剂包括例如四氢呋喃、甲基叔丁醚、甲苯、乙酸乙酯、二氯甲烷、氯仿等，或不会妨碍所需反应的任何溶剂。

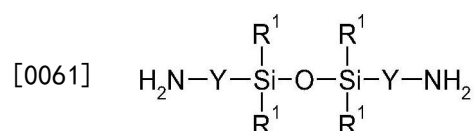
[0056] 在将草酸酯添加至溶剂中时或之后，加入式III的聚二有机硅氧烷二胺并使其与下式的草酸酯反应：



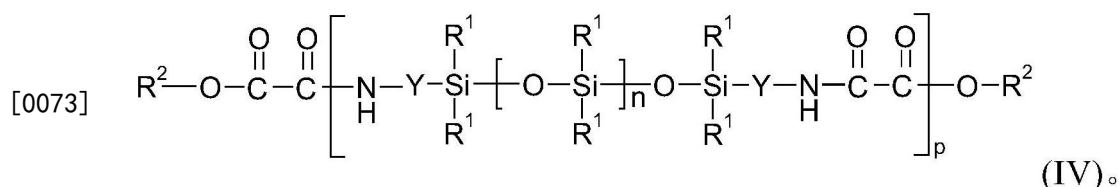
[0058] 式II的草酸酯与式III的聚二有机硅氧烷二胺的摩尔比被控制为至少1:0.56。在典型的观察下，至少1:0.56的摩尔比可确保式II的草酸酯在反应中被完全消耗。如本文所用，“完全消耗”及其变体意指最初添加到溶剂中的草酸酯的不大于5%仍然可用于反应，例如通过气相色谱法检测的。换句话说，最初添加到溶剂中的草酸酯的至少95%、至少96%、至少97%、至少98%、至少99%或至少99.5%在反应期间被转化。不希望受理论束缚，式II的草酸酯的完全消耗有助于通过限制用于产生硬链段“运行”的可用键合点（即，其中q等于2）来实现将式I中的q维持为接近1。

[0059] 可通过任何已知的方法和合适的分子量（诸如在1,000g/mol至20,000g/mol范围内的数均分子量）来制备式III的聚二有机硅氧烷二胺。在一些目前优选的实施方案中，式III的聚二有机硅氧烷二胺的数均分子量为约1,000g/mol至约15,000g/mol，并且在其他目前优选的实施方案中，式III的聚二有机硅氧烷二胺的数均分子量为约10,000g/mol至约15,000g/mol。本发明人发现，与以例如25,000g/mol或更大的数均分子量开始相比，以数均分子量小于20,000g/mol的式III的聚二有机硅氧烷二胺开始会允许本公开的共聚物中硬链段的总数相对更大。不希望受理论束缚，共聚物中的硬链段数量不足（如当以数均分子量大于约23,000g/mol的式III的聚二有机硅氧烷二胺开始时的典型情况）往往会降低此类粘合剂的剪切保持强度和其他性能特性。此外，所得组合物难以涂覆在许多期望的背衬和其他基底上。适合的聚二有机硅氧烷二胺以及聚二有机硅氧烷二胺的制备方法在（例如）美国专利No.3,890,269 (Martin)、4,661,577 (Jo Lane等人)、5,026,890 (Webb等人)、5,276,122 (Aoki等人)、5,214,119 (Leir等人)、5,461,134 (Leir等人)、5,512,650 (Leir等人)和6,355,759 (Sherman等人)中有所描述。一些聚二有机硅氧烷二胺可从例如宾夕法尼亚州莫里斯维尔的Gelest公司 (Gelest Inc., Morrisville, PA) 商购获得。

[0060] 可使用在美国专利号5,214,119 (Leir等人)、5,461,134 (Leir等人)和5,512,650 (Leir等人)中描述的方法来制备分子量大于5,000g/mol的聚二有机硅氧烷二胺。所述方法中的一种涉及在反应条件和惰性气氛下，混合以下物质：(a) 下式的胺官能团末端封阻剂，

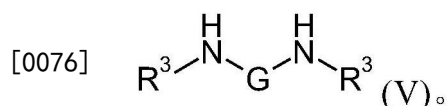


[0062] 其中Y和R¹与式I'中所定义的相同；(b) 足以与所述胺官能团末端封阻剂反应以形成分子量小于2,000克/摩尔的聚二有机硅氧烷二胺的环状硅氧烷；和(c) 下式的无水氨基烷基硅烷醇盐催化剂：

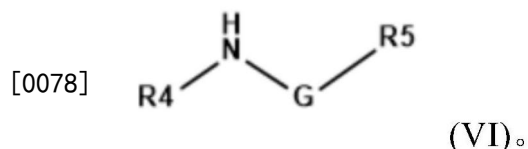


[0074] 所得反应混合物包含一些酯基封端的聚二有机硅氧烷二胺,其中p取决于使用的草酸酯的量和使用的溶剂的性质。反应混合物通常含有例如按气相色谱法测定不超过痕量(即,小于初始量的5%)的式II的未反应草酸酯。

[0075] 接下来,将式V的一种或多种二胺添加至式IV的反应产物以形成式I'的重复单元



[0077] 该二胺通常以消耗掉几乎所有剩余酯基所需的量添加。该反应通常在催化剂的存在下执行,但该反应也可在不存在催化剂的情况下进行。合适的催化剂包括质子酸催化剂,诸如乙酸。在该阶段消耗所有剩余酯基对于一些具体实施而言可能是足够的,特别是在式V的二胺为乙二胺(EDA)的情况下。然而,如果用与式V的二胺不同的式VI的基于胺的试剂进行封端,那么一些剩余酯基对于封端剂作为端基添加到式I'的共聚物上是必需的。接下来,将式VI的一种或多种基于胺的封端剂添加到式IV的前体和式V的二胺的反应中,



[0079] 还可在存在或不存在质子酸催化剂的情况下进行基于胺的封端剂的添加。

[0080] 式III的聚二有机硅氧烷二胺与式V的二胺和式VI的基于胺的封端剂的摩尔比(即,胺摩尔比)通常小于或等于约1:0.8。胺摩尔比被选择为使得式I'的共聚物中总胺与酯的摩尔比大于约1.0:1.0(即,0.99:1至1.07:1.0)。所添加的式V的二胺的量被选择为使得式I'的共聚物中总胺与酯的摩尔比小于约1.0:1.0(即,0.95:1至0.99:1.0)。改变胺摩尔比可用于例如改变整体分子量和硬链段“运行”的数量,这可影响所得共聚物的流变特性。另外,改变摩尔比可用于提供含有乙二酰胺的端基或氨基端基,这取决于哪种反应物的摩尔含量过量。

[0081] 在该阶段添加的基于胺的封端剂的量被选择为使得式I'的共聚物的聚合停止,并且所有剩余酯基都被替换。当式I'的共聚物中总胺与酯的摩尔比大于约1.04:1.0时,聚合往往会停止。在功能上,所添加的封端剂的量取决于在前一阶段添加的式V的二胺的量。例如,如果二胺的添加使胺:酯的比率达到0.97:1.0,则将按足以将该比率修改为至少1.04:1(如果不是1.07:1.0的话)的量来添加封端剂。

[0082] 式V的二胺有时划归为有机二胺。有机二胺包括例如选自烷亚基二胺、杂烷亚基二胺、芳亚基二胺、芳烷亚基二胺或烷亚基-芳烷亚基二胺的那些。所述二胺仅具有两个氨基,以使得所得聚二有机硅氧烷聚乙二酰胺和聚乙二酰胺-酰肼为直链嵌段共聚物,其通常为弹性体,在升高的温度下熔化,并且可溶于一些常见有机溶剂中。该二胺不含具有多于两个伯胺基或仲胺基基团的多胺。可提供不与式IV的反应产物发生反应的叔胺。另外,在某些实施方案中,二胺可不含任何羰基氨基基团;也就是说,该二胺不为酰胺。

