



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102414284 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 14

(21) 申请号 201080018323. 3

C09J 153/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 02. 23

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

09154408. 0 2009. 03. 05 EP

WO 2008070386 A1, 2008. 06. 12,

WO 0204200 A1, 2002. 01. 17,

CN 101309989 A, 2008. 11. 19, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 26

审查员 庄晓莎

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/025045 2010. 02. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/101738 EN 2010. 09. 10

(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 西格弗里德·K·韦尔克

沃尔克·帕谢尔曼尼

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.

C09J 7/02 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

包括丙烯酸系泡沫层的粘合剂制品

(57) 摘要

本发明提供了一种粘合剂制品,其包括:具有第一主侧面和第二主侧面的泡沫层和与所述泡沫层的所述主侧面中的至少一者相连的压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层包含交联橡胶并且其中所述泡沫层包含可通过可聚合组合物的聚合反应获得的丙烯酸系聚合物,所述可聚合组合物包含一种或多种在烷基中具有平均3至14个碳原子的丙烯酸烷基酯、一种或多种极性单体和一种或多种具有至少两个可自由基聚合基团的多官能单体。

1. 一种粘合剂制品,其包括:具有第一和第二主侧面的泡沫层和与所述泡沫层的主侧面中的至少一者相连的压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层包含交联橡胶并且其中所述泡沫层包含能够通过聚合可聚合组合物获得的丙烯酸系聚合物,所述可聚合组合物包含一种或多种在烷基中具有平均 3 至 14 个碳原子的丙烯酸烷基酯、一种或多种极性单体、一种或多种具有至少两个可自由基聚合基团的多官能单体和硅树脂和 / 或含氟化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的粘合剂制品,其中所述可聚合组合物包含 83 至 97 重量%的所述丙烯酸烷基酯、3 至 16 重量%的所述极性单体和 0.01 至 1 重量%的所述多官能单体。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的粘合剂制品,其中所述压敏粘合剂层包含丙烯酸系压敏粘合剂组分。

4. 根据权利要求 3 所述的粘合剂制品,其中所述丙烯酸系压敏粘合剂组分包含具有衍生自一种或多种在烷基中具有 3 至 14 个碳原子的丙烯酸烷基酯和一种或多种极性单体的重复单元的丙烯酸系聚合物。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的粘合剂制品,其中交联橡胶包含具有橡胶态嵌段和玻璃态嵌段的交联嵌段共聚物。

6. 根据权利要求 5 所述的粘合剂制品,其中所述橡胶态嵌段包含第一聚合共轭双烯、其氢化衍生物或它们的组合,和其中所述玻璃态嵌段包含单乙烯基芳族单体。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂制品的所述第一和第二主侧面的每一者具有与它们相连的所述压敏粘合剂层。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂制品具有与所述第一主侧面相连的所述压敏粘合剂层,和其中所述第二主侧面不具有与其相连的粘合剂层。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂制品具有与所述第一主侧面相连的所述压敏粘合剂层,和其中所述第二主侧面具有与其相连的另一粘合剂层。

10. 根据权利要求 9 所述的粘合剂制品,其中所述另一粘合剂层包含压敏粘合剂组分或可热活化的粘合剂组分。

11. 一种制备根据权利要求 1 或 2 所述的粘合剂制品的方法,该方法包括:

(i) 通过以下步骤制备具有第一和第二主侧面的泡沫层:(a) 提供包含一种或多种在烷基中具有平均 3 至 14 个碳原子的丙烯酸烷基酯、一种或种极性单体、一种或多种具有至少两个可自由基聚合基团的多官能单体和硅树脂和 / 或含氟化合物的可聚合组合物,(b) 使所述可聚合组合物起泡,以及 (c) 使所述可聚合组合物聚合;

(ii) 在所述泡沫层的所述第一和第二主侧面之一或二者上施加包含可交联橡胶的压敏粘合剂组合物以形成压敏粘合剂层;以及

(iii) 使所述可交联橡胶交联。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述交联包括使所述可交联橡胶暴露于电子束辐射。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的粘合剂制品的用法,其包括将所述粘合剂制品通过所述压敏粘合剂层粘附至基材上。

14. 根据权利要求 13 所述的粘合剂制品的用法,其中所述基材具有表面能低于 45 达因 / 厘米的表面,并且所述粘合剂制品通过所述压敏粘合剂层粘附至所述表面。

15. 根据权利要求 13 或 14 中任一项所述的粘合剂制品的用法,其中所述粘合剂制品包

括在与包括所述压敏粘合剂层的侧面相对的主侧面上的另一粘合剂层,并且其中所述粘合剂制品通过所述另一粘合剂层粘附于橡胶垫圈上。

包括丙烯酸系泡沫层的粘合剂制品

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包括丙烯酸系泡沫层和包含交联橡胶的压敏粘合剂层的粘合剂制品。本发明还涉及制造所述粘合剂制品及其用途。

背景技术

[0002] 粘合剂和带材通常用于将两个基材粘结在一起以形成粘结复合材料。具体的粘合带包括具有泡沫层的那些。这种粘合带或粘合剂制品用于例如汽车工业中,其中可用它们将多种组件粘结到汽车或其它机动车辆的车体上。通常,它们用于将诸如徽标、塑料部件以及橡胶垫圈之类的部件粘结至门上。

[0003] 胶带的例子在例如 WO 2008/070386、US 6,503,621 和 US 4,415,615 中有所公开。

[0004] 虽然有大量的粘合剂和带材可用,但是基材的发展和终端使用的要求继续驱动对新粘合剂配方和带材构造的需求。例如,已经证明要粘结粘合带的机动车部件上的油漆和涂料的开发是特别具有挑战性的。通常,这些涂层和油漆具有低表面能量,需要开发特殊粘合带。同样,运输部门尤其是汽车工业的发展趋势是进一步减小例如汽车的重量以节约燃料消耗。该趋势导致在先前未使用胶带的地方使用和应用胶带,或者导致在例如胶带可能遭受的应力-应变方面有更高要求的新构造中应用胶带。除了性能特性之外,环境管理和加工成本也影响产品配方需求。

[0005] 因此,期望找到具有一种或多种改善性能特性的其它粘合剂制品。例如,期望找到在粘附到诸如例如机动车部件的油漆和涂料表面之类的低能量表面方面具有改进的粘合性能的粘合剂制品。将更理想的是找到可容易以经济和高性价比的方式制备的粘合剂制品。此外,期望找到具有良好的环境特性的粘合剂制品。另外,与采用粘合剂制品的现有制备方法相容的粘合剂制品将是理想的。

发明内容

[0006] 在一个方面,本发明提供了一种粘合剂制品,其包括:泡沫层,具有第一主侧面和第二主侧面;压敏粘合剂层,其与泡沫层的至少其中一个主侧面相连,所述压敏粘合剂层包含交联橡胶,其中所述泡沫层包括能够通过聚合可聚合组合物获得的丙烯酸系聚合物,所述可聚合组合物包含一种或多种在烷基中具有平均 3 至 14 个碳原子的丙烯酸烷基酯、一种或多种极性单体和一种或多种具有至少两个可自由基聚合基团的多官能单体。

[0007] 结合本发明所用的术语“与……相连”意指相关层直接设置在所述表面上,或通过作为中介的诸如例如底漆层的一个或多个层间接设置在所述表面上。

[0008] 已经发现的是,粘合剂制品表现出良好甚至优异的粘合性能。例如,它们可为低能表面提供良好或优异的粘合性能,包括良好的 90° 剥离粘着性能以及静态和动态剪切测试下的性能。

[0009] 在本发明的另一方面,提供了一种制备所述粘合剂制品的方法,包括:

[0010] (i) 通过以下步骤制备具有第一和第二主侧面的泡沫层:(a) 提供包含一种或多

种在烷基中具有平均 3 至 14 个碳原子的丙烯酸烷基酯、一种或多种极性单体和一种或多种具有至少两个可自由基聚合基团的多官能单体的可聚合组合物, (b) 使所述可聚合组合物起泡, 以及 (c) 使所述可聚合组合物聚合;

[0011] (ii) 在所述泡沫层的所述第一和第二主侧面之一或二者上施加包含可交联橡胶的压敏粘合剂组合物以形成压敏粘合剂层; 以及

[0012] (iii) 使所述可交联橡胶交联。

[0013] 在另一方面, 本发明提供了所述粘合剂制品的用法, 其包括将所述粘合剂制品通过所述压敏粘合剂层粘附至基材上。

具体实施方式

[0014] 本发明的具体实施例汇总如下:

[0015] 1. 一种粘合剂制品, 包括: 泡沫层, 其具有第一和第二主侧面; 压敏粘合剂层, 其与泡沫层的至少其中一个主侧面相连, 所述压敏粘合剂层包含交联橡胶, 其中所述泡沫层包括能够通过聚合可聚合组合物获得的丙烯酸系聚合物, 所述可聚合组合物包含一种或多种在烷基中具有平均 3 至 14 个碳原子的丙烯酸烷基酯、一种或多种极性单体和一种或多种具有至少两个可自由基聚合基团的多官能单体。

