



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107001761 B

(45)授权公告日 2020.06.16

(21)申请号 201580065914.9

(22)申请日 2015.12.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107001761 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据

62/088,963 2014.12.08 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.06.02

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/064219 2015.12.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/094280 EN 2016.06.16

(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 C·E·利普斯科布

M·M·卡鲁索戴利

J·E·贾诺斯基 A·F·舒尔茨

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会 黄海波

(51)Int.Cl.

C08L 33/08(2006.01)

C08L 29/14(2006.01)

B32B 27/30(2006.01)

(56)对比文件

W0 2014156214 A1, 2014.10.02, 对比例6、
第[0028]、[0072]段.

审查员 韩晶

权利要求书2页 说明书30页

(54)发明名称

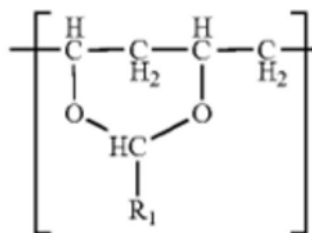
丙烯酸聚乙醇醇缩醛膜、组合物以及热粘结
性制品

(57)摘要

本发明描述了一种膜,该膜包含(甲基)丙烯酸聚合物和聚乙醇醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂。该膜具有在25℃和1赫兹下至少1MPa的拉伸弹性模量和小于30℃的玻璃化转变温度(即,T_g)。该膜由于制备膜的方法而通常包含光引发剂。在一个实施方案中,该膜是热粘结性的并且还包含背衬。

1. 一种膜, 所述膜包含:

(甲基) 丙烯酸聚合物和聚乙烯醇缩醛树脂, 所述聚乙烯醇缩醛树脂包含具有下式的聚合单元



其中R₁为氢或C1-C7烷基基团;

任选的不大于所述膜的25重量%的量的包括填料的添加剂;

其中所述膜具有在25℃和1赫兹下至少1MPa的拉伸储能模量E' 和根据ASTM D3418-12通过差示扫描量热法所测量的小于30℃的单个T_g。

2. 根据权利要求1所述的膜, 其中所述膜包含至少25重量%的单官能(甲基) 丙烯酸烷基酯单体的聚合单元, 所述单官能(甲基) 丙烯酸烷基酯单体具有小于0℃的T_g。

3. 根据权利要求2所述的膜, 其中所述膜包含不大于85重量%的单官能(甲基) 丙烯酸烷基酯单体的聚合单元, 所述单官能(甲基) 丙烯酸烷基酯单体具有小于0℃的T_g。

4. 根据权利要求2所述的膜, 其中所述单官能(甲基) 丙烯酸烷基酯单体具有小于-10℃的T_g。

5. 根据权利要求1所述的膜, 其中所述膜包含总碳含量的至少25重量%的生物基含量。

6. 根据权利要求1所述的膜, 其中所述膜包含(甲基) 丙烯酸烷基酯单体的聚合单元, 所述(甲基) 丙烯酸烷基酯单体具有含8个碳原子的烷基基团。

7. 根据权利要求1所述的膜, 其中所述膜还包含至多20重量%的单官能(甲基) 丙烯酸烷基酯单体的聚合单元, 所述单官能(甲基) 丙烯酸烷基酯单体具有大于40℃的T_g。

8. 根据权利要求1所述的膜, 其中所述膜还包含至少5重量%并且不大于65重量%的极性单体的聚合单元。

9. 根据权利要求8所述的膜, 其中极性单体选自酸官能单体、羟基官能单体、含氮单体以及它们的组合。

10. 根据权利要求1所述的膜, 其中所述膜包含聚乙烯醇缩丁醛。

11. 根据权利要求1所述的膜, 其中所述膜包含5重量%至20重量%的聚乙烯醇缩醛树脂。

12. 根据权利要求1所述的膜, 其中所述聚乙烯醇缩醛树脂具有在10重量%至30重量%范围内的聚乙烯醇含量。

13. 根据权利要求1所述的膜, 其中所述聚乙烯醇缩醛树脂具有在60℃至75℃范围内的玻璃化转变温度。

14. 根据权利要求1所述的膜, 其中所述聚乙烯醇缩醛树脂具有在10,000g/mol至100,000g/mol范围内的平均分子量M_w。

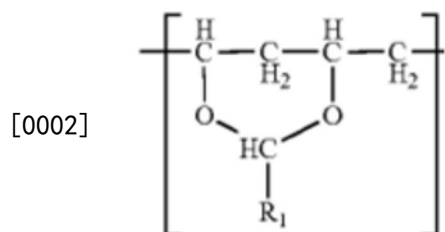
15. 根据权利要求1所述的膜, 其中所述膜还包含多官能交联剂的聚合单元, 其中所述交联剂为三嗪交联剂或者包含选自(甲基) 丙烯酸酯、烯基和羟基反应性基团的官能团。

16. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜还包含不大于25重量%的量的添加剂。
17. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜包含光引发剂。
18. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜包含不大于10重量%的甲基丙烯酸酯单体的聚合单元。
19. 根据权利要求1所述的膜,其中所述(甲基)丙烯酸聚合物为无规共聚物。
20. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜为单片膜。
21. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜为多层膜的膜层。

丙烯酸聚乙烯醇缩醛膜、组合物以及热粘结性制品

发明内容

[0001] 在一个实施方案中,描述了一种膜。该膜包含(甲基)丙烯酸聚合物和聚乙烯醇缩醛树脂。该聚乙烯醇缩醛树脂包含具有下式的聚合单元



[0003] 其中 R_1 为氢或C1-C7烷基基团。该膜具有在25℃和1赫兹下至少1MPa的拉伸弹性模量和小于30℃的玻璃化转变温度(即, T_g)。该膜因制备该膜的方法而通常包含光引发剂。膜可以是单片膜或多层膜的(例如,外部)层。

[0004] 在另一个实施方案中,描述了一种制备膜的方法。该方法包括提供包含聚乙烯醇缩醛树脂和可自由基聚合的溶剂单体的组合物。该方法包括将该组合物施加至基材(例如,剥离衬垫或基材);使溶剂单体聚合;以及任选地使该组合物交联,从而形成膜或膜层。选择聚乙烯醇缩醛树脂和可自由基聚合的溶剂单体的类型和量,使得固化组合物具有在25℃和1赫兹下至少1MPa的拉伸弹性模量和小于30℃的 T_g 。

[0005] 在另一个实施方案中,描述了一种包含(甲基)丙烯酸聚合物和聚乙烯醇缩醛树脂的组合物。该组合物优选地具有在25℃和1赫兹下至少1MPa的拉伸弹性模量和小于30℃的 T_g 。

[0006] 在一些实施方案中,该膜和/或(例如,辐射)聚合的和任选地固化的组合物表现出合适的特性平衡,使得它可以用作聚氯乙烯膜或其它类型的(例如,柔性的)膜的替换。在其它实施方案中,该膜和/或(例如,辐射)固化组合物表现出合适的特性平衡,使得它可用作热粘结性膜。

具体实施方式

[0007] 现在描述了包含(甲基)丙烯酸聚合物和聚乙烯醇缩醛树脂的膜和组合物以及制备方法。该组合物优选地通过将聚乙烯醇缩醛树脂溶解在可自由基聚合的溶剂单体中来制备。该溶剂单体优选地通过暴露于(例如,紫外线)辐射来聚合。

[0008] “Dahlquist粘性标准(Dahlquist Criterion for Tack)”被广泛认为是压敏粘合剂(PSA)的必要条件。它指出PSA在大约室温(25℃)和1赫兹的频率下具有小于 3×10^6 达因/ cm^2 (0.3MPa)的剪切储能模量(G') (Pocius, 粘合和粘合剂技术(Adhesion and Adhesive Technology), 第3版, 2012年, 第288页)。

[0009] 剪切储能模量可使用以下公式转换成拉伸储能模量: $E' = 2G' (r+1)$, 其中 r 为相关材料的泊松比。使用此公式并且鉴于弹性体和PSA的泊松比接近于0.5, 以拉伸储能模量(E')表示的Dahlquist标准小于0.9MPa (9×10^6 达因/ cm^2)。

[0010] 本文所述的膜和(例如,辐射)固化组合物通常在1赫兹下在25℃下具有大于 $9 \times$

10^6 达因/cm² (0.9MPa) 的拉伸储能模量 (E') ,如可通过动态力学分析所测量的 (如通过实施例中所述的测试方法所确定的) 。在25℃和1赫兹下的拉伸储能模量 (E') 通常大于 5×10^7 (5MPa) 达因/cm², 并且在一些实施方案中为至少 1×10^8 达因/cm² (10MPa) 、 5×10^8 达因/cm² (50MPa) 。在一些实施方案中, 在25℃和1赫兹下的拉伸储能模量 (E') 为在1赫兹下至少 1×10^9 达因/cm²、 5×10^9 达因/cm²或 1×10^{10} 达因/cm² (即, 1000MPa) 。因此, 根据Dahlquist标准, 该膜和组合物不是压敏粘合剂。

[0011] 该膜和组合物包含衍生自 (例如, 非叔) 醇的一种或多种 (甲基) 丙烯酸酯单体的聚合单元, 该醇包含1至14个碳原子并且优选地包含平均4至12个碳原子。

[0012] 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、1-十四烷醇等等。

[0013] 该膜和组合物包含一种或多种低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体, 即在反应时形成具有不大于0℃的 T_g 的均聚物的 (甲基) 丙烯酸酯单体的聚合单元。在一些实施方案中, 该低 T_g 单体具有不大于-5℃或不大于-10℃的 T_g 。这些均聚物的 T_g 常常大于或等于-80℃、大于或等于-70℃、大于或等于-60℃、大于或等于-50℃、或大于或等于-40℃。

[0014] 低 T_g 单体可具有下式

[0015] $H_2C=CR^1C(O)OR^8$

[0016] 其中 R^1 为H或甲基, 并且 R^8 为具有1至22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。

[0017] 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、丙烯酸2-甲基丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸4-甲基-2-戊酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-辛酯、丙烯酸异辛酯 ($T_g=-70^\circ\text{C}$)、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、丙烯酸十八烷基酯和丙烯酸十二烷基酯。

[0018] 低 T_g 杂烷基丙烯酸酯单体包括但不限于丙烯酸2-甲氧基乙酯和丙烯酸2-乙氧基乙酯。

[0019] 在一些实施方案中, 该膜和组合物包含至少一种低 T_g 单体的聚合单元, 该低 T_g 单体具有含6至20个碳原子的烷基基团。在一些实施方案中, 低 T_g 单体具有含7或8个碳原子的烷基基团。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。

[0020] 在一些实施方案中, 该单体为 (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¹⁴C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 (¹⁴C) 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)。

[0021] 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)丙烯酸酯衍生物诸如酯、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和2-甲基丁醇的那些。在一些实施方案中,使用ASTM D6866-10,方法B,该膜和组合物包含至少10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、50重量%、55重量%或60重量%的生物基含量。

[0022] 在一些实施方案中,基于聚合单元的总重量(即,不包括无机填料或其它添加剂),该膜和组合物通常包含至少25重量%或30重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,该单体具有小于0℃的T_g。在此实施方案中,基于聚合单元的总重量,该膜和组合物通常包含不大于60重量%、55重量%、50重量%、45重量%或40重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,该单体具有小于0℃的T_g。

[0023] 在其它实施方案中,基于聚合单元的总重量(即,不包括无机填料或其它添加剂),该膜和组合物通常包含至少35重量%、40重量%、45重量%或50重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,该单体具有小于0℃的T_g。如本文所用的,聚合单元的重量%是指基于(甲基)丙烯酸聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂以及(当存在时)交联剂的总重量的重量%。基于聚合单元的总重量,热粘结性膜和组合物优选地包含至少50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%或75重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,该单体具有小于0℃的T_g。在一些实施方案中,基于聚合单元的总重量,该膜和组合物通常包含不大于85重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,该单体具有小于0℃的T_g。

[0024] 当该膜或组合物不含非聚合组分诸如无机填料和添加剂时,指定聚合单元的重量%与存在于总组合物中的此类聚合单元的重量%大约相同。然而,当组合物包含非聚合组分诸如无机填料或其它不可聚合添加剂时,总组合物可包含基本上较少的聚合单元。在一些实施方案中,不可聚合添加剂的总量的范围可至多25重量%。因此,在包含此类不可聚合添加剂的膜和组合物的情况下,根据此类添加剂的总浓度,指定聚合单元的浓度可减少多达5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%。例如,当该膜或组合物包含20重量%无机填料时,低T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的浓度可为本文所述的浓度限制的少于20%。