[0083] 示例性的聚氧化烯二胺(即G为杂烷亚基,其中杂原子为氧)包括但不限于可从Huntsman(The Woodlands,TX)商购获得的以下商品名称的那些:JEFFAMINE D-230(即平均分子量为230克/摩尔的聚氧丙烯二胺)、JEFFAMINE D-400(即平均分子量为400克/摩尔的聚氧丙烯二胺)、JEFFAMINE D-2000(即平均分子量为2,000克/摩尔的聚氧丙烯二胺)、JEFFAMINE HK-511(即平均分子量为220克/摩尔,同时具有氧乙烯基团和氧丙烯基团的聚醚二胺)、JEFFAMINE ED-2003(即平均分子量为2,000克/摩尔的聚环氧丙烷封端的聚乙二醇)和JEFFAMINE EDR-148(即三乙二醇二胺)。

[0084] 示例性烷亚基二胺(即,G为烷亚基)包括但不限于乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺、2-甲基戊甲亚基-1,5-二胺(即,可商购自DuPont(Wilmington,DE),商品名为DYTEK A)、1,3-戊二胺(可商购自DuPont,商品名为DYTEK EP)、1,4-环己二胺、1,2-环己二胺(可商购自DuPont,商品名为DHC-99)、4,4'-二(氨基环己基)甲烷和3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺。

[0085] 示例性的芳亚基二胺(即G为芳亚基,如苯亚基)包括(但不限于)间苯二胺、邻苯二胺和对苯二胺。示例性的芳烷亚基二胺(即G为芳烷亚基,如烷亚基-苯基)包括(但不限于)4-氨基甲基苯胺、3-氨基甲基苯胺和2-氨基甲基苯胺。示例性的烷亚基-芳烷亚基二胺(即G为烷亚基-芳烷亚基,如烷亚基-苯亚基-烷亚基)包括但不限于4-氨基甲基-苄胺、3-氨基甲基-苄胺和2-氨基甲基-苄胺。

[0086] 示例性的胍(即,G为化学键)包括但不限于胍和N,N'-二氨基哌嗪。

[0087] 在一些优选实施方案中,式V的二胺选自1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、2-甲基-1,5-戊二胺、1,6-二氨基己烷和间二甲苯二胺组成的组。在目前优选的具体实施中,式V的二胺是1,2-二氨基乙烷。

[0088] 在式VI的基于胺的封端剂中, R^4 为氢或甲基;卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基、或者被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基;G为烷基(CH_2) $_n$ 、烷基-芳基(CH_2 -Ar- CH_2)、芳基、杂芳基、杂环或碳环;并且 R^5 为氢(作为烷基链或芳基基团的一部分)、芳基、杂芳基、伯胺、仲胺、叔胺、酰胺、氨基甲酸酯或脲。式VI的示例性合适的基于胺的封端剂包括丙胺、正丁胺、叔丁胺、苯胺、2-(氨基甲基)吡啶、4-氨基吡啶、苄胺、N-乙酰乙二胺和N-(2-氨基乙基)氨基甲酸叔丁酯(即,Boc-乙二胺)。在目前优选的具体实施中,基于胺的封端剂是N-乙酰乙二胺和N-(2-氨基乙基)氨基甲酸叔丁酯。

[0089] 可使用任何合适的反应器(例如玻璃容器或配有搅拌器的标准锅)或方法来制备根据本公开的方法的共聚材料。可使用批量方法、半批量方法或连续方法,来实施所述反应。示例性间歇工艺可在配备有机械搅拌器(诸如布拉本德(Brabender)搅拌器)的反应容器中进行,前提条件是反应产物为熔融态,并且具有足够低的粘度以便从反应器中排出。示例性半间歇工艺可在连续搅拌的管、槽或流化床中进行。示例性连续方法可在单螺杆或双螺杆挤出机如刮面反转或共旋转双螺杆挤出机中实施。

[0090] 本公开的有机硅聚乙二酰胺和有机硅聚乙二酰胺-酰肼共聚物为直链嵌段共聚物(即,它们包含硬嵌段和软嵌段)并可以是弹性体。有机硅聚乙二酰胺和有机硅聚乙二酰胺-酰肼共聚物可被配制成包含基于共聚物的重量计至少93重量%的聚二有机硅氧烷链段(即,软链段)。在其他实施方案中,有机硅聚乙二酰胺共聚物可被配制成包含基于共聚物的重量计至少94重量%、至少95重量%、至少96重量%、至少97重量%、至少98重量%、至少99

重量%或至少99.2重量%的聚二有机硅氧烷链段(即,软链段)。聚二有机硅氧烷链段中二有机硅氧烷的重量百分比可通过使用式III的相对较低分子量聚二有机硅氧烷来控制。

[0091] 本公开的共聚物还往往具有改进的热稳定性。例如,本公开的一些共聚物在等于或低于约220℃下、等于或低于约260℃下、或甚至等于或低于约300℃下是不流动的。为达到本公开的目的,共聚物发生流动的温度被定义为使共聚物足够软以在ARES平行板流变仪(得自特拉华州纽卡斯尔TA仪器公司(TA Instruments, New Castle, DE))中压缩成2mm厚度的温度。

[0092] 本公开的共聚物可以是光学透明的。本文所用的术语“光学透明”是指对人眼透明的材料。光学透明的共聚材料在400-700nm波长范围内的光透射率通常为至少90%,雾度低于2%,不透明度低于1%。可利用例如ASTM-D 1003-95的方法确定透光率和雾度两者。

[0093] 另外,共聚物可具有低折射率。如本文所用,术语“折射率”是指材料(例如共聚材料)的绝对折射率,并且是自由空间中电磁辐射速度与所关注材料中电磁辐射速度的比率。电磁辐射为白光。使用从例如宾夕法尼亚州匹兹堡的费希尔仪器公司(Fisher Instruments, Pittsburgh, PA)的Abbe折射计来测定折射率。折射率的测定在某种程度上取决于所用的具体折射计。共聚物材料通常具有1.41至1.50范围内的折射率。

[0094] 本公开的共聚物可通过溶剂浇注,或可像膜一样浇注和聚合,模制或压印成各种形状,或挤压成膜。所述共聚材料的高温稳定性使得它们极其适于形成膜的挤出方法。该膜可以光学透明的。含有聚二有机硅氧烷聚乙二酰胺嵌段共聚物的多层膜在例如美国专利号7,820,297 (Benson等人)中有所描述。

[0095] 本公开的共聚物可用于各种制品。该制品例如可包括含有本公开的共聚物的层以及一种或多种任选基底。例如,本公开的共聚物可位于与第一基底相邻或定位于第一基底和第二基底之间的层中。也就是说,制品可按以下顺序布置:第一基底、含有本公开的共聚物的层和第二基底。本文所用的术语“相邻”是指第一层与第二层接触,或者接近第二层放置,但是一个或多个附加层使其与第二层分开。

[0096] 本公开的共聚物还可用作低粘性背胶涂层。

[0097] 以有机硅聚乙二酰胺共聚物为特征的粘合剂组合物

[0098] 可将本公开的有机硅聚乙二酰胺共聚物配制成粘合剂组合物,诸如含有增粘剂的压敏粘合剂和热活化粘合剂。此类粘合剂组合物在例如美国专利号7,371,464 (Sherman等人)和美国专利号8,691,391 (Sherman等人)中有进一步描述。本公开的共聚物可被配制成拉伸释放组合物和剥离释放组合物两者。在特征在于可拉伸释放的粘合剂的实施方案中,可通过以小于35°的角度将其拉伸来从基底或表面去除制品。在特征在于可剥离释放(即可剥离)的粘合剂的实施方案中,制品为可通过以35°或更大的角度将其拉伸而从基底或表面去除的单层或多层构造。在一些实施方案中,可释放粘合剂可通过拉伸和剥离释放机制的组合来去除。

[0099] 另外,本公开的共聚物可以用作热熔粘合剂。通常,所述热熔粘合剂包含少量或不包含增粘剂。所述热熔粘合剂可被用于,例如,将两个表面粘结在一起以形成复合体。也就是说,可使用所述热熔粘合剂,经由设置在第一基底和第二基底之间的热熔粘合剂,将第一基底与第二基底粘结。在施用到表面诸如基底表面上期间,期望热熔粘合剂是可充分流动的,以完全润湿表面,并且不留有空隙,即使是在表面粗糙的情况下。上述粘合剂组合物通

常在施用时具有低粘度,然后在冷却时变为固体。粘合强度在冷却时逐渐增强。作为另外一种选择,可用溶剂或载体来配制热熔粘合剂,它们可充分降低粘度以使能够润湿表面。然后可除去溶剂或载体,以提供具有粘合强度的固体涂层。