[0016] 2. 根据实施例 1 所述的粘合剂制品, 其中所述可聚合组合物包含 83 至 97 重量%的所述丙烯酸烷基酯、3 至 16 重量%的所述极性单体和 0.01 至 1 重量%的所述多官能单体。

[0017] 3. 根据实施例 1 或 2 所述的粘合剂制品, 其中所述泡沫层还包含触变剂。

[0018] 4. 根据实施例 3 所述的粘合剂制品, 其中所述触变剂包含热解法二氧化硅。

[0019] 5. 根据前述实施例任一项所述的粘合剂制品, 其中所述泡沫层包含起泡泡沫。

[0020] 6. 根据前述实施例任一项所述的粘合剂制品, 其中所述压敏粘合剂层包含丙烯酸系压敏粘合剂组分。

[0021] 7. 根据实施例 6 所述的粘合剂制品, 其中所述丙烯酸系压敏粘合剂组分包含具有衍生自一种或多种在烷基中具有 3 至 14 个碳原子的丙烯酸烷基酯和一种或多种极性单体的重复单元的丙烯酸系聚合物。

[0022] 8. 根据前述实施例任一项所述的粘合剂制品, 其中所述极性单体选自丙烯酸、衣康酸、丙烯酰胺、丙烯腈、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺以及它们的组合。

[0023] 9. 根据前述实施例任一项所述的粘合剂制品, 其中交联橡胶包含具有橡胶态嵌段和玻璃态嵌段的交联嵌段共聚物。

[0024] 10. 根据实施例 9 所述的粘合剂制品, 其中所述橡胶态嵌段包含第一聚合共轭双烯、其氢化衍生物或它们的组合, 其中所述玻璃态嵌段包含单乙烯基芳族单体。

[0025] 11. 根据实施例 9 或 10 所述的粘合剂制品, 其中以所述压敏粘合剂层总重量计所述压敏粘合剂层包含 30 至 50 重量份的所述嵌段共聚物, 以及以所述压敏粘合剂层总重量计 0.1 至 10 重量份的所述丙烯酸系压敏粘合剂组分。

[0026] 12. 根据实施例 9 或 10 所述的粘合剂制品, 其中以所述压敏粘合剂层总重量计所述压敏粘合剂层包含 10 至 20 重量份的所述嵌段共聚物, 以及以所述压敏粘合剂层总重量计 40 至 60 重量份的所述丙烯酸系压敏粘合剂组分。

[0027] 13. 根据前述实施例任一项所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂制品的所述第一和第二主侧面的每一者具有与它们相连的所述压敏粘合剂层。

[0028] 14. 根据实施例 1 至 12 中任一项所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂制品具有与所述第一主侧面相连的所述压敏粘合剂层,其中所述第二主侧面不具有与其相连的粘合剂层。

[0029] 15. 根据实施例 1 至 12 中任一项所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂制品具有与所述第一主侧面相连的所述压敏粘合剂层,其中所述第二主侧面具有与其相连的另一粘合剂层。

[0030] 16. 根据实施例 13 所述的粘合剂制品,其中所述另一粘合剂层包含压敏粘合剂组分或可热活化的粘合剂组分。

[0031] 17. 根据前述实施例任一项所述的粘合剂制品,其中所述泡沫层的厚度在 0.3mm 至 2mm 之间,其中所述压敏粘合剂层的每单位面积的重量在 $40\text{g}/\text{m}^2$ 至 $100\text{g}/\text{m}^2$ 之间。

[0032] 18. 一种制备根据实施例 1 至 17 中任一项中实现的粘合剂制品的方法,包括:

[0033] (i) 通过以下步骤制备具有第一和第二主侧面的泡沫层:(a) 提供包含一种或多种在烷基中具有平均 3 至 14 个碳原子的丙烯酸烷基酯、一种或多种极性单体和一种或多种具有至少两个可自由基聚合基团的多官能单体的可聚合组合物,(b) 使所述可聚合组合物起泡,以及 (c) 使所述可聚合组合物聚合;

[0034] (ii) 在所述泡沫层的所述第一和第二主侧面之一或二者上施加包含可交联橡胶的压敏粘合剂组合物以形成压敏粘合剂层;以及

[0035] (iii) 使所述可交联橡胶交联。

[0036] 19. 根据实施例 18 所述的方法,其中所述交联包括使所述可交联橡胶暴露于电子束辐射。

[0037] 20. 根据实施例 19 所述的方法,其中所述压敏粘合剂组合物直接设置在所述泡沫层上,并且其中所述电子束聚焦在所述泡沫层和所述压敏粘合剂组合物之间限定的交界部上或附近。

[0038] 21. 根据实施例 18 至 20 中任一项所述的方法,其中所述可聚合组合物包含紫外光敏引发剂,并且其中所述可聚合组合物暴露于紫外光。

[0039] 22. 根据实施例 18 至 21 中任一项所述的方法,其中所述起泡在所述聚合反应之前或同时进行。

[0040] 23. 根据实施例 18 至 22 中任一项所述的方法,其中所述起泡通过用惰性气体搅动所述可聚合组合物来进行。

[0041] 24. 根据实施例 1 至 17 中任一项所述的粘合剂制品的用法,其包括将所述粘合剂制品通过所述压敏粘合剂层粘附至基材上。

[0042] 25. 根据实施例 24 所述的粘合剂制品的用法,其中所述基材具有表面能低于 45 达因/厘米的表面,并且所述粘合剂制品通过所述压敏粘合剂层粘附至所述表面。

[0043] 26. 根据实施例 24 或 25 中任一项所述的粘合剂制品的用法,其中所述粘合剂制品包括在与包括所述压敏粘合剂层的所述侧面相对的主侧面上的另一粘合剂层,其中所述粘合剂制品通过所述另一粘合剂层粘附于橡胶垫圈上。

[0044] 定义

[0045] 在本申请的公开中,除非另外指明,否则以下术语定义如下:

[0046] “丙烯酸系”用于确定丙烯酸系以及甲基丙烯酸系单体和聚合物二者。

[0047] “单官能单体”意指仅具有一个可聚合基团的单体。

[0048] “多官能单体”意指仅具有两个或更多个可聚合基团的单体。

[0049] 除非明确另外指明,否则在本申请中确定的任何范围应理解为包括端点。

[0050] 术语“压敏粘合剂”用于指这样的材料,该材料(例如,弹性体)或者是固有发粘的或已通过添加增粘树脂而被增粘。根据本发明的压敏粘合剂包括可通过用于鉴别压敏粘合剂的任何已知方法鉴别的那些,并具体包括可通过如下方法中的一种或多种鉴别的那些。根据第一种方法,压敏粘合剂可通过在 Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, D. Satas, 第 2 版, 第 172 页 (1989) 中描述的 Dahlquist 标准在使用温度下来限定。该标准规定将良好的压敏粘合剂规定为 1 秒蠕变柔量大于 1×10^{-6} 平方^{厘米}/达因的粘合剂。作为另外的选择,由于作为一级近似,模量是柔量的倒数,因此可将压敏粘合剂定义为模量小于 1×10^6 达因/平方^{厘米}的粘合剂。

[0051] 鉴别压敏粘合剂的另一方法是在其在室温下极其发粘并且永久性发粘,并仅通过接触而不需要超过手指或手掌压力就可牢固粘附至多种相异表面,如 Pressure Sensitive Tape Council, 1985 年 8 月所提供的“Glossary of Terms Used in the Pressure Sensitive Tape Industry”中所述。

[0052] 鉴别压敏粘合剂的另一适合方法是,其所具有的室温储能模量优选处在如下点于 25°C 下的模量与频率的曲线图上限定的区域内:在大约 0.1 弧度/秒 (0.017Hz) 的频率下,从大约 2×10^5 至 4×10^5 达因/厘米²的模量范围;以及在约 100 弧度/秒 (17Hz) 的频率下,从 2×10^6 至 8×10^6 达因/厘米²的模量范围;(例如参见 Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, D. Satas, 第 2 版 (1989) 的第 173 页中的图 8-16)。

[0053] 在下文中,将参照具体实施例更详细地描述本发明,所述实施例不旨在限制本发明。

[0054] 所述粘合剂制品包括具有可通过可聚合组合物的聚合反应获得的丙烯酸系聚合物的泡沫层,所述可聚合物包含一种或多种在烷基中具有平均 3 至 14 个碳原子的丙烯酸烷基酯,一种或多种极性单体和一种或多种具有至少两个可自由基聚合基团的多官能单体。

