



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108026291 B

(45) 授权公告日 2021.04.13

(21) 申请号 201680054141.9

A·R·弗诺夫 A·R·戴维斯

(22) 申请日 2016.09.15

B·N·加达姆

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108026291 A

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

(43) 申请公布日 2018.05.11

代理人 李勇 吕小羽

(30) 优先权数据
62/233,455 2015.09.28 US

(51) Int.Cl.
C08J 3/28 (2006.01)
C08F 2/28 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C09J 7/38 (2018.01)
C09J 133/08 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.03.16

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/051877 2016.09.15

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/058528 EN 2017.04.06

(73) 专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(56) 对比文件
JP 2002-296782 A, 2002.10.09
JP 2002-296782 A, 2002.10.09
JP 2006-003844 A, 2006.01.05
CN 1258670 A, 2000.07.05

(72) 发明人 J·D·克拉珀 D·E·沃格尔

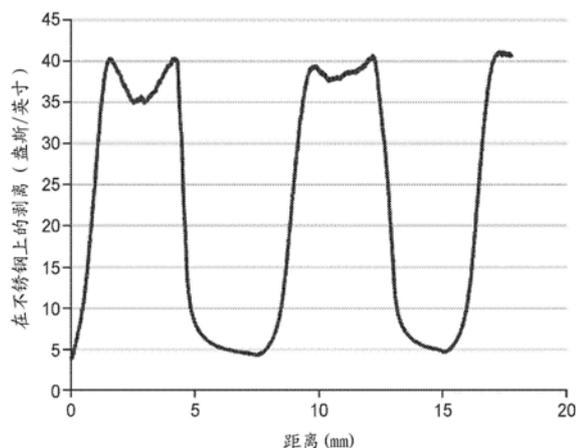
审查员 李凌
权利要求书3页 说明书25页 附图5页

(54) 发明名称

包含可裂解交联剂的图案化膜制品和方法

(57) 摘要

本发明提供了一种包括具有衍生自可裂解交联单体的聚合单元的共聚物的图案制品, 通过从热酸产生剂或光酸产生剂释放初始酸而将图案赋予此图案制品。作为初始酸裂解了交联中的一部分的结果, 酸的选择性释放提供了具有高交联密度和低交联密度的图案。



1. 一种制备图案化膜制品的方法,所述方法包括:

a) 提供具有组合物的层的基底,所述组合物包含:

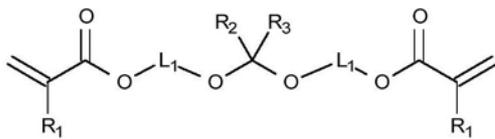
i. 具有与至少一个具有式 $-O-C(R_2)(R_3)-O-$ 的基团的交联的丙烯酸类共聚物,其中 R_2 和 R_3 独立地为氢、烷基或芳基;和

ii. 光酸产生剂;以及

b) 以预选图案照射所述层以裂解所述交联中的至少一部分;

其中所述共聚物包含衍生自一种或多种具有4至20个碳原子的非环状(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元;其中所述照射步骤引起所述光酸产生剂裂解,从而释放催化所述交联中的一部分裂解的酸和初始酸。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述丙烯酸类共聚物包含具有下式的互聚单体单元:

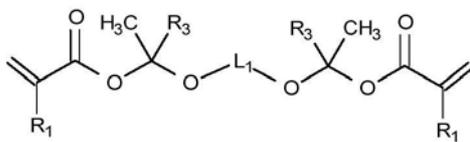


R_1 为氢或甲基;

R_2 和 R_3 独立地为氢、烷基或芳基;并且

L_1 为二价连接基团。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述丙烯酸类共聚物包含具有下式的互聚单体单元:



R_1 为氢或甲基;

R_3 独立地为氢、烷基或芳基;并且

L_1 为二价连接基团。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述聚合物包含至少50重量%的衍生自一种或多种具有4至20个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述丙烯酸类共聚物包含0.1重量%至20重量%的可裂解交联单体单元。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述共聚物的未照射部分具有下式:

$-[M^{\text{酯}}]_a-[M^{\text{酸}}]_b-[M^{\text{极性}}]_c-[M^{\text{乙烯基}}]_d-[M^{\text{不稳定}}]_e-[M^{\text{连接}}]_g-$, 其中

$[M^{\text{酯}}]$ 表示(甲基)丙烯酸酯单体单元,并且下标a表示其重量百分比;

$[M^{\text{酸}}]$ 表示酸官能单体单元,并且下标b表示其重量百分比;

$[M^{\text{极性}}]$ 表示极性单体单元,并且下标c表示其重量百分比;

$[M^{\text{乙烯基}}]$ 表示乙烯基单体单元,并且下标d表示其重量百分比;

$[M^{\text{不稳定}}]$ 表示衍生自式I或II的不稳定交联剂的单体单元,并且下标e表示其重量百分比;

$[M^{\text{连接}}]$ 表示衍生自不可裂解交联剂的单体单元,并且下标g表示其重量百分比。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述经照射的共聚物具有下式:

$-[M^{\text{酯}}]_a-[M^{\text{酸}}]_b-[M^{\text{极性}}]_c-[M^{\text{乙烯基}}]_d-[M^{\text{不稳定}}]_{e-f}-[M^{\text{残基}}]_f-[M^{\text{连接}}]_g-$, 其中

$[M^{\text{酯}}]$ 表示(甲基)丙烯酸酯单体单元,并且下标a表示其重量百分比;

$[M^{\text{酸}}]$ 表示酸官能单体单元,并且下标b表示其重量百分比;

$[M^{\text{极性}}]$ 表示极性单体单元,并且下标c表示其重量百分比;

$[M^{\text{乙烯基}}]$ 表示乙烯基单体单元,并且下标d表示其重量百分比;

$[M^{\text{不稳定}}]$ 表示衍生自式I或II的不稳定交联剂的单体单元,并且下标e-f表示剩余不稳定交联单元的剩余量的重量百分比;

$[M^{\text{残基}}]$ 表示衍生自式I或II的不稳定交联剂的单体单元的残基,并且f表示其重量百分比;

$[M^{\text{连接}}]$ 表示衍生自不可裂解交联剂的单体单元,并且下标g表示其重量百分比。

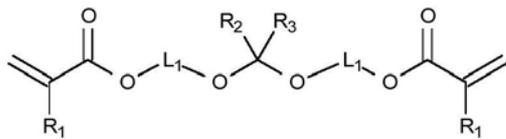
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述基底由通过孔眼掩模的照射以预选图案进行照射。

9. 一种图案化膜制品,所述图案化膜制品包括具有与至少一个具有式 $-O-C(R_2)(R_3)-O-$ 的基团的交联的丙烯酸类共聚物的层,其中 R_2 和 R_3 独立地为氢、烷基或芳基,其中所述图案包括所述粘合剂共聚物中的高交联密度区域和低交联密度区域;其中所述共聚物包含衍生自一种或多种具有4至20个碳原子的非环状(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元;其中所述丙烯酸类粘合剂共聚物中的所述交联密度在所述高交联密度区域和低交联密度区域之间相差至少5%。

10. 根据权利要求9所述的图案化膜制品,其中所述共聚物包含至少50重量%的衍生自一种或多种具有4至20个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元。

11. 根据权利要求9或10所述的图案化膜制品,其中所述共聚物在所述共聚物的所述高交联密度区域中包含0.1重量%至20重量%的所述可裂解交联单体。

12. 根据权利要求9或10所述的图案化膜制品,其中所述共聚物包含具有下式的互聚的可裂解交联单体:

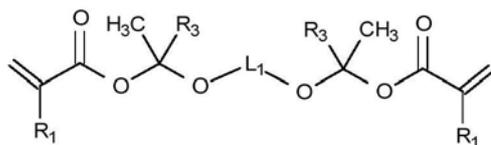


R_1 为氢或甲基;

R_2 和 R_3 独立地为氢、烷基或芳基;并且

L_1 为二价连接基团。

13. 根据权利要求9或10所述的图案化膜制品,其中所述共聚物包含具有下式的互聚的可裂解交联单体:



R_1 为氢或甲基;

R_3 独立地为氢、烷基或芳基;并且

L₁为二价连接基团。

14. 根据权利要求9或10所述的图案化膜制品,其中在高交联密度区域中的所述共聚物具有下式:

$-[M^{\text{酯}}]_a-[M^{\text{酸}}]_b-[M^{\text{极性}}]_c-[M^{\text{乙烯基}}]_d-[M^{\text{不稳定}}]_e-[M^{\text{x连接}}]_g-$,其中

[M^酯]表示(甲基)丙烯酸酯单体单元,并且下标a表示其重量百分比;

[M^酸]表示酸官能单体单元,并且下标b表示其重量百分比;

[M^{极性}]表示极性单体单元,并且下标c表示其重量百分比;

[M^{乙烯基}]表示乙烯基单体单元,并且下标d表示其重量百分比;

[M^{不稳定}]表示衍生自式I或II的不稳定交联剂的单体单元,并且下标e表示其重量百分比;

[M^{x连接}]表示衍生自不可裂解交联剂的单体单元,并且下标g表示其重量百分比。

15. 根据权利要求9或10所述的图案化膜制品,其中在低交联密度区域中的所述共聚物具有下式:

$-[M^{\text{酯}}]_a-[M^{\text{酸}}]_b-[M^{\text{极性}}]_c-[M^{\text{乙烯基}}]_d-[M^{\text{不稳定}}]_{e-f}-[M^{\text{残基}}]_f-[M^{\text{x连接}}]_g$,其中

[M^酯]表示(甲基)丙烯酸酯单体单元,并且下标a表示其重量百分比;

[M^酸]表示酸官能单体单元,并且下标b表示其重量百分比;

[M^{极性}]表示极性单体单元,并且下标c表示其重量百分比;

[M^{乙烯基}]表示乙烯基单体单元,并且下标d表示其重量百分比;

[M^{不稳定}]表示衍生自式I或II的不稳定交联剂的单体单元,并且下标e-f表示剩余单元的剩余量的重量百分比;

[M^{残基}]表示衍生自式I或II的不稳定交联剂的单体单元的残基,并且f表示其重量百分比;

[M^{x连接}]表示衍生自不可裂解交联剂的单体单元,并且下标g表示其重量百分比。

包含可裂解交联剂的图案化膜制品和方法

技术领域

[0001] 本公开涉及图案化膜制品及其制备方法。

背景技术

[0002] 该技术描述了其中涂覆了粘合剂层图案,或者将两种或更多种粘合剂布置在图案中的许多图案化制品。

[0003] US 2006/0234014 (Liu等人)描述了包括具有不同粘合特性的两种不同粘合剂的显窃启粘合剂制品。第一粘合剂被布置在诸如标记的图案中。粘合剂制品与基底的分离提供了窃启的视觉证据。

[0004] US 4889234 (Sorensen等人)描述了具有完全覆盖持久粘合剂的区域和较少覆盖相同粘合剂的区域的图案化粘合剂的粘合剂标签。图案化粘合剂允许可重新密封的操作模式。

[0005] US 6495229 (Carte等人)描述了包括背衬层和其上的压敏粘合剂的图案化涂层的粘合剂制品。不含粘合剂的区域小于背衬表面积的25%。

[0006] US 6899775 (Hill等人)描述了具有预印图案的基底的印刷,该预印图案具有油墨设计层,其中在印刷图案内和印刷图案外存在不同的粘附力。印刷图案可接受油墨,并且设计层油墨形成与印刷图案具有良好结合的图像,但油墨不会在印刷图案外部的基底部分上形成图像。

发明内容

[0007] 本公开提供了一种图案化膜制品,该图案化膜制品包括图案化粘合剂膜制品,其中该图案包括高交联密度粘合剂共聚物的元素和低交联密度粘合剂共聚物的区域。

[0008] 在一个方面,本公开提供了一种制备图案化制品的方法,其中选择性地照射交联共聚物的层以裂解照射区域中的一部分交联,从而导致低交联密度粘合剂共聚物的区域。作为具有不同交联密度的区域的结果,提供了图案化膜,其中特性可针对特定应用进行调整,并且其中由于图案化,机械和粘合剂两者的特性均可各向异性的。

[0009] 在一个实施方案中,将包含交联共聚物和光酸产生剂(PAG)的组合物涂覆在基底上并且选择性地照射或加热。那些照射区域光解光酸产生剂,释放初始酸,该初始酸催化交联中的一部分裂解。

[0010] 在一个实施方案中,将包含交联共聚物和热酸产生剂(TAG)的组合物涂覆在基底上并且选择性/空间地加热。加热区域热解TAG,释放初始酸,该初始酸催化交联中的一部分裂解。

[0011] 在另一个实施方案中,基底可以预选图案涂覆有光酸产生剂。然后此制品设置有交联粘合剂共聚物的层。当照射复合制品时,图案化光酸产生剂释放初始酸,该初始酸催化交联的裂解,从而提供低交联密度粘合剂共聚物的区域。

[0012] 本公开的共聚物包含衍生自可裂解交联单体的聚合单元。可裂解交联单体包含至

少两个可自由基聚合基团和至少一个具有式 $-O-C(R_2)(R_3)-O-$ 的基团,其中 R_2 和 R_3 独立地为氢、烷基或芳基。该组合物具有不大于 50°C 的 T_g 。

[0013] 在一些实施方案中,组合物在 25°C 和 1Hz 下具有大于 $3 \times 10^5\text{Pa}$ 的储能模量,并且可表征为非粘性聚合物。在其它实施方案中,组合物是压敏粘合剂。

