



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103180402 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201180051287. 5

C09K 3/14(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 10. 31

C09J 11/00(2006. 01)

C09J 7/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/410, 510 2010. 11. 05 US

(56) 对比文件

WO 2009085662 A2, 2009. 07. 09, 权利要求

1-31、说明书第 10 页第 3 行 - 第 16 页 18 行 .

JP 2010250172 A, 2010. 11. 04, 权利要求

1-11、说明书第 [0014]-[0021]、[0082].

CN 1192756 A, 1998. 09. 09, 全文 .

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/058593 2011. 10. 31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/061296 EN 2012. 05. 10

审查员 杨宇

(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 斯科特·M·塔皮奥 琼·M·努瓦拉

迈克尔·K·格拉克

杰弗里·A·基思

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

C09J 175/00(2006. 01)

权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

具有防滑性质的有机硅改性粘合剂

(57) 摘要

本发明涉及的粘合剂组合物包括压敏粘合剂,所述粘合剂组合物是自由基聚合性混合物的反应产物。这些自由基聚合性混合物包括自由基聚合性氨基甲酸酯基或脲基低聚物、自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物和引发剂。所述自由基聚合性混合物可以含有另外的反应性和 / 或非反应性添加剂。所述粘合剂组合物可以用于制备多种粘合剂制品。

1. 一种粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含:
自由基聚合性混合物的反应产物,所述自由基聚合性混合物包含:
自由基聚合性氨基甲酸酯基或脲基低聚物;
自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物,其中所述自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物包含至少一个聚二甲基硅氧烷基链段和至少一个氧化亚烷基链段;和
引发剂,其中所述粘合剂包括压敏粘合剂,
其中当根据修改过的测试方法 ASTM D3654/3654M-06 测试时,在重块作用了 60 分钟后,所述粘合剂表现出屈服滑移小于 1 毫米位移量的剪切强度,其中 ASTM D 3654/3654M-06 是通过用在 300 克重、40℃条件下的十六烷接触角大于或等于 55° 的表面取代在 1000 克重、23℃条件下的不锈钢基底来进行修改的。
2. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,所述粘合剂还包含选自下列物质的添加剂:增塑剂、增粘剂、压敏粘合剂或它们的组合。
3. 根据权利要求 2 所述的粘合剂组合物,其中所述添加剂包含(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂。
4. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述引发剂包含光引发剂。
5. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述自由基聚合性氨基甲酸酯基或脲基低聚物包含至少一种 X-B-X 反应性低聚物,其中 X 包括烯键式不饱和基团,并且 B 包括非有机硅的脲基链段单元。
6. 根据权利要求 5 所述的粘合剂组合物,其中所述非有机硅的脲基链段单元包含至少一个脲基和至少一个氧化亚烷基。
7. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述自由基聚合性氨基甲酸酯基或脲基低聚物包含至少一种 X-A-D-A-X 反应性低聚物,其中 X 包括烯键式不饱和基团,D 包括非有机硅单元,并且 A 包括氨基甲酸酯连接基团。
8. 根据权利要求 7 所述的粘合剂组合物,其中 D 包括氧化亚烷基。
9. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂为光学透明的粘合剂。
10. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂为自润湿且可移除的粘合剂。
11. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂为微结构化的粘合剂。
12. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物包含至少两个自由基聚合性(甲基)丙烯酸酯基团。
13. 一种粘合剂制品,包含:
压敏粘合剂,所述压敏粘合剂包含:
自由基聚合性混合物的反应产物,所述自由基聚合性混合物包含:
自由基聚合性氨基甲酸酯基或脲基低聚物;
自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物,其中所述自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物包含至少一个聚二甲基硅氧烷基链段和至少一个氧化亚烷基链段;
和引发剂;和
基底,
其中当根据修改过的测试方法 ASTM D3654/3654M-06 测试时,在重块作用了

60 分钟后,所述粘合剂表现出屈服滑移小于 1 毫米位移量的剪切强度,其中 ASTM D 3654/3654M-06 是通过用在 300 克重、40℃条件下的十六烷接触角大于或等于 55° 的表面取代在 1000 克重、23℃条件下的不锈钢基底来进行修改的。

14. 根据权利要求 13 所述的粘合剂制品,所述粘合剂制品还包括(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂。

15. 根据权利要求 13 所述的粘合剂制品,其中所述自由基聚合性氨基甲酸酯基或脲基低聚物包含至少一种 X-B-X 反应性低聚物,其中 X 包括烯键式不饱和基团,并且 B 包括非有机硅的脲基链段单元。

16. 根据权利要求 13 所述的粘合剂制品,其中所述自由基聚合性氨基甲酸酯基或脲基低聚物包含至少一种 X-A-D-A-X 反应性低聚物,其中 X 包括烯键式不饱和基团,D 包括非有机硅单元,并且 A 包括氨基甲酸酯连接基团。

17. 根据权利要求 13 所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂为光学透明的粘合剂。

18. 根据权利要求 13 所述的粘合剂制品,其中所述基底为条带背衬。

19. 根据权利要求 13 所述的粘合剂制品,其中所述基底为膜。

20. 根据权利要求 13 所述的粘合剂制品,其中所述基底为薄片。

21. 根据权利要求 13 所述的粘合剂制品,其中所述基底为隔离衬片。

22. 根据权利要求 19 所述的粘合剂制品,其中所述膜包括光学活性膜,所述光学活性膜包括可视镜膜、彩色镜膜、日光反射膜、扩散膜、红外反射膜、紫外反射膜、反射偏光膜、吸收偏光膜、光学透明膜、着色膜、防窥膜、抗反射膜,或呈现三维效果的膜。

具有防滑性质的有机硅改性粘合剂

技术领域

[0001] 本发明整体涉及粘合剂领域,具体地讲,涉及有机硅改性的压敏粘合剂领域。

背景技术

[0002] 粘合带已用于各种标记、固定、保护、密封和掩蔽用途。粘合带通常包括背衬(也称基底)以及粘合剂。一类粘合剂,即压敏粘合剂,对于许多应用是特别有用的。

[0003] 压敏粘合剂为本领域中的普通技术人员熟知,其在室温下具有某些性质,这些性质包括以下项:(1)有力而持久的粘着力;(2)用不超过指压的压力即可粘附;(3)具有足够固定在粘附体上的能力;以及(4)足够的内聚强度,使其可干净地从粘附体移除。已发现,聚合物作为压敏粘合剂材料,性能优良,可经设计和配制而具有所需粘弹性,从而使得粘着性、剥离粘着力和剪切强度达到所需平衡。制备压敏粘合剂最常用的聚合物有天然橡胶、合成橡胶(如,苯乙烯/丁二烯共聚物(SBR)和苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)嵌段共聚物)、各种(甲基)丙烯酸酯(如,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯)共聚物和有机硅。这些类型的材料各有优点和缺点。

发明内容

[0004] 本发明公开了粘合剂组合物。这些粘合剂组合物包含自由基聚合性混合物的反应产物。所述自由基聚合性混合物包含自由基聚合性氨基甲酸酯基或脲基低聚物、自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物和引发剂。通常,粘合剂为压敏粘合剂。自由基聚合性混合物可以含有另外的反应性和/或非反应性添加剂。

[0005] 本发明还公开了粘合剂制品。这些粘合剂制品包含压敏粘合剂和基底。压敏粘合剂包含自由基聚合性混合物的反应产物。所述自由基聚合性混合物包含自由基聚合性氨基甲酸酯基或脲基低聚物、自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物和引发剂。通常,粘合剂为压敏粘合剂。自由基聚合性混合物可以含有另外的反应性和/或非反应性添加剂。基底可以是一种光活性膜,也就是说,一种产生光学效应的膜。

具体实施方式

[0006] 粘合剂,特别是压敏粘合剂在诸如医学、电子和光学行业之类的领域中的使用正不断增加。除了传统的粘着性、剥离粘着力和剪切强度之外,这些行业的需求寄予了压敏粘合剂另外的要求。新型材料需要满足对压敏粘合剂日益苛刻的性能要求。

[0007] 还需要可粘接于经处理表面的粘合剂。多种表面处理被用于使表面改性,并且使它们(例如)能够抵抗诸如刮痕、沾污等等损伤。这些表面通常具有较低表面能,使得粘合剂很难粘着。粘合剂滑移可能是该困难导致的一种后果。滑移不是因为粘合剂失效而发生,即粘合剂并不从基底剥离,也不“突然脱离(pop off)”基底,粘合剂只是沿着粘合剂的表面滑动而同时保持附着状态。这种滑移通常被描述为“剪切蠕变”,因为可以通过使粘着的粘合剂样品处于诸如悬挂的重物之类的剪切力下,并测量蠕变量(即粘合剂蠕变或“滑移”过

基底表面的量)来建立模型以测试这种效应。

[0008] 尽管对粘合剂不利,但这种滑移可能是其他类型涂层所需的特征。事实上,有许多称为“增滑剂”的材料类别,它们可以添加到涂层制剂中以改善滑移。这些增滑剂通常会降低涂层的摩擦系数。举例来说,可从俄亥俄州哥伦布的迈图高新材料公司(Momentive Performance Materials, Columbus, OH)以商品名“COATOSIL”和从新泽西州伍德兰帕克的氰特化工有限公司(Cytec Industries, Inc., Woodland Park, NJ)以商品名“EBECRYL”商购获得作为增滑剂上市销售的有机硅添加剂类产品。

[0009] 已经发现并且在本发明中描述了作为“增滑剂”上市销售的许多硅氧烷基嵌段材料,当添加到在固化时形成压敏粘合剂的可固化制剂中时,这些材料实际上提供了防滑性质。

[0010] 如本文所用,术语“粘合剂”是指可用于将两个粘附体粘附在一起的聚合物组合物。粘合剂的例子有热活化粘合剂和压敏粘合剂。

[0011] 热活化粘合剂在室温下是非粘性的,但在高温下将变得发粘且能够粘合到基底。这些粘合剂的 T_g (玻璃化转变温度)或熔点 (T_m) 通常高于室温。当温度升高超过 T_g 或 T_m 时,储能模量通常会降低并且粘合剂将变成粘性的。玻璃化转变温度 (T_g) 通常是用差示扫描量热法 (DSC) 进行测量。

[0012] 本领域中的普通技术人员熟知,压敏粘合剂组合物具有包括以下性质在内的性质:(1)有力且持久的粘着力;(2)用不超过指压的压力即可粘附;(3)具有足够固定在粘附体上的能力;以及(4)足够的内聚强度,以能够干净地从粘附体上去除。已经发现适于用作压敏粘合剂的材料为这样的聚合物,其经过设计和配制可表现出必需的粘弹性,使得粘着性、剥离粘合力 and 剪切保持力之间实现所需的平衡。得到性质的适当平衡并不是一个简单的过程。

[0013] 在此所用的术语“硅氧烷基”或“有机硅基”指含有有机硅单元的重复单元、链段共聚物或链段共聚物单元。术语有机硅或硅氧烷可互换使用,并且指具有二烷基或二芳基硅氧烷 ($-\text{SiR}_2\text{O}-$) 重复单元的单元。类似地,术语“非有机硅”指不含有有机硅单元的重复单元、链段共聚物或链段共聚物单元。