[0025] 在一些实施方案中,该膜和组合物通常包含至少一种(例如,非极性)高T_g单体,即在反应时形成具有大于0℃的T_g的均聚物的(甲基)丙烯酸酯单体。高T_g单体更通常地具有大于5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃或40℃的T_g。

[0026] 在一些实施方案中,该膜和组合物包含至少一种高T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体,这些高T_g单官能(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、甲基丙烯酸硬脂酸酯、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)丙烯酸降冰片酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸3,3,5三甲基环己基酯、丙烯酸环己酯、N-辛基丙烯酰胺和甲基丙烯酸丙酯或组合。

[0027] 在一些实施方案中,基于聚合单元的总重量(即,不包括无机填料或其它添加剂),

该膜和组合物包含至少1重量%、2重量%或3重量%至最多35重量%或40重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,该单体具有大于40℃、50℃、60℃、70℃或80℃的T_g。在一些实施方案中,该膜和组合物包含不大于30重量%、25重量%、20重量%或10重量%的高T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元。在其它实施方案诸如热粘结性膜中,该膜和组合物可包含小于5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、1重量%、0.5重量%、0.1重量%的高T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元或不含该聚合单元。

[0028] 各种单体的均聚物的T_g是已知的并且在各种手册中有所报告。下表列出一些例示性单体的T_g,如聚合物手册(Polymer Handbook),第4版,由J.Brandrup、E.H.Immergut以及E.A.Grulke,助理编辑A.Abe和D.R.Bloch编著的,约翰威立父子公司(J.Wiley and Sons),纽约,1999的中所报告的(除非另外指明)。

[0029] 单体的均聚物的玻璃化转变温度(T_g)

	T _g , °C		T _g , °C
甲基丙烯酸甲酯	105	甲基丙烯酸	223
甲基丙烯酸异丁酯	53	丙烯酸 2-羟乙酯	4(b)
甲基丙烯酸己酯	-5	甲基丙烯酸 2-羟乙酯	85
丙烯酸甲酯	10	N-乙烯基吡啶	212 (a)
丙烯酸丁酯	-54	N,N-二甲基丙烯酰胺	89
丙烯酸 2-辛酯	-45	N-乙烯基吡咯烷酮	54
丙烯酸 2-乙基己酯	-50	N,N-二甲基氨基 丙烯酸乙酯	-39 (a)
丙烯酸异冰片酯	94	N,N-二甲基氨基 甲基丙烯酸乙酯	19
丙烯酸	106		

[0031] (a) I.Sideridou-Karayannidou和G.Seretoudi,《聚合物》(Polymer),第40卷,第17期,1999年,第4915-4922页。

[0032] (b) B.Aran、M. Sankir、E.Vargun、N.D. Sankir 以及A.Usanmaz;《应用聚合物科学杂志》(Journal of Applied Polymer Science),威利期刊公司(Wiley Periodicals,Inc.),威利公司(Wiley Company),2010年,第116卷,第628-635页。

[0033] 在一些实施方案中,该膜和组合物还包含至少10重量%、15重量%或20重量%并且不大于65重量%、60重量%、55重量%、50重量%或45重量%的极性单体的聚合单元。在其它实施方案诸如热粘结性膜中,该膜和组合物可包含更低浓度的极性单体,在约1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%至最多约15重量%或20重量%范围内的聚合单元。此类极性单体通常有助于使聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂与高和低T_g(甲基)丙烯酸烷基酯溶剂单体相容。极性单体通常具有大于0℃的T_g,但是当高T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体存在时,T_g可小于高T_g单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体。

[0034] 代表性极性单体包括例如酸官能单体、羟基官能单体、含氮单体以及它们的组合。

[0035] 在一些实施方案中,该膜和组合物包含酸官能单体(高T_g单体的子集)的聚合单元,其中酸官能团可以是酸本身,诸如羧酸,或者一部分可以是其盐,诸如碱金属羧酸盐。可

用的酸官能单体包括但不限于选自烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸以及它们的混合物的那些。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。

[0036] 由于它们的可用性，酸官能单体通常选自烯键式不饱和羧酸，即(甲基)丙烯酸。当需要甚至更强的酸时，酸性单体包括烯键式不饱和磺酸和烯键式不饱和膦酸。在一些实施方案中，该膜和组合物包含0.5重量%至最多15重量%、20重量%或25重量%的酸官能单体诸如丙烯酸的聚合单元。在一些实施方案中，该膜和组合物包含至少1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的酸官能单体的聚合单元至最多约15重量%或20重量%的聚合单元。在其它实施方案中，该膜和组合物包含小于1.0重量%、0.5重量%、0.1重量%的酸官能单体的聚合单元或不含该聚合单元。

[0037] 在一些实施方案中，该膜和组合物包含非酸官能极性单体。

[0038] 一类非酸官能极性单体包括含氮单体。代表性示例包括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；二甲基氨基乙基丙烯酰胺；以及N-辛基丙烯酰胺。在一些实施方案中，该膜和组合物包含至少0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的含氮单体的聚合单元，并且通常不大于25重量%或30重量%。在其它实施方案中，该膜和组合物包含小于1.0重量%、0.5重量%、0.1重量%的含氮单体的聚合单元或不含该聚合单元。

[0039] 另一类非酸官能极性单体包括烷氧基官能(甲基)丙烯酸酯单体。代表性示例包括(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-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-(甲氧基乙氧基)乙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯以及聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯。

[0040] 在一些实施方案中，该膜和组合物包含至少0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的烷氧基官能(甲基)丙烯酸酯单体的聚合单元，并且通常不大于30重量%或35重量%。在其它实施方案中，该膜和组合物包含小于1.0重量%、0.5重量%、0.1重量%的烷氧基官能(甲基)丙烯酸酯单体的聚合单元或不含该聚合单元。

[0041] 优选的极性单体可包括丙烯酸、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯；N,N-二甲基丙烯酰胺以及N-乙烯基吡咯烷酮。在一些实施方案中，该膜和组合物包含至少10重量%、15重量%或20重量%并且通常不大于65重量%、60重量%、55重量%、50重量%或45重量%的量的极性单体的聚合单元。

[0042] 该膜和组合物可任选地包含乙烯基单体，这些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)、乙烯基卤化物以及它们的混合物。如本文所用，乙烯基单体不包括极性单体。在一些实施方案中，该膜和组合物包含至少0.5重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%并且通常不大于10重量%的乙烯基单体的聚合单元。在其它实施方案中，该膜和组合物包含小于1.0重量%、0.5重量%、0.1重量%的乙烯基单体的聚合单元或不含该聚合单元。

[0043] 在一些有利的实施方案中，(甲基)丙烯酸聚合物的聚合单元含有脂族基团并且缺少芳族部分。

[0044] 在典型的实施方案中,溶剂单体被聚合以形成无规的(甲基)丙烯酸聚合物共聚物。

[0045] 本发明中所用的聚乙烯醇缩醛树脂例如通过将聚乙烯醇与醛反应来获得,如本领域中已知的。

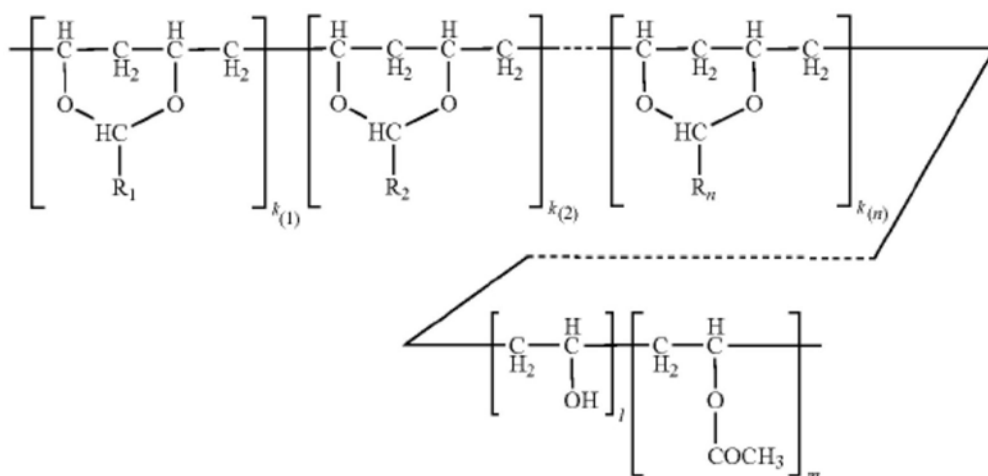
[0046] 聚乙烯醇树脂不受制备方法的限制。例如,可使用通过用碱、酸、氨水等对聚乙酸乙烯酯等进行皂化来制备的那些。聚乙烯醇树脂可以是完全皂化的或部分地皂化的。使用具有80mol%或更高的皂化度的那些树脂是优选的。

[0047] 聚乙烯醇树脂可单独使用或以两种或更多种组合来使用。

[0048] 聚乙烯醇缩醛树脂的制备中所使用的醛包括甲醛(包括多聚甲醛)、乙醛(包括三聚乙醛)、丙醛、丁醛、正辛醛、戊醛、己醛、庚醛、2-乙基己醛、环己醛、糠醛、乙二醛、戊二醛、苯甲醛、2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、对羟基苯甲醛、间羟基苯甲醛、苯乙醛、 β -苯基丙醛等等。这些醛可单独使用或以两种或更多种组合来使用。

[0049] 聚乙烯醇缩醛树脂通常具有由化学式1表示的重复单元。

[0050] 化学式1



[0051] 在化学式1中,n为缩醛化作用中所使用的不同类型的醛的数目; R_1 、 R_2 、 \cdots 、 R_n 独立地为缩醛化反应中所使用的醛的(例如,C1-C7)烷基残基或氢原子; k_1 、 k_2 、 \cdots 、 k_n 独立地为含有 R_1 、 R_2 、 \cdots 、 R_n 的每个缩醛单元的比例(摩尔比); l 为乙烯醇单元的比例(摩尔比);并且 m 为乙酸乙烯酯单元的比例(摩尔比)。 $k_1+k_2+\cdots+k_n+l+m$ 的总和=1另外, k_1 、 k_2 、 \cdots 、 k_n 中的至少一个不能是零。当在聚乙烯醇缩醛树脂的制备中使用单一类型的醛时,此单一醛可由 k_1 表示。 k_1+l+m 的重复单元的数目足以提供所期望的分子量。在此实施方案中, k_2 和 k_n 可以是零。聚缩醛树脂通常为无规共聚物。然而,嵌段共聚物和递变嵌段共聚物可提供与无规共聚物类似的益处。

[0052] 聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)的含量通常在聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂的65重量%至最多90重量%的范围内。在一些实施方案中,聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)的含量在约70重量%或75重量%至最多80重量%或85重量%的范围内。因此,相应地选择“ k_1 、 k_2 、 \cdots 、 k_n ”的重复单元的数目。

[0053] 聚乙烯醇的含量通常在聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂的约10重量%至30重量%的范围内。在一些实施方案中,聚乙烯醇的含量在约15重量%至25重量%的范围内。因此,相应地选择“1”。

[0055] 聚乙酸乙烯酯的含量可以是零或在聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂的1重量%至8重量%的范围内。在一些实施方案中,聚乙酸乙烯酯的含量在约1重量%至5重量%的范围内。因此,相应地选择“m”。

[0056] 在一些实施方案中,醛的烷基残基包含1至7个碳原子。在其它实施方案中,醛的烷基残基包含3至7个碳原子,诸如在丁醛($R_1=3$)、己醛($R_1=5$)、正辛醛($R_1=7$)的情况下。在这些醛中,最常使用丁醛,也称为醛醛(butanal)。聚乙烯醇缩丁醛(“PVB”)树脂可以商品名“MowitalTM”从可乐丽公司(Kuraray)商购获得并且以商品名“ButvarTM”从首诺公司(Solutia)商购获得。