[0055] 所述可聚合物中的一种或多种丙烯酸烷基酯通常是单官能单体,具体包括非叔醇的丙烯酸酯,其中所述烷基包含至少 3 个碳原子(平均),并优选包含约 4 至约 14 个碳原子(平均)。通常,这种单体的均聚物的 T_g 不大于约 0°C。合适的丙烯酸酯的类型的例子包括但不限于丙烯酸-2-甲基丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸-4-甲基-2-戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸仲丁酯和丙烯酸异壬酯。可使用的优选丙烯酸酯包括但不限于丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯和丙烯酸-2-甲基丁酯。可使用这类单体的多种组合。例如,可使用两种或更多种丙烯酸烷基酯,如丙烯酸-2-乙基己酯和丙烯酸异辛酯的组合。

[0056] 可聚合物还包含一种或多种极性单体,通常是单官能极性单体。其例子具体包括酸性单体,如羧酸单体以及多种丙烯酰胺。极性单体的具体例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、丙烯酸-2-羟乙酯或甲基丙烯酸-2-羟乙酯、N-乙烯基吡咯

烷酮、N- 乙烯基己内酰胺、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N- 取代的和 N, N- 二取代的丙烯酰胺 (如 N- 乙基丙烯酰胺、N- 羟乙基丙烯酰胺、N, N- 二甲基丙烯酰胺、N, N- 二乙基丙烯酰胺和 N- 乙基, N- 二羟乙基丙烯酰胺)、丙烯腈、甲基丙烯腈和马来酸酐。优选的极性单体包括但不限于丙烯酸、衣康酸、N, N- 二甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、N- 乙烯基吡咯烷酮和 N- 乙烯基己内酰胺。可使用这些极性单体的多种组合, 在具体实施例中, 考虑两种或多种极性单体的组合, 如例如丙烯酸和衣康酸的组合。

[0057] 从中可衍生得到泡沫层的丙烯酸系聚合物的可聚合组合物还包含一种或多种具有两个或更多个烯键式不饱和基团的多官能单体。多官能单体的例子具体包括多官能团丙烯酸系单体, 但是其它多官能单体如丁二烯和取代的三嗪如乙烯基 - 卤代甲基 - 均三嗪类化合物, 诸如例如 2, 4- 双 (三氯甲基)-6- 对甲氧基苯乙炔基 - 均三嗪。优选的是聚丙烯酸系官能单体, 诸如例如四丙烯酸季戊四醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、二丙烯酸 1, 12- 十二烷二醇酯。多官能团丙烯酸系单体的具体优选例子包括二丙烯酸 1, 2 乙二醇酯、二丙烯酸己烷二醇酯和三丙烯酸三羟甲基丙酯。

[0058] 泡沫层的丙烯酸系聚合物通常可得自具有多量 (例如至少 84 重量% (以组合物中的单体总重量计)) 的一种或多种丙烯酸烷基酯的可聚合组合物。通常的范围为 84 至 97 重量%或 88 至 94 重量%。可聚合组合物中的多官能单体的量通常为至少 0.01 重量%, 并且可在例如组合物中的单体总重量的 0.01 重量%至 1 重量%或更少的范围内, 或例如 0.1 至 0.5 重量%。极性单体通常以组合物中的单体总重量的至少 3 重量%的量存在, 示例性范围为 3 至 16 重量%或 5 至 12 重量%。

[0059] 可聚合组合物可含有另外的组分, 特别是包括触变剂。触变剂的例子包括热解法二氧化硅。可聚合组合物还可含有微球, 诸如例如中空玻璃泡或聚合物微球。此外, 可能有利的是包括在可聚合组合物中包括表面活性剂。增粘剂, 特别是适用于丙烯酸系粘合剂的增粘剂也可添加。其例子具体包括松香酯、芳族树脂、脂族树脂、萜烯和部分氢化的树脂和氢化树脂。

[0060] 可聚合组合物通常还包含引发自由基聚合的引发剂, 包括热引发剂以及光引发剂。光引发剂优选用于本发明。引发剂的例子可在美国专利 No. 4, 181, 752 (Martens 等人)、No. 4, 833, 179 (Young 等人)、No. 5, 804, 610 (Hamer 等人)、No. 5, 382, 451 (Johnson 等人)、No. 4, 619, 979 (Kotnour 等人)、No. 4, 843, 134 (Kotnour 等人) 和 No. 5, 637, 646 (Ellis) 中找到。具体的例子包括 2, 2 二甲氧基 -2- 苯基苯乙酮。

[0061] 粘合剂制品的泡沫层将通常具有至少 0.3mm 的厚度, 例如至少 0.5mm 的厚度。泡沫层的典型厚度范围为 0.3mm 至最高 2mm, 例如 0.5mm 至最高 1.5mm 或 0.7mm 至 1.2mm。泡沫层通常具有蜂窝状膜结构, 其可具有 15 至 85% 的空隙。

[0062] 根据在 US 4, 415, 615 中描述的方法通常可获得和制备泡沫层。该工艺通常包括使可聚合组合物发泡, 将所述泡沫涂覆在诸如例如防粘衬垫之类的背衬上并且使所述可聚合组合物聚合。

[0063] 发泡通过将气体搅动进入可聚合组合物来方便地完成。可用的发泡气体通常是惰性的, 并包括氮气或二氧化碳。在具体实施例中, 可在发泡之前使可聚合组合物的单体部分聚合, 以实现用于发泡步骤的理想粘度。使组合物发泡的可用粘度通常在 1000 和 40, 000cps 之间。通常选择粘度以实现所需的泡孔均匀度 (cell uniformity)。例如, 将

通常获得高于 5000cps, 更高泡孔均匀度。

[0064] 作为利用预聚合实现所需粘度的额外方案和替代方案, 可使用诸如热解法二氧化硅之类的触变剂。在这种情况下, 可以一个步骤实现聚合反应。

[0065] 可聚合组合物的聚合反应可通过热激活来进行, 但优选被光引发, 因此可聚合组合物将通常含有光引发剂。通常, 通过紫外线辐射来进行光引发并将使用紫外引发剂。如果以两个步骤来进行聚合反应 (在预聚合以使得能获得如上所述的合适粘度的情况下), 最初使用的光引发剂的量可足以允许引发进一步的聚合反应。然而, 在发泡之后, 可能通常期望另外添加光引发剂来引发进一步的聚合反应。

[0066] 当通过紫外线辐射实现聚合反应时, 可聚合涂层优选通过塑料膜覆层保护以防空气接触, 所述塑料膜覆层对于紫外线辐射相当透明并具有低粘附力表面。对于紫外线辐射约 75% 透明的双轴取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜是非常有用的。如果底下的背衬也具有低粘附力表面, 则背衬和透明塑料膜二者均可被剥去, 使得蜂窝状粘合剂膜可用于安装对象。针对这种用途, 蜂窝状膜可通过组织状幅材强化以避免在施用之前当其从背衬和透明覆层二者上移除时变得扭曲。

[0067] 如果对覆盖可聚合涂层进行替代, 则在惰性气氛中进行聚合反应, 惰性气氛的允许氧含量可通过将可氧化的锡化合物混入可聚合组合物中来增加, 如美国专利 No. 4, 303, 485 (Levens) 中所教导的, 其还教导说通过这样做, 可在空气中使厚涂层聚合。

[0068] 无论产生粘合剂膜的蜂窝状结构的工艺如何, 优选的是在组合物中包括表面活性剂, 优选已知可用于使具有低表面张力的有机液体发泡的硅树脂或含氟化合物。通过这样做, 可制备具有良好均匀度的蜂窝状粘合剂膜的泡沫, 其中泡孔具有 0.05 至 3mm 范围内的平均直径。通常, 粘合剂膜泡孔的 90% 的尺寸变化不超过 2 : 1, 但是一些粘合剂膜的特征在于泡孔尺寸的显著变化。

[0069] 在泡沫层的一个或两个相对的主侧面上设置了压敏粘合剂层 (也被称作表皮层), 其包含交联橡胶。交联橡胶也可从具有橡胶态嵌段和玻璃态嵌段的可交联嵌段共聚物的交联 (通常通过电子束) 来获得。一般来讲, 橡胶态嵌段表现出具有低于室温的玻璃化转变温度 (T_g)。在一些实施例中, 橡胶态嵌段的 T_g 小于约 0°C , 或甚至小于约 -10°C 。在一些实施例中, 橡胶态嵌段的 T_g 小于约 -40°C , 或甚至小于约 -60°C 。

[0070] 通常, 玻璃态嵌段表现出具有高于室温的 T_g 。在一些实施例中, 玻璃态嵌段的 T_g 为至少约 40°C 、至少约 60°C 、至少约 80°C 或甚至至少约 100°C 。

[0071] 合适的嵌段共聚物包括一个或多个橡胶态嵌段 R, 以及一个或多个玻璃态嵌段 G。在一些实施例中, 嵌段共聚物包含至少三个玻璃态嵌段。在一些实施例中, 嵌段共聚物包含在三个至五个之间的玻璃态嵌段, 包括三个和五个。在一些实施例中, 嵌段共聚物包括四个玻璃态嵌段。