[0014] 本文所用的术语“氨基甲酸酯基...”指代含有至少一个氨基甲酸酯键的共聚物或链段共聚物的这类大分子。氨基甲酸酯基团具有通式结构 ($-\text{O}-(\text{CO})-\text{NR}-$),其中 (CO) 定义羰基 $\text{C}=\text{O}$, R 为氢或烷基。

[0015] 本文所用的术语“脲基”指含有至少一个脲键的链段共聚物这类大分子。脲基具有通式结构 ($-\text{RN}-(\text{CO})-\text{NR}-$),其中 (CO) 定义羰基 $\text{C}=\text{O}$, 并且 R 各自独立地为氢或烷基。

[0016] 术语“链段共聚物”指连接的链段的共聚物,每个链段构成了主要的单个结构单元或重复单元类型。例如,聚氧化烯链段共聚物可具有以下结构:

[0017] $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{A}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2-$

[0018] 其中 A 为 2 个聚氧化烯链段之间的键,或者其可具有如下结构:

[0019] $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{A}-\text{B}-$

[0020] 其中 A 为聚氧化烯链段和 B 链段之间的键。

[0021] 在此所用的术语“反应性低聚物”指含有末端自由基聚合性基团的大分子。“氨基甲酸酯基反应性低聚物”是含有末端自由基聚合性基团和至少一个氨基甲酸酯键的大分

子。“脲基反应性低聚物”是含有末端自由基聚合性基团和由脲键连接的至少两个链段的大分子。

[0022] 术语“烷基”指烷烃的一价基团,所述烷烃为饱和烃。烷基可以是直链的、带支链的、环状的或它们的组合,并且通常具有 1 至 20 个碳原子。在一些实施例中,烷基含有 1 至 18 个、1 至 12 个、1 至 10 个、1 至 8 个、1 至 6 个或 1 至 4 个碳原子。烷基的例子包括但不限于:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基和乙基己基。

[0023] 术语“芳基”指芳族的和碳环的一价基团。所述芳基可具有一至五个与芳环相连或稠合的环。其它环结构可以是芳香性的、非芳香性的、或它们的组合。芳基的例子包括但不限于:苯基、联苯基、三联苯基、蒽基 (anthryl)、萘基、茈基、蒽醌基、菲基、蒽基 (anthracenyl)、茈基、茈基和茈基。

[0024] 术语“亚烷基”是指其为烷烃基团的二价基团。亚烷基可以是直链的、带支链的、环状的或它们的组合。亚烷基通常具有 1 至 20 个碳原子。在一些实施例中,亚烷基包含 1 至 18 个、1 至 12 个、1 至 10 个、1 至 8 个、1 至 6 个或 1 至 4 个碳原子。亚烷基的基团中心可在同一碳原子(即烷叉基)上或不同碳原子上。

[0025] 术语“亚杂烷基”指包含至少两个通过硫基、氧基或 -NR- 连接的亚烷基的二价基团,其中 R 为烷基。亚杂烷基可以是直链的、带支链的、环状的、被烷基取代的或它们的组合。某些亚杂烷基为聚氧化烯,其中杂原子为氧,例如

[0026] $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0027] 术语“亚芳基”指碳环的和芳族的二价基团。所述基团具有一至五个相连、稠合或其组合的环。其他环可以是芳族的、非芳族的或它们的组合。在一些实施例中,亚芳基具有最多 5 个环、最多 4 个环、最多 3 个环、最多 2 个环或一个芳环。例如,所述亚芳基可以是亚苯基。

[0028] 术语“亚杂芳基”指碳环的和芳族的二价基团,其包含杂原子例如硫、氧、氮或卤素,卤素例如氟、氯、溴或碘。

[0029] 术语“亚芳烷基”是指式 $-\text{R}^a-\text{Ar}^a-$ 所示的二价基团,其中 R^a 为亚烷基, Ar^a 为亚芳基(即亚烷基与亚芳基键合)。

[0030] 术语“自由基聚合性”和“烯键式不饱和的”可交换地使用,并指包含能够通过自由基聚合机制聚合的碳-碳双键的反应性基团。

[0031] 除非另外指明,否则“视觉澄清的”指在可见光光谱(约 400nm 至约 700nm)的至少一部分具有高透光率并呈现出低雾度的粘合剂或制品。

[0032] 除非另外指明,否则“自润湿”指非常柔软和适形的且能够以极小层合压力涂敷的粘合剂。这样的粘合剂可表现出对表面的自发润湿。

[0033] 除非另外指明,否则“可移除的”指粘合剂具有相对较低的初始粘附力(在涂敷后,允许从基底上暂时移除以及在基底上重新定位),且粘附力随着时间推移而增强(以形成足够牢固的粘合),但仍保持“可移除”状态(即粘附力增强不会超过可将其从基底上永久性地干净移除的程度)。

[0034] 术语“(甲基)丙烯酸酯”用来包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯二者。(甲基)丙烯酸酯的通式结构为 $\text{R}-\text{O}-(\text{CO})-\text{CR}_a=\text{CH}_2$, 其中 R 是烷基或芳基, (CO) 表示羰基 $\text{C}=\text{O}$, 并且 R_a 对

于丙烯酸酯来说是氢原子,对于甲基丙烯酸酯来说是甲基。“(甲基)丙烯酸酯基”是不含 R 基的(甲基)丙烯酸酯,并且具有通式结构 $-O-(CO)-CR_a=CH_2$, 其中 (CO) 表示羰基 $C=O$, 并且 R_a 是氢原子或甲基,如上述。

[0035] 本文所公开的粘合剂组合物是自由基聚合性混合物的反应产物。这些自由基聚合性混合物包含自由基聚合性氨基甲酸酯基或脲基低聚物、自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物和引发剂。这些自由基聚合性混合物的自由基聚合反应产生具有防滑性质的有机硅改性的氨基甲酸酯基或脲基压敏粘合剂。所述压敏粘合剂可以另外具有多种其他期望的粘合剂性质。在这些性质中有光学透明性、自润湿性和可移除性。

[0036] 在一些实施例中,压敏粘合剂是一种有机硅改性的脲基压敏粘合剂。这种压敏粘合剂由包含自由基聚合性脲基低聚物、自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物和引发剂的反应混合物制备。所述自由基聚合性脲基低聚物如果在不含自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物的情况下发生自由基聚合,则其自身会形成压敏粘合剂。这些压敏粘合剂的实例在例如 PCT 专利公开第 W02009/085662 号 (Sherman 等人) 中有所描述。

[0037] 可固化的脲基反应性低聚物通常不含硅氧烷基。反应性低聚物包含可自由基聚合的基团。通过用烯键式不饱和基团封端非有机硅链段的脲基聚胺来制备反应性低聚物。通过用碳酸酯对聚胺进行扩链来制备非有机硅脲基聚胺。在一些实施例中,非有机硅脲基粘合剂包含聚氧化烯(聚醚)基团。

[0038] 使用非有机硅脲基聚胺来制备非有机硅脲基反应性低聚物。通过聚胺与碳酸酯的反应可实现非有机硅脲基聚胺的制备。可以使用许多不同类型的聚胺。在一些实施例中,聚胺为聚氧化烯聚胺。这样的聚胺有时也称为聚醚聚胺。

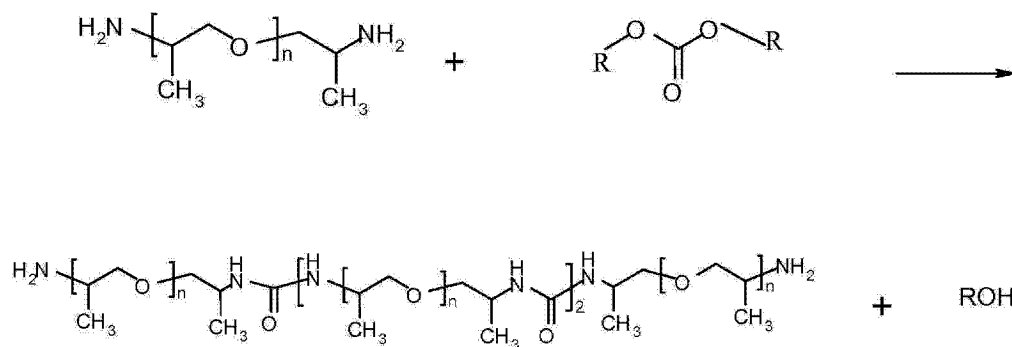
[0039] 聚氧化烯聚胺可以为(例如)聚氧乙烯聚胺、聚氧丙烯聚胺、聚四氢呋喃聚胺,或它们的混合物。聚氧乙烯聚胺在制备用于医学应用(例如可能需要高蒸汽转移介质时)的粘合剂时尤其有用。

[0040] 许多聚氧化烯聚胺都可商购获得。例如,聚氧化烯二胺可以商品名如 D-230、D-400、D-2000、D-4000、DU-700、ED-2001 和 EDR-148 获得(以产品系列的商品名 JEFFAMINE 购自猎人化学 (Huntsman Chemical); 德克萨斯州休斯顿)。聚氧化烯三胺可以商品名如 T-3000 和 T-5000 获得(购自猎人化学; 德克萨斯州休斯顿)。

[0041] 各种不同的碳酸酯可与聚胺反应,以得到非有机硅脲基聚胺。合适的碳酸酯包括烷基碳酸酯、芳基碳酸酯和混合的烷基-芳基碳酸酯。实例包括诸如碳酸乙烯酯、1, 2- 或 1, 3- 碳酸丙烯酯、碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸二萘酯、碳酸乙苯酯、碳酸二苄酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸二己酯等之类的碳酸酯。在一些实施例中,碳酸酯为碳酸二芳基酯,例如碳酸二苯酯。

[0042] 在一些实施例中,聚氧化烯聚胺为可产生非有机硅脲基二胺的聚氧化烯二胺。在一个特定实施例中,4 当量的聚氧化烯二胺与 3 当量的碳酸酯反应,得到扩链的非有机硅脲基二胺和 6 当量的醇副产物,如下面的反应方案 1 中所示(在这种情况下,R 为芳基,例如苯基,并且 n 为 30-40 的整数):

[0043]



[0044] 反应方案 1

[0045] 如对于反应方案 1 所示的反应方案有时称为“扩链反应”，因为其起始物质是二胺，而产物是链更长的二胺。通过改变所用二胺和碳酸酯的当量数，可以使用反应方案 1 中所示的扩链反应得到更高或更低的分子量。

[0046] 本发明的非有机硅脲基反应性低聚物具有通式结构 X-B-X。在此结构中，B 单元为非有机硅的脲基基团，而 X 基团为烯键式不饱和基团。

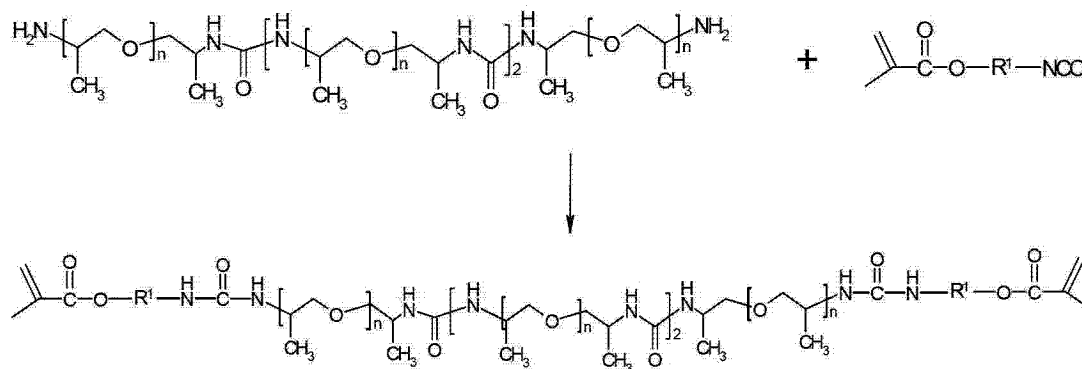
[0047] B 单元是非有机硅的，并包含至少一个脲基，也可包含多种其他基团，例如氨基甲酸酯基、酰胺基、醚基、羰基、酯基、亚烷基、亚杂烷基、亚芳基、亚杂芳基、亚烷基芳基，或它们的组合。B 单元的组成通过选择用于形成 X-B-X 反应性低聚物的前体化合物而产生。