[0057] 在一些实施方案中,聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂具有在约60℃至最高约75℃或80℃范围内的T_g。在一些实施方案中,聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂的T_g为至少60℃或75℃。当在聚乙烯醇缩醛树脂的制备中使用其它醛诸如正辛醛时,T_g可小于65℃或60℃。聚乙烯醇缩醛树脂的T_g通常为至少35℃、40℃或45℃。当聚乙烯醇缩醛树脂具有小于60℃的T_g时,与使用聚乙烯醇缩丁醛树脂的那些膜和组合物相比,可在膜和(例如,所示例的)组合物中采用更高浓度的高T_g单体。当在聚乙烯醇缩醛树脂的制备中使用其它醛诸如乙醛时,T_g可大于75℃或80℃。当聚乙烯醇缩醛树脂具有大于70℃的T_g时,与使用聚乙烯醇缩醛缩丁醛树脂的那些膜和组合物相比,可在膜和(例如,所示例的)组合物中采用更高浓度的低T_g单体。

[0058] 聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)树脂通常具有至少10,000g/mol或15,000g/mol并且不大于150,000g/mol或100,000g/mol的平均分子量(M_w)。在一些有利的实施方案中,聚缩醛(例如,PVB)树脂具有至少20,000g/mol;25,000g/mol;30,000g/mol、35,000g/mol并且通常不大于75,000g/mol的平均分子量(M_w)。

[0059] 基于(甲基)丙烯酸酯聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂以及(当存在时)交联剂的聚合单元的总重量,该膜和组合物包含5重量%至30重量%的聚乙烯醇缩醛树脂诸如聚乙烯醇缩丁醛。在一些实施方案中,该膜和组合物包含至少10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%或15重量%的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)树脂。在一些实施方案中,该膜和组合物包含不大于25重量%或20重量%的(例如,预聚合的)聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)树脂。当该膜和组合物包含具有小于50,000g/mol的平均分子量(M_w)的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)树脂时,该膜和组合物可包含更高浓度的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)树脂,诸如35重量%或40重量%。

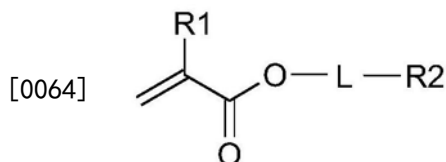
[0060] 热粘结性膜和组合物可包含较低量的聚乙烯醇缩醛树脂诸如聚乙烯醇缩丁醛。在一些实施方案中,热粘结性膜和组合物包含至少5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%或10重量%的聚乙烯醇缩醛树脂。在一些实施方案中,热粘结性膜和组合物包含不大于20重量%、19重量%、18重量%、17重量%、16重量%或15重量%的聚乙烯醇缩醛树脂。当该膜和组合物包含具有小于50,000g/mol的平均分子量(M_w)的聚缩醛(例如,PVB)树脂时,该膜和组合物可包含更高浓度的聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)树脂,诸如25重量%或30重量%。

[0061] 在一些实施方案中,该膜和组合物包含交联剂。在一些实施方案中,交联剂为能够使(甲基)丙烯酸聚合物的聚合单元交联的多官能交联剂,诸如在包含选自(甲基)丙烯酸酯、乙烯基和烯基(例如,C₃-C₂₀烯烃基团)的官能团的交联剂;以及氯化三嗪交联化合物的

情况下。

[0062] 可用的(例如,脂族)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。

[0063] 在一个实施方案中,交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和烯炔基团。烯炔基团包含至少一个炔不饱和度。交联单体可具有下式



[0065] R1为H或CH₃,

[0066] L为任意的连接基团;并且

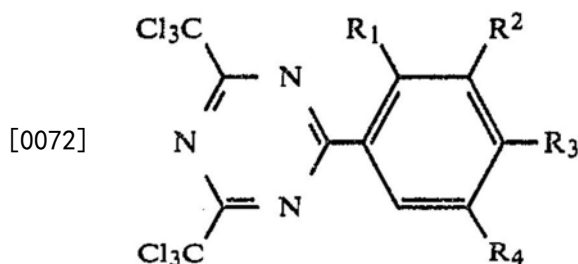
[0067] R2为烯炔基团,该烯炔基团是任意地被取代的。

[0068] 丙烯酸二氢环戊二烯基酯为此类交联单体的一个示例。这种类型的包含C₆-C₂₀烯炔的其它交联单体在W02014/172185中有所描述。

[0069] 在其它实施方案中,交联单体包含选自烯丙基、甲代烯丙基或它们的组合的至少两个末端基团。烯丙基基团具有结构式H₂C=CH-CH₂-。它由连接至乙烯基基团(-CH=CH₂)的亚甲基桥(-CH₂-)组成。类似地,甲代烯丙基基团为具有结构式H₂C=C(CH₃)-CH₂-的取代基。术语(甲基)烯丙基包括烯丙基和甲代烯丙基基团两者。这种类型的交联单体在PCT公开W02015/157350中有所描述。

[0070] 在一些实施方案中,该膜和组合物可包含含有乙烯基基团的多官能交联剂,诸如在1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的情况下。

[0071] 三嗪交联化合物可具有下式。



[0073] 其中该三嗪交联剂的R₁、R₂、R₃和R₄独立地为氢或烷氧基基团,并且R₁、R₂、R₃和R₄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。

[0074] 在其它实施方案中,交联剂包含羟基反应性基团,诸如异氰酸酯基团,该羟基反应性基团能够使(甲基)丙烯酸聚合物(例如,HEA)的烷氧基基团或聚乙烯醇缩醛(PVB)的聚乙烯醇基团交联。可用的(例如,脂族)多官能异氰酸酯交联剂的示例包括六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯以及它们的衍生物和预聚合物。

[0075] 可采用两种或更多种交联剂的各种组合。

[0076] 当存在时,基于(甲基)丙烯酸酯聚合物、聚乙烯醇缩醛(例如,缩丁醛)树脂和交联剂的聚合单元的总重量,交联剂通常以至少0.5重量%、1.0重量%、1.5重量%或2重量%至最多5重量%或10重量%的量存在。热粘结性膜和组合物可包含甚至更低浓度的交联剂,通常在至少0.05重量%、0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%或0.5重量%至最多2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的范围内。因此,该膜和组合物包含此类量的聚合交联剂单元。

[0077] 组合物可通过各种技术来聚合,但是优选地通过无溶剂辐射聚合来聚合,包括使用电子束、伽马辐射并且尤其是紫外光辐射的过程。在此(例如,紫外光辐射)实施方案中,通常几乎不使用或不使用甲基丙烯酸酯单体。因此,该膜和组合物包含零或不大于10重量%、9重量%、8重量%、7重量%、6重量%、5重量%、4重量%、3重量%、2重量%或1重量%的具有甲基丙烯酸酯基团的单体的聚合单元。

[0078] 一种制备本文所述的膜和组合物的方法包括将聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物溶解在(甲基)丙烯酸聚合物的未聚合溶剂单体中,从而形成足够粘度的可涂覆组合物。

[0079] 另一种方法包括使溶剂单体部分聚合以产生包含溶质(甲基)丙烯酸聚合物和未聚合溶剂单体的浆料组合物。未聚合溶剂单体通常包含与产生溶质(甲基)丙烯酸聚合物所使用的相同的单体。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,那么一种或多种未聚合溶剂单体包含与产生溶质(甲基)丙烯酸类聚合物所用相同的一种或多种单体中的至少一些。另外,一旦已形成(甲基)丙烯酸类聚合物,一种或多种相同单体或一种或多种其它单体就可被添加至浆料。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的溶液。

[0080] 制备浆料组合物的优选方法是光引发的自由基聚合。

[0081] 可在部分聚合(甲基)丙烯酸聚合物的单体之前和/或之后,添加聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物。在此实施方案中,涂料组合物包含部分地聚合的(例如,(甲基)丙烯酸烷基酯)溶剂单体和聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物树脂。然后,将可涂覆组合物涂覆在合适的基材上并且进一步聚合。

[0082] 可涂覆组合物的粘度在25℃下通常为1,000cps或2,000cps至最多100,000cps。在一些实施方案中,粘度不大于75,000cps;50,000cps或25,000cps。将可涂覆组合物涂覆在合适的基材诸如剥离衬垫上,并且通过暴露于辐射来聚合。

[0083] 该方法可形成比可通过将预聚合的(甲基)丙烯酸聚合物和聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)聚合物溶剂共混来使用的更高分子量的(甲基)丙烯酸聚合物。更高分子量的(甲基)丙烯酸聚合物可增加链缠结的量,从而增加内聚强度。另外,交联之间的距离可随高分子量(甲基)丙烯酸聚合物而变大,这使得相邻(例如,膜)层的表面上的润湿度增加。

[0084] 组合物的分子量可甚至通过包含交联剂而进一步增加。

[0085] 在一些实施方案中,高分子量(甲基)丙烯酸聚合物以及该组合物和膜具有至少20重量%、25重量%、30重量%、35重量%或40重量%的凝胶含量(如根据使用四氢呋喃(THF)的实施例中所描述的凝胶含量测试方法(Gel Content Test Method)所测量的)。在一些实施方案中,凝胶含量为至少45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或95%。凝胶含量通常小于100%、99%或98%

[0086] 聚合优选地在不存在不可聚合的有机溶剂诸如乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃的情况

下进行,这些溶剂与溶剂单体和聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)的官能团不反应。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,该膜和组合物可不含不可聚合的有机溶剂。

[0087] 可用的光引发剂包括安息香醚,诸如安息香甲醚和安息香异丙醚;取代的苯乙酮,诸如以商品名IRGACURE 651或ESACUREKB-1光引发剂(宾夕法尼亚州西切斯特的沙多玛公司(Sartomer Co., West Chester, PA))购得的2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮光引发剂以及二甲基羟基苯乙酮;取代的 α -酮,诸如2-甲基-2-羟基苯丙酮;芳族磺酰氯,诸如2-萘-磺酰氯;以及光敏性肟,诸如1-苯基-1,2-丙二酮-2-(O-乙氧基-羰基)肟。这些引发剂中特别优选的是被取代的苯乙酮。

[0088] 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,此类裂解可通过对丙烯酸类的双键加成来引发。光引发剂可在聚合物已形成之后添加至待涂覆的混合物,即光引发剂可添加至组合物。此类可聚合的光引发剂例如在U.S. 5,902,836和5,506,279 (Gaddam等人)中有所描述。

[0089] 此类光引发剂通常以0.1重量%至1.0重量%的量存在。当光引发剂的消光系数较低时,可实现相对厚的涂层。

[0090] 可用活化性UV辐射来照射组合物和光引发剂以使单体组分聚合。UV光源可以是包括以下的各种类型:相对低强度的光源诸如背光源,它在280纳米至400纳米的波长范围内通常提供10mW/cm²或更低的光强(如根据由美国国家标准与技术研究所(United States National Institute of Standards and Technology)批准的程序所测量的,例如使用由弗吉尼亚州斯特林电子仪表与技术公司(Electronic Instrumentation & Technology, Inc., in Sterling, VA)制造的UVIMAP UM 365L-S辐射计测量);以及相对高强度的光源,诸如中压汞灯,它提供通常大于10mW/cm²,优选地15mW/cm²至450mW/cm²的强度。强度可在0.1mW/cm²至150mW/cm²,优选地0.5mW/cm²至100mW/cm²,并且更优选地0.5mW/cm²至50mW/cm²的范围内。单体组分还可用于如可购自Fusion UV系统公司(Fusion UV Systems Inc.)的高强度光源来聚合。使单体组分聚合的UV光可由发光二极管、背光源、中压汞灯等或它们的组合来提供。

[0091] 该组合物和膜可任选地含有一种或多种常规添加剂。添加剂包括例如抗氧化剂、稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂、加工助剂、抗静电剂、着色剂、抗冲击助剂、填料、消光剂、阻燃剂(例如,硼酸锌)等等。在一些实施方案中,添加剂的量可以是总组合物和膜的至少0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%或0.5重量%并且它通常不大于25重量%、20重量%、15重量%、10重量%或5重量%。

[0092] 在一些实施方案中,组合物不含增塑剂、增粘剂以及它们的组合。在其它实施方案中,该膜和组合物包含不大于总组合物的5重量%、4重量%、3重量%、2重量%或1重量%的量的增塑剂、增粘剂以及它们的组合。从拉伸强度的角度来看,不添加大量的增粘剂或增塑剂是优选的。

[0093] 在一些实施方案中,组合物包含热解法二氧化硅。热解法二氧化硅(也称为热解硅石)是由四氯化硅的火焰热解或者由在3000℃电弧中汽化的石英砂制成的。热解法二氧化硅包括熔融成(例如,支化)三维初级颗粒(聚集成较大颗粒)的无定形二氧化硅的微观小滴。由于聚集体通常不分解,则热解法二氧化硅的平均粒度为聚集体的平均粒度。热解法二

