

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 5/00

C08L 53/00

C08L 9/00 C08L 21/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97194120.3

[45] 授权公告日 2002 年 3 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1080740C

[22] 申请日 1997.4.25 [24] 颁证日 2002.3.13

[21] 申请号 97194120.3

[30] 优先权

[32] 1996.4.26 [33] US [31] 60/017,045

[86] 国际申请 PCT/EP97/02235 1997.4.25

[87] 国际公布 WO97/41170 英 1997.11.6

[85] 进入国家阶段日期 1998.10.26

[73] 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 J·V·克里维勒 J·R·埃里克森

[56] 参考文献

WO8501947A 1985.5.9 C08F2/50

WO9611215A 1996.4.18 C08C19/40

审查员 李茂家

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

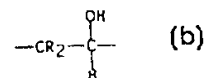
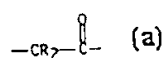
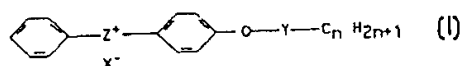
代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 29 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 可紫外光固化的组合物

[57] 摘要

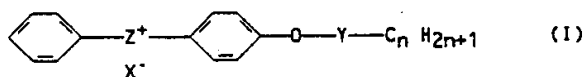
本发明涉及一种可紫外光固化的组合物,包括一种单羟基化环氧化聚二烯聚合物和一种光引发剂,光引发剂选自通式(I)的二芳基卤化物盐,其中 X 是一个配位金属卤化物阴离子或是一种强质子酸的配位卤化物阴离子;Y 是(a)或(b),其中 R 是氢,芳基,烷基或一种烷基卤;Z 是碘,溴或氯;n 是大于等于 1 的整数。本发明还涉及一种在没有非水溶剂存在下制备可紫外光固化组合物的方法,也涉及紫外光固化的组合物和含紫外光固化组合物的制品。



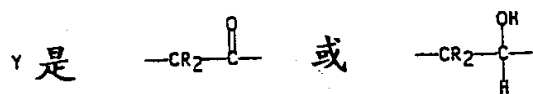
ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种可紫外光固化的组合物, 其中它包括一种单羟基化环氧化聚二烯聚合物和一种光引发剂, 光引发剂选自通式 (I) 的二芳基卤化物盐,



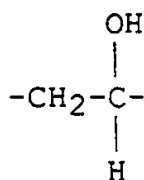
其中 X 是一个配位金属卤化物阴离子或是一种强质子酸的配位卤化物阴离子;



其中 R 是氢, 芳基, 烷基或一种烷基卤; Z 是碘, 溴或氯; n 是大于等于 1 的整数。

2. 权利要求 1 的可紫外光固化的组合物, 其中式 (I) 中 Z 为碘。

3. 权利要求 1 或 2 的可紫外光固化的组合物, 其中式 (I) 中的 Y 是:

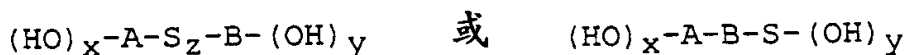


4. 权利要求 1 或 2 的可紫外光固化组合物, 其中式 (I) 中 X 是 SbF_6^- 。

5. 权利要求 1 或 2 的可紫外光固化组合物, 其中式 (I) 中 n 是 5~20 之间的整数。

6. 权利要求 1 或 2 的可紫外光固化组合物, 其中单羟基化环氧化聚二烯聚合物是由至少两种聚合的烯属不饱和烃单体组成, 其中至少一种是二烯单体, 它获得适合环氧化的不饱和度, 并且每克聚合物中含有 0.1~7.0 meq 环氧基团。

7. 权利要求 6 的可紫外光固化组合物, 其中单羟基化环氧化聚合物有化学式:



其中 A 和 B 是聚合物嵌段，可以是共轭二烯烃单体的均聚嵌段，共轭二烯烃单体的共聚嵌段或共轭二烯烃单体和链烯基芳烃单体的共聚嵌段，S 是链烯基芳烃嵌段，x 或 y 是 1，另一个为 0，以及 z 为 0 或 1。

8. 权利要求 1 或 2 的可紫外光固化组合物，其中它们被用作密封材料或胶粘剂组合物，另外含有一种与光引发剂相容的粘性树脂。

9. 权利要求 8 的可紫外光固化组合物，其中它另外含有一种单羟基聚二烯。

10. 权利要求 1 或 2 的可紫外光固化组合物，其中它们被用作一种涂料组合物，另外含有一种填充剂，一种颜料和/或一种稳定剂。

11. 制备前面权利要求任何一项的可紫外光固化组合物的方法，其中包括在没有非水溶剂存在下，混合式 (I) 的光引发剂，单羟基化环氧化聚二烯聚合物，以及任何其它成份。

12. 从权利要求 1 ~ 10 任何一项的可紫外光固化组合物得到的紫外光固化组合物，通过在紫外光源下固化。

13. 含有权利要求 12 的紫外光固化组合物的制品。

可紫外光固化的组合物

本发明涉及可紫外光固化的组合物，它包括一种单羟基化环氧化聚二烯聚合物和一种光引发剂。另外，本发明还涉及一种制备这种可紫外光固化组合物的方法，紫外光固化的组合物以及含有紫外光固化组合物的制品。

可紫外光固化的组合物可用于由环氧化单羟基化聚二烯聚合物制成的胶粘剂，密封材料，涂料以及其它类型薄膜，纤维或薄层零件。

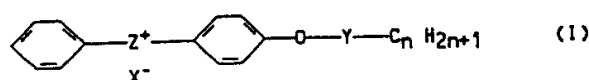
在可紫外光固化的胶粘剂和密封材料组合物中使用环氧化单羟基化聚二烯在 WO 96/11215 中有描述。这些聚合物与其他成份如粘性树脂混合以使它们适合于胶粘剂和密封材料产品。在混合物中加入光引发剂是为提高组合物的紫外光固化能力（交联）。如在前述专利申请的实施例中所描述的，各组分分散在非水溶剂中，通常是四氢呋喃 THF，然后用此溶液流延成胶粘剂薄膜。非水溶剂是必需的，因为在将光引发剂（六氟锑酸三芳基铈盐）与粘合剂混合物混合时会遇到困难，这是因为光引发剂不容易相容，或不溶解或不能精细地分散。要得到有效的紫外光固化，THF 是必需的，没有非水溶剂存在固化将不起作用。

在许多应用中，使用非水溶剂是不希望的，这是由于对环境的危害以及非水溶剂除去和非水溶剂本身的成本。解决这个问题一个可能的方法是一种不用非水溶剂的混合各组份的方法，它要求使用强烈地混合以分散光引发剂，由此制成一种有效固化的胶粘剂，密封材料，或其它组合物。本发明不需要高剪切设备制备薄膜，得到了同样的结果。

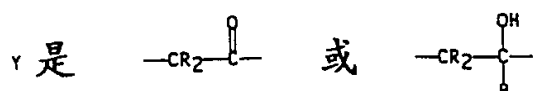
令人惊奇地是，现在已经发现一种可紫外光固化的组合物和一种不用非水溶剂制备该组合物的方法解决了与现有技术相关的一个或多个问题。

因此，本发明涉及一种可紫外光固化的组合物，包括一种单羟基化环氧化聚二烯聚合物和一种光引发剂。光引发剂选自通式（I）的二芳基卤

化物盐,



其中 X 是一种配位金属卤化物阴离子或一种强质子酸的配位卤化物阴离子;



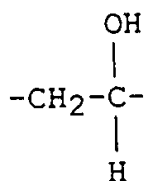
其中 R 是氢 H, 芳基, 烷基或一种卤素; Z 是碘 I, 溴 Br, 氯 Cl; 以及 n 是大于等于 1 的整数.