[0014] 在衍生自可裂解交联单体的聚合单体单元中的至少一部分裂解后,组合物表现出至少一种物理特性的变化。例如,组合物可能表现出聚合物凝胶含量降低、储能模量降低或剥离粘附力增加。通过选择性照射,可调整共聚物的粘合特性。

[0015] 在另一个实施方案中,组合物包含聚合物和片段。片段包含键合到聚合物链的可自由基聚合基团与侧链羟基基团的反应产物。该组合物具有不大于 50°C 的 T_g 。

[0016] 还描述了包括本文所述组合物(即在裂解之前和/或之后)的制品;以及制备该组合物的方法和制备制品的方法。

[0017] 在一个实施方案中,共聚物衍生自浆料,该浆料包含 i) 可自由基聚合的溶剂单体;和 ii) 包含衍生自一种或多种 T_g 不大于 10°C 的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元的溶质(甲基)丙烯酸类聚合物;

[0018] 其中浆料包含至少一种可裂解交联单体或包含衍生自至少一种可裂解交联单体的聚合单元的(甲基)丙烯酸溶质聚合物,该可裂解交联单体包含至少两个可自由基聚合基团和至少一个具有式 $-O-C(R^2)(R^3)-O-$ 的基团,其中 R_2 和 R_3 独立地为氢、烷基或芳基。

附图说明

[0019] 图1是实施例8a的剥离粘附力数据的图。

[0020] 图2是实施例8b的剥离粘附力数据的图。

[0021] 图3是实施例9的剥离粘附力数据的图。

[0022] 图4是实施例10的剥离粘附力数据的图。

[0023] 图5是实施例11的剥离粘附力数据的图。

具体实施方式

[0024] “浆料组合物”是指溶质聚合物在一种或多种溶剂单体中的溶液,该组合物在 25°C 下具有 100 至 $8,000\text{cP}$ 的典型粘度。浆料具有大于溶剂单体的粘度。

[0025] 术语“烷基”包括直链、支链和环状烷基基团并且包括未被取代的和被取代的烷基基团两者。除非另外指明,否则烷基基团通常包含 1 至 20 个碳原子。如本文所用的“烷基”的示例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基、叔丁基、异丙基、正辛基、2-辛基、正庚基、乙基己基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基、异冰片基以及降冰片基等。除非另有说明,否则烷基基团可为一价或多价的。

[0026] 术语杂烷基是指烷基基团,如刚才所定义的,该烷基基团具有由悬链杂原子(诸如 O 、 S 或 N)取代的至少一个悬链碳原子(即,处于链中)。

[0027] 术语“芳基”是指衍生自芳族环的取代基并且包括未被取代的和被取代的芳基基团两者。“芳基”的示例包括苯基、卤代苯基等。

[0028] 当一个基团不止一次出现在本文中所述的式中时,每个基团都是“独立地”选取的,除非另外指明。

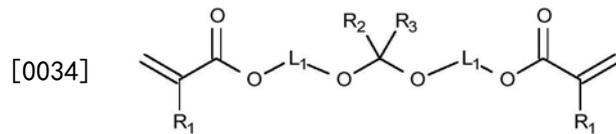
[0029] 当前描述的是包含共聚物的组合物。共聚物包含衍生自可裂解交联单体的聚合单元。相对于未照射区域,共聚物的选择性照射在照射区域中产生交联密度降低的区域。

[0030] 还称为可降解交联剂的可裂解交联剂通常是能够与其它可自由基聚合的单体共聚以形成交联聚合物网络的交联剂。与常规交联剂不同,可裂解交联剂还能够在共价键的位置处裂解成单独的片段。通常通过将交联组合物暴露于诸如热和/或(例如紫外线)光化辐射的能量源来实现在本文中描述为活化的此类裂解。

[0031] 本文所述的组合物包含衍生自可裂解交联单体的聚合单元,该可裂解交联单体包含至少两个可自由基聚合基团和至少一个具有式 $-O-C(R_2)(R_3)-O-$ 的基团,其中 R_2 和 R_3 独立地为氢、(例如 C_1-C_6)烷基和芳基。烷基和芳基基团可任选包含取代基。诸如在甲基、乙基、丙基、丁基或己基的情况下,烷基基团可为直链或支链的。在典型的实施方案中, R_2 和 R_3 中的至少一个或两个独立地为氢或甲基。

[0032] 交联单体的可自由基聚合基团通常在(甲基)丙烯酸类聚合物的聚合期间与其它单体共聚,从而将衍生自可裂解单体的聚合单元引入到(甲基)丙烯酸类聚合物的主链中。可自由基聚合基团为烯属不饱和末端可聚合基团,包括(甲基)丙烯酰基,诸如(甲基)丙烯酰胺($H_2C=CHCON-$ 和 $H_2C=CH(CH_3)CONH-$)和(甲基)丙烯酸酯($CH_2CHCOO-$ 和 $CH_2C(CH_3)COO-$)。当至少50重量%的可自由基聚合基团是(甲基)丙烯酸酯基团时,聚合物可被表征为(甲基)丙烯酸类聚合物。其它烯属不饱和的可聚合基团包括乙烯基($H_2C=C-$),包括乙烯基醚($H_2C=CHOCH-$)。

[0033] 在一些实施方案中,可裂解交联单体具有单个 $-O-C(R_2)(R_3)-O-$ 。在此类实施方案中,可裂解交联单体通常具有下式:



[0035] 其中

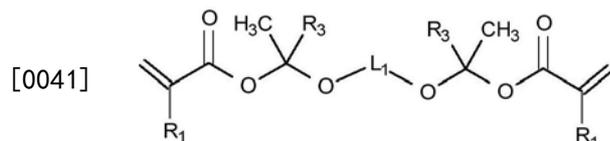
[0036] R_1 为氢或甲基;

[0037] R_2 和 R_3 独立地为氢、(例如 C_1-C_6)烷基或芳基;并且

[0038] L_1 为二价连接基团。

[0039] 烷基和芳基基团可任选地包含取代基。二价连接基团 L_1 通常具有不大于500、250、100、75或50g/mol的分子量。在一些实施方案中,二价连接基团 L_1 为(例如 C_1-C_6)亚烷基基团。在一些实施方案中, L_1 为 C_2 至 C_3 亚烷基基团。

[0040] 在其它实施方案中,可裂解交联单体具有两个 $-O-C(R_2)(R_3)-O-$ 基团。在此类实施方案中,可裂解交联单体通常具有下式:



[0042] 其中 R_1 、 R_3 和 L_1 与先前所述相同。

[0043] 可裂解基团可被表征为缩醛或缩酮基团。代表性的可裂解交联单体包括例如2,2-二(2-丙烯酰氧基乙氧基)丙烷;(丁烷-1,4-二基双(氧))双(乙烷-1,1-二基)二丙烯酸

酯);双(甲基丙烯酸2-羟乙酯)缩醛;双(丙烯酸2-羟乙酯)缩醛;丙酮双(甲基丙烯酸2-羟丙酯)缩酮;以及丙酮双(丙烯酸2-羟丙酯)缩酮。其它可裂解交联单体可被合成。

[0044] 可裂解(例如缩醛或缩酮)交联单体的浓度为组合物的至少0.05重量%、0.1重量%、0.2重量%,并且通常范围可至多达50重量%。当组合物不含非聚合组分诸如增粘剂、增塑剂和/或填料时;本文所述的浓度还等于(甲基)丙烯酸类聚合物中此类聚合单元的浓度。在典型的实施方案中,可裂解(例如缩醛或缩酮)交联单体的浓度为组合物的至少0.5重量%或1重量%或2重量%或3重量%或4重量%或5重量%。随着此类交联单体的浓度增加,剥离粘附力(对不锈钢180°)在裂解之前可降低。因此,尤其对于其中组合物在裂解之前为PSA的实施方案,可裂解交联单体的浓度通常不大于组合物的25重量%或20重量%或15重量%。组合物可包含单一可裂解交联单体或两种或更多种此类可裂解交联单体的组合。当组合物包含可裂解交联单体的组合时,总浓度通常落入刚刚描述的范围。

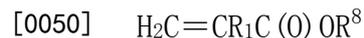
[0045] 聚合物和/或PSA组合物是至少一种可裂解交联单体和至少一种其它(不可裂解)单体的共聚物。基于构成单体的 T_g 和构成单体的重量百分比,共聚物的 T_g 可通过使用Fox公式进行估计。聚合物和/或PSA组合物具有不大于50°C的 T_g 。

[0046] 在一些实施方案中,聚合物是包含衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的聚合单元的(甲基)丙烯酸类聚合物和/或PSA,该(甲基)丙烯酸酯单体衍生自含有1至14个碳原子并且优选地为平均4至12个碳原子的(例如,非叔)醇。(甲基)丙烯酸类聚合物和/或PSA组合物还可包含(例如丙烯酸类聚合物和粘合剂通用的)一种或多种单体,诸如(甲基)丙烯酸酯单体(也称为(甲基)丙烯酸酯单体和(甲基)丙烯酸烷基酯单体)任选地组合一种或多种其它单体,诸如酸官能烯属不饱和单体、非酸官能极性单体和乙烯基单体。

[0047] 单体的示例包括丙烯酸或甲基丙烯酸与非叔醇的酯,该非叔醇诸如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、1-己醇、2-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、2-乙基-1-丁醇、3,5,5-三甲基-1-己醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、异辛醇、2-乙基-1-己醇、1-癸醇、2-丙基庚醇、1-十二烷醇、1-十三烷醇、1-十四烷醇等。在一些实施方案中,优选的(甲基)丙烯酸酯单体是(甲基)丙烯酸与异辛基醇的酯。

[0048] 聚合物和/或PSA组合物包含一种或多种低 T_g 单体,当单体聚合(即独立地)以形成均聚物时,低 T_g 单体具有不大于10°C的 T_g 。在一些实施方案中,当反应以形成均聚物时,低 T_g 单体具有不大于0°C、不大于-5°C或不大于-10°C的 T_g 。这些均聚物的 T_g 通常大于或等于-80°C、大于或等于-70°C、大于或等于-60°C、或大于或等于-50°C。这些均聚物的 T_g 可例如在-80°C至20°C、-70°C至10°C、-60°C至0°C、或-60°C至-10°C的范围内。

[0049] 低 T_g 单体可具有式:



[0051] 其中 R^1 为H或甲基,并且 R^8 为具有1至24个碳的烷基或具有2至20个碳和1至6个选自氧或硫的杂原子的杂烷基。该烷基或杂烷基基团可为直链的、支链的、环状的或它们的组合。

[0052] 示例性低 T_g 单体包括例如丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、2-甲基丁基丙烯酸酯、2-乙基己基丙烯酸酯、4-甲基-2-戊基丙烯酸酯、丙烯酸正辛酯、2-辛基丙烯酸酯、丙烯酸异辛

酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异十三烷基酯、丙烯酸十八烷基酯以及丙烯酸十二烷基酯。

[0053] 低 T_g 杂烷基丙烯酸酯单体包括例如,丙烯酸2-甲氧基乙氧基乙酯和丙烯酸2-乙氧基乙酯。

[0054] 在一些实施方案中,聚合物和/或PSA组合物包含至少一种具有含有4至24个碳原子的非环状(甲基)丙烯酸烷基酯单体的低 T_g 单体。在一些实施方案中,(甲基)丙烯酸类聚合物和/或PSA包含至少一种具有含6至24个碳原子的(例如支链)烷基基团的低 T_g 单体。在一些实施方案中,低 T_g 单体具有含7或8个碳原子的(例如支链)烷基基团。示例性单体包括但不限于(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸异癸酯以及(甲基)丙烯酸月桂酯。

[0055] 在一些实施方案中,(例如低 T_g)单体为(甲基)丙烯酸与衍生自可再生来源的醇的酯。用于确定材料是否衍生自可再生资源的合适技术是通过根据ASTM D6866-10的 ^{14}C 分析,如US2012/0288692中所描述的。ASTM D6866-10的应用得出“生物基含量”是建立在与放射性碳年代测定法相同的概念上,而无需使用年代公式。通过得出未知样本中的有机放射性碳(^{14}C)的量对现代参考标准物的量的比率而执行分析。比率以单位“pMC”报告为百分比(现代碳百分比)。

[0056] 衍生自可再生来源的一种合适的单体为(甲基)丙烯酸2-辛酯,如可通过常规技术从2-辛醇和(甲基)丙烯酰衍生物诸如酯、酸和卤酰进行制备。2-辛醇可通过用氢氧化钠处理衍生自蓖麻油的蓖麻酸(或其酯或卤酰),之后将其从副产物癸二酸中蒸馏出而制备。可再生的其它(甲基)丙烯酸酯单体为衍生自乙醇、2-甲基丁醇和二氢香茅醇的那些。

[0057] 在一些实施方案中,使用ASTM D6866-10方法B,(甲基)丙烯酸类聚合物和/或PSA组合物包含至少25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、或50重量%的生物基含量。在其它实施方案中,(例如,压敏)粘合剂组合物包含至少55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、或80重量%的生物基含量。在其它实施方案中,组合物包含至少85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、99重量%或99重量%的生物基含量。

[0058] 在一些实施方案中,聚合物和/或PSA组合物包含 T_g 大于 $10^{\circ}C$ 并且通常为至少 $15^{\circ}C$ 、 $20^{\circ}C$ 或 $25^{\circ}C$ 并且优选地至少 $50^{\circ}C$ 的高 T_g 单体。合适的高 T_g (甲基)丙烯酸烷基酯单体包括例如,丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯($110^{\circ}C$,根据奥德里奇公司(Aldrich))、(甲基)丙烯酸降冰片酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸3,3,5三甲基环己酯、丙烯酸环己酯、N-辛基丙烯酰胺和甲基丙烯酸丙酯或组合。

