



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105247003 B

(45)授权公告日 2017.03.29

(21)申请号 201480027188.7

(22)申请日 2014.05.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105247003 A

(43)申请公布日 2016.01.13

(30)优先权数据

61/822,989 2013.05.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.11.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/036892 2014.05.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/186169 EN 2014.11.20

(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 王蜀珺 陈中 J·R·雅各布森
P·S·威利特 D·J·亚鲁索
金昭伶

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 陈长会

(51)Int.Cl.

C09J 133/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 101511961 A, 2009.08.19,
US 4045517 A, 1977.08.30,
JP 特开2009-221324 A, 2009.10.01,
CN 1771310 A, 2006.05.10,
JP 特开2011-240594 A, 2011.12.01,

审查员 刘枫

权利要求书3页 说明书31页

(54)发明名称

粘合剂组合物

(57)摘要

本发明公开了一种交联的粘合剂组合物,该交联的粘合剂组合物包含低 T_g (甲基)丙烯酸酯共聚物组分、高 T_g (甲基)丙烯酸酯共聚物组分、以及氢化的烃增粘剂。本公开提供了尤其可用于粘结低表面能(LSE)基材的压敏粘合剂和压敏粘合剂制品。

1. 一种用于制备可熔融加工的粘合剂的方法, 包括:

a) 将高 T_g 共聚物溶解于低 T_g 共聚物的单体混合物中, 所述高 T_g 共聚物具有 $M_w > 30kD$, 其包含:

- i) 高 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元;
- ii) 任选的酸官能化烯键式不饱和单体单元;
- iii) 任选的低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元;
- iv) 任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元;
- v) 任选的乙烯基单体单元; 其中 i) 至 v) 的总和为 100 重量份;

所述单体混合物包含

- i. 低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体;
- ii. 任选的酸官能化烯键式不饱和单体;
- iii. 任选地非酸官能化烯键式不饱和极性单体;
- iv. 任选地乙烯基单体; 其中 i 至 iv 的总和为 100 重量份;

所述混合物任选地包括氢化的烃增粘剂;

- b) 使所得的混合物聚合;
- c) 如果步骤 a) 中不存在, 则添加氢化的烃增粘剂;
- d) 熔融挤出所述聚合混合物; 以及
- e) 通过电子束辐射使所述挤出物交联;

其中所述高 T_g 共聚物包含酸官能化单体单元, 并且所述低 T_g 共聚物组分的所述单体混合物包含碱官能化单体单元, 并且所述粘合剂包含每千克组合物最少 0.05 摩尔的酸/碱对; 或

其中所述低 T_g 共聚物包含酸官能化单体单元, 并且所述高 T_g 共聚物组分包含碱官能化单体单元, 并包含每千克组合物最少 0.05 摩尔的酸/碱对。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述非酸官能化烯键式不饱和极性单体为碱官能化极性单体。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述高 T_g 共聚物包含小于 0.5 重量份的碱性单体单元, 并且所述低 T_g 共聚物组分的所述单体混合物包含小于 0.5 重量份的酸官能化单体单元。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述低 T_g 共聚物包含小于 0.5 重量份的碱性单体单元, 并且所述高 T_g 共聚物组分包含小于 0.5 重量份的酸官能化单体单元。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 基于 100 重量份的所述低 T_g 共聚物的单体混合物和高 T_g 共聚物计, 包含 0.1 重量份至 20 重量份的氢化的烃增粘剂。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 基于 100 重量份的所述低 T_g 共聚物的单体混合物和所述高 T_g 共聚物计, 包含至多 40 重量份的高 T_g 丙烯酸酯共聚物和 60 重量份或更大的低 T_g 单体混合物。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述低 T_g 共聚物的单体混合物包含:

- i. 85 重量份至 99.5 重量份的低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体;
- ii. 0.5 重量份至 15 重量份的酸官能化烯键式不饱和单体;
- iii. 1 重量份至 10 重量份的非酸官能化烯键式不饱和极性单体; 以及
- iv. 0 重量份至 5 重量份的乙烯基单体; 其中 i 至 iv 的总和为 100 重量份。

8. 根据权利要求7所述的方法, 其中所述非酸官能化烯键式不饱和极性单体为碱官能化单体, 并且其摩尔量超过所述酸官能化单体的摩尔量。

9. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述高 T_g 共聚物包含:

- i) 至多100重量份的高 T_g (甲基)丙烯酸酯单体单元;
- ii) 0重量份至15重量份的酸官能化烯键式不饱和单体单元;
- iii) 0重量份至50重量份的任选的低 T_g (甲基)丙烯酸酯单体单元;
- iv) 0重量份至15重量份的任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元; 以及
- v) 0重量份至5重量份的任选的乙烯基单体单元; 其中i)至v)的总和为100重量份。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述非酸官能化烯键式不饱和极性单体为碱官能化单体, 并且其摩尔量小于所述酸官能化单体的摩尔量。

11. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述高 T_g 共聚物通过绝热间歇式聚合方法制备。

12. 根据权利要求1所述的方法, 其中聚合的步骤b) 为光聚合。

13. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述混合物不含交联剂。

14. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述粘合剂包含每千克所述组合物最少0.05摩尔的酸/碱对。

15. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述高 T_g 共聚物包含1重量份至10重量份的酸官能化烯键式不饱和单体单元。

16. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述高 T_g 共聚物包含1重量份至10重量份的任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元。

17. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述高 T_g 共聚物包含1重量份至5重量份的任选的乙烯基单体单元。

18. 一种电子束交联的粘合剂组合物, 包含:

a) 高 T_g 共聚物, 所述高 T_g 共聚物具有 $M_w > 30kD$, 其包含:

- i) . 高 T_g (甲基)丙烯酸酯单体单元;
- ii) 任选的酸官能化烯键式不饱和单体单元;
- iii) 任选的低 T_g (甲基)丙烯酸酯单体单元;
- iv) 任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元;
- v) 任选的乙烯基单体单元; 其中i)至v)的总和为100重量份;

b) 低 T_g 共聚物, 所述低 T_g 共聚物包含

- i. 低 T_g (甲基)丙烯酸酯单体;
- ii. 任选的酸官能化烯键式不饱和单体;
- iii. 任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体;
- iv. 任选地乙烯基单体; 其中i至iv的总和为100重量份; 以及

c) 氢化的烃增粘剂;

其中所述粘合剂包含每千克所述组合物最少0.05摩尔的酸/碱对;