在式 (I) 中, Z 优选 I.

任何一个或两个 R 优选 H 或烷基, 一般含有至多 10 个碳原子, 优选至多 6 个碳原子, 更优选 1 ~ 4 个碳原子.

两个 R 最优选的是 H.

Y 优选



还有, 在式 (I) 中, n 优选 1 ~ 25 范围内的整数, 更优选 5 ~ 20, 最优选 10 ~ 15.

在一个实施方案中, X 优选一种配位金属卤化物阴离子, 其中金属选自元素周期表中的 3 ~ 15 族 (新 IUPAC), 更优选 13, 14, 15 族 (包括 P), 卤素优选 F, Cl, Br, 或 I, 最优选 F.

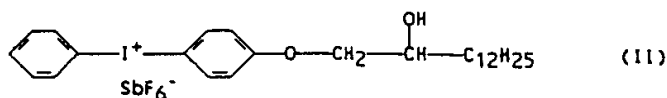
优选配位金属卤化物的实例有 BF_4^- , BF_6^- , AsF_6^- 以及 SbF_6^- , 特别优选的配位金属卤化物是 SbF_6^- .

根据另一个实施方案, X 优选一种强质子酸的配位卤化物阴离子,

特别优选配位卤化物阴离子是 ClO_4^- , CF_3SO_3^- , FSO_3^- , $\text{CCl}_3\text{CO}_3^-$ 以及 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$.

一种特别优选的光引发剂是六氟锑酸二芳香基碘鎓盐, 可从 Sartomer 公司购买, 牌号为 CD - 1012.

六氟锑酸二芳香基碘鎓盐具有下式 (II):



存在于本发明组合物中的光引发剂一般也以组合物总重量的 0.01~10% 的量进行使用, 优选 0.03~1.0% 重量, 更优选 0.1~0.3% 重量. 一般, 光引发剂与组合物的其它组份是可相容的, 优选可溶于组合物的其它组份. 适用的光引发剂包括那些在 US 专利 5,079,378 所描述的引发剂.

本发明可紫外光固化组合物的一个优点是组合物不含非水溶剂, 也不需要高剪切设备进行激烈的混合.

因此本发明涉及可紫外光固化的胶粘剂, 密封材料, 涂料, 或其它组合物以及由一种环氧化单羟基化聚二烯聚合物制备这些组合物的方法, 聚合物至少由两种可聚合的烯属不饱和烃单体组成, 其中至少一种单体是二烯单体, 它有适合于环氧化的不饱和度, 并用作为组合物的粘合剂.

优选的环氧化单羟基化聚合物是由至少二种共轭二烯, 优选异戊二烯和丁二烯, 和可选地一种乙烯基芳香烃形成的嵌段共聚物, 其中羟基是结合在聚合物分子链末端. 这些聚合物可以是氢化的或不饱和的.

加入组合物中的光引发剂是可溶于或易分散于含有组合物其它成份的混合物中 (聚合物共混物), 用紫外光照射结果具有很好的固化性能.

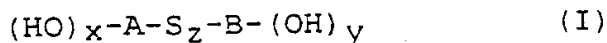
含烯键不饱和的聚合物可以通过一种或多种烯烃, 特别是二烯烃, 它们自身之间或与一种或多种链烯基芳烃单体共聚制备得到. 当然, 共聚物可以是无规共聚物, 标记共聚物, 嵌段共聚物或这些共聚物的混合物, 也可以是线性, 星状, 辐射状.

通常，当使用溶液阴离子技术时，共轭二烯烃与可选择的乙烯基芳烃单体的共聚物通过同时或连续地将聚合单体或各种单体与一种阴离子聚合物引发剂相接触而合成的，引发剂例如是第 IA 族金属，优选锂 Li，它们的烷基，酰胺，萘基，联苯基或蒽基衍生物。单羟基化聚二烯烃是用这些锂引发剂通过共轭二烯烃的阴离子聚合合成的。此方法如同在 US 专利 4,039,593 和 Re 27,145 中描述的为大家所熟悉。聚合以单锂引发剂开始，在每个锂点上建立一个活性聚合物骨架。一般这种聚合用环氧乙烷封端，产生一个末端羟基基团。制备这些聚合物的具体方法在 WO 96/11215 中有详细的描述。

可阴离子聚合的共轭二烯烃包括那些含有 4~24 个碳原子的共轭二烯，如 1,3-丁二烯，异戊二烯，1,3-戊二烯，甲基戊二烯，2-苯基-1,3-丁二烯，3,4-二甲基-1,3-己二烯，以及 4,5-二乙基-1,3-辛二烯，优选的共轭二烯烃（二烯）是那些含有 4~12 个碳原子的二烯烃，更优选 4~6 个碳原子。异戊二烯和丁二烯是本发明最优选使用的共轭二烯单体，因为它们成本低并且容易得到。

可共聚的链烯基（乙烯基）芳烃包括乙烯基芳基化合物，如苯乙烯，各种烷基取代苯乙烯，烷氧基取代的苯乙烯，乙烯基萘以及烷基取代的乙烯基萘，优选的链烯基芳烃是苯乙烯和/或烷基取代的苯乙烯，更优选苯乙烯。烷基或烷氧基取代基可能典型地包括 1~6 个碳原子，优选 1~4 个碳原子。每个分子中烷基或烷氧基取代基的数目，如果存在，可以是在 1~3 个之间，优选 1 个。

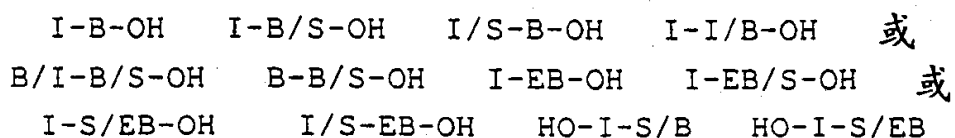
本发明最优选的单羟基化聚二烯聚合物具有结构式 (I)，



其中 A 和 B 是聚合物嵌段，可以是共轭二烯烃单体的均聚嵌段，共轭二烯烃单体的共聚嵌段，或共轭二烯烃单体和链烯基芳烃单体的共聚嵌段。这些聚合物可以含有至多 60% 重量的至少一种乙烯基芳烃，优选苯乙烯。通常，优选 A 嵌段应当比 B 嵌段有更高浓度的较高取代的脂族双键。因此，A 嵌段比 B 嵌段具有在每个嵌段单元上更高浓度的二，三或四取代不饱和点（脂族双键）。这就生产出一种环氧化最易在 A 嵌段中出现的聚合

