



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102127183 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201010004903. 9

CN 101258214 A, 2008. 09. 03,

(22) 申请日 2010. 01. 20

审查员 刘瑶

(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 莫琳·卡瓦纳 贝尔曼·伊尔道盖恩

拉里·克雷普斯基 朱培旺

巴布·加德丹 解荡 张文杰

吴庆

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08F 220/10 (2006. 01)

C08K 5/3412 (2006. 01)

C09J 133/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1340076 A, 2002. 03. 13,

CN 1047324 A, 1990. 11. 28,

CN 1771310 A, 2006. 05. 10,

CN 1451371 A, 2003. 10. 29,

权利要求书4页 说明书17页

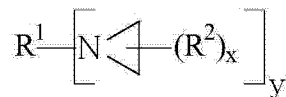
(54) 发明名称

可交联的丙烯酸酯粘合剂聚合物组合物

(57) 摘要

本发明涉及可交联的丙烯酸酯粘合剂聚合物组合物。本发明公开了一种粘合剂预共聚物浆液组合物,其包含酸官能丙烯酸酯共聚物溶质、单体溶剂混合物和多官能的氮丙啶交联剂。

1. 一种浆液聚合物组合物,其包含:
 - a) 第一组分共聚物溶质,其包含:
 - 1) 100 重量份的(甲基)丙烯酸酯单体单元;
 - 2) 0.01 ~ 小于 1 重量份的酸官能单体单元;
 - 3) 0 ~ 25 重量份的第二非酸官能的极性单体单元;和
 - 4) 0 ~ 5 份乙烯基单体单元,和
 - b) 第二组分,其包含至少一种可自由基聚合的溶剂单体,和
 - c) 多官能的氮丙啶交联剂。
2. 根据权利要求 1 所述的浆液聚合物组合物,其中所述溶剂单体组分包含:
 - 1) 100 重量份的(甲基)丙烯酸酯单体;
 - 2) 0.01 ~ 小于 1 重量份的酸官能单体;
 - 3) 0 ~ 25 重量份的第二非酸官能的极性单体;和
 - 4) 0 ~ 5 份乙烯基单体。
3. 根据权利要求 1 所述的浆液聚合物组合物,相对于 100 份共聚物溶质,所述浆液聚合物组合物包含 0.005 ~ 5.0 重量份的多官能的氮丙啶交联剂。
4. 根据权利要求 1 所述的浆液聚合物组合物,其具有小于 5 重量份的非活性聚合物。
5. 根据权利要求 1 所述的浆液聚合物组合物,其中所述多官能氮丙啶交联剂的氮丙啶基团的摩尔当量与聚合物溶质的羧酸基团的摩尔当量数的比例在 1:5 ~ 1:50 之间。
6. 根据权利要求 1 所述的浆液聚合物组合物,其中所述多官能氮丙啶交联剂包含双酰胺交联剂。
7. 根据权利要求 1 所述的浆液聚合物组合物,其中所述多官能的氮丙啶交联剂具有下式:



其中

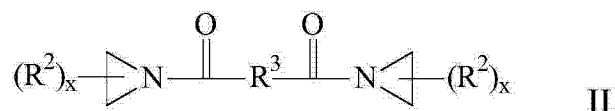
R^1 是烃基或杂烃基,

R^2 是 H 或 $C_1 \sim C_4$ 烷基

x 是 0、1 或 2, 和

y 是 2 ~ 4。

8. 根据权利要求 6 所述的浆液聚合物组合物,其中所述双酰胺交联剂具有下面的通式:



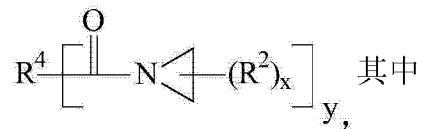
其中

R^3 是烃基或杂烃基,

R^2 是 H 或 $C_1 \sim C_4$ 烷基,

x 是 0、1 或 2。

9. 根据权利要求 7 所述的浆液聚合物组合物,其中所述多官能的氮丙啶交联剂具有下式:



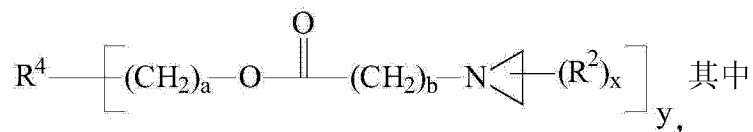
R^4 是具有 y 价的烃基;

R^2 是 H 或 $C_1 \sim C_4$ 烷基,

y 至少是 2,

x 是 0、1 或 2。

10. 根据权利要求 7 所述的浆液聚合物组合物,其中所述多官能的氮丙啶交联剂具有下式:



R^4 是具有 y 价的烃基;

R^2 是 H 或 $C_1 \sim C_4$ 烷基,

y 至少是 2,

x 是 0、1 或 2, 和

a 和 b 各自独立地是 0、1 或 2。

11. 根据权利要求 1 所述的浆液聚合物组合物,其中基于 100 份的(甲基)丙烯酸酯,所述共聚物溶质包含 0.1 ~ 小于 1 重量份的酸官能单体单元。

12. 根据权利要求 1 所述的浆液聚合物组合物,基于 100 份的全部单体,所述浆液聚合物组合物还包含 0.01 ~ 5 份的多官能(甲基)丙烯酸酯交联剂。

13. 一种制备粘合剂预共聚物组合物的方法,所述方法包括:

a) 提供浆液聚合物组合物,其包含:

1) 第一组分酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物溶质,

2) 第二组分,其包含至少一种可自由基聚合的溶剂单体,所述溶剂单体包含酸官能单体,和

3) 多官能氮丙啶交联剂;

b) 其中在足以反应的时间和温度下将浆液聚合物组合物的组分混合,和

c) 相对于 100 份(甲基)丙烯酸酯,添加附加的酸官能单体至最多 15 份的总量。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述第一组分酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物溶质包含:

a) 100 重量份的(甲基)丙烯酸酯单体单元;

b) 0.01 ~ 小于 10 重量份的酸官能单体单元;

c) 0 ~ 10 重量份的第二非酸官能的极性单体单元;和

d) 0 ~ 5 份乙烯基单体单元。

15. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述第一组分酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物溶质包含 0.01 ~ 小于 5 重量份的酸官能单体单元。

16. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述第一组分酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物溶质包含 0.1~小于 1 重量份的酸官能单体单元。

17. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述溶剂单体组分包含 0.01~小于 15 重量份的酸官能单体。

18. 根据权利要求 13 所述的方法,相对于 100 份的共聚物溶质,所述浆液聚合物组合物包含 0.005~5.0 重量份的多官能的氮丙啶交联剂。

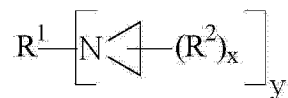
19. 根据权利要求 13 所述的方法,在步骤 b) 后,所述浆液聚合物组合物具有小于 5 重量份的非活性聚合物。

20. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述多官能氮丙啶交联剂的氮丙啶基团的摩尔当量与所述聚合物溶质的羧酸基团的摩尔当量数的比例在 1:5~1:50 之间。

21. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述溶剂单体组分包含:

- a) 100 重量份的(甲基)丙烯酸酯单体;
- b) 0.01~小于 5 重量份的酸官能单体;
- c) 0~25 重量份的第二非酸官能的极性单体;和
- d) 0~5 份的乙烯基单体。

22. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述多官能的氮丙啶交联剂具有下式:



其中

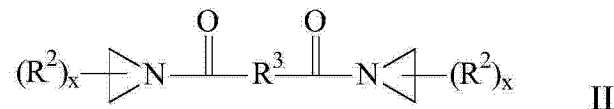
R^1 是烃基或杂烃基,

R^2 是 H 或 $C_1 \sim C_4$ 烷基,

x 是 0、1 或 2, 和

y 是 2~4。

23. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述双酰胺交联剂具有下面的通式:



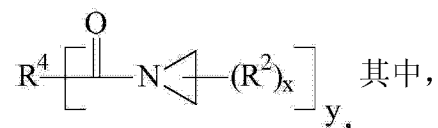
其中

R^3 是烃基或杂烃基;