[0059] (甲基)丙烯酸烷基酯单体通常以组合物的至少50重量%、55重量%、60重量%、65重量%或75重量%的量存在于(甲基)丙烯酸类聚合物中。

[0060] 在一些实施方案中,PSA组合物包含至少50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%或95重量%或更多的低 T_g (例如烷基)(甲基)丙烯酸酯单体。当压敏粘合剂包含高 T_g 单体时,粘合剂可包含至少5重量份、10重量份、15重量份、20重量份至30重量份的此类高 T_g (例如烷基)(甲基)丙烯酸酯单体。

[0061] (甲基)丙烯酸类聚合物可另选地包含较少的低 T_g (甲基)丙烯酸烷基酯单体。例

如, (甲基) 丙烯酸类聚合物可包含至少25重量%、30重量%、35重量%、40重量%或45重量%的低 T_g (甲基) 丙烯酸烷基酯单体与高 T_g (甲基) 丙烯酸烷基酯单体的组合, 诸如总的 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体为至少50重量%、55重量%、60重量%、65重量%或75重量%。

[0062] (甲基) 丙烯酸类聚合物和/或PSA组合物可任选地包含酸官能单体(高 T_g 单体的子组), 其中酸官能团可为酸本身, 诸如羧酸, 或者一部分可为其盐, 诸如碱金属羧酸盐。可用的酸官能单体包括但不限于选自下列的那些: 烯属不饱和羧酸、烯属不饱和磺酸、烯属不饱和膦酸以及它们的混合物。此类化合物的示例包括选自以下各项的那些: 丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、油酸、(甲基) 丙烯酸 β -羧基乙酯、甲基丙烯酸2-磺基乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、乙烯基膦酸以及它们的混合物。

[0063] 由于它们的可用性, 酸官能单体通常选自烯属不饱和羧酸, 即(甲基) 丙烯酸。当期望甚至更强的酸时, 酸性单体包括烯属不饱和磺酸和烯属不饱和膦酸。基于100重量份总单体, 酸官能单体通常以0.5重量份至15重量份, 优选地以0.5重量份至10重量份的量使用。

[0064] (甲基) 丙烯酸类聚合物和/或PSA组合物可任选地包含其它单体, 诸如非酸官能极性单体。

[0065] 合适的极性单体的代表性示例包括但不限于(甲基) 丙烯酸2-羟乙酯; N-乙烯基吡咯烷酮; N-乙烯基己内酰胺; 丙烯酰胺; 单或二-N-烷基取代的丙烯酰胺; 叔丁基丙烯酰胺; 二甲氨基乙基丙烯酰胺; N-辛基丙烯酰胺; 聚(烷氧基烷基) (甲基) 丙烯酸酯, 包括(甲基) 丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基) 乙酯、(甲基) 丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸2-甲氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、聚乙二醇单(甲基) 丙烯酸酯; 烷基乙烯基醚, 包括乙烯基甲基醚; 以及它们的混合物。优选的极性单体包括选自下列的那些: (甲基) 丙烯酸2-羟乙酯和N-乙烯基吡咯烷酮。基于100重量份总单体, 非酸官能极性单体可以0重量份至10重量份、15重量份或20重量份, 或0.5重量份至10重量份的量存在。

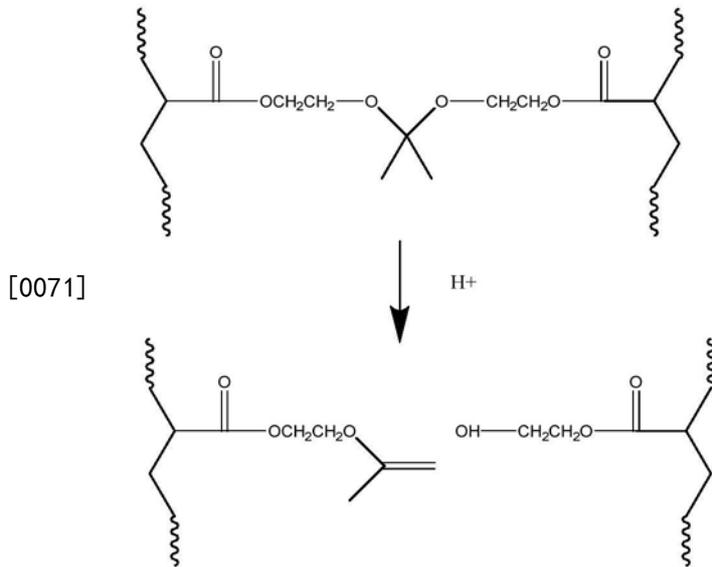
[0066] 当使用时, 可用于(甲基) 丙烯酸酯聚合物的乙烯基单体包括乙烯基酯(例如, 乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯)、苯乙烯、被取代的苯乙烯(例如, α -甲基苯乙烯)、乙烯基卤化物以及它们的混合物。如本文所用, 乙烯基单体不包括酸官能单体、丙烯酸酯单体和极性单体。基于100重量份总单体, 此类乙烯基单体通常以0重量份至10重量份、优选地以1重量份至5重量份的量使用。

[0067] 包含衍生自所述可裂解交联单体的聚合单元的组合物通常是稳定的直至活化, 这意味着可裂解交联单体保持基本交联和非片段化直至活化。在室温至120°F (25°C至49°C) 范围内和50%相对湿度的典型储存条件下, 组合物的储存寿命通常足以允许组合物的预期用途。储存寿命通常为至少约一个月、约六个月或约一年。

[0068] 如随后将描述的, 可裂解交联剂的活化通过应用外部能量源诸如热量、(例如紫外线) 光化辐射或它们的组合而发生。

[0069] 一旦活化, 则(甲基) 丙烯酸类聚合物包含片段。片段包含键合到(甲基) 丙烯酸类聚合物链的可自由基聚合的(例如(甲基) 丙烯酸酯) 基团与侧链羟基基团的反应产物。在可裂解单体活化期间形成的片段缺乏自由基, 并且还可能缺乏烯属不饱和度。因此, 片段缺乏相互反应的官能团。另外, 片段缺乏与(甲基) 丙烯酸类聚合物的任何其它聚合单元或组合物中存在的任何其它组分反应的官能团。因此, 含有可裂解交联剂片段(即裂解交联剂) 的组合物相对较稳定。另外, 总片段的分子量之和基本上与碎裂前组合物的分子量相同。

[0070] 虽然不受理论束缚,但认为交联通过酸催化的消除反应裂解,从而导致在裂解的交联的一端处的羟基基团和在另一端处的不饱和基团。应当理解,裂解将产生复杂的产物混合物,并且在少量水的存在下,水解产物将占主导地位。使用制备型实施例1 (CCD-1) 的交联剂,裂解可如下进行说明。



[0072] 由于包含足够量的低 T_g (如所述) 单体和/或其它添加剂 (诸如增塑剂和增粘剂), 本文所述的组合物在可裂解交联单体活化之前具有不大于 50°C 的玻璃化转变温度“ T_g ”。如本文所用, T_g 是指根据2014年4月24日提交的申请人的共同未决申请US 61/983532中描述的测试方法利用动态力学分析获得的值。在一些实施方案中,组合物在可裂解交联单体活化之前具有不大于 45°C 、 40°C 、 35°C 、 30°C 、 25°C 或 20°C 的 T_g 。在一些实施方案中,组合物在可裂解交联单体活化之前具有不大于 15°C 、 10°C 、 5°C 、 0°C 、或 -0.5°C 的 T_g 。在一些实施方案中,组合物可在可裂解交联单体活化之后表现出较低 T_g 。 T_g 的降低可具有至少0.5或1.0的绝对值。在一些实施方案中, T_g 的降低可具有至少 2°C 、 3°C 、 4°C 、 5°C 、 6°C 、 7°C 、 8°C 或更大的绝对值。在一些实施方案中, T_g 的降低不大于约 10°C 。

[0073] 在一些实施方案中,组合物在可裂解交联单体活化之前和之后是压敏粘合剂。在该实施方案中,在1Hz的频率下,压敏粘合剂在应用温度 (通常室温 (例如 25°C)) 下的储能模量 (G') 小于 $3 \times 10^5 \text{Pa}$ 。如本文所用,储能模量 (G') 是指根据实施例中描述的测试方法利用动态力学分析获得的值。在一些实施方案中,组合物在可裂解交联单体活化之前具有小于 $2 \times 10^5 \text{Pa}$ 、 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 、 $9 \times 10^4 \text{Pa}$ 、 $8 \times 10^4 \text{Pa}$ 、 $7 \times 10^4 \text{Pa}$ 、 $6 \times 10^4 \text{Pa}$ 、 $5 \times 10^4 \text{Pa}$ 、 $4 \times 10^4 \text{Pa}$ 或 $3 \times 10^4 \text{Pa}$ 的储能模量。在一些实施方案中,组合物在可裂解交联单体活化之后具有小于 $2.0 \times 10^4 \text{Pa}$ 或 $2.5 \times 10^4 \text{Pa}$ 的储能模量 (G')。

[0074] 在其它实施方案中,组合物在可裂解交联单体活化之前是非粘性聚合物膜而不是压敏粘合剂;但组合物在可裂解交联单体活化之后是压敏粘合剂。在该实施方案中,在可裂解交联单体裂解之前,压敏粘合剂的储能模量在应用温度 (例如 25°C) 下在1赫兹 (Hz) 的频率下大于或等于 $3 \times 10^5 \text{Pa}$;但在交联单体裂解之后,在应用温度 (例如 25°C) 下在1Hz的频率下小于 $3 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

[0075] 在其它实施方案中,组合物在可裂解交联单体裂解之前和之后均为非粘性膜而不是压敏粘合剂。在该实施方案中,在活化之前和之后,储能模量在应用温度 (例如 25°C) 下在

1Hz下大于或等于 3×10^5 Pa。

[0076] 在衍生自可裂解交联单体的聚合单体单元中的至少一部分裂解后,组合物表现出至少一种物理特性的变化,诸如凝胶含量、储能模量、粘合特性诸如剥离粘附力以及拉伸特性诸如断裂峰值力和断裂应变。

[0077] 在一些实施方案中,聚合物的凝胶含量在衍生自可裂解交联单体的聚合单体单元中的至少一部分裂解后降低。在一些实施方案中,根据实施例描述的测试方法测量的凝胶含量在可裂解交联单体活化之前通常为至少90%、95%或100%。定义为(活化之前的凝胶含量-活化之后的凝胶含量)的凝胶含量的降低通常为至少5%、10%或15%。对于许多实施方案,期望组合物在活化之后具有足够的内聚强度。在该实施方案中,期望选择可裂解交联剂的浓度和活化条件,使得聚合物的凝胶含量在活化之后为至少80%或90%。在其它实施方案中,诸如临时粘合应用,聚合物的凝胶含量的降低可为50%、60%、70%或80%或更大。

[0078] 交联密度的降低可通过图案化涂层的照射和未照射区域或图案元素的测量凝胶含量的变化来推断。即可通过测量凝胶分数的减少来推断5%的交联减少。交联密度可通过本领域已知的手段直接测量,包括使用Flory-Rehner方程或Mooney-Rivlin方程的溶胀方法。凝胶分数可根据2014年4月24日提交的申请人的共同未决申请US 61/983532中描述的测试方法来确定。

[0079] 在一些实施方案中,在应用温度(例如25°C)和1Hz下的储能模量在衍生自可裂解交联单体的聚合单体单元中的至少一部分裂解后降低。在一些实施方案中,储能模量降低至少1,000;2,000;3,000;4,000;或5,000Pa。相对小的模量降低可用于例如,稍微调节(例如增加)PSA的粘附特性。在一些实施方案中,储能模量降低至少10,000;20,000;30,000;40,000;50,000;或60,000Pa。在其它实施方案中,储能模量降低至少75,000;100,000;或150,000Pa。例如,对于显著调节(例如增加)粘附力,模量的更大降低是可用的。在其它实施方案中,储能模量降低至少100,000;150,000;200,000;250,000;300,000;350,000;400,000;450,000;500,000;550,000或600,000Pa。例如,当初始非粘性膜在交联单体裂解后变为PSA时,模量的甚至更大降低是可用的。定义为(活化之前的储能模量-活化之后的储能模量)/活化之前的储能模量 $\times 100\%$ 的储能模量的变化可为至少5%、10%、15%或20%并且范围可至多达50%、60%、70%或更大。

[0080] 在一些实施方案中,根据实施例描述的测试方法测量的(例如对不锈钢或玻璃的)剥离粘附力在衍生自可裂解交联单体的聚合单体单元中的至少一部分裂解后增加。在一些实施方案中,定义为(活化之前的剥离粘附力-活化之后的剥离粘附力)的剥离粘附力的增加可为范围至多达例如15、16、17、18、19或20N/dm的至少1、2、3、4或5N/dm。

[0081] 在一些实施方案中,PSA组合物在可裂解交联剂活化之后表现出(对不锈钢的)高剪切值,即在70°C下大于10,000分钟。值得注意的是,PSA在活化之前表现出与常规交联剂相似的润湿度特性,例如,根据实施例描述的测试方法测量的小于5、4、3或2秒/英寸²的润湿度。

[0082] 在其它实施方案中,根据实施例描述的测试方法测量的拉伸特性在衍生自可裂解交联单体的聚合单体单元中的至少一部分裂解后改变。例如,断裂峰值力可能降低。在一些实施方案中,峰值力的降低定义为(活化之前的峰值力-活化之后的峰值力)可为至少