[0072] 在一些实施例中, 嵌段共聚物是多臂嵌段共聚物, 其具有通式 Q_n-Y , 其中 Q 代表多臂嵌段共聚物的臂; n 代表臂的数量, 为至少 3 的整数; 并且 Y 是多官能团偶联剂的残基。每个臂 Q, 独立地具有式 R-G, 其中 G 代表玻璃态嵌段; R 代表橡胶态嵌段。

[0073] 在一些实施例中, 橡胶态嵌段包括聚合共轭双烯、聚合共轭双烯的氢化衍生物或它们的组合。在一些实施例中, 共轭双烯包含 4 至 12 个碳原子。示例性的共轭双烯包括丁二烯、异戊二烯、乙基丁二烯、苯基丁二烯、戊间二烯、戊二烯、己二烯、乙基己二烯和二甲基

丁二烯。聚合共轭双烯可单独使用或作为与彼此的共聚物使用。在一些实施例中，共轭双烯选自异戊二烯、丁二烯、乙烯丁二烯共聚物以及它们的组合。

[0074] 在一些实施例中，至少一个玻璃态嵌段包含聚合的单乙烯基芳族单体。在一些实施例中，三嵌段共聚物的两个玻璃态嵌段包含聚合的单乙烯基芳族单体。在一些实施例中，单乙烯基芳族单体包含 8 至 18 个碳原子。示例性的单乙烯基芳族单体包括苯乙烯、乙烯基吡啶、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、二正丁基苯乙烯、异丙基苯乙烯、其它烷基化苯乙烯、苯乙烯类似物和苯乙烯同系物。在一些实施例中，单乙烯基芳族单体选自苯乙烯、苯乙烯相容单体或单体共混物以及它们的组合。

[0075] 如本文所用，“苯乙烯相容单体或单体共混物”指优先与聚苯乙烯相连或与嵌段共聚物的聚苯乙烯末端嵌段缔合的可聚合或共聚的单体或单体的共混物。相容性可产生于与单体苯乙烯的实际共聚作用；在热熔融或溶剂加工过程中相容单体或共混物或聚合的单体或共混物在聚苯乙烯相中的可溶性；或在加工之后静置时单体或共混物与富含苯乙烯的相畴的缔合。

[0076] 在本发明的一些多臂嵌段共聚物的通式 Q_n-Y 中， n 代表臂的数量，为至少 3 的整数，即多臂嵌段共聚物是星形嵌段共聚物。在一些实施例中， n 在 3-10 的范围内。在一些实施例中， n 在 3-5 的范围内。在一些实施例中， n 为 4。在一些实施例中， n 等于 6 或更大。

[0077] 在一些实施例中，第一嵌段共聚物是多模嵌段共聚物。本文所用的术语“多模”意指包括具有至少两个不同分子量的玻璃态嵌段的共聚物。这种嵌段共聚物还可被表征为具有至少一个“高”分子量玻璃态嵌段，和至少一个“低”分子量玻璃态嵌段，其中术语高和低是相对于彼此使用的。在一些实施例中，高分子量玻璃态嵌段的数均分子量 $(Mn)_H$ 相对于低分子量玻璃态嵌段的数均分子量 $(Mn)_L$ 的比率为至少约 1.25。

[0078] 在一些实施例中， $(Mn)_H$ 的范围在约 5,000 至约 50,000g/mol。在一些实施例中， $(Mn)_H$ 为至少约 8,000，在一些实施例中，为至少约 10,000。在一些实施例中， $(Mn)_H$ 不大于约 35,000g/mol。在一些实施例中， $(Mn)_L$ 的范围在约 1,000 至约 10,000g/mol。在一些实施例中， $(Mn)_L$ 为至少约 2,000，在一些实施例中，为至少约 4,000。在一些实施例中， $(Mn)_L$ 小于约 9,000g/mol，在一些实施例中，小于约 8,000g/mol。

[0079] 在一些实施例中，第一嵌段共聚物是非对称嵌段共聚物。本文所用的术语“非对称”意指嵌段共聚物的臂不是都一样的。一般来讲，由于玻璃态嵌段的分子量并非都一样，因此多模嵌段共聚物是并非所有多模嵌段共聚物的臂都一样的非对称嵌段共聚物（即，多模非对称嵌段共聚物）。在一些实施例中，本发明的嵌段共聚物是多模非对称嵌段共聚物。在例如美国专利 No. 5,296,547 中描述了制造非对称多模嵌段共聚物的方法。

[0080] 一般来讲，多官能团偶联剂可为任何聚烯基偶联剂或已知具有可与活性聚合物的负碳离子反应以形成连接的聚合物的官能团的其它材料。聚烯基偶联剂可为脂族的、芳族的或杂环的。示例性的脂族聚烯基偶联剂包括聚乙炔基乙炔和聚烷基乙炔、二乙炔、磷酸酯、亚磷酸酯和二甲基丙烯酸酯（例如二甲基丙烯酸酯乙二醇酯）。示例性的芳族聚烯基偶联剂包括聚乙炔基苯、聚乙炔基甲苯、聚乙炔基二甲苯、聚乙炔基萘、聚乙炔基蒽和二乙烯均四甲苯。示例性的聚乙炔基基团包括二乙炔基基团、三乙炔基基团和四乙炔基基团。在一些实施例中，可使用二乙炔基苯 (DVB)，可包括邻二乙炔基苯、间二乙炔基苯、对二乙炔基

苯和它们的混合物。示例性的杂环聚烯基偶联剂包括二乙烯基吡啶和二乙烯基噻吩。其它示例性的多官能团偶联剂包括卤化硅、环氧树脂、多异氰酸酯、聚酮、聚酐和二羧酸酯。

[0081] 另外,压敏粘合剂层的交联橡胶可来自下式的线型嵌段共聚物的交联:

[0082] $R-(G)_m$

[0083] 其中 R 代表橡胶态嵌段,G 代表玻璃态嵌段,m 为玻璃态嵌段的数量,为 1 或 2。在一些实施例中,m 为 1,并且线型嵌段共聚物是包含一个橡胶态嵌段和一个玻璃态嵌段的二嵌段共聚物。在一些实施例中,m 为 2,并且线型嵌段共聚物包含两个玻璃态末端嵌段和一个橡胶中间嵌段,即线型嵌段共聚物是三嵌段共聚物。

[0084] 在一些实施例中,线型嵌段共聚物的橡胶态嵌段包含聚合的共轭双烯、其氢化衍生物或它们的组合。在一些实施例中,共轭双烯包含 4 至 12 个碳原子。在第二嵌段共聚物中可用的示例性共轭双烯包括上述示例性共轭双烯中的任一种。

[0085] 在一些实施例中,线型嵌段共聚物的至少一个玻璃态嵌段,并且在一些实施例中,线型嵌段共聚物的每个玻璃态嵌段包含聚合的单乙烯基芳族单体。在一些实施例中,单乙烯基芳族单体包含 8 至 18 个碳原子。可用于第二嵌段共聚物中的示例性聚合单乙烯基芳族单体包括上述示例性聚合单乙烯基芳族单体中的任一种。

[0086] 在一个具体实施例中,线型嵌段共聚物与以上提及和描述的多臂嵌段共聚物的混合物用于获得压敏粘合剂层的交联橡胶。在一些实施例中,多臂嵌段共聚物与线型嵌段共聚物的比率为 1.5 : 1 至 9 : 1。在一些实施例中,多臂嵌段共聚物与线型嵌段共聚物的比率为至少 1.85 : 1 或甚至至少 3 : 1。在一些实施例中,多臂嵌段共聚物与线型嵌段共聚物的比率为不大于 5.7 : 1 或甚至不大于 4 : 1。

[0087] 具体实施例中的压敏粘合剂层还包括一种或多种增粘剂和可选的一种或多种增塑剂。一般来讲,在增粘剂可用于获得交联橡胶时,增粘剂将选择为与嵌段共聚物的橡胶态嵌段相容。如本文所用,如果增粘剂可与嵌段混溶,则增粘剂与所述嵌段“相容”。一般来讲,增粘剂与嵌段的可混和性可通过测量增粘剂对所述嵌段的 T_g 的影响来确定。如果增粘剂可与嵌段混溶,则其将改变(例如增加)所述嵌段的 T_g。

[0088] 如果增粘剂至少可与一嵌段混溶,则所述增粘剂与所述嵌段“主要相容”,但其也可与其他嵌段混溶。例如,与橡胶态嵌段主要相容的增粘剂将可与橡胶态嵌段混溶,但也可与玻璃态嵌段混溶。

[0089] 一般来讲,具有相对低溶解度参数的树脂趋于与橡胶态嵌段缔合;但是随着这些树脂的分子量或软化点降低,它们在玻璃态嵌段中的溶解度趋于增加。与橡胶态嵌段主要相容的示例性增粘剂包括聚合物型萜烯、异官能(hetero-functional)萜烯、香豆酮-茛脂、松香酸的酯、歧化松香酸酯、氢化松香酸、C5 脂族树脂、C9 氢化芳族树脂、C5/C9 脂族/芳族树脂、二环戊二烯树脂、由 C5/C9 和二环戊二烯前体产生的氢化烃树脂、氢化苯乙烯单体树脂以及它们的共混物。