物。A 嵌段具有数均分子量 100~6000 g/mol，优选 500 ~ 4000 g/mol，最优选 1000 ~ 3000 g/mol；B 嵌段具有数均分子量 1000~15,000 g/mol，优选 2000~10,000 g/mol，最优选 3000 ~ 6000 g/mol。S 是数均分子量为 100~10,000 的链烯基芳烃嵌段。X 或 Y，一个是 1，另一个是 0。z 是 0 或 1。优选 Y 是 1。A 嵌段或 B 嵌段可以用一种数均分子量为 50~1000 但组成不同的聚合物微嵌段进行封端，以弥补由于不利的共聚合速率而逐渐减弱的任何引发或封端的困难。这些单羟基化聚二烯聚合物可被环氧化以致于它们每克聚合物中含有 0.1~7.0 毫克当量 (meq.) 的环氧化物官能度，优选每克聚合物 0.5~5 meq 环氧化物官能度。

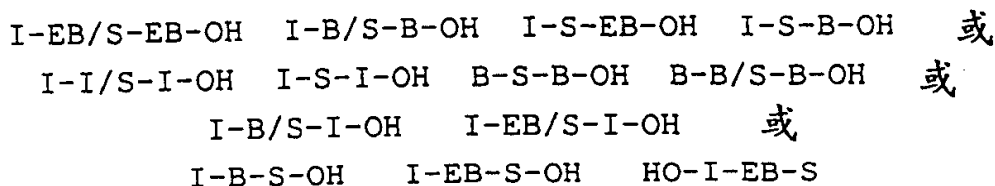
落入以上说明书内的双嵌段是优选的，这种双嵌段聚合物的总体数均分子量是 1500 ~ 15000 g/mol，优选 3000~7000 g/mol。如上所述，双嵌段共聚物中的每个嵌段都可能含有一些无规聚合的乙烯基芳烃。例如，I 代表异戊二烯，B 代表丁二烯，S 代表苯乙烯，斜杠 (/) 表示无规共聚嵌段，双嵌段共聚物可以有以下结构：



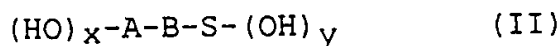
其中 EB 是氢化的丁二烯，-EB/S-OH 表示羟基是结合在苯乙烯的重复单元上，-S/EB-OH 表示羟基是结合在氢化的丁二烯重复单元上。后一种情况 -S/EB-OH 需要用一种微型的 EB 嵌段封端 S/EB 无规共聚嵌段，以补偿在用环氧乙烷封端之前苯乙烯的活性减弱的倾向。这些双嵌段共聚物的优点是它们比相应的三嵌段共聚物呈现出更低的粘度并且更容易制备。优选羟基结合在丁二烯嵌段上，因为异戊二烯的环氧化进行更加有利，并且聚合物上的官能团之间是分开的。但是如果需要，羟基也可以是结合在异戊二烯嵌段上。这就产生具有较小承受能力而更象表面活性剂的分子。这种异戊二烯嵌段也可以是氢化的。

在这儿某些三嵌段共聚物也是被优选使用的。三嵌段共聚物通常含有一苯乙烯嵌段或无规共聚的苯乙烯以增加聚合物的玻璃化转变温度，与极性材料的相容性，强度，以及室温粘度。这些三嵌段共聚物包括以下具体

结构:



式 (II) 代表上面最后一行所表示的后一类聚合物, 苯乙烯嵌段在外侧,



其中 A, B, S, x 和 y 如同前面描述的. 这些聚合物和上面列出的其它三嵌段共聚物在单羟基化聚合物中的多个位置上引入环氧官能度嵌段方面具有特殊的优点.

原料聚合物 (base polymer) 的环氧化可以通过与预先形成或原位形成的有机过酸反应进行. 适合预先形成的过酸包括过醋酸, 过甲酸, 过苯甲酸. 可以通过使用过氧化氢和低分子量脂肪酸如甲酸实现原位形成. 这些或其它方法在美国专利 5,229,464 和 5,247,026 中有更详细的描述. 另一种方法是, 钨催化的相转化环氧化反应可以如同在聚合物科学杂志 (J. Polymer Science), Pt A, 33 1881 (1995), 作者 J. V. Crivello 和 B. Yang, 中描述的进行. 这些聚二烯聚合物的环氧化量每是克聚合物在约 0.1~7 毫克当量环氧基团 (环氧乙烷), 低环氧化程度适合于避免过度固化. 大于 7 meq/g, 硬度, 交联度, 成本, 生产难度, 以及环氧化的极性使得聚合物不具有任何优点. 优选的环氧化含量是约 0.5~5 meq/g, 最优选环氧化含量是约 1.0~3 meq/g. 最优选的环氧化含量就是提供了紫外线固化速率对不适当的过度固化的最佳平衡, 并且较好地保持了与各种配料成份的相容性, 这些成份通常被用在基于聚二烯的胶粘剂中.

线性聚合物或未组合聚合物线型段 (如单嵌段, 二嵌段, 三嵌段等), 偶合之前星状聚合物的臂的分子量用凝胶色谱 (GPC) 很方便地测定, 其中 GPC 体系已经过适当地校正. 对于阴离子聚合的线性聚合物, 聚合物基本上是单分散性的 (重均分子量/数均分子量比值趋于 1), 并且记录所观察的窄分子量分布的 “峰” 分子量是既方便又足以说明. 通常峰值分子量在数均分子量和重均分子量之间. 峰分子量是在色谱中所显示的最

富集成份的分子量。对于多分散性聚合物，数均分子量和重均分子量应根据色谱计算得到，然后被使用。对于凝胶色谱 GPC 柱中的所用材料，通常使用苯乙烯-二乙烯基苯凝胶或硅胶，得到极好的分子量结果。四氢呋喃对这儿所描述的类型聚合物是极好的非水溶剂。可以使用折光系数检测仪。对于阴离子聚合物，用 NMR 端基基团分析法测定数均分子量通常也是很方便的。

如果需要，这些嵌段聚合物可以部分氢化。如同在 U.S.再颁专利 27,145 中公布的选择性地实现氢化。这些聚合物和共聚物的氢化可以通过各种各样成熟的方法进行，包括在如 Raney 镍，贵金属如铂等催化剂，可溶性过渡金属催化剂和钛催化剂（如同在 U.S.专利 5,039,755）存在下的氢化反应。这些聚合物可能具有不同的二烯嵌段，这些二烯嵌段可以如同在 U.S.专利 5,229,464 中描述的进行选择性地氢化。部分不饱和羟基化聚合物用于进一步官能化以制备本发明的环氧化聚合物。优选部分不饱和使聚合物中保留 0.1~7 meq 适合环氧化的脂族双键。在这个实施方案中，更优选 0.5~5，尤其优选在聚合物中保留 1.0~3.0 meq 适合环氧化的脂肪族双键。此外，如果使用效率小于 100 % 的环氧化方法，脂族双键的优选总含量一般要高于优选的环氧化含量。

如果环氧化在氢化反应之前，那么优选氢化所有剩余脂肪族双键。

在组合物中含有一种低分子量单羟基聚二烯以提高胶粘剂的粘性具有很好的优点。这种单羟基化合物具有数均分子量 2,000~30,000 g/mol，优选是具有端羟基（-OH）的氢化聚二烯聚合物，例如单羟基化氢化聚丁二烯或聚异戊二烯。优选的单羟基化合物包括那些数均分子量在 2,000~10,000 g/mol 范围内的单羟基化合物。一般聚二烯衍生自有 4 ~ 24 个碳原子的一种或多种二烯单体，优选 4 ~ 12 个碳原子，更优选 4 ~ 6 个碳原子，尤其是异戊二烯或丁二烯。