[0100] 可将增粘剂、增塑剂和其他特性改性剂配制成包含本公开的共聚物的粘合剂组合物。优选的任选添加剂不是可热熔融加工的。也就是说,它们在本公开的共聚物发生熔融和流动的温度下不会熔融和流动。

[0101] 可用于聚合物材料的增粘材料或增塑剂,优选在分子水平上可混溶于(例如可溶于)弹性体材料或热塑性弹性体材料的任何或所有的聚合物链段。适合本公开的增粘剂的示例包括但不限于有机硅液、液体橡胶、烃树脂、松香、天然树脂诸如二聚化的或氢化的香脂和酯化的松香酸、聚萜烯、萜烯酚、苯酚-甲醛树脂以及松香酯。增塑剂的例子包括但不限于聚丁烯、石蜡油、矿脂和某些具有长脂族侧链的邻苯二甲酸酯(如邻苯二甲酸双十三烷基酯)。

[0102] 其他合适的增粘剂包括增粘性的硅酸盐树脂。合适的硅酸盐增粘树脂包括由以下结构单元构成的那些树脂:M(即,单价 $R_3SiO_{1/2}$ 单元)、D(即,二价 $R_2SiO_{2/2}$ 单元)、T(即,三价 $R'SiO_{3/2}$ 单元)和Q(即,四价 $SiO_{4/2}$ 单元)以及它们的组合。典型的示例性硅酸盐树脂包括MQ硅酸盐增粘树脂、MQD硅酸盐增粘树脂和MQT硅酸盐增粘树脂。这些硅酸盐增粘树脂的数均分子量往往在100至50,000的范围内、或者500至15,000的范围内,且通常具有甲基R基团。

[0103] MQ硅酸盐增粘树脂是具有 $R_3SiO_{1/2}$ 单元(“M”单元)和 $SiO_{4/2}$ 单元(“Q”单元)的共聚树脂,其中M单元键合到Q单元上,每个Q单元与至少一个其他Q单元键合。一些 $SiO_{4/2}$ 单元(“Q”单元)与羟基基团键合,得到 $HOSiO_{3/2}$ 单元(“TOH”单元),从而使硅酸盐增粘树脂具有一定含量的与硅键合的羟基,而其他一些则仅与其他 $SiO_{4/2}$ 单元键合。

[0104] 此类树脂在以下文献中有所描述:例如,聚合物科学与工程百科全书(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering),第15卷,纽约John Wiley&Sons(1989),第265-270页;以及美国专利号2,676,182号(Daudt等人)、3,627,851(Brady)、3,772,247(Flannigan)和5,248,739(Schmidt等人)。其它示例在美国专利5,082,706(Tangney)中有所公开。上述树脂通常在溶剂中制备。可按照美国专利No.5,319,040(Wengrovius等人)、5,302,685(Tsumura等人)和4,935,484(Wolfgruber等人)中所述的方法制备干燥或无溶剂的增粘性的M有机硅树脂。

[0105] 可按照美国专利No.2,676,182(Daudt等人)中所述的二氧化硅水溶胶封端工艺(其根据美国专利No.3,627,851(Brady)和3,772,247(Flannigan)中的方法改进而来)来制备某些增粘性的MQ硅酸盐树脂。这些改进的方法通常包括将硅酸钠溶液的浓度和/或硅酸钠中硅与钠的比率和/或在中和的硅酸钠溶液进行封端前的时间总体上限定为比Daudt等人所公开的那些值更低的值。中和的硅溶胶通常用醇诸如2-丙醇来稳定,并且在中和后应尽可能快地用 $R_3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元封端。可将MQ树脂上的硅键合的羟基基团(即硅烷醇)的含量降低至基于硅酸盐增粘树脂的重量计不大于1.5重量%、不大于1.2重量%、不大于1.0重量%或不大于0.8重量%。这可通过例如使六甲基二硅氮烷与硅酸盐增粘树脂反应来实现。此类反应可用例如三氟乙酸来催化。另选地,可使三甲基氯硅烷或三甲基硅烷基乙酰胺与硅酸盐增粘树脂反应,在这种情况下无需催化剂。

[0106] MQD硅氧烷增粘树脂为具有 $R_3SiO_{1/2}$ 单元(“M”单元)、 $SiO_{4/2}$ 单元(“Q”单元)和

$R_2SiO_{2/2}$ 单元(“D”单元)的三元共聚物,诸如在美国专利号2,736,721 (Dexter)中教导的。在MQD有机硅增粘树脂中, $R_2SiO_{2/2}$ 单元(“D”单元)的一些甲基R基团可被乙烯基($CH_2=CH-$)基团(“DVi”单元)取代。

[0107] MQT硅酸盐增粘树脂为具有 $R_3SiO_{1/2}$ 单元、 $SiO_{4/2}$ 单元和 $RSiO_{3/2}$ 单元(“T”单元)的三元共聚物,诸如在美国专利号5,110,890 (Butler)和日本公开HE 2-36234中教导的。

[0108] 合适的硅酸盐增粘树脂可从以下来源商购获得:诸如,密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning, Midland, MI);纽约州奥尔巴尼市的迈图高新材料集团(Momentive Performance Materials, Albany, NY);以及南卡罗来纳州洛克希尔的蓝星有机硅公司(Bluestar Silicones, Rock Hill, SC)。特别可用的增粘性的MQ硅酸盐树脂的例子包括商品名为SR-545和SR-1000的那些树脂,两者均可从Momentive Performance c (Albany, NY)商购获得。此类树脂通常以溶于有机溶剂中的方式提供,并且可以按原样用于本公开的粘合剂制剂中。两种或更多种硅酸盐树脂的共混物可包含在粘合剂组合物中。

[0109] 可通过将有机硅聚乙二酰胺和/或有机硅聚乙二酰胺-酰肼共聚物和硅酸盐增粘树脂与无机粒子或其他填料混合来配制压敏粘合剂或热活化粘合剂。包含在粘合剂组合物中的无机粒子趋于增强所得粘合剂的性能。更具体地讲,无机粒子趋于增加压敏粘合剂的内聚强度,并趋于增加橡胶态平台模量。无机粒子可均匀地或非均匀地遍布于压敏粘合剂组合物中。无机粒子可为任何合适的金属、金属合金、金属氧化物、陶瓷材料或它们的混合物。无机粒子通常选自但不限于氧化铝、氧化钛、氧化锆、二氧化硅等等。

[0110] 在许多实施方案中,无机粒子为热解法二氧化硅粒子。合适的热解法二氧化硅可例如以商品名AEROSIL (例如AEROSIL R972、R974、R976、R300、R380、R130、R150、R200、R202、R805和R812)购自Evonik Industries (Essen, Germany),或者以商品名CABOSIL (例如CABOSIL TS-720、TS-610、TS-530和TS-500)购自Cabot (Alpharetta, GA)。热解法二氧化硅可具有任何合适的表面积。例如,表面积可在 $1m^2/g$ 至 $500m^2/g$ 的范围内、在 $10m^2/g$ 至 $400m^2/g$ 的范围内、或在 $100m^2/g$ 至 $400m^2/g$ 的范围内。热解法二氧化硅可具有任何合适的粒径。在一些应用中,热解法二氧化硅具有小于30微米、小于15微米、小于10微米、小于5微米以及小于1微米的平均初级粒径。虽然在某些具体实施中可使用纳米级热解法二氧化硅,但使用具有小于200纳米的平均初级粒径的热解法二氧化硅可导致基底损坏。尽管可使用疏水性或亲水性热解法二氧化硅,但通常使用疏水性热解法二氧化硅,因为此类粒子趋于在通常包含于各种组合物中的有机溶剂中更好地分散。

[0111] 在其他实施方案中,无机粒子为气凝胶,诸如二氧化硅气凝胶粒子(例如,碎气凝胶或气凝胶粉末)。二氧化硅气凝胶粒子通常具有纳米范围内的孔隙(例如,小于100纳米或小于50纳米),并具有等于至少 $500m^2/g$ 的表面积。示例性气凝胶二氧化硅粒子可具有小于20微米或小于10微米的平均粒径。尽管二氧化硅气凝胶粒子的粒径大于光波长,但粒子通常为半透明的,并可用于形成相对透明的粘合剂层,即使它们可能不被认为是光学透明的。示例性的半透明和不透明级的二氧化硅气凝胶粒子可以商品名NANOGEL购自Cabot (Billerica, MA)。