[0090] 在特定实施例中,第一高 T_g 增粘剂的玻璃化转变温度(T_g)为至少 60 摄氏度(°C)。如本文所用,术语“高玻璃化转变温度增粘剂”和“高 T_g 增粘剂”指玻璃化转变温度为至少 60°C 的增粘剂。在一些实施例中,第一高 T_g 增粘剂的 T_g 为至少 65°C,或甚至至少 70°C。在一些实施例中,第一高 T_g 增粘剂的软化点为至少约 115°C,在一些实施例中,为至少约 120°C。

[0091] 在一些实施例中,嵌段共聚物粘合剂组合物包括第二高 Tg 增粘剂,其与多臂嵌段共聚物的玻璃态嵌段主要相容,并且可选地,与线型嵌段共聚物的玻璃态嵌段相容。一般来讲,与玻璃态嵌段主要相容的增粘剂可与玻璃态嵌段混溶,并可与橡胶态嵌段混溶。

[0092] 一般来讲,具有相对高溶解度参数的树脂趋于与橡胶态嵌段缔合;但是随着这些树脂的分子量或软化点降低,它们在玻璃态嵌段中的溶解度趋于增加。与玻璃态嵌段主要相容的示例性增粘剂包括香豆酮-茛树脂、松香酸、松香酸的酯、歧化松香酸酯、C9 芳香烃、 α -甲基苯乙烯、C9/C5 芳族改性的脂族烃以及它们的共混物。

[0093] 在一些实施例中,压敏粘合剂层还包含至少一种选自低 Tg 增粘剂、塑化剂以及它们的组合的组分。如本文所用,术语“低玻璃化转变温度增粘剂”指玻璃化转变温度小于 60°C 的增粘剂。示例性的低 Tg 增粘剂包括聚丁烯。

[0094] 一般来讲,增塑剂与线型嵌段共聚物的一个或多个嵌段和 / 或多臂嵌段共聚物的一个或多个嵌段相容。一般来讲,与嵌段相容的增塑剂将可与所述嵌段混溶并将降低所述嵌段的 Tg。示例性的增塑剂包括环烷油、液态聚丁烯树脂、聚异丁烯树脂和液态异戊二烯聚合物。

[0095] 在一些实施例中,高玻璃化转变温度增粘剂的总量与嵌段共聚物的比率范围是 0.8 : 1 至 1.25 : 1。在一些实施例中,高 Tg 增粘剂的总量与嵌段共聚物的比率为至少 0.85 : 1,或甚至至少 0.9 : 1。在一些实施例中,高 Tg 增粘剂的总量与嵌段共聚物的比率不大于 1.15 : 1,或甚至不大于 1.1 至 1。

[0096] 在一些实施例中,与橡胶态嵌段相容的高 Tg 增粘剂与与玻璃嵌段相容的高 Tg 增粘剂的比率范围是 1 : 1 至 9 : 1。在一些实施例中,与橡胶态嵌段相容的高 Tg 增粘剂与与玻璃嵌段相容的高 Tg 增粘剂的比率为至少 1.25 : 1,或甚至至少 1.5 : 1。在一些实施例中,与橡胶态嵌段相容的高 Tg 增粘剂与与玻璃嵌段相容的高 Tg 增粘剂的比率为不大于 4 : 1,或甚至不大于 3 : 1。

[0097] 在具体优选实施例中,压敏粘合剂层还包含丙烯酸系压敏粘合剂组分。通常,压敏粘合剂层包括至少约 0.1 份,在一些实施例中,至少约 0.5 份,至少约 1 份,或甚至至少约 2 份的丙烯酸系压敏粘合剂组分。

[0098] 在具体实施例中,压敏粘合剂层包含不超过约 10 份,在一些实施例中,不超过约 8 份,不超过约 5 份,或甚至不超过约 4 份的丙烯酸系压敏粘合剂组分。交联嵌段共聚物的量将通常在压敏粘合剂层的总重量的 30 至 60 重量份之间或 30 至 50 重量份之间。

[0099] 在另一个实施例中,丙烯酸系压敏粘合剂组分可被包括在压敏粘合剂层中,其含量在 40 和 60 重量份之间。在该实施例中,交联嵌段共聚物的量将通常在压敏粘合剂层的重量的 10 和 20 重量份之间。

[0100] 通常,压敏粘合剂层的丙烯酸系压敏粘合剂组分是衍生自一种或多种含有 3 至 14 个碳原子的非叔烷基醇的丙烯酸酯的丙烯酸系聚合物。示例性的丙烯酸酯包括丙烯酸异辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异冰片酯以及它们的组合。示例性的甲基丙烯酸酯包括这些丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯类似物。通常,丙烯酸系聚合物将还包含一个或多个衍生自诸如例如上述的极性单体的单元。

[0101] 在一些实施例中,丙烯酸系聚合物包含至少约 70 份,在一些实施例中,至少约 80 份、至少约 90 份、至少约 95 份或甚至约 100 份的至少一种非叔烷基醇的丙烯酸酯或甲基丙

烯酸酯在一些实施例中,丙烯酸系聚合物包含不超过约 30 份,在一些实施例中,不超过约 20 份、不超过约 10 份、不超过约 5 份,甚至不超过约 1 份的至少一种共聚的极性单体。在一些实施例中,所述丙烯酸系粘合剂组合物不包括共聚的极性单体。

[0102] 在一些实施例中,嵌段共聚物和高 Tg 增粘剂的组合与丙烯酸系压敏粘合剂组份的比率为至少 8.3 : 1。在一些实施例中,嵌段共聚物和高 Tg 增粘剂的组合与丙烯酸系压敏粘合剂组分的比率为至少 12.5 : 1、至少 22 : 1、至少 90 : 1 或甚至至少 180 : 1。

[0103] 在一些实施例中,嵌段共聚物、高 Tg 增粘剂和丙烯酸系压敏粘合剂组分的组合与液体增塑剂的比率范围为 32 : 1 至 10 : 1。在一些实施例中,嵌段共聚物、高 Tg 增粘剂和丙烯酸系压敏粘合剂组分的组合与液体增塑剂的比率不大于 25 : 1,或甚至不大于 20 : 1。在一些实施例中,嵌段共聚物、高 Tg 增粘剂和丙烯酸系压敏粘合剂组分的组合与液体增塑剂的比率为至少 12.5 : 1。

[0104] 用于在泡沫层上提供压敏粘合剂层的压敏粘合剂组合物可利用本领域已知的方法制成。例如,它们可这样制备:将嵌段共聚物、合适的增粘剂、任何增塑剂以及包括丙烯酸系压敏粘合剂组分在内的任何其他添加剂溶解于合适的溶剂中,用常规手段(例如,刮涂、辊涂、凹版印刷涂布、棒涂、帘式涂布、喷涂、气刀涂布)将其涂覆于防粘衬垫或直接涂覆于泡沫层上。在一些实施例中,压敏粘合剂层的压敏粘合剂组合物是在基本无溶剂工艺(即,粘合剂含有不超过约 20 重量%的溶剂,在一些实施例中,不超过约 10 重量%的溶剂,在一些实施例中,不超过约 5 重量%的溶剂,在一些实施例中,不超过 1 重量%的溶剂,或甚至不超过痕量的溶剂(即,基本没有溶剂))中制备。这种基本无溶剂工艺是已知的,并且包括例如,通过压延或辊铣削配混,和挤出(例如,单螺杆、双螺杆、盘螺杆(disk screw)、往复式单螺杆、销圆简单螺杆等)。诸如 BRABENDER 或 BANBURY 密炼机之类的市售设备也可用以批量混合所述粘合剂组合物。在配混后,可将粘合剂通过模具涂布为所需形式,例如粘合剂层,或可将其收集以在稍后成形。在具体实施例中,可将压敏粘合剂组合物挤出到泡沫层上,或可挤出到防粘衬垫上,随后层合到泡沫层上。

[0105] 压敏粘合剂层通常以在 40 至 100g/m² 之间的每单位面积重量施加到泡沫层上。

[0106] 根据制备粘合剂制品的方法,使压敏层的可交联橡胶(例如一种或多种上述可交联嵌段共聚物)交联。在具体实施例中,通过使泡沫层上的压敏粘合剂层经受电子束辐射而使可交联橡胶交联。通常,电子束辐射将以在 100 至 300keV 之间的加速电压和 2 至 9Mrad 的剂量进行。在具体实施例中,电子束辐射聚焦在压敏粘合剂层和泡沫层的交界部处。在另一个实施例中,电子束的焦点可在交界部附近,例如,在交界部的约 10 和 30 微米内,焦点处于泡沫层中或处于压敏粘合剂层中。