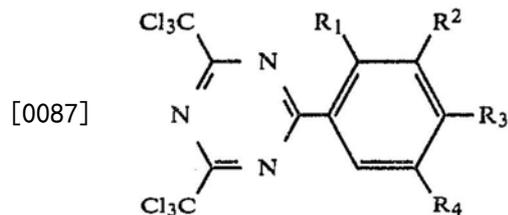
100、200、300、400、500、600g或更大。在一些实施方案中,定义为(活化之前的断裂应变-活化之后的断裂应变)的断裂应变可为至少50%、75%或100%或更大。在一些实施方案中,活化之后的断裂应变为至少150%、200%或250%或更大;这表明改善的柔韧性。

[0083] 除了可裂解交联剂之外,(甲基)丙烯酸类聚合物和/或PSA可任选地包含至少一种不是可裂解交联剂的其它交联剂。因此,由不可裂解交联剂形成的交联(或交联的网络)在可裂解交联剂活化后不片段化。

[0084] 在一些实施方案中,(例如压敏)粘合剂包含不可裂解的多官能(甲基)丙烯酸酯交联单体。可用的多官能(甲基)丙烯酸酯的示例包括但不限于二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯和四(甲基)丙烯酸酯,诸如1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯二(甲基)丙烯酸酯和丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯以及它们的混合物。

[0085] 一般来讲,多官能(甲基)丙烯酸酯不是初始单体混合物的一部分,但在形成(甲基)丙烯酸类聚合物之后随后添加到浆料中。当利用时,相对于100重量份的总单体含量,多官能(甲基)丙烯酸酯通常以至少0.05重量份、0.10重量份、0.15重量份、0.20重量份,至多达1重量份、2重量份、3重量份、4重量份或5重量份的量使用。

[0086] 在其它实施方案中,(甲基)丙烯酸类聚合物和/或PSA还可包含不可裂解的氯化三嗪交联化合物。三嗪交联剂可具有下式。



[0088] 其中该三嗪交联剂的 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地为氢或烷氧基基团,并且 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的1至3个为氢。烷氧基基团通常具有不大于12个碳原子。在有利的实施方案中,烷氧基基团独立地为甲氧基或乙氧基。一种代表性物质为2,4-双(三氯甲基)-6-(3,4-双(甲氧基)苯基)-三嗪。此类三嗪交联化合物在U.S. 4,330,590中进一步描述。

[0089] 在一些实施方案中,(甲基)丙烯酸类聚合物和/或PSA主要包含(大于总交联的50%、60%、70%、80%或90%)或仅由可裂解交联单体交联。在此类实施方案中,组合物可不含其它不可裂解的交联单体,特别是多(甲基)丙烯酸酯交联剂诸如1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)。

[0090] 可裂解交联剂的活化通过添加光酸产生剂并且将组合物暴露于(例如紫外线)光化辐射来实现。当聚合物通过暴露于光化辐射而固化时,引起裂解的暴露条件通常与用于聚合(甲基)丙烯酸类聚合物的那些相比具有不同且更低的波长带宽。该差异通常为至少约25nm。

[0091] 在有利的实施方案中,可裂解交联剂的活化由酸、光酸产生剂(“PAG”)或热酸产生剂(“TAG”)催化。因此,包含这些可减少对光化辐射的暴露时间或减少热活化裂解交联单体的时间和温度。光酸产生剂通常以组合物的至少0.005重量%或0.01重量%并且通常不大于10重量%的量使用。在一些实施方案中,该浓度不大于组合物的5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、1重量%或0.5重量%。

[0092] 在用光能照射后,离子光酸产生剂发生碎裂反应并且释放催化可裂解交联单体裂解的一个或多个路易斯或布朗斯台德酸分子。可用的光酸产生剂是热稳定的,并且不与共聚物发生热诱导的反应,并且易于溶解或分散于组合物中。优选的光酸产生剂是其中初始酸的pKa值 ≤ 0 的那些光酸产生剂。光酸产生剂是已知的,并且参见K.Dietliker所著的Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings,Inks and Paints,vol.III,SITA Technology Ltd.,London,1991(用于涂料、油墨和油漆的UV和EB制剂的化工技术,第III卷,SITA科技有限公司,伦敦,1991)。还可参见Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,4th Edition,Supplement Volume,John Wiley and Sons,New York,year,pp253-255(Kirk-Othmer化工技术百科全书,第4版,增补卷,约翰威立公司,纽约,年份,第253-255页)。

[0093] 可用作本发明的离子光引发剂的阳离子部分的阳离子包括有机镱阳离子,例如在美国专利4,250,311、3,708,296、4,069,055、4,216,288、5,084,586、5,124,417、5,554,664中所描述的那些,包括脂族或芳族基团IVA VIIA(CAS版本)为中心的镱盐,优选以I⁻、S⁻、P⁻、Se⁻和C⁻为中心的镱盐,诸如选自氧化硫、碘镱、铊、硒镱、吡啶镱、碳镱和磷镱的那些镱盐,并且最优选以I⁻和S⁻为中心的镱盐,诸如选自氧化硫、二芳基碘镱、三芳基铊、二芳基烷基硫、二烷基芳基硫和三烷基硫的那些镱盐,其中“芳基”和“烷基”如所定义的,具有最多四个独立选择的取代基。芳基和烷基部分上的取代基优选地将会具有少于30个碳原子以及最多10个选自N、S、非过氧化的O、P、As、Si、Sn、B、Ge、Te、Se的杂原子。示例包括烃基基团,诸如甲基、乙基、丁基、十二烷基、二十四烷基、苄基、烯丙基、亚苄基、乙烯基和乙炔基;烷氧基基团,诸如甲氧基、丁氧基和苯氧基;烷基巯基基团,诸如甲基巯基和苯基巯基;烃基氧羰基基团,诸如甲氧基羰基和苯氧基羰基;烃基羰基基团,诸如甲酰基、乙酰基和苯甲酰基;烃基羰基氧基基团,诸如乙酰氧基和环己基碳酰氧基;烃基酰胺基基团,诸如乙酰胺基和苯甲酰胺基;偶氮;硼烷基;卤素基团,诸如氯、溴、碘和氟;羟基;氧基;二苯基膦基;二苯基锑基;三甲基锗基;三甲基硅氧基;和芳族基团,诸如环戊二烯基、苯基、甲苯基、萘基和茚基。对于铊盐,取代基可以被二烷基或二芳基铊阳离子进一步取代;其示例为1,4-亚苯基二(二苯基铊)。

[0094] 可用的镱盐光酸产生剂包括重氮盐,诸如芳基重氮盐;卤镱盐,诸如二芳基碘镱盐;铊盐,诸如三芳基铊盐,诸如三苯基铊三氟甲磺酸盐;硒镱盐,诸如三芳基硒镱盐;氧化铊盐,诸如三芳基氧化铊盐;和其他杂类的镱盐,诸如三芳基磷镱和钾盐,以及吡喃镱和硫代吡喃镱盐。

[0095] 离子光酸产生剂包括例如,双(4-叔丁基苯基)碘镱六氟锑酸盐(得自康涅狄格州斯特拉特福Hampford Research公司(Hampford Research Inc.,Stratford,CT)的FP5034TM)、作为Syna PI-6976TM得自新泽西州Metuchen的Synasia公司(Synasia Metuchen,NJ)的三芳基铊盐(二苯基(4-苯硫基)苯基铊六氟锑酸盐,双(4-二苯基硫镱苯基)硫醚六氟锑酸盐)的混合物、(4-甲氧基苯基)苯基碘镱三氟甲磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)樟脑磺酸碘镱盐、双(4-叔丁基苯基)碘镱六氟锑酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘镱六氟磷酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘镱四苯基硼酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘镱甲苯磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘镱三氟甲磺酸盐、([4-(辛氧基)苯基]苯基)碘镱六氟磷酸盐、([4-(辛氧基)苯基]苯基)碘镱六氟锑酸盐、(4-异丙基苯基)(4-甲基苯基)碘镱四(五氟苯基)硼酸盐(可作为

Rhodorsil 2074™ 得自新泽西州东布朗士维克的Bluestar有机硅公司 (Bluestar Silicones, East Brunswick, NJ)、双(4-甲基苯基)碘鎓六氟磷酸盐(可作为Omnicat 440™ 得自伊利诺伊州巴特利特的IGM树脂公司 (IGM Resins Bartlett, IL))、4-(2-羟基-1-十四烷氧基)苯基]苯基碘鎓六氟锑酸盐、三苯基铊六氟锑酸盐(可作为CT-548™ 得自台湾台北的奇钛技术公司 (Chitec Technology Corp. Taipei, Taiwan))、二苯基(4-苯硫基)苯基铊六氟磷酸盐、双(4-(二苯基硫鎓)苯基)硫醚双(六氟磷酸盐)、二苯基(4-苯硫基)苯基铊六氟锑酸盐、双(4-(二苯基硫鎓)苯基)硫醚六氟锑酸盐、以及可以商品名Syna PI-6992™ 和Syna PI-6976™ (分别针对PF₆和SbF₆盐) 购自新泽西州Metuchen的Synasia公司 (Synasia, Metuchen, NJ) 的这些三芳基铊盐的共混物。

[0096] 当组合物中包含热酸产生剂 (TAG) 时, 可减少热活化裂解交联单体的时间和温度。另外, 热产生酸的产生可通过TAG的化学结构来控制。在一些实施方案中, 粘合剂制剂中包含的TAG的量在约0.01重量%至约0.1重量%的范围内。

[0097] 在暴露于热能后, TAG发生碎裂反应并且释放一个或多个路易斯或布朗斯台德酸分子。可用的TAG在活化温度下是热稳定的。优选的TAG是其中初始酸的pK_a值小于或等于0的那些。可用的热酸产生剂具有150°C或更低, 优选140°C或更低的活化温度。如本文所用, “活化温度”是在粘合剂制剂中通过TAG发生初始酸的热释放的温度。通常, TAG将具有约50°C至约150°C范围内的活化温度。

[0098] 可用的TAG种类可包括例如, 磺酸的烷基铵盐, 诸如对甲苯磺酸三乙铵 (TEAPTS)。另一类合适的TAG是在美国专利6,627,384 (Kim等人) 中公开的TAG, 该专利的内容以引用方式并入本文, 描述了具有相邻磺酸盐离去基团的环状醇。合适种类的热酸产生剂还包括在美国专利7,514,202 (Ohsawa等人) 和5,976,690 (Williams等人) 中描述的那些, 这些专利的内容以引用方式并入本文。

[0099] 可任选的是, 具有光酸产生剂的光敏剂或光加速剂包括在本发明的范围之内。光敏剂或光加速剂的使用改变了使用本发明的潜伏催化剂和光酸产生剂的辐射敏感组合物的波长敏感性。当光酸产生剂不强烈吸收入射辐射时, 光敏剂或光加速剂的使用是尤其有利的。光敏剂或光加速剂的使用增加了辐射敏感性, 从而允许更短的曝露时间和/或使用功率更低的辐射源。

[0100] (甲基)丙烯酸类共聚物可通过以下各种技术聚合, 包括但不限于溶剂聚合、分散聚合、无溶剂型本体聚合和辐射聚合(包括使用紫外光、电子束和γ辐射的工艺)。单体混合物可包含聚合引发剂, 尤其是热引发剂或光引发剂类型, 并且是以有效聚合共聚单体的量。

[0101] 典型的溶液聚合方法是通过如下方式进行的: 向反应容器添加单体、合适的溶剂和任选的链转移剂, 添加自由基引发剂, 用氮气吹扫, 并保持反应容器处于升高的温度下(例如, 约40°C至100°C)直至反应完成, 取决于批量大小和温度通常为约1至20小时。典型溶剂的示例包括甲醇、四氢呋喃、乙醇、异丙醇、丙酮、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯和乙二醇烷基醚。可单独或者作为其混合物使用这些溶剂。

[0102] 可用的引发剂包括在暴露于热或光时生成引发单体混合物的(共)聚合的自由基的那些。引发剂通常以约0.0001重量份至约3.0重量份、优选地约0.001重量份至约1.0重量份, 并且更优选地约0.005重量份至约0.5重量份的总单体或聚合单元范围内的浓度来采用。

[0103] 合适的引发剂包括但并不限于选自下列的那些：偶氮化合物（诸如购自杜邦公司（E.I. du Pont de Nemours Co.）的VAZO 64（2,2'-偶氮二（异丁腈））、VAZO 52（2,2'-偶氮二（2,4-二甲基戊腈））和VAZO 67（2,2'-偶氮二-（2-甲基丁腈））、过氧化物（诸如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰）以及它们的混合物。优选的油溶性热引发剂是（2,2'-偶氮二-（2-甲基丁腈））。当使用引发剂时，基于压敏粘合剂中100重量份的单体组分，引发剂可占约0.05重量份至约1重量份，优选地占约0.1重量份至约0.5重量份。

[0104] 聚合物具有侧链不饱和基团，该侧链不饱和基团可通过多种方法进行交联。这些方法包括添加热引发剂或光引发剂，之后在涂覆之后进行热暴露或光化辐射暴露。聚合物还可通过暴露于电子束或 γ 照射进行交联。

[0105] 因此，（甲基）丙烯酸类聚合物可通过暴露于热和/或光化学（例如UV）辐射而交联。通过暴露于热和/或光化学（例如UV），（甲基）丙烯酸类聚合物还可裂解成片段。然而，用于裂解的暴露条件通常不同于用于聚合的暴露条件（更高的温度和/或更低的波长带宽）。