[0112] 尽管可对无机粒子进行表面改性以有利于在有机硅聚合物中或在粘合剂组合物中分散,但无机粒子通常不被表面改性。无机粒子可为附聚的或非附聚的和聚集的或非聚集的。无机粒子可具有任何期望的粒径或颗粒形状。如果期望光学透明的粘合剂制品,则通

常选择平均粒径小于1000纳米的无机粒子。例如,平均粒径通常小于500纳米、小于200纳米、小于100纳米或小于50纳米。为了制备不需要为光学透明的粘合剂制品,可使用更大的无机粒子。例如,无机粒子的平均粒径可以为最高至5微米、最高至10微米、最高至20微米、最高至50微米或最高至100微米。

[0113] 该粘合剂组合物还可任选地包含其他添加剂,以提供所期望的特性。例如,可添加染料和颜料作为着色剂;可添加导电和/或导热化合物以使得粘合剂导电和/或导热或防静电;可添加抗氧化剂和抗微生物剂;并且可添加紫外光稳定剂和吸收剂诸如受阻胺光稳定剂(HALS)以使粘合剂稳定化以防紫外降解和阻断某些紫外波长通过制品。其他添加剂包括但不限于粘合增进剂、附加填料(例如,碳纤维、炭黑、玻璃珠、玻璃泡和陶瓷泡、玻璃纤维、矿物纤维、粘土颗粒、有机纤维诸如尼龙、金属颗粒或未膨胀的聚合物微球)、粘性增强剂、发泡剂、烃类增塑剂和阻燃剂。

[0114] 基于粘合剂组合物的总重量计,本公开的共聚物通常以至少20重量%并且不大于80重量%或者该范围内的任何量的量存在于粘合剂组合物中。在某些具体实施中,可优选的是,基于粘合剂组合物的总重量计,共聚物以至少30重量%并且不大于75重量%的浓度存在。

[0115] 通常将增粘剂加入组合物中,至基于所述粘合剂组合物的总重量计至少10重量%、在一些实施方案中至少30重量%、在一些实施方案中至少40重量%、在一些实施方案中至少50重量%。基于所述粘合剂组合物的总重量计,增粘剂通常以不大于70重量%、不大于65重量%,并且在一些实施方案中不大于60重量%存在于组合物中。在本文的用于安装应用的典型粘合剂组合物中,增粘剂以不大于约60重量%并且不小于40重量%存在于该组合物中。不希望受理论束缚,在某些条件下,增粘剂的含量高于约60重量%可意指增粘剂呈现为组合物的连续相,从而有利于共聚物。具有形成连续相的增粘剂的粘合剂组合物趋于表现出差粘性、差粘附力、差剪切保持强度和不充分的无损坏地去除中的至少一者。

[0116] 通常,基于粘合剂组合物的总重量计,无机粒子(如果用作填料的话)将添加至约0.1重量%至约20重量%或在该范围内的任何量的含量。在目前优选的具体实施中,基于粘合剂组合物的总重量计,无机粒子添加至约3重量%至约15重量%以及更优选地5重量%至12重量%的含量。

[0117] 粘合剂制品

[0118] 粘合剂制品通常包括基底和粘合剂层,该粘合剂层与该基底的至少一个表面相邻。本公开的其他粘合剂制品可不含背衬或基底。无背衬粘合剂构造描述于例如美国专利公布2016/0068722 (Schmitz Stapela等人)中。粘合剂层包括包含本文描述的共聚物的粘合剂组合物。该基底可以包括由一种材料构成的单层,或者可以是两种或多种材料的组合物。

[0119] 该基底可以为任何可用的形式,包括但不限于薄膜、薄片、膜、过滤材料、非织造或织造纤维、中空或实心珠、瓶、板、管子、棒、管道或晶片。该基底可以是多孔或无孔的、刚性或挠性的、透明或不透明的、无色或有色的、以及反射性或非反射性的。该基底可具有平坦或相对平坦的表面,或者可具有纹理,诸如凹陷、凹陷、凹槽、隆起等。该基底可具有单层或多层材料。适合的基底材料包括,例如,聚合物材料、玻璃、陶瓷、刚玉、金属、金属氧化物、水合金属氧化物或它们的组合物。

[0120] 适宜的聚合物基底材料包括但不限于,聚烯烃(例如聚乙烯(诸如双轴取向的聚乙烯或高密度聚乙烯)和聚丙烯(诸如双轴取向的聚丙烯))、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚甲醛、诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)之类的聚酯、聚四氟乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚碳酸酯、聚酰胺、人造纤维、聚酰亚胺、聚氨酯、酚醛树脂、聚胺、氨基-环氧树脂、聚酯、有机硅、基于纤维素的聚合物、多糖、尼龙、氯丁橡胶或它们的组合物。一些聚合物材料为泡沫、织造纤维、非织造纤维或薄膜。

[0121] 合适的玻璃和陶器基底材料可包括,例如,硅、铝、铅、硼、磷、锆、镁、钙、砷、镓、钛、铜或它们的组合物。玻璃通常包括多种类别的含硅酸盐的材料。

[0122] 一些基底为防粘衬垫。可将所述粘合剂层施加到防粘衬垫上,然后将其转移到诸如背衬膜或泡沫基底之类的另一个基底上。适合的防粘衬垫通常含有诸如聚酯或聚烯烃之类的聚合物或具有带涂层的纸。一些粘合剂制品转移的是含有设置在两个防粘衬垫之间粘合剂层的胶带。示例性防粘衬垫包括但不限于,涂覆有氟代有机硅的聚对苯二甲酸乙二醇酯,诸如在美国专利5,082,706 (Tangney)中所公开的以及可从伊利诺伊州贝德福德公园的Loparex有限公司(Loparex, Inc., Bedford Park, IL)商购获得的。衬垫可在其表面上具有微观结构,该微观结构赋予粘合剂以在粘合剂层的表面上形成微观结构。可将该衬垫除去,从而提供具有微结构化表面的粘合剂层。

[0123] 在一些实施方案中,该粘合剂制品为单面粘合剂胶带,其中该粘合剂层位于诸如泡沫或薄膜之类的基底的单一个主表面上。在其他实施方案中,该粘合剂制品为双面粘合剂胶带,其中该粘合剂层位于诸如泡沫或薄膜之类的基底的两个主表面上。双面粘合剂胶带的两个粘合剂层可以相同或不同。例如,一种粘合剂可以是压敏粘合剂,而另一种为热活化粘合剂,其中至少一种粘合剂是基于本文描述的共聚物。可将每个暴露的粘合剂层施加到另一个基底上。

[0124] 该粘合剂制品可含有附加层,诸如底漆、屏蔽涂层、金属和/或反射层、粘结层以及它们的组合物。该附加层可定位于基底和粘合剂层之间、与基底相邻且与粘合剂层相背对、或与粘合剂层相邻且与基底相背对。

[0125] 在一些实施方案中,粘合剂制品还可包括分离式连接器。一些示例性的可分离连接器描述于例如美国专利号6,572,945;7,781,056;6,403,206;和6,972,141。

[0126] 本公开的一些粘合剂制品具有优异的剪切强度。本公开的一些实施方案具有大于1800分钟的剪切强度,如根据ASTM D3654-82所测量的,其根据下文的静态剪切测试方法进行改进。本公开的一些实施方案具有大于10,000分钟的剪切强度,如根据改进的ASTM D3654-82所测量的。本公开的一些实施方案具有大于50,000分钟的剪切强度,如根据改进的ASTM D3654-82所测量的。

[0127] 本公开的一些粘合剂制品在潮湿或润湿环境(诸如浴室或热带地区)中表现出优异的剪切强度。一些粘合剂制品具有大于10,000分钟的剪切强度,如根据ASTM D3654-82所测量的,其根据下文的CTH静态剪切测试方法进行改进。如根据ASTM D3654-82所测量的,一些粘合剂制品具有大于20,000分钟的剪切强度。