对于涂料组合物，在组合物中含有一种低分子量的二羟基聚二烯可能具有很好的优点。一般这种二羟基化合物具有如同上面低分子量单羟基聚二烯所指的数均分子量范围。

每个分子上羟基基团的平均数目在 1.6~2.4 个之间，优选 1.8~2.2 个，

更优选 1.9~2.0 个。

本发明的组合物一般通过紫外光或电子束照射固化。利用各种各样的电磁波长照射固化是可行的。可以使用离子化射线，如 α 射线， β 射线， γ 射线，X-射线以及高能量电子射线，或如紫外光，可见光，红外线，微波，和电波频率的非离子化射线。在 U.S. 专利 5,229,464 中发现如何实现这种照射的完整描述。

如在 WO 96/11215 实施例中描述的，光引发剂可以和聚合物以及粘性树脂一起分散在非水溶剂中以形成可以有效地照射固化的组合物。本发明的方法是在不用非水溶剂情况下实现该目的。因为光引发剂与聚合物共混合相容性很好，通常溶于或自然地分散在聚合物共混物中，所以溶剂是不需要的。根据本发明，不存在具体操作技术的麻烦和费用情况下制得极好固化的薄膜。

照射诱导阳离子固化也可以与自由基固化结合进行。通过加入附加的自由基光引发剂和光敏剂可以进一步增强自由基固化。

本发明方法的材料可用于压力敏感的胶粘剂(压敏胶)，密封材料(包括包装胶粘剂，连接胶粘剂，层合胶粘剂，耐老化胶带，输送和上升带，结构型胶粘剂，汽车胶粘剂，以及装配胶粘剂)，涂料，油墨，标签，和印刷板以及薄膜应用。一个配料员可能需要将各种成份和本发明聚合物一起混合，以得到特殊应用的具有适当的综合性能(如附着力，粘合力，耐久性，低成本等等)的产品。在大部分的应用中，合适的配料也将含有树脂，增塑剂，填料，颜料，反应性稀释剂，低聚物，聚合物，非水溶剂，稳定剂和如沥青的其它成份的各种混合物。

通常在实践中要加入一种促进粘合或粘性树脂，树脂与聚合物是相容的，每 100 份聚合物中加入 20 ~ 400 份。常用的粘性树脂是一种软化点大约为 95 °C 的戊间二烯和 2-甲基-2-丁烯的二烯-烯烃共聚物。这种树脂可以购买，商品名为 Wingtack 95，树脂是通过含约 60 % 间戊二烯，10 % 异戊二烯，5 % 环戊二烯，15 % 2-甲基-2-丁烯和约 10 % 二聚物的混合物的阳离子聚合制备的，如同在 U.S. 专利 3,577,398 中所描述的。其它粘性树脂也可能被采用，其中树脂状共聚物由 20 ~ 80 % 重

量戊间二烯和 80 ~ 20 % 重量 2 - 甲基 - 2 - 丁烯组成。这些粘性树脂一般具有约在 20 ~ 150 °C 之间的环球软化点，用 ASTM 方法 E28 测定。氢化烃树脂特别适用。这些氢化树脂包括如由 Hercules 生产的 Regalrez 1018, 1085, 1094, 1126, 1139 和 Regalite 91, 101, 125, T140, 由 Arakawa 生产的 Arkon P70, P90, P115, P125, 和其它类似的树脂，如由 Exxon 生产的 Escorez 5300 树脂系列。Wingtack, Regalrez, Regalite, Akron 和 Escorez 是商品牌号。

芳香树脂也可能被采用作为粘性试剂，只要它们可以与配料中使用的特殊聚合物相容。适用的树脂包括有香豆酮 - 茛树脂，聚苯乙烯树脂，乙烯基甲苯 - α - 甲基苯乙烯共聚物以及聚茛树脂。

本发明的可选成份是抑制或阻滞热降解，氧化，形成皮层，以及致色的稳定剂。一般稳定剂加入到购买的化合物中防止在组合物制备，使用和高温储存过程中聚合物热降解和氧化。

胶粘剂经常是粘性组合物的薄层，被用在保护性的环境中（将两个基体粘合在一起）。因此，不饱和环氧化聚合物经常具有足够的稳定性，因此不用关心氧化和光稳定性而以最佳的胶粘性选择树脂类型和浓度，经常不使用颜料。但是，对于高性能的胶粘剂，将使用氢化环氧化聚合物，它们经常是与氢化粘性树脂一起。

密封材料是缝隙的填充剂。因此，它们要以相当厚的层使用以填补基体之间的空间。因为两个基体相互之间经常相对移动，所以通常密封材料是能够阻止这种移动的低模量的组合物。因为密封材料经常暴露在空气中，氢化环氧化聚合物通常用来提供足够对环境的稳定性能。选择树脂和增塑剂是要保持低模量以及最大限度地降低脏物的附着。选择填充剂和颜料是要得到适当的耐久性和颜色。因为密封材料要以相当厚的层使用，所以它们非水溶剂含量应当尽可能地低以最大限度降低收缩。

实施例

在以下的实施例中几种胶粘剂测试被用于显示使用本发明改进的方法和组合物的测试配料性能。每种胶粘剂样品得到的共价键固化程度用聚

合物凝胶含量测试进行测量，这种测试方法由 J. R. Erickson 发明用于辐射固化的胶粘剂，最初描述在文章“用于热熔压敏胶增强辐射交联的实验热塑性橡胶 (Experimental Thermoplastic rubbers for Enhanced Radiation Crosslinking of hot Melt PSA's) , TAPPI 1985 Hot Melt Symposium Proceedings, June 1985 ”。本实施例中采用的方法基本上与发表的方法是一致的，但对最初发表的方法进行了几个小小的改进和修正。使用压敏胶委员会方法 1 测定从抛光不锈钢中 180°剥离强度。30 分钟或 60 分钟溶胀时间用于确保在进行剥离之前有好的润湿。当从基体中剥离测试胶带时，大值表示高强度。环型粘性 (Loop Tack, LT) 用一种 TLMI 环型粘度测试仪进行测定。Polyken 探针粘性 (PPT) 用 ASTM D2979 方法进行测定。LT 和 PPT 的高值表示干粘性。粘固力 (HP) 是在一定的温度下以 2°反剥离的标准负载从一标准测试面拉下一标准面积 (2.54cm × 2.54cm(1 in × 1 in)) 的胶带所需的时间 (压敏胶委员会方法 7)。时间长表示粘合强度和粘结强度高。剪切粘结破坏测试 (Shear Adhesion Failure Test, SAFT) 类似于 HP，除了记录破坏出现时的温度。在一个以每小时 22.2 °C (40°F) 直线上升的炉子中进行 SAFT 测试。温度值高表示粘附强度和粘结强度高。

在第一个实施例中使用的聚合物 1 是一种环氧化线性单羟基二烯聚合物，数均分子量为 5500。这种聚合物是一种二嵌段聚合物，其中第一嵌段由氢化环氧化聚异戊二烯组成，第二嵌段是氢化聚丁二烯。第二嵌段具有端伯羟基。第二嵌段与第一嵌段的数均分子量比为 2/1。每克聚合物有 1.4meq 环氧官能度，0.17meq 羟基基团。聚合物 2 是一种线性单羟基二烯聚合物，具有数均分子量 3950 和 0.25meq/g 羟基官能度。单羟基化合物具有端伯羟基基团。使用前面讨论过的可相容性光引剂。它是一种具有结合了 C₁₂H₂₅ 烷基基团的六氟锑酸二芳基碘鎓盐。粘性树脂是 Regalrez 1085，一种氢化粘性树脂，由 Hercules 生产。包含常用量的抗氧化剂 Irganox 1010。