其中所述高 T_g 共聚物包含酸官能化单体单元, 并且所述低 T_g 共聚物组分的单体混合物包含碱官能化单体单元; 或

其中所述低 T_g 共聚物包含酸官能化单体单元, 并且所述高 T_g 共聚物组分包含碱官能化单体单元。

19. 根据权利要求18所述的粘合剂组合物,其中所述高 T_g 共聚物包含1重量份至10重量份的酸官能化烯键式不饱和单体单元;和小于0.5重量份的碱性单体,并且所述低 T_g 共聚物包含1重量份至10重量份的碱官能化烯键式不饱和极性单体和小于0.5重量份的酸性单体。

20. 根据权利要求18所述的粘合剂组合物,所述粘合剂组合物不含交联剂。

粘合剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及可熔融加工的粘合剂和由其制备的条带制品。该粘合剂的特征在于表现出粘附和内聚特性的总体平衡、以及对低表面能基材的超常的粘附力。

背景技术

[0002] 压敏条带在家庭和工作场所中几乎随处可见。在压敏条带的最简单的构造中,其包括粘合剂和背衬,且整体构造在使用温度下是发粘的,并且仅使用适度压力便可以粘附至多种基材以形成粘结。以此方式,压敏条带构成了完整的独立成套的粘结体系。

[0003] 根据压敏胶带协会,已知压敏粘合剂(PSA)具有以下特性:(1)强力且持久的粘着力;(2)可在不超过指压的情况下粘附;(3)足以保持在粘附体上的能力;和(4)足以干净地从粘附体上去除的内聚强度。已发现的可很好地用作PSA的材料包括经设计和配制来表现出所需粘弹性的聚合物,所述粘弹性导致所期望的粘着力、剥离粘附力与剪切保持力的平衡。PSA的特征在于通常在室温(例如20℃)下发粘。PSA不仅仅因为组合物是粘性的或能够粘附到某种表面上而涵盖这些组合物。

[0004] 这些要求通常使用被设计以单独地测量粘着力、粘附力(剥离强度)和内聚力(剪切保持力)的测试来进行评估,如A.V.Pocius在由俄亥俄州辛辛那提汉瑟加德纳出版社(Hanser Gardner Publication,Cincinnati,OH)于2002年出版的《粘附力和粘合剂技术:概论》(Adhesion and Adhesives Technology:An Introduction)第2版中所指明的那样。这些测量合在一起构成了通常用于表征PSA的特性的平衡。

发明内容

[0005] 本公开提供了粘合剂组合物,该粘合剂组合物包含低玻璃化转变温度(T_g) (甲基)丙烯酸酯共聚物组分、高 T_g (甲基)丙烯酸酯共聚物组分、以及优选地氢化的烃增粘剂。所述两种共聚物可通过电子束交联。本公开提供了压敏粘合剂和压敏粘合剂制品,其尤其可用于粘结低表面能(LSE)基材,以及尤其在升高的温度下表现出高剥离值。

[0006] 本公开还提供了制备可熔融加工的粘合剂的方法,该方法包括将高 T_g (甲基)丙烯酸酯共聚物、低 T_g (甲基)丙烯酸酯共聚物、氢化的烃增粘剂混合,熔融挤出该混合物,以及对挤出的混合物进行电子束交联。

[0007] 在一个优选的实施例中,本公开还提供了一种制备可熔融加工的粘合剂的方法,该方法包括将高 T_g (甲基)丙烯酸酯共聚物组分、低 T_g 共聚物的单体混合物混合,聚合该混合物,熔融挤出该聚合混合物,以及对挤出的混合物进行电子束交联。

[0008] 高 T_g (甲基)丙烯酸酯共聚物的 $M_w \geq 30$ 千道尔顿(kD),优选地 $M_w \leq 75$ kD, $T_g \geq 50^\circ\text{C}$,并且包含:

[0009] i) 高 T_g (甲基)丙烯酸酯单体单元;

[0010] ii) 任选但优选地,酸官能化烯键式不饱和单体单元;

[0011] iii) 任选的低 T_g (甲基)丙烯酸酯单体单元;

- [0012] iv) 任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元;
- [0013] v) 任选的乙烯基单体单元, 其中i)至v)的总和为100重量份。
- [0014] 低 T_g 丙烯酸酯共聚物组分的单体混合物包含:
- [0015] i. 低 T_g (甲基)丙烯酸酯单体单元;
- [0016] ii. 任选的酸官能化烯键式不饱和单体单元;
- [0017] iii. 任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元;
- [0018] iv. 任选的乙烯基单体单元; 其中i)至v)的总和为100重量份; 并且在单体混合物聚合时, 产生(甲基)丙烯酸酯共聚物, 该(甲基)丙烯酸酯共聚物的 $T_g \leq 20^\circ\text{C}$, $M_w \geq 100\text{kD}$, 优选地 $M_w \leq 1000\text{kD}$ 。
- [0019] 在一个实施例中, 非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元为碱官能化极性单体, 低 T_g 单体混合物包含碱官能化极性单体单元(“极性单体”), 并且高 T_g 共聚物不包含碱官能化极性单体。在另一个实施例中, 低 T_g 单体混合物不具有碱官能化极性单体, 并且高 T_g 共聚物具有碱官能化极性单体。优选的碱官能化极性单体为将与其他共聚物组分的酸官能化单体或单体单元发生酸碱相互作用的那些极性单体。特别优选的极性单体为胺官能化单体和丙烯酰胺单体。
- [0020] 在一些优选的实施例中, 低 T_g (甲基)丙烯酸酯共聚物组分包含酸官能化共聚单体, 并且高 T_g (甲基)丙烯酸酯共聚物组分包含碱官能化共聚单体。在其他优选的实施例中, 高 T_g (甲基)丙烯酸酯共聚物组分包含酸官能化共聚单体, 并且低 T_g (甲基)丙烯酸酯共聚物组分包含碱官能化共聚单体。
- [0021] 本公开的压敏粘合剂提供了所期望的黏着力、剥离粘附力和剪切保持力的平衡, 并且还还与Dahlquist标准相符; 即, 该粘合剂在涂敷温度(通常为室温)下的模量小于 3×10^5 帕斯卡(在1Hz的频率下)。本公开的粘合剂特别适用于形成对低表面能(LSE)基材的强粘结, 并且还在升高的温度下在这些基材上表现出超常的粘附力。
- [0022] 如本文所用, “烷基”包括直链的、支链的和环状烷基并且包括未取代的和取代的烷基基团两者。除非另外指明, 否则所述烷基基团通常包含1至18个碳原子。如本文所用的“烷基”的例子包括但不限于甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基、叔丁基、异丙基、正辛基、2-辛基、正庚基、乙基己基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基和降冰片基等。除非另有说明, 否则烷基基团可以为一价或多价的。
- [0023] 对低表面能材料的粘附力是丙烯酸系粘合剂配方领域长期以来的需求。虽然已有提供可接受的性能水平的粘合剂, 但是为满足该要求, 仍持续需要更多的选择。此外, 通常针对在或接近室温下的粘附力特性来配制压敏粘合剂。
- [0024] 当使用温度超过粘附力的 T_g 时, 典型的丙烯酸系粘合剂的粘附力迅速下降。因此, 针对许多苛刻的应用, 例如在电子器件、汽车和工业市场中, 还需要丙烯酸系粘合剂组合物甚至能够在升高的温度下($\geq 100^\circ\text{C}$)保持足够的粘附力。本发明人已发现通过将高 T_g 丙烯酸类共聚物共混入低 T_g 共聚物基体中以形成弱分离相位形态, 尤其在升高的温度下实现令人惊奇的对LSE基材的总体粘附力的改善。