[0128] 可用于本公开的粘合剂制品中的一些粘合剂的玻璃化转变温度为约-125℃至15℃,如通过tan δ 峰值的动态力学分析所确定的。可用于本公开的粘合剂制品中的一些粘合

剂在25℃下的储能模量为约400,000Pa或更小、或者300,000Pa或更小,如通过动态力学分析所确定的。

[0129] 在一些实施方案中,多层载体的第一主表面或第二主表面中的至少一者上的粘合剂的厚度为约1 μ m至约1mm。

[0130] 本公开的一些粘合剂制品在至少一个方向上具有大于50%的断裂伸长率。本公开的一些粘合剂制品在至少一个方向上具有介于约50%和约1200%之间的断裂伸长率。

[0131] 本公开的一些粘合剂制品具有足够高的断裂拉伸强度,使得粘合剂制品在以35°或更小的角度从粘附体去除之前不破裂。

[0132] 本公开的一些粘合剂制品具有较低剥离力,以使粘合剂制品更容易去除(例如,介于约25oz/in至约50oz/in之间的力)。本公开的一些粘合剂制品可具有较高的剥离力(例如,介于约50oz/in至100oz/in之间的力),以便在不发生意外分离的情况下允许使用者处理粘合剂制品。本公开的一些实施方案具有介于约20oz/in至90oz/in之间的剥离力。本公开的一些实施方案具有介于约30oz/in至70oz/in之间的剥离力。

[0133] 本公开的一些粘合剂制品表现出对常见氟代有机硅防粘衬垫的粘附力降低,从而导致从衬垫去除粘合剂层所需的剥离力较低。

[0134] 本公开的一些粘合剂制品具有足够高的断裂拉伸强度,使得粘合剂制品在以35°或更大的角度从粘附体去除之前不破裂。

[0135] 本公开的一些粘合剂制品可从基底、壁或表面(通常,粘附体)上去除而不造成损坏。如本文所用,术语“不造成损坏”或“无损坏”等意指可将粘合剂制品与基底分开而不对油漆、涂层、树脂、覆盖物或下面的基底造成肉眼可见的损坏和/或留下残余物。对基底的肉眼可见损坏可为例如对基底的任何层的刮擦、撕裂、层离、破碎、碎裂、拉紧、起泡、鼓泡等形式。可见损坏也可为变色、疲软、光泽度变化、雾度变化、或基底外观的其它变化。

[0136] 制备粘合剂制品的方法典型地包括提供基底,并且将粘合剂组合物施加到所述基底的至少一个表面上。可通过多种工艺将粘合剂组合物施加到基底上,所述工艺例如有溶液涂覆、溶液喷涂、热熔融涂覆、挤出、共挤出、层叠以及花样涂覆。通常,将粘合剂组合物作为粘合剂层涂覆到基底表面上,其中涂层重量为0.02g/154.8cm²至2.4g/154.8cm²。

[0137] 本公开的粘合剂制品可暴露于后处理步骤,诸如固化、交联、冲切、加热致使制品膨胀(例如,原位发泡)等等。

[0138] 以本公开的粘合剂组合物为特征的粘合剂制品可以各种方式使用。在一些实施方案中,将粘合剂制品施加、附接或按压到粘附体中。以这种方式,粘合剂制品接触粘附体。在存在防粘衬垫的情况下,在将粘合剂制品施加、附接或按压到粘附体中之前将防粘衬垫去除。在一些实施方案中,在将粘合剂制品施加、附接或按压到粘附体中之前将粘附体的至少一部分用醇擦拭。

[0139] 该粘合剂制品可用于潮湿或高湿度的环境中,如存在于浴室中的那些。例如,可以将它们粘附于马桶(例如马桶水箱)、浴缸、水槽和墙壁。粘合剂制品可用于淋浴间、衣帽间、蒸汽房、水池、热水澡桶和厨房(例如厨房洗池、洗碗机和后挡板区、冰箱和冷藏箱)。粘合剂制品还可用于包括户外应用及冰箱在内的低温应用当中。可用的户外应用包括将诸如标牌之类的制品粘结到诸如窗、门及车辆之类的户外表面。

[0140] 可以任何适用的形式设置粘合剂制品(即,在胶带中的那些制品或单个制品),这

些适用的形式包括例如带、条、片(例如穿孔片)、标签、卷筒、幅材、盘和套件(例如,要安装的物体和用于安装该物体的胶带)。同样,可在任何合适的包装中以任何适用的形式设置多个粘合剂制品,所述任何合适的包装包括例如自动售货机、提包、箱和纸板盒,所述任意合适的形式包括例如带、条、片(例如穿孔片)、标签、卷筒、幅材、盘、套件、层叠件、料片以及它们的组合物。

[0141] 为了从粘附体中去除粘合剂制品,将粘合剂制品的至少一部分从粘附体剥离或拉伸拉伸远离该粘附体。在一些实施方案中,拉伸角度是35°或更小。在存在突片的实施方案中,使用者可握持突片并使用它从粘附体释放或去除粘合剂制品。

[0142] 粘合剂制品可用于将各种物品及物体安装于诸如涂漆预制墙、石膏、水泥、玻璃、陶瓷、玻璃纤维、金属或塑料之类的表面上。可安装的物品包括但不限于壁挂、记事本、夹持器、篮子、容器、防滑垫、装饰品(例如,节日装饰品)、日历、海报、自动售货机、线夹、车辆上的车身防擦条、提把手、诸如道路标志等标牌应用、车辆标志、运输标志和反光挡板。

[0143] 粘合剂制品可用于将诸如防滑垫或抗疲劳垫之类的物品和材料安装于地板表面或洗澡桶或淋浴下面,或者可用于将诸如小地毯的物品固定到地板。粘合剂制品可用于各种结合和组装应用中,包括例如粘住至少两个过后要分开的容器(例如箱)。粘合剂制品可用于各种缓冲和消音应用中,例如置于物体下面的缓冲材料、隔音薄片材料、减震以及它们的组合。粘合剂制品可用于各种封闭装置应用当中,包括容器封闭装置(例如,箱封闭装置、食物容器的封闭装置和饮料容器的封闭装置)、尿片封闭体和手术单封闭体。粘合剂制品可用于各种隔热应用。粘合剂制品可用于各种密封应用,例如用于密封液体、蒸汽(例如水气)和灰尘的垫圈。粘合剂制品可用于各种标签,如可去除标签(例如便条、价签和容器上的识别标签),以及用于标牌中。粘合剂制品可用于各种医疗应用中(例如,绷带、伤口护理和诸如在医院环境中的医疗装置标签)。粘合剂制品可用于各种紧固应用,诸如将一个物体(例如,花瓶或其它易碎的物体)紧固于另一个物体(例如,桌或书架)。粘合剂制品可用于各种进行固定的应用当中,如将锁定装置的一个或多个部件紧固到基底(例如,可以将儿童安全锁粘附到橱柜或碗橱)。粘合剂制品可用于各种防篡改标志应用(例如防篡改标志制品)。还可以将粘合剂制品结合到多种其它构造当中,这些构造包括但不限于磨料制品(例如用于磨砂)、用于磨光和抛光应用的制品(例如打磨垫、磨盘、手工研磨垫和抛光垫)、道路标记制品、地毯(例如地毯背衬)和电子器件(例如,把电池固定在移动电话或PDA(个人数字助理)的壳体之内以防不必要的移动)。

[0144] 上文参照发明人可预见的实施方案(采用了能够实施的描述方式)对本公开进行了描述,然而那些目前没有预见的对本公开的非实质性修改方式仍可等同于本公开。

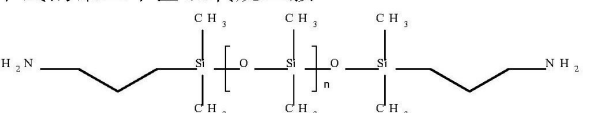
[0145] 实施例

[0146] 这些实施例仅为了进行示意性的说明,并非意在限制所附权利要求书的范围。除非另外指明或从上下文中容易看出,否则在实施例和说明书的其余部分中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。

[0147] 材料

[0148] 除非另外指明,否则溶剂是从新泽西州吉布斯敦的EMD化学品公司(EMD Chemicals,Gibbstown,NJ)获得。

[0149]