[0106] 一种制备（甲基）丙烯酸类聚合物的方法包括使单体部分地聚合以产生包含溶质（甲基）丙烯酸类聚合物和未聚合溶剂单体的浆料组合物。该未聚合溶剂单体通常包含与用于产生溶质（甲基）丙烯酸类聚合物所用相同的单体。如果单体中的一些在（甲基）丙烯酸类聚合物的聚合期间被消耗，则未聚合溶剂单体包含与用于产生溶质（甲基）丙烯酸类聚合物所用相同的单体中的至少一些。另外，一旦已形成（甲基）丙烯酸类聚合物，则可向浆料添加相同单体或其它单体。部分聚合提供了（甲基）丙烯酸类溶质聚合物在一种或多种可自由基聚合的溶剂单体中的可涂覆型溶液。然后，部分地聚合的组合物被涂覆在合适的基底上并进一步聚合。

[0107] 在一些实施方案中，可裂解交联单体被添加至用于形成（甲基）丙烯酸类聚合物的单体。另选地或除此之外，在已形成（甲基）丙烯酸类聚合物后，可裂解交联单体可被添加至浆料。交联剂的（甲基）丙烯酸酯基团和用于形成（甲基）丙烯酸类聚合物的其它（例如，（甲基）丙烯酸酯）单体优先地聚合，从而形成具有可裂解基团的丙烯酸主链。

[0108] 浆料法提供优于溶剂或溶液聚合法的优点；浆料法产生更高分子量的物质。这些较高分子量增加链缠结的量，从而增加内聚强度。而且，交联间的距离可随高分子量浆料聚合物而变大，这使得表面上的润湿度增加。

[0109] （甲基）丙烯酸酯溶剂单体的聚合可通过在光引发剂的存在下使浆料组合物暴露于能量来实现。在例如使用电离辐射来引发聚合的情况下，可不需要能量活化的引发剂。通常，相对于100重量份的浆料，光引发剂可以至少0.0001重量份，优选地至少0.001重量份，并且更优选地至少0.005重量份的浓度使用。

[0110] 制备浆料组合物的一个优选方法是光引发的自由基聚合。光聚合方法的优点在于1) 不需要加热单体溶液，和2) 当关掉活化光源时，光引发完全停止。可进行达到可涂覆的粘度的聚合，使得单体向聚合物的转化率至多达约30%。当已实现期望的转化率和粘度时，可通过移除光源以及通过向溶液里鼓泡通入空气（氧气）以淬灭传播自由基来终止聚合。可以按常规方式在非单体溶剂中制备溶质聚合物并且进行到高的转化率（聚合度）。当使用溶剂（单体性或非单体性的）时，可以在形成浆料组合物之前或之后去除溶剂（例如通过真空蒸馏）。尽管该工序为可接受的方法，涉及高度转化的官能聚合物的该工序并不优选，因为需要附加的溶剂去除步骤，可能需要另一材料（非单体性溶剂），并且高分子量且高度转化的

溶质聚合物在单体混合物中的溶解可能需要相当长的时间段。

[0111] 聚合优选地在不存在溶剂下进行,该溶剂与浆料组合物的组分的官能团不反应,诸如乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃。溶剂影响聚合物链中不同单体的掺入速率,并且由于溶液的聚合物凝胶或析出物一般导致较低的分子量。因此,(例如,压敏)粘合剂可不含不可聚合的有机溶剂。

[0112] 可用的光引发剂包括苯偶姻醚,诸如苯偶姻甲醚和苯偶姻异丙醚;被取代的苯乙酮诸如2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮光引发剂,可以商品名IRGACURE 651或ESACURE KB-1光引发剂(宾夕法尼亚州威彻斯特的沙多玛公司(Sartomer Co., West Chester, PA))获得,和二甲氧基羟基苯乙酮;被取代的 α -酮醇,诸如2-甲基-2-羟基苯丙酮;芳族磺酰氯,诸如2-萘磺酰氯;以及光敏脒,诸如1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基-羰基)脒。这些光引发剂中特别优选的是被取代的苯乙酮。

[0113] 优选的光引发剂是发生Norris I裂解以生成自由基的光活性化合物,所述自由基可通过对丙烯酸类的双键加成来引发。可在聚合物已形成之后将光引发剂添加至待涂覆的混合物,即可将光引发剂添加至浆料组合物。此类可聚合的光引发剂例如在美国专利5,902,836和5,506,279(Gaddam等人)中有所描述。

[0114] 相对于100重量份的总浆料含量,这种光引发剂优选以0.1重量份至1.0重量份的量存在。因此,当光引发剂的消光系数低时,可以得到相对厚的涂层。

[0115] 可用活化性UV辐射来照射浆料组合物和光引发剂以聚合单体组分。UV光源可为两种类型:1) 相对低光强度的源,诸如黑光,其在280至400纳米波长范围内通常提供10mW/cm²或更低的光强度(如根据美国国家标准与技术研究所批准的程序测量,例如用由弗吉尼亚州斯特林的电子仪表技术有限公司(Electronic Instrumentation & Technology, Inc., Sterling, VA)制造的UVIMAP UM 365L-S辐射计测量);和2) 光强度相对高的光源,诸如中压汞灯,其提供通常大于10mW/cm²,优选15至450mW/cm²的强度。在利用光化辐射完全或部分地聚合浆料组合物情况下,高强度和短暴露时间是优选的。例如,可以成功地使用600mW/cm²的强度和约1秒的暴露时间。强度可在0.1至150mW/cm²,优选地0.5至100mW/cm²,并且更优选地0.5至50mW/cm²的范围内。

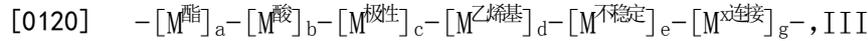
[0116] 在一些实施方案中,优选的是选择光引发剂和光酸产生剂组合,其中当使用较高波长的UV照射(例如,具有400nm至315nm的波长的UVA辐射)活化光引发剂并且聚合单体组分时,PAG表现出极少至无的UV吸收,使得PAG和可裂解交联剂的活化在该聚合步骤期间最小化或不存在。在随后用较低波长、高能量UV照射(例如,具有280nm至100nm的波长的UVC辐射)照射聚合材料后,PAG可被活化,并且聚合网络中的可裂解交联剂可被裂解。

[0117] 如前所述,在照射期间可通过测量聚合介质的折射率来监测转化度。可用的涂覆粘度以在至多30%,优选地2%至20%,更优选地5%至15%,最优选地7%至12%的范围内的转化率(即可得的聚合的单体的百分比)而获得。溶质聚合物的分子量(重均)为至少100,000g/mol、500,000g/mol或更大。

[0118] 在制备本文所述的(甲基)丙烯酸类聚合物时,有利的是光引发的聚合反应在温度低于70°C(优选地在50°C或更低)、反应时间少于24小时、优选地少于12小时并且更优选地少于6小时的情况下持续到几乎完成,即单体组分耗尽。这些温度范围和反应速率能避免需要自由基聚合抑制剂,自由基聚合抑制剂通常被添加到丙烯酸类体系中以使丙烯酸类体系

稳定化而不出现不期望的过早聚合及胶凝作用。此外,抑制剂的添加增加外来物质,所述外来物质将保持在体系中,并抑制浆料组合物的所需的聚合和交联的压敏粘合剂的形成。在70°C或更高的加工温度持续大于6小时至10小时的反应时间段,则常常需要自由基聚合抑制剂。

[0119] 在照射(用PAG)或加热(用TAG)并且裂解交联之前,所得共聚物可由下式表示:



[0121] 其中

[0122] $[M^{\text{酯}}]$ 表示(甲基)丙烯酸酯单体单元,并且下标a表示其重量百分比;

[0123] $[M^{\text{酸}}]$ 表示酸官能单体单元,并且下标b表示其重量百分比;

[0124] $[M^{\text{极性}}]$ 表示极性单体单元,并且下标c表示其重量百分比;

[0125] $[M^{\text{乙烯基}}]$ 表示乙烯基单体单元,并且下标d表示其重量百分比;

[0126] $[M^{\text{不稳定}}]$ 表示衍生自式I或II的不稳定交联剂的单体单元,并且下标e表示其重量百分比;

[0127] $[M^{\text{连接}}]$ 表示衍生自不可裂解交联剂的单体单元,并且下标g表示其重量百分比。

[0128] 在照射之前,共聚物理想地在25°C和1Hz下在高交联密度区域中具有大于 3×10^5 Pa的储能模量。在图案化膜制品中,丙烯酸类共聚物的凝胶含量在高交联密度区域和低交联密度区域之间相差至少5%。

[0129] 在照射后,随着交联中的某些部分裂解,共聚物可由下式表示:



[0131] 其中

[0132] $[M^{\text{酯}}]$ 表示(甲基)丙烯酸酯单体单元,并且下标a表示其重量百分比;

[0133] $[M^{\text{酸}}]$ 表示酸官能单体单元,并且下标b表示其重量百分比;

[0134] $[M^{\text{极性}}]$ 表示极性单体单元,并且下标c表示其重量百分比;

[0135] $[M^{\text{乙烯基}}]$ 表示乙烯基单体单元,并且下标d表示其重量百分比;

[0136] $[M^{\text{不稳定}}]$ 表示衍生自式I或II的不稳定交联剂的单体单元,并且下标e-f表示剩余不稳定交联单元的剩余量的重量百分比;

[0137] $[M^{\text{残基}}]$ 表示衍生自式I或II的不稳定交联剂的单体单元的残基,并且f表示其重量百分比;

[0138] $[M^{\text{连接}}]$ 表示衍生自不可裂解交联剂的单体单元,并且下标g表示其重量百分比。

[0139] 本公开还提供了图案化粘合剂制品,这些图案化粘合剂制品包括具有作为不稳定或可裂解交联单体结果的交联密度的式III的未照射共聚物的图案元素,以及具有降低的交联密度并且包含裂解交联剂的单体单位的式IV的照射后共聚物的图案元素。

[0140] 所述压敏粘合剂可任选地包含一种或多种常规添加剂。优选的添加剂包括增粘剂、增塑剂、染料、抗氧化剂、UV稳定剂和(例如,无机)填料,诸如(例如,热解的)硅石和玻璃泡。在一些实施方案中,不使用增粘剂。当使用增粘剂时,浓度可在(例如固化)粘合剂组合物的5重量%或10重量%、15重量%或20重量%或更大的范围内。

[0141] 各种类型的增粘剂包括酚改性的萜烯和松香酯,诸如可以商品名“Nuroz”、“Nutac”(纽卜特贸易公司(Newport Industries))、“Permalyn”、“Staybelite”、“Foral”(伊士曼公司(Eastman))购得的松香的甘油酯和松香的季戊四酯。另外可用的是通常来自

石油脑裂解的C5和C9单体副产物的烃类树脂增粘剂,并可以商品名“Piccotac”、“Eastotac”、“Regalrez”、“Regalite”(伊士曼公司(Eastman))、“Arkon”(荒川化学工业株式会社(Arakawa))、“Norsolene”、“Wingtack”(克雷威利公司(Cray Valley))、“Nevtack”、LX(内维尔化学公司(Neville Chemical Co.))、“Hikotac”、“Hikorez”(克隆化学公司(Kolon Chemical))、“Novares”(吕特格斯公司(Rutgers Nev.))、“Quintone”(瑞翁公司(Zeon))、“Escorez”(埃克森美孚化工公司(Exxon Mobile Chemical))、“Nures”和“H-Rez”(纽卜特贸易公司(Newport Industries))购得。在这些之中,松香的甘油酯和松香的季戊四酯,诸如可以商品名“Nuroz”、“Nutac”和“Foral”购得,被视为生物基材料。

[0142] 可使用经改进为适于特殊基底的常规涂覆技术将(甲基)丙烯酸类聚合物和PSA组合物涂覆至基底上。例如,可通过诸如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂和模涂的方法将这些组合物施加至多种固体基底。组合物还可由熔体进行涂覆。这些多种涂覆方法允许将这些组合物按照不同厚度放置在基底上,从而使得这些组合物得到更广泛的应用。涂层厚度可从约25至1500微米(干燥厚度)变化。在典型的实施方案中,涂层厚度在约50至250微米的范围内。

[0143] 当基底为隔离衬件时,交联聚合物组合物可为自立式聚合物膜。基底可采取任何合适的形式,诸如例如片材、纤维或成型制品。

[0144] 施加和活化组合物的方法将根据组合物的期望用途而变化。在有利的实施方案中,组合物的活化在将组合物施加到基底之后发生。然而,在另选的实施方案中,组合物的活化在将组合物施加到基底之前或在与施用于基底的同时发生。

[0145] PSA可使用常规涂覆技术涂覆在多种柔性和非柔性背衬材料上以制备粘合剂涂覆的材料。柔性基底在本文中定义为通常用作条带背衬或可具有任何其它柔性材料的任何材料。示例包括但不限于塑性膜,诸如聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、聚碳酸酯、聚甲基(甲基)丙烯酸酯(PMMA)、乙酸纤维素、三乙酸纤维素和乙基纤维素。可使用泡沫背衬。在一些实施方案中,背衬由生物基材料组成,诸如聚乳酸(PLA)。

[0146] PSA还可以压敏粘合剂转移条带的形式提供,其中粘合剂中的至少一层设置于隔离衬件上以用于在以后施用至持久基底。粘合剂也可作为单涂覆或双涂覆的胶带提供,其中粘合剂设置于持久背衬上。

[0147] 背衬也可由织物制备,诸如,由诸如棉、尼龙、人造纤维、玻璃、陶瓷材料等的合成或天然材料的线制成的织造织物,或者非织造织物,诸如天然或合成纤维或它们的共混物的气流法网。背衬还可由金属、金属化聚合物膜或陶瓷片材料形成,可以取与压敏粘合剂组合物一起使用的诸如标签、条带、招牌、覆盖物、标记等的常规已知的任何制品的形式。