氧化硅可从不同的全球生产商商购获得,包括以商品名“Aerosil”从赢创公司(Evonik)商购获得;以商品名“Cab-O-Sil”从卡博特公司(Cabot),以及威凯化学—道康宁公司(Wacker Chemie-Dow Corning)商购获得。合适的热解法二氧化硅的BET表面积通常为至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $75\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些实施方案中,热解法二氧化硅的BET表面积不大于 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $350\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $275\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。热解法二氧化硅聚集体优选地包括具有不大于20nm或15nm的原生粒度的二氧化硅。聚集体粒度显著大于原生粒度,并且通常为至少100nm或更大。

[0094] (例如,热解法)二氧化硅的浓度可变化。在一些实施方案中,该组合物包含至少0.5重量%或1.0重量%的(例如,热解法)二氧化硅。

[0095] 在一些实施方案中,该膜和组合物包含着色剂,诸如颜料和染料,诸如二氧化钛和炭黑。此类颜料和染料的浓度范围可为总组合物的至多约20重量%。

[0096] 包含无机氧化物诸如(例如,热解法)二氧化硅和二氧化钛可增加该膜和组合物的拉伸强度。

[0097] 可使用常规的涂覆技术将组合物涂覆在(例如,聚酯或聚碳酸酯)背衬或剥离衬垫上。例如,可通过诸如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂和模涂的方法来施加这些组合物。涂层厚度可变化。组合物可具有用于随后涂覆的任何所需的浓度,但通常在(甲基)丙烯酸溶剂单体中为5重量%至20重量%、30重量%、35重量%或40重量%的聚乙烯醇缩醛聚合物固体。可通过进一步稀释涂覆组合物或者通过部分干燥来实现所期望的浓度。涂层厚度可根据所期望的(例如,辐射)固化膜的厚度而变化。

[0098] 当该膜为单片膜时,(例如,辐射)固化膜的厚度通常为至少10微米、15微米、20微米或25微米(1密耳)至500微米(20密耳)厚度。在一些实施方案中,(例如,辐射)固化膜的厚度不大于400微米、300微米、200微米或100微米。当该膜是多层膜的膜层时,该多层膜通常具有刚才所描述的厚度。然而,如本文所述的包含(甲基)丙烯酸聚合物和聚乙烯醇缩醛的膜层的厚度可小于10微米。

[0099] 在一些实施方案中,膜的厚度的范围可为至多50密耳、100密耳或150密耳。(例如,辐射)固化膜可为具体地厚度大于20密耳的单个片材的形式。(例如,较薄)固化膜可为卷状物品的形式。

[0100] 本发明的组合物可使用常规的涂覆技术涂覆在各种柔性和非柔性背衬材料上,以产生可设置在背衬上的热粘结性膜或换言之,单涂覆或双涂覆热粘结性胶带。合适的背衬材料包括但不限于聚合物膜、织造或非织造织物、金属箔、泡沫以及它们的组合(例如,金属化聚合物膜)。聚合物膜包括例如聚烯烃诸如聚丙烯(例如,双轴取向)、聚乙烯(例如,高密度或低密度)、聚氯乙烯、聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸甲酯(PMMA)、聚乙烯醇缩丁醛、聚酰亚胺、聚酰胺、含氟聚合物、乙酸纤维素、三乙酸纤维素以及乙基纤维素。在一个实施方案中,背衬材料为包含(甲基)丙烯酸单体和聚乙烯醇缩醛(例如,PVB)树脂的膜,其中该膜具有至少 30°C 通常至 60°C 的 T_g ,如在2014年12月8日提交的美国申请62/088945和与该申请同一日提交的75577W0003PCT申请中所描述的;这些申请以引用方式并入本文。

[0101] 织造或非织造织物可包含合成或天然材料诸如纤维素(例如,组织)、棉、尼龙、人造丝、玻璃、陶瓷材料等等的纤维或原丝。在一些实施方案中,基材可包含生物基材料诸如

聚乳酸 (PLA)。

[0102] 对于具有足够的粘合力(例如,在没有热粘结的情况下,室温180°剥离值)使得污物可聚集在胶带的表面上并且在使用前保护胶带的表面的那些热粘结性胶带,该胶带还可以与单面和双面压敏粘合剂胶带相同的方式包含剥离材料或剥离衬垫。例如,在单面胶带的情况下,背衬表面的与设置粘合剂之处相对的一侧通常涂覆有合适的剥离材料。剥离材料是已知的,并且包括诸如例如有机硅、聚乙烯、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酸等材料。对于双涂覆胶带,另一个粘合剂层设置在与本发明的粘合剂设置之处相对的背衬表面上。

[0103] 通过热粘结性膜粘结的基材可包含与背衬的那些材料相同的材料。

[0104] 该膜和(例如,辐射)固化组合物可使用各种技术来表征。虽然共聚物的T_g可通过使用福克斯公式(Fox equation)基于组成单体的T_g和它们的重量百分比来估计,但是福克斯公式并不考虑可致使T_g偏离所计算的T_g的相互作用,诸如不相容性。所描述的膜和组合物的T_g是指中点T_g,如通过差示扫描量热法(DSC)根据实施例中所描述的测试方法所测量的。该膜和(例如,辐射)固化组合物的T_g小于30℃,并且在一些实施方案中小于25℃或20℃。在一些实施方案中,该膜和(例如,辐射)固化组合物优选地表现出单个T_g,如通过DSC所测量的。在一些实施方案中,该膜和(例如,辐射)固化组合物的T_g为至少0℃、5℃、10℃、15℃、20℃或25℃。在其它实施方案中,热粘结性膜和(例如,辐射)固化组合物的T_g通常小于0℃、-5℃或-10℃并且通常为至少-50℃或-40℃,如通过DSC所测量的。本文所述的膜和(例如,辐射)固化组合物的如通过DSC所测量的中点T_g比如通过动态力学分析(DMA)在10Hz的频率和3℃/min的速率下所测量的峰值温度低10℃-12℃。

[0105] 在一些实施方案中,该膜和(例如,辐射)固化组合物可由根据实施例中所描述的测试方法的拉伸和伸长率来表征。在有利的实施方案中,拉伸强度为至少10MPa、11MPa、12MPa、13MPa、14MPa或15MPa并且通常不大于50MPa、45MPa、40MPa或35MPa。断裂伸长率可在2%、3%、4%或5%至最多约150%、200%或300%以及更大的范围内。在一些有利的实施方案中,伸长率为至少50%、100%或150%。在一些实施方案中,该膜适于用作聚氯乙烯膜的替换。

[0106] 在一些实施方案中,该膜和(例如,辐射)固化组合物在室温(25℃)下并且优选地在至多(120°F) 50℃的(例如,储存或装运)温度下,优选地触摸起来是不粘的。

[0107] 在一些实施方案中,这些膜可表现出对玻璃或不锈钢的低粘合水平。例如,180°剥离值在12英寸/分钟剥离速率下可为约0.5N/dm、1N/dm或2N/dm或更低。在其它实施方案中,热粘结性膜和组合物的180°剥离值可能更高,例如为至少3N/dm、4N/dm、5N/dm、6N/dm、7N/dm、8N/dm、9N/dm或10N/dm并且通常不大于约20N/dm。

[0108] 在一些实施方案中,该膜和组合物适于用作设置在基材上的热粘结性膜或热粘结性膜层。热粘结性膜通常可在约50℃、60℃或70℃至最多约140℃、145℃或150℃范围内的温度下形成粘结。在一些实施方案中,热粘结利用约5psi至20psi的压力持续约5秒、10秒、15秒、20秒、25秒或30秒的持续时间来实现。

[0109] 热粘结性膜适用于将各种金属(例如,不锈钢)和聚合物(例如,聚碳酸酯)基材(诸如以在实施例的测试方法中所描述的方式)粘结在一起。在一个实施方案中,该膜在149℃的温度下可热粘结至不锈钢,并且在热粘结之后在25℃下表现出至少15N/dm或20N/dm至最多50N/dm、75N/dm、100N/dm、125N/dm或150N/dm的剥离强度。在另一个实施方案中,该膜在

120℃的温度下可热粘结至聚碳酸酯,并且在热粘结之后在25℃下表现出至少0.5kg/cm、0.6kg/cm、0.7kg/cm或0.8kg/cm至最多2kg/cm、2.5kg/cm或3kg/cm的剥离强度。在另一个实施方案中,该膜在120℃的温度下可热粘结至聚碳酸酯,并且在热粘结之后在70℃下表现出至少1kg/cm、1.5kg/cm或2kg/cm至最多3kg/cm、3.5kg/cm、4kg/cm、4.5kg/cm或5kg/cm的剥离强度。

[0110] 在本文中,“(甲基)丙烯酰基”包括(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺。

[0111] 在本文中,“(甲基)丙烯酸”包括甲基丙烯酸和丙烯酸两者。

[0112] 在本文中,“(甲基)丙烯酸酯”包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯两者。

[0113] 术语“烷基”包括直链、支链和环状烷基基团并且包括未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、金刚烷基以及降冰片基等等。除非另有说明,否则烷基基团可为一价或多价的。

[0114] 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)。

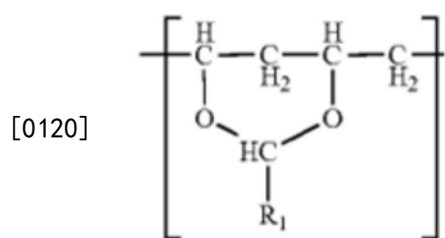
[0115] “可再生资源”是指在100年的时间框架内可被补充的自然资源。资源可天然地或经由农业技术补充。可再生资源通常为植物(即,各种光合作用生物体中的任一者,包括所有陆地生物,包括树)、原生生物的生物体,诸如海藻和藻类、动物和鱼。它们可为天然存在的、杂交体,或遗传工程生物体。天然资源(诸如原油、煤和泥炭,它们耗费100年以上才形成)不视为可再生资源。

[0116] 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。

[0117] 本发明包括但不限于以下实施方案。

[0118] 实施方案1是一种膜,所述膜包含:

[0119] (甲基)丙烯酸聚合物和聚乙烯醇缩醛树脂,所述聚乙烯醇缩醛树脂包含具有下式的聚合单元



[0121] 其中R₁为氢或C1-C7烷基基团;

[0122] 其中所述膜具有在25℃和1赫兹下至少1MPa的拉伸弹性模量和小于30℃的T_g。

[0123] 实施方案2是根据实施方案1所述的膜,其中所述膜包含至少25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、50重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,所述单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体具有小于0℃的T_g。

[0124] 实施方案3是根据实施方案2所述的膜,其中所述膜包含不大于85重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,所述单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体具有小于0℃的T_g。

[0125] 实施方案4是根据实施方案2或3所述的膜,其中所述单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体具有小于-10℃、-20℃、-30℃、-40℃或-50℃的T_g。

[0126] 实施方案5是根据实施方案1-4所述的膜,其中所述膜包含总碳含量的至少25重量%或50重量%的生物基含量。

[0127] 实施方案6是根据实施方案1-5所述的膜,其中所述膜包含(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,所述(甲基)丙烯酸烷基酯单体具有含8个碳原子的烷基基团。

[0128] 实施方案7是根据实施方案1-6所述的膜,其中所述膜还包含至多20重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元,所述单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体具有大于40℃、50℃、60℃、70℃或80℃的T_g。

[0129] 实施方案8是根据实施方案1-7所述的膜,其中所述膜还包含至少5重量%、10重量%、15重量%或20重量%并且不大于65重量%的极性单体的聚合单元。

[0130] 实施方案9是根据实施方案8所述的膜,其中极性单体选自酸官能单体、羟基官能单体、含氮单体以及它们的组合。

[0131] 实施方案10是根据实施方案1-9所述的膜,其中所述膜包含聚乙烯醇缩丁醛。

[0132] 实施方案11是根据实施方案1-10所述的膜,其中所述膜包含5重量%至20重量%的聚乙烯醇缩醛树脂。

[0133] 实施方案12是根据实施方案1-11所述的膜,其中所述聚乙烯醇缩醛树脂具有在10重量%至30重量%范围内的聚乙烯醇含量。

[0134] 实施方案13是根据实施方案1-12所述的膜,其中所述聚乙烯醇缩醛树脂具有在60℃至75℃范围内的玻璃化转变温度。

[0135] 实施方案14是根据实施方案1-13所述的膜,其中所述聚缩醛树脂具有在10,000g/mol至100,000g/mol范围内的平均分子量(M_w)。

[0136] 实施方案15是根据实施方案1-14所述的膜,其中所述膜还包含多官能交联剂的聚合单元,其中所述交联剂为三嗪交联剂或者包含选自(甲基)丙烯酸酯、烯基以及羟基反应性基团的官能团。