缩写	说明和来源
PDMS 二胺	下式的聚二甲基硅氧烷二胺  数均分子量介于约 10,000g/mol (10k) 与 15,000g/mol (15k) 之间, 根据美国专利号 5,214,119 制备。
BTFE0	根据美国专利号 8,765,881 制备双(2,2,2-三氟乙基)草酸酯。
EtOAc	乙酸乙酯获自新泽西莫里斯维尔的霍尼韦尔公司(Honeywell, Morrisville, NJ), 并且在使用前经 4Å 分子筛干燥。
AcOH	乙酸, 获自马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)。
EDA	乙二胺, 获自马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)。
烯丙基	烯丙胺, 获自马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)。
丁基	丁胺, 获自奥勒冈州波特兰市的 TCI 美国公司(TCI America, Portland, OR)。
Me ₂ -eth	N,N-二甲基乙二胺, 获自南卡罗来纳州埃斯蒂尔的安诺伦化学公司(Oakwood Chemical, Estill, SC)。
Me ₂ -prop	N,N-二甲基-1,3-丙二胺, 获自马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)。
Me-eth	N-甲基乙二胺, 获自马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)。
Me-prop	N-甲基-1,3-丙二胺, 获自马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)。
morph	吗啉, 获自马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)。
Ac-eth	N-乙酰乙二胺, 获自奥勒冈州波特兰市的 TCI 美国公司(TCI America, Portland, OR)。
苄基	苄胺, 获自马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)。
Boc-eth	N-(2-氨基乙基)氨基甲酸叔丁酯, 获自南卡罗来纳州埃斯蒂尔的安诺伦化学公司(Oakwood Chemical, Estill, SC)。
NH ₂ CH ₂ pyr	3-(氨基甲基)吡啶, 获自马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)。
MQ 树脂	Momentive SR545, 纽约沃特福德的动力性能材料有限责任公司(Momentive Performance Materials LLC, Waterford, NY) 公司
IPA	异丙醇, 获自宾夕法尼亚州拉德诺的 VWR 国际有限责任公司(VWR International LLC, Radnor, PA) 公司。

[0150] 测试方法

[0151] 滴定法测定PDMS二胺的胺当量重量(AEW)

[0152] 使用标准化盐酸(0.1N)并且对照溴酚蓝端值滴定,在四氢呋喃(THF)中测定PDMS二胺的胺当量重量(AEW)。

[0153] 特性粘度(IV)

[0154] 特性粘度测量是于27℃下在LAUDA PVS 1粘度系统(获自Lauda-Brinkman(Delran,NJ),利用50号毛细管粘度计(零件号9721-A00),或者获自Cannon Instrument Company(State College,PA))上或者在自动化微型PV-HX单浴稀溶液聚合物粘度计(带有0B号粘度计管(零件号12.0548),获自Cannon Instrument Company(State College,PA))上执行。所有聚合物样品均作为浓度为0.2克/分升的EtOAc溶液进行分析,并且IV测量值以分升/克(dL/g)为单位进行报告。

[0155] 气相色谱法(GC)

[0156] 气体色谱分析是在HP-6890系列仪器上使用获自加州圣克拉拉的安捷伦(Agilent,Santa Clara,CA)的HP-1色谱柱(30m×0.250mm,1.0微米)来执行。样品以30重

量%的聚合物在乙酸乙酯中的溶液在未稀释的情况下注入。

[0157] 固体%的测量

[0158] 通过将一克聚合物溶液称重到铝锡中,然后在烘箱中于150℃下干燥1小时来测量固体含量(固体%)。所有样品均以一式三份测量,并且报告值为平均值。

[0159] 测试粘附体

[0160] 用Behr PREMIUM PLUS ULTRA®底漆和涂料2合1Flat Egyptian Nile (FEN) (得自加利福尼亚州圣安娜的贝尔工艺公司(Behr Process Corporation,Santa Ana,CA))、Sherwin-Williams DURATION®、室内丙烯酸胶乳Ben Bone白色油漆(SWBB) (得自俄亥俄州克利夫兰的宣伟公司(Sherwin-Williams Company,Cleveland,OH))、或者Valspar Reserve Superior Blue with Satin Sheen (B0) (得自Lowes) 对干式墙面板(得自明尼苏达州圣保罗的梅泽尔建筑材料公司(Materials Company,Metzger Building,St.Paul,MN))进行涂漆。

[0161] 涂漆程序:通过漆滚筒将第一涂层油漆施涂到面板上,随后在环境条件下风干24小时。施涂第二涂层油漆并且在环境条件下干燥24小时。将该面板在设置为50℃的鼓风烘箱中放置7天。然后将该面板储存在环境条件下,直至使用。

[0162] 将测量为2英寸×2英寸(5.1cm×5.1cm)的玻璃面板和涂漆干式墙用于剪切强度测试。在72°F/75RH%下,将测量为6英寸×12英寸(15.2cm×30.5cm)的玻璃面板和涂漆干式墙用于进行剥离粘附力和包装重量要求测试。

[0163] 静态剪切测试方法

[0164] 根据标题为“压敏条带的保持力”的ASTM D3654-82方法确定静态剪切,经过以下修改。将一个或多个离型衬垫(当存在时)从测试样品去除。将尺寸为0.5in×0.5in(1.91cm×1.91cm)的测试样品在72°F(22℃)和50%相对湿度(CTH)下,通过将15磅(6.8kg)手持式滚筒以12in/min(30.48cm/min)的速率沿样品的长度经过两次,通过粘合剂组合物粘附到测试基底。将具有0.75英寸×4英寸(1.91cm×10.16cm)尺寸的金属蒸气涂覆的聚酯膜粘接到粘合剂测试样品的一侧,以用于附接负载。

[0165] 在22℃和50%相对湿度下,使测试样品在测试基底上留置1小时;然后,将2.2磅(1kg)重量施加到金属蒸气涂覆的聚酯膜上。在高湿度实验的情况下,样品在Thermotron湿度室中在90°F/90%RH(32.2℃/90%RH)下在测试基底上留置1小时,并且在相同环境中测试测试持续时间。以分钟记录失效时间,并报告根据标准的第10.1节的工序A和C计算的所有测试样品的平均值。对三个样品进行测试,并记录三个样品的平均失效时间和每个样品的失效模式。当三个样品中的至少一者在测试终止的时间尚未失效时,用大于符号(即,>)来报告值。

[0166] 包装重量要求测试(PWC)

[0167] 使用多层复合胶带样品来完成包装重量要求测试。使用中号的COMMAND实用钩(17001ES型,购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company,St.Paul,MN))来执行测试。将测试样品切割成5/8英寸×2英寸(1.6cm×5.1cm)的条。首先用手将测试样品的第一粘合剂侧施加到基底(即,涂漆干式墙、瓷砖或玻璃)上,并且然后通过将15磅(6.8kg)手持式滚筒以12in/min(30.48cm/min)的速率沿样品的长度经过两次来将其粘附到基底上。在下一步

中,将COMMAND实用钩的背板或安装基座施加到测试样品的相对的第一粘合剂侧。最后,将钩附接到背板。将样品安装在垂直位置,并且使其在环境条件(在69°F至72°F (21°C至22°C)之间和10%至40%的相对湿度,这取决于一年中的时间)下在测试基底上留置60分钟,然后将负载附接到测试样品(3磅重量)。将样品悬挂直到失效或直到30天过去。当观察到挂钩制品完全从测试基底脱落(粘合剂不再粘附到测试基底表面)时指示失效。表中的包装重量要求数据以重量保持力(天)的形式提供。数据为3次测试的平均值。

[0168] 一些包装重量测试在72°F/75%RH条件下在FEN、BB或B0涂覆的干式墙上用中号的COMMAND实用钩(条尺寸:5/8"×2",购自3M公司(3M Company))来执行。

[0169] 一些包装重量测试也在95%RH下在淋浴喷雾室中使用水温为105°F至120°F (41°C至49°C)的连续H₂O喷雾来执行。在该测试中使用中号的COMMAND实用钩(条尺寸:5/8"×2",购自3M公司(3M Company))。将样品粘附到白色带玻璃的陶瓷壁板(White Glazed Ceramic Wall Tile)(德克萨斯州卡罗尔顿茵特拉陶瓷公司(Interceramics,Carollton,TX),并且样品上的负载为31b。