[0148] 背衬可由塑料(例如聚丙烯(包括双轴取向的聚丙烯)、乙烯基塑料、聚乙烯、聚酯(诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯))、非织造物(例如纸、布、非织造稀松布)、金属箔、泡沫(例如聚丙烯酸类、聚乙烯、聚氨酯、氯丁橡胶)等制成。泡沫可从各个供应商购得,诸如3M公司(3M Co.)、沃泰克公司(Volttek)、积水公司(Sekisui)等。泡沫可成型为共挤出的片材,该片材在泡沫的一侧或两侧上具有粘合剂,或者粘合剂可被层合至该片材。当粘合剂层合至泡沫时,可能需要处理表面以改善粘合剂与泡沫或任何其它类型背衬的粘附。此类处理通常基于粘合剂的材料性质和泡沫或背衬的材料性质进行选择,并包括底漆和表面改性(例如电晕处理、表面磨蚀)。

[0149] 在一些实施方案中,背衬材料为透明膜,该透明膜具有至少90%的可见光透射率。透明膜还可包括图形。在该实施方案中,粘合剂也可透明的。

[0150] 在一些实施方案中,将共聚物和光酸产生剂的混合物涂覆在基底上并且使用掩模选择性地照射以赋予预选照射图案。在另一个实施方案中,基底设置有光酸产生剂的涂层和共聚物的单独层,并且使用掩模选择性地照射以赋予预选照射图案。在另一个实施方案中,PAG层以预选图案沉积在基底上,之后是共聚物的层。

[0151] 可使用掩模将图案赋予粘合剂共聚物。在图案转移过程中,将掩模上的图案投影到具有粘合剂共聚物和PAG的层的基底上。这导致掩模图案被转移到粘合剂共聚物,其中这些图案具有非照射区域中的高交联密度和照射区域中的较低交联密度的元素或特征。

[0152] 本发明的方法使用孔眼掩模来图案化粘合剂共聚物,图案由孔眼掩模中的一个或多个孔限定。孔眼掩模可由聚合物材料(诸如例如聚酰亚胺或聚酯)形成。聚合物掩模通常具有约0.05mm和约500mm之间的厚度。在一些情况下,使用聚合物材料用于孔眼掩模可提供优于其它材料的优点,包括孔眼掩模的易于制造、孔眼掩模的成本降低以及其它优点。聚合物孔眼掩模是柔性的,并且由于偶然形成的折缝或永久性的弯曲,聚合物孔眼掩模通常更不易受损。此外,聚合物孔眼掩模通常对基底的损伤较小。柔性聚合物孔眼掩模的使用在美国专利6,821,348 (Baude等人) 和美国专利申请公布03/0150384 (Baude等人) 和03/0151118 (Baude等人) 以及US 2006/0128165 (Theiss等人) 中讨论。

[0153] 然而,非聚合材料,诸如例如硅、金属或晶体材料可用于孔眼掩模,并且在一些情况下是优选的。

[0154] 取决于使用者期望的选择性照射的形状和布局,掩模孔眼的布置和形状发生广泛变化。一个或多个孔眼可形成为具有0.1至10毫米,优选1至5毫米的宽度和长度(独立地)。两个孔眼之间的距离(间隙)可小于大约0.1至10毫米。

[0155] 可通过本领域已知的手段将图案赋予孔眼掩模。通过在具有所期望尺寸、形状和间距的掩模中提供孔,可简单地赋予粗糙特征。激光烧蚀技术可用于限定孔眼掩模中的更精细的孔眼图案。

[0156] 孔眼掩模可定位在承载待图案化交联共聚物的涂层的基底附近。当照射时,组合物的暴露部分(即由掩模中的一个或多个孔眼限定的部分)将是作为交联裂解结果的交联密度降低的屈服区域。组合物的未暴露部分(即,由孔眼掩模覆盖的部分)将不被照射,并且交联密度将基本上不变。

[0157] 赋予粘合剂层的图案不一定是指规则的重复阵列,而可意指具有相同或不同尺寸和形状的特征的随机阵列。该图案可沿涂覆基底的一个或两个主轴重复。由照射区域限定的图案元素可为从涂覆基底的一个边缘到相对边缘连续的线条。此类线条可为直线、波浪形或锯齿形。此类线条可相交以形成屏幕状或网格状图案。图案元素可为离散的,包括限定圆圈、半圆形、三角形、正方形、矩形或由粘合剂涂层的未照射区域围绕的其它几何形状的照射区域。相反地,相同的图案元素可由被照射区域围绕的未照射区域限定,其中照射区域具有比未照射区域更低的交联密度。就图案元素有规律地重复而言,此类重复元素可相对于基底的长轴或边缘以任何角度取向。

[0158] 在另一个实施方案中,可将PAG图案涂覆在合适的基底上,然后提供粘合剂共聚物的层。在照射后,PAG释放初始酸,该初始酸扩散到粘合剂共聚物的基质中,从而裂解不稳定

的交联。PAG可通过本领域已知的手段进行图案涂覆,包括印刷和喷墨技术。在另一个但不太优选的实施方案中,基底可用有机或无机酸进行图案涂覆,任选地进行缓冲,并且然后与交联的粘合剂共聚物的层接触。一旦接触,则酸扩散到交联聚合物基质中并且水解交联。这导致了图案化粘合剂制品。在该实施方案中,无法接触粘合剂共聚物和图案化酸而不引发裂解。

[0159] 类似地,可使用具有不稳定交联的共聚物和热酸产生剂来制备图案化制品。与PAG一样,共聚物可与TAG配混,并且选择性地加热以赋予具有高交联密度和低交联密度的图案或区域。图案可例如用加热的图案化模具、辊或压板来赋予。在另一个实施方案中,基底可以预选图案设置有热酸产生剂的涂层,图案化光酸产生剂设置有丙烯酸类共聚物的层,并且涂覆的制品被加热以热解TAG,从而释放初始酸,由此初始酸催化共聚物交联的裂解。

[0160] 由图案元素限定的总面积(作为照射或加热的结果)可为粘合剂涂层表面积的1%-99%。通常照射面积为粘合剂涂层表面积的至少10%至90%。

[0161] 本发明的目标和优点将通过以下实施例进一步说明。这些实施例中所列的特定材料和含量,以及其它条件和细节,不应当用于不当地限制本发明。

[0162] 实施例

[0163] 材料

[0164]

缩写	化学名称	来源
IOA	丙烯酸异辛酯	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
2-EHA	丙烯酸 2-乙基己酯	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
IBOA	丙烯酸异冰片酯	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
AA	丙烯酸	美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
HDDA	二丙烯酸己二醇酯	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
CDAC	可裂解的二丙烯酸酯交联剂 2,2-二(2-丙烯酰氧基乙氧基)丙烷	参见以下进一步制备。
I651	2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮, “可以商品名 IRGACURE 651 获得”	新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florey Park, NJ)
D1173	2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮, “可以商品名 DAROCURE 1173 获得”	新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF, Florey Park, NJ)
TPST	三苯基硫三氟甲磺酸盐	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
MEHQ	4-甲氧基苯酚	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
2HEA	丙烯酸 2-羟乙酯	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
DMP	2,2-二甲氧基丙烷	密苏里州圣路易斯的西格玛奥

		德里奇公司(Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
[0165]	BDH4	pH 为 4 的缓冲溶液-可以商品名 BDH [®] Reference Standard Buffers 获得
	RL 1	隔离衬件 1, 0.003 英寸 (76 微米) 厚的硅化聚酯衬件, 可以商品名 RF02N 获得。
	RL 2	隔离衬件 2, 0.003 英寸 (76 微米) 厚的硅化聚酯衬件, 可以商品名 RF52N 获得。

[0166] 剥离粘附力强度(180度角)

[0167] 使用在两个隔离衬件之间制备的厚度为大约0.002英寸(51微米)的涂覆样本按以下方式测量剥离粘附力强度。将第一隔离衬件移除并且将暴露的涂覆表面层合至0.002英寸(51微米)厚的聚酯膜,并且使用橡胶辊手动进行辊压。将具有隔离衬件的一些样本在适当的位置进行照射。在移除第二隔离衬件之后,将其它样本进行照射(完全暴露)。对于完全暴露的样本,如前所述将隔离衬件层合至暴露的照射表面。对于其它样本,移除第二衬件并且在照射之前施加掩模膜(图案化暴露)。还应用如上所述的聚酯膜制备对照样本,在没有任何照射的情况下进行评估。然后切割样本条,测量宽度为25.4毫米并且长度为6厘米,移除隔离衬件或掩模膜,并且使用剥离测试仪(型号SP-2100滑动/剥离测试仪,购自马萨诸塞州艾考德的IMass公司(IMass Incorporated, Accord, MA))测量剥离粘附力。将条的暴露表面施加到先前用异丙醇擦拭的不锈钢测试盘并且用2公斤橡胶辊进行辊压。然后将带有样本的不锈钢板固定到仪器的平台。将样本条的一端以180度的角度折回并且附接至测试仪的水平剥离臂。在将粘合剂施加到测试盘一分钟之后开始剥离测试,并且以12英寸/分钟(30.5厘米/分钟)或90英寸/分钟(305厘米/分钟)的速率剥离样本。平均剥离力以盎司/英寸宽度记录并以牛顿/分米报告。对于每个样本,报告的值是三个样本条的平均值。此外,记录在剥离距离上的力的剥离曲线(peel profile),以展示活化粘合剂膜中的所得图案。

[0168] 剪切强度(在70℃下)

[0169] 使用在两个隔离衬件之间制备的厚度为大约0.002英寸(51微米)的涂覆样本按以下方式测量在70℃下的剪切强度。将第一隔离衬件移除并且将暴露的涂覆表面层合至0.002英寸(51微米)厚的聚酯膜,并且使用橡胶辊手动进行辊压。然后移除第二隔离衬件并且完全暴露于照射。然后如前所述将隔离衬件层合至暴露的照射表面。

[0170] 切割样本条,测量宽度为25.4毫米并且长度为6厘米,移除隔离衬件并且使用2公斤橡胶辊将条手工施加到先前用异丙醇擦拭干净的不锈钢盘,使得每个条的25.4毫米×12.7毫米部分均与该盘紧密接触。将每个条的剩余部分围绕金属钩折叠,并且折回到其本身上然后重新钉在一起。将带有样本条的盘垂直放置在机架中。由金属钩悬挂一公斤重的物品,并且放置在70℃的烘箱中。以分钟记录样本与测试盘分离所经过的时间。对每个样本测试两个试样并且报告平均失效时间。停止超过10,000分钟的样本并且记录为+10,000分钟。

[0171] 拉伸强度和伸长率

[0172] 使用在两个隔离衬件之间制备的厚度为大约0.012英寸(300微米)的涂覆样本按以下方式测量拉伸伸长。在移除第二隔离衬件之后,将一些样本进行照射(完全暴露)。对于完全暴露的样本,如前所述将隔离衬件层合至暴露的照射表面。对于其它样本,移除第二衬件并且在照射之前施加掩模膜(图案化暴露)。然后切割样本条,测量长度为5.0厘米并且宽度为1厘米,将隔离衬件从两侧移除,或者在其它情况下将隔离衬件和掩模膜移除。将测试条各端的两侧均用3MScotch®重型运输包装胶带覆盖,使得条的中间3厘米保持暴露。然后将带胶带的条放置在TA XT加上质构分析仪(纽约州Scarsdale的Texture Technologies公司(Texture Technologies Corporation, Scarsdale, NY))的拉伸夹具中,其中将间隙设定为3厘米。然后以5毫米/秒的速率分离夹具,并且记录断裂应力和断裂应变。对每个样本测量两个试样并且报告平均值。

[0173] 可裂解的二丙烯酸酯交联剂(CDAC)的制备

[0174] 向785克(6.76摩尔,3当量)丙烯酸2-羟乙酯和0.429克(2.25毫摩尔,0.001当量)对甲苯磺酸(一水合物)的混合物中加入235克(2.25摩尔,1当量)2,2-二甲氧基丙烷、0.236克MEHQ和1.12升环己烷。使稳定的空气流通过烧瓶并且将混合物加热到80°C并保持10小时。通过共沸蒸馏收集甲醇(收集大约160毫升)。使空气通过溶液几天以除去溶剂。然后用大约400毫升乙酸乙酯稀释反应混合物,并且用200毫升饱和碳酸氢钠水溶液萃取,之后进行几次水/盐水洗涤。在大约7升水性洗涤之后,将样本浓缩,并且¹H NMR分析表明剩余的残留丙烯酸2-羟乙酯少于1%。将剩余的反应产物混合物真空浓缩,并且使空气通过此混合物几个小时,直至¹H NMR分析显示剩余少于0.05%的乙酸乙酯。总共获得429克(64%产率)的可裂解的二丙烯酸酯交联剂2,2-二(2-丙烯酰氧基乙氧基)丙烷产物。

[0175] 组合物1-6和比较组合物1的制备

[0176] 预粘合剂浆料制备

[0177] 表1中的选择丙烯酸类单体各自使用表2中来自实施例1的以下实施例配方进行共聚并且配制成样本膜。使用磁力搅拌棒将84.4克IOA、6.03克AA和0.04克I-651在透明玻璃广口瓶中混合。通过将氮气通过插入通过广口瓶盖中的开口的管引入到混合物中并且剧烈鼓泡至少5分钟来使混合物脱气。在降低氮气流速之后,将广口瓶中的内容物轻轻地混合并且暴露于UV-A光直至形成具有适合于涂覆的粘度的预粘合剂浆料。然后将氮气供应转换为空气,并且将空气引入到广口瓶中至少五分钟。UV-A光源是具有360纳米峰值发射的黑光荧光灯。然后如下所述将另外的光引发剂和交联剂加入到每个浆料样本中。