R^2 是 H 或 $C_1 \sim C_4$ 烷基,

x 是 0、1 或 2。

24. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述多官能的氮丙啶交联剂具有下式:



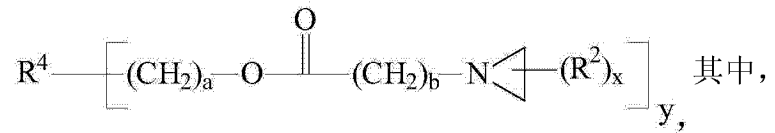
R^4 是具有 y 价的烃基;

R^2 是 H 或 $C_1 \sim C_4$ 烷基,

y 至少是 2,

x 是 0、1 或 2。

25. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述多官能的氮丙啶交联剂具有下式:



R^4 是具有 y 价的烃基;

R^2 是 H 或 $C_1 \sim C_4$ 烷基,

y 至少是 2,

x 是 0、1 或 2, 和

a 和 b 各自独立地是 0、1 或 2。

可交联的丙烯酸酯粘合剂聚合物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及压敏粘合剂和由其制备的胶带制品。所述胶带的特征在于在升高的温度下呈现出粘合特性和内聚特性与异常载荷承载能力的整体平衡。

背景技术

[0002] 压敏胶带在家庭和工作场所中实际上是到处存在的。在其最简单的构造中,压敏胶带包括粘合剂和背衬 (backing), 该整体结构在使用温度下是粘性的, 并且只用轻微压力就粘附至各种各样的基底上, 形成粘合体。以这种方式, 压敏胶带构成完整的独立粘体系。

[0003] 据压敏胶带理事会 (Pressure-Sensitive Tape Council) 定义, 压敏粘合剂 (PSA) 拥有包括以下的性能: (1) 强且永久的粘性, (2) 利用不超过手指压力实现的粘附, (3) 足以保持在被粘物上的能力, 和 (4) 足以从被粘物干净地除去的内聚强度。已经发现的良好充当 PSA 的材料包括这样的聚合物, 其被设计和配制成呈现出必要的粘弹性能, 从而达到所需的粘性、剥离粘着力和剪切保持力的平衡。PSA 的特征在于在室温 (例如 20°C) 下通常是粘性的。PSA 不仅仅因为组合物是粘性的或粘附至表面而包括它们。

[0004] 这些要求一般借助于专门的独立测量粘性、粘附 (剥离强度) 和内聚 (剪切保持力) 的试验来评价, 如 A. V. Pocius 在 Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction (粘附和粘合剂技术: 介绍), 2nd Ed. (第二版), Hanser Gardner Publication, Cincinnati, OH, 2002 中所述。所采用的这些测量一起构成常用于表征 PSA 的性能平衡。

[0005] 随着这些年来压敏胶带的用途拓宽, 性能要求已经变得更加苛刻。例如, 就工作温度和载荷而言, 原本打算用于在室温下承载适中载荷应用的剪切保持能力, 现在对于许多应用来说都大幅提高了。所谓高性能压敏胶带是能够在较高的温度下承载载荷达 10,000 分钟的那些压敏胶带。一般可以通过交联来提高 PSA 的剪切性能。但在交联 PSA 时, 必须更加注意交联程度, 来使得 PSA 的初粘性、粘着性以及持粘性保持平衡。

[0006] 丙烯酸粘合剂有两种主要交联机理: 多官能烯键式不饱和基团与其它单体的自由基共聚, 和通过官能单体如丙烯酸进行的共价或离子交联。另一种方法是利用 UV 交联剂如可共聚的二苯甲酮或后添加的光交联剂如多官能二苯甲酮和三嗪。过去, 各种各样的不同材料已经被用作交联剂, 例如多官能丙烯酸酯、苯乙酮、二苯甲酮和三嗪。然而, 前述交联剂具有某些缺点, 这些缺点包括下列中的一个或多个: 高挥发性; 与某些聚合物体系不相容; 产生腐蚀性或有毒的副产物; 产生不期望的颜色; 需要单独的光敏化合物来引发交联反应; 和对氧的高敏感性。

发明内容

[0007] 本发明涉及一种粘合剂预共聚物浆液组合物, 其包含酸官能的丙烯酸酯共聚物物质、单体溶剂混合物和多官能的氮丙啶交联剂。本发明进一步提供了制备粘合剂预共聚物

浆液组合物的方法,所述方法包括:a)提供包含酸官能的丙烯酸酯共聚物溶质、单体溶剂混合物和多官能的氮丙啶交联剂的浆液共聚物组合物;b)使所述组分反应,随后添加附加的酸官能单体如丙烯酸。所述粘合剂预聚物浆液组合物可以聚合和交联,从而产生压敏粘合剂。

[0008] 与常规的(甲基)丙烯酸酯浆液聚合物组合物相比,利用新的组合物和方法提供了许多优点。这些优点包括但是不限于,降低的可交联组合物对氧的敏感性;避免任何有毒或腐蚀性副产物的放出或者最终产品的变色;和用作后固化交联添加剂的能力。此外,所述固化的粘合剂呈现出高剥离强度、高的内聚强度和高温剪切强度。

[0009] 已经发现,限制聚合物溶质和溶剂单体中酸官能单体的量和多官能的氮丙啶交联剂的量,最小化所产生的“非活性聚合物”的量。非活性聚合物降低交联密度,并提供差的剪切性能——特别是在升高的温度下。

[0010] 本发明的压敏粘合剂,即交联的浆液聚合物组合物,提供粘性、剥离粘着力和剪切保持力所需的平衡,并且还符合道奎斯特(Dahlquist)标准;即在1Hz频率下,在应用温度、通常室温下粘合剂的模量小于 3×10^6 达因/cm。

[0011] “浆液聚合物”是指聚合物溶质在一种或多种溶剂单体中的溶液,所述溶液在22°C下具有500~10,000cP的粘度。

[0012] 本申请中,(甲基)丙烯酸包括甲基丙烯酸和丙烯酸二者在内。

[0013] 在本文中使用的“烷基”包括直链、支链和环状的烷基,并包括未取代的和取代的烷基两者。除非另有陈述,所述烷基通常包含1~20个碳原子。在本文中使用的“烷基”的例子包括但是不限于甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基、叔丁基、异丙基、正辛基、正庚基、乙基己基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基和降冰片基等等。除非另有说明,烷基可以是单价或多价的。

[0014] 在本文中使用的术语“杂烷基”包括,就未取代的和取代的烷基而言,带有一个或多个独立选自S、O和N中的杂原子的直链、支链和环状的烷基。除非另有陈述,所述杂烷基通常包含1~20个碳原子。“杂烷基”是下述“含有一个或多个S、N、O、P或Si原子的烷基”的亚组。在本文中使用的“杂烷基”的例子包括但是不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、3,6-二氧杂庚基、3-(三甲基甲硅烷基)丙基、4-二甲基氨基丁基等等。除非另有说明,杂烷基可以是单价或多价的。

[0015] 在本文中使用的“芳基”是含有6~18个环原子的芳族基团并可包含可选的稠环,稠环可以是饱和的、不饱和的或芳族的。芳基的例子包括苯基、萘基、联苯基、菲基和蒽基。杂芳基是含有1~3个杂原子如氮、氧或硫的芳基并可包含稠环。杂芳基的一些例子是吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、吡啶基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。除非另有说明,芳基和杂芳基可以是单价或多价的。

[0016] 在本文中使用的“(杂)烷基”包括烷基和烷基芳基,以及杂烷基杂烷基和杂烷基杂芳基在内,后者包含一个或多个链中氧杂原子如醚或氨基。杂烷基可以可选包含一个或多个链中(链内)官能团,所述链中(链内)官能团包括酯、酰胺、脲、氨基甲酸酯和碳酸酯官能团。除非另有陈述,非-聚合的(杂)烷基通常包含1~60个碳原子。除了前面对于“烷基”、“杂烷基”、“芳基”和“杂芳基”描述的那些例子之外,在本文中使用的这类杂烷基的一些例子包括但是不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、4-二苯基氨基丁基、2-(2'-苯