具体实施方式

- [0025] 本公开提供了一种交联的粘合剂(优选地通过电子束交联)组合物, 其包含:

[0026] a) $M_w \geq 30\text{kD}$ 的高 T_g 共聚物, 其包含:

[0027] i. 高 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元;

[0028] ii) 任选的酸官能化烯键式不饱和单体单元;

[0029] iii) 任选的低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元;

[0030] iv) 任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元;

[0031] v) 任选的乙烯基单体单元; 其中 i) 至 v) 的总和为 100 重量份

[0032] b) 低 T_g 共聚物, 其包含

[0033] i. 低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体;

[0034] ii. 任选的酸官能化烯键式不饱和单体;

[0035] iii. 任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体;

[0036] iv. 任选地乙烯基单体; 其中 i) 至 iv) 的总和为 100 重量份; 以及

[0037] c) 氢化的烃增粘剂。

[0038] 对于高 T_g 共聚物和低 T_g 共聚物两者而言, 可通过应用 F_{ox} 公式来计算对各种单体的特定组合有用的共聚体 T_g 的预测: $1/T_g = \sum W_i/T_{gi}$ 。在该公式中, T_g 为混合物的玻璃化转变温度, W_i 为混合物中组分 i 的重量分数, 并且 T_{gi} 为组分 i 的玻璃化转变温度, 并且所有的玻璃化转变温度都以开尔文 (K) 为单位来计算。如本文所用, 术语“高 T_g 单体”是指在均聚时制备 T_g 为 $\geq 50^\circ\text{C}$ 的 (甲基) 丙烯酸酯共聚物的单体。高 T_g 单体与高 T_g 共聚物的足以使所得共聚物的玻璃化转变温度升高至 $\geq 50^\circ\text{C}$, 优选地 $\geq 75^\circ\text{C}$, 所述玻璃化转变温度使用 F_{ox} 公式计算得到。另选地, 玻璃化转变温度可通过多种已知的方法进行测量, 包括例如通过差示扫描量热法 (DSC) 进行测量。

[0039] 本公开的粘合剂组合物部分地包含高 T_g (共) 聚合物组分, 该高 T_g (共) 聚合物组分的 $M_w \geq 30\text{kD}$, 并小于 100kD , 优选地小于 75kD 。高 T_g (共) 聚合物的 $T_g \geq 50^\circ\text{C}$, 优选地 $\geq 75^\circ\text{C}$, 如通过 F_{ox} 公式或通过 DSC 测量的。高 T_g 共聚物包含:

[0040] i) 高 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元;

[0041] ii) 任选的酸官能化烯键式不饱和单体单元;

[0042] iii) 任选的低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元;

[0043] iv) 任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元; 以及

[0044] v) 任选的乙烯基单体单元, 其中 i) 至 v) 的总和为 100 重量份。

[0045] 高 T_g 共聚物可包含 100 重量% 的一个或多个高 T_g 单体。在其他实施例中, 高 T_g 共聚物可包含如低 T_g 共聚物 (前文) 所描述的附加的单体单元, 其各自的含量使得所得共聚物的 T_g 为至少 50°C , 优选地至少 75°C , 如通过 F_{ox} 公式所估算的。

[0046] 因此, 高 T_g 共聚物可包含:

[0047] i) 至多 100 重量份的高 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元;

[0048] ii) 0 至 15 重量份、优选地 1 至 10 重量份的酸官能化烯键式不饱和单体单元;

[0049] iii) 0 至 50 重量份、优选地 1 至 25 重量份的任选的低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元;

[0050] iv) 0 至 15 重量份、优选地 1 至 10 重量份的任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元; 以及

[0051] v) 0 至 5 重量份、优选地 1 至 5 重量份的任选的乙烯基单体单元, 其中 i) 至 v) 的总和为 100 重量份。

[0052] 希望(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物包括高 T_g 单体单元,使得高 T_g 共聚物的 $T_g \geq 50^\circ\text{C}$,并且优选地 $\geq 75^\circ\text{C}$,如通过Fox公式或通过DSC估计。

[0053] 合适的高 T_g 单体包括但不限于丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸-3,3,5-三甲基环己酯、丙烯酸环己酯、N-辛基丙烯酰胺和甲基丙烯酸丙酯或其组合。

[0054] 适用于本发明的具有一个烯键式不饱和基团并且玻璃化转变温度小于 0°C (作为均聚物的函数)的合适的低 T_g 单体包括例如丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸己内酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲氧基单甲基丙烯酸聚乙二醇酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸卡必酯和乙氧基化丙烯酸壬酯。尤其优选的是丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸卡必酯、丙烯酸十三烷基酯和乙氧基化丙烯酸壬酯。

[0055] 其他单体可如针对低 T_g 共聚物(下文)所描述的来使用。

[0056] 本文所述的高 T_g (共)聚合物可通过任何常规的自由基聚合方法制备,包括溶液聚合法、辐射聚合法、本体聚合法、分散聚合法、乳液聚合法和悬浮聚合法。所得粘合剂(共)聚合物可为无规(共)聚合物或嵌段(共)聚合物。

[0057] 所述粘合剂共聚物可经由如U.S.3,691,140 (Silver)、4,166,152 (Baker等人)、4,636,432 (Shibano等人)、4,656,218 (Kinoshita)和5,045,569 (Delgado)中所公开的悬浮聚合制备。