[0170] 衬垫剥离释放测试

[0171] 在CTH条件下测试样品。

[0172] 放松侧:

[0173] 使用标本剃刀切割器,切割出该粘合剂转移胶带的2.54cm宽和大约20cm长的样品。将如下所述制备的至少4个粘合剂转移胶带铺设在彼此的顶部上,使得每个条带上的粘合剂侧与下一个条带的衬垫侧接触。使用3M双面涂覆纸胶带410M(购自美国明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company,St.Paul,MN,USA)将至少两个条的叠堆纵向施加到剥离粘附力测试仪(IMASS SP-2100测试仪,购自美国马萨诸塞州阿科德的艾玛氏有限公司(IMASS, Inc., Accord, MA)的台板表面上。以例如60in/min (152.4cm/min),以180度的角度将顶部条从下面的衬垫剥离。将从其下面的对应物剥离三个条所需的平均力记录为放松侧衬垫剥离(以克/英寸计)。

[0174] 绷紧侧:

[0175] 使用标本剃刀切割器,切割出该粘合剂转移胶带的2.54cm宽和大约20cm长的样品。使用3M双面涂覆纸胶带410M(购自美国明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St.Paul,MN,USA)将切割样品纵向施加到剥离粘附力测试仪(IMASS SP-2100测试仪,购自美国马萨诸塞州阿科德的艾玛氏有限公司(IMASS, Inc., Accord, MA)的台板表面上。以例如12in/min (30.5cm/min),以180度的角度将防粘衬垫从粘合剂剥离。将从粘合剂剥离三个衬垫所需的平均力记录为绷紧侧衬垫剥离(以克/英寸计)。

[0176] 剥离粘附力测试

[0177] 通过以下方法来执行剥离粘附力测试。首先将蒸气涂覆的金属化PET施加到转移胶带上。然后使用标本剃刀切割器切割出2.54cm宽和大约20cm长样品的多个条。在去除衬垫之后,将具有PET背衬的至少3个粘合剂转移胶带施加到玻璃粘附体,并且然后用4.5磅的滚筒滚动。除非结果表中另有说明,否则粘附的样品在测试之前在72°F (22°C)和50%RH (CTH)条件下老化至少1小时的留置时间。除非另有说明,否则使用剥离粘附力测试仪(IMASS SP-2100测试仪,获自马萨诸塞州阿科德的艾玛氏有限公司(IMASS, Inc., Accord, MA))来从面板上剥离条,其中十字头速度为12in/min (30.5cm/min)。测量剥离力,并观察这

些面板以查看是否有明显的粘合剂残留物保留在面板上。表中的剥离数据表示三次测试的平均值。

[0178] 粘合剂转移胶带的制备

[0179] 将压敏粘合剂组合物刮涂到具有氟代烷基有机硅防粘表面的纸材衬垫幅材上。纸材衬垫幅材速度为2.75米/分钟。涂覆之后,使幅材通过具有三个温度区的11米长(总停留时间4分钟)的烘箱。区1(2.75米)中的温度为57℃;区2(2.75米)中的温度为80℃;区3(约5.5米)中的温度为93℃。干燥粘合剂的厚度为大约2.5密耳至3.0密耳。然后将粘合剂转移胶带储存在环境条件下。

[0180] 多层复合胶带制备

[0181] 对于剪切和包装重量要求,将实施例组的转移粘合剂层合到膜-泡沫-膜复合材料上,并且冲切所需的尺寸和几何形状。具体地讲,将测试粘合剂组合物粘附到复合膜-泡沫-膜构造的两侧,如在COMMAND条形产品(31密耳6磅泡沫,在泡沫的两侧上具有1.8密耳聚乙烯膜)上发现的。先前在粘合剂层合之前用3M粘合增进剂4298UV(明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN))对膜-泡沫-膜构造的两侧涂底胶。

[0182] 将粘合剂涂覆的膜-泡沫-膜复合材料的样品冲切为0.5in×0.5in(1.27cm×1.27cm)以进行剪切测试,或者冲切为5/8in×2in(1.59cm×5.08cm)以进行包装重量要求测试。

[0183] 有机硅聚乙二酰胺共聚物和粘合剂组合物

[0184] 实施例1

[0185] 使用15k PDMS二胺来制备和表征有机硅聚乙二酰胺弹性体

[0186] 向配备有机械搅拌器、氩气入口、热电偶和浸料管的3加仑带夹套不锈钢反应器中装入EtOAc(5137g)和BTfEO(65.48g)。通过大油起泡器将反应器置于正Ar压力下,并在室温下搅拌。在搅拌时,装入15k PDMS二胺(AEW=7540g/mol, 2199.66g, 291.75mmol的-NH₂)。将反应器密封并在室温下搅拌1小时,此时通过气相色谱法确认BTfEO完全消耗。然后将夹套温度增加到70℃持续30分钟,然后加入AcOH(0.257g)和EDA(6.4986g)。在Ar气氛下密封反应器并在70℃的夹套温度下保持3天,此时观察到反应混合物的粘度显著增加。确定所得聚合物的样品具有1.05dL/g的IV(EtOAc中0.2g/dL, 27℃)。

[0187] 实施例2

[0188] 使用13k PDMS二胺来制备和表征有机硅聚乙二酰胺弹性体:

[0189] 向配备有机械搅拌器、氩气入口、热电偶和浸料管的3加仑带夹套不锈钢反应器中装入EtOAc(5135.12g)和BTfEO(71.01g)。通过大油起泡器将反应器置于正Ar压力下,并在室温下搅拌。在搅拌时,装入13k PDMS二胺(AEW=6564g/mol, 2200.30g, 335.19mmol的-NH₂)。将反应器密封并在室温下搅拌1小时,此时通过气相色谱法确认BTfEO完全消耗。然后将夹套温度增加到70℃持续30分钟,然后加入AcOH(0.2450g)和EDA(6.5451g)。在Ar气氛下密封反应器并在70℃的夹套温度下保持3天,此时观察到反应混合物的粘度显著增加。确定所得聚合物的样品具有0.97dL/g的IV(EtOAc中0.2g/dL, 27℃)。

[0190] 实施例3-实施例14

[0191] 在EtOAc溶液中对有机硅聚乙二酰胺弹性体进行封端:

[0192] 向具有金属盖的32盎司瓶装入根据实施例1或实施例2制备的有机硅聚乙二酰胺

弹性体 (476.48g)。向该瓶中加入作为在EtOAc或甲苯中的溶液的封端胺,使得最终胺/酯的摩尔比等于或大于1.02。根据表1,用不同的封端胺制备有机硅聚乙二酰胺弹性体。将瓶密封并在Launder-O-Meter (购自伊利诺伊州芝加哥的阿特拉斯电气设备有限公司 (Atlas Electric Devices Co., Chicago, IL)) 中于70℃下放置6小时,此时内容物冷却至环境温度。反应得到透明无色的弹性体溶液。通过在CDCl₃中获得的定性¹⁹F NMR来确认残余三氟乙基草酸酯的完全消耗。

[0193] 压敏粘合剂制备:由有机硅聚乙二酰胺配制

[0194] 根据实施例1或实施例2制备并分离有机硅聚乙二酰胺弹性体,根据上述封端过程进行封端并且如表1中的概述来制备。将有机硅聚乙二酰胺弹性体与MQ树脂 (Momentive SR-545,在甲苯中为63%) 组合,使得弹性体/MQ比率为50/50 (重量/重量,干固体),并且将其稀释使得总固体含量为35%并且溶剂共混物为76:24重量比的EtOAc/IPA。为了进行比较,在没有封端胺 (酯端基) 的情况下制备比较例C1。根据上文描述的测试方法来获得剪切、包装重量要求、衬垫释放和剥离粘附力数据。数据汇总在表2至表8中。

[0195] 表1:PSA组合物

[0196]