氧基乙氧基)乙基、3,6-二氧杂庚基、3,6-二氧杂己基-6-苯基。

[0017] 在本文中使用的“非活性聚合物”是指聚合的、通常非反应性的聚合物。即,非活性聚合物没有在链内或与链连接的不饱和基团。

具体实施方式

[0018] 浆液聚合物组合物包含第一组分共聚物溶质,所述第一组分共聚物溶质包含:

[0019] 1) 100 重量份的(甲基)丙烯酸酯单体单元;

[0020] 2) 0.01 ~ 小于 5 重量份的酸官能单体单元;

[0021] 3) 0 ~ 25 重量份的第二非酸官能的极性单体单元;和

[0022] 4) 0 ~ 5 份乙烯基单体单元。

[0023] (甲基)丙烯酸酯单体的存在量为 100 重量份,以此来计算其它单体的量。对制备酸官能(甲基)丙烯酸酯粘合剂共聚物适用的(甲基)丙烯酸酯单体是非叔醇的单体(甲基)丙烯酸酯,该醇含有 1 ~ 14 个碳原子并优选平均含有 4 ~ 12 个碳原子。

[0024] 适合用作(甲基)丙烯酸酯单体的单体的例子包括丙烯酸或甲基丙烯酸与非叔醇的酯,所述非叔醇例如乙醇、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、香茅醇、二氢香茅醇等等。虽然两种以上不同的(甲基)丙烯酸酯单体的组合是适合的,但在一些实施方案中,优选的(甲基)丙烯酸酯单体是(甲基)丙烯酸与丁醇或异辛醇的酯,或其组合。在一些实施方案中,优选的(甲基)丙烯酸酯单体是(甲基)丙烯酸与衍生自可再生来源的醇如 2-辛醇、香茅醇、二氢香茅醇的酯。

[0025] 在一些实施方案中,期望(甲基)丙烯酸酯单体包含高 T_g 单体,具有至少 25°C 并优选至少 50°C 的 T_g 。用在本发明中的适当单体的例子包括但是不限于丙烯酸叔丁酯、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、甲基丙烯酸十八烷醇酯、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、甲基丙烯酸苯甲酯、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。

[0026] 当包含高 T_g 单体时,共聚物可以在 100 重量份(甲基)丙烯酸酯单体组分中,包含最多 30 重量份、优选最多 20 重量份的所述单体。这类实施方案中,共聚物的(甲基)丙烯酸酯单体组分可以包含:

[0027] i. 1 ~ 30 重量份的 T_g 大于 25°C 的(甲基)丙烯酸酯;

[0028] ii. 99 ~ 70 重量份的 T_g 小于 25°C 的(甲基)丙烯酸酯。

[0029] 共聚物溶质还包含酸官能单体,其中所述酸官能团可以是酸本身如羧酸,或一部分可以是其盐如羧酸的碱金属盐。适用的酸官能单体包括但是不限于选自烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸和其混合物的那些单体。这类化合物的例子包括选自丙烯酸、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 -羧乙酯、甲基丙烯酸 2-硫代乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、乙烯基膦酸和其混合物的那些化合物。

[0030] 由于它们的可利用性,所述酸官能共聚物的酸官能单体通常选自烯键式不饱和羧酸,即(甲基)丙烯酸。当期望更强的酸时,酸性单体包括烯键式不饱和磺酸和烯键式不饱和膦酸。基于100份(甲基)丙烯酸酯单体,所述酸官能单体的用量通常是0.01~小于5重量份,优选是0.1~小于2.5重量份,最优选是0.1~小于1重量份。

[0031] 对制备所述共聚物适用的极性单体既是稍微油溶性的又是水溶性的,导致所述极性单体在乳液聚合中分布在水相和油相之间。在本文中使用的术语“极性单体”不包括酸官能单体。

[0032] 适当的极性单体的代表性例子包括但是不限于(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;叔丁基丙烯酸酯;二甲基氨基乙基丙烯酸酯;N-辛基丙烯酸酯;聚(烷氧基烷基)(甲基)丙烯酸酯,其包括(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,其包括乙烯基甲醚;和其混合物。优选的极性单体包括选自(甲基)丙烯酸2-羟乙酯和N-乙烯基吡咯烷酮的那些极性单体。基于100重量份(甲基)丙烯酸酯单体,极性单体的存在量可以是0~25重量份,优选是0.1~10重量份,更优选是0.5~5重量份。

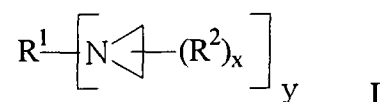
[0033] 当使用时,可用于(甲基)丙烯酸酯聚合物的乙烯基单体包括乙烯基酯(例如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯)、苯乙烯、取代的苯乙烯(例如 α -甲基苯乙烯)、乙烯基卤化物和其混合物。在本文中使用的乙烯基单体不包括酸官能单体、丙烯酸酯单体和极性单体。基于100重量份(甲基)丙烯酸酯单体,这类乙烯基单体的用量通常是0~5重量份,优选是1~5重量份。

[0034] 为了增加涂布的粘合剂组合物的内聚强度,可聚合单体的共混物中可以掺入多官能(甲基)丙烯酸酯。多官能丙烯酸酯对乳液或浆液聚合特别适用。适用的多官能(甲基)丙烯酸酯的例子包括但是不限于二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯和四(甲基)丙烯酸酯,例如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的甘油三(甲基)丙烯酸酯、和其混合物。多官能(甲基)丙烯酸酯的量和特性根据粘合剂组合物的应用加以调整。通常,基于粘合剂组合物的全部干重,多官能(甲基)丙烯酸酯的存在量小于5份。更具体地,基于100份粘合剂组合物的全部单体(聚合的或未聚合的),交联剂的存在量可以是0.01~5份,优选是0.05~1份。在一些实施方案中,交联组合物不含多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0035] 除了(甲基)丙烯酸酯共聚物之外,预粘合剂组合物还包含多官能的氮丙啶交联剂。相对于100份共聚物,氮丙啶交联剂的添加量通常是0.005~5.0重量份氮丙啶交联剂。在本文中使用的术语“多官能的氮丙啶”是指其中具有至少两个氮丙啶环的有机化合物。

[0036] 氮丙啶交联剂具有下面的通式:

[0037]



[0038] 其中

[0039] R^1 是 (杂) 烃基,

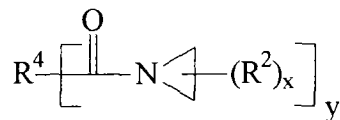
[0040] R^2 是 H 或 $C_1 \sim C_4$ 烷基,

[0041] x 是 0、1 或 2, 和

[0042] y 是 2 ~ 4。

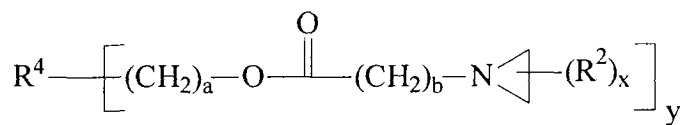
[0043] 适用的多官能的氮丙啶交联剂公开在美国专利号 5,401,505 (Due11 等人) 中, 所述文献并入本文中作为参考。在一些实施方案中, 式 I 的 R^1 基团可以选自:

[0044]



Ia

和



Ib

[0045] 其中

[0046] R^4 是具有“y”价的烃基, 优选是烷基或芳基或其组合,

[0047] y 至少是 2, 优选是 2 ~ 4,

[0048] x 是 0、1 或 2; 和

[0049] a 和 b 各自独立地是 0、1 或 2。

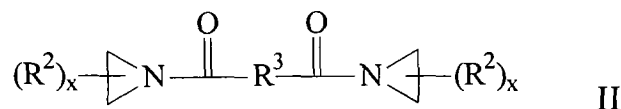
[0050] 其它适用的三官能氮丙啶的例子包括: 三羟甲基丙烷三-(2-甲基-1-氮丙啶丙酸酯)、三羟甲基丙烷三-(氮丙啶基丙酸酯)、四羟甲基甲烷三-(氮丙啶基丙酸酯)、和季戊四醇三-3-(1-氮丙啶基)丙酸酯)。