[0137] 实施方案16是根据实施方案1-15所述的膜,其中所述膜还包含不大于25重量%的量的添加剂。

[0138] 实施方案17是根据实施方案1-16所述的膜,其中所述膜包含光引发剂。

[0139] 实施方案18是根据实施方案1-17所述的膜组合物,其中所述膜包含不大于10重量%的甲基丙烯酸酯单体的聚合单元。

[0140] 实施方案19是根据实施方案1-18所述的膜组合物,其中所述(甲基)丙烯酸聚合物为无规共聚物。

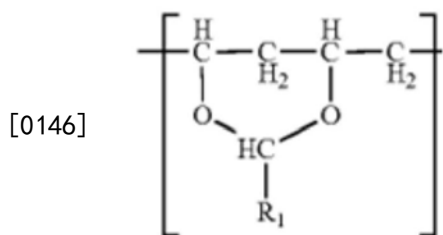
[0141] 实施方案20是根据实施方案1-19所述的膜,其中所述膜为单片膜。

[0142] 实施方案21是根据实施方案1-19所述的膜,其中所述膜为多层膜的膜层。

[0143] 实施方案22是一种制备膜的方法,所述方法包括:

[0144] a) 提供组合物,所述组合物包含

[0145] i) 聚乙烯醇缩醛树脂,所述聚乙烯醇缩醛树脂包含具有下式的聚合单元



[0147] 其中R₁为氢或C1-C7烷基基团；以及

[0148] ii) 可自由基聚合的溶剂单体组分；

[0149] b) 将所述组合物施加至基材；以及

[0150] c) 使所述组合物聚合并任选地交联，从而形成具有在25℃和1赫兹下至少1MPa的拉伸弹性模量和小于30℃的T_g的膜。

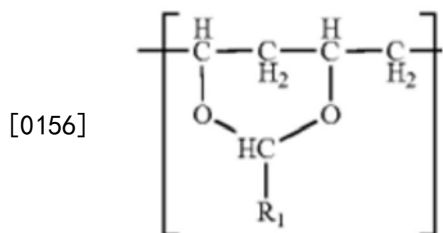
[0151] 实施方案23是根据实施方案22所述的方法，其中所述基材为剥离衬垫。

[0152] 实施方案24是根据实施方案22-23所述的方法，其中所述交联包括自由基聚合。

[0153] 实施方案25是根据实施方案24所述的方法，其中所述交联包括通过暴露于紫外线辐射进行的固化。

[0154] 实施方案26是根据实施方案22-25所述的方法，所述方法还通过实施方案2-21中的任一项或组合来表征。

[0155] 实施方案27是一种组合物，所述组合物包含(甲基)丙烯酸聚合物和聚乙烯醇缩醛树脂，所述聚乙烯醇缩醛树脂包含具有下式的聚合单元



[0157] 其中R₁为氢或C1-C7烷基基团；

[0158] 其中所述组合物具有在25℃和1赫兹下至少1MPa的拉伸弹性模量和小于30℃的T_g。

[0159] 实施方案28是根据实施方案27所述的组合物，所述组合物还通过实施方案2-19中的任一项或组合来表征。

[0160] 实施方案29是根据实施方案21所述的多层膜，所述多层膜设置在背衬的至少一个主表面上。

[0161] 实施方案30是根据实施方案21所述的多层膜，所述多层膜包含设置在背衬的两个主表面上的权利要求1-19所述的膜。

[0162] 实施方案31是根据实施方案1-21、29、30所述的膜，其中所述膜包含至少55重量%、60重量%、65重量%、70重量%或76重量%的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元，所述(甲基)丙烯酸烷基酯单体具有小于0℃的T_g。

[0163] 实施方案32是根据实施方案1-19和29-31所述的膜，其中所述膜在149℃的温度下可热粘结至不锈钢并且在热粘结之后在25℃下表现出至少20N/dm的剥离强度。

[0164] 实施方案33是根据实施方案1-19和29-31所述的膜，其中所述膜在100℃的温度下

可热粘结至聚碳酸酯并且在热粘结之后在25℃下表现出至少1磅/英寸的剥离强度。

[0165] 实施方案34是一种粘结方法,所述方法包括提供根据先前实施方案中任一项所述的膜;将所述膜与至少一种基材接触;

[0166] 以及通过加热和压力的方式将所述基材与所述膜粘结。

[0167] 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。

[0168] 实施例:

[0169] 表1:材料术语表

[0170]

名称	描述	来源
B60HH	聚乙烯醇缩丁醛, ~60,000g/mol, 可以商品名 “MOWITAL B 60 HH” 购得	美国德克萨斯州休斯顿的可乐丽美国公司 (Kuraray America, Inc. (Houston, TX, USA))
B30HH	聚乙烯醇缩丁醛, ~30,000g/mol, 可以商品名 “MOWITAL B 30 HH” 购得	美国德克萨斯州休斯顿的可乐丽美国公司 (Kuraray America, Inc. (Houston, TX, USA))
B60H	聚乙烯醇缩丁醛, ~60,000g/mol, 可以商品名 “MOWITAL B 60 H” 购得	美国德克萨斯州休斯顿的可乐丽美国公司 (Kuraray America, Inc. (Houston, TX, USA))
CAP	乙酸丙酸纤维素, 可以商品名 “CAP-482-20” 购得	美国田纳西州金斯波特的伊士曼化学公司 (Eastman Chemical Company (Kingsport, TN, USA))
PVAc	聚乙酸乙烯酯, ~40,000g/mol	美国马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA))
PVP	聚乙烯吡咯烷酮, ~50,000g/mol	美国马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA))
PCL	聚己内酯树脂, ~50,000g/mol, 可以商品名 “CAPA 6500” 购得	瑞典柏斯托的柏斯托控股 AB 公司 (Perstorp Holding AB (Perstorp, Sweden))
低 Tg 单体 IOA (Tg=-70℃)	丙烯酸异辛酯	美国明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company (St. Paul, MN, USA))
低 Tg 单体 2OA (Tg=-45℃)	丙烯酸 2-辛酯	根据美国专利 7,385,020 的制备例 1 来制备
低 Tg 单体	丙烯酸 2-乙基己酯	美国新泽西州弗朗汉姆

[0171]

EHA (Tg=-50℃)		公园的巴斯夫公司 (BASF Corporation (Florham Park, NJ, USA))
极性单体 HEA (Tg=4℃)	丙烯酸 2-羟乙酯	美国纽约州纽约的兴和 美国公司(Kowa American Corporation (New York, NY, USA))
极性单体 HBA (Tg=-40℃)	丙烯酸 4-羟丁酯	美国新泽西州弗朗汉姆 公园的巴斯夫公司 (BASF Corporation (Florham Park, NJ, USA))
高 Tg 单体 IBOA (Tg=94℃)	丙烯酸异冰片酯	美国纽约州纽约的圣酯 公司(San Ester Corporation (New York, NY, USA))
高 Tg 极性单体 AA (Tg=106℃)	丙烯酸	美国新泽西州弗朗汉姆 公园的巴斯夫公司 (BASF Corporation (Florham Park, NJ, USA))
高 Tg 极性单体 NVP (Tg=54℃)	N-乙烯基吡咯烷酮	宾夕法尼亚州蒙哥马利 维尔的 TCI 美国公司 (TCI America, Montgomeryville, PA)
高 Tg 极性单体 NNDMA (Tg=89℃)	N,N-二甲基丙烯酰胺	美国密苏里州圣路易斯的 西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich Company (St. Louis, MO, USA))
CD 9055 (Tg=<30℃)	酸丙烯酸酯，可以商品名“CD 9055”购得	宾夕法尼亚州埃克斯顿 的沙多玛公司(Sartomer, Exton, PA)
IRGACURE 651	引发剂，可以商品名“IRGACURE 651”购得	美国新泽西州弗洛厄姆 帕尔克的巴斯夫公司 (BASF Corporation (Florham Park, NJ, USA))
CN965 交联剂	聚氨酯丙烯酸酯，可以商品名 “CN965 聚氨酯丙烯酸酯”购得	美国宾夕法尼亚州埃克 斯顿的沙多玛美国公司 (Sartomer America (Exton, PA, USA))
DPA 交联剂	丙烯酸二氢环戊二烯基酯	美国新泽西州弗洛厄姆 帕尔克的巴斯夫公司 (BASF Corporation (Florham Park, NJ,

[0172]

		USA))
HDDA 交联剂	1,6-己二醇二丙烯酸酯	美国新泽西州伍德兰帕克的氰特工业公司 (Cytec Industries, Inc. (Woodland Park, NJ, USA))
T1 交联剂	2,4-双-三氯甲基-6-(4-甲氧基-苯基)-1,3,5-三嗪	可根据 Wakabayashi 等人, 《日本化学学会公报》(Bull. Chem. Soc. Jap), 第 42 卷, 第 2924-2930 页(1969) 来制备
D12A 交联剂	具有醚基的线性芳族聚氨酯封端的异氰酸酯, 可以商品名 “DESMOCAP 12A” 购得	美国宾西法尼亚州匹兹堡的拜耳材料科技有限责任公司(Bayer Material Science, LLC (Pittsburgh, PA, USA))
D11A 交联剂	具有醚基的支链芳族聚氨酯封端的异氰酸酯, 可以商品名 “DESMOCAP 11A” 购得	美国宾西法尼亚州匹兹堡的拜耳材料科技有限责任公司(Bayer Material Science, LLC (Pittsburgh, PA, USA))
TMPDE 交联剂	三羟甲基丙烷二烯丙基醚, 可以商品名 “TMPDE 90” 购得	瑞典柏斯托的柏斯托控股 AB 公司(Perstorp Holding AB (Perstorp, Sweden))
DVTD 交联剂	1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷), 可以商品名 “SID4613.0” 购得	美国宾夕法尼亚州莫里斯敦的吉乐斯特公司 (Gelest, Inc. (Morristown, PA, USA))
CN963B80 交联剂	与 20% SR238、己二醇二丙烯酸酯共混的脂族聚酯基聚氨酯二丙烯酸酯低聚物, 可以商品名 “CN 963 B80” 购得	宾夕法尼亚州埃克斯顿沙多玛公司(Sartomer, Exton, PA)
DESMODUR™ N3800	脂族聚异氰酸酯, 可以商品名 “DESMODUR N3800” 购得	宾西法尼亚州匹兹堡的拜耳材料科技公司 (Bayer Material Science, Pittsburgh, PA)
TiO ₂ 颜料	二氧化钛	德克萨斯州达拉斯的克洛诺斯公司(Kronus, Inc., Dallas, TX)
T10	T10 剥离衬垫	美国密苏里州圣路易斯的首诺公司(Solutia, Inc. (St Louis, MO, USA))
HOSTAPHAN 3SAB	聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜,	美国南卡罗莱纳州格里

[0173]		可以商品名“HOSTAPHAN 3SAB”购得	尔的三菱聚酯膜公司 (Mitsubishi Polyester Film, Inc. (Greer, SC, USA))
	467MP 粘合剂转印带	转印带, 可以商品名“467MP 粘合剂转印带”购得	美国明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company (St. Paul, MN, USA))
	热解法二氧化硅	HDK [®] H15 煅制二氧化硅	德国慕尼黑的威凯化学有限公司(Wacker Chemie AG (Munich, Germany))