[0048] 要制备本发明的非有机硅脲基反应性低聚物，可使用两种不同的反应途径。在第一种反应途径中，非有机硅脲基聚胺（例如非有机硅脲基二胺）与 X-Z 化合物反应。X-Z 化合物的 Z 基团为胺反应性基团，且 X 基团为烯键式不饱和基团。多种 Z 基团可用于此反应途径，包括羧酸、异氰酸酯、环氧树脂、吡内酯和酸酐。X 基团含有烯键式不饱和基团（即，碳碳双键）并且连接到 Z 基团。X 与 Z 基团之间的连接可以为单键，或者它可以为连接基。连接基可以是亚烷基、亚杂烷基、亚芳基、亚杂芳基、亚芳烷基或它们的组合。

[0049] X-Z 化合物的例子包括甲基丙烯酸异氰酸基乙酯；烯基吡内酯，例如乙烯基二甲基吡内酯和异丙烯基二甲基吡内酯、间异丙烯基-a，a'-二甲基苄基异氰酸酯和丙烯酰乙基碳酸酐。在一些实施例中，X-Z 化合物为甲基丙烯酸异氰酸乙酯或乙烯基二甲基吡内酯。

[0050] 在一些实施例中，非有机硅脲基二胺与异氰酸酯官能化的（甲基）丙烯酸酯反应，如下面的反应方案 2 中所示，其中 R¹ 基团为亚烷基连接基，例如 -CH₂CH₂- 基团，并且 n 为 30-40 的整数：

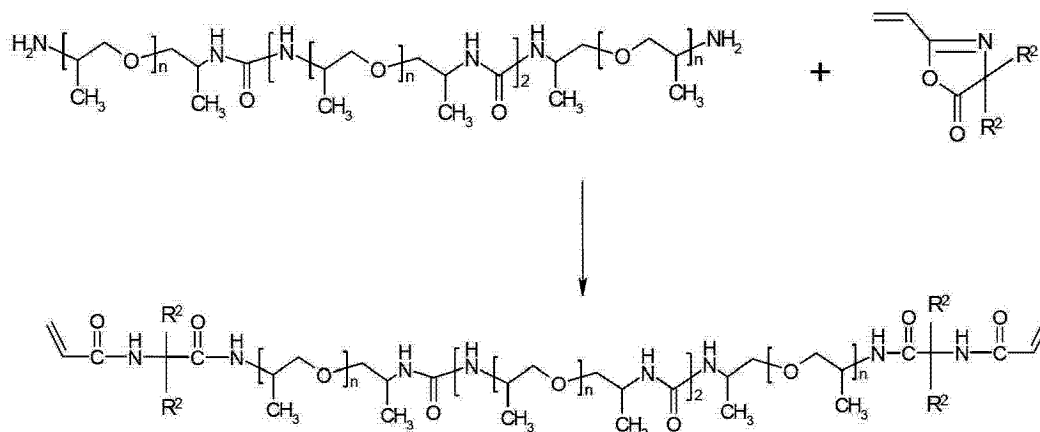
[0051]



[0052] 反应方案 2

[0053] 在一些实施例中,非有机硅脲基二胺与吡内酯反应,如下面的反应方案 3 中所示,其中 R^2 基团为烷基,例如甲基,并且 n 如此前所定义:

[0054]



[0055] 反应方案 3

[0056] 获得本发明的非有机硅脲基反应性低聚物的第二种反应途径包括两步反应程序。在第一步中,用双官能的 Z-W-Z 化合物封端非有机硅脲基二胺。Z-W-Z 化合物的 Z 基团为胺反应性基团。多种 Z 基团可用于此反应途径,包括羧酸、异氰酸酯、环氧树脂和吡内酯。通常 Z 为异氰酸酯。Z-W-Z 化合物的 W 基团为连接 Z 基团的连接基。W 基团可以是亚烷基、亚杂烷基、亚芳基、亚杂芳基、亚芳烷基或它们的组合。

[0057] 可用的 Z-W-Z 化合物的例子有二异氰酸酯。此类二异氰酸酯的实例包括(但不限于):芳族二异氰酸酯,例如 2,6- 甲苯二异氰酸酯、2,5- 甲苯二异氰酸酯、2,4- 甲苯二异氰酸酯、二异氰酸间亚苯基酯、二异氰酸对亚苯基酯、亚甲基双(二异氰酸邻氯苯基酯)、亚甲基二亚苯基-4,4'-二异氰酸酯、聚碳化二亚胺改性的二异氰酸亚甲基二亚苯基酯、(4,4'-二异氰酸根合-3,3',5,5'-四乙基)二苯基甲烷、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲氧基联苯、二异氰酸 5- 氯-2,4- 甲苯酯、1- 氯甲基-2,4- 二异氰酸根合苯;芳族-脂族二异氰酸酯,例如二异氰酸间苯二甲基酯、二异氰酸四甲基-间苯二甲基酯;脂族二异氰酸酯,例如 1,4- 二异氰酸根合丁烷、1,6- 二异氰酸根合己烷、1,12- 二异氰酸根合十二烷、2- 甲基-1,5 二异氰酸根合戊烷;以及环脂族二异氰酸酯,例如亚甲基-二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯和异氰酸 3- 异氰酸根合甲基-3,5,5- 三甲基-环己基酯(异佛尔酮二异氰酸酯)。

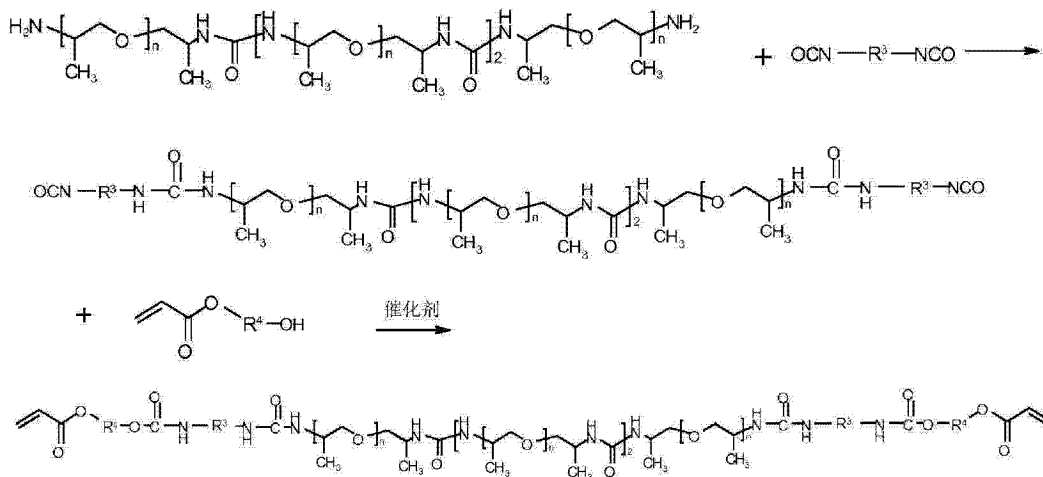
[0058] 通常, Z-W-Z 化合物为脂族或环脂族二异氰酸酯,例如 1,6- 二异氰酸根合己烷或异佛尔酮二异氰酸酯。

[0059] 例如,非有机硅脲基二胺可与二异氰酸酯反应,生成非有机硅脲基二异氰酸酯。然后非有机硅脲基二异氰酸酯可进一步与 Y-X 化合物反应。Y-X 化合物的 Y 为异氰酸酯反应性基团,例如醇、胺或硫醇。通常, Y 基团为醇。X 基团含有烯键式不饱和基团(即,碳碳双键)并且连接到 Y 基团。X 与 Y 基团之间的连接可以为单键,或者它可以为连接基。连接基可以是亚烷基、亚杂烷基、亚芳基、亚杂芳基、亚芳烷基或它们的组合。

[0060] 可用的 Y-X 化合物的实例包括羟基官能化的(甲基)丙烯酸酯,例如多羟基烷基醇(例如 1,2- 乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、各种丁二醇、各种己二醇、甘油)的(甲基)丙烯酸单酯,使得所得酯称为羟烷基(甲基)丙烯酸酯。在一些实施例中,Y-X 化合物为羟乙基丙烯酸酯。

[0061] 在一些实施例中,非有机硅脲基二胺与二异氰酸酯反应,形成非有机硅脲基二异氰酸酯。这种非有机硅脲基二异氰酸酯然后与羟基官能化的(甲基)丙烯酸酯反应,如下面的反应方案 IV 所示,其中 $\text{OCN}-\text{R}^3-\text{NCO}$ 为异佛尔酮二异氰酸酯, R^4 为亚烷基连接基(例如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基团), n 如之前所定义,催化剂为二月桂酸二丁基锡:

[0062]



[0063] 反应方案 4

[0064] 在一些实施例中,压敏粘合剂是一种有机硅改性的氨基甲酸酯基压敏粘合剂。这种压敏粘合剂由包含自由基聚合性氨基甲酸酯基低聚物、自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物和引发剂的反应混合物制备。所述自由基聚合性氨基甲酸酯基低聚物如果在不含自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物的情况下发生自由基聚合,则其自身会形成压敏粘合剂。这些压敏粘合剂的实例在例如 2009 年 5 月 15 日提交的序号为 61/178514 的待审专利申请中有所描述。

[0065] 可固化的氨基甲酸酯基反应性低聚物通常不含硅氧烷基。反应性低聚物包含可自由基聚合的基团。本发明的非有机硅氨基甲酸酯基反应性低聚物具有通式结构: $\text{X}-\text{A}-\text{D}-\text{A}-\text{X}$ 。在此结构中, D 单元为非有机硅基团, A 基团为氨基甲酸酯键,并且 X 基团为烯键式不饱和基团。

[0066] 由化学式 $\text{X}-\text{A}-\text{D}-\text{A}-\text{X}$ 描述的反应性低聚物可为反应性低聚物的混合物。反应性低聚物的混合物可以包括官能度小于 2 的反应性低聚物。这些低聚物可以由通式结构 $\text{X}-\text{A}-\text{D}-$ 描述,其中 X 、 A 和 D 如此前所述,且 T 是非自由基聚合性基团,并且可以含有或不含有连接至 D 单元的氨基甲酸酯键。 T 基团的一个实例为羟基 ($-\text{OH}$),它可以是来自 $\text{HO}-\text{D}-\text{OH}$ 前体的未反应残基。 $\text{X}-\text{A}-\text{D}-\text{T}$ 组分与 $\text{X}-\text{A}-\text{D}-\text{A}-\text{X}$ 组分一起存在,可以在混合物聚合时产生带支链的聚合物,因为非反应性 T 基团不会变为聚合物主链的一部分。