[0051] 其它的多官能氮丙啶包括双官能氮丙啶, 如: N, N' -甲苯-2,4-双(1-氮丙啶甲酰胺)、 N, N' -六亚甲基-1,6-双(1-氮丙啶甲酰胺)、 N, N' -六亚甲基-双-1,6-双-(2-甲基-1-氮丙啶甲酰胺)、1,6-己二醇双-(氮丙啶基丙酸酯) 和 1,6-己二醇双-(2-甲基氮丙啶基丙酸酯)。

[0052] 适用的可商购多官能的氮丙啶的例子包括 CX-100™ (得自 Zeneca 树脂公司 (Zeneca Resins)) 和 XAMA-7™ (得自 EIT 股份有限公司 (EIT, Inc.))。

[0053] 在一些实施方案中, 多官能的氮丙啶交联剂是下面通式的双酰胺交联剂:

[0054]



[0055] 其中

[0056] R^3 是 (杂) 烃基, 优选是芳基、三嗪基团或亚烷基;

[0057] R^2 是 H 或 $C_1 \sim C_4$ 烷基,

[0058] x 是 0、1 或 2。

[0059] 双酰胺交联剂包括二酸 (或其官能等效物如酯) 的双氮丙啶衍生物, 所述二酸包

括芳族、脂族和脂环族二酸,如邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、琥珀酸、马来酸、衣康酸、戊二酸、己二酸和氧代二丙酸。适用的双酰胺型交联剂包括在美国专利号 6,893,718(Melancon 等人)中描述的那些芳族双酰胺交联剂和由其制备的丙烯酸粘合剂。

[0060] 制备酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物溶质的方法包括部分聚合单体,以产生包含酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物和未聚合的单体的浆液共聚物溶质。将浆液共聚物组合聚合至适用的涂布粘度,其可以涂在基底(如胶带背衬)上并进一步聚合。部分聚合提供了酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物溶质在一种或多种溶剂单体中的可涂布溶液。通常,将多官能的氮丙啶交联剂添加至部分聚合的浆液共聚物组合中,然后涂布在合适的基底上并进一步聚合。

[0061] 对于浆液施用工艺,基于 100 份全部单体,优选的单体混合物(第二溶剂单体组分)包括 100 份一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体,0.01~小于 5 重量份、优选 0.1~小于 1.5 重量份的酸官能单体,0~20 重量份的一种或多种第二非酸极性单体,和 0~约 5 重量份的其它乙烯基单体。

[0062] 应当理解,共聚物溶质由初始单体混合物制备,并且溶剂单体包含剩余的未聚合的单体组分。然而,据信酸官能单体比其它组分单体在聚合中更具反应性,使得共聚物溶质富集酸官能单体,并且溶剂单体组分贫化(depleted)酸官能单体。例如,如果初始的单体组合包含 1 重量份的酸官能单体如丙烯酸,那么共聚物溶质会具有大于 1 重量份,而溶剂单体组分会具有小于 1 重量份。

[0063] 聚合可以在合适的溶剂如乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃的存在或优选不存在下进行,所述溶剂与浆液聚合物的组分的官能团不反应。

[0064] 聚合可以通过在引发剂如光引发剂存在下,将浆液聚合物组合暴露于能量而完成。在例如电离辐射用来引发聚合的情况下,能量活化的引发剂可以是不必要的。相对于每 100 重量份的溶剂单体,这些光引发剂的使用浓度可以是约 0.0001~约 3.0 重量份,优选是约 0.001~约 1.0 重量份,更优选是约 0.005~约 0.5 重量份。

[0065] 制备浆液聚合物的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) 不必要加热单体溶液,和 2) 当关掉活化光源时,光引发完全停止。可以进行实现可涂布的粘度的聚合,使得单体向聚合物的转化率最多约 30%。当已经达到所需的转化率和粘度时,通过去除光源和通过向溶液中通空气(氧气)泡而使增长中的自由基骤冷,能够终止聚合。聚合物溶质可以在非单体的溶剂中方便地制备,并推进至高转化率(聚合度)。当使用溶剂(单体的或非单体的)时,可以在形成浆液聚合物之前或之后除去(例如通过真空蒸馏)溶剂。尽管这种涉及高度转化的官能聚合物的方法是可接受的方法,但不是优选的,因为需要附加的溶剂除去步骤,可能需要另一种材料(非单体的溶剂),并且高分子量、高度转化的聚合物溶质在单体混合物中的溶解可能需要相当长的时间。

[0066] 适用的光引发剂包括苯偶姻醚如苯偶姻甲醚和苯偶姻异丙醚;取代的苯乙酮如 2,2-二甲氧基苯乙酮,其可以 Irgacure™ 651 光引发剂(汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals)),或可以 Esacure™ KB-1 光引发剂(沙多玛公司(Sartomer Co.);West Chester,PA)获得,和二甲氧基羟基苯乙酮;取代的 α -酮醇如 2-甲基-2-羟基苯丙酮;芳族磺酰氯如 2-萘-磺酰氯;和光敏肟如 1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基-羰基)肟。在这些之中,特别优选的是取代的苯乙酮。

[0067] 优选的光引发剂是经历 Norrish I 裂解而产生自由基的光敏化合物,其能够通过加成至丙烯酸双键而引发。光引发剂可以在共聚物已经形成之后被添加至待涂布的混合物中,即光引发剂可以被添加至浆液聚合物混合物中。这类可聚合的光引发剂在例如美国专利号 5,902,836 和 5,506,279(Babu 等人)中有描述。

[0068] 浆液聚合物组合物和光引发剂可以用紫外辐射进行活化,以聚合单体组分。紫外光源可以有两种类型:1) 相对低强度光源如黑光,其在 280 ~ 400 纳米波长范围内的通常提供 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 或更少(例如用电子仪器技术有限公司(Electronic Instrumentation&Technology, Inc.), Sterling, VA 制造的 UVIMAP™ UM 365L-S 辐射计,按照美国国家标准和技术协会(the United States National Institute of Standards and Technology)核准的程序测量),和 2) 相对高强度光源如中压汞灯,其通常提供大于 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 、优选在 15 和 $450\text{mW}/\text{cm}^2$ 之间的强度。在使用光化辐射完全或部分聚合浆液聚合物组合物的情况下,优选高强度和短曝光时间。例如,可以成功使用 $600\text{mW}/\text{cm}^2$ 的强度和约 1 秒的曝光时间。强度范围可以是约 $0.1 \sim$ 约 $150\text{mW}/\text{cm}^2$ 、优选是约 $0.5 \sim$ 约 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 、更优选是约 $0.5 \sim$ 约 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 。相对于每 100 重量份浆液聚合物组合物,这类光引发剂的存在量优选是 0.1 ~ 1.0 重量份。

[0069] 因此,当光引发剂的消光系数低时,可以获得相对厚的涂层(例如,至少约 1 密尔或 25.4 微米)。

[0070] 辐照期间,通过如上所述测量聚合介质的折射率,可以监测转化度。以最多 30%、优选 2 ~ 20%、更优选 5 ~ 15%、最优选 7 ~ 12% 的转化率(即,可利用的聚合单体的百分比),获得适用的涂布粘度。通常,转化率作为粘度的函数测量,并且单体被转化,使得浆液共聚物具有 3000 ~ 5000cP 的粘度。

[0071] 当制备酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物时,在低于约 70°C (优选 50°C 以下)的温度下,用少于 24 小时、优选少于 12 小时、更优选少于 6 小时的反应时间,光引发的聚合反应进行至实质上完成,即耗尽单体组分是有利的。这些温度范围和反应速率避免了需要自由基聚合抑制剂,所述抑制剂常被添加至丙烯酸体系中以稳定不期望的、过早的聚合和胶凝。此外,抑制剂的添加增加了外来物质,其将与体系伴随并抑制所需的浆液聚合物的聚合和交联的压敏粘合剂的形成。