[0058] 经由乳液技术进行聚合可能需要乳化剂(其也可以称为乳化试剂或表面活性剂)的存在。本发明可用的乳化剂包括选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂以及它们的混合物的那些乳化剂。优选地,乳液聚合在一种或多种阴离子表面活性剂存在的情况下进行。基于乳液压敏粘合剂的所有单体的总重量,表面活性剂浓度的可用范围为约0.5至约8重量%,优选地约1至约5重量%。

[0059] 另选地,共聚物可通过如下技术聚合,该技术包括但不限于溶剂聚合、分散聚合和无溶剂本体聚合的常规技术。单体混合物可包含聚合引发剂,尤其是热引发剂或光引发剂类型,并且是以有效聚合共聚单体的量。

[0060] 典型的溶液聚合方法通过以下步骤进行:向反应容器中添加单体、合适的溶剂和任选的链转移剂;添加自由基引发剂;用氮吹扫;并且使反应容器保持在升高的温度下,通常在约 40 至 100°C 的范围内,直到反应完成,根据批量大小和温度,这通常需约1小时至20小时。溶剂的例子为甲醇、四氢呋喃、乙醇、异丙醇、丙酮、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯和乙二醇烷基醚。这些溶剂可单独使用或作为它们的混合物使用。

[0061] 可用于制备本发明中所用的高 T_g (共)聚合物的水溶性引发剂与油溶性引发剂在暴露于加热时能生成引发单体混合物(共)聚合的自由基。水溶性引发剂是优选的用于通过乳液聚合制备(甲基)丙烯酸酯聚合物。合适的水溶性引发剂包括但不限于选自以下所述:过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、以及它们的混合物;氧化-还原引发剂(例如上述过硫酸盐的反应产物)和还原剂(例如选自焦亚硫酸钠和亚硫酸氢钠的还原剂);和4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)以及其可溶性盐(例如钠、钾)。优选的水溶性引发剂为过硫酸钾。合适的油溶

性引发剂包括但不限于选自以下所述：偶氮化合物，诸如VAZOTM64 (2,2'-偶氮二(异丁腈))和VAZOTM52 (2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈))，二者均购自杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours Co.)；过氧化物(诸如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰)；以及它们的混合物。优选的油溶性热引发剂是2,2'-偶氮二(异丁腈)。当使用引发剂时，基于压敏粘合剂中100重量份的单体组分计，引发剂可以占约0.05至约1重量份，优选地占约0.1至约0.5重量份。

[0062] 在典型的光聚合方法中，可以在存在光聚合引发剂(即光引发剂)的情况下用紫外(UV)线照射单体混合物。可用的光引发剂包括安息香醚诸如安息香甲醚和安息香异丙醚；取代的苯乙酮诸如以商品名IrgacureTM651光引发剂购自德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF, Ludwigshafen, Germany)的2,2-二甲氧基苯乙酮、以商品名EsacureTMKB-1光引发剂购自美国宾夕法尼亚州西切斯特的沙多玛公司(Sartomer Co.; West Chester, PA)的2,2-二甲氧基-2-苯基-1-苯乙酮，和二甲氧基羟基苯乙酮；取代的 α 酮类，诸如2-甲基-2-羟基苯丙酮；芳香族磺酰氯，诸如2-萘-磺酰氯；和光敏性肟，诸如1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基-羰基)肟。其中特别优选的是取代的苯乙酮。

[0063] 优选的光引发剂是能发生Norris I裂解以生成自由基的光敏化合物，所述自由基可通过对丙烯酸类的双键的加成来引发。可以在共聚物已形成后向待涂布的混合物中添加额外的光引发剂。

[0064] 可用活化紫外辐射来照射可聚合组合物和光引发剂以聚合一个或多个单体组分。紫外光源可有两种类型：1) 相对低光强的光源诸如背光源，其在280至400纳米的波长范围内提供通常为10mW/cm²或更低的光强(根据美国国家标准与技术研究所认可的方法进行测量，例如用美国弗吉尼亚州斯特林的电子仪器与技术公司(Electronic Instrumentation & Technology, Inc., in Sterling, VA)制造的UvimapTMUM 365 L-S辐射计进行测量)，和2) 相对高光强的光源诸如中压汞灯，其提供通常高于10mW/cm²，优选地介于15和450mW/cm²之间的光强。例如，可以成功地使用600mW/cm²的强度和约1秒的暴露时间。强度可在约0.1至约150mW/cm²的范围内，优选地约0至约150mW/cm²。5至约100mW/cm²的范围内，并且更优选地约0至约100mW/cm²。5至约50mW/cm²的范围内。每100重量份(pbw)的聚合物组合物中，这种光引发剂的存在量优选地为0.1至1.0重量份。

[0065] 在照射期间可以通过测量聚合混合物的折射率来监控转化(单体到共聚物的)度。

[0066] 也可利用无溶剂聚合方法来制备聚合物，该无溶剂聚合方法包括诸如描述于U.S. 4,619,979和4,843,134 (Kotnour等人)中的连续自由基聚合方法；描述于U.S. 5,637,646 (Ellis)中的使用间歇式反应器的基本绝热的聚合方法；和描述于U.S. 5,804,610 (Hamer等人)中的针对聚合经封装的预粘合剂组合物所述的方法。优选地，高T_g共聚物通过绝热间歇式聚合方法制备，其中在反应的过程中交换到批料或从批料交换出来的任何能量的绝对值的总和将小于在聚合发生期间产生的相应量的聚合反应所释放的总能量的约15%，如U.S. 5,637,646 (Ellis)中所述，该专利以引用方式并入本文。

[0067] 应当理解，制备高T_g共聚物的聚合方法将在初始自由基聚合时制备“无活性聚合物”；即，完全聚合，但不可制备可自由基聚合的聚合物。随后，低T_g共聚物的单体混合物不会与现存的高T_g共聚物发生自由基聚合，但这两种共聚物随后可能进行交联。

[0068] 本发明的组合物部分地包含低T_g共聚物组分或低T_g共聚物组分的单体混合物。当聚合时，如通过Fox公式所估算或通过DSC测量的，共聚物的T_g ≤ 20℃。聚合后，低T_g(甲基)丙

烯酸酯共聚物的 M_w 大于或等于100kD并且小于或等于1000kD。

[0069] 可用于制备低 T_g (甲基) 丙烯酸酯粘合剂共聚物的 (甲基) 丙烯酸酯单体为非叔醇的单体 (甲基) 丙烯酸酯, 所述醇包含1至18个碳原子, 并且优选地包含平均4至12个碳原子。可以使用此类单体的混合物。