[0107] 当具有可交联橡胶的压敏粘合剂组合物设置在泡沫层的两个相对主侧面上时,通常将优选的是从两个主侧面依次或同时辐射这种层合物。

[0108] 在另一个实施例中,具有交联橡胶的压敏粘合剂层可设置在泡沫层的仅一个主侧面上。另一主侧面可保留没有另外的粘合剂层,因为根据本发明的泡沫层将通常具有有用的压敏粘合剂特征。在可供选择的实施例中,可将另外的粘合剂层设置在与具有含交联橡胶的压敏粘合剂层的主侧面相对的主侧面上。这种另外的粘合剂层可包括任何普通的压敏粘合剂,包括丙烯酸系压敏粘合剂层、硅树脂基粘合剂、聚氨酯基粘合剂、聚 α 烯烃等等。

[0109] 在另一个实施例中,设置在所述相对的主侧面上的另外的粘合剂层可包括可热活

化的粘合剂层。可热活化的粘合剂层意指需要加热以在粘结至基材是产生出其最大粘结强度的粘合剂。可热活化的粘合剂在室温（约 25℃）下可以或可以不具有可用的压敏粘合剂特性。通常，用于本发明的可热活化的粘合剂将基于热塑性聚合物，诸如例如乙烯和丙烯的共聚物的膜，可被增粘或不增粘的热塑性聚氨酯。

[0110] 关于本发明的粘合剂制品可用于粘结至基材。因此，粘合剂制品的压敏粘合剂用于将制品粘结至所需的基材。在具体实施例中，这种基材可具有低表面能量，例如小于 45 达因 / 厘米或小于 40 达因 / 厘米或 35 达因 / 厘米或更小。

[0111] 粘合剂制品特别适合于将多种组件（包括例如徽标、塑性模体和橡胶垫圈）粘结至机动车辆尤其是汽车的主体上。例如，在一个实施例中，粘合剂制品可通过其具有交联橡胶的压敏粘合剂粘结至汽车的主体上。塑性模制品、徽标等可粘附至粘合剂制品的相对主侧面，该相对主侧面可含有或可不含有另外的表皮粘合剂层。一般来讲，徽标、塑性模制品或垫圈将首先被粘结至粘合剂制品，然后将所得的组件粘结至机动车辆，尤其是汽车上。

[0112] 在另一个实施例中，可将粘合剂制品在与具有包含交联橡胶的压敏粘合剂层的主侧面相对的主侧面上粘结至橡胶垫圈。这种橡胶垫圈可直接粘结至粘合剂制品的泡沫层上，但是其通常通过设置在泡沫层上的另外的表皮粘合剂层与之粘结。在一个实施例中，这种表皮粘合剂层可为压敏粘合剂，在另一个实施例中，所述表皮粘合剂层包含可热活化的粘合剂。

[0113] 如前面段落所述设置有橡胶垫圈的粘合剂制品可容易地施加到例如汽车的门上，以提供门密封。

[0114] 现在将结合以下非限制性实例阐述本发明。除非另外指明，否则所有的份数是按重量计。

[0115] 实例

[0116] 测试方法：

[0117] 动态剪切测试：

[0118] 采用 ISO4587 :2003 的修改版本。

[0119] 将待测试的带材以其特定一侧施加到涂漆的钢基材上。在所述胶带的相对侧，施加铝试样块（50mm×25mm×1mm）。

[0120] 水平施加的粘结胶带面积为 1.27cm×2.54cm。

[0121] 本测试方法中使用的涂漆的钢面板得自在下面单独的部分中提及的供应商。关于所述油漆的基本说明也在下面单独的部分中提供。

[0122] 油漆 A 和油漆 B 通过用在正庚烷中浸透的薄纸擦拭来进行清洁。油漆 C 通过用在 1 : 1 体积的水和异丙醇的混合物中浸透的薄纸擦拭来进行清洁。为了测试，将涂漆的钢板基材切割成试样块（50mm×30mm×1mm）。

[0123] 让所述铝试样块接受 Scotchbrite™no. 7447™ 刷洗垫（可得自 3MCompany）的轻度磨蚀，然后通过用甲基乙基酮浸透的薄纸清洁 / 擦拭，并且最后通过用在 1 : 1 体积的水和异丙醇的混合物中浸透的薄纸擦拭进行清洁。

[0124] 通过首先将暴露的带材表面侧面施加到处理过的铝试样块侧面，将带材切割成 1.27cm×2.54cm 的区域来制备组件。然后从相对的特定带材区域侧面除去衬垫，使用

6.8kg 辊在试件上以 300 毫米 / 分钟的速度轧制两次而将清洁的涂漆钢试样块施加到该带材表面。在 20 分钟、24 小时或 72 小时的留置时间之后,以 10mm/min 或 50mm/min 的十字头速度进行动态剪切强度测试。用三个重复测试样品进行 3 次重复测试并且报告平均值。

[0125] 90° 剥离粘接强度测试:

[0126] 300mm/min 下的 90° 剥离粘接强度根据 Federation Internationale des Fabricants Europeens et Transformateurs d'Adhesifs et Thermocollants sur Papiers et autres Supports (FINAT) 测试方法 2 测量进行,以下除外:

[0127] 如下表中指示的,让本发明的压敏粘合剂层在测试之前在基材上留置 20 分钟、24 小时和 / 或 72 小时。

[0128] 所测试带材的宽度为 1.27cm 而非 FINAT 测试所要求的 2.5cm。

[0129] 用手将在一侧被阳极化并且具有 1.6cm 的宽度的 150 μ m 厚的条带以阳极化侧面施加至待测带材的具体侧面以形成不可延伸的背衬。

[0130] 将 6.8kg 的辊用于将待测带材施加至基材上,而非方法所要求的 2kg 的辊。将 6.8kg 的辊以 300mm/min 的速度在试件上方轧制两次。

[0131] 所用的基材是涂漆的钢板,得自在下面单独部分中提及的供应商。关于所述油漆的基本说明也在下面单独的部分中提供。油漆 A 和油漆 B 通过用在正庚烷中浸透的薄纸擦拭来进行清洁。油漆 C 通过用在 1 : 1 体积的水和异丙醇的混合物中浸透的薄纸擦拭来进行清洁。

[0132] 结果以 N/cm 报告而非方法所要求的 N/2.5cm。

[0133] 高温下的静态剪切测试:

[0134] 根据 Pressure Sensitive Tape Council (Chicago, III. /USA) PSTC-107 (方法 G) 在高温下进行标准静态剪切测试。在 90°C 下进行测试而非方法所要求的 49°C (120° F)。所用的基材是涂漆的钢板,得自在下面单独部分中提及的供应商。关于所述油漆的基本说明也在下面单独的部分中提供。油漆 A 和油漆 B 通过用在正庚烷中浸透的薄纸擦拭来进行清洁。油漆 C 通过用在 1 : 1 体积的水和异丙醇的混合物中浸透的薄纸擦拭来进行清洁。

[0135] 粘结的样品区域在竖直方向是 2.54cm,在宽度方向是 1.27cm (而非方法所要求的 1.27cm × 1.27cm)。向与将其特定侧面施加到涂漆基材的侧面相对的带材侧面,施加 150 μ m 厚的铝条带叠加到所述带材区域上,以提供如 PSTC-7 所述的负载重量的一种手段。该铝条带的宽度为 1.6cm,并且在一侧被阳极化。该阳极化的铝条带侧面将首先被施加到所述带材区域。然后将 6.8kg 辊用于将待测试的带材区域的特定侧面施加到涂漆基材板上。将辊以 300mm/min 的速度在试件上方轧制两次。在 24 小时的留置时间之后,在高温下将试件悬挂于剪切支架。将带试件的剪切支架置于保持高温 (90°C) 的鼓风烘箱中 10 分钟对其进行调理,然后将 750g (而非方法所要求的 1kg) 的负载从粘结到待测试带材区域的铝带的端部悬垂下来。以分钟为单位记录粘合剂粘结失效的时间。在经过 10000 分钟的保持时间后,测试终止。

[0136] 在上述测试中用作基材的涂漆金属板的描述:

[0137] 油漆 A:

[0138] 1K 丙烯酸系粉末涂料,第 9 代,汽车漆,涂覆于钢板上,得自 DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG, Wuppertal。

[0139] 油漆 B :

[0140] 1K 丙烯酸系粉末涂料, 第 8 代, 汽车漆, 涂覆于钢板上, 得自 DuPont Performance Coatings GmbH&Co. KG, Wuppertal。

[0141] 油漆 C :

[0142] 2K 透明涂料, 含有纳米粒子的汽车漆, 涂覆于钢板上, 得自 PPG Industries Lacke GmbH, Ingersheim。

[0143] 实例中使用的材料 :

[0144] 表 1 : 材料概述

[0145]