对比实施例 A

由环氧化单羟基聚二烯聚合物，单羟基聚二烯聚合物， Regalrez 1085 粘性树脂，和光引发剂 UVI - 6974（六氟锑酸三芳基𨭱盐）组成的现有胶粘剂并不能紫外光固化，除非与四氢呋喃一起混合。没有四氢呋喃，相对密集的光引发剂将在胶粘剂中相分离，沉降在容器底部，在那儿用肉眼很容易看到材料的不溶的小球。缺乏有效的紫外光固化从胶粘剂缺乏粘结性中明显地表现出来。基本上胶粘剂保持粘性液体（粘性物质），当用手指进行粘性测试，胶粘剂很容易转移到手指上。紫外光照射后这种性能是完全不能接收的。可以想象四氢呋喃的作用是溶解光引发剂，然后在涂敷成胶粘剂薄膜之后挥发。由此使光引发剂在干燥的胶粘剂薄层中精细的分散，然后薄膜能够成功地被紫外光固化。另一种方法是，光引发剂在没有非水溶剂存在下通过使用很高的剪切混合或声波处理可直接分散在胶粘剂中，然后成功地紫外线固化。

实施例 1

一种本发明可紫外线固化的组合物，特别是在表 1A 列出的压敏胶（PSA）配料是仅用简单地低剪切混合设备不用非水溶剂下制备的。压敏胶在厚度为 5mm 和 20mm，两种薄膜温度在照射过程中进行评价，并测定 93℃（200°F）下 96 小时熔融稳定性。这些评价处理总结在表 1B。A 处理是对其它三种处理进行比较的对照处理。

表 1A 压敏胶配料

成份	重量 %
聚合物 1	24.4
聚合物 2	25.4
Regalrez 1085 (Hercules)	49.8
CD-1012 (Sartomer)	0.25
Irganox 1010 (Ciba)	0.15

表 1B 处理总结

处理	A	B	C	D
薄膜厚度, mm	5	20	5	5
照射时薄膜温度, °C	121	121	93	121
96 小时熔融老化温度, °C	23	23	23	23

胶粘剂 (400 克批量) 根据表 1A 中的配料用以下过程制备。所有成份, 除了光引发剂 CD - 1012, 都加入一个不锈钢杯中, 在 135 °C 炉子中加热 1 小时。移开杯子, 放在一冷热盘上, 用一四棱桨搅拌器以中等速度混合这些成份直到温度下降至 93 °C。加入光引发剂用热盘保持温度 93 °C 继续搅拌 30 分钟。在亮区以 500 放大倍数进行显微镜观察压敏胶是清澈透明的。

热压敏胶分成两份。含 100 克的第一份倾入一 200 毫升的高型 Pyrex 杯。杯子覆盖铝箔, 放在 93 °C 的空气炉中 96 小时。在不锈钢杯中的另一份用箔包裹, 保持在室温下 96 小时。使用 Bolin 粘度计可以得到 96 小时老化后每一份的粘度分布图。

使用一 93 °C 应用温度和手动涂敷机, 部分室温老化和 93 °C 下老化的压敏胶流延在一 1 毫米厚的聚酯薄膜上得到大约 5 毫米或 20 毫米厚的胶粘剂。为 A ~ D 四种处理的每一个制备两种涂膜。测试的薄膜放在 93 °C 或 121 °C 的炉子中 2 分钟, 移开, 立即用一 Fussion Lab Coater 开 “H” 灯进行照射。将胶粘剂面对入射光进行照射。选择传输速率 (43 米/分钟) 以获得 125 mJ/cm² 的剂量, 如同在一 Lightbug radiometer (干涉光探测仪) 上测定得到的。

除了 B 处理的样品, 所有样品都在接触物上立即固化。所有测试, 除 B 上的凝胶, 都在照射测试薄膜在室温上暗处老化约 24 小时后开始的。B 上的凝胶含量测试是照射后大约 48 小时开始的。测试样品取自用于重复测试的两种涂膜。实际固化薄膜的厚度用测微器在每个涂膜上进行测量。所有的薄膜在固化前和固化后眼看都是透明的。

表 1C 列出了每一个测试得到的平均值, 平均 95 % 的置信界限。涉

及平均值的 95 % 置信界限是使用与所得测试观察相联系的实验误差计算得到。

表 1C 压敏胶的测试结果, 平均值

处理	A	B	C	D	重复 次数	平均 95%的 置信界限
测定的胶粘剂薄膜厚度, 毫米	4.50	17.7	4.40	4.45	2	$\pm 0.21^*$
完全固化检验	完全 固化	表面 固化	完全 固化	完全 固化	2	-
聚合物凝胶含量, %	88.0	60.5**	90.0	86.0	2	± 1.6
滚球粘性, cm	3.16	-	3.36	2.30	5	± 0.20
Polyken 探针粘性, kg	1.16	-	0.95	1.34	5	± 0.23
TLMI 环型粘度, N/m (oz/in)	780 (71.3)	-	905 (82.7)	905 (82.7)	3	(± 12.1)
对钢的 180°剥离强度, Nm(Pli)	6.83 (3.90)	-	779 (4.45)	753 (4.30)	2	(± 0.83)
23 °C 时对钢的粘固 力, $6.45\text{cm}^2(\text{lin}^2)*2\text{kg}$, 小时	>648	-	>648 #	>648 #	2	± 0
对 Mylard 的剪切胶粘 破坏温度(SAFT) $6.45\text{cm}^2(\text{lin}^2)*500\text{g}$, °C	>143	-	>130	>157 #	3	± 46
95 °C 对 Mylard 的粘固 力 $6.45\text{cm}^2(\text{lin}^2)*2\text{kg}$, 小时	>71	-	>71	>71	2	± 0

*这个置信间隔并不合适于 B 处理。薄膜的上面固化层浮在未固化的液体层上面, 使得测微器的测量稍不可靠。

**列在 B 中的凝胶含量表示由固化表面层和底部未固化层得到的平均值。B 处理的薄膜不能用标准的压敏胶性能测试进行测试, 由于在聚酯界面的液态胶粘剂未固化。

#有一次重复是统计界外值，被去掉。D 处理 SAFT 平均值的置信界限是 ± 56 。

明显地 B 处理与其它三种处理有很大的差异。CD - 1012 光引发剂的浓度太高或紫外光强度太低都不能足够固化 17.7 毫米厚的薄膜。薄膜的上层固化了但底层仍旧是未固化的液态。因为固化层是浮在液态层的上面，所以不可能进行任何定量测试，除了聚合物凝胶含量。观察的 60.5% 凝胶含量表明在照射后 48 小时固化的表面层大约为 12 毫米厚。

在对照条件下（A 处理）测试的压敏胶配料得到极好的性能结果。它有极好的凝胶形成，干粘度，剥离强度，粘固力以及 SAFT 值。照射过程中以 93 °C 薄膜温度进行的 C 处理得到同样极好的结果。在 93 °C 的保持容器中模拟 96 小时的 D 处理也得到如同 A 极好的结果，除了 D 有稍好的滚球粘性。粘度分布图显示了在 93 °C 下保持未固化胶粘剂 96 小时引起极小的热致性反应因为仅粘度上升 50 %，与室温下保持的胶粘剂相比较。