[0067] 由于使用并非完全双官能的单体所引起的这一支化,在许多聚氨酯粘合剂中是一个常见特征,因为迄今为止具有高分子量的完全双官能二醇仍不可得。在本发明的粘合剂中,这一支化(当存在时)不会产生不利的性质,相反甚至可能是合乎需要的。例如,支化可有助于产生合乎需要的有机硅样性质(如自湿性)的粘合剂。

[0068] $\text{X}-\text{A}-\text{D}-\text{A}-\text{X}$ 反应性低聚物可以例如通过使具有通式 $\text{HO}-\text{D}-\text{OH}$ 的羟基官能化前体与 2 当量的具有通式 Z^1-X 的异氰酸酯官能化前体反应而制得,其中 Z^1 基团为异氰酸酯官能团,并且 X 基团为烯键式不饱和基团。 Z^1 基团的异氰酸酯官能团与多元醇的羟基反应而形成氨

基甲酸酯键。

[0069] 有多种 HO-D-OH 前体可使用。HO-D-OH 可为多元醇,或者其可为羟基封端的预聚物,如聚氨酯、聚酯、聚酰胺或聚脲预聚物。

[0070] 可用的多元醇的实例包括但不限于聚酯多元醇(例如,内酯多元醇)及其环氧烷(例如,环氧乙烷 1, 2- 环氧丙烷;1, 2- 环氧丁烷;2, 3- 环氧丁烷;异丁烯氧化物;以及环氧氯丙烷)加合物,聚醚多元醇(例如,聚氧化烯多元醇,如聚环氧丙烷多元醇、聚环氧乙烷多元醇、聚环氧丙烷聚环氧乙烷共聚物多元醇,以及聚四氢呋喃多元醇;聚亚环氧烷多元醇;聚硫醚;及其环氧烷加合物)、聚亚烷基多元醇、及其混合物,以及其中的共聚物。聚氧化烯多元醇是特别有用的。

[0071] 当使用共聚物时,化学上类似的重复单元可随机地分布于整个共聚物中,或可为共聚物中的嵌段的形式。类似地,化学上类似的重复单元可以任何合适的顺序在共聚物内排列。例如,氧化亚烷基重复单元可为共聚物内的内部单元或端部单元。氧化亚烷基重复单元可随机分布于共聚物内,或可为共聚物内的嵌段的形式。含有氧化亚烷基重复单元的共聚物的一个例子为聚氧化烯封端的聚氧化烯多元醇(例如聚氧乙烯封端的聚氧丙烯)。

[0072] 当使用较高分子量的多元醇(即重均分子量为至少约 2,000 的多元醇)时,通常合乎需要的是该多元醇组分为“高纯”的(即该多元醇接近其理论官能度,例如,对于二元醇为 2.0,对于三元醇为 3.0 等)。这些高纯多元醇通常具有至少约 800、通常至少约 1,000、更通常至少约 1,500 的多元醇分子量与一元醇重量%之比。例如,具有 8 重量%一元醇的 12,000 分子量的多元醇的这种比率为 1,500 (即 $12,000/8=1,500$)。通常合乎需要的是高纯多元醇含有约 8 重量%或更低的一元醇。

[0073] 通常,在这个实施例中,随着多元醇的分子量的增加,多元醇中可存在更高比例的一元醇。例如,分子量为约 3,000 或更低的多元醇合乎需要地含有小于约 1 重量%的一元醇。分子量大于约 3,000 至约 4,000 的多元醇合乎需要地含有小于约 3 重量%的一元醇。分子量大于约 4,000 至约 8,000 的多元醇合乎需要地含有小于约 6 重量%的一元醇。分子量大于约 8,000 至约 12,000 的多元醇合乎需要地含有小于约 8 重量%的一元醇。

[0074] 高纯多元醇的例子包括可以商品名 ACCLAIM (其中某些以商品名 ARCOL)购自德克萨斯州休斯顿的利安德化学公司 (Lyondell Chemical Company) 的此类物质。

[0075] 当 HO-D-OH 为羟基封端的预聚物时,可使用多种多样的前体分子来产生所需的 HO-D-OH 预聚物。例如,多元醇与低于化学计量量的二异氰酸酯的反应可产生羟基封端的聚氨酯预聚物。合适的二异氰酸酯的实例包括(但不限于)芳族二异氰酸酯,如 2,6- 甲苯二异氰酸酯、2,5- 甲苯二异氰酸酯、2,4- 甲苯二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、亚甲基双(邻氯苯基二异氰酸酯)、亚甲基二亚苯基-4,4'-二异氰酸酯、聚碳二亚胺改性的亚甲基二亚苯基二异氰酸酯、(4,4'-二异氰酸根合-3,3',5,5'-四乙基)联苯甲烷、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲氧基联苯、5-氯-2,4-甲苯二异氰酸酯、1-氯甲基-2,4-二异氰酸根合苯;芳族-脂族二异氰酸酯,如间亚二甲苯基二异氰酸酯、四甲基间亚二甲苯基二异氰酸酯;脂族二异氰酸酯,如 1,4-二异氰酸根合丁烷、1,6-二异氰酸根合己烷、1,12-二异氰酸根合十二烷、2-甲基-1,5-二异氰酸根合戊烷;以及环脂族二异氰酸酯,如亚甲基-二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯和 3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基-环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯)。

[0076] HO-D-OH 预聚物合成的实例显示于下面的反应方案 5 (其中 (CO) 表示羰基 C=O) 中:

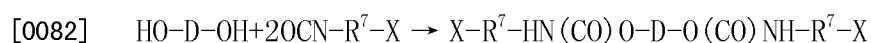


[0078] 反应方案 5

[0079] 其中 n 为 1 或更大, 取决于多元醇与二异氰酸酯之比, 例如, 当该比为 2:1 时, n 为 1。在此实例中, R⁵和 R⁶独立地为亚烷基、亚芳基或亚杂烷基。多元醇与二羧酸或二酐之间的类似反应可产生具有酯连接基团的 HO-D-OH 预聚物。

[0080] 为制备非有机硅氨基甲酸酯基反应性低聚物 X-A-D-A-X, 通常 HO-D-OH 化合物由 X-Z¹化合物封端。X-Z¹化合物的 Z¹基团为异氰酸酯基团, 并且 X 基团为烯键式不饱和基团 (即, 碳碳双键) 并连接到 Z¹基团。X 与 Z¹基团之间的连接可以是单键, 或者它可以是连接基。连接基可以是亚烷基、亚杂烷基、亚芳基、亚杂芳基、亚芳烷基或它们的组合。

[0081] X-Z¹化合物的实例包括多种不同的异氰酸根合 (甲基) 丙烯酸酯, 例如甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯和异氰酸间异丙烯基- α , α -二甲基苄基酯。X-A-D-A-X 反应性低聚物合成的实例显示于下面的反应方案 6 中:



[0083] 反应方案 6

[0084] 在此方案中, D 和 X 如此前所述, 并且 R⁷为亚烷基、亚芳基或亚杂烷基。

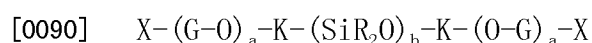
[0085] X-A-D-A-X 反应性低聚物中的 D 单元为非有机硅基团, 该基团可包括多种基团, 例如脲基、酰胺基、醚基、羰基、酯基、亚烷基、亚杂烷基、亚芳基、亚杂芳基、亚芳烷基或它们的组合。D 单元也可具有多种分子量, 取决于由反应性低聚物形成的粘合剂的所需性质。在一些实施例中, D 单元具有 5,000 克/摩尔或更高的数均分子量。在一些实施例中, D 单元为亚杂烷基基团。

[0086] 有多种 X-A-D-A-X 可固化非有机硅氨基甲酸酯基反应性低聚物可商购获得。例如, 重均分子量为 4,000-7,000 克/摩尔的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物可以商品名“UV-6100B”购自日本合成化学 (Nihon Gosei Kagaku)。多种氨基甲酸酯低聚物也可以商品名“CN9018”、“CN9002”和“CN9004”购自宾夕法尼亚州艾克斯顿的沙多玛公司 (Sartomer Company, Exton, PA)。

[0087] 本发明的自由基聚合性混合物还包含自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物。有许多自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物适合于本申请。通常, 所述自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物包含具有至少一个自由基聚合性 (甲基) 丙烯酸酯基的硅氧烷基链段共聚物。

[0088] 一类合适的自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物是所谓的基于“有机硅-聚醚”嵌段共聚物的自由基聚合性共聚物。这些共聚物通常具有至少一个硅氧烷嵌段 (即, 具有二烷基或二芳基硅氧烷 (-SiR₂O-) 重复单元) 和至少一个聚醚或氧化亚烷基嵌段。在很多情况下, 基于有机硅-聚醚嵌段共聚物的自由基聚合性共聚物具有至少两个自由基聚合性基团。一些基于有机硅-聚醚嵌段共聚物的自由基聚合性共聚物具有超过两个自由基聚合性基团。

[0089] 所述嵌段共聚物可以是线性的, 具有以下类型的通式结构:



[0091] 其中 X 是上述的自由基聚合性基团, 并且通常是 (甲基) 丙烯酸酯基

(-O-(CO)-CR_a=CH₂), 其中 (CO) 表示羰基 C=O, 并且 R_a 是氢原子或甲基; G 是亚烷基, 并且通常是亚乙基(-CH₂-CH₂-); K 是双官能的连接基团, 通常为亚烷基, 例如亚丙基(-CH₂-CH₂-CH₂-); R 是烷基或芳基, 通常是甲基; 并且 a 和 b 独立地为大于 1 的整数。

[0092] 其他嵌段共聚物具有以下通用类型的侧链结构:

[0093] $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{SiR}_2\text{O})_b-(\text{SiR}(-\text{K}(-\text{O}-\text{G})_a-\text{X})\text{O})_a-\text{SiMe}_3$

[0094] 其中 Me 是甲基; X 是上述的自由基聚合性基团, 并且通常是(甲基)丙烯酸酯基(-O-(CO)-CR_a=CH₂), 其中 (CO) 表示羰基 C=O, 并且 R_a 是氢原子或甲基; G 是亚烷基, 并且通常是亚乙基(-CH₂-CH₂-); K 是双官能的连接基团, 通常为亚烷基, 例如亚丙基(-CH₂-CH₂-CH₂-); R 是烷基或芳基, 通常是甲基; 并且 a 和 b 独立地为大于 1 的整数。

[0095] 一类特别合适的可用自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物是作为“增滑剂”商购的有机硅添加剂。意外的是, 作为增滑剂上市销售的这些试剂会有助于产生具有防滑性质的粘合剂。作为可用自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物的有机硅添加剂的实例包括: 从俄亥俄州哥伦布的迈图高新材料公司以商品名“COAT-O-SIL”得到的有机硅添加剂, 例如 COAT-O-SIL3503 和 COAT-O-SIL3509; 从新泽西州伍德兰帕克的氰特化工有限公司以商品名“EBECRYL”得到的有机硅添加剂, 例如 EBECRYL350 和 EBECRYL1360; 以及可从德国埃森(Essen, Germany) 的赢创工业公司(Evonik Industries, AG) 商购获得的 TEGORAD2200N。