PSA 实施例	弹性体实施例 (PDMS 二胺 分子量 (标称) (g/mol))	封端胺 (溶剂)	封端后的最终胺/酯比率 (mol/mol)	EtOAc 中的 IV (封端后)	重量%MQ (重量/重量, 干固体)	最终 PSA 溶液的固体%
3	1 (15k)	烯丙基 (EtOAc)	1.02	1.04	50%	35%
4	2 (13k)	丁基 (甲苯)	1.08	1.00	50%	35%
5	1 (15k)	Me2-eth (EtOAc)	1.02	1.04	50%	35%
6	1 (15k)	Me2-prop (EtOAc)	1.02	1.04	50%	35%
7	2 (13k)	Me-eth (甲苯)	1.07	1.03	50%	35%
8	2 (13k)	Me-prop (甲苯)	1.07	1.01	50%	35%
9	2 (13k)	morph (甲苯)	1.07	1.00	50%	35%
10	1 (15k)	Ac-eth (EtOAc)	1.02	1.04	50%	35%
11	1 (15k)	苄基 (EtOAc)	1.02	1.04	50%	35%
12	1 (15k)	Boc-eth (EtOAc)	1.02	1.04	50%	35%
13	2 (13k)	EDA (甲苯)	1.07	1.09	50%	35%
14	1 (15k)	3-aminomethylpyr (EtOAc)	1.02	1.04	50%	35%
比较例 C1	2 (13k)	无 (EtOAc)	0.97	1.06	50%	35%

[0197] 表2-剪切 (干式墙上的FEN,CTH)

[0198]

实施例	EG	初始	4周, 120°F	8周, 120°F
3	烯丙基	>83天*	n.d.	n.d.
4	丁基	>28天	>22天	>21天
5	Me2-eth	>83天*	n.d.	n.d.
6	Me2-prop	>22天	>22天	n.d.

7	Me-eth	>20天	>22天	>15天
8	Me-prop	>28天	>22天	>21天
9	morph	>28天	>22天	>21天
10	Ac-eth	>22天	>22天	n.d.
11	苄基	>80天*	n.d.	n.d.
12	Boc-eth	>80天*	n.d.	n.d.
13	EDA	>28天	>22天	>21天
14	NH ₂ CH ₂ pyr	>80天*	n.d.	n.d.
比较例C1	酯	>28天	>21天	>21天

[0199] *随机选择,一些样品保持悬挂更长时间以观察并监测其性能。

[0200] 表3-剪切(玻璃,CTH)

[0201]

实施例	EG	初始	4周,120°F	8周,120°F
3	烯丙基	>21天	n.d.	n.d.
4	丁基	>24天	>22天	>19天
5	Me ₂ -eth	>25天	n.d.	n.d.
6	Me ₂ -prop	>24天	>22天	n.d.
7	Me-eth	>24天	>22天	>19天
8	Me-prop	>24天	>22天	>19天
9	Morph	>24天	>22天	>19天
10	Ac-eth	>24天	>22天	n.d.
11	苄基	>21天	n.d.	n.d.
12	Boc-eth	>21天	n.d.	n.d.
13	EDA	>24天	>22天	>19天
14	NH ₂ CH ₂ pyr	>21天	n.d.	n.d.
比较例C1	酯	0.6天	7天	>19天

[0202] 表4-剪切(玻璃,90°F/90RH%)

[0203]

实施例	EG	初始	4周,120°F	6周,120°F	8周,120°F
3	烯丙基	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4	丁基	>29天	>19天	n.d.	>19天
5	Me ₂ -eth	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6	Me ₂ -prop	15天	>19天	n.d.	>19天
7	Me-eth	>29天	>19天	n.d.	>19天
8	Me-prop	>29天	>19天	n.d.	>19天
9	Morph	>29天	>19天	n.d.	>19天
10	Ac-eth	>18天	14天	n.d.	>19天
11	苄基	18.6天	n.d.	>21天	n.d.

[0204]

实施例	EG	初始	4 周, 120°F	6 周, 120°F	8 周, 120°F
12	Boc-eth	>21 天	n.d.	>21 天	n.d.
13	EDA	>29 天	>19 天	n.d.	>19 天
14	NH ₂ CH ₂ pyr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
比较例 C1	酯	1 天	13 天	n.d.	9.6 天

[0205]

表5-包装重量要求(干式墙上的B0,72°F/75%RH)

[0206]

实施例	EG	初始	2 周, 120°F	4 周, 120°F	6 周, 120°F	8 周, 120°F
3	烯丙基	>5 天		n.d.	n.d.	n.d.
4	丁基	>32 天	n.d.	>32 天	n.d.	>32 天
5	Me ₂ -eth	>5 天		n.d.		n.d.
6	Me ₂ -prop	>32 天	n.d.	>32 天	n.d.	>32 天
7	Me-eth	>32 天	n.d.	>32 天	n.d.	30 天
8	Me-prop	>32 天	n.d.	>32 天	n.d.	30 天
9	Morph	>32 天	n.d.	>32 天	n.d.	>32 天
10	Ac-eth	>32 天	n.d.	>32 天	n.d.	>32 天
11	苄基	>49 天*	>32 天	n.d.	>32 天	n.d.
12	Boc-eth	>49 天*	>49 天*	n.d.	>32 天	n.d.
13	EDA	>32 天	n.d.	>32 天	n.d.	>32 天
14	NH ₂ CH ₂ pyr	>5 天		n.d.	n.d.	n.d.
比较例 C1	酯	>32 天	n.d.	>32 天	n.d.	>32 天

[0207]

*随机选择,一些样品保持悬挂更长时间以观察并监测其性能。

[0208]

表6-包装重量要求(淋浴喷雾室)

[0209]

实施例	EG	初始	2周,120°F	4周,120°F	6周,120°F
3	烯丙基	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4	丁基	16	n.d.	>31天	n.d.
5	Me ₂ -eth	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6	Me ₂ -prop	>31天	n.d.	>31天	n.d.
7	Me-eth	24	n.d.	>31天	n.d.
8	Me-prop	>31天	n.d.	>31天	n.d.
9	Morph	7天	n.d.	22.6天	n.d.
10	Ac-eth	>31天	n.d.	>31天	n.d.
11	苄基	>32天	>32天	n.d.	n.d.
12	Boc-eth	>32天	>32天	n.d.	n.d.
13	EDA	>31天	n.d.	>31天	n.d.
14	NH ₂ CH ₂ pyr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
比较例C1	酯	4天	n.d.	14天	n.d.

[0210]

表7-衬垫释放

[0211]

实施例	EG	2周,120°F	4周,120°F	6周,120°F	8周,120°F
3	烯丙基	24	n.d.	29	n.d.
4	丁基	n.d.	49	n.d.	85

5	Me2-eth	70	n.d.	100	n.d.
6	Me2-prop	n.d.	126	n.d.	168
7	Me-eth	n.d.	783	n.d.	829
8	Me-prop	n.d.	712	n.d.	904
9	morph	n.d.	112	n.d.	152
10	Ac-eth	n.d.	70	n.d.	114
11	苄基	32	n.d.	41	n.d.
12	Boc-eth	31	n.d.	47	n.d.
13	EDA	n.d.	270	n.d.	259
14	NH2CH2pyr	49	n.d.	66	n.d.
C1	酯	n.d.	n.d.	n.d.	24

[0212] 表8-剥离粘附力-衬垫侧(玻璃,CTH)

[0213]

实施例	EG	初始(1小时留置)	4周, 120°F	8周, 120°F
3	烯丙基	60*	n.d.	n.d.
4	丁基	31	34	33
5	Me2-eth	60*	n.d.	n.d.
6	Me2-prop	47	44	30
7	Me-eth	38	32	22
8	Me-prop	44	24	22
9	morph	41	30	29
10	Ac-eth	54	39	36
11	苄基	62*	n.d.	n.d.
1211	Boc-eth	62*	n.d.	n.d.
13	EDA	48	33	27
14	NH2CH2pyr	62*	n.d.	n.d.
比较例C1	酯	26	34	

[0214] *这些样品的留置时间为24小时

[0215] 本文引用的出版物的完整公开内容全文以引用方式并入,就好像每篇出版物单独并入那样。在不脱离本公开的范围和实质的情况下,对本公开进行的各种变型和更改对于本领域的技术人员而言将变得显而易见。应当理解,本公开并不旨在受本文中示出的例示性实施方案和实施例的不当限制,并且此类实施例和实施方案仅以举例的方式呈现,本公开的范围旨在仅受本文中如下示出的权利要求书的限制。