[0072] 在制备粘合剂丙烯酸酯预共聚物组合物的方法的第一实施方案中,浆液共聚物组合物与多官能的氮丙啶交联剂混合且使其反应。

[0073] 一旦组分已经反应,就可以添加随后附加量的酸官能单体,以产生具有更高酸含量的粘合剂丙烯酸酯预共聚物。在与多官能的氮丙啶交联剂反应时,浆液聚合物组合物中产生了相对小量的非活性聚合物。

[0074] 在所述方法的第二实施方案中,浆液共聚物与多官能的氮丙啶交联剂、附加的酸官能单体混合,并且使其反应。

[0075] 所述方法包括提供浆液共聚物,并且将其与多官能的氮丙啶交联剂和附加的酸官能单体混合。所述方法可包括将浆液共聚物与多官能的氮丙啶交联剂混合,随后混合附加的酸官能单体,或者可包括将浆液共聚物与多官能的氮丙啶交联剂和附加的酸官能单体的混合物混合。通常,相对于 100 份(甲基)丙烯酸酯,包括共聚物溶质、溶剂单体和附加进料(additional charge)的酸官能单体的总量是 15 重量份或更少。

[0076] 在本文描述的方法中,相对于 100 份共聚物,浆液聚合物组合物通常包含

[0077] 1) 第一组分共聚物溶质,其包含:

[0078] i. 100 重量份的(甲基)丙烯酸酯单体单元;

[0079] ii. 0.01 ~ 小于 10 重量份的酸官能单体单元;

[0080] iii. 0 ~ 10 重量份的第二非酸官能的极性单体单元;

[0081] iv. 0 ~ 5 份乙烯基单体单元,和

[0082] 2) 第二溶剂单体组分,其包含至少一种可自由基聚合的溶剂单体,所述溶剂单体包含:

[0083] v. 100 重量份的(甲基)丙烯酸酯单体;

[0084] vi. 0.01 ~ 小于 10 重量份的酸官能单体;

[0085] vii. 0 ~ 10 重量份的第二非酸官能的极性单体;

[0086] viii. 0 ~ 5 份乙烯基单体,和

[0087] 3) 0.005 ~ 5.0 重量份的氮丙啶交联剂。

[0088] 使组分反应,从而通过与共聚物的酸官能单体单元和溶剂单体的酸官能单体反应,耗尽交联剂。然后可以添加附加的酸官能单体,从而提供粘合剂预聚物浆液组合物,其可以随后被交联以提供压敏粘合剂。这种附加的酸官能溶剂单体的添加量使得相对于 100 份(甲基)丙烯酸酯,总量最多是 15 重量份、优选是 1 ~ 10 重量份。例如,如果附加的单体混合物包含 1 重量份的酸官能单体如丙烯酸,那么可以向浆液共聚物中添加最多 14 重量份的附加的酸官能单体。优选在形成浆液共聚物一小时内添加附加的酸官能单体。

[0089] 尽管不希望束缚于理论,但是据信,下面的反应示意图示出了所述方法的实施方案,和其效益。为简单起见,仅就酸官能单体单元而言,举例说明共聚物溶质“co-P”。在第一个步骤中,将包含共聚物溶质“co-P”和溶剂单体的浆液共聚物与对应于式 I 的多官能的氮丙啶交联剂($y = 2, R^2$ 未示出)混合。这可以产生两种反应产物中的一种。式 III 的产物是聚合物溶质与多官能的氮丙啶交联剂的反应产物。式 IV 的产物是举例说明为丙烯酸(AA)的酸官能单体与多官能的氮丙啶交联剂的反应产物。在该实施方案中,共聚物溶质富集酸官能单体,溶剂单体贫化酸官能单体。

[0090] 中间产物 III 可以与附加的共聚物溶质“co-P”反应,形成产物 V。可以看出,产物 V 是非活性聚合物——没有不饱和基团用于进一步聚合或交联。中间产物 III 也可以与溶剂单体丙烯酸(AA)反应,形成式 VI 的产物,其具有必要的饱和度用于进一步聚合或交联。

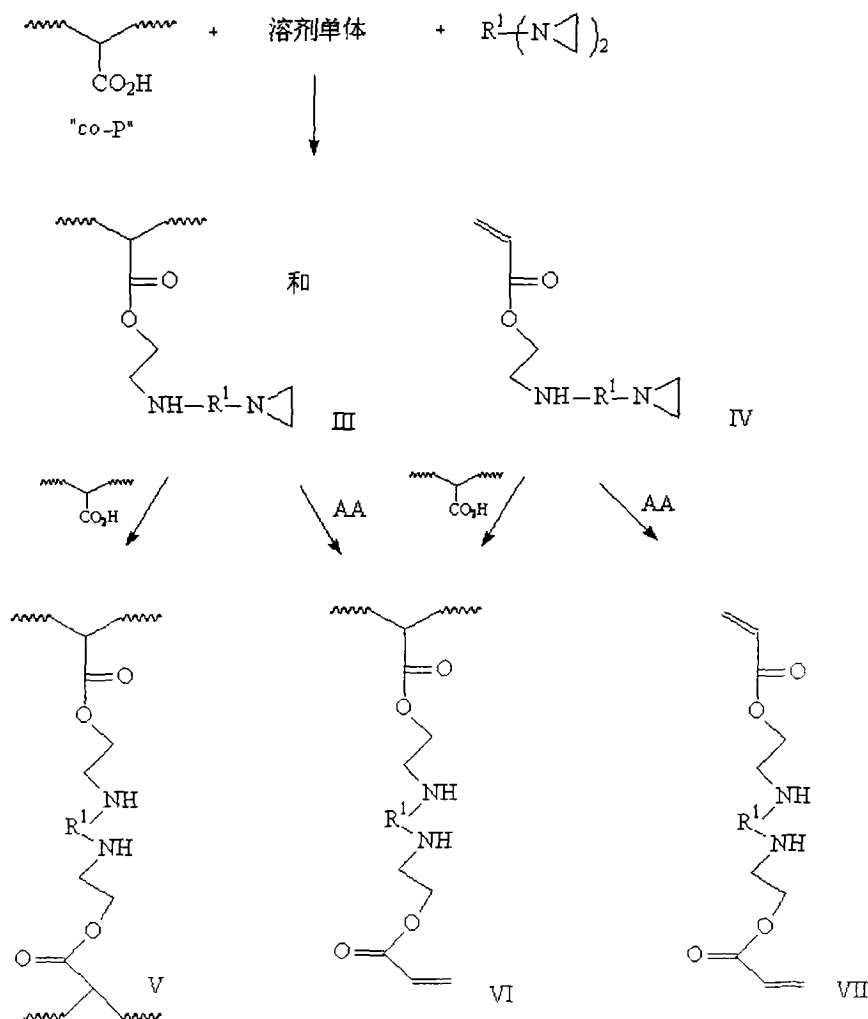
[0091] 式 IV 的化合物可以与共聚物“co-P”反应,也产生具有必要的饱和度的式 VI 的产物。此外,式 IV 的化合物可以与溶剂单体丙烯酸(AA)反应,形成式 VII 的产物,其也带有必要的饱和度用于进一步聚合或交联。

[0092] 在所述方法的第二实施方案中,将浆液共聚物与多官能的氮丙啶交联剂和附加的酸官能单体的混合物混合。

[0093] 本发明的方法最小化了非活性聚合物 V 的量。进一步相信,缺乏不饱和基团的非活性聚合物在聚合期间不能并入聚合物,它们可以通过扩散和 / 或吸收过程自由地迁移。据信,非活性聚合物 V 优先吸附在高能量表面,产生交联差的弱边界层,从而导致最终的交联粘合剂的低剪切性能。

[0094] 示意图 I

[0095]



