



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107001873 B

(45) 授权公告日 2021.06.29

(21) 申请号 201580066150.5

(22) 申请日 2015.12.14

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107001873 A

(43) 申请公布日 2017.08.01

(30) 优先权数据  
62/092,363 2014.12.16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.06.05

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2015/065437 2015.12.14

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02016/100153 EN 2016.06.23

(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 罗伯特·D·魏德  
斯科特·R·迈耶 帕努·K·佐勒

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 牛海军

(51) Int.Cl.  
C09J 7/29 (2018.01)  
C09J 123/08 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 2011105834 A, 2011.06.02

审查员 陈闯

权利要求书1页 说明书11页 附图3页

### (54) 发明名称

具有阻挡层的粘合剂制品

### (57) 摘要

本发明提供了粘合剂制品,该粘合剂制品包括:阻挡层,该阻挡层在环境温度和压力下基本上不可透过氧气;以及热粘结性层,该热粘结性层可以是邻近该阻挡层或与该阻挡层成一体离散层。该粘合剂制品还包括:背衬,该背衬延伸跨过并且联接到该阻挡层;和粘合剂层,该粘合剂层与所述阻挡层相对地延伸跨过并且联接到该背衬。该阻挡层减少或消除增塑剂从粘结密封件迁移到该粘合剂制品中,限制了带材性能随时间推移的劣化。

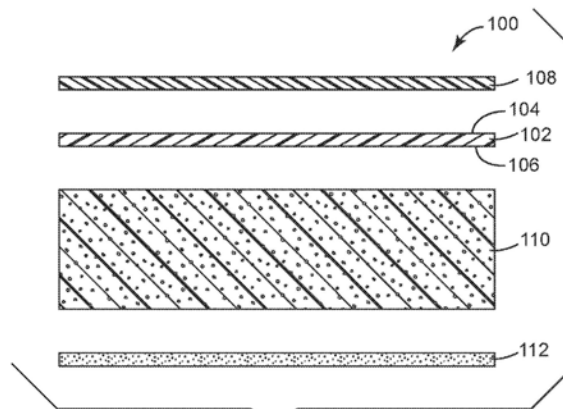


图1

1. 一种粘合剂制品,所述粘合剂制品包括:

阻挡层,所述阻挡层具有相背的第一主表面和第二主表面,所述阻挡层在环境温度和压力下基本上不能够透过氧气,使得所述阻挡层表现出小于 $100\text{cc}/\text{m}^2/\text{天}$ -大气压的氧气透过率,所述透过率是在 $25^\circ\text{C}$ 和零百分比相对湿度下测量的,并且所测量的透过率值被归一化成25微米的总阻挡层厚度;

包含线性低密度聚乙烯的热粘结性层,所述热粘结性层延伸跨过并且联接到所述阻挡层的所述第一主表面,所述热粘结性层具有用于粘结到合适基底的暴露表面;

作为聚合物泡沫层的背衬,所述背衬延伸跨过并且联接到所述阻挡层的所述第二主表面;以及

压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层与所述阻挡层相对地延伸跨过并且联接到所述背衬。

2. 一种粘合剂制品,所述粘合剂制品包括:

阻挡层,所述阻挡层具有相背的第一主表面和第二主表面,其中所述阻挡层是热粘结性的并且在环境温度和压力下基本上不能够透过氧气,使得所述阻挡层表现出小于 $100\text{cc}/\text{m}^2/\text{天}$ -大气压的氧气透过率,所述透过率是在 $25^\circ\text{C}$ 和零百分比相对湿度下测量的,并且所测量的透过率值被归一化成25微米的总阻挡层厚度;

作为聚合物泡沫层的背衬,所述背衬延伸跨过并且联接到所述阻挡层的所述第二主表面;以及

压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层与所述阻挡层相对地延伸跨过并且联接到所述背衬,

其中所述阻挡层包含含有极性基团的聚合物并且包含交联聚合物网络。

3. 根据权利要求1或2所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂层是第一粘合剂层,并且还包括第二粘合剂层,所述第二粘合剂层将所述阻挡层和所述背衬彼此联接。

4. 根据权利要求1所述的粘合剂制品,还包括第一接合层,所述第一接合层接触所述热粘结性层并且设置在所述热粘结性层和所述阻挡层的所述第一主表面之间。

5. 根据权利要求4所述的粘合剂制品,还包括第二接合层,所述第二接合层接触所述阻挡层并且设置在所述阻挡层的所述第二主表面和所述背衬之间。

6. 根据权利要求5所述的粘合剂制品,还包括第二热粘结性层,所述第二热粘结性层接触所述第二接合层并且设置在所述第二接合层和所述背衬之间。

7. 根据权利要求4至6中任一项所述的粘合剂制品,其中至少一个接合层包含聚烯烃和马来酸酐的接枝共聚物。

## 具有阻挡层的粘合剂制品

### 技术领域

[0001] 所提供的粘合剂制品和方法涉及将制品彼此粘结。更具体地,这些粘合剂制品可热粘结到至少一个制品。

### 背景技术

[0002] 泡沫带材常常用于工业密封应用中,诸如密封机动车门侧柱。在典型的应用中,将由热塑性橡胶诸如乙烯-丙烯-二烯-单体 (EPDM) 制成的密封件通过将密封件底涂粘合增进剂,或更优选地,将密封件热熔合到预施加到泡沫带材的一个面的热粘结性膜粘合剂来附接到双面泡沫带材的一个面。早期高性能泡沫带材经常基于丙烯酸压敏粘合剂 (PSA) 和泡沫技术;因为它们的相对高的极性,这些材料显示出至少中等的抗增塑剂渗透性。然而,最近油漆和其它目标基底的配方的变化已经导致技术转向基于合成嵌段共聚物的 PSA,以实现对这些基底的粘附力改善。

[0003] 典型的基于嵌段共聚物的 PSA 含有热塑性弹性体、增粘剂、增塑剂或次要添加剂中的一种或多种,与适当的交联剂组合。根据经验已发现这些组合物在大多数工业粘结应用中给出良好的性能,并且被很好地接受。

### 发明内容

[0004] 增塑剂组分从粘结的橡胶密封件迁移到压敏粘合剂(与增塑剂组分相容)中可扰乱 PSA 配方中前述组分的平衡。当过度增塑时,这些压敏粘合剂在正常使用条件下倾向于发生软化,并且示出对目标基底的粘附力值减小。在一些情况下,迁移的增塑剂可完全透过甚至厚的泡沫芯,并且损害可设置在带材的与粘结的橡胶密封件相反侧的任何粘合剂。