[0096] 所述自由基聚合性混合物还包含引发剂。引发剂可以为热引发剂或光引发剂。可用的合适的热自由基引发剂包括但不限于选自以下的那些: 偶氮化合物, 例如 2, 2'-偶氮二(异丁腈); 氢过氧化物, 例如叔丁基氢过氧化物; 和过氧化物, 例如过氧化苯甲酰和环己酮过氧化物。可用的光引发剂包括但不限于选自以下的那些: 安息香醚, 例如安息香甲醚或安息香异丙醚; 取代的安息香醚, 例如苯甲醚; 取代的苯乙酮, 例如 2, 2-二乙氧基苯乙酮和 2, 2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮; 取代的 α-酮醇, 例如 2-甲基-2-羟基苯丙酮; 芳族磺酰氯, 例如 2-萘磺酰氯; 和光敏酮, 例如 1-苯基-1, 2-丙二酮-2-(乙氧基羰基) 酮或二苯甲酮衍生物。二苯甲酮衍生物及其制备方法为本领域所熟知, 例如美国专利 No. 6, 207, 727 (Beck 等人) 中所述。示例性的二苯甲酮衍生物包括对称二苯甲酮(如二苯甲酮、4, 4'-二甲氧基二苯甲酮、4, 4'-二苯氧基二苯甲酮、4, 4'-二苯基二苯甲酮、4, 4'-二甲基二苯甲酮、4, 4'-二氯二苯甲酮); 不对称二苯甲酮(如氯二苯甲酮、乙基二苯甲酮、苯甲酰基二苯甲酮、溴二苯甲酮); 和可自由基聚合的二苯甲酮(如丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮)。二苯甲酮本身成本低廉, 如果成本为考虑因素则它是优选的。如果担心残余气味或挥发物, 则可共聚的二苯甲酮可以是可用的, 并对于那些应用可以是优选的, 因为它们在固化过程中变得共价掺入组合物中。可用的可共聚光引发剂的例子在例如美国专利 No. 6, 369, 123 (Stark 等人)、No. 5, 407, 971 (Everaerts 等人) 和 No. 4, 737, 559 (Kellen 等人) 中公开。共聚光交联剂要么直接生成自由基, 要么夺取氢原子生成自由基。夺氢型光交联剂的例子包括(例如) 基于二苯甲酮、苯乙酮、蒽醌等的那些。适宜的夺氢型可共聚交联化合物的实例包括不含芳族邻位羟基的单烯键式不饱和芳族酮单体。合适的自由基生成共聚交联剂的例子包括但不限于选自以下的那些: 4-丙烯酰氧基二苯甲酮 (ABP)、对丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮和对-N-(甲基丙烯酰氧基乙基)-氨基甲酰基乙氧基二苯甲酮。对于热和辐射诱导的聚合反应, 按单体的总重量计, 引发剂的存在量均为约 0.05 重量% 至约 5.0 重量%。

[0097] 自由基聚合性混合物可以仅含有氨基甲酸酯基或脲基反应性低聚物以及自由基

聚合性硅氧烷基链段共聚物,或它们可以含有另外的单体或反应性低聚物。如本文所用,另外的单体或反应性低聚物统称为烯键式不饱和材料。此类单体的例子包括(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、 α -烯烃和乙烯基化合物(例如,乙烯基酸、丙烯腈、乙烯基酯、乙烯基醚、苯乙烯)和烯键式不饱和低聚物。在某些情况下,可使用不止一种类型的额外单体。

[0098] 可用的(甲基)丙烯酸酯的实例包括烷基(甲基)丙烯酸酯和芳族(甲基)丙烯酸酯。(甲基)丙烯酸烷基酯单体是其中烷基具有1至约20个碳原子(如,3至18个碳原子)的(甲基)丙烯酸烷基酯单体。适用的丙烯酸酯单体包括(例如)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯和丙烯酸十二烷基酯。相应的甲基丙烯酸酯也是可用的。一个芳族(甲基)丙烯酸酯的例子为丙烯酸苄酯。

[0099] 可用的(甲基)丙烯酰胺的例子包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和取代的(甲基)丙烯酰胺,例如N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基丙基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基乙基丙烯酰胺和N,N-二乙基氨基乙基甲基丙烯酰胺。

[0100] 可用作额外单体的 α -烯烃一般包括具有6个或更多个碳原子的此类物质。少于6个碳原子的 α -烯烃往往挥发性过高,而不方便在环境反应条件下处理。合适的 α -烯烃包括(例如)1-己烯、1-辛烯、1-癸烯等等。

[0101] 可用的乙烯基化合物的例子包括:乙烯基酸类,例如丙烯酸、衣康酸、甲基丙烯酸;丙烯腈类,例如丙烯腈和甲基丙烯腈;乙烯基酯类,例如乙酸乙烯酯和羧酸(例如新癸酸、新壬酸、新戊酸、2-乙基己酸或丙酸)的乙烯基酯;乙烯基醚类,例如烷基乙烯基醚;和苯乙烯类,例如苯乙烯或乙烯基甲苯。其他可用的乙烯基化合物包括N-乙烯基己内酰胺、偏二氯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺和马来酸酐。对于一些用途,例如电子应用,可能有利的是包含无酸性基团的乙烯基化合物。

[0102] 可用于与氨基甲酸酯基反应性低聚物共聚的烯键式不饱和低聚物的例子包括,例如,烯键式不饱和有机硅低聚物,如在PCT公布号W094/20583中所述,以及具有相对较高的玻璃化转变温度的大分子单体,如美国专利No. 4, 554, 324 (Husman 等人)中所述。

[0103] 如果需要,反应混合物还可包含一种或多种交联剂。交联剂用于增加共聚物的分子量和强度。一般来讲,交联剂是与自由基聚合性组分共聚合的试剂。交联剂可以产生化学交联(例如共价键或离子键)。或者,其可产生热可逆物理交联,所述热可逆物理交联源自例如由于硬链段(即T_g高于室温,通常高于70℃的那些链段)(如美国专利No. 4, 554, 324 (Husman) 的苯乙烯大分子单体)的相分离和/或酸/碱相互作用(即涉及相同聚合物内的官能团或聚合物之间的官能团或聚合物与添加剂之间的官能团的那些相互作用)(如W099/42536中所述的聚合离子交联)所导致的增强域(reinforcing domain)的形成。合适的交联剂也在美国专利No. 4, 737, 559 (Kellen)、No. 5, 506, 279 (Babu 等人)、和No. 6, 083, 856 (Joseph 等人)中公开。交联剂可为光交联剂,当其暴露于紫外线辐射(例如,波长为约250纳米至约400纳米的辐射)时会引起共聚物交联。

[0104] 合适的交联剂的例子包括(例如)多官能烯键式不饱和单体。这种单体包括,例如,二乙烯基芳族化合物、二乙烯基醚、多官能马来酰亚胺、多官能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯等以及它们的混合物。特别可用的为二乙烯基芳族化合物,如二乙烯基苯和多官能(甲基)丙

烯酸酯。多官能(甲基)丙烯酸酯包括三(甲基)丙烯酸酯和二(甲基)丙烯酸酯(即,包含三个或两个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物)。通常使用二(甲基)丙烯酸酯交联剂(即具有两个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物)。可用的三(甲基)丙烯酸酯包括(例如)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸三丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯。可用的二(甲基)丙烯酸酯包括(例如)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化 1,6-己二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯和氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯。

[0105] 当使用时,交联剂是以有效量使用,其中有效量表示足以使压敏粘合剂交联以提供足够的粘结强度而产生与所关注基底的所期望的最终粘合性能的量。通常,交联剂的用量以单体的总量计为约 0.1 份至约 10 份。

[0106] 除了上文所列的反应性添加剂外,任选的非反应性改性添加剂可以与反应性低聚物和任选的其他单体混合,前提条件是它们不会干扰聚合反应。典型的改性剂包括增粘试剂(增粘剂)和增塑试剂(增塑剂),以对形成的粘合剂组合物的粘合性能进行改性。如果使用,那么增粘剂和增塑剂的存在量一般在约 5 重量%至约 55 重量%、约 10 重量%至约 45 重量%或甚至约 10 重量%至约 35 重量%的范围内。

[0107] 可用的增粘剂和增塑剂为常用于粘合剂领域的那些。合适的增粘树脂的例子包括萘烯酚醛树脂、 α -甲基苯乙烯树脂、松香衍生的增粘剂、单体醇、低聚醇、低聚二元醇,以及它们的混合物。可用的增塑树脂的例子包括萘烯酚醛树脂、松香衍生的增塑剂、聚乙二醇,以及它们的混合物。在一些实施例中,增塑剂为肉豆蔻酸异丙酯或聚丙二醇。

[0108] 形成的聚合物组合物还可与另外的压敏粘合剂聚合物共混,以对组合物改性。在一些实施例中,将酸性压敏粘合剂(例如酸性(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂)共混以与有机硅改性的氨基甲酸酯基或脲基粘合剂共聚物上的氨基甲酸酯基或脲基形成酸碱相互作用。聚合物之间的酸碱相互作用为路易斯酸碱型相互作用。路易斯酸碱型相互作用需要一种组分为电子受体(酸),另一种组分为电子供体(碱)。电子供体提供非共用电子对,而电子受体提供可容纳另外的非共用电子对的轨道体系。在此情况中,酸基(通常为添加的(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂聚合物上的羧酸基团)与氨基甲酸酯基或脲基的非共享电子对相互作用。

[0109] 合适的(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂的例子包括由(甲基)丙烯酸烷基酯单体制备的(甲基)丙烯酸酯共聚物,并可包含另外的单体,例如乙烯基单体。此类(甲基)丙烯酸烷基酯单体的例子为其中烷基包含约 4 个碳原子至约 12 个碳原子的那些,并且包括但不限于丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异癸酯,以及它们的混合物。任选地,其他乙烯基单体和烷基(甲基)丙烯酸酯单体(其作为均聚物具有大于 0°C 的 T_g ,如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸异冰片酯、乙酸乙烯酯、苯乙烯等)可与一种或多种低 T_g 的烷基(甲基)丙烯酸酯单体和可共聚酸性单体结合使用,前提是所得的(甲基)丙烯酸酯共聚物的 T_g 小于约 0°C。

[0110] 当(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂为酸性共聚物时,酸性(甲基)丙烯酸酯共聚物通常衍生自占共聚酸性单体约 2 重量%至约 30 重量%、或约 2 重量%至约 15 重量%的酸性单体。可用的酸性单体的例子包括(甲基)丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸等。

[0111] 当使用时,可按照任何合适的量使用外加的压敏粘合剂,以实现所需的组合物性质。例如,外加的压敏粘合剂可以组合物的约 5 重量%至约 60 重量%的量添加。

[0112] 此外,如果需要可添加其他改性剂,例如填料,前提条件是如果整合时此类添加剂不会对最终组合物中所需的性质产生不利影响。填料例如气相二氧化硅、纤维(如玻璃、金属、无机纤维或有机纤维)、炭黑、玻璃或陶瓷小珠/泡、粒子(如金属、无机或有机粒子)、芳族聚酰胺(如以商品名 KEVLAR 得自 DuPont Chemical Company;Wilmington, DE 的那些)等等,可以最多约 30 重量%的量添加。其他添加剂例如染料、惰性流体(如烃油)、颜料、阻燃剂、稳定剂、抗氧化剂、增容剂、抗微生物剂(如氧化锌)、电导体、热导体(如氧化铝、氮化硼、氮化铝和镍粒子)等等,可以一般占组合物总体积的约 1%至约 50%的量共混到这些体系中。