[0174] 测试方法1:对聚碳酸酯(PC)的70℃剥离粘合力

[0175] (A) 样品制备

[0176] 将固化的(甲基)丙烯酸聚乙烯醇缩丁醛膜热层合至聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯(PC/PBT)膜(BAYFOL[®] CR 210 000000,拜耳材料科技公司,7密耳(178微米)厚)上,然后切割成0.5英寸(1.27cm)×4英寸(10.16cm)的条带并热层合至2英寸(5.08cm)×4英寸(10.16cm)的聚碳酸酯板(EXL 1132T树脂,可购自马萨诸塞州皮茨菲尔德的沙伯基础创新塑料公司(Sabco Innovative Plastics,Pittsfield,MA))。两个层合步骤均将由马萨诸塞州海恩尼斯的Sencorp White公司(Sencorp White Company,Hyannis,MA)以商品名“CERATEK(型号12ASL/1)”销售的热粘结剂在温度设定为285°F(140℃)时用在上部压板并且在温度设定为158°F(70℃)时用在下部压板,在10PSI(0.689MPa)的压力下持续30秒。粘结层(bondline)的实际温度为120℃,如通过热电偶所测量的。

[0177] (B) 70°剥离粘合力测试

[0178] 根据ASTM D6862-11以12in/min(30.48cm/min)的测试速率测量(A)的热层合膜的90度剥离性能。在室温(“RT”)和70℃下,PC基材上的样品大小为0.5英寸(1.27cm)宽度×4.0英寸(10.16cm)长度。将在70℃下测试的样品在剥离前在烘箱中平衡至少15分钟。对于每个样品以1bf/in来报告平均剥离强度并转换成kg/cm。

[0179] 测试方法2:热处理之后对不锈钢的180°剥离粘合力

[0180] 对在HOSTAPHAN 3SAB涂底漆PET上涂覆并固化的热粘结性膜的示例进行测试,以测定它们在不锈钢上的剥离粘合力。将每个样品2层膜结构切割成尺寸为1英寸(2.54cm)×10英寸(25.4cm)的2个样品条带。使用丙酮清洗一次不锈钢板,使用正庚烷清洗三次,并且使其干燥。使用4.5lb(2.04kg)机械辊将样品辊压到钢板上并在300°F(148.9℃)烘箱中放置10分钟。使样品冷却至室温2小时。然后在来自Instrumentors公司(Instrumentors, Inc.) (俄亥俄州,斯特朗斯维尔(Strongsville,OH))的IMASS SP-2100滑动/剥离测试仪上以12"/min的速率将热粘结性2层膜结构以180°剥离角度从不锈钢板剥离。对于每个样品,对剥离粘合力值求平均值,以oz/in记录并转换成N/dm。

[0181] 测试方法3:在无热处理情况下对不锈钢的180°剥离粘合力

[0182] 对在HOSTAPHAN 3SAB涂底漆PET上涂覆并固化的热粘结性膜的示例进行测试,以测定它们在不锈钢上的剥离粘合力。将每个示例2层膜结构切割成尺寸为1英寸(2.54cm)×10英寸(25.4cm)的2个样品条带。使用丙酮清洗一次不锈钢板,使用正庚烷清洗三次,并且

使其干燥。使用4.51b (2.04kg) 机械辊将样品辊压到钢板上并在室温下保持2小时。然后在来自Instrumentors公司 (Instrumentors, Inc.) (俄亥俄州, 斯特朗斯维尔 (Strongsville, OH)) 的IMASS SP-2100滑动/剥离测试仪上以12"/min的速率将热粘结性2层膜结构以180°剥离角度从不锈钢板剥离。对于每个样品, 对剥离粘合力值求平均值, 以oz/in记录并转换成N/dm。

[0183] 测试方法4: 拉伸储能模量 (E') 的测定

[0184] 使用来自TA仪器公司 (TA Instruments) 的DMAQ800在拉伸模式下通过动态力学分析 (DMA) 对示例进行分析, 以将每个样品的物理特性表征为温度的函数。将6.2mm宽和0.05mm-0.07mm厚的矩形样品以17mm-19mm长度夹紧到仪器的膜拉伸夹具中。关闭加热炉并且将温度平衡在-50℃下并保持5分钟。然后将温度以2℃/min从-50℃阶升至50℃, 同时将样品以1Hz的频率和0.1%的恒定应变振荡。虽然在温度上升过程中记录材料的许多物理参数, 但是拉伸储能模量 (E') 是非常重要的并且它在25℃下的值以MPa记录。

[0185] 测试方法5: 差示扫描量热法

[0186] 在型号Q2000DSC仪器 (美国特拉华州纽卡斯尔的TA仪器公司 (TA Instruments Inc., New Castle, DE, USA)) 上执行DSC。DSC样品通常为6毫克至20毫克。在密封的、铝质的、温度为零的样品盘中进行测试。对于每个样品分析, 将盘单独地放置于DSC的封闭单元中的差示柱 (differential post) 之一上, 将空参比盘置于相对的柱上。在测试过程中, 将温度提升至150℃, 降低至-85℃, 平衡2分钟, 然后提升至150℃。所有的温度变化均以20℃/min实施, 除了实施例55和56, 它们以5℃/min实施。使用第二加热循环来测定 T_g , 它是指中点温度, 在ASTM D3418-12中描述为 T_{mg} 。

[0187] 测试方法6: 拉伸强度和伸长率测试

[0188] 使用具有1kN负载传感器的INSTRON型号4500普适测试系统根据ASTM D882-10 (除非另外指明) 进行拉伸和伸长率测试。以300mm/分钟 (11.81英寸/分钟) 的速率, 持续250mm (9.84英寸) 的总距离执行测试。在制备之后至少24小时对样品进行测试。切割出0.5" (~1.3cm) 宽的膜条带, 并且使用测微计测定每个样品的厚度。典型的样品长度为5cm-7cm (2英寸-3英寸)。将测试结果报告为3-5次样品重复的平均值。测定拉伸强度 (标称的) 和断裂伸长百分比, 如由ASTM D882-10的11.3和11.5所描述的。

[0189] 使用DPA作为交联剂制备的热粘结性膜 (HBF)

[0190] 实施例1

[0191] 通过在玻璃夸脱罐中将270克 (81.3重量%) 的IOA、30克 (9.3重量%) 的AA、24克 (7.4重量%) 的B60HH以及1.05克 (0.32phr) 的IRGACURE 651组合并使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备基础制剂。通过在较小的罐中将50克的基础制剂和根据表2的量的DPA组合, 整夜辊压, 以2密耳 (50.8微米) 厚度涂覆至剥离衬垫上, 并且使用559mJ/cm²的UV A光在氮气氛下在2分钟内固化来制备膜。因此, 得到的固化膜的厚度为2密耳 (50.8微米)。

[0192] 实施例2-4

[0193] 通过在玻璃夸脱罐中将540克 (81.8重量%) 的IOA、60克 (9.1重量%) 的AA、60克 (9.1重量%) 的B60HH以及2.1克 (0.32phr) 的IRGACURE 651组合并使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备基础制剂。

[0194] 通过在较小的罐中将50克的基础制剂和根据表2的量的DPA组合,整夜辊压,并且如上所述地涂覆和固化来制备实施例2。

[0195] 以与实施例2相同的方式制备实施例3,除了在整夜辊压之前除DPA之外还添加0.5克(1.0phr)的D11A。

[0196] 以与实施例2相同的方式制备实施例4,除了在整夜辊压之前除DPA之外还添加0.5克(1.0phr)的D12A。

[0197] 实施例5

[0198] 通过在玻璃夸脱罐中将277.5克(84.1重量%)的IOA、22.5克(6.8重量%)的AA、30克(9.1重量%)的B60HH以及1.05克(0.32phr)的IRGACURE 651组合并使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备基础制剂。通过在较小的罐中将50克的基础制剂和根据表2的量的DPA组合,整夜辊压,并且如上所述地涂覆和固化来制备膜。

[0199] 实施例6

[0200] 通过在玻璃夸脱罐中将270克(81.8重量%)的IOA、30克(9.1重量%)的AA、30克(9.1重量%)的B60HH以及1.05克(0.32phr)的IRGACURE 651组合并使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备基础制剂。通过在较小的罐中将50克的基础制剂和根据表2的量的DPA组合,整夜辊压,并且如上所述地涂覆和固化来制备膜。

[0201] 实施例7

[0202] 通过在玻璃夸脱罐中将270克(80.6重量%)的IOA、30克(9.0重量%)的AA、35克(10.4重量%)的B60HH以及1.05克(0.32phr)的IRGACURE 651组合并使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备基础制剂。通过在较小的罐中将50克的基础制剂和根据表2的量的DPA组合,整夜辊压,并且如上所述地涂覆和固化来制备膜。

[0203] 实施例8-12

[0204] 通过在玻璃夸脱罐中将540克(79.6重量%)的IOA、60克(8.8重量%)的AA、78克(11.5重量%)的B60HH以及2.1克(0.31phr)的IRGACURE 651组合并使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备基础制剂。

[0205] 通过在较小的罐中将50克的基础制剂和根据表2的量的DPA组合,整夜辊压,并且如上所述地涂覆和固化来制备实施例8-10。

[0206] 以与实施例8相同的方式制备实施例11,除了在整夜辊压之前除DPA之外还添加0.5克(1.0phr)的D11A。

[0207] 以与实施例8相同的方式制备实施例12,除了在整夜辊压之前除DPA之外还添加0.5克(1.0phr)的D12A。

[0208] 实施例13

[0209] 通过在玻璃夸脱罐中将270克(76.9重量%)的IOA、30克(8.5重量%)的AA、51克(14.5重量%)的B60HH以及1.05克(0.30phr)的IRGACURE 651组合并使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备基础制剂。通过在较小的罐中将50克的基础制剂和根据表2的量的DPA组合,整夜辊压,并且如上所述地涂覆和固化来制备膜。

[0210] 根据测试方法1来测试实施例。另外,根据测试方法4来测试实施例1、4、5、7和13,并且根据测试方法5来测试实施例2、6、9、11和13。

[0211] 表2:使用DPA作为交联剂制备的热粘结性膜的特性

实施 例编 号	IOA (重 量%)	AA (重 量%)	B60HH (重 量%)	DPA (g)	DPA (phr)	RT 剥 离粘 合力 (lbf/in , kg/cm)	70℃剥 离粘 合力 (lbf/in , kg/cm)	在 25℃ 下的 E' (MPa)	Tg (°C)
1	83.3	9.3	7.4	1.0	2	11.0, 1.96	16.1, 2.88	5.25	n.m.
2	81.8	9.1	9.1	0.5	1	9.9, 1.77	16.2, 2.89	n.m.	-40.6
3	81.8	9.1	9.1	0.5	1	8.7, 1.55	14.7, 2.63	n.m.	-38.3
4	81.8	9.1	9.1	0.5	1	8.9, 1.59	16.6, 2.96	6.18	-37.7
[0212] 5	84.1	6.8	9.1	1.0	2	4.5, 0.80	16.5, 2.95	48.95	-37.8
6	81.8	9.1	9.1	1.0	2	9.5, 1.70	21.0, 3.75	n.m.	-33.9
7	80.6	9.0	10.4	1.0	2	9.3, 1.66	20.0, 3.57	12.70	n.m.
8	79.6	8.8	11.5	1.0	2	9.7, 1.73	19.2, 3.43	n.m.	n.m.
9	79.6	8.8	11.5	1.5	3	7.9, 1.41	17.4, 3.11	n.m.	-31.9
10	79.6	8.8	11.5	2.0	4	7.3, 1.30	15.9, 2.84	n.m.	n.m.
11	79.6	8.8	11.5	1.0	2	8.3, 1.48	16.9, 3.02	n.m.	-32.4
12	79.6	8.8	11.5	1.0	2	8.6, 1.54	22.0, 3.93	n.m.	n.m.
[0213] 13	76.9	8.5	14.5	1.0	2	7.1, 1.27	14.1, 2.52	36.50	-37.8

[0214] n.m.-未测量

[0215] 使用T1作为交联剂制备的热粘结性膜(HBF)

[0216] 实施例14

[0217] 通过在玻璃夸脱罐中将270克(81.3重量%)的IOA、30克(9.3重量%)的AA、24克(7.4重量%)的B60HH以及1.05克(0.32phr)的IRGACURE 651组合并使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备基础制剂。通过在较小的罐中将50克的基础制剂和根据表3的量的T1组合,整夜辊压,以2密耳(50.8微米)厚度涂覆至剥离衬垫上,并且使用559mJ/cm²的UV A光在氮气氛下在2分钟内固化来制备膜。

[0218] 实施例15-19

[0219] 以与实施例14相同的方式制备实施例15,除了基础制剂的组成为277.5克(84.1重量%)的IOA、22.5克(6.8重量%)的AA、30克(9.1重量%)的B60HH以及1.05克(0.32phr)的IRGACURE 651。