在本实施例给出的数据显示了在紫外光固化的基于环氧化单羟基化二烯聚合物/单羟基二烯的胶粘剂中使用 CD - 1012 光引发剂可以得到极好压敏胶性能。这种 CD - 1012 光引发剂很容易混入配料中。5 毫米厚的薄膜容易被固化，但要固化更厚的薄膜就比较困难。在照射过程使用一 93 °C 薄膜温度产生与使用更高温度一样好的固化。更低的薄膜温度也希望同样作用。在 93 °C 下的熔体稳定性是好的，说明在这个温度下操作的生产单元的保持容器中胶粘剂的活化期是没有问题的。固化和薄膜的性能并不受这种处理影响。93 °C 被相信是高于在商业应用所需要的温度。

如果胶粘剂用一种工业用涂敷机在 40 ~ 80 °C 范围内进行涂敷，薄膜温度可以，如需要，在照射之前立即在热滚上通过上升至 93 °C。另外，可以通过其它方法加热，例如通过使用红外加热器。

实施例 2

压敏胶 E，F，G，H 和 I（表 2A）是本发明的样品。它们也是

通过使用简单的搅拌器制备的。压敏胶 J，K 和 L 不是本发明的样品，它们是通过使用一个 Branson 450 Sonifier 制备的。聚合物 3（在表 2A 中）与聚合物 1 是一致的，除了它的数均分子量是 6070 以及每克中含有 1.6meq 环氧化物官能度。聚合物 4（在表 2A 中）与聚合物 2 是一致的，除了它的数均分子量为 3900。

表 2A 压敏胶

PSA	E	F	G	H	I	J	K	L
聚合物 3 (环氧化单醇)	99.4 g	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4
聚合物 4 (单醇)	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4
Regalite R91	198.7	-	-	-	-	198.7	-	-
Arkton P90	-	198.7	-	-	-	-	198.7	-
Regalrez 1085	-	-	198.7	-	-	-	-	-
Escorez 5380	-	-	-	198.7	-	-	-	-
Wingtack 95	-	-	-	-	198.7	-	-	198.7
SarCat CD-1012	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-
Cyracure UVI-6974 *	-	-	-	-	-	2.0	2.0	2.0
Irganox 1010	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

*UVI - 6974 是 50 % 活性。它含 50 % 混合六氟锑酸三芳基铊盐和 50 % 碳酸丙二酯。

胶粘剂 E, F, G, H 和 I 的所有成份除 CD - 1012 光引发剂外都称量进入夸脱罐, 每个罐子在 149 °C 炉子里加热约 1 小时。取出罐子, 手动搅拌, 返回到炉子中继续半小时。一旦从炉子中最终取出, 马上每个部分配料用一个装有一个转动叶片的实验搅拌器进行混合, 直到温度冷却到大约 93 °C。这个混合步骤将未经加工的聚合物/粘性树脂混合物转化成液态均相混合物。加入一半所需的 CD - 1012, 每种部分配料缓慢地搅拌大约 15 分钟直至这些 CD - 1012 溶解。加入剩余的 CD - 1012, 整个配料继续搅拌 30 分钟, 而保持温度在 88 ~ 99 °C 之间。冷却 400 克的批料至室温, 盖上盖子, 在一周内使用。

按照以下步骤, 制备 400 克批量的胶粘剂 J, K 和 L。50 克在聚合物 4 中 5 % 重量 UVI - 6974 光引发剂的总批量是通过以下过程制备的: 称取 2.5 克 UVI - 6974 和 47.5 克聚合物 4, 放入一瓶中, 在 121 °C 炉子里加热 30 分钟, 手动混合, 最后用一个 Branson 450 Sonifier 进行声波处理两个 1 分钟, 在两段之间大约有 2 分钟的冷却期。胶粘剂 J, K 和 L 的成份, 较少光引发剂和一些聚合物 4, 被称量进行夸脱罐, 每个罐在 149 °C 的炉子中加热约 1 小时。接着移出罐子, 手动搅拌, 再返回到炉子中继续半小时。在最终从炉子移出后, 每个部分配料用一个装有转动叶片的实验用搅拌器进行混合, 直到温度冷却至大约 93 °C。然后加入 40 克光引发剂总批量, 继续搅拌 30 分钟, 同时保持批料温度在 88 ~ 104 °C。一旦完成混合后, 每个批量放入 121 °C 的炉子中以保持材料很好的流态。一个接一个, 50 克份量样品倒入瓶中, 声波处理 1~1.5 分钟, 然后转移到一个干净的罐子中, 特殊批量的所有份量样品都被收集在里面。使用 Branson 450 Sonifier 以连续模式操作进行声处理, 以致于动力密度大约为每毫升胶粘剂 2.8 瓦。所收集的材料用实验用搅拌器重新混合 5 分钟。冷却这些批量至室温, 盖上盖子, 在一周内使用。

胶粘剂 E - L 用一个 Chem Instruments HLCL-1000 热融涂敷机和

层压机涂敷在 Akrosil SBL80SC Silox FTU/O 热固化剥离衬底上，厚度为 5 毫米。所要求的涂敷温度为 49 °C。每个薄膜样品在一预热的炉子中加热 2 分钟，移出，仍旧是热的同时，马上用一个 Eye Ultraviolet PL-1 手提式半敞开的紫外光固化仪器进行紫外光固化。紫外光剂量为 180 mJ/cm²，除了压敏胶 I，它需要 400 mJ/cm² 的剂量。这个剂量通过用 Eye Ultraviolet 公司生产的 EIT UVIMAP 手动操作的剂量仪校准测定。固化后，胶粘剂层合在 Pilcher Hamilton 2 毫米厚未处理的聚酯薄膜上，允许测试前在室温下老化 5 ~ 25 天。本发明的胶粘剂 E，F，G，H 和 I 对照胶粘剂 J，K 和 L（这些胶粘剂需要声波处理以分散光引发剂），两种基于溶剂的丙烯酸胶粘剂，两种商购的传输胶带进行测试。商购的传输胶带含有 5 毫米厚的胶粘剂自动缠绕在剥离衬底上。这些胶带被认为是丙烯酸胶带，是通过溶剂涂敷丙烯酸组合物，干燥，和固化而制备的。为了测定这种商购的胶带，它们被层合在 2 毫米厚未处理的聚酯薄膜上。测试结果列在表 2B 中，表明了所有胶粘剂 E，F，G，H 和 I 得到了和用声波处理方法制备的胶粘剂以及丙烯酸胶粘剂或商购传输带胶粘剂一样好的性能。