[0005] 增塑剂迁移的征兆可包括:在将带材-密封件构造热老化之后将衬件从粘合剂移除的释放值异常高;由于增塑剂在皮-芯界面积聚,所以基于嵌段共聚物的粘合剂层容易与丙烯酸芯脱粘;在剥离或剪切时压敏粘合剂皮层的内聚破坏;以及压敏粘合剂的抗剪切性损失并且对目标基底的剥离粘附力减小。这些问题在加速测试粘结的橡胶密封件(通常通过热老化)时变得明显。在不将增塑剂隔离的情况下,这些密封件的粘合剂性能在热老化之后可发生显著变化。

[0006] 增塑剂迁移的问题在过去已经通过使用某种阻挡层得以解决,但是这些解决方案是不充分的。例如,一些现有技术构造将粘合剂层设置在增塑剂源和阻挡层之间,因此无法充分保护带材不受增塑剂影响。其它构造掺入了具有阻挡性质的泡沫背衬,这大大减小了使用增塑剂渗透性背衬的自由度,诸如可压缩的开孔背衬。

[0007] 典型的热粘结性密封条带材和它的制备方法的描述可见于美国专利 7,217,455 (Valdez) 中。在这个参考文献中,将单层基于聚烯烃的可热活化的粘合剂层粘结到基于丙烯酸泡沫的带材。可采用各种表面处理方法,诸如涂底漆或电晕处理,以确保在基于聚烯烃的层和基于丙烯酸泡沫的带材之间的良好粘结。然而,如已经描述的,这种类型的构造经常表现出对热粘结的橡胶密封件的增塑剂迁移的抗性不良。

[0008] 本文描述一种解决方案,该解决方案使用具有热粘结性层的泡沫带材,该热粘结性层包括具有对增塑剂的内部阻挡的多层膜。热粘结性层可熔合到热塑性弹性体密封件,以用于工业应用,诸如机动车应用。内部阻挡层防止增塑剂从粘结的橡胶密封件迁移到带材中,从而限制了热老化时带材性能的劣化。防止增塑剂从橡胶密封件迁移是应用带材、安装车身和安装车门的密封件的新兴行业中的重要需求。

[0009] 在第一方面,提供了一种粘合剂制品。该粘合剂制品包括:阻挡层,该阻挡层具有相背的第一主表面和第二主表面,该阻挡层在环境温度和压力下基本上不可透过氧气;热粘结性层,该热粘结性层延伸跨过并且联接到阻挡层的第一主表面;背衬,该背衬延伸跨过并且联接到阻挡层的第二主表面;和粘合剂层,该粘合剂层与阻挡层相对地延伸跨过并且联接到背衬。

[0010] 在第二方面中,提供一种粘合剂制品,包括:阻挡层,该阻挡层具有相背的第一主表面和第二主表面,其中该阻挡层是热粘结性的并且在环境温度和压力下基本上不可透过氧气;背衬,该背衬延伸跨过并且联接到阻挡层的第二主表面;和粘合剂层,该粘合剂层与阻挡层相对地延伸跨过并且联接到背衬。

[0011] 在第三方面中,提供一种制备粘合剂制品的方法,包括:通过共挤出将阻挡层嵌入在一对热粘结性聚合物层之间,其中阻挡膜在环境温度和压力下基本上不可透过氧气;将热粘结性层之一联接到背衬的第一主表面;以及将粘合剂层联接到背衬的与第一主表面相背的第二主表面。

## 附图说明

[0012] 图1是根据第一示例性实施方案的多层粘合剂制品的正视分解横截面图;

[0013] 图2是图1的粘合剂制品在它的层塌缩的情况下的正视横截面图;并且

[0014] 图3是根据第二示例性实施方案的粘合剂制品的正视横截面图。

[0015] 图4是根据第三示例性实施方案的粘合剂制品的正视横截面图。

[0016] 图5是根据第四示例性实施方案的粘合剂制品的正视横截面图。

[0017] 定义

[0018] 如本文所用:

[0019] “环境温度”意指25摄氏度。

[0020] “环境压力”意指在1大气压力下。

## 具体实施方式

[0021] 现通过关于以下说明书中的特定实施方案的说明和示例来描述粘合剂制品。在说明书和附图中重复使用的参考符号旨在表示本公开的相同或类似的特征结构或元件。应当理解,本领域的技术人员可设计出落入本公开原理的范围和实质内的许多其它的修改形式和实施方案。附图未按比例绘制。

[0022] 图1呈现根据一个示例性实施方案的粘合剂制品,该粘合剂制品在本文中由数字100指定,并且为清楚起见以分解图示出。如图所示,粘合剂制品100具有复合配置,该复合配置包括用于各种功能的多个离散层。这些层依次是:热粘结性层108、阻挡层102、背衬110和粘合剂层112。在以下段落中将对这些层中的每一层进行更充分的考察。

[0023] 粘合剂制品100的功能元件是阻挡层102。在一个优选的实施方案中,阻挡层102包含在环境温度和压力下基本上不可透过氧气的聚合物。例如,聚合物优选地表现出小于 $100\text{cc}/\text{m}^2/\text{天}$ -大气压(在下文中表示为“ $\text{cc}/\text{m}^2/\text{d-atm}$ ”)、小于 $60\text{cc}/\text{m}^2/\text{d-atm}$ 、小于 $30\text{cc}/\text{m}^2/\text{d-atm}$ 、小于 $15\text{cc}/\text{m}^2/\text{d-atm}$ 或小于 $5\text{cc}-25\text{m}^2/\text{d-atm}$ 的氧气( $\text{O}_2$ )透过率,其中透过率测量值是在 $25^\circ\text{C}$ 和零百分比相对湿度下取得。氧气透过率的实验测量值可见于例如聚合物手册(Polymer Handbook),第4版,约翰威立有限公司(John Wiley&Sons, Inc.) (1999)中。

[0024] 渗透性测量值是基于具有25微米的标准化的阻挡层厚度的多层阻挡结构来限定。如果 $\text{O}_2$ 渗透性是在其它厚度下确定,那么可基于阻挡层的厚度和/或所使用的阻挡层的数目来对透过性值进行适当的线性调整。在任一种情况下,这些值应归一化成25微米的总阻挡层厚度。通过将氧气透过率值乘以阻挡层厚度对25微米的比率,将这些值归一化为25微米的标准阻挡层厚度。

[0025] 除了基本上不可透过 $\text{O}_2$ 气体之外,阻挡层102还可表现出关于 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ 气体,以及关于能够迁移通过聚合物膜的小分子(特别包括增塑剂)的阻挡性质。

[0026] 这里,氧气透过率(或更广泛地说,对小分子的渗透性)可以是给定材料对常常见于聚合物基底诸如机动车粘结橡胶密封件中的增塑剂的渗透性的有效代替。任选地,阻挡层102包含基本上不可透过给定增塑剂,然而基本上可透过氧气(或某一其它小分子)的材料。在更广泛的实施方案中,粘合剂制品100粘结到含有显著量的给定增塑剂的基底,其中阻挡层102基本上不可透过给定增塑剂。