[0220] 以与实施例14相同的方式制备实施例16,除了基础制剂的组成为270克(81.8重量%)的IOA、30克(9.1重量%)的AA、30克(9.1重量%)的B60HH以及1.05克(0.32phr)的IRGACURE 651。

[0221] 以与实施例14相同的方式制备实施例17,除了基础制剂的组成为277.5克(81.9重

量%)的IOA、22.5克(6.6重量%)的AA、39克(11.5重量%)的B60HH以及1.05克(0.32phr)的IRGACURE 651。

[0222] 以与实施例14相同的方式制备实施例18,除了基础制剂的组成为270克(79.6重量%)的IOA、30克(8.8重量%)的AA、39克(11.5重量%)的B60HH以及1.05克(0.31phr)的IRGACURE 651。

[0223] 以与实施例14相同的方式制备实施例19,除了基础制剂的组成为270克(76.9重量%)的IOA、30克(8.5重量%)的AA、51克(14.5重量%)的B60HH以及1.05克(0.30phr)的IRGACURE 651。

[0224] 根据测试方法1来测试实施例。另外,根据测试方法5来测试实施例16。

[0225] 表3:使用T1作为交联剂制备的热粘结性膜的特性

[0226]

实施例 编号	IOA (重 量%)	AA (重 量%)	B60H H (重 量%)	T1 (g)	T1 (phr)	RT 剥离粘 合力 (lbf/in, kg/cm)	70℃剥离粘 合力 (lbf/in, kg/cm)	Tg (℃)
14	83.3	9.3	7.4	0.1	0.2	10.1, 1.80	16.4, 2.93	n.m.
15	84.1	6.8	9.1	0.1	0.2	6.2, 1.11	14.5, 2.59	n.m.
16	81.8	9.1	9.1	0.1	0.2	9.2, 1.64	15.8, 2.82	-38.4
17	81.9	6.6	11.5	0.1	0.2	4.8, 0.86	16.1, 2.88	n.m.
18	79.6	8.8	11.5	0.1	0.2	11.9, 2.13	15.2, 2.71	n.m.
19	76.9	8.5	14.5	0.1	0.2	11.1, 1.98	14.8, 2.64	n.m.

[0227] n.m.-未测量

[0228] 使用HDDA作为交联剂制备的热粘结性膜(HBF)

[0229] 实施例20

[0230] 通过在玻璃夸脱罐中将277.5克(84.1重量%)的IOA、30克(6.8重量%)的AA、30克(9.1重量%)的B60HH以及1.05克(0.32phr)的IRGACURE 651组合并使用Netzsch型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备基础制剂。通过在较小的罐中将50克的基础制剂和根据表4的量的HDDA组合,整夜辊压,以2密耳(50.8微米)厚度涂覆至剥离衬垫上,并且使用559mJ/cm²的UV A光在氮气氛下在2分钟内固化来制备膜。

[0231] 实施例21-23

[0232] 以与实施例20相同的方式制备实施例21,除了基础制剂的组成为270克(81.8重量%)的IOA、30克(9.1重量%)的AA、30克(9.1重量%)的B60HH以及1.05克(0.32phr)的IRGACURE 651。

[0233] 以与实施例20相同的方式制备实施例22,除了基础制剂的组成为262.5克(79.5重量%)的IOA、37.5克(11.4重量%)的AA、30克(9.1重量%)的B60HH以及1.05克(0.32phr)的IRGACURE 651。

[0234] 以与实施例20相同的方式制备实施例23,除了基础制剂的组成为270克(80.6重量%)的IOA、30克(9.0重量%)的AA、35克(10.4重量%)的B60HH以及1.05克(0.31phr)的IRGACURE 651。

[0235] 根据测试方法1来测试实施例。另外,根据测试方法5来测试实施例23。

[0236] 表4:使用HDDA作为交联剂制备的HBF的特性

实施 例编 号	IOA (重 量%)	AA (重 量%)	B60HH (重 量%)	HDDA (g)	HD DA (phr)	RT 剥离 粘合力 (lbf/in, kg/cm)	70℃剥 离粘合 力 (lbf/in, kg/cm)	Tg (°C)
[0237] 20	84.1	6.8	9.1	0.05	0.1	6.8, 1.21	18.4, 3.29	n.m.
21	81.8	9.1	9.1	0.05	0.1	5.4, 0.96	22.6, 4.04	n.m.
22	79.5	11.4	9.1	0.05	0.1	5.6, 1.00	n.m.	n.m.
23	80.6	9.0	10.4	0.05	0.1	10.0, 1.79	20.9, 3.73	-37.5

[0238] n.m.-未测量

[0239] 使用B30HH制备的热粘结性膜

[0240] 实施例24-26

[0241] 通过在玻璃夸脱罐中将540克(81.8重量%)的IOA、60克(9.1重量%)的AA、60克(9.1重量%)的B30HH以及2.1克(0.32phr)的IRGACURE 651组合并使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备基础制剂。通过在较小的罐中将100克的基础制剂和根据表5的量的交联剂组合,整夜辊压,以2密耳(50.8微米)厚度涂覆至剥离衬垫上,并且使用559mJ/cm²的UV A光在氮气氛下在2分钟内固化来制备胶带24、25和26。

[0242] 实施例27-29

[0243] 通过在玻璃夸脱罐中将540克(79.4重量%)的IOA、60克(8.8重量%)的AA、78克(11.5重量%)的B30HH以及2.1克(0.32phr)的IRGACURE 651组合并使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备基础制剂。通过在较小的罐中将100克的基础制剂和根据表5的量的交联剂组合,整夜辊压,以2密耳(50.8微米)厚度涂覆至剥离衬垫上,并且使用559mJ/cm²的UV A光在氮气氛下在2分钟内固化来制备胶带27、28和29。

[0244] 根据测试方法1和5来测试实施例24-29。另外,根据测试方法4来测试实施例27。

[0245] 表5:具有B30HH的HBF的特性

实施 例编 号	交联剂	交联剂 (g)	交联剂 (phr)	RT 剥离 粘合力 (lbf/in, kg/cm)	70℃剥离 粘合力 (lbf/in, kg/cm)	在 25℃ 下的 E' (MPa)	Tg (°C)
[0246] 24	DPA	2.0	2.0	12.4, 2.21	19.0, 3.38	n.m.	-35.9
25	HDDA	0.1	0.1	10.4, 1.85	20.2, 3.59	n.m.	-38.2
26	T1	0.1	0.1	11.4, 2.03	21.5, 3.83	n.m.	-38.0
27	DPA	2.0	2.0	9.6, 1.71	20.2, 3.59	9.84	-35.4
28	HDDA	0.1	0.1	10.7, 1.90	19.3, 3.43	n.m.	-38.3
29	T1	0.1	0.1	14.2, 2.53	19.1, 3.40	n.m.	-39.4

[0247] n.m.-未测量

[0248] 具有背衬的热粘结性膜(2层膜结构)

[0249] 实施例30-34

[0250] 通过在玻璃夸脱罐中将540克(81.8重量%)的IOA、60克(9.1重量%)的AA、60克(9.1重量%)的B60HH以及2.1克(0.32phr)的IRGACURE 651组合并使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备基础制剂。通过在较小的罐中将100克的基础制剂和根据表6的量的交联剂组合,整夜辊压,以2密耳(50.8微米)厚度涂覆至HOSTAPHAN 3SAB涂底漆PET上,并且使用559mJ/cm²的UV A光在氮气氛下在2分钟内固化来制备胶带30、32和34。

[0251] 以与实施例24相同的方式制备实施例31,除了在整夜辊压之前除交联剂之外还添加1.0克(1.0phr)的D12A。

[0252] 以与实施例26相同的方式制备实施例33,除了在整夜辊压之前除交联剂之外还添加1.0克(1.0phr)的D12A。

[0253] 实施例35-38

[0254] 通过在玻璃夸脱罐中将540克(81.8重量%)的20A、60克(9.1重量%)的AA、60克(9.1重量%)的B60HH以及2.1克(0.32phr)的IRGACURE 651组合并使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备基础制剂。通过在较小的罐中将100克的基础制剂和根据表6的量的交联剂组合,整夜辊压,以2密耳(50.8微米)厚度涂覆至HOSTAPHAN 3SAB涂底漆PET上,并且使用559mJ/cm²的UV A光在氮气氛下在2分钟内固化来制备胶带35-38。

[0255] 实施例39

[0256] 通过在玻璃夸脱罐中将856克(24.0重量%)的EHA、640克(32.0重量%)的IBOA、358克(10.0重量%)的HEA、358克(10.0重量%)的AA、600克(16.8重量%)的B60H、250克(7.0重量%)的CN965、7.13克(0.20重量%)的IRGACURE 651组合并使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备膜制剂。通过在玻璃夸脱罐中将79.2克(79.2重量%)的IOA、8.8克(8.8重量%)的AA、8.8克(8.8重量%)的B60HH、2.9克(2.9重量%)的DPA以及0.3克(0.3phr)的651组合并使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备热粘结性制剂。然后将膜制剂以2密耳(50.8微米)厚度涂覆在剥离衬垫之间,并且使用1,824mJ/cm²的UV A光在3.8分钟内固化。然后将热粘结性制剂以2密耳(50.8微米)厚度直接涂覆在固化膜制剂与剥离衬垫之间,并且使用1,200mJ/cm²的UV A光在5分钟内固化。

[0257] 比较例C1

[0258] 将476MP粘合剂转印带(2.3密耳,58.4微米)层合至HOSTAPHAN 3SAB PET。

[0259] 根据测试方法2(TM2)和测试方法3(TM3)来测试实施例30-39和C1。

[0260] 表6:作为2层结构的一部分的HBF的特性

[0261]

实施例 编号	交联剂	交联剂(g)	交联剂 (phr)	使用热的 RT 剥离粘合力 (oz/in, N/dm) TM 2	未使用热的 RT 剥离粘合力(oz/in, N/dm) TM 3
30	DPA	2.0	2	88.5, 96.9	6.3, 6.7
31	DPA	2.0	2	69.5, 76.1	1.1, 1.2

[0262]	32	HDDA	0.1	0.1	63.6, 69.6	2.1, 2.3
	33	HDDA	0.1	0.1	64.0, 70.0	1.1, 1.2
	34	T1	0.1	0.1	93.1, 101.9	6.3, 6.7
	35	DPA	2.0	2.0	55.6, 60.9	0.2, 0.22
	36	T1	0.1	0.1	122.3, 133.9	0.4, 0.44
	37	TMPDE	1.0	1.0	46.7, 51.1	0.2, 0.22
	38	DVTD	1.0	1.0	63.7, 69.7	0.2, 0.22
	39	DPA	2.9	2.9	40.7, 44.5	0.1, 0.11
	C1	n/a	n/a	n/a	127.8, 139.9	67.0, 73.3

[0263] n/a-不适用

[0264] 使用B30HH制备的2层膜结构的热粘结性膜

[0265] 实施例40-42

[0266] 通过在玻璃夸脱罐中将540克(81.8重量%)的IOA、60克(9.1重量%)的AA、60克(9.1重量%)的B30HH以及2.1克(0.32phr)的IRGACURE 651组合并使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备基础制剂。通过在较小的罐中将100克的基础制剂和根据表7的量的交联剂组合,整夜辊压,以2密耳(50.8微米)厚度涂覆至HOSTAPHAN 3SAB涂底漆PET上,并且使用559mJ/cm²的UV A光在氮气氛下在2分钟内固化来制备胶带。

[0267] 实施例43-45

[0268] 通过在玻璃夸脱罐中将540克(79.4重量%)的IOA、60克(8.8重量%)的AA、78克(11.5重量%)的B30HH以及2.1克(0.32phr)的IRGACURE 651组合并使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备基础制剂。通过在较小的罐中将100克的基础制剂和根据表7的量的交联剂组合,整夜辊压,以2密耳(50.8微米)厚度涂覆至HOSTAPHAN 3SAB涂底漆PET上,并且使用559mJ/cm²的UV A光在氮气氛下在2分钟内固化来制备胶带。