[0070] 用于作为 (甲基) 丙烯酸酯单体的单体的例子包括丙烯酸或甲基丙烯酸与非叔醇的酯, 所述非叔醇例如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、1-己醇、2-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、2-乙基-1-丁醇、3,5,5-三甲基-1-己醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、异辛醇、2-乙基-1-己醇、1-癸醇、2-丙基庚醇、1-十二烷醇、1-十三烷醇、1-十四烷醇、香茅醇、二氢香茅醇等等。在一些实施例中, 优选的 (甲基) 丙烯酸酯单体是 (甲基) 丙烯酸与丁醇或异辛醇或它们的组合的酯, 但是两种或更多种不同的 (甲基) 丙烯酸酯单体的组合也是合适的。

[0071] 在一些实施例中, 优选的 (甲基) 丙烯酸酯单体是 (甲基) 丙烯酸与衍生自可再生来源的醇 (诸如2-辛醇、香茅醇、二氢香茅醇) 的酯。

[0072] 在一些实施例中, 上述 (甲基) 丙烯酸酯的一部分可用衍生自2-烷基链烷醇 (Guerbet醇) 的 (甲基) 丙烯酸酯取代, 如U.S. 8137807 (Lewandowski 等人) 中所述, 其以引用的方式并入本文。

[0073] 基于用于制备低 T_g 共聚物的100份总单体含量计, (甲基) 丙烯酸酯单体的存在量为85至99.5重量份。优选地, 基于低 T_g 共聚物的100份总单体含量计, (甲基) 丙烯酸酯单体的存在量为95至99重量份。

[0074] 所述聚合物还可以包含酸官能化单体, 其中酸官能化团可以是酸本身, 诸如羧酸, 或者一部分可以是其盐, 诸如碱金属羧酸盐。可用的酸官能化单体包括但不限于选自烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸、以及它们的混合物。此类化合物的例子包括选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、油酸、(甲基) 丙烯酸 β -羧乙酯、甲基丙烯酸2-磺乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、乙烯基膦酸以及它们的混合物。

[0075] 由于其可用性, 酸官能化共聚物的酸官能化单体通常选自烯键式不饱和羧酸, 即 (甲基) 丙烯酸。当期望更强的酸时, 酸性单体包括烯键式不饱和磺酸和烯键式不饱和膦酸。基于100重量份低 T_g 共聚物的总单体计, 所述酸官能化单体 (当存在时) 的量通常为0.5至15重量份, 优选地1至10重量份, 最优选地1至5重量份。

[0076] 如本文所用, 术语“极性单体”不包括酸官能化单体。

[0077] 合适的极性单体的代表性例子包括但不限于 (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; 单N-烷基或双N-烷基取代的丙烯酰胺; 叔丁基丙烯酰胺; 二甲基氨基乙基丙烯酰胺; N-辛基丙烯酰胺; (甲基) 丙烯酸聚 (烷氧基烷基) 酯, 包括 (甲基) 丙烯酸2- (2-乙氧基乙氧基) 乙酯、(甲基) 丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸2-甲氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、聚乙二醇单 (甲基) 丙烯酸酯; 烷基乙烯基醚, 包括乙烯基甲基醚; 以及它们的混合物。优选的极性单体包括选自以下组成的项: (甲基) 丙烯酸-2-羟乙酯和N-乙烯基吡咯烷酮。基于100重量份低 T_g 共聚物的总单体计, 极性单体可以0至15重量份、优选地1至10重量份的量存在。

[0078] 在一些优选的实施例中, 非酸官能化极性单体为碱官能化单体, 包括优选的酰胺

官能化单体和胺官能化单体。

[0079] 示例性碱官能化单体包括N,N-二甲基(甲基)丙烯酸胺(NNDMA)、N,N-二乙基(甲基)丙烯酸胺、N,N-二甲氨基丙基甲基丙烯酸胺(DMAPMAm)、N,N-二乙基氨基丙基甲基丙烯酸胺(DEAPMAm)、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸胺(DMAEAm)、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸胺(DMAEMAm)、N,N-二乙基氨基乙基丙烯酸胺(DEAEAm)、N,N-二乙基氨基乙基甲基丙烯酸胺(DEAEMAm)、N-乙烯基甲酰胺、(甲基)丙烯酸胺、N-甲基丙烯酸胺、N-乙基丙烯酸胺、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸胺(DMAEA)、N,N-二乙基氨基乙基丙烯酸胺(DEAEA)、N,N-二甲基氨基丙基丙烯酸胺(DMAPA)、N,N-二乙基氨基丙基丙烯酸胺(DEAPA)、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸胺(DMAEMA)、N,N-二乙基氨基乙基甲基丙烯酸胺(DEAEMA)、N,N-二甲基氨基乙基乙烯基醚(DMAEVE)、N,N-二乙基氨基乙基乙烯基醚(DEAEVE)以及它们的混合物。其他可用的碱性单体包括乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、叔氨基官能化苯乙烯(例如4-(N,N-二甲氨基)-苯乙烯(DMAS)、4-(N,N-二乙氨基)-苯乙烯(DEAS))、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、丙烯腈以及它们的混合物。

[0080] 当使用时,可用于(甲基)丙烯酸酯聚合物的乙烯基单体包括乙烯酯(例如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯)、苯乙烯、取代的苯乙烯(例如, α -甲基苯乙烯)、乙烯基卤化物以及它们的混合物。如本文所用,乙烯基单体不包括酸官能化单体、丙烯酸酯单体和极性单体。基于100重量份低 T_g 共聚物的总单体计,此类乙烯基单体通常以0至5重量份、优选地1至5重量份使用。

[0081] 在此类实施例中,由低 T_g 共聚物或单体混合物组分所得的共聚物可包含:

[0082] i. 85至99.5重量份的(甲基)丙烯酸酯(低 T_g 单体);

[0083] ii. 0至15重量份、优选地0.5至15重量份的酸官能化烯键式不饱和单体;

[0084] iii. 0至15重量份、优选地1至10重量份的非酸官能化烯键式不饱和极性单体;

[0085] iv. 0至5份乙烯基单体;

[0086] 以上均基于100重量份低 T_g 共聚物的总单体计。

[0087] 在某些实施例中,低 T_g 共聚物可包含作为所述高 T_g 单体的均聚物的函数、玻璃化转变温度 $>50^\circ\text{C}$ 的高 T_g 单体。已发现,低 T_g 共聚物组分与少量高 T_g 单体的结合改善了低 T_g 共聚物组分和高 T_g 共聚物组分之间的相容性并稳定了微相形态,特别是当高 T_g 单体对两种共聚物组分通用时。另选地,当该组合物包含每千克组合物最少0.05摩尔酸/碱对时,通过两种共聚物之间的酸/碱相互作用可改善其相容性和稳定性。