[0027] 对于可在阻挡层102中使用的材料不存在特别限制。此类材料的非限制性示例包括含有乙烯醇的聚合物诸如乙烯乙烯醇共聚物(EVOH)和聚乙烯醇(PVOH)、聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚酯和尼龙,它们是单独的,或彼此共混,或与另一种聚合物共混。优选地,阻挡层102包含含有乙烯醇的聚合物,诸如EVOH或PVOH,其中EVOH是特别优选的。阻挡层102可优选地包含基本上纯的EVOH,最优选地包含99%或更多的EVOH。然而,还设想到,EVOH可有效地与其它聚合物诸如乙烯乙酸乙烯酯共聚物共混,同时保留它的阻挡性质。

[0028] 合适的聚合物还可包括具有有效的阻挡性质的含有极性基团的聚合物,诸如离聚物。离聚物是具有电中性重复单元和少量离子化单元两者的重复单元的聚合物,离子化单元通常少于15摩尔%,共价键合到聚合物主链作为侧链部分。这意指,大多数离聚物是中性链段和离子化单元的共聚物。此类材料的示例包括基于聚苯乙烯磺酸酯和磺化四氟乙烯的含氟聚合物-共聚物(即,Nafion)。

[0029] 阻挡层102可以任选地包含密度增加的聚合物材料以提供增强的阻挡性质。在一些实施方案中,聚合物材料具有至少 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 、至少 $1.10\text{g}/\text{cm}^3$ 、至少 $1.15\text{g}/\text{cm}^3$ 或至少 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

[0030] 某些实施方案可使用掺入填料的阻挡层102,该填料帮助阻断小分子的透过。例如,阻挡层102可包含聚合物复合物,该聚合物复合物包括优先取向成平行于它的主表面的薄片填料。

[0031] 再次参见图1,阻挡层102具有第一主表面104和与第一主表面104相背的第二主表面106。延伸跨过并且接触阻挡层102的第一主表面104的是热粘结性层108。任选地并且在所示的实施方案中,阻挡层102和热粘结性层108彼此层合。然而,如稍后将描述的,这些层也可彼此以粘合方式或以机械方式联接,同时保持它们各自的功能。

[0032] 热粘结性层108具有用于粘结到合适基底的暴露表面,并且可包括许多合适的热粘结性材料中的任一种。如本文所用,“热粘结性”意指材料层在加热时与一个或多个表面形成粘结,并且所形成的粘结可以在后续加热时释放。与PSA不同,热粘结性材料一般在室温下不具有足以粘结到基底的粘性。与热固性材料不同,由热粘结性材料形成的粘结一般是可逆的。

[0033] 热粘结性材料是本领域的技术人员已知的,并且包括许多热塑性材料中的任一种。合适的热粘结性材料包括织物粘结膜,诸如可购自明尼苏达州圣保罗市的3M公司(3M Company (St. Paul, MN))、马萨诸塞州雪莉的碧美斯有限公司(Bemis Associates (Shirley, MA))、意大利加贾诺的Framis Italia (Framis Italia (Gaggiano, Italy)) 和韩国首尔的Sealon (Sealon (Seoul, Korea)) 的那些。适用作热粘结性层的示例性材料包括聚氨酯、聚酰胺、聚酯、乙烯树脂、乙烯乙酸乙烯酯和聚烯烃诸如聚乙烯、聚丙烯和它们的共混物/共聚物。用于热粘结性层108的特别合适的材料包括线性低密度聚乙烯(LLDPE) 和辛烯的共混物和共聚物,诸如可购自威斯康星州尼纳的碧美斯公司(Bemis Corporation (Neenah, WI))。在一些实施方案中,热粘结性层能够被熔化,使得它可流入到诸如纺织物、非织物和泡沫材料的基底中同时粘结。

[0034] 在一些实施方案中,热粘结性层可包括多个热粘结性层。多个热粘结性层可以各自包含相同或不同的热粘结性组合物。在一些实施方案中,热粘结性层可以根据预期应用的需要而包括附加的非粘合剂层。附加的非粘合剂层可包括,例如,弹性层或结构层(例如,聚合物膜、箔或稀松布)。

[0035] 虽然本文中未示出,但是阻挡层102和热粘结性层108有可能合并成单个整体层。这可通过将图1至图2中所示的4层构造减少至3层构造来显著简化粘合剂制品100的层配置。在一个此类示例中,阻挡层可由高度加载有向层赋予阻挡性质的填料的热粘结性聚合物(诸如聚烯烃)制成。

[0036] 如图1中所示,背衬110延伸跨过并且接触阻挡层102的第二主表面106。在一些实施方案中,背衬110和阻挡层102通过热层合过程来彼此固定。例如,背衬110和阻挡层102的相对表面中的任一者或两者可至少部分熔融,并且两个层再次彼此压贴。在这种情况下,聚合物链在粘结界面处的足够的缠结可引起强粘结。

[0037] 虽然对背衬110的成分或形状没有特别的限制,但是用于背衬110的优选的材料包括聚合物泡沫材料和聚合物膜层。适用于本发明的带材的背衬中的聚合物泡沫或固体聚合物膜层的材料的代表性示例包括:聚烯烃,诸如聚乙烯(包括高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯和线性超低密度聚乙烯)、聚丙烯和聚丁烯;乙烯基共聚物,诸如聚氯乙烯(增塑和未增塑的)和聚乙酸乙烯酯;烯烃共聚物,诸如乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和乙烯/丙烯共聚物;丙烯酸聚合物和共聚物;聚氨酯;以及上述的组合。也可使用任何塑性材料或者塑性材料和弹性体材料的混合物或共混物,诸如聚丙烯/聚乙烯、聚氨酯/聚烯烃、聚氨酯/聚碳酸酯、聚氨酯/聚酯。特别优选的背衬材料是包含95:5重量比的丙烯酸-2-乙基己酯:丙烯酸的交联共聚物。

[0038] 用于本发明的带材的背衬的聚合物泡沫层一般将具有约2磅/立方英尺至约30磅/立方英尺(约32kg/m<sup>3</sup>至约481kg/m<sup>3</sup>)的密度,在其中可将泡沫拉伸以促进脱粘的带材构造中尤其是这样。

[0039] 在所提供的粘合剂制品的背衬中优选的聚合物泡沫层包含可压缩的泡沫。此类可压缩的泡沫可包括开孔泡沫或闭孔泡沫,尽管闭孔泡沫经常优选用于密封应用。在一些实施方案中,可压缩的泡沫是聚烯烃泡沫或丙烯酸泡沫。合适的聚烯烃泡沫可以商品名VOLEXTRA和VOLARA购自马萨诸塞州劳伦斯市(Lawrence,MA)的Voltek(积水美国公司(Sekisui America Corporation)的部门)。泡沫可由在制造步骤期间受热膨胀的可膨胀微球,或玻璃泡制备。