[0178] 预粘合剂浆料的涂覆和固化

[0179] 将另外的0.16克IRGACURE 651光引发剂加入到实施例1的预粘合剂浆料中并且混合直至光引发剂溶解,之后加入0.24克HDDA、9.0克CDAC和0.04克TPST。然后使用切口棒涂覆机涂覆所得预粘合剂浆料,并且在RL1和RL2硅氧烷处理的PET隔离衬件(韩国首尔的SKC Hass公司(SKC Hass, Seoul, SK))之间设定200微米的间隙,从而得到大约50微米的涂层厚度。使用具有350纳米峰值发射的黑光荧光灯使涂覆组合物的两侧均暴露于500毫焦耳/平方厘米的总UV-A能量。

[0180] 表1:组合物

组合物编号	IOA%	2EH A	AA	IBO A	总 I651	总 D117 3	HDD A	CDA C	TPST
比较组合物 1	63.5		4.5	22.7	0.20		9.07	0	0.03
[0181] 1	84.4		6.03	0	0.24		0.29	9.0	0.04
2	81.9		5.85	0	0.23		0.28	11.7	0.04
3	83.5		6.2			0.20	0.06	10	0.04
4	85.7		6.4			0.20	0.0	7.65	0.03
5		60.6		30	0.20		0.20	9	
6		45		45		0.2	0.2	9.57	0.03

[0182] 可裂解的二丙烯酸酯交联剂对剥离和剪切特性的影响

[0183] 实施例1-2和比较例1

[0184] 对于图案化暴露的样本,掩模膜通过以下来制备:使用具有保持为平行配置的两个剃刀刀片的切割器从RL1的片材切割出大约10厘米长的一系列平行线条以提供具有1.5毫米线条宽度和间距的掩模膜。在UV照射之前将掩模膜放置在样本上。通过在使用D-bulb弧光灯的Fusion Processor UV灯系统(马里兰州盖瑟斯堡的贺利氏特种光源有限公司(Heraeus Noblelight, Gaithersburg, MD))下通过来照射样本。在UV照射之后,移除掩模膜,并且使用每分钟12英寸的剥离速率如以上测试方法中所述地评估PSA表面的剥离粘附力强度和剪切强度。

[0185] 下表2中的结果表明,使用可降解(可裂解)交联组分(例如CDAC)和不可降解(不可裂解)交联组分(例如HDDA)的组合提供了可根据需要活化以提供表现出剥离粘附力强度和高温剪切强度特性的良好平衡的PSA的组合物。这种影响的程度由组合物中采用的可降解(可裂解)交联组分的量以及由UV照射暴露(活化)的面积%控制。在以下实施例1和实施例2中,使用间距1.5毫米的1.5毫米宽线条的孔眼掩模以给出大约50%的照射面积来实现图案化暴露。对于比较例1以及实施例1和实施例2,在UV照射之后在70°C下的剪切强度值均超过10,000分钟,尽管实施例1和实施例2中的交联水平降低了。

[0186] 表2:CDAC对剥离粘附力和剪切强度的影响

实施例	组合物	180度角剥离(SS) (N/dm)			70°C剪切(SS) (分钟)
		照射率			照射率
		0焦耳/cm ² 零暴露	1.5焦耳/cm ² 图案化暴露	1.5焦耳/cm ² 完全暴露	1.5焦耳/cm ² 完全暴露
比较例1	比较例1	6.2	N.T.	4.0	+10,000
1	1	4.0	19.9	37.0	+10,000
2	2	3.2	13.7	20.2	+10,000

[0188] 图案几何形状和可裂解的二丙烯酸酯交联剂对剥离特性的影响

[0189] 实施例3-6和比较例2-4

[0190] 具有线条图案几何形状的掩模膜如以上针对实施例所描述的那样通过使用具有保持为平行配置的两个剃刀刀片的切割器从RL1的片材切割出大约10厘米长的一系列平行线条来制备。使用具有期望直径的猫头鹰冲头(owl punch)来制备具有以六角形排列的点图案几何形状的掩模膜。在UV照射之前将这些掩模膜放置在组合物3的样本上。还评估了不

采用掩模膜或采用没有图案的掩模膜的比较例。使用这些尺寸计算暴露区域%。通过使用D-bulb弧光灯的Fusion Processer UV灯系统(马里兰州盖瑟斯堡的贺利氏特种光源有限公司(Heraeus Noblelight, Gaithersburg, MD))下通过来照射样本。在UV照射之后,移除掩模膜,并且如以上测试方法中所述地评估PSA表面的剥离粘附力强度和剪切强度。在平行于线条的(顺维)方向上以12英寸/分钟(30.5厘米/分钟)运行剥离粘附力测试。

[0191] 下表3中的结果表明,当含有可降解(可裂解)交联组分(例如CDAC)和不可降解(不可裂解)交联组分(例如,HDDA)的组合物暴露于UV照射时,可获得的剥离粘附力强度增加。本发明的组合物可根据需要活化以提供表现出增加的剥离粘附力强度的PSA。使用各种掩模膜图案提供了以可预测的方式控制增加的量的手段。此外,在横维方向上测量的实施例3的剥离粘附力强度为26.3牛顿/分米,这表明这种平均特性在顺维和横维两个方向上是相似的。

[0192] 表3:图案几何形状对组合物3的剥离粘附力强度的影响

实施例	照射率 (焦耳/cm ²)	掩模	暴露区域 (%)	180度角剥离(SS) 在顺维方向上 (N/dm)
比较例 2	0	无 零暴露	100	4.4
比较例 3	2	无 完全暴露	100	31.5
比较例 4	2	RL 1 零暴露 (没有图案)	0	4.2
[0193] 3	2	RL 1 1.2mm 线条/间距	45	22.0
4	2	RL 1 3.5mm 线条/间距	45	23.5
5	2	RL 1 直径为 3mm 的圆	25	13.6
6	2	RL 1 直径为 6mm 的圆	25	14.6

[0194] 图案几何形状和可裂解的二丙烯酸酯交联剂对剥离曲线的影响

[0195] 实施例8a和8b

[0196] 掩模膜通过以下来制备:使用具有保持为平行配置的两个剃刀刀片的切割器从RL1的片材切割出大约10厘米长的一系列平行线条以提供具有3.5毫米线条宽度和间距的掩模膜。在UV照射之前将掩模膜放置在组合物4的膜样本上。使用如上所述的具有D-bulb弧光灯的Fusion Processer UV灯系统对样本进行UV照射以提供2焦耳/平方厘米的照射率。在UV照射之后,移除掩模膜,并且如以上测试方法中所述地评估PSA表面的剥离粘附力强度。在平行于线条的(顺维)方向和垂直于线条的(横维)方向上以12英寸/分钟(30.5厘米/分钟)运行剥离粘附力测试。在图1和图2中给出剥离强度粘附力的曲线。

[0197] 实施例8a和实施例8b在图1和图2中显示的结果表明剥离粘附力强度反映了带衬件的图案。顺维移动照射的区域是恒定的,并且剥离力保持恒定。横维移动照射的区域在暴露区域和未暴露区域之间变化,并且剥离力以相同的方式变化。另外,具有较高剥离粘附力强度的区域(即,暴露区域)的尺寸与具有较低剥离粘附力强度的区域(即,未暴露区域)的尺寸大致相同,这与线条宽度和间距大致相同是一致的。

[0198] 实施例9

[0199] 重复实施例8,其中修改如下。线条宽度为7毫米,线条间距为3.5毫米,并且剥离速率为90英寸/分钟(229厘米/分钟)。将线条在横维方向上图案化。在垂直(横维)方向上评估剥离粘附力。如图3中可见并且类似于实施例8b,横维移动照射的区域在暴露区域和未暴露区域之间变化,并且剥离力以相同的方式变化。另外,具有较高剥离粘附力强度的区域(即,暴露区域)的尺寸为具有较低剥离粘附力强度的区域(即,未暴露区域)的尺寸大约两倍,这与分别为大约7.0毫米和3.5毫米的线条宽度和间距是一致的。

[0200] 实施例10

[0201] 重复实施例8,其中修改如下。掩模膜的形状为具有51mm宽度和33mm长度的矩形,具有在顶部测量为11mm,在右侧和左侧测量为3mm以及在底部测量为3mm的小边界区域。边界是暴露的,并且更大的内部区域(具有45mm宽度和19mm长度的矩形)未暴露。在矩形的尺寸上评估剥离粘附力。如图4中可见,剥离曲线的初始部分反映了来自完全暴露的区域的剥离并且表现出较高的剥离粘附力强度。将数据归一化为标准的1英寸(25.4mm)宽度。随着测试的进行,剥离曲线反映了来自主要未暴露的区域的剥离并且表现出较低的剥离粘附力强度。测试的最后部分再次反映了来自完全暴露的区域的剥离并且表现出较高的剥离粘附力强度。此外,剥离曲线的尺寸类似于未暴露区域的尺寸,这表明剥离粘附力强度与暴露区域成正比,并且掩模图案被准确地转移到样本。

[0202] 实施例11

[0203] 重复实施例8,其中修改如下。掩模膜具有以六角形排列的点图案几何形状,其中点具有6毫米直径,中心到中心的间距为12mm。在平行(顺维)方向上评估剥离粘附力强度。与实施例8a一样,顺维移动照射的区域是恒定的,并且剥离力保持恒定。另外,具有较高剥离粘附力强度的区域(即,暴露区域)的尺寸与具有较低剥离粘附力强度的区域(即,未暴露区域)的尺寸大致相同,这与恒定的点直径和点之间的恒定间距是一致的。由于均匀的点大小以及图案在两个方向上均相同,因此预期横维曲线与顺维曲线大致相同。

[0204] 横维移动照射的区域在暴露区域和未暴露区域之间变化,并且剥离力以相同的方式变化。另外,具有较高剥离粘附力强度的区域(即,暴露区域)的尺寸与具有较低剥离粘附力强度的区域(即,未暴露区域)的尺寸大致相同,这与线条宽度和间距大致相同是一致的。剥离粘附力的图在图5中示出。

[0205] 使用催化剂印刷衬件的图案化粘合剂活化

[0206] 在本发明的可活化粘合剂片材中赋予高粘性和低粘性图案的另一种方法是在衬件上印刷活化催化剂的图案,并且然后使印刷衬件与粘合剂片材接触。如表2中所述,在两个隔离衬件之间制备厚度为大约0.002英寸(51微米)的涂覆样本。将第一隔离衬件移除并且将暴露的涂覆表面层合至0.002英寸(51微米)厚的聚酯膜,并且使用橡胶辊手动进行辊压。将第二隔离衬件移除并且使用橡胶辊手动层合至其上图案化涂覆有干燥缓冲液组合物

(BDH)的RL 1隔离衬件。

[0207] 下表4中的实施例12和实施例13展示了在RL1隔离衬件上使用干燥酸缓冲液介质(BDH缓冲溶液pH4,VWR国际公司(VWR International))的印刷图案的该方法。将缓冲溶液的小滴沉积在六角形阵列中,并且然后干燥24小时以产生如下表4所述的近似点密度。然后移除组合物5的活化粘合剂片材的衬件,并且将暴露的膜层合至含有催化剂点的印刷衬件,并且使其在65℃下老化3周。在老化之后,移除衬件并且按照测试方法2中概述的程序以12英寸/分钟的剥离速率以剥离模式测试粘合剂片材的条。在表4中,观察到剥离性能通过催化剂印刷衬件的存在以及该衬件上的活化催化剂点的密度而显著增强,这表明粘合剂通过该方法基本上被活化。

[0208] 表4. 使用催化剂印刷衬件活化的粘合剂片材的剥离性能

实施例	催化剂点密度 (点/英寸 ²)	在 65℃下老化 (周)	在不锈钢上的 180度剥离 (N/dm)
[0209] CE4	0	0	2.2
CE5	0	3	15.9
EX12	10	3	27.6
EX13	100	3	35.1

[0210] 使用UV掩模的图案化膜活化

[0211] 为了证明使用图案化UV暴露来靶向特定膜行为(除了图案化PSA行为之外)的能力,按照表2的程序产生组合物6的高模量和高度交联的膜。然后使用带衬件的掩模使该膜在使用D-bulb弧光灯的Fusion Processor UV灯系统(马里兰州盖瑟斯堡的贺利氏特种光源有限公司(Heraeus Noblelight,Gaithersburg,MD))下暴露于2J/cm²的UV照射以图案化膜的暴露。使用1mm间隔或3.5mm间隔的切割刀片从RL1衬件再次切割带平行衬件的掩模。下表5中的比较例6和比较例7展示了制备型膜6的初始膜和完全暴露的膜(即非掩模或图案化暴露)的伸长行为。在完全暴露之后,为了降解网络交联,比较例7随后在断裂之前展示了更大的应变%。

[0212] 然而,当使用带衬件的掩模来图案化暴露和网状交联降解区域时,观察到显著的应变行为。特别是当带衬件的UV暴露在与拉伸测试中的伸长方向垂直的方向上被掩蔽时,断裂之前的应变程度甚至比完全暴露的样本更大。此外,随着暴露的线条宽度从3.5mm减小到1mm,在断裂之前观察到的应变量进一步增加。这些结果表明,使用可裂解交联和图案化刺激来图案化网络结构以断裂这些交联的方法可用于根据需要成功地操纵膜的关键特征。

[0213] 表5. 使用UV掩模暴露活化的膜片材的拉伸性能

[0214]