[0088] 合适的高 T_g 单体为(甲基)丙烯酸酯并在上文中更详细地描述。低 T_g 共聚物可包含的共聚高 T_g 单体的量使得共聚物的 $T_g \leq 20^\circ\text{C}$,如通过Fox公式所估算的。一般来讲,共聚物可包含占低 T_g 单体组分的1-20重量%、优选地1-10重量%的高 T_g 单体。在包括此类高 T_g 单体的情况下,低 T_g 共聚物可包含:

[0089] ia. 65至98.5重量份的(甲基)丙烯酸酯(低 T_g 单体);

[0090] ib. 1至20重量份的高 T_g (甲基)丙烯酸酯单体;

[0091] ii. 0至15重量份、优选地0.5至15重量份的酸官能化烯键式不饱和单体;

[0092] iii. 0至15重量份的非酸官能化烯键式不饱和极性单体;

[0093] iv. 0至5份乙烯基单体;

[0094] 基于100重量份低 T_g 共聚物的总单体计。

[0095] 可通过任何常规的自由基聚合方法来制备低 T_g 共聚物共聚物,这些方法包括溶液法、辐射法、本体法、分散法、浆液法、乳液法、无溶剂法、以及悬浮法,如针对高 T_g 共聚物所述的方法。所得粘合剂(共)聚合物可为无规(共)聚合物或嵌段(共)聚合物。优选地,低 T_g 共聚物组分的单体混合物与现存的高 T_g 共聚物相混合并使用W09607522和U.S.5,804,610 (Hamer等人)中所述的用于聚合封装的预粘合剂组合物的方法进行聚合,这两项专利以引用方式并入本文。

[0096] 如果需要,可向低或高 T_g (共)聚合物的单体混合物中添加链转移剂以制备具有所需分子量的(共)聚合物。链转移优选地用于制备高 T_g (共)聚合物。已观察到当高 T_g (共)聚合物的分子量小于30k时,降低升高的温度下的剥离性能。另外,当 M_w 大于约100k时,组分的不混溶性使得组合物的黏着力减少。

[0097] 可用的链转移剂的例子包括但不限于选自以下项组成的组:四溴化碳、醇、硫醇以及它们的混合物。当存在链转移剂时,优选的链转移剂是巯基乙酸异辛酯和四溴化碳。链转移剂可以使得高 T_g (共)聚合物的 M_w 大于30kD,并且优选地小于100kD。如果使用,则基于100重量份的总单体混合物计,单体混合物还可包含至多约5重量份,通常约0.01至约5重量份,优选地约0.5重量份至约3重量份的链转移剂。

[0098] 在一些实施例中,高 T_g 共聚物主要为碱官能化的,并且低 T_g 共聚物(或其单体混合物)主要为酸官能化的。所谓的“主要为酸官能化的”是指酸官能化单体的摩尔量超过碱官能化单体的摩尔量。所谓的“主要为碱官能化的”是指碱官能化单体的摩尔量超过酸官能化单体的摩尔量。

[0099] 在另一个优选的实施例中,高 T_g (甲基)丙烯酸酯共聚物组分主要为酸官能化的,并且低 T_g (甲基)丙烯酸酯共聚物组分主要为碱官能化的。

[0100] 主要为酸官能化的共聚物可包含不大于0.5重量份的碱官能化单体。主要为碱官能化的共聚物可包含不大于0.5重量份的酸官能化单体。

[0101] 在上述实施例的任一者中,所得混合物从两种共聚物之间的酸碱相互作用获益,从而使其相容性得到提高。每个实施例中的组合物中优选地包含每千克组合物最少0.05摩尔的酸/碱对。

[0102] 常规的丙烯酸系粘合剂对某些基材(诸如某些类型的汽车油漆和低能量表面(LSE))不良粘附。已努力改进丙烯酸系粘合剂的粘附力,即发展对这些类型的表面更有力的黏着力;常常实施将碱性丙烯酸类聚合物增粘。各种类型的增粘剂包括酚改性的萘烯、树脂(诸如聚乙烯基环己烷和聚(叔丁基苯乙烯)),和松香酯(诸如松香的甘油酯和松香的季戊四醇酯)。

[0103] 由于大多数常规压敏丙烯酸系粘合剂的高溶解度参数,以及这些粘合剂与许多增粘剂之间特定的可能的相互作用的存在,配制人员可获得的增粘剂选择有限。作为一类,烃基增粘剂,尤其是氢化的烃树脂由于其非极性特性而被认为不适用于丙烯酸系粘合剂配方中。

[0104] 然而,申请人已经发现此类氢化的烃增粘剂可有效地与前文所述的高 T_g 共聚物和低 T_g 共聚物混合使用。增粘剂的用量足以增强现存于体系中的部分相分离。令人惊奇地,申请人已经发现可利用此类增粘剂的不相容性来制备压敏粘合剂组合物。由于不相容性,因此观察到相对于高 T_g 共聚物和低 T_g 共聚物的组合,粘合剂组合物的玻璃化转变进一步加宽,

这因此进一步改善了其对LSE基材的总体粘附力。另一方面,如果向高 T_g 共聚物 and 低 T_g 共聚物混合物中添加可相容的增粘剂(与低 T_g 丙烯酸类聚合物具有良好相容性的增粘剂),则观察到对LSE基材的粘附力显著下降,并且损失来自高 T_g 共聚物 and 低 T_g 共聚物的相分离的有益效果。

[0105] 氢化的烃增粘剂传统上更多地用于橡胶类粘合剂而不是基于丙烯酸类压敏粘合剂。发现氢化的烃增粘剂特别适用于本文公开的低表面能基材的基于丙烯酸类压敏粘合剂中。示例性氢化的烃增粘剂包括 C_9 和 C_5 氢化的烃增粘剂。 C_9 氢化的烃增粘剂的例子包括荷兰米德尔堡的伊士曼化工公司(Eastman Chemical Co., Middelburg, Netherlands)以下列商品名出售的那些:“REGALITE S-5100”、“REGALITE R-7100”、“REGALITE R-9100”、“REGALITE R-1 125”、“REGALITE S-7125”、“REGALITE S-1 100”、“REGALITE R-1090”、“REGALREZ 6108”、“REGALREZ 1085”、“REGALREZ 1094”、“REGALREZ 1 126”、“REGALREZ 1 139”和“REGALREZ 3103”;伊士曼化工公司(Eastman Chemical Co.)以商品名“PICCOTAC”和“EASTOTAC”出售的那些;美国伊利诺伊州芝加哥的荒川化学工业株式会社(Arakawa Chemical Inc., Chicago, IL)以商品名“ARKON P-140”、“ARKON P-125”、“ARKON P-1 15”、“ARKON P-100”、“ARKON P-90”、“ARKON M-135”、“ARKON M-1 15”、“ARKON M-100”和“ARKON M-90”出售的那些;以及美国德克萨斯州欧文的埃克森美孚(Exxon Mobil Corp., Irving, TX)以商品名“ESCOREZ 500”出售的那些。特别要关注的是氢化的 C_9 增粘剂。