[0040] 固体聚合物膜背衬优选地选自聚乙烯和聚丙烯膜,其中最优选的材料是线性低密度聚乙烯膜和超低密度聚乙烯膜。优选的聚乙烯膜可以商品名MAXILENE 200购自伊利诺伊州绍姆堡(Schaumburg,IL)的Consolidated Thermoplastics公司。

[0041] 背衬的总体厚度可有差别,只要背衬具有足够的完整性以供加工和处理,同时关于用于将背衬或带材从给定基材脱粘的拉伸性质提供期望的性能。针对背衬所选择的具体总体厚度将取决于形成背衬的一个或多个聚合物泡沫层和任何固体聚合物膜层的物理性质。在多层背衬中的仅一层聚合物膜层或泡沫层旨在用于拉伸来促进脱粘的情况下,该层应表现出足够的物理特性,并且具有足够的厚度来实现该目的。

[0042] 图1中所示的最终层是粘合剂层112,粘合剂层112延伸跨过并且以粘合方式联接到相邻的背衬110。

[0043] 在优选的实施方案中,粘合剂层112是压敏粘合剂层。压敏层可来源于合适的聚合物,包括例如,丙烯酸酯诸如美国专利RE 24,906(Ulrich)、3,389,827(Abere等人)、4,112,213(Waldman)、4,310,509(Berglund等人)、4,732,808(Krampe等人)、4,737,410(Kantner)、5,876,855(Wong等人)和7,097,853(Garbe等人)中所公开的那些;聚异丁烯;聚异戊二烯;苯乙烯嵌段共聚物(例如,SEBS共聚物、SBS共聚物);和硅氧烷,如美国专利5,232,702(Pfister)和国际专利申请WO 2010/056541(Liu等人)和WO 2010/056543(Liu等人)中所公开。

[0044] 丙烯酸压敏粘合剂一般具有约-20℃或更低的玻璃化转变温度。此类粘合剂可包含80重量%至100重量%的C3-C12烷基酯组分诸如例如丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸正丁酯,以及0重量%至20重量%的极性组分诸如例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、乙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮和苯乙烯大分子单体。在一些实施方案中,丙烯酸压敏粘合剂包含0重量%至20重量%的丙烯酸和100重量%至80重量%的丙烯酸异辛酯。某些活性剂(例如,CHG)可与丙烯酸反应,并且在此类情况下,含有丙烯酰胺或N-乙烯基吡咯烷酮而不是丙烯酸的压敏粘合剂可能是所需的。

[0045] 可用的压敏粘合剂可包含弹性体材料。合适的弹性体材料的示例包括:线性、辐射状、星形和锥形苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物,可以商品名KRATON购自德克萨斯州休斯顿(Houston,TX)的壳牌化学公司(Shell Chemical Co.)并且以商品名EUOPRENE购自德克萨斯州休斯顿的埃尼化工弹性体美洲公司(EniChem Elastomers Americas,Inc.);线性苯乙烯-(乙烯-丁烯)嵌段共聚物,线性苯乙烯-(乙烯-丙烯)嵌段共聚物,和线性、辐射状、和星形苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物,各自可以商品名KRATON购自德克萨斯州休斯顿的壳牌化学公司;聚醚酯,诸如HYTREL,可购自特拉华州威尔明顿(Wilmington,DE)的杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Company);和基于聚烯烃的热塑性弹性体材料,诸如由式-(CH<sub>2</sub>-CHR)表示的那些,其中R是含有2至10个碳原子的烷基基团,以及基于茂金属催化剂的聚烯

烃(可以商品名ENGAGE购得)、聚乙烯/聚烯烃共聚物(可购自密歇根州米德兰(Midland,MI)的陶氏化学公司(Dow Plastics Co.));天然橡胶,诸如CV-60(受控的粘度等级)和SMR-5;丁基橡胶;合成聚异戊二烯,可以商品名CARIFLEX购自荷兰的荷兰皇家壳牌公司(Royal Dutch Shell)以及以商品名NATSYN购自俄亥俄州阿克伦(Akron,OH)的固特异轮胎与橡胶公司(Goodyear Tire and Rubber Co.);乙烯-聚丙烯;聚丁二烯;聚异丁烯,可以商品名VISTANEX购自德克萨斯州休斯敦的埃克森化学公司(Exxon Chemical Co.);以及苯乙烯-丁二烯无规共聚物橡胶,可以商品名AMERIPOL购自俄亥俄州阿克伦(Akron,OH)的百路驰公司(BF Goodrich)。

[0046] 压敏粘合剂可任选地包含一种或多种增粘剂。可用于丙烯酸聚合物的增粘剂包括:松香酯,诸如可得自特拉华州威尔明顿(Wilmington,DE)的赫尔克里公司(Hercules, Inc.)的FORAL 85;芳族树脂,诸如可得自特拉华州威尔明顿的赫尔克里公司的PICCOTEX LC-55WK;和脂族树脂,诸如可得自德克萨斯州休斯敦的埃克森化学公司的ESCOREZ 13。如果存在,增粘剂通常占压敏粘合剂的约5重量%至75重量%。压敏粘合剂可以是交联型或非交联型。

[0047] 图2示出组装好的粘合剂制品100。如图中所示,热粘结性层108、阻挡层102、背衬110和粘合剂层112表现出堆叠配置,其中各层连续延伸跨过并且直接接触下一层。任选地,但未示出,至少一些层不连续延伸跨过它的相邻层。例如,粘合剂层112可修改成图案化层,其中粘合剂层112延伸过并且接触相邻背衬110的仅一部分。

[0048] 作为另外的选项,粘合剂制品100的相邻层之间的联接可以是以机械方式或以化学方式增强的。这可包括例如粗糙化配对表面、掺入联锁特征结构和/或使用表面改性技术,诸如电晕、火焰等离子体或电子束处理,以改善界面处的润湿。

[0049] 可将一个或多个附加的层涂布或层合到粘合剂制品100的任一个暴露表面。前提条件是,总体粘合剂制品100的完整性未不当受到损害,一个或多个中间层可插置在存在于粘合剂制品100中的任何两个相邻层之间。此类一个或多个层可类似于上文所述的那些层或可在结构上或化学上不同。不同层可包括例如不同的聚合物、金属蒸气涂料、印刷图形、颗粒和底漆的挤出片材。这些附加的层可以是连续的或不连续的。在图2中,例如,接合层可设置在背衬110和粘合剂层112之间以改善两个层之间的粘附力。