[0113] 可以通过溶剂法、无溶剂法(例如连续无溶剂法,或者在表面上或在模具中进行的聚合)或通过这些方法的组合来制备有机硅改性的氨基甲酸酯基或脲基粘合剂。

[0114] 适于制备有机硅改性的氨基甲酸酯基或脲基粘合剂的一些方法包括非有机硅的氨基甲酸酯基反应性低聚物与自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物和任选的烯键式不饱和材料在反应器中发生自由基聚合反应,形成有机硅改性的氨基甲酸酯基或脲基粘合剂。随后可以从反应釜中移出有机硅改性的氨基甲酸酯基或脲基粘合剂。或者,聚合反应可通过以下方式进行:连续搅拌反应物,将反应物沉积在表面(如,隔离衬片或基底)上或模具中,然后原位聚合混合物。

[0115] 在一些实施例中,已经发现不难将非有机硅的氨基甲酸酯基或脲基反应性低聚物、自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物、另外的单体(如果需要)与引发剂的混合物沉积到表面上,使引发剂活化,并使粘合剂在表面上固化。混合物可含有溶剂,也可不含溶剂。如果使用了溶剂,那么通常干燥固化的粘合剂以除去溶剂。

[0116] 由非有机硅的氨基甲酸酯基或脲基反应性低聚物与自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物聚合形成的粘合剂,可以是压敏粘合剂或热活化粘合剂。一般形成压敏粘合剂。这些压敏粘合剂可用于一系列广泛的应用。通常,压敏粘合剂的玻璃化转变温度(T_g)值为室温(约 20℃)或低于室温。在一些实施例中,有机硅改性的氨基甲酸酯基或脲基粘合剂的 T_g 是 0℃或低于 0℃,或者甚至是 -10℃或低于 -10℃。

[0117] 本发明粘合剂的一个尤其可取的特征是粘合剂的防滑性质。上述粘合剂的“滑移”可以描述为剪切蠕变,即粘合剂置于剪切力作用下时缓慢移动。这一剪切蠕变性质可以使用例如 ASTM D3654/3654M-06 等测试方法来测量。为了测试本发明粘合剂的剪切蠕变性质,对测试方法 ASTM D3654/3654M-06 作了修改。按照一般的测试方法程序,但是:剪切力由 300 克的重物而非 1000 克的重物提供;测试温度是 40℃而非 23℃;并且用十六烷接触角大于或等于 55°的基底代替不锈钢基底。选择接触角相对较大的基底来模拟例如粘合剂难以粘着的处理过的表面。本发明的粘合剂通过了剪切蠕变测试,这表明当根据上文所述的修改过的测试方法 ASTM D3654/3654M-06 测试时,在重块作用了 60 分钟后,粘合剂表现出屈服滑移小于 1 毫米位移量的剪切强度。

[0118] 未如本发明中所述进行有机硅改性的许多聚氨基甲酸酯基和聚脲基压敏粘合剂

不能通过上述的剪切蠕变测试。因此,意外的结果是,将反应性“增滑剂”添加到粘合剂中可以产生具有这些防滑性质并保留了在此描述的其他期望的粘合剂性质的粘合剂。

[0119] 除了期望的剥离强度、剪切强度和防滑性质外,本发明粘合剂可以具有的期望的粘合剂性质是诸如光学清晰度、自润湿性和可移除性之类特征。

[0120] 所述压敏粘合剂通常为光学透明的。可使用光学透明的粘合剂制备一系列广泛的光学制品。此类制品可包括光学膜、基底或这两者。此类用途包括信息显示器、窗用覆盖物、图形制品等等。

[0121] 这些粘合剂通常是自润湿并且可移除的。粘合剂表现出强贴合性,从而允许它们自发地润湿基底。表面性质还允许反复地粘合粘合剂和从基底上移除,以便重新定位或重新加工。粘合剂的强内聚强度赋予了它们结构完整性,除了持久可移除性外,还可限制冷流性以及赋予耐高温性。在一些实施例中,粘合至玻璃基底的粘合剂涂布制品的初始可移除性(如以下实例部分中所述的 90° 剥离粘着力测试所测得)不大于 2.9 牛顿 / 分米(75 克 / 英寸)。在室温下老化一周后,如以下实例部分中所述的 90° 剥离粘着力测试所测得的可移除性不超过 7.7 牛顿 / 分米(200 克 / 英寸)。在其他实施例中,在室温下老化至少一周后,如以下实例部分中所述的 90° 剥离粘着力测试所测得的可移除性不超过 15.4 牛顿 / 分米(400 克 / 英寸)、7.7 牛顿 / 分米(200 克 / 英寸)或甚至 3.9 牛顿 / 分米(100 克 / 英寸)。

[0122] 其中自润湿性和可移除性特征尤为重要的示例性粘合剂制品包括(例如):大幅面制品,例如图形制品和保护膜;以及信息显示器件。

[0123] 大幅面图形制品或保护膜通常包括背衬压敏粘合剂的薄聚合物膜。这些制品可能难以处理和施加至基底的表面上。大幅面制品可通过有时被称为“润湿”的应用处理施加至基底的表面上。润湿应用处理包括将液体(通常为水 / 表面活性剂溶液)喷洒至大幅面制品的粘合剂侧,可选地喷洒至基底表面上。液体暂时降低了压敏粘合剂的粘性,因此安装者可以处理、滑动并重新定位大幅面制品,使其处于基底表面上的所需位置中。如果自身粘附或过早地粘附到基底的表面上,那么液体还允许安装者拉开大幅面制品。将液体施加至粘合剂上还可通过在基底表面上的良好粘附力建立的同时提供光滑、无气泡的外观,从而改善安装的大幅面制品的外观。

[0124] 大幅面保护膜的例子包括窗膜,例如阳光控制膜、防碎膜、装饰膜等。在某些情况下,膜可为多层膜,例如多层 IR 膜(即红外反射性膜),例如具有选择性透射率的微层膜,例如美国专利 5,360,659 (Arends 等人)中所述的光学透明但红外反射的膜。

[0125] 虽然润湿应用处理已成功应用于许多情况,但它是耗时而又繁琐的过程。对于安装大幅面图形制品,“干燥”应用处理通常是理想的。自润湿和可移除的粘合剂可通过干燥安装方法涂覆。制品可容易地粘附至大的基底,因为它们是自润湿的,根据需要还可容易地移除和重新定位。

[0126] 在其他应用中,例如信息显示器件,不能使用润湿应用处理。信息显示器件的例子包括具有各种显示区域构型的器件,包括液晶显示器、等离子显示器、前投和背投显示器、阴极射线管和标牌。此类显示区域构型可用于多种便携式和非便携式信息显示器件,包括个人数字助理、移动电话、触感屏、手表、汽车导航系统、全球定位系统、测深仪、计算器、电子书、CD 或 DVD 播放器、投影电视屏、电脑显示器、笔记本电脑显示器、仪器仪表、仪表板面罩、标牌例如图形显示器(包括室内和室外图形、保险杠贴纸等)、反射片材等。

[0127] 应用中的信息显示器件多种多样,包括有照明和无照明的器件。其中许多器件利用粘合剂制品(例如带粘合剂涂层的膜)作为它们构造的一部分。常用于信息显示器件的一种粘合剂制品为保护膜。此类膜常用在需要频繁处理或具有暴露的观察表面的信息显示器件上。

[0128] 在一些实施例中,本发明的粘合剂可用于将此类膜粘附至信息显示器件,因为此粘合剂具有光学清晰度、自润湿性和可移除性。粘合剂的光学清晰度性质允许透过粘合剂无干扰地察看信息。自润湿性和可移除性特征允许将膜容易地涂覆至显示器表面,在组装过程中根据需要移除和重新加工,以及在信息显示器件的工作寿命中移除和更换。

[0129] 在一些实施例中,所述粘合剂具有微结构化表面。可以通过将粘合剂表面与微结构化的隔离衬片或压印工具接触来赋予表面以微结构。

[0130] 上述有机硅改性的氨基甲酸酯基或脲基粘合剂可以用来形成粘合剂制品,在这些制品中,粘合剂存在于基底表面的至少一部分上。由于这些粘合剂的一些可取的性质,有多种粘合剂制品适合于众多用途,包括例如光学、电子和医疗用途。

[0131] 使用反应性低聚物代替低分子量单体生成压敏粘合剂聚合物,可使聚合反应后聚合物不含挥发性的未反应材料和其他低分子量杂质。残余的单体和低分子量杂质在某些应用中可能存在问题,例如医学和电子应用中。在医学和电子应用中,残余单体和杂质可产生(例如)不良气味或可能对它们接触的基底/制品(如硬盘驱动器)造成污染。

[0132] 可以将粘合剂或在聚合反应时形成粘合剂的反应性混合物涂覆到基底上,以形成各种粘合剂制品。例如,可将粘合剂涂覆到膜或片材产品(如装饰性产品、反射性产品和图像产品)、标签材料、条带背衬(如聚合膜、金属膜、纸张、皱纹纸、泡沫等等)、隔离衬片等等上。基底可以为任何合适类型的材料,具体取决于所需应用。

[0133] 粘合剂可通过连续或间歇工艺形成膜或涂层。间歇工艺的例子为:将粘合剂的一部分布置在要粘附膜或涂层的基底和能够释放粘合剂膜或涂层的表面之间,以形成复合结构。然后可在足够的温度和压力下压缩此复合结构,在冷却后形成所需厚度的粘合剂涂层或膜。或者,可在两个释放表面之间压缩粘合剂,并冷却形成可用于层合应用的粘合剂转移条带。

[0134] 连续形成方法包括从薄膜模具拉出粘合剂,随后将拉出的粘合剂与移动的塑料幅材或其他合适的基底接触。相关的连续方法涉及从薄膜模具挤出粘合剂及共挤出的背衬材料,然后冷却该层状产品,以形成粘合剂条带。其他连续形成方法包括让粘合剂直接接触快速移动的塑料幅材或其他合适的预成型基底。通过这种方法,使用具有柔性模唇的模具(例如旋转式杆模)将粘合剂涂覆到移动的预成型幅材上。通过这些连续方法中的任何方法形成后,可通过使用直接方法(如冷却辊或水浴)和间接方法(如空气或气体喷射)骤冷,使粘合剂膜或层硬化。

[0135] 也可使用溶剂型方法涂覆粘合剂。例如,可通过例如刮涂、辊涂、凹版涂布、棒涂、帘式涂布和气刀涂布等方法涂覆粘合剂。也可通过已知的方法印刷粘合剂混合物,例如丝网印刷或喷墨印刷。然后干燥涂覆的溶剂型粘合剂以除去溶剂。通常,让涂覆的溶剂型粘合剂经受高温,例如由烘箱提供的高温,以加快粘合剂的干燥。

[0136] 在一些实施例中,可能有利的是赋予粘合剂的一个或两个主表面以微结构化表面。可能有利的是,在粘合剂的至少一个表面上具有微结构化表面,以有助于使空气在层合