缩写	名称	来源
AA	丙烯酸	
BA	丙烯酸丁酯	
IOA	丙烯酸异辛酯	
2-EHA	丙烯酸-2-乙基己酯	
HDDA	二丙烯酸己二醇酯	
Irgacure [™] 651	2,2 二甲氧基-2-苯基苯乙酮	Ciba Specialty Chemicals Corp. (Tarrytown, NY)
IOTG	巯基乙酸异辛酯	
Kraton [™] 1161-D	SIS 线型嵌段共聚物 (15% S, 19% 双嵌段)	Kraton Polymers, Inc. (Houston, Texas)
Santicizer [™] 141	2-乙基己基二苯基磷酸酯	Ferro Co. (Bridgeport, New Jersey)
Escorez [™] 1310	脂族 C-5 增粘树脂	ExxonMobil Chemical LTD. (Southampton, Hampshire, GB)

4900 MB	具有炭黑在乙烯乙酸乙酯共聚物树脂中的 50/50 共混物的黑色颜料, 熔融指数为约 150	MA Hanna Color (Suwannee, Georgia)
Superester™ W-115	稳定化的松香酸酯	Arakawa Chemical USA (Chicago, IL)
Irganox™ 1010	季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)	Ciba Specialty Chemicals Corp. (Tarrytown, NY)
Tinuvin™ 328	2-(2-羟基-3,5-二-(叔)-戊基苯基)苯并三唑	Ciba Specialty Chemicals Corp. (Tarrytown, NY)
Regalite™ R1125	氢化烃树脂	Eastman Chemical Co. (Kingsport, TN)
Cumar™ 130	芳族热塑性树脂	Neville Chemical Co. (Pittsburgh, PA)
Nyplast™ 222B	环烷油增塑剂	Nynas Naphthenics AB (Stockholm, Sweden)
K15	中空玻璃泡	3M Co.
表面活性剂	氟代脂族聚合物	3M Co.
Aerosil™ 972	疏水性热解法二氧化硅	Evonik

[0147] 丙烯酸系聚合物的制备 :

[0148] 通过混合 45 份 IOA ;45 份 BA ;10 份 AA ;0.15 份 IRGACURE 651 和 0.06 份 IOTG 来制备丙烯酸系聚合物 1 (AP-1)。由包装膜 (由 CT Film (Dallas, Texas) 以 VA-24Film 销售的 0.0635mm 厚的乙烯乙酸乙酯共聚物膜) 形成离散膜包装。将 AP-1 组合物密封至该膜包装中, 其测得为大约 10 厘米 (cm) × 5cm × 0.5cm 厚。在浸入保持在约 21°C 和约 32°C 之间的水浴中的同时, 使包装暴露于强度为约 3.5 毫瓦 / 平方厘米 (mW/sqcm) 的紫外线 (UV) 辐射, 并且以 NIST 单位测得约 1680 毫焦耳 / 平方厘米 (mJ/sqcm) 的总能量。形成包装和固化的方法在美国专利 No. 5, 804, 610 的实例 1 中有所描述, 将该文献的本主题全部以引用方式并入本文中。

[0149] 根据 AP-1 的工序制备丙烯酸系聚合物 2 (AP-2), 不同之处在于使用 85 份的 2-EHA ;15 份的 AA ;0.15 份的 IRGACURE 651 ;和 0.8 份的 IOTG。相似地, 根据用于丙烯酸系聚合物 1 的工序制备丙烯酸系聚合物 3 (AP-3), 不同之处在于组合物是 95 份的 2-EHA ;5 份的 AA ;0.15 份的 IRGACURE 651 ;和 0.03 份的 IOTG。根据 AP-1 的工序, 将 AP-2 和 AP-3 置于包装中并暴露于 UV 能量。

[0150] 第一表皮粘合剂 (SA-1) :

[0151] 根据表 2 中所示组成的压敏粘合剂用 60mm 的同步旋转双螺杆挤出机（可得自 Berstorff）（“第一粘合剂挤出机”）进行配混。根据美国专利 No. 5, 393, 373 制备多模非对称星形嵌段共聚物（“PASBC”），将该文献的歌主题全部以引用方式并入本文。通过用聚苯乙烯标准校准的 SEC（尺寸排阻色谱法）测量，聚合物的数均分子量，对于两个端部嵌段，为约 4,000 道尔顿和约 21,500 道尔顿，对于臂，为 127,000-147,000 道尔顿，对于该星形物，为约 1,100,000 道尔顿。聚苯乙烯含量在 9.5 重量%至 11.5 重量%之间。估计高分子量臂的摩尔百分比为约 30%。

[0152] 将多模非对称嵌段共聚物和线型苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯 (SIS) 嵌段共聚物 (KRATON 1161-D) 干燥送料至第一粘合剂挤出机的第一区。利用辊进料挤出机（可得自 Berstorff），将丙烯酸系聚合物 AP-1 加热并送料进第一粘合剂挤出机的第三区。将抗氧化剂 (IRGANOX 1010)、紫外线吸收剂 (TINUVIN 328)、着色的 EVA (4900cmB) 干燥进料；并将 (REGALITE R 1125)；(CUMAR 130) 和 (NYPLAST 222B) 熔融送料进第一粘合剂挤出机的多个区。

[0153] 表 2- 第一表皮粘合剂组合物 (SA-1)

[0154]

组分	以重量百分比计的量
PASBC*	31.19
Kraton 1161D	13.37
Regalite R1125	30.91
Cumar 130	10.30
Nyplast 222B	7.20
Irganox 1010	1.34
Tinuvin 328	1.34
4900cmB	0.38
AP-1	4

[0155] * 多模非对称星形嵌段共聚物

[0156] 第二表皮粘合剂 (SA-2)：

[0157] 敏粘合剂以与针对第一表皮粘合剂所述的方式相似的方式，以 60mm 同步旋转双螺杆挤出机（可得自 Berstorff）（“第二粘合剂挤出机”）配混压，不同之处在于组成如下：12.70% 的多模非对称星形嵌段共聚物 (PASBC)；53.10 (重量)% AP-1；23.30% 增粘树脂 (SCOREZ1310LC)；3.80% 增粘树脂 (SUPERESTER W115)；6.20% 增塑剂 (SANTICIZER 141)；0.26% 抗氧化剂 (IRGANOX 1010)；0.25% 紫外线吸收剂 (TINUVIN 328) 和 0.38% CMB 4900。

[0158] 双面泡沫带材样品：

[0159] 实例 A

[0160] 具有表 3 中所示组成的发泡芯 (FC-1) 根据以下工序配混。将黑色着色的 EVA (4900cmB) 干燥送料进 90mm 同步旋转双螺杆挤出机 (“芯挤出机”) (可得自 Berstorff (Hannover, Germany)) 的第一区中。利用辊送料挤出机 (可得自 Berstorff), 将丙烯酸系树脂 AP-2 和 AP-3 二者加热并送料进所述芯挤出机的第二区中。将 DUALITE U010-185D 可膨胀微球体 (具有含丙烯腈和异丁烯腈的壳组合物和异戊烷芯的可膨胀微球体, 可得自 Henkel Corporation (Gulph Mills, Pennsylvania)) 送料进所述芯挤出机的第九区。

[0161] 表 3:发泡芯组合物 FC-1 和性质

[0162]

以重量百分比 (%)表示的组分 份数	以重量百分比 (%)表示的组分 份数	以重量百分比 (%)表示的组分 份数	以重量百分比 (%)表示的组分 份数	泡沫 密度	厚度
AP-3	AP-2	微球	颜料	(g/c m ³)	(mm)
91.12	4.8	3.70	0.38	0.53	0.7

[0163] 三层共挤出带材样品通过共挤出第一表皮粘合剂层、作为中间层的发泡芯层和第二表皮粘合剂层来制备。

[0164] 将第二表皮粘合剂在第二粘合剂挤出机中配混, 如上所述, 并送料通过得自 Cloeren Inc. (Orange, Texas) 的三层、多歧管膜模具的外层。将发泡芯层在芯挤出机中配混, 如上所述, 并送料至所述三层模具的中间层。将第一表皮粘合剂在第一粘合剂挤出机中配混, 如上所述, 并送进至所三层模具的与第二表皮粘合剂相对的外层。

[0165] 一旦从模具中排出, 将共挤出层浇注到硅树脂防粘涂覆的浇注辊上。辊用温度约 12°C 的水冷却。将冷却的挤出物从浇注辊转移到 0.117mm 厚的双面硅树脂涂覆的聚乙烯防粘衬垫上, 后者以与浇注辊相同的速度传送至幅材传送线的末端。在转移之后第一表皮粘合剂与所述衬垫接触, 而第二表皮粘合剂暴露于空气。所述衬垫具有允许带材在卷绕之后展开而衬垫不混乱的不同防粘性质。防粘衬垫是本领域中所熟知的, 可以使用任何已知的防粘衬垫。通常情况下, 防粘衬垫包括涂以剥离材料的膜或纸基材。市售的防粘衬垫包括但不限于, 涂覆硅树脂的纸张和涂覆硅树脂的膜, 如聚酯膜。合适的防粘衬垫也在转让给 3M Innovative Properties Company 的美国专利 No. 6, 835, 422、No. 6, 805, 933、No. 6, 780, 484 和 No. 6, 204, 350 中有所公开。