[0050] 粘合剂制品100可有利地用于粘结表面可接触增塑剂的多种粘结应用中。这些包括例如用于将橡胶密封件永久性地附接到车辆的外表面的胶粘密封件应用。相较于本领域中已知的带有机械夹具的密封件,这可提供显著的重量减轻。将这些可由EPDM或其它增塑聚合物制成的密封件暴露于苛刻的户外环境,诸如强烈的日光暴露和超过90℃的温度。在这些条件下,包含在橡胶密封件中的增塑剂倾向于迁移或扩散出橡胶并且进入到常规的粘合剂制品中,从而将粘合剂制品粘结到车辆。粘合剂制品100通过阻断紧邻粘结界面的增塑剂以避免使橡胶密封件弱化以及使带材背衬和粘合剂层增塑来克服这种问题。

[0051] 图3示出了根据另一个示例性实施方案的粘合剂制品200。如图所示,粘合剂制品200包括结构和成分类似于粘合剂制品100的结构和成分的层-特别是,热粘结性层208、阻挡层202、背衬210和粘合剂层212。然而,不同于粘合剂制品100,粘合剂制品200包括第二粘合剂层214,第二粘合剂层214设置在阻挡层202和背衬210之间,以粘合方式将这些层彼此联接。



[0052] 在一个优选的实施方案中,第二粘合剂层214是具有先前关于粘合剂层112所述的成分和结构特征中的任一个的压敏层。任选地,第二粘合剂层214与粘合剂层212类似或相同。在其它实施方案中,第二粘合剂层214不是压敏粘合剂。例如,第二粘合剂层214可以是热熔融粘合剂或聚合物树脂,聚合物树脂当固化或通过热、湿气或辐射以其它方式硬化时用作粘合剂。

[0053] 在阻挡层202和/或背衬210的性质防止,或不当地损害,将这些层彼此热层合的情况下,包括第二粘合剂层214可以是有利的。

[0054] 图4示出了根据又一个实施方案的粘合剂制品300。粘合剂制品300具有类似于粘合剂制品200的层配置的层配置(具有热粘结性层308、阻挡层302、背衬310以及第一粘合剂层和第二粘合剂层312、314),但还包括支撑层316,支撑层316延伸跨过并且可释放地联接到第一粘合剂层312,如所示出。在成品粘合剂制品300中,支撑层316是一次性衬件,该衬件在使用粘合剂制品300之前手动地剥除并且舍弃。支撑层316出于封装目的保护第一粘合剂层312的暴露表面,但也可通过增加总体粘合剂制品300的强度来提供益处。

[0055] 图5示出粘合剂制品400的第四实施方案,粘合剂制品400采用对称的五层熔喷复合膜418作为热密封性阻挡件。如该图中所示,复合膜418包括芯阻挡层402、一对接合层420、420',接合层420、420'延伸跨过并且接触阻挡层402的每个主表面。设置于接合层420、420'的向外表面上并且接触该向外表面的是一对热粘结性层408、408'。粘合剂制品400的其余层的特征类似于关于粘合剂制品100、200和300所述的那些并且此处不再重复。

[0056] 有利地,接合层420、420'改善含有极性基团的阻挡层402(例如,EVOH)和各自的热粘结性层408、408'之间的粘附力。在热粘结性层408、408'是烯属的情况下,这可能是尤其有利的。在一些实施方案中,复合膜418可在热粘结性层408的周向表面上还包括滑动附加件(slip add),以促进复合膜418组分在共挤出过程诸如吹胀膜过程中光滑挤出通过模具。

[0057] 每个接合层420用作将热粘结性层408粘结到阻挡层402的粘合剂。接合层可通过将至少一个聚合性烯键式不饱和单体接枝到化学上类似于相邻热粘结性层408的材料以形成接枝共聚物来形成。这可允许接合层420对热粘结性层408的相容性和润湿改善。例如,如果热粘结性层408是聚乙烯,那么接合层420可由聚乙烯和聚合性烯键式不饱和单体的接枝共聚物制成。示例性聚合性烯键式不饱和单体包括马来酸、马来酸酐、丙烯酸、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷基酯、衣康酸、柠康酸、中康酸、4-甲基环己烯-1,2-二羧酸酐。可用于接合层420中的可商购获得的材料包括例如衍生自聚烯烃和马来酸酐并且以商品名ADMER销售的购自日本东京(Tokyo, Japan)的三井化学品公司(Mitsui Chemicals)的接枝共聚物。

[0058] 在一些实施方案中,热粘结性层408'的背向阻挡层402的主表面可被化学改性以改善它对成品中粘合剂层414的粘附力。此类表面改性可例如通过空气电晕放电处理实现。作为替代形式,可采用氮气电晕、等离子处理或甚至使用化学底漆以达到相同目的。

[0059] 当使用吸湿材料诸如EVOH作为阻挡层时,图5的多层配置可以是有利的,因为它防止潮湿环境中的湿气侵害阻挡层的主表面。吸收湿气经常是有害的,因为它可显著地降低EVOH和类似聚合物的阻挡性质。示出的对称层构造也非常适合于现有的工业吹胀膜制造方法。

[0060] 提供的粘合剂制品优选在高静态负载下显示出高强度和稳健性。另外,即使当这

些制品用于将增塑橡胶密封件粘结到各种基底时,这些性质也应得以保留。在机动车初始设备制造商(OEM)测试中,这些粘结应能够承受多年使用。此类性能可通过热老化在加速时间标度下测量。例如,可将粘合剂制品暴露于90摄氏度的温度持续10天或更长时间。这可在衬件上进行以模拟储存时的部分,或在粘结到测试板之后进行以模拟实际使用。在这些测试中,观察到所提供的粘合剂制品示出相较于常规胶粘密封件优异的粘结性能。

[0061] 本文中所提供的粘合剂制品优选能够沿着它们的平面显著拉伸,同时保持阻挡层的增塑剂阻断性质。在一些实施方案中,粘合剂制品能够单向拉伸到至少10%、至少20%、至少30%、至少40%、至少50%、至少60%、至少70%、至少80%、至少90%或至少100%的总体伸长,其中阻挡层在环境温度和压力下继续基本上不可透过氧气。有利地,使用吹胀膜挤出过程将EVOH嵌入在一对对称设置的热粘结性聚烯烃层内提供可显著拉伸并且变形而不损害阻挡性质的阻挡层。

[0062] 所提供的粘合剂制品的另外的具体实施方案1-21枚举如下。值得注意的是,此列表并不详尽。

[0063] 1.一种粘合剂制品,所述粘合剂制品包括:阻挡层,所述阻挡层具有相背的第一主表面和第二主表面,所述阻挡层在环境温度和压力下基本上不能够透过氧气;热粘结性层,所述热粘结性层延伸跨过并且联接到该阻挡层的第一主表面;背衬,所述背衬延伸跨过并且联接到所述阻挡层的第二主表面;和粘合剂层,所述粘合剂层与阻挡层相对地延伸跨过并且联接到所述背衬。