期间逸出。如果在粘合剂层的一个或两个表面上具有微结构化表面是所需的,那么可将粘合剂涂层或层设置在微结构化的工具或衬片上。可将粘合剂或在聚合时形成粘合剂的反应混合物置于工具或衬垫上。然后可移除衬片或工具使具有微结构化表面的粘合剂层暴露。当层合时,由于粘合剂润湿表面,在粘合剂表面上的微结构可随时间推移而消失。当粘合剂在光学构造中使用时(其中残余微结构可妨碍该光学构造的光学性质),这是特别合乎需要的。

[0137] 粘合剂层的厚度往往为至少约 1 微米、至少 5 微米、至少 10 微米、至少 15 微米或至少 20 微米。该厚度通常不大于约 200 微米、不大于约 175 微米、不大于约 150 微米或不大于约 125 微米。例如,厚度可为 1 至 200 微米、5 至 100 微米、10 至 50 微米、20 至 50 微米或 1 至 15 微米。

[0138] 所述压敏粘合剂通常为光学透明的。可使用光学透明的粘合剂制备一系列广泛的光学制品。此类制品可包括光学膜、基底或这两者。此类用途包括信息显示器、窗用覆盖物、图形制品等等。

[0139] 本发明提供了包括光学膜以及与光学膜的至少一个主表面相邻的压敏粘合剂层的制品。这些制品还可包括另一基底(例如,永久或暂时附着于压敏粘合剂层)、另一粘合剂层或者它们的组合。如本文所用,术语“相邻的”可用于指直接接触的或由一个或多个层分开的两层。通常,相邻的层是直接接触的。

[0140] 在一些实施例中,所得制品可以为光学元件或可用于制备光学元件。如本文所用,术语“光学元件”指具有光学效应或光学应用的制品。光学元件可用于例如电子显示器、建筑应用、传输应用、投影应用、光子学应用和图形应用。合适的光学元件包括但不限于屏幕或显示器、阴极射线管、偏光器、反射器等。

[0141] 可在制品中使用任何合适的光学膜。如本文所用,术语“光学膜”指可用于产生光学效应的膜。光学膜通常为含聚合物的膜,其可以为单层或多层的。光学膜为柔性的,并且可具有任何合适的厚度。光学膜对电磁波谱的某些波长(如电磁波谱的可见区、紫外区或红外区的波长)通常为至少部分透射的、反射的、抗反射的、偏振的、光学透明的或漫射的。示例性光学膜包括(但不限于)可视镜膜、彩色镜膜、日光反射膜、红外反射膜、紫外反射膜、反射偏光膜(例如增亮膜和反射式偏光增亮膜)、吸收偏光膜、光学透明膜、着色膜、防窥膜(例如光准直膜)、含有微结构以产生光学效应的膜、防反射膜以及呈现三维效果的膜。

[0142] 在一些实施例中,光学膜具有涂层。通常,将涂层用于增强膜的功能,或为膜提供另外的功能。涂层的例子包括(例如)硬涂层、防雾涂层、防刮涂层、防窥涂层或它们的组合。在例如触摸屏传感器、显示屏、图形应用等应用中,诸如硬涂层、防雾涂层和提供增强耐久性的防刮涂层等涂层是可取的。防窥涂层的例子包括(例如)模糊的或雾状的涂层,以得到遮蔽视线的或百叶式的膜从而限制视角。

[0143] 某些光学膜具有多层,例如含聚合物的材料(如含或不含染料的聚合物)的多层,或含金属的材料和聚合物材料的多层。某些光学膜具有折射率不同的聚合物材料的交替层。其他光学膜具有交替的聚合物层和含金属层。示例性的光学膜在以下专利中有所描述:美国专利 No. 6, 049, 419 (Wheatley 等人);美国专利 No. 5, 223, 465 (Wheatley 等人);美国专利 No. 5, 882, 774 (Jonza 等人);美国专利 No. 6, 049, 419 (Wheatley 等人);美国专利 No. RE34, 605 (Schrenk 等人);美国专利 No. 5, 579, 162 (Bjornard 等人)和美国专利

No. 5, 360, 659 (Arends 等人)。

[0144] 所形成的上述粘合剂制品可以贴附于各种各样的粘附体表面。粘附体表面可以含有聚合材料、玻璃材料、陶瓷材料、含金属材料(例如金属或金属氧化物),或它们的组合。粘附体表面可以包括多个材料层,例如支承层、底涂层、硬涂层、装饰设计等等,或者可以经过表面处理以使其抗擦伤。上述粘附体表面可能难以使粘合剂粘着,并且多半会发生粘合剂滑移。这类表面的实例包括例如具有较大接触角的显示器表面以及汽车和其他运输车辆的涂漆表面。

[0145] 示例性粘附体表面包括(但不限于)电子显示器(例如液晶显示器或阴极射线管)的外表面、窗或玻璃窗的外表面、光学元件(例如反射器、偏光器、衍射光栅、反射镜或透镜)的外表面、另一种膜(例如装饰膜或另一种光学膜)等。

[0146] 聚合物粘附体表面的代表性实例包括含有下列物质的表面:聚碳酸酯、聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯)、聚氨基甲酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯(例如聚甲基丙烯酸甲酯)、聚乙烯醇、聚烯烃(例如聚乙烯和聚丙烯)、聚氯乙烯、聚酰亚胺、三醋酸纤维素、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等等。

[0147] 在一些实施例中,粘合剂制品也可以包括第二基底。通常,如果存在的话,第二基底是一种隔离衬片,用以保护粘合剂表面。可以移除隔离衬片,从而将粘合剂制品粘附于粘附体表面(即,隔离衬片的移除暴露出随后可粘结于粘附体表面的粘合剂层表面)。可使用任何合适的隔离衬片。示例性的隔离衬片包括由纸张(例如牛皮纸)或聚合物材料(例如,聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯、乙烯-醋酸乙烯、聚氨酯、聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯,等等)制备的那些。至少某些隔离衬片涂覆有隔离剂层,例如含有机硅的材料或含碳氟化合物的材料。示例性的隔离衬片包括(但不限于)可以商品名“T-30”和“T-10”购自 CP Film(Martinsville, Va.) 的衬垫,所述衬垫在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上具有有机硅隔离涂层。所述衬垫可在其表面上具有微结构,这使得所述粘合剂能够在粘合剂层表面上形成微结构。然后可移除衬片使具有微结构化表面的粘合剂层暴露。

[0148] 本发明包括如下实施例。

[0149] 其中一些实施例是粘合剂组合物。第一实施例包括粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含:自由基聚合性混合物的反应产物,所述自由基聚合性混合物包含:自由基聚合性氨基甲酸酯基或脲基低聚物;自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物;以及引发剂,其中所述粘合剂包括压敏粘合剂。

[0150] 实施例 2 是根据实施例 1 的粘合剂,还包含选自下列物质的添加剂:增塑剂、增粘剂、压敏粘合剂或它们的组合。

[0151] 实施例 3 是根据实施例 2 的粘合剂,其中所述添加剂包含(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂。

[0152] 实施例 4 是根据实施例 1 至 3 中任一实施例的粘合剂,其中所述引发剂包含光引发剂。

[0153] 实施例 5 是根据实施例 1 至 4 中任一实施例的粘合剂,其中所述自由基聚合性氨基甲酸酯基或脲基低聚物包含至少一种 X-B-X 反应性低聚物,其中 X 包括烯键式不饱和基团,并且 B 包括非有机硅的脲基链段单元。

[0154] 实施例 6 是根据实施例 5 的粘合剂,其中所述非有机硅的脲基链段单元包含至少

一个脲基和至少一个氧化亚烷基。

[0155] 实施例 7 是根据实施例 1 至 4 中任一实施例的粘合剂,其中所述自由基聚合性氨基甲酸酯基或脲基低聚物包含至少一种 X-A-D-A-X 反应性低聚物,其中 X 包括烯键式不饱和基团,D 包括非有机硅单元,并且 A 包括氨基甲酸酯连接基团。

[0156] 实施例 8 是根据实施例 7 的粘合剂,其中 D 包括氧化亚烷基。

[0157] 实施例 9 是根据实施例 1 至 8 中任一实施例的粘合剂,其中所述粘合剂是光学透明的粘合剂。

[0158] 实施例 10 是根据实施例 1 至 9 中任一实施例的粘合剂,其中所述粘合剂是自润湿并且可移除的粘合剂。

[0159] 实施例 11 是实施例 1 至 10 中任一实施例的粘合剂,其中所述粘合剂是微结构化的粘合剂。

[0160] 实施例 12 是根据实施例 1 至 11 中任一实施例的粘合剂,其中所述自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物包含具有至少一个自由基聚合性(甲基)丙烯酸酯基的硅氧烷基链段共聚物。

[0161] 实施例 13 是根据实施例 12 的粘合剂,其中所述硅氧烷基链段共聚物包含至少一个聚二甲基硅氧烷基链段和至少一个氧化亚烷基链段。

[0162] 实施例 14 是根据实施例 1 至 13 中任一实施例的粘合剂,其中所述硅氧烷基链段共聚物包含至少两个自由基聚合性(甲基)丙烯酸酯基。

[0163] 实施例 15 是根据实施例 1 至 14 中任一实施例的粘合剂,其中当根据修改过的测试方法 ASTM D3654/3654M-06 测试时,在重块作用了 60 分钟后,所述粘合剂表现出屈服滑移小于 1 毫米位移量的剪切强度,其中 ASTM D3654/3654M-06 通过用在 300 克重、40℃条件下的十六烷接触角大于或等于 55° 的表面取代在 1000 克重、23℃条件下的不锈钢基底进行修改的。

[0164] 在各实施例中的是粘合剂制品。实施例 16 包括一种粘合剂制品,所述粘合剂制品包括:压敏粘合剂,所述压敏粘合剂包含:自由基聚合性混合物的反应产物,所述自由基聚合性混合物包含:自由基聚合性氨基甲酸酯基或脲基低聚物;自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物;和引发剂;以及基底。

[0165] 实施例 17 是根据实施例 16 的粘合剂制品,所述粘合剂制品还包含(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂。

[0166] 实施例 18 是根据实施例 16 至 17 中任一实施例的粘合剂制品,其中所述引发剂包含光引发剂。

[0167] 实施例 19 是根据实施例 16 至 18 中任一实施例的粘合剂制品,其中所述自由基聚合性氨基甲酸酯基或脲基低聚物包含至少一种 X-B-X 反应性低聚物,其中 X 包括烯键式不饱和基团,并且 B 包括非有机硅的脲基链段单元。

[0168] 实施例 20 是根据实施例 19 的粘合剂制品,其中所述非有机硅的脲基链段单元包含至少一个脲基和至少一个氧化亚烷基。

[0169] 实施例 21 是根据实施例 16 至 18 中任一实施例的粘合剂制品,其中所述自由基聚合性氨基甲酸酯基或脲基低聚物包含至少一种 X-A-D-A-X 反应性低聚物,其中 X 包括烯键式不饱和基团,D 包括非有机硅单元,并且 A 包括氨基甲酸酯连接基团。

[0170] 实施例 22 是根据实施例 21 的粘合剂制品,其中 D 包括氧化亚烷基。

[0171] 实施例 23 是根据实施例 16 至 22 中任一实施例的粘合剂制品,其中所述粘合剂是光学透明的粘合剂。

[0172] 实施例 24 是根据实施例 16 至 23 中任一实施例的粘合剂制品,其中所述粘合剂是自润湿并且可移除的粘合剂。

[0173] 实施例 25 是实施例 16 至 24 中任一实施例的粘合剂制品,其中所述粘合剂是微结构化的粘合剂。

[0174] 实施例 26 是根据实施例 16 至 25 中任一实施例的粘合剂制品,其中所述自由基聚合性硅氧烷基链段共聚物包含具有至少一个自由基聚合性(甲基)丙烯酸酯基的硅氧烷基链段共聚物。