[0096] 优选在制备后不久涂布粘合剂组合物。粘合剂聚合物组合物（含有共聚物、单体和交联剂体系），以浆液或者溶液形式，通过常规的涂布技术容易地涂布在合适的基底如柔性背衬材料上，然后进一步聚合，并且固化或干燥，从而制得涂布了粘合剂的片材。所述柔性背衬材料可以是通常用作胶带背衬、光学膜或任何其它柔性材料的任何材料。

[0097] 压敏粘合剂也可以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、抗氧化剂和紫外稳定剂。如果不影响压敏粘合剂的优越性能，则可以使用这样的添加剂。

[0098] 如果使用增粘剂，那么基于全部粘合剂聚合物的干重，最多约 50 重量%、优选少于 30 重量%、更优选少于 5 重量%将是合适的。在一些实施方案中，可以不使用增粘剂。与（甲基）丙烯酸酯聚合物分散体一起使用的合适的增粘剂包括松香酸、松香酯、萜烯酚醛树脂、烃树脂和香豆酮茛树脂。增粘剂的类型和量可能会影响诸如接触性、粘结范围、粘结强度、耐热性和比粘附的性能。

[0099] 粘合剂制品可以通过在合适的支撑物如柔性背衬上涂布粘合剂或预粘合剂组合物而制备。柔性背衬中可以包含的材料的例子包括聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯（包括全同立构聚丙烯）、聚苯乙烯、聚酯、聚乙烯醇、聚（对苯二甲酸乙二酯）、聚（对苯二甲酸丁二酯）、聚（己内酰胺）、聚（偏二氟乙烯）、聚丙交酯、纤维素乙酸酯和乙基纤维素等等。适用于

本发明的商购的背衬材料包括牛皮纸（可得自诺纳德诺克制纸公司 (Monadnock Paper, Inc.)）；玻璃纸（可得自弯曲电子公司 (Flexel Corp.)）；纺粘的聚（乙烯）和聚（丙烯）如 Tyvek™ 和 Typar™（可得自杜邦公司 (DuPont, Inc.)）；和由聚（乙烯）和聚（丙烯）获得的多孔膜如 Teslin™（可得自 PPG 工业公司 (PPG Industries, Inc.)）和 Cellguard™（可得自赫希斯特-塞拉尼斯公司 (Hoechst-Celanese)）。

[0100] 背衬也可以由织物制备，所述织物例如由合成或天然材料如棉、尼龙、人造丝、玻璃、陶瓷材料等的线形成的织物，或无纺布如天然或合成纤维的气流成网，或这些的共混物。背衬也可以由金属、金属化的聚合物膜形成，或者陶瓷片材可以采取与压敏粘合剂组合物一起利用的常规已知的任何制品形式如标签、胶带、广告牌、封面、标记等等。

[0101] 上述组合物采用针对具体基底酌情变化的常规涂布技术涂布在基底上。例如，这些组合物可以通过诸如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂和模涂的方法施用于各种各样的固体基底。这些不同的涂布方法允许组合物以可变的厚度布置在基底上，从而使得所述组合物的使用范围更宽。如上所述，涂层厚度可以变化。

[0102] 浆液聚合物可以具有对于随后的涂布来说任何所需的浓度，但是单体中聚合物固体通常在 2 ~ 20 重量%之间，优选在 5 ~ 15 重量%之间。所需的浓度可以通过进一步稀释涂料组合物，或通过部分干燥实现。

[0103] 柔性支撑物也可以包括防粘涂布的 (release-coated) 基底。在提供可转移粘合胶带时，通常使用这类基底。防粘涂布的基底的例子在本领域中是公知的，包括例如有机硅涂布的牛皮纸等。本发明的胶带也可以掺入本领域已知的低粘性背衬涂胶 (backsize) (LAB)。

[0104] 实施例

[0105] 测试方法：

[0106] 剥离粘合力测试 [ASTM D 3330/D 3330M-04]

[0107] 通过在胶带上轧碾 2kg 辊，将涂布在 Mitsubishi Hostphan™ 预先准备好的聚酯膜上的两片 0.5 英寸 × 至少 4 英寸（~ 1.3 × 10cm）粘合剂带粘附至玻璃板上。至少 3.5 英寸（~ 8.9cm）的所述粘合剂涂布膜样品与玻璃板接触，并且使样品的短部分（“自由端”）不与玻璃板接触。向后拉样品的自由端，与粘附至玻璃板的样品部分形成几乎 180° 的角。将样品的自由端连接在粘合力测试仪标度的夹具上。样品一粘附至玻璃板上，就开始剥离粘合力测试，也就是说，尽可能保持“停留时间 (dwelltime)”接近于零。在 90 英寸 / 分钟的压板速度条件下，测量剥离胶带需要的力，测量值按盎司每 0.5 英寸宽度计。取两个胶带样品的测量结果的平均值。然后将剥离粘合力数据归一化为下表中的牛顿 / 分米 (N/dm)。

[0108] 剪切强度测试 [ASTM D-3654/D 3654M 06, PSTC-7]

[0109] 为了进行剪切测试，通过其粘合剂，将涂布在 Mitsubishi Hostphan™ 预先准备好的聚酯膜上的 0.5 英寸 × 至少 4 英寸（~ 1.3 × 10cm）的粘合剂带粘附至不锈钢基底上，并对其进行切割以留下 0.5 英寸 × 1.0 英寸方形（~ 1.3 × 2.6cm）的粘附至基底上的涂布了粘合剂的样品，其中样品数英寸的自由端回送到自身上，从而形成环，用于贴上称重过的载荷。将 2kg 辊轧碾在粘附部分上。将所述胶带样品悬吊在 70℃ 的烘箱中（用于进行 70℃ 剪切测试）或恒温恒湿 (CT, 25℃, 50% 相对湿度) 室中。将 500g 载荷加到胶带样品上进行测试。将每个样品悬挂直至失败和 / 或试验终止。以分钟记录样品与基底分离的时间作

为剪切强度。记录至失败的时间以及失败的模式。样品以双份进行试验,并取平均值列于下表中。

[0110] 材料

[0111]

原料	来源
丙烯酸异辛酯 (IOA)	3M 公司, St. Paul MN
丙烯酸 (AA)	阿法埃莎公司 (Alfa Aesar), Wardhill, MA
丙烯酸异冰片酯 (IBOA)	沙多玛公司 (Sartomer Company), Exton, Pa.
2,2-二甲氧基-2-苯基-1-苯基乙酮	Irgacure™ 651 光引发剂 (汽巴精化公司 (Ciba Specialty Chemicals)), 和 Esacure™ KB-1 光引发剂 (沙多玛公司 (SartomerCo.)); West Chester, PA),
1,1'-间苯二甲酰基-双-1-甲基氮丙啶 (双酰胺), 在甲苯中, 5.0 重量%	3M 公司, St Paul, MN
三羟甲基丙烷三 (3-(2-甲基氮丙啶基) 丙酸酯 (CX-100)	帝斯曼利康树脂公司 (DSM NeoResins.), Wilmington, MA

[0112] 实施例 1 ~ 10. 酸含量对双酰胺贮存期 (pot life) 的影响

[0113] 利用 U. S. Re 24906 (Ulrich) 程序, 用 100 份 IOA 和表 1 指示量的 AA, 制备浆液聚合物组合物。

[0114] 基于 100 份 IOA, 以 0.22 份的水平将双酰胺 / IOA 溶液 (20 重量%) 添加至这些浆液中。混合物在辊上充分混合。这些混合物的粘度在室温下用 Brookfield Engineering 粘度计 (型号: LVDVII+, 博勒飞工程实验室公司 (Brookfield Eng. Labs. Inc.), Stoughton, MA 02072) 监测。使用 4 号转子, 旋转速度为 30RPM。

[0115] 结果概括在表 1 中。据信, 当 AA 是 0.08 份且双酰胺是 0.22 份时, 只有一半的氮丙啶基团发生反应。当 AA 是 0.15 份且双酰胺是 0.22 份时, 所有的氮丙啶基团和所有的酸基团都发生反应。可以看出, 基于 90 份 IOA, 当浆液中酸 AA 含量低于 1.66 份时, 0.22 份双酰胺具有大于 144 小时的贮存期。

[0116] 表 1.