[0064] 2.一种粘合剂制品,所述粘合剂制品包括:阻挡层,所述阻挡层具有相背的第一主表面和第二主表面,其中所述阻挡层是热粘结性的并且在环境温度和压力下基本上不能够透过氧气;背衬,所述背衬延伸跨过并且联接到所述阻挡层的第二主表面;和粘合剂层,所述粘合剂层与阻挡层相对地延伸跨过并且联接到所述背衬。

[0065] 3.根据实施方案1或2所述的粘合剂制品,还包括衬件,所述衬件延伸跨过并且接触所述粘合剂层的与所述背衬相背的主表面。

[0066] 4.根据实施方案1至3中任一项所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂层是第一粘合剂层,并且还包括第二粘合剂层,所述第二粘合剂层将所述阻挡层和所述背衬彼此联接。

[0067] 5.根据实施方案1至4中任一项所述的粘合剂制品,其中每个粘合剂层是压敏粘合剂层。

[0068] 6.根据实施方案1所述的粘合剂制品,还包括第一接合层,所述第一接合层接触所述热粘结性层并且设置在所述热粘结性层和所述阻挡层的第一主表面之间。

[0069] 7.根据实施方案6所述的粘合剂制品,还包括第二接合层,所述第二接合层接触所述阻挡层并且设置在所述阻挡层的第二主表面和所述背衬之间。

[0070] 8.根据实施方案7所述的粘合剂制品,还包括第二热粘结性层,所述第二热粘结性层接触所述第二接合层并且设置在所述第二接合层和所述背衬之间。

[0071] 9.根据实施方案8所述的粘合剂制品,其中所述第二热粘结性层具有背向所述阻挡层的特定主表面,所述特定主表面是电晕放电改性的。

[0072] 10.根据实施方案6至9中任一项所述的粘合剂制品,其中至少一个接合层包含聚烯烃和烯键式不饱和单体的接枝共聚物。

[0073] 11.根据实施方案10所述的粘合剂制品,其中所述烯键式不饱和单体包含马来酸

酐。

[0074] 12. 根据实施方案1和6至11中任一项所述的粘合剂制品,其中所述阻挡层包含含有极性基团的聚合物。

[0075] 13. 根据实施方案12所述的粘合剂制品,其中所述含有极性基团的聚合物是乙烯乙醇共聚物。

[0076] 14. 根据实施方案12所述的粘合剂制品,其中所述含有极性基团的聚合物是离聚物。

[0077] 15. 根据实施方案1至11中任一项所述的粘合剂制品,其中所述阻挡层包含交联聚合物网络。

[0078] 16. 根据实施方案1至11中任一项所述的粘合剂制品,其中所述阻挡层包含聚合物复合物,所述聚合物复合物包含薄片填料,该薄片填料优先取向成平行于所述第一主表面和所述第二主表面。

[0079] 17. 根据实施方案1所述的粘合剂制品,其中所述热粘结性层包含聚烯烃。

[0080] 18. 根据实施方案17所述的粘合剂制品,其中所述聚烯烃是线性低密度聚乙烯。

[0081] 19. 根据实施方案18所述的粘合剂制品,其中所述热粘结性层包含线性低密度聚乙烯和辛烯的共聚物。

[0082] 20. 根据实施方案1至19中任一项所述的粘合剂制品,其中所述背衬是可压缩的背衬。

[0083] 21. 根据实施方案20所述的粘合剂制品,其中所述可压缩的背衬包含泡沫。

[0084] 22. 根据实施方案21所述的粘合剂制品,其中所述泡沫是闭孔泡沫。

[0085] 23. 一种粘结性密封件,所述粘结性密封件包括:

[0086] 增塑橡胶密封件;和

[0087] 根据实施方案1至22中任一项所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂制品粘结到所述增塑橡胶密封件。

[0088] 24. 一种制备粘合剂制品的方法,所述方法包括:

[0089] 通过共挤出将阻挡层嵌入在一对热粘结性聚合物层之间,其中所述阻挡膜在环境温度和压力下基本上不能够透过氧气;

[0090] 将所述热粘结性层之一联接到背衬的第一主表面;以及

[0091] 将粘合剂层联接到所述背衬的与所述第一主表面相背的第二主表面。

[0092] 25. 根据实施方案24所述的方法,其中所述阻挡层包含乙烯乙醇共聚物。

[0093] 26. 根据实施方案24或25所述的方法,其中每个所述热粘结性聚合物层包含线性低密度聚乙烯。

[0094] 通过以下非限制性实施例,进一步说明了本公开的目的和优点,但是这些实施例中引用的具体材料及其量以及其它条件和细节不应视为对本公开的不当限制。

[0095] 实施例:

[0096] 本公开的对象和优点通过下面的非限制性实施例说明。这些实施例中所提到的具体材料和其量以及其它条件和细节,不应被解释为是对本公开的不当限制。

[0097] 除非另外指明,否则在实施例以及本说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均为按重量计。

[0098] 下面的缩写用于描述实施例:

[0099] °C: 摄氏度

[0100] cm: 厘米

[0101] cm/min: 厘米每分钟

[0102] h: 小时

[0103] kPa: 千帕

[0104] m: 米

[0105] m/min: 米/分钟

[0106] mm: 毫米

[0107] mm/min: 毫米/分钟

[0108] N/cm: 牛顿每厘米

[0109] 测试方法

[0110] 橡胶对油漆剥离测试

[0111] 使用获自明尼苏达州明尼阿波里斯的斯特劳勃设计公司 (Straub Design Company of Minneapolis, MN) 的实验室 Straub WL-30 连续热空气层合机将实施例 1 和比较例 C1 层合到平坦的 EPDM 橡胶原料 (3.2cm 宽乘 3.2mm 厚) (可以劳伦特部件编号 102997-00 购自俄亥俄州费城的劳伦特制造公司 (Lauren Manufacturing, Philadelphia, OH)) 以模拟 EPDM 密封条。首先通过庚烷溶剂擦拭来对橡胶原料进行离线清洁。然后将橡胶放置在层合机的传送装置轨道上。然后使裁切成宽 12.5mm 的测试带材的热粘结膜侧接触橡胶的清洁侧的近似中心。这使用退绕系统, 在加热到近似 650°C 并且在膜-橡胶界面处从热空气枪引导的空气流内, 以约 7.5m/min 的速率进行。将层合机的速度和热定形最优化来使橡胶和热粘结膜一起熔融以在两个基底之间产生粘结。然后在带材-橡胶界面仍是热的同时, 立即将所得层合体在内嵌式辊下传送, 该辊被校准成将约 100kPa 的压力施加到粘结线。通过使用施加到带材的 PSA 侧的铝条在室温下剥离层合体来手动地测试带材-橡胶粘结的品质。可接受的粘结是其中热粘结膜-橡胶界面在剥离之后保持完整 (即, 失效发生在带材中别处, 例如, 通过泡沫分裂) 的粘结。