[0269] 根据测试方法2(TM2)和测试方法3(TM3)来测试实施例40-45。

[0270] 表7:使用B30HH制备的作为2层结构的一部分的HBF的特性

[0271]	实施例 编号	交联剂	交联剂(g)	交联剂 (phr)	使用热的 RT 剥离粘合力 (oz/in, N/dm)	未使用热的 RT 剥离粘合力 (oz/in, N/dm)
					TM2	TM3
[0272]	40	DPA	2.0	2	52.5, 57.5	1.6, 1.8
	41	HDDA	0.1	0.1	49.9, 54.6	0.8, 0.9
	42	T1	0.1	0.1	86.3, 94.5	12.4, 13.6
	43	DPA	2.0	2.0	24.0, 26.3	0.6, 0.7
	44	HDDA	0.1	0.1	34.4, 37.7	0.5, 0.55
	45	T1	0.1	0.1	92.8, 101.6	4.8, 5.3

[0273] 实施例42也根据测试方法4来测试并且发现具有16.5MPa的拉伸储能模量(E')。

[0274] 使用CAP制备的2层膜结构的热粘结性膜

[0275] 对照例46

[0276] 通过在玻璃夸脱罐中将270g(81.8重量%)的IOA、30g(9.1重量%)的AA、30g(9.1重量%)的CAP以及2.1g(0.32phr)的IRGACURE 651组合来制备基础制剂。将溶液使用

NETZSCH模型50分散搅拌机以3000RPM混合30分钟,然后辊压一周。溶液不是均匀或透明的,并且未进行进一步测试。

[0277] 对照例47和48

[0278] 通过在玻璃夸脱罐中将270克(75.0重量%)的IOA、30克(8.3重量%)的AA、30克(8.3重量%)的HBA、30克(8.3重量%)的CAP以及1.15克(0.32phr)的IRGACURE 651组合并使用Netzsche型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备基础制剂。通过在较小的罐中将100克的基础制剂和根据表8的量的交联剂组合,整夜辊压,以2密耳(50.8微米)厚度涂覆至HOSTAPHAN 3SAB涂底漆PET上,并且使用559mJ/cm²的UV A光在氮气氛下在2分钟内固化来制备胶带。

[0279] 根据测试方法2来测试实施例47和48。

[0280] 表8:使用CAP制备的作为2层结构的一部分的HBF的特性

[0281]	实施例编号	交联剂	交联剂(g)	交联剂(phr)	使用热的 RT 剥离粘合力(oz/in, N/dm) TM2
	47	DPA	2.0	2	0.3, 0.33
	48	HDDA	0.1	0.1	0.3, 0.33

[0282] 使用PCL制备的热粘结性膜

[0283] 对照例49

[0284] 通过在玻璃夸脱罐中将270克(81.8重量%)的IOA、30克(9.1重量%)的AA、30克(9.1重量%)的PCL以及2.1克(0.32phr)的IRGACURE 651组合来制备基础制剂。将溶液使用NETZSCH模型50分散搅拌机以3000RPM混合30分钟,然后辊压一周。溶液不是均匀或透明的,并且未进行进一步测试。

[0285] 对照例50

[0286] 通过在玻璃夸脱罐中将270克(75.0重量%)的IOA、30克(8.3重量%)的AA、30克(8.3重量%)的HBA、30克(8.3重量%)的PCL以及1.15克(0.32phr)的IRGACURE 651组合来制备基础制剂。将溶液使用NETZSCH模型50分散搅拌机以3000RPM混合30分钟,然后辊压一周。溶液不是均匀或透明的,并且未进行进一步测试。

[0287] 使用PVP制备的热粘结性膜

[0288] 对照例51

[0289] 通过在玻璃夸脱罐中将270克(81.8重量%)的IOA、30克(9.1重量%)的AA、30克(9.1重量%)的PVP以及2.1克(0.32phr)的IRGACURE 651组合来制备基础制剂。将溶液使用NETZSCH模型50分散搅拌机以3000RPM混合30分钟,然后辊压一周。溶液不是均匀或透明的,并且未进行进一步测试。

[0290] 对照例52

[0291] 通过在玻璃夸脱罐中将270克(75.0重量%)的IOA、30克(8.3重量%)的AA、30克(8.3重量%)的HBA、30克(8.3重量%)的PVP以及1.15克(0.32phr)的IRGACURE 651组合来制备基础制剂。将溶液使用NETZSCH模型50分散搅拌机以3000RPM混合30分钟,然后辊压一周。溶液不是均匀或透明的,并且未进行进一步测试。

[0292] 使用PVAc制备的热粘结性膜

[0293] 对照例53

[0294] 通过在玻璃夸脱罐中将270克(81.8重量%)的IOA、30克(9.1重量%)的AA、30克(9.1重量%)的PVAc以及2.1克(0.32phr)的IRGACURE 651组合来制备基础制剂。将溶液使用NETZSCH模型50分散搅拌机以3000RPM混合30分钟,然后辊压一周。溶液不是均匀或透明的,并且未进行进一步测试。

[0295] 对照例54

[0296] 通过在玻璃夸脱罐中将270克(75.0重量%)的IOA、30克(8.3重量%)的AA、30克(8.3重量%)的HBA、30克(8.3重量%)的PVAc以及1.15克(0.32phr)的IRGACURE 651组合来制备基础制剂。将溶液使用NETZSCH模型50分散搅拌机以3000RPM混合30分钟,然后辊压一周。可使用轻微加热使溶液透明且均匀。使溶液冷却至室温,并且随着它冷却而变得浑浊且不均匀。溶液未进行进一步测试。

[0297] 实施例55-56

[0298] 将单体、PVB聚合物以及其它组分的混合物添加至夸脱罐。将罐和内容物放置在MAX 20白色速度搅拌器(可购自南卡罗来纳州兰德拉克姆的弗莱克特克公司(FleckTek, Inc., Landrum, SC))中并且以3500RPM混合1分钟。将混合物在-20英寸(-6.8kPa)汞柱下脱气5分钟。

[0299] 添加在约0.15重量%至0.25重量%范围内的量的IRG 651光引发剂。将实施例1-11的混合物以在约1.5密耳至12密耳范围内的厚度涂覆在未处理的PRT衬垫之间,并且在氮气氛围下通过持续228秒暴露于具有在350nm-400nm范围内的UV-A最大值的UV-A光源来固化。总能量使用配备有低强度感测头的Powermap™辐射计(可购自弗吉尼亚州斯特灵的爱特公司(EIT Inc., Sterling, VA))来测量,并且对于这些样品中的每一个为1824mJ/cm²。

[0300]	实施例	低 Tg 单体	高 Tg 单体 IBOA	氮单体	极性单体	PVB B60H	交联剂
	55	2-EHA 31.5	23.6	NVP 23.6	CD9055 0.2	19.7	CN963B80 1.1
	56	2-EHA 23.0	3.2	NVP 15.4	AA 11.6 HEA 25.0	15.4	CN963B80 2.0 Desmodur N3800 4.4

[0301] 实施例56的组合物含有96重量%的(甲基)丙烯酸聚合物和13重量%TiO₂,该(甲基)丙烯酸聚合物具有在此表中所指定的聚合单元的重量%。

[0302] 如先前所述地对膜进行DSC以及拉伸强度和断裂伸长率测试。结果报告如下:

[0303]	实施例	Tg (°C)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率
	55	26.8	23.7	191
	56	26.4	20.7	139

[0304] 实施例55和56为可用作聚氯乙烯膜的替换的例示性膜,并且在先前所述的条件下不是热粘结性的。

[0305] 使用热解法二氧化硅制备的热粘结性膜

[0306] 实施例57-58

[0307] 通过在玻璃夸脱罐中将241.8克(80.6重量%)的IOA、27克(9.0重量%)的AA、31.2克(10.4重量%)的B60HH、6克(2.0重量%)的DPA、1.0克(0.33phr)的IRGACURE 651,以及根据表12的量的热解法二氧化硅组合并且使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备制剂57和58。将胶带57和58以2密耳(50.8微米)厚度涂覆至剥离衬垫上,并且使用529mJ/cm²的UV A光在氮气氛下在2分钟内固化。

[0308] 根据测试方法1、4和5来测试实施例57和58。

[0309] 表12:具有热解法二氧化硅的HBF的特性

[0310]	实施例编号	热解法二氧化硅(g)	热解法二氧化硅(重量%)	RT剥离粘合力(lbf/in, kg/cm)	70℃剥离粘合力(lbf/in, kg/cm)	在25℃下的E' (MPa)	Tg (°C)
	57	5.0	1.5	3.9, 0.7	4.5, 0.8	36.8	-38.7
	58	15.0	5.0	2.0, 0.4	4.3, 0.8	44.4	-37.7

[0311] 使用NNDMA制备的热粘结性膜

[0312] 实施例59-60

[0313] 通过在玻璃夸脱罐中将241.8克(80.6重量%)的IOA、27克(9.0重量%)的NNDMA、31.2克(10.4重量%)的B60HH、6克(2.0重量%)的DPA,以及1.0克(0.33phr)的IRGACURE 651并且使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备制剂59。将胶带59以2密耳(50.8微米)厚度涂覆至剥离衬垫上,并且使用529mJ/cm²的UV A光在氮气氛下在2分钟内固化。

[0314] 通过在玻璃夸脱罐中将238.2克(79.6重量%)的IOA、15克(5.0重量%)的NNDMA、15克(5重量%)AA、31.2克(10.4重量%)的B60HH、6克(2.0重量%)DPA,以及1.0克(0.33phr)的IRGACURE 651组合并且使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备制剂60。将胶带60以2密耳(50.8微米)厚度涂覆至剥离衬垫上,并且使用529mJ/cm²的UV A光在氮气氛下在2分钟内固化。

[0315] 根据测试方法1、4和5来测试实施例59和60。

[0316] 表13:具有NNDMA的HBF的特性

[0317]	实施例编号	RT剥离粘合力(lbf/in, kg/cm)	70℃剥离粘合力(lbf/in, kg/cm)	在25℃下的E' (MPa)	Tg (°C)
	59	0.9, 0.2	1.9, 0.3	42.0	-42.5
	60	1.5, 0.3	1.6, 0.3	50.5	-40.5

[0318] 使用IBOA制备的热粘结性膜

[0319] 实施例61

[0320] 通过在玻璃夸脱罐中将241.8克(80.6重量%)的IOA、27克(9.0重量%)的IBOA、27克(9重量%)的AA、31.2克(10.4重量%)的B60HH、6克(2.0重量%)DPA,以及1.0克(0.33phr)的IRGACURE 651组合并且使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备制剂61。将胶带61以2密耳(50.8微米)厚度涂覆至剥离衬垫上,并且使用529mJ/cm²的UV A光在氮气氛下在2分钟内固化。

[0321] 根据测试方法1、4和5来测试实施例61。

[0322] 表14:具有IBOA的HBF的特性

[0323]	实施例编号	RT 剥离粘合力(lbf/in, kg/cm)	70℃剥离粘合力(lbf/in, kg/cm)	在 25℃下的 E' (MPa)	Tg (°C)
	61	3.2, 0.6	3.8, 0.7	36.0	-32.7

[0324] 使用EHA制备的热粘结性膜

[0325] 实施例62-63

[0326] 通过在玻璃夸脱罐中将1200克(80.0重量%)的EHA、150克(10.0重量%)的AA、150克(10.0重量%)的B30HH、30克(2.0重量%)DPA,以及4.46克(0.33phr)的IRGACURE 651组合并且使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备制剂62。将胶带62以2密耳(50.8微米)厚度涂覆至剥离衬垫上,并且使用565mJ/cm²的UV A光在氮气氛下在2分钟内固化。

[0327] 通过在玻璃夸脱罐中将1200克(80.0重量%)的EHA、150克(10.0重量%)的AA、150克(10.0重量%)的B60HH、30克(2.0重量%)DPA,以及4.46克(0.33phr)的IRGACURE 651组合并且使用NETZSCH型号50分散搅拌机混合直至透明且均匀来制备制剂63。将胶带63以2密耳(50.8微米)厚度涂覆至剥离衬垫上,并且使用565mJ/cm²的UV A光在氮气氛下在2分钟内固化。

[0328] 根据测试方法1、4和5来测试实施例62和63。

[0329] 表14:具有EHA的HBF的特性

[0330]	实施例编号	所使用的 PVB	RT 剥离粘合力(lbf/in, kg/cm)	70℃剥离粘合力(lbf/in, kg/cm)	在 25℃下的 E' (MPa)	Tg (°C)
	62	B30HH	9.6, 1.7	3.0, 0.5	37.8	-47.0
	63	B60HH	4.3, 0.8	3.0, 0.5	35.3	-44.3