表2B 对比性能

压敏胶	E	F	G	H	I	J	K	L	丙烯酸 胶粘剂1	丙烯酸 胶粘剂2	对比 胶带1	对比 胶带2
照射过程中薄膜温度, °C	50	93	93	93	93	93	93	93	-	-	-	-
聚合物凝胶含量, %	95	93	84	87	79	91	90	90	-	-	-	-
环型粘性, N/m (PII)	1085 (6.2)	945 (5.4)	910 (5.2)	630 (3.6)	473 (2.7)	1155 (6.6)	1015 (5.8)	438 (2.5)	788 (4.5)	998 (5.7)	595 (3.4)	368 (2.1)
探针粘性, kg	1.64	1.42	1.43	0.94	1.64	1.27	1.46	1.27	1.46	1.23	1.05	1.38
从不锈钢的180°剥离强度	4.4	5.0	4.8	3.2	6.5	4.7	4.2	5.3	4.8	5.4	4.7	5.0
从玻璃板的180°剥离强度	4.5	3.9	4.2	3.0	5.4	4.4	4.1	5.4	7.1	6.4	5.3	5.7
从聚甲基丙烯酸甲酯 的180°剥离强度	4.6	4.4	4.5	3.1	6.3	4.4	4.0	5.3	5.9	5.2	4.2	4.6
从聚碳酸酯的180°剥离强度	4.6	4.4	4.5	2.5	6.1	4.9	4.3	5.0	6.1	6.3	4.7	4.5
从高密度聚乙烯的 180°剥离强度	1.6	1.6	2.1	0.7	3.7	2.5	2.1	3.1	0.8	0.7	0.5	0.2
对不锈钢23°C时的粘固力, 6.45cm ² , (1 in ²)*2kg, 小时	> 112	> 112	> 112	> 100	71	> 112	> 112	> 112	> 113	> 113	> 112	> 112
对不锈钢95°C时的粘固力, 6.45cm ² , (1 in ²)*500g, 小时	> 100	> 100	> 100	> 100	-	> 100	> 100	> 100	30	-	> 100	> 100
对不锈钢剪切胶破坏温度 6.45cm ² , (1 in ²)*500g, 小时	> 204	> 204	> 204	> 204	102	> 204	> 204	194	145	> 204	> 204	> 204

实施例 3

通过加热 100 克聚合物 3 和 0.25 克 CD - 1012 光引发剂的混合物, 在大约 93 °C 下用一个实验用搅拌器以中等速度混合 30 分钟制备一种简单的涂料配料。部分涂料倒入一个 Petri 盘中得到 20 毫米厚的薄膜。加热薄膜回到 93 °C 温度然后马上用由 Fussion Lab Processor 的单个 “H” 灯发出的 250 mJ/cm² 剂量进行照射。在 5 分钟内, 用一木条探试薄膜, 发现已完全固化得到了固态的涂敷膜。另一部分涂料倒入另一个 Petri 盘中以得到 50 毫米液态涂层, 加热, 用 500 mJ/cm² 的剂量进行照射。它也是立即完全固化, 得到固态涂层或薄件。

实施例 4

通过加热 60.2 克聚合物 3, 39.8 克聚合物 5 和 0.25 克 CD - 1012 光引发剂的混合物, 在大约 93 °C 下用一个实验用搅拌器以中等速度混合 30 分钟制备一种简单的涂料, 印刷板, 或纤维的配料。聚合物 5 是氢化二羟基聚丁二烯聚合物, 数均分子量为 3530, 每克聚合物含 0.53meq 羟基官能度。羟基基团是伯羟基, 处于端基位置, 聚合物两端各为一个。部分涂料倒入一个 Petri 盘中得到 20 毫米厚的薄膜。加热薄膜回到 93 °C 温度, 然后马上用由 Fussion Lab Processor 的单个 “H” 灯发出的 250 mJ/cm² 剂量进行照射。在 5 分钟内, 用一木条探试这薄膜, 发现已完全固化得到了固态的涂敷膜。另一部分涂料倒入另一个 Petri 盘中以得到 50 毫米液态涂层, 加热, 用 500 mJ/cm² 的剂量进行照射。它也是立即完全固化, 得到固态材料。

实施例 5

列在表 5A 中的压敏胶是通过根据实施例 2 中的方法简单混合制备的。这些胶粘剂使用环氧化聚合物 3 与单羟基聚合物 4 的不同相对比例, 使用几个浓度的粘性树脂 Regalite 91。

表 5A 压敏胶

	RR1 wt.	RR2	RR3	RR4	RR5	RR6	RR7	RR8
聚合物 3	22.71	18.92	15.14	29.88	19.92	37.05	30.88	24.70
聚合物 4	37.05	30.88	24.70	29.88	19.92	22.71	18.92	15.14
Regalite 91	39.84	49.80	59.76	39.84	59.76	39.84	49.8	59.76
SarCat CD-1012	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Irganox 1010	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15

胶粘剂 RR1 ~ RR8 用一个 Chem Instruments HLCL-1000 热融涂敷机和层压机涂敷在 Akrosil SBL80SC Silox FIU/O 热固化剥离衬底上，厚度为 5 毫米。所要求的涂敷温度为 49 ℃。每个薄膜样品在一个 50 ℃ 炉子中加热 2 分钟，然后马上使用一个 Eye Ultraviolet PL-1 手提式半敞开的紫外光固化仪器进行紫外光固化。紫外光剂量为 180 mJ/cm²。这个剂量通过用 Eye Ultraviolet 公司生产的 EIT UVIMAP 手动操作的剂量仪校准测定。固化后，胶粘剂层合在 Pilcher Hamilton 2 毫米厚未处理的聚酯薄膜上，允许测试前在室温下老化 5 ~ 15 天。

如在表 5B 和 5C 中列出的，所有的胶粘剂都呈现有好的固化性能和压敏胶性能。

表 5B 5 毫米厚胶粘剂的压敏胶性能

	RR1	RR2	RR3	RR4	RR5	RR6	RR7	RR8
聚合物凝胶含量, %	85	90	82	92	95	95	96	98
环型粘性, N/m (Pli)	823 (4.7)	1208 (6.9)	1663 (9.5)	735 (4.2)	1330 (7.6)	683 (3.9)	1103 (6.3)	595 (3.4) C
探针粘性, kg	0.86	1.31	1.61	0.74	1.62	0.62	1.33	1.58
从不锈钢的180°剥离强度	3.5	4.9	9.6	2.6	9.6	2.5	4.7	8.6
从玻璃板的180°剥离强度	2.9	4.6	7.7	2.3	7.8	2.6	4.5	6.2
从聚甲基丙烯酸酯的180°剥离强度	3.6	4.8	6.9	2.6	9.3	2.6	4.6	7.4
从聚碳酸酯的180°剥离强度	3.3	4.8	6.6	2.6	8.0	2.8	4.5	6.7
从高密度聚乙烯的180°剥离强度	1.2	2.2	5.2	0.6	5.2	0.4	1.8	1.4
对不锈钢23℃时的粘固力, 6.45cm ² , (1 in ²)*2 kg, 小时	> 114	47.7	96.6	> 114	> 114	> 160	> 160	> 160
对不锈钢95℃时的粘固力, 6.45cm ² , (1 in ²)*500g, 小时	> 160	> 160	> 160	> 160	> 160	> 160	> 160	> 160
对不锈钢剪切胶破坏温度, 6.45cm ² , (1 in ²)*500g, 小时	204	192	159	> 204	153	> 204	> 204	> 204