[0117]

实施例	IOA(份)	AA(份)	浆液起始粘度(cP)	浆液在双酰胺加入一定时间(小时)后的粘度(cP)				
				0.25	1	8	24	144
01	100	0.08	3880			3780	3800	3800
02	“	0.15	5240			5080	5100	5100
03	“	0.56	4440			4260	4260	4260
04	“	1.11	4480			4320	4400	4660
05	“	1.66	4860			4640	4800	5500
06	“	2.22	4040			3880	4020	5160 (部分胶凝)
07	“	2.77	5940			5840	6300	胶凝
08	“	5.55	6360			7760	胶凝	胶凝
09	“	8.33	5640	5520	5980	-	胶凝	胶凝
10	“	11.1	4880	4680	5620	-	胶凝	胶凝

[0118] 实施例 11 ~ 18. 当向浆液中后添加 AA 时, 酸含量对双酰胺贮存期的影响

[0119] 在以下实施例中, 使用 U. S. Re 24906 (Ulrich) 程序, 用 100 份 IOA 和表 2 中指示量的 AA, 制备低 AA 含量的浆液聚合物。这些聚合物溶质与附加的 AA 单体混合, 使得相对于每 100 份 IOA, 全部 AA 为 11.1 份, 如表 2 所示。基于 100 份 IOA, 以 0.22 份的水平将双酰胺 / IOA 溶液 (20 重量%) 添加至这些浆液中。如上所述, 监测这些混合物的粘度。结果概括在表 2 中。

[0120] 可以看出, 当浆液中初始 AA 含量低于 2.78 份 (相对于 100 份 IOA) 时, 双酰胺具有足够的贮存期。当 AA 高于 5.56 份时, 浆液胶凝。

[0121] 表 2.

实 施 例	IOA(份)	AA(份)	后添加 的 AA (份)	浆液在双酰胺加入一定时间(小时)后的粘 度(cP)		
				8	24	144
11	100	0.08	11.03	2820	2840	2840
12	“	0.15	10.96	3780	3840	3840
[0122] 13	“	0.55	10.56	3240	3240	3240
14	“	1.11	10.00	3360	3400	3440
15	“	1.67	9.44	3700	3780	3880
16	“	2.22	8.89	3220	3440	3500
17	“	2.78	8.33	4900	4920	5040
18	“	5.55	5.56	6740	6920	胶凝

[0123] 实施例 C1、19 ~ 20. 浆液聚合物中侧链 C = C 的证据 (NMR 研究)

[0124] 使用 U. S. Re 24906 (Ulrich) 程序, 制备 IOA/AA (100/1.1) 的浆液溶液。将浆液分成三部分。第一部分用作对照 (C1)。向第二部分中添加双酰胺 / IOA 溶液, 使得基于 100 份的全部 IOA, 双酰胺是 0.22 份 (实施例 19)。向第三部分中首先添加 10 份 AA 单体, 然后添加 0.22 份双酰胺 (实施例 20)。

[0125] 使所有的溶液在辊上混合 24 小时。将三个样品在甲醇中骤冷, 以沉淀共聚物。聚合物沉淀 (标号为 C1、19、20) 用甲醇彻底清洗, 然后在室温下真空干燥过夜。这三个共聚物的 ¹H NMR 谱表明, 实施例 C1 具有很少的侧链不饱和度——这是示意图 1 中非活性聚合物 V 的特征。实施例 19 和 20 具有很大的侧链不饱和度——这是示意图 1 中聚合物 VI 的特征。据信, 在沉淀期间, 对应于示意图 1 中式 VII 的任何化合物都被洗掉。

[0126] 实施例 21 ~ 27. 浆液聚合物中侧链 C = C 的证据 (胶凝研究)

[0127] 使用 U. S. Re 24906 (Ulrich) 程序, 以表 3 所示的不同的 AA 含量, 制作以下浆液。向那些浆液中添加附加的 AA, 使得全部 AA 为 11.1 份 (相对于 100 份 IOA)。然后添加双酰胺 (0.22 份, 相对于 100 份 IOA)。将混合物在辊上轧碾 64 小时。将它们在甲醇中骤冷, 沉淀出共聚物。收集聚合物沉淀物, 然后在室温下真空干燥, 接着以 10 重量% 溶解在甲苯中。

[0128] 然后添加 IRGACURE 651 光引发剂 (0.2 份, 相对于 100 份聚合物固体)。将溶液脱气, 然后暴露于低强度的紫外线 2 分钟。结果显示在表 3 中。

[0129] 表 3.

[0130]

实施例	IOA (份)	AA (份)	后添加的 AA (份)	双酰胺 (份)	结果
21	100	0.08	11.03	0.22	未胶凝
22	“	0.15	10.96	“	未胶凝

23	“	0.55	10.56	“	未胶凝
24	“	1.11	10.00	“	未胶凝
25	“	1.67	9.44	“	胶凝
26	“	2.22	8.89	“	胶凝
27	“	2.78	8.33	“	胶凝

[0131] 可以看出, 实施例 25、26、27 在这些条件下胶凝。这表明, 当浆液中 AA 是 1.67 份以上且双酰胺是 0.22 份 (相对于 100 份 IOA) 时, 后添加的 AA (全部 AA 为 11.1 份), 聚合物中大量的羧酸基团可以与双氮丙啶反应, 形成侧链不饱和的反应性共聚物 (示意图 I 中的聚合物 VI)。

[0132] 实施例 28 ~ 30. 具有高酸聚合物的 PSA 配方 (混合顺序: 浆液 + 双酰胺 + 附加的 AA 单体)

[0133] 使用 U. S. Re 24906 (Ulrich) 程序, 用表 4 显示的 IOA/AA 比例, 制作三种浆液。向这些浆液中添加双酰胺 /IOA (20 重量%) 溶液, 使得双酰胺含量为 0.22 份 (相对于 100 份 IOA)。将混合物在辊上混合 24 小时。将附加的 AA 单体添加至这些浆液共聚物中, 使得 AA 总量为 11.1 份 (相对于 100 份 IOA)。将混合物进一步混合 1 小时, 然后刮刀涂布在 PET 基底 (三菱公司 (Mitsubishi) 3SAB) 和有机硅防粘衬垫 (Siliconature 公司) 之间, 涂层厚度 2 密耳。将样品曝光于 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的低强度紫外线灯, 进行固化。

[0134] 将胶带在恒温室 (“CT 室”, 25°C , 50% 相对湿度) 中放置 24 小时后, 测试剪切和 180° 剥离。结果概括在表 4 中。

[0135] 表 4.

实施 例	IOA(份)	AA(份)	双酰胺 (份)	附加的 AA(份)	在玻璃上的 剥离(N/dm)	在 SS 上的剪切 (分钟)	
						室温	70°C
[0136] 28	100	1.11	0.22	10.00	91	>10,000	>10,000
29	“	1.67	“	9.44	96	>10,000	>10,000
30	“	2.22	“	8.89	94	>10,000	>10,000

[0137] 结果证明: 1) 当 AA 低于 2.22 份 (相对于 100 份 IOA) 时, 双酰胺在 24 小时内不会胶凝 IOA/AA 浆液; 2) 在后添加 AA 至含量达 11.1 份 (相对于 100 份 IOA) 后, 如剪切性能所证明, 双酰胺提供了优异的交联; 3) 尽管没有热固化, 但在室温下获得了优异的剪切性能。结果表明, 双酰胺在室温下反应迅速并且完全。

[0138] 实施例 31 ~ 33. 具有高酸聚合物的 PSA 配方 (混合顺序: 浆液 + 附加的 AA 单体 + 双酰胺)

[0139] 使用 U. S. Re 24906 (Ulrich) 程序, 用表 5 显示的 IOA/AA 比例, 制作三种浆液。向这些浆液中添加附加的 AA 单体, 至 AA 总含量为 11.1 份 (相对于 100 份 IOA)。混合后, 添加双酰胺 /IOA (20 重量%) 溶液, 使得双酰胺含量为 0.22 份 (相对于 100 份 IOA)。将混合