[0106] 相对于100份的低 T_g 单体/高 T_g (共)聚合物混合物,氢化的烃增粘剂的用量为0.1至20重量份,优选地1至15重量份,更优选地2至10重量份。增粘剂可以在聚合之前或之后但在熔融挤出之前添加至高 T_g 共聚物 and 低 T_g 单体混合物的混合物中。

[0107] 将低 T_g 单体混合物组分、高 T_g 共聚物 and 任选的增粘剂与光引发剂相混合,混合直至均一化,然后进行聚合。聚合得到的产物为高 T_g 共聚物 and 低 T_g 共聚物与增粘剂的混合物。

[0108] 优选地,将组分混合并使用W09607522 (Hamer等人)和U.S. 5,804,610 (Hamer等人)中所述的用于聚合封装的预粘合剂组合物的方法进行聚合,这两项专利以引用方式并入本文。

[0109] 在Hamer的方法中,用于形成反应器皿或容器的封装材料优选地由与粘合剂组合物混合时基本上对所期望的粘合剂特性没有不利影响的材料制成。与仅由粘合剂组合物制备的热熔融涂布粘合剂相比,由粘合剂组合物和封装材料的混合物制备的热熔融涂布粘合剂可具有改善的粘合剂特性。

[0110] 在本公开的一个实施例中,反应混合物基本上被封装材料包裹;在本公开的另一个实施例中,反应混合物被封装材料完全包裹。在该实施例中,旨在使反应混合物被封装材料完全包裹,但是生产过程中的随机变化可能偶尔制备封装的预粘合剂,其中反应混合物未被封装材料完全包裹。在其他实施例中,反应混合物设置在一对薄片之间。

[0111] 封装材料的至少一种组分(更优选地整个封装材料)优选地在等于或低于粘合剂的加工温度(即,玻璃化转变温度 T_g ,在该温度下粘合剂组合物开始流动)时熔化。封装材料优选地具有200℃或更低、优选地170℃或更低的熔点。在一个优选的实施例中,熔点在90℃至150℃的范围内。

[0112] 封装材料可为柔性热塑性聚合物膜,更优选地为无支撑的非层合体热塑性聚合物膜。封装材料优选地选自乙烯-醋酸乙烯基酯膜、乙烯-丙烯酸膜、聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚丁

二烯膜或离聚物膜。在目前优选的实施例中,封装材料为乙烯-丙烯酸膜或乙烯-醋酸乙烯基酯膜。

[0113] 当前优选的用于I型粘合剂组合物(如下文进一步描述)的封装材料是VA24,一种可购自美国印第安纳州埃文斯维尔的贝瑞塑料公司(BerryPlastics,Evansville,IN)的乙烯-醋酸乙烯基酯膜,该封装材料在进一步加工粘合剂组合物之前并不移除。其他合适的聚合物膜包括由美国明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company,St.Paul,MN)制备的热封线性低密度聚乙烯(LLDPE)膜。

[0114] 在实施本公开的一些实施例时,可使用厚度在约0.01mm至约0.25mm范围内的膜。厚度优选在约0.025mm至约0.127mm的范围内以获得膜,该膜在加工过程中具有良好的强度,同时它很薄足以迅速地进行热密封并使所用的膜材料的量最小化。

[0115] 封装材料的量取决于材料的类型和所期望的最终特性。封装材料的量通常在反应混合物和封装材料的总重量的约0.5重量%至约20重量%的范围内。优选地,封装材料的量介于2重量%和15重量%之间,并且更优选地介于3重量%和5重量%之间。

[0116] 合适的封装材料可包含增塑剂、稳定剂、染料、香料、填料、增滑剂、防粘连剂、阻燃剂、抗静电剂、微波感受体、导热颗粒、导电颗粒和/或其他材料,以提高膜的柔韧性、可操纵性、可视性或其他有用特性,只要它们不会不利地影响粘合剂的所期望特性。

[0117] 封装材料应该适用于所使用的聚合方法。例如,对于光聚合,有必要使用在进行聚合所需的波长下可充分对紫外线辐射透明的膜材料。

[0118] 本公开还提供了这样的方法,其中封装材料在聚合后保留下来(从而形成最终产物的一部分),即“I型组合物”,或在聚合后和后续加工之前被移除,即“II型组合物”。下文将进一步单独讨论这两类组合物。将特别参照热熔融粘合剂组合物对这两类产物进行描述。

[0119] 本公开提供了用于制备封装的、热塑性或可热固性热熔融粘合剂组合物的方法。对于I型组合物,选择封装材料使得在热熔融粘合剂组合物和封装材料加热到封装材料的至少一种组分的熔融温度之上并混合到一起以形成可流动的、可涂布的熔体时,封装材料基本上对热熔融粘合剂组合物的所期望的粘合剂特性没有不利影响。

[0120] 在一个优选的实施例中,反应混合物被封装材料完全包裹。优选地,0.1至5000g反应混合物被封装材料完全包裹。在另一个优选的实施例中,1至1000g反应混合物被封装材料完全包裹。

[0121] 在本公开的又一个实施例中,反应混合物基本上被封装材料包裹。在另一个实施例中,反应混合物设置在一对基本上平行的两片封装材料薄片之间。

[0122] 在II型组合物中,在聚合后将封装材料移除,使得任何进一步的加工(例如,粘合剂的熔融、涂布或简单施用)仅涉及粘合剂。就I型组合物上文所述的粘合剂和反应混合物同等适用于II型组合物而言,用于制备粘合剂的聚合方法和条件同样适用。

[0123] 结合I型组合物所述的封装材料也适用。然而,由于在任何后续聚合加工之前要先将封装材料移除,因此封装材料的选取不限于这样的材料,该材料当熔融在一起时基本上不会影响最终产品的粘合剂特性。因而,可使用多种封装材料,并且优选的是可以从粘合剂上轻易移除的材料。