C 为薄膜粘结裂开。

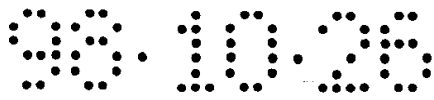


表 5C 1.5 毫米厚胶粘剂的压敏胶性能

	RR1	RR2	RR3	RR4	RR5	RR6	RR7	RR8
聚合物凝胶含量, %	83	87	71	84	87	95	87	94
环型粘性, N/m (Pli)	525 (3.0)	875 (5.0)	1138 (6.5)	438 (2.5)	245 (1.4)	508 (2.9)	893 (5.1)	123 (0.7)
探针粘性, kg	0.77	0.79	1.13	0.51	0.76	0.47	0.58	0.57
从不锈钢的180° 剥离强度	2.2	4.4	7.1 C	2.3	6.1	2.1	3.5	2.4
从玻璃板的180° 剥离强度	2.2	3.1	6.4 C	1.8	2.1 C	1.6	3.6	1.8
从聚甲基丙烯酸甲酯 的180 °C剥离强度	3.0	3.7	6.5 C	2.2	6.8 C	2.3	3.6	1.9
从聚碳酸酯的180° 剥离强度	1.4	4.2	6.3 C	2.3	3.5	2.2	3.7	1.5
从高密度聚乙烯的 180° 剥离强度	0.5	1.3	3.1	0.2	1.0	0.1	1.0	0.8
对不锈钢23℃时的粘固力, 6.45 cm ² (1 in ²) * 2 kg, 小时	> 118	> 118	> 118	> 118	> 114	> 114	> 114	> 114
对不锈钢95℃时的粘固力, 6.45cm ² , (1 in ²)*500g, 小时	> 112	> 112	> 112	> 160	> 160	> 160	> 160	> 160
对不锈钢剪切胶粘破坏温度, 6.45cm ² , (1 in ²)*500g, 小时	> 204	> 204	200	> 204	> 204	> 204	> 204	> 204

C 为薄膜粘结裂开。

实施例 6

在表 6A 中列出的压敏胶是通过根据实施例 2 的方法简单地混合制备的。这些胶粘剂使用环氧化聚合物 3 与单羟基聚合物 4 的不同相对比例，使用几个浓度的粘性树脂 Arkon P90。

表 6A 压敏胶

	AP1 wt. %	AP2	AP3	AP4	AP5	AP6	AP7	AP8
聚合物 3	22.71	18.92	15.14	29.88	19.92	37.05	30.88	24.70
聚合物 4	37.05	33.88	24.70	29.88	19.92	22.71	18.92	15.14
Arkon P90	39.84	49.80	59.76	39.84	59.76	39.84	49.8	59.76
SarCat CD-1012	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Irganox 1010	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15

胶粘剂 AP1~AP8 用一个 Chem Instruments HLCL-1000 热融涂敷机和层压机涂敷在 Akrosil SBL80SC Silox FIU/O 热固化剥离衬底上，厚度为 5 毫米。所要求的涂敷温度为 49 °C。每个薄膜样品在一个 50 °C 炉子中加热 2 分钟，然后马上使用一个 Eye Ultraviolet PL-1 手提式并敞开的紫外光固化仪器进行紫外光固化。紫外光剂量为 180 mJ/cm²。这个剂量通过用 Eye Ultraviolet 公司生产的 EIT UVIMAP 手动操作的剂量仪校准测定。固化后，胶粘剂层合在 Pilcher Hamilton 2 毫米厚未处理的聚酯薄膜上，允许测试前在室温下老化 5 ~ 15 天。

如在表 6B 中列出的，所有的胶粘剂都呈现极好的固化性能和压敏胶性能。

表 6B 5 毫米厚度胶粘剂的压敏胶性能

	AP1	AP2	AP3	AP4	AP5	AP6	AP7	A8
聚合物凝胶含量, %	88	86	85	94	95	96	97	93
环型粘性, N/m (Pli)	840 (4.8)	1348 (7.7)	945 (5.4) C	665 (3.8)	263 (1.5) C	718 (4.1)	735 (4.2)	70 (0.4)
探针粘性, kg	0.82	1.30	> 1.64	0.75	1.44	0.66	1.06	0.32
从不锈钢的180° 剥离强度	3.3	5.3	9.4	2.8	7.0	2.6	4.4	5.3
从玻璃板的180° 剥离强度	3.0	5.4	7.7	2.7	2.5	2.2	4.6	1.7
从聚甲基丙烯酸甲酯 的180 °C剥离强度	3.4	5.7	7.0	3.2	7.8	2.6	4.3	6.3
从聚碳酸酯的180° 剥离强度	3.2	6.0	6.8	3.0	7.2	2.9	4.2	5.7
从高密度聚乙烯的 180° 剥离强度	1.2	2.7	5.7	0.7	1.0	0.4	2.1	0.4
对不锈钢23℃时的粘固力, 6.45 cm ² (1 in ²) * 2 kg, 小时	82	93	> 118	> 118	> 118	> 118	> 118	> 118
对不锈钢95℃时的粘固力, 6.45cm ² , (1 in ²)*500g, 小时	> 117	> 117	> 112	> 112	> 112	> 112	> 112	> 112
对不锈钢剪切胶粘破坏温度, 6.45cm ² , (1 in ²)*500g, 小时	> 204	172	136	> 204	153	> 204	> 204	193

C 为薄膜粘结裂开。

实施例 7

压敏胶配料 PL1 是使用搅拌器的方法制备的。

表 7A—压敏胶

成份	%重量
聚合物 3(环氧化聚合物)	19.72
聚合物 5(单羟基聚合物)	25.10
Regalite 91	54.78
SarCat CD-1012	0.25
Irganonox 1010	0.15

PL1 胶粘剂在一个中试涂敷流水线上用一个窄口模具和一个用于固化的 Eye Ultraviolet 手提式仪器被连续涂敷和紫外光固化的。胶粘剂在 80 °C 下涂敷到 Akrosil SBL80SC 剥离衬底上，流水线的速率为 9.144 m/min (30 英尺每分钟)，以 250 mJ/cm² 的剂量进行照射。2 毫米厚的电晕放电处理聚酯薄膜被连续地与紫外光固化的胶粘剂层合，这些层状物重新打卷，在室温下储存。一部分胶粘剂的层状物涂敷 5.0 毫米厚 PL1，而另一部分涂敷 1.5 毫米厚。

涂敷后一个星期，测试胶粘剂的性能。

表 7B 胶粘剂性质

测试	5 毫米	1.5 毫米
聚合物凝胶含量，%	78	79
环型粘性，N/m(Pli)	1383 (7.9)	1050 (6.0)
探针粘性，kg	2. 1	0. 8
对不锈钢 23°C 时的粘固力，6.45cm ² ，(1in ²)*2kg, 小时	5. 6	5. 3
对不锈钢 23°C 时的粘固力，6.45cm ² ，(1in ²)*2kg, 小时	>720	>720
对不锈钢 95°C 时的粘固力，6.45cm ² ，(1in ²)*500g, 小时	>120	>120
对不锈钢剪切破坏温度，6.45cm ² ，(1in ²)*500g, 小时	>168	>168

涂敷后四个月，测试5毫米厚胶粘剂的从各种基体上180°剥离强度，包括难以结合的热塑性聚烯烃。如在表7C中所列，胶粘剂得到极好的结果。

表 7C 180°剥离强度结果

基体	剥离强度, N/m (Pli)
聚甲基丙烯酸甲酯	945(5.4)
聚丙烯	963(5.5)
高密度聚乙烯	490(2.8)
聚碳酸酯	963(5.5)
玻璃	893(5.1)
不锈钢	910(5.2)
DEFLEX 880 热塑性聚烯烃	805(4.6)
HIMONT RTA 3263 热塑性聚烯烃	945(5.4)