[0112] 然后将橡胶/带材层合体粘结到 10.2cm 宽乘 30.5cm 长的透明涂布的油漆板 (获自密歇根州底特律 (Detroit, MI) 的 ACT)。使用两个透明涂层用于测试; 基于氨基甲酸酯的组合物 (R10CG060X, 通过密歇根州底特律的巴斯夫股份公司 (BASF) 制成) 和基于两组分聚氨基甲酸酯的透明涂层 (RK8211, 由宾夕法尼亚州费城的艾仕得涂料系统有限公司 (Axalta Coating Systems, Philadelphia, PA) 制成)。

[0113] 使用以下测试规程。首先横跨油漆板的窄端施加 2.54cm 宽的特氟隆带材。将两个橡胶条 (各带材和橡胶层合体组合物中的一个) 纵向粘结到板, 使得各条带的端部延伸超出油漆板的端部约 2.54cm。衬件在橡胶的此悬伸条带上保持完整。此条带加上 2.54cm 宽特氟隆带材允许约 5cm 的胶粘橡胶试样夹持在以 90 度剥离配置设置的拉伸试验机的钳口中。将橡胶原料从油漆板的各端部剥离。在已制定好的测试条件下, 剥离测试的一部分是以 13mm/min 进行 3.8cm, 将该测试暂停, 然后以 305mm/min 再开始剥离 12.7cm。对于各样本进行两次平行测定。样本的老化条件是在 70°C 下 240 小时或在 90°C 下 240 小时。结果以牛顿每厘米报告, 并且针对初始和老化条件示出于下文表 1 (剥离速度: 13mm/min) 和表 2 (剥离速度:

305mm/min) 中。

[0114] 材料

[0115] 使用以下组分和下文所提供的技术来制备粘合剂制品。

[0116] 热粘结性/阻挡层

[0117] 七层共挤出吹胀膜获自威斯康星州尼纳的碧美斯公司 (Bemis Company, Neenah, WI), 该膜由以下层组成: LLDPE (基于辛烯, 具有滑爽添加剂和抗结块添加剂) / LLDPE (基于辛烯) / 接合层/EVOH/接合层/LLDPE (基于辛烯) / LLDPE (基于辛烯, 具有滑爽添加剂和抗结块添加剂), 具有0.06mm的厚度。将该膜的一侧进行空气电晕处理。膜的中间层中的EVOH (乙烯-乙醇聚合物) 用作阻挡层。

[0118] 背衬层

[0119] 压敏粘合剂涂布的泡沫以名称丙烯酸加上密封条带材 (Acrylic Plus Weatherstrip Tape) WT4112获自明尼苏达州圣保罗的3M公司, 在该泡沫上层含有基于烯烃的热粘结性层。对于与标准相比较的阻挡膜测试, 将制成不具有标准热粘结性层的WT4112用作将阻挡膜层合到非衬件侧的背衬。

[0120] 实施例1

[0121] 按收到的原样使用WT4112的泡沫带材组合物, 除了将多层热粘结性阻挡膜的空气电晕处理侧层合到非衬件侧。层合是使用橡胶辊和手压的方式手动地进行。使层合构造保压最少72小时以允许在阻挡膜和背衬之间建立粘附。

[0122] 比较例C1

[0123] 如所制造的使用WT4112, 其中热粘结性层保持在适当的位置。

[0124] 表1 (剥离速度: 13mm/min)

[0125]

实施例/ 比较例	透明涂层	剥离测试结果(N/cm)		
		初始	240h, 70℃	240h, 90℃
1	R10CG060X	24.82	28.21	28.70
1	RK8221	23.17	26.64	24.68
C1	R10CG060X	23.94	26.74	25.34
C1	RK8221	23.24	21.24	24.29

[0126] 表2 (剥离速度: 305mm/min)

[0127]

实施例/ 比较例	透明涂层	剥离力(N/cm)		
		初始	240h, 70℃	240h, 90℃
1	R10CG060X	57.96	56.74	53.41
1	RK8221	49.67	50.37	53.45
C1	R10CG060X	54.18	44.84	42.42
C1	RK8221	53.90	47.29	49.84

[0128] 上述的所有专利和专利申请均由本文明确以引用方式并入。尽管本文已参考具体实施方案描述本发明, 但应当理解, 这些实施方案仅例示性地表示本发明的原理和应用。对于本领域的技术人员将显而易见的是, 在不脱离本发明的实质和范围的情况下, 可对本发明的方法和设备作出各种修改和变型。因此, 预期的是本发明包括在所附权利要求和其等同物的范围内的修改和变型。