[0175] 实施例 27 是根据实施例 26 的粘合剂制品,其中所述硅氧烷基链段共聚物包含至少一个聚二甲基硅氧烷基链段和至少一个氧化亚烷基链段。

[0176] 实施例 28 是根据实施例 26 至 27 中任一实施例的粘合剂制品,其中所述硅氧烷基链段共聚物包含至少两个自由基聚合性(甲基)丙烯酸酯基。

[0177] 实施例 29 是根据实施例 16 至 28 中任一实施例的粘合剂制品,其中所述基底是条带背衬、膜、片材或隔离衬片。

[0178] 实施例 30 是根据实施例 29 的粘合剂制品,其中所述膜包括光学活性膜,所述光学活性膜包括可视镜膜、彩色镜膜、日光反射膜、扩散膜、红外反射膜、紫外反射膜、反射偏光膜如增亮膜或反射式偏光增亮膜、吸收偏光膜、光学透明膜、着色膜、防窥膜如光准直膜、抗反射膜,或呈现三维效果的膜。

[0179] 实施例 31 是根据实施例 30 的粘合剂制品,其中所述光学活性膜包括带涂层的膜,其中所述涂层包括硬涂层、防雾涂层、防刮涂层、防窥涂层或它们的组合。

[0180] 实例

[0181] 这些实例仅仅是说明性的,并且不旨在限制所附的权利要求的范畴。除非除非另外指明,实例以及说明书的以下部分及权利要求书中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。除非另外指明,否则所用的溶剂和其他试剂均得自 Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin)。

[0182] 缩写表

[0183]

<u>缩写或商品名</u>	<u>说明</u>
MAcEPE	如 WO2009085662 中所述的 8k MW 甲基丙烯酸酯化的扩链聚醚
CN9018	可从宾夕法尼亚州埃克斯顿(Exton, PA)的沙多玛公司(Sartomer

[0184]

	Company)以“CN 9018”商购获得的低 Tg 氨基甲酸酯丙烯酸酯
CN9002	可从宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司以“CN 9002”商购获得的低 Tg 氨基甲酸酯丙烯酸酯
PSA-1	IOA/MA/AA, 丙烯酸异辛酯/甲基丙烯酸/丙烯酸单体的近似比率为 58/35/7 的共聚物 PSA 在乙酸乙酯中的压敏粘合剂溶液(按重量计 26%的固体), 如美国专利 RE 24,906 (Ulrich) 中所述制备。
IPM	肉豆蔻酸异丙酯增塑剂, 来自新泽西州帕特森(Paterson, New Jersey)的利普化工有限公司(Lipo Chemical, Inc.)的 Liponate IPM。
CS3509	可从俄亥俄州哥伦布(Columbus, Ohio)的迈图高新材料公司(Momentive Performance Materials)以“COAT-O-SIL 3509”商购获得的丙烯酸酯化的有机硅聚醚共聚物
TR2200N	可从德国埃森的赢创公司以“TEGO RAD 2200N”商购获得的丙烯酸酯化的有机硅聚醚共聚物。
Eb350	可从新泽西州伍德兰帕克(Woodland Park, New Jersey)的赛特克公司(Cytek)以“EBECRYL 350”商购获得的丙烯酸酯化有机硅聚醚共聚物。
PET	以商品名“Dupont 617”得到的厚度为 127 微米(5 密耳)的由聚对苯二甲酸乙二醇酯构成的 UV 激发的聚酯膜。
光引发剂-1	可从纽约州霍所恩(Hawthorne, NY)的汽巴公司(Ciba)以“DAROCUR 4265”商购获得的光引发剂。
抗氧化剂-1	可从纽约州霍所恩的汽巴公司以“IRGANOX 1035”商购获得的抗氧化剂。
Si 弹性体 PSA	从宾夕法尼亚州莫里斯维尔(Morrisville, Pennsylvania)的盖勒斯特有限公司(Gelest Inc.)得到的铂催化的 DMS-V46。

[0185] 制剂表

[0186]

实例	制剂
C1	MAcEPE/IPM/PSA-1 (50/25/25)
C2	Si 弹性体 PSA
C3	CN9018/CN9002/PSA-1/IPM (40/40/10/10)
C4	CN9018/CN9002 (50/50)
C5	CN9002/PSA-1 (95/5)
C6	MAcEPE/PSA-1 (70/30)
E1	CN9018/CN9002/CS3509 (75/15/10)
E2	CN9018/CN9002/CS3509/PSA-1 (60/10/10/20)
E3	CN9018/CN9002/CS3509/PSA-1/IPM (60/10/10/10/10)
E4	CN9002/CS3509/PSA-1 (70/10/20)
E5	MAcEPE/CS3509 (90/10)
E6	9018/CS3509 (90/10)
E7	9018/TR2200N (90/10)

[0187]

E8	9018/Eb350 (90/10)
----	--------------------

[0188] 测试方法

[0189] 剪切蠕变测试

[0190] 这是测试方法 ASTM D3654/3654M-06 的修改形式。按照一般的测试方法程序,但是:剪切力由 300 克的重物而非 1000 的克重物提供;测试温度是 40℃而非 23℃;并且用具有各种十六烷接触角的基底代替不锈钢基底。对于通过剪切蠕变测试的粘合剂而言,当根据上文所述的修改过的测试方法 ASTM D3654/3654M-06 测试时,在重块作用了 60 分钟后,粘合剂须表现出屈服滑移小于 1 毫米位移量的剪切强度。1 毫米或超过 1 毫米的滑移则导致测试失败。

[0191] 90° 剥离粘着力

[0192] 将 51 微米(2 密耳)厚的 PET 膜上的 51 微米(2 密耳)厚的粘合剂涂层切成 2.54 厘米×15 厘米的条带。然后,用 2 千克的辊在条带上辗压一次,将各条带粘附至 6.2 厘米×23 厘米的用溶剂清洗过的干净玻璃试样块。将粘合的组件在室温下放置约一分钟,用具有 90° 剥离测试组件的 IMASS 滑动/剥离测试仪(SP2000 型,从 Instrumentors Inc., Strongsville, OH 商购获得)以 2.3 米/分钟(90 英寸/分钟)的速率在 5 秒的数据采集时间内测试 90° 剥离粘着力。测试了三个样品;记录的剥离粘着力值是得自所有三个样品的剥离粘着力值的平均值。测量数据以克/英寸宽度为单位,并转换成牛顿/分米(N/dm)。

[0193] 十六烷接触角测试

[0194] 这一接触角测试在清洁、干燥并且最小尺寸为 50mm×100mm 的样品上进行。这些测试是使用由瑞典的费博系统公司(Fibo Systems AB, Sweden)制造的 PGX 型接触角测试装置,以装满十六烷(>99% 纯)的贮存器执行。试样放在计量器之下的平坦表面上,按压“PUMP”按钮并且所述计量器自动分配并释放 1 滴十六烷。在分配滴液后,“Measure”按钮被敲击,于是接触角值显示。

[0195] 制剂和样品制备

[0196] 所有样品都是使用以下程序制备,比较例 C2 除外:

[0197] 所有组分以指定的固体重量百分比添加到各混合物中。使用乙酸乙酯和异丙醇(1:1)将各混合物稀释到 35% 固含量。另外,向各混合物中添加按固体重量计 2% 的光引发剂-1 和按固体重量计 0.3% 的抗氧化剂-1。在带有刀模和大理石床的手动刮涂机上,将所得的混合物浇注到 PET 上,达到适于对样品执行测试的厚度。样品在 70℃下干燥 10 分钟,随后在氮气吹扫后的气氛中,以每分钟 50 英尺的传送带速度在 600 瓦/厘米的 Fusion H 灯下进行固化。使用上述测试方法作了剪切蠕变测试和与玻璃的 90° 剥离粘着力测试。

[0198] 比较例 C1:

[0199] MAcEPE/IPM/PSA-1 (50/25/25)

[0200] 比较例 C2:

[0201] 涂布固含量在 40% 范围内的 Si 弹性体 PSA 的庚烷和甲基乙基酮溶液,并在 115℃下干燥并固化 3 分钟。使用上述测试方法进行剪切蠕变测试和与玻璃的 90° 剥离粘着力测试。

[0202] 比较例 C3:

- [0203] CN9018/CN9002/PSA-1/IPM(40/40/10/10)
- [0204] 比较例 C4:
- [0205] CN9018/CN9002(50/50)
- [0206] 比较例 C5:
- [0207] CN9002/PSA-1(95/5)
- [0208] 比较例 C6:
- [0209] MAcEPE/PSA-1(70/30)
- [0210] 实例 1:
- [0211] CN9018/CN9002/CS3509(75/15/10)
- [0212] 实例 2:
- [0213] CN9018/CN9002/CS3509/PSA-1(60/10/10/20)
- [0214] 实例 3:
- [0215] CN9018/CN9002/CS3509/PSA-1/IPM(60/10/10/10/10)
- [0216] 实例 4:
- [0217] CN9002/CS3509/PSA-1(70/10/20)
- [0218] 实例 5:
- [0219] MAcEPE/CS3509(90/10)
- [0220] 实例 6:
- [0221] CN9018/CS3509(90/10)
- [0222] 实例 7:
- [0223] CN9018/TR2200N(90/10)
- [0224] 实例 8:
- [0225] CN9018/Eb350(90/10)
- [0226] 样品测试
- [0227] 各种 PSA 制剂的剪切蠕变测试和 90° 的剥离粘着力测试结果示于表 1 中。
- [0228] 表 1

[0229]

实例	从玻璃 90°剥离 (N/dm)	剪切蠕变测试**
C1	2.9	失败
C2	*	通过
C3	1.3	失败
C4	1.0	失败
C5	1.5	失败
C6	5.4	失败
E1	0.8	通过
E2	1.5	通过
E3	0.9	通过
E4	0.5	通过
E5	0.2	失败
E6	0.5	通过
E7	0.3	通过
E8	0.1	通过

[0230] * 太低而无法获得可测值。

[0231] ** 在显示器基板上进行的剪切蠕变测试，十六烷接触角为 62

[0232] 使用十六烷接触角测试来测试各种显示器基板。使用上述蠕变测试方法对这些表面上的三种 PSA (C1、C2 和 E1) 作了评价。结果在表 2 中示出。

[0233] 表 2

[0234]

显示器表面	十六烷接触角 (度)	蠕变测试 PSA- C1	蠕变测试 PSA- C2	蠕变测试 PSA- E1
1	62.9	失败	通过	通过
2	62.0	失败	通过	通过
3	65.0	失败	失败	失败
4	61.8	失败	通过	通过
5	61.0	通过	通过	通过
6	64.5	失败	失败	失败
7	62.8	失败	通过	通过
8	5.0	通过	通过	通过
9	5.0	通过	通过	通过
10	23.6	通过	通过	通过
11	62.0	失败	通过	通过
12	61.0	失败	通过	通过
13	64.1	失败	通过	通过
14	62.1	失败	通过	通过
15	64.1	通过	通过	通过
16	13.7	通过	通过	通过
17	54.1	通过	通过	通过