物在辊上混合 24 小时,然后刮刀涂布在一片 PET 基底(三菱公司(Mitsubishi)3SAB)和有机硅防粘衬垫(Siliconature 公司)之间,涂层厚度 2 密耳。将样品曝光于低强度紫外线灯下,照射剂量 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0140] 将胶带在 CT 室中放置 24 小时后,测试剪切和 180° 剥离性能。结果概括在表 5 中。结论与表 4 的结论一致。

[0141] 表 5. 含有双酰胺交联的高酸 PSA 的剥离和剪切性能(混合顺序:浆液+AA 单体+双酰胺)

[0142]

实施 例	IOA(份)	AA(份)	附加的 AA(份)	双酰胺 (份)	在玻璃上的剥 离(N/dm)	在 SS 上的剪切(分钟)	
						室温	70°C
31	100	1.11	10.00	0.22	91	>10,000	>10,000
32	“	1.67	9.44	“	100	>10,000	>10,000
33	“	2.22	8.89	“	96	>10,000	>10,000

[0143] 实施例 34. 在增粘的含低酸 PSA 中的双酰胺交联

[0144] 使用 U.S.Re 24906(Ulrich) 程序,制备浆液(IOA/IBoA/AA/IRG651:100/23.8/1.25/0.25)。相对于 100 份 IOA,Regalrez™ 6108 增粘剂以 30 份的水平添加至浆液中。将混合物在辊上混合过夜,使增粘剂完全溶解。向增粘的浆液共聚物中添加双酰胺/IOA(20 重量%)溶液,使得双酰胺固体为 0.25 份(相对于 100 份 IOA)。

[0145] 在混合 1 小时后,将溶液涂布在一片 PET 基底(三菱公司(Mitsubishi)3SAB)上,涂层厚度 2 密耳。样品在 N_2 流下用低强度紫外线固化。在 CT 室中放置 24 小时后,测试 180° 剥离和剪切。结果显示在表 6 中。

[0146] 表 6. 在增粘的低酸 PSA 中的双酰胺交联性能

[0147]

实施例	在聚丙烯板上剥离 (N/dm)	在 70°C 下剪切(分钟)
34	63	> 10,000

[0148] 实施例 35 ~ 37. 在增粘的中酸聚合物的 PSA 配方(混合顺序:浆液+附加的 AA 单体+双酰胺)

[0149] 使用 U.S.Re 24906(Ulrich) 程序,制备 IOA/AA/IRG651(100/1.6/0.21) 的浆液。后添加 AA(5.35 份),制成上述共聚物的浆液,使得最终组成是 IOA/AA/IRG651 = 100/6.95/0.21。以表 7 中显示的比例向该浆液添加 Foral™ 85 和 Regalrez™ 6108 增粘剂。全部增粘剂为 10.7pph。然后,向这些混合物中添加双酰胺/IOA(20 重量%)溶液,使得相对于 100 份 IOA,双酰胺是 0.21 份。

[0150] 将样品放在辊式混合器上 3 小时,然后涂布在一片 PET(三菱公司(Mitsubishi)3SAB)和有机硅衬垫(Siliconature 公司)之间,涂层厚度 2 密耳,曝光于 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的低强度紫外线下,接着在 CT 室中放置 24 小时。获得清洁透明的胶带。用半英

寸胶带条在玻璃上测试剥离。在 70°C 下测试剪切。结果概括在表 7 中。

[0151] 表 7.

[0152]

序号	IOA(份)	AA(份)	后添加的 AA(份)	Foral 85	Regalrez 6108	双酰 胺(份)	在玻璃上的 剥离(90" /分 钟)(N/dm)	70°C下在 SS上的剪 切(分钟)
35	100	1.6	5.35	10.7	0.0	0.21	84	> 10,000
36	100	1.6	5.35	7.5	3.2	0.21	86	> 10,000
37	100	1.6	5.35	3.2	7.5	0.21	95	> 10,000

[0153] 实施例 38. 在增粘的含低酸 PSA 中的 CX-100 交联

[0154] 制备浆液 (IOA/IBoA/AA/IRG 651 :100/23.8/1.25/0.25)。相对于 100 份 IOA, Regalrez™ 6108 增粘剂以 30 份的水平添加至浆液中。将混合物在辊上混合过夜,使得增粘剂完全溶解。向其中添加 CX-100/IOA(20 重量%) 溶液,使得相对于 100 份 IOA,CX-100 固体是 0.06 份。在混合 1 小时后,将溶液涂布在一片 PET 基底(三菱公司(Mitsubishi)3SAB)上,涂层厚度 2 密耳。将其在 N₂ 流下用低强度紫外线固化。在 CT 室中放置 24 小时后,测试 180° 剥离(在 PP 上,12" /分钟)和在 70°C 下的剪切。结果显示在表 8 中。可以看出,在该增粘的低酸配方中实现了优异的交联。

[0155] 表 8.

[0156]

序号	在 PP 上的剥离 (N/dm)	在 70°C 下的剪切 (分钟)
38	61	> 10,000

[0157] 实施例 39 ~ 43. 在增粘的含低酸 PSA 中的双酰胺和 HDDA 组合交联

[0158] 通过混合单体,用 N₂ 流脱气 10 分钟,然后曝光于低强度紫外线直至粘度达到约 7000cP,制备浆液 (IOA/AA/IRG 651 :100/0.97/0.04)。将 IBoA、附加的 Irgacure™ 651 和 Regalrez™ 6108 增粘剂添加至浆液中,使 IOA/AA/IRG651/IBoA/Regalrez 6108 的最终组成是 100/0.97/0.30/20.2/28.7。将混合物在辊上混合过夜。以表 9 显示的水平(相对于 100 份 IOA)向其中添加双酰胺和 HDDA。在混合 1 小时后,将浆液涂布在一片牛皮纸衬垫上,厚度 2 密耳。

[0159] 浆液聚合物在 N₂ 流下用低强度 UV 进一步固化。在 CT 室中放置 13 天后,测试背面 180° 剥离(在不锈钢上,12" /分钟)和 70°C 下在不锈钢(1.0" × 0.5" × 500g)上的剪切。结果显示在表 9 中。

[0160] 表 9. 双酰胺和 HDDA 组合交联性能

实施例	交联剂		剪切(分钟)	剥离(N/dm)
	HDDA	双酰胺		
39	0.10	-	9(Co)	97
[0161] 40	0.10	0.024	30(Co)	101
41	0.10	0.048	5298(Co)	101
42	0.10	0.072	>10,000	101
43	0.10	0.096	>10,000	97

[0162] 实施例 44 ~ 47. 在增粘的含低酸 PSA 中的 CX-100 和 HDDA 组合交联

[0163] 根据实施例 43, 制备 IOA/AA/IRG651/IBoA/Regalrez 是 100/0.97/0.30/20.2/28.7 的浆液混合物。以表 10 显示的水平 (相对于 100 份 IOA) 向其中添加 CX-100 和 HDDA。在混合 1 小时后, 将溶液涂布在一片牛皮纸衬垫上, 厚度 2 密耳。它在 N₂ 流下用低强度 UV 固化。在 CT 室中放置 1 天后, 测试 180° 剥离 (在不锈钢上, 12" / 分钟) 和 70°C 下在不锈钢 (1.0" × 0.5" × 500g) 上的剪切。结果显示在表 10 中。

[0164] 表 10.

实施例	交联剂		剪切(分钟)	剥离(N/dm)
	HDDA	CX-100		
39	0.10	-	9(Co)	97
[0165] 44	0.10	0.006	10(Co)	95
45	0.10	0.012	1402(Co)	100
46	0.10	0.024	>10,000	98
47	0.10	0.036	>10,000	87

[0166] 从实验 39 ~ 47 可以看出, 当与 HDDA 混合时, 双酰胺或 CX-100 的量可以大幅减少, 同时保持良好的剪切性能。通过使用较低量的多官能氮丙啶交联剂如双酰胺或 CX-100, 可以降低过早胶凝的风险。