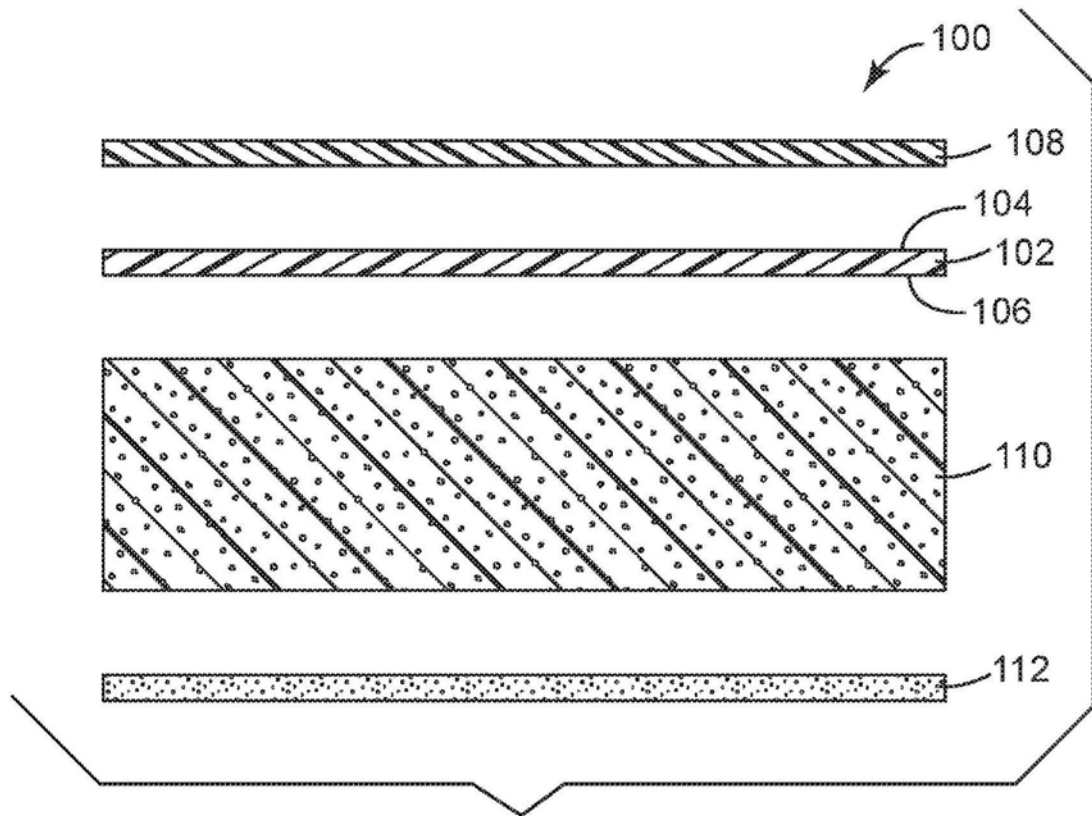


图1

图1

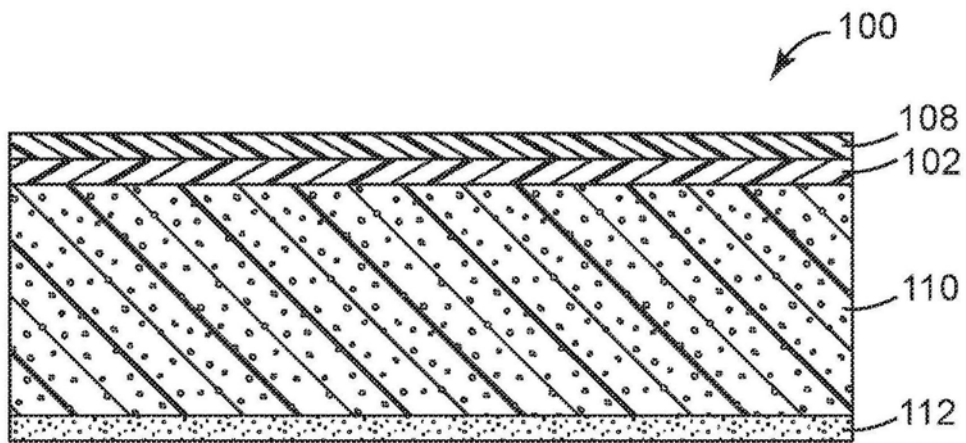


图2

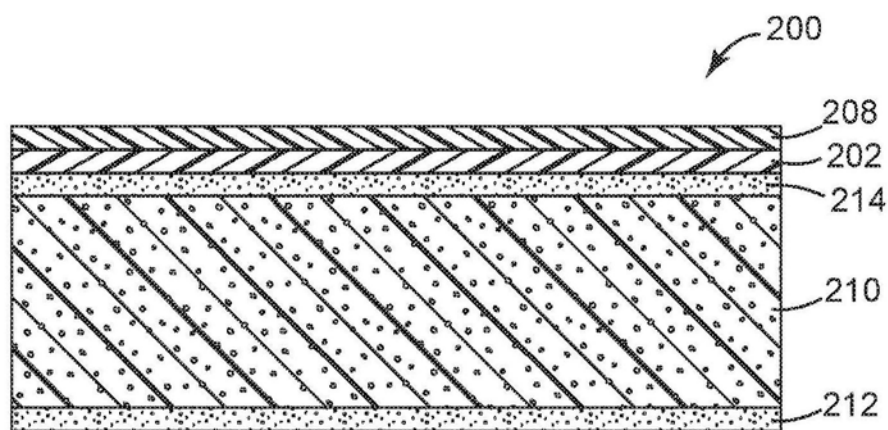


图3

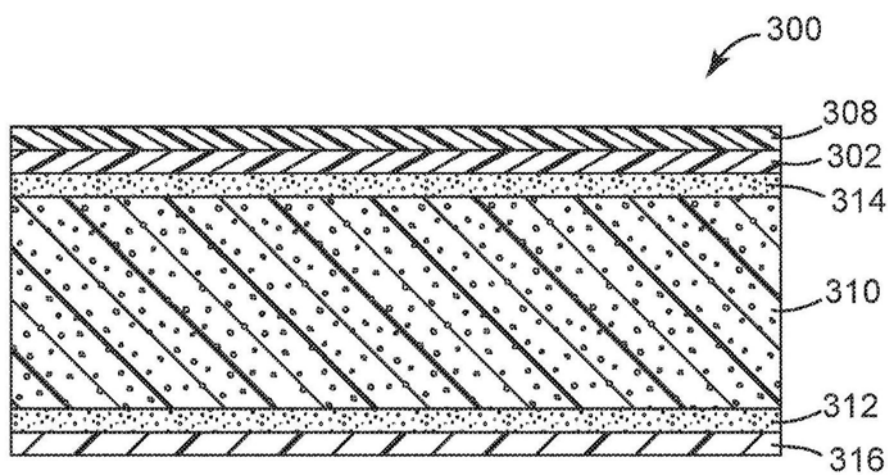


图4

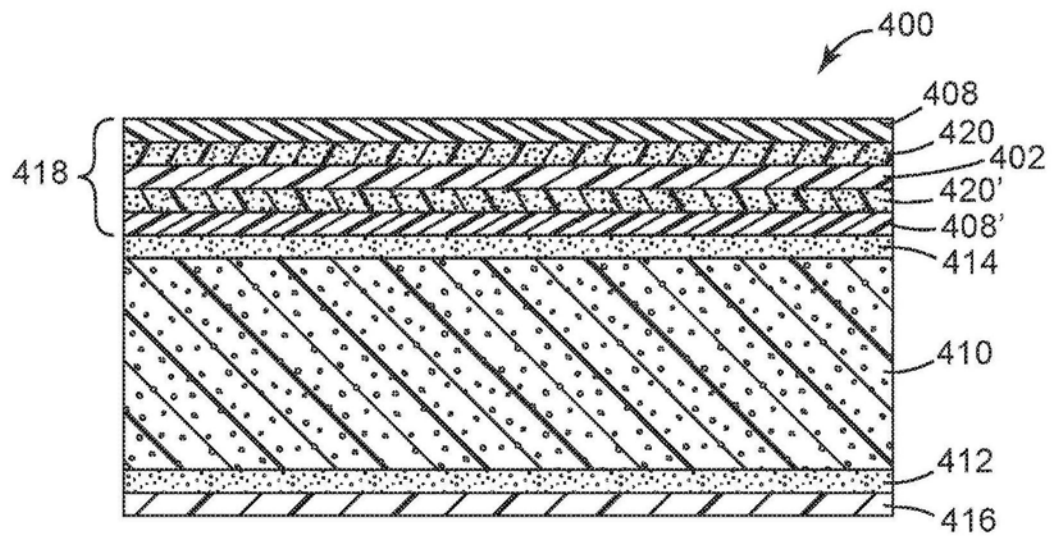


图5