实施例	UV 剂量 (J/cm ²)	掩模/图案	伸长方向: 掩 模方向	断裂 应变%	断裂应力(MPa)
CE6	0	无	NA	81	7.58
CE7	2	无	NA	176.5	3.22
Ex14	2	3.5mm 线条	平行	91.2	2.80
Ex15	2	3.5mm 线条	垂直	233.0	1.03
Ex16	2	1mm 线条	平行	105.9	1.62
Ex17	2	1mm 线条	垂直	284.1	0.99

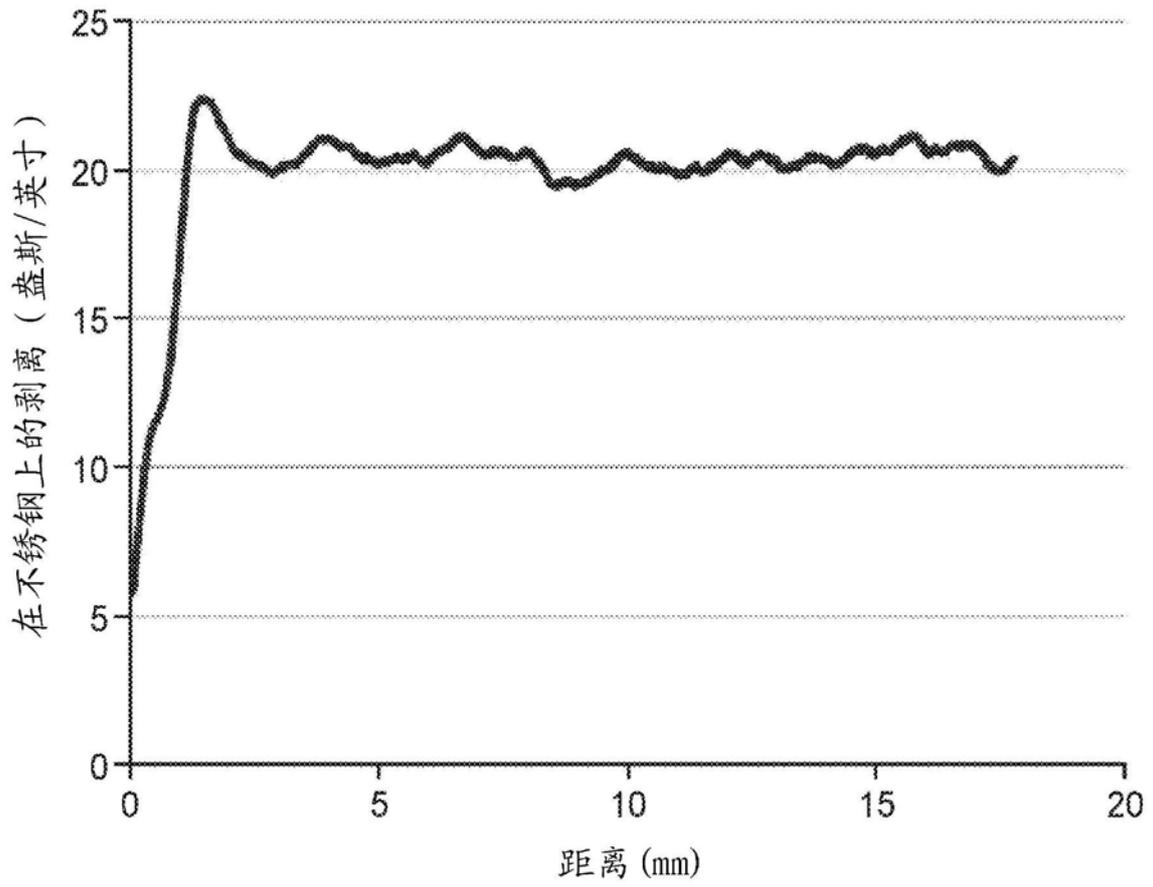


图1

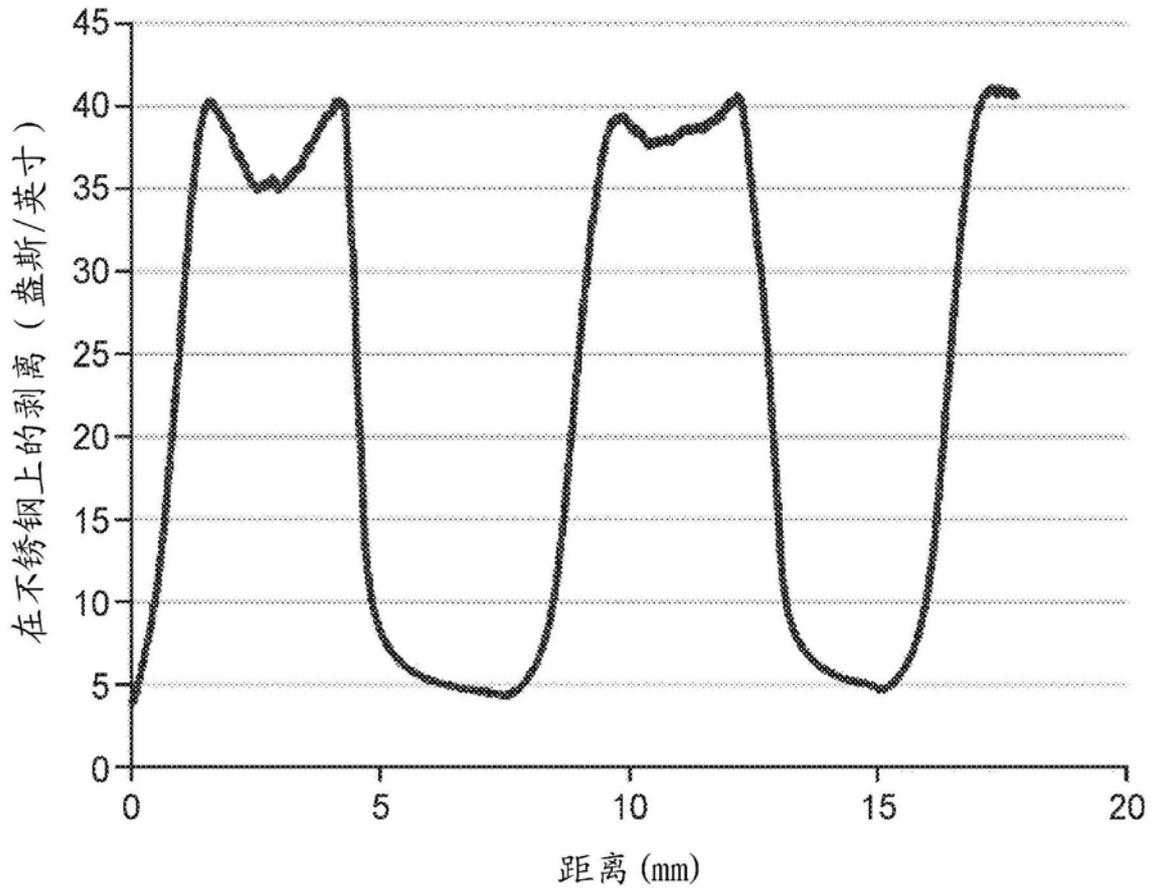


图2



图3

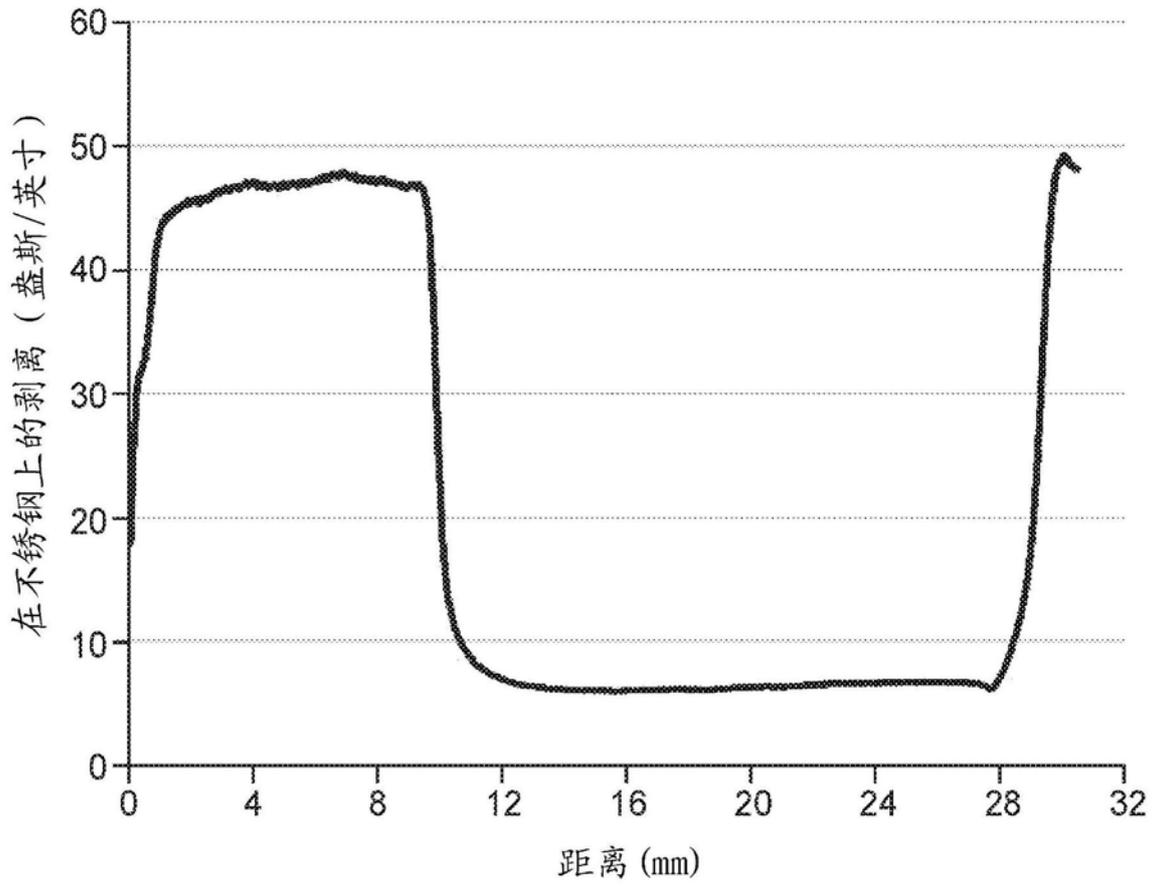


图4

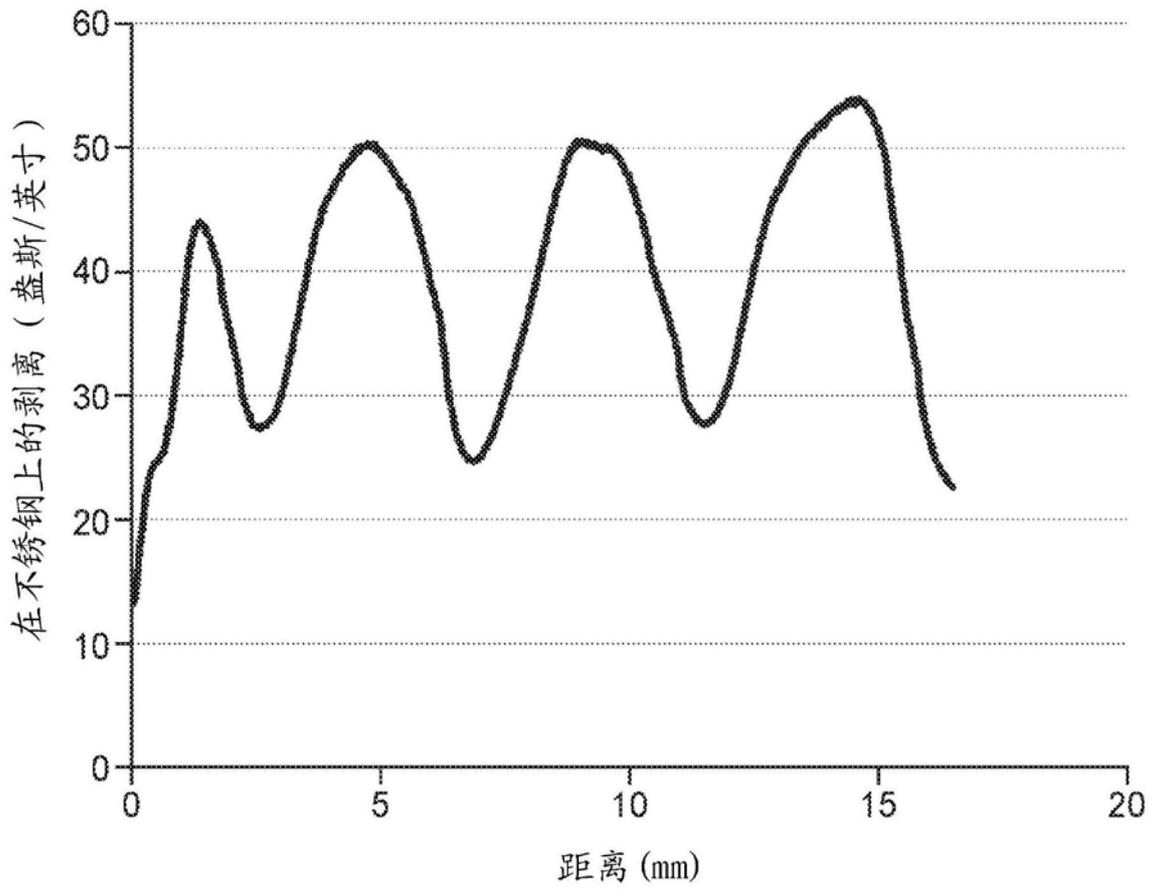


图5