[0166] 在支撑于衬垫上的同时利用电子束固化, 使发泡芯和两个粘合剂表皮在幅材上 (on-web) 交联。采用作用于所述带材的相对面上的两个顺次的辐射步骤。透过聚乙烯衬垫辐射第一表皮粘合剂, 而第二表皮粘合剂在表面敞开的条件下被辐射。电子束装置为 BROADBAND 帘幕式电子束处理器 (PCT Engineered Systems, LLC, Davenport, IA), 根据表 4 中提供的加速电压和剂量条件操作。

[0167] 表 4:三层带材样品的组成

[0168]

		第一表皮粘合剂	第一表皮粘合剂	第二表皮粘合剂	第二表皮粘合剂
		(SA-1)	(SA-1)	(SA-2)	(SA-2)
实例	发泡芯	加速电压	剂量	加速电压	剂量
		(keV)	(MRad)	(keV)	(毫拉德)
A	FC-1	247	11.5	235	10

[0169] 实例 B:

[0170] 将 0.04 重量%的 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(可以“Irgacure”651 获得)搅拌进光致聚合型单体(2-EHA 和 AA)中。通过暴露于紫外线辐射,将其部分聚合以提供约 3000cps 粘度的浆料。向所述浆料添加 0.20 重量%的另外的“Irgacure”651 和交联剂 HDDA。向该预聚物混合物中添加填料 Aerosil 972 和玻璃泡,并用配备有气动马达的电动搅拌器缓慢混合。在脱气和添加表面活性剂和颜料后,将混合物转移至以 300rpm 运行的发泡机。

[0171] 在氮气被送料进发泡机中的同时,发泡的浆料通过管递送到在一对透明的、双轴取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜之间的刮涂机,该膜的面向表面具有低粘附力涂层。

[0172] 从刮涂机中排出的复合物用一组荧光黑光灯泡(Sylvania F20T12BL)辐射,其 90%的发射光在 300 和 400nm 之间,最大值在 351nm 时,以完成对压敏粘合剂泡沫层的聚合反应。通过 EIT UV 辐射计测量总暴露量为 1360mJ/cm²,所述辐射计的光谱响应在 250 和 430nm 之间,最大值在 350nm。通过在辐射过程中向两个膜鼓风冷却所述复合物,将所述膜的温度保持在低于 85℃以避免膜褶皱。最终剥去 PET 处理衬垫,将双面硅化防粘纸衬垫层合到两个带材表面其中之一上,以允许辊卷绕和随后的展开。

[0173] 表 5:实例 B 和 C 的组成:

实例编号	单体比率	交联剂	固形物	流速	氮流	压力	厚度
	2-EHA/AA [%]	HDDA [%]	颜料+玻璃泡+Aerosil [%]	kg/h	l/h	kPa	[μ m]
[0174] B	2-EHA/AA 83.4%/8.0%	0.1	8.5	550	8.7	250	800
C	2-EHA/AA = 83.4%/8.0%	0.1	8.5	550	8.7	250	1200

[0175] 样品 1 至 8:

[0176] 通过将上述第一表皮粘合剂 SA-1(其用于制备实例 A)的层施加到实例 B 的泡沫层表面上产生以下实例,然后进行电子束辐射处理。

[0177] 可采用若干方法将第一表皮粘合剂施加到实例 B 的泡沫层上：

[0178] A) 将通过热熔融涂覆表皮粘合剂配制物于双面硅化防粘载体衬垫上获得的无基材胶带层合至泡沫层（层合力：通常每幅材宽度 50N）。

[0179] B) 利用缝形模具直接热熔融涂覆至泡沫层的表面上。

[0180] C) 通过挤出线并利用旋转棒模具直接热熔融涂覆至泡沫层的表面上。

[0181] D) 将表皮粘合剂的溶剂基配制物直接涂覆至泡沫层上，然后进行烘箱干燥处理。

[0182] 采用多种电子束辐射固化条件（电子束室中的氧水平：总是低于 50ppm）。

[0183] 表 6：用于电子束辐射的处理条件

发送电子束 辐射的方法	电子束剂量 [MRad]	加速 电压 [keV]	射束电流 [毫安]	线速度 [m/min]
EB1	6	190	1.9	3
EB2	6	220	2.2	3
EB3	8	210	2.9	3
EB4	6	210	2.2	3
EB5	4	210	1.5	3
EB6	2	210	1.2	5

[0185] 以下表汇总了各种样品的构造：

[0186] 表 7：

样品 编号	表皮粘合 剂的类型	表皮层的 涂层重量 [g/m ²]	发泡芯	制备各样 品的工艺 方法	挤出线的 温度 [°C]	涂布模具 的温度 [°C]	发送电子 束处理的 方法
样品 1	SA-1	60	实例 B	A	200	175	EB1
样品 2	SA-1	60	实例 B	A	175	175	EB2

[0188]

样品 3	SA-1	85	实例 B	C	200	200	EB3
样品 4	SA-1	85	实例 B	C	200	200	EB4
样品 5	SA-1	85	实例 B	C	200	200	EB5
样品 6	SA-1	85	实例 B	C	200	200	EB6
样品 7	SA-1	85	实例 B	D	烘箱干燥	烘箱干燥	EB4
样品 8	SA-1	85	实例 C	B	无	208	EB6

[0189] 将表 7 中汇总的样品以压敏粘合剂表皮层粘附至基材,如下表中指出的,下表汇总了用上述测试方法获得的结果。

[0190] 测试结果:

[0191] 表 8:动态剪切测试结果:

[0192]

实例号	基材	留置时间	夹具速度 [mm/min]	动态剪切强度 [N/cm ²]	失效模式的类型
样品 1	油漆 C	72 小时	50	126	FS/pop
样品 2	油漆 C	72 小时	50	128	POP
实例 A	油漆 C	72 小时	50	74	FS
实例 B	油漆 C	72 小时	50	89	pop
样品 1	油漆 C	24 小时	50	102	FS/2B
样品 2	油漆 C	24 小时	50	115	FS/2B
实例 A	油漆 C	24 小时	50	66	FS
实例 B	油漆 C	24 小时	50	81	pop

[0193]

样品 4	油漆 A	24 小时	10	100	FS
样品 5	油漆 A	24 小时	10	97	FS
样品 6	油漆 A	24 小时	10	86	FS
样品 7	油漆 A	24 小时	10	93	FS
样品 8	油漆 A	24 小时	10	84	2B/FS
实例 A	油漆 A	24 小时	10	45	FS
实例 B	油漆 A	24 小时	10	43	pop
实例 C	油漆 A	24 小时	10	34	pop

[0194] 表 9 :90° 剥离粘接强度测试结果 :

[0195]

实例号	基材	留置时间	夹具速度 [mm/min]	平均剥离力 [N/cm]	失效模式的类型
样品 1	油漆 C	72 小时	300	41	pop
样品 2	油漆 C	72 小时	300	43	pop
实例 A	油漆 C	72 小时	300	45	FS
实例 B	油漆 C	72 小时	300	14	pop
样品 1	油漆 C	24 小时	300	38	Pop sh
样品 2	油漆 C	24 小时	300	33	平滑的 Pop
实例 A	油漆 C	24 小时	300	43	FS
实例 B	油漆 C	24 小时	300	11	pop
样品 4	油漆 A	24 小时	300	33	pop
样品 5	油漆 A	24 小时	300	35	pop
样品 6	油漆 A	24 小时	300	39	pop
样品 7	油漆 A	24 小时	300	20	pop
样品 8	油漆 A	24 小时	300	41	pop
实例 A	油漆 A	24 小时	300	40	FS
实例 B	油漆 A	24 小时	300	7	pop
实例 C	油漆 A	24 小时	300	8	pop

[0196] 失效模式 :

[0197] FS = 泡沫裂开

[0198] Pop = 爆脱面板

[0199] 2B = 2- 粘结失效模式

[0200] FS/2B = 泡沫裂开和 2- 粘结失效模式的混合失效模式

[0201] Pop sh = 面板的冲击性爆开

[0202] 表 10 :90℃的静态剪切测试结果

[0203]

实例号	基材	留置时间	保持时间 [min]	负荷 [g]	失效模式的类型
样品 1	油漆 C	24 小时	>10000	750	无
样品 2	油漆 C	24 小时	>10000	750	无
实例 A	油漆 C	24 小时	<1900	750	FS
实例 B	油漆 C	24 小时	>10000	750	无
样品 3	油漆 A	24 小时	2 × >10000 1 × 7211	750	无 2B
样品 4	油漆 A	24 小时	2 × >10000 1 × 641	750	无 2B
样品 5	油漆 A	24 小时	2 × >10000 1 × 1493	750	无 2B
样品 6	油漆 A	24 小时	<169	750	2B
样品 8	油漆 A	24 小时	7	1000	2B
实例 A	油漆 A	24 小时	121	1000	2B
实例 A	油漆 B	24 小时	<1045	750	FS/pop
实例 B	油漆 B	24 小时	>10000	750	无
实例 C	油漆 A	24 小时	>10000	1000	无