[0124] 为了增强将粘合剂从封装材料上移除的能力,封装材料可具有隔离材料。在后续

聚合加工之前移除封装材料的施用示例中,包括湿固化密封剂组合物。这些粘合剂组合物将优选地以密封小袋的形式制备,在允许施用密封剂组合物时剥离该密封小袋。其他示例包括光学透明的粘合剂。

[0125] 在本公开一个实施例的实施中,在液体成型-填充-密封机上将两种长度的热塑性膜的底部和每侧边缘加热密封在一起,以形成末端开口的小袋。将反应混合物通过软管泵送以填充小袋,并将小袋在顶部上加热密封以完全包裹该粘合剂组合物。

[0126] 优选地,成型-填充-密封机配备有脉冲密封器,以在小袋上形成顶部和底部密封。这种密封器具有一套或两套钳口,该钳口在密封前夹住小袋闭口。然后将密封线加热以实现密封,并且在密封冷却后再释放钳口。密封温度通常在用于形成小袋的膜的软化点以上并在其熔点以下。

[0127] 在密封过程中,希望在密封前将小袋中的绝大多数空气驱出。少量空气是容许的,只要氧气的量不足以基本上干涉聚合过程。为了便于处理,希望在用组合物填充小袋后立即将小袋密封,尽管没有必要在所有情况下都立即密封。在某些情况下,反应混合物可改变封装材料,并希望在填充后约一分钟内、更优选地在30秒内、并且最优选地在15秒内横向密封小袋。

[0128] 如果反应混合物将降低封装材料的强度,则优选的是在由封装材料包裹反应混合物后尽可能快地聚合组合物。优选的是在约24小时内聚合该组合物以密封小袋。

[0129] 可通过前述方法中任一种方法聚合该反应混合物(包含高 T_g 组分和低 T_g 组分和任选的增粘剂)以在聚合物小袋中形成粘合剂组合物。

[0130] 在本公开的另一个实施例中,反应混合物涂布到载体网上,然后用薄片材料覆盖,并用透射的能量进行聚合,其中载体网、薄片材料或者两者都可用粘合剂进行热熔融涂布。如果载体网和薄片材料二者是可热熔融涂布的,则所得复合物可被直接送入热熔融涂布机中,或切割成更小的带或片然后送至热熔融涂布机中。如果载体网和薄片材料中近有一者是与粘合剂一起热熔融涂布的,则在热熔融涂布粘合剂之前将不可涂布的实体移除。为了在移除不可涂布的实体之后有利于进行处理,经聚合的粘合剂可自身折叠,使得可涂布的实体基本上包裹经涂布的粘合剂的主表面。然后,可将粘合剂网送入热熔融涂布机中,或者可将其切割成更小的带或片再进行热熔融涂布。

[0131] 如果载体网或薄片材料中任一者不能与粘合剂一起涂布(例如,如就下文所述的II型组合物而言),如果需要,应当进行处理,使得粘合剂可以从其上容易地被移除。此类处理包括硅氧烷防粘涂层、多氟聚醚涂层、以及聚氟醚涂层(诸如TeflonTM)。

[0132] 载体网应提供足够的强度,以在聚合期间支撑经涂布的反应混合物,或者其可以在聚合期间由台板支撑。载体网可以是环状传送带,或者其可以是柔性材料,该柔性材料可以与粘合剂一起卷绕成卷;载体网自身为薄片材料。环状传送带可以由下列材料制成:有机硅弹性体;诸如由聚氟醚、聚酯、尼龙、聚碳酸酯等制成的聚合物膜;诸如不锈钢等金属;橡胶;玻璃纤维等等。可用的柔性材料包括纸张和聚合物膜(诸如那些由聚酯、尼龙、聚碳酸酯、聚烯烃、乙烯-丙烯酸、乙烯-乙酸乙烯酯、离聚物等制成的聚合物膜)。可涂布型柔性材料包括聚烯烃诸如聚丙烯、聚乙烯和聚丁二烯等;乙烯-丙烯酸;乙烯-乙酸乙烯酯;以及离聚物。

[0133] 同样,薄片材料可由前述柔性材料以及由玻璃、聚合物或金属制成的可任选地涂

布有隔离材料的非柔性材料制成。如果反应混合物随后进行光聚合,则载体网、薄片材料或两者应充分透过光化辐射以实现此光聚合。

[0134] 优选地,封装材料基本上对封装材料的热熔融涂布混合物以及由反应混合物聚合制得的粘合剂的粘合剂特性没有不利影响,并且粘合剂的热熔融涂布混合物和封装材料优选地具有介于约 10^3 和约 10^7 Pa之间的储能模量,该储能模量在25℃和1弧度/秒下以扭力的剪切测得。

[0135] 然后对所得聚合共混物进行进一步熔融加工以制备均一化的共混物。提供分散混合、分配混合或分散和分配混合的组的物理混合装置可用于制备均一化的共混物。可以使用间歇和连续的物理混合方法二者。间歇的方法的例子包括BRABENDER(使用得自美国新泽西州南哈肯萨克的C.W.布拉本德仪器公司(C.W.Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, N.J.)的BRABENDER PREP CENTER)或BANBURY内部混合和辊压(使用购自美国康涅狄格州安索尼亚的法雷尔公司(FARREL COMPANY; Ansonia, Conn.)的设备)。连续的方法的例子包括单螺杆挤出、双螺杆挤出、盘挤出、往复式单螺杆挤出和销钉机简单螺杆挤出。连续的方法可包括利用分布元件,诸如腔体转移部件(例如,来自英格兰什鲁斯伯里的睿派技术有限公司(RAPRA Technology, Ltd.; Shrewsbury, England)的CTM)和销钉混合元件、静电混合元件;和分散元件(例如,如Mixing in Polymer Processing(聚合物加工中的混合)中的“Mixing in Single-Screw Extruders”(单螺杆挤出机中的混合),由Chris Rauwendaal编著(纽约的马塞尔德克尔公司(Marcel Dekker Inc.: New York) (1991),第129、176-177和185-186页)中所述的MADDOCK混合元件或SAXTON混合元件)。

[0136] 一般来讲,将熔融的可挤出组合物定量添加到挤出模具中(例如,接触模具或降模)。挤出组合物的形状由模具出口的形状决定。尽管可制备多种形状,但已制备的挤出组合物通常为连续或不连续的薄片形式。挤出模具可以为降模、接触模具、型材模具、环形模具或浇铸模具,例如,如美国纽约州纽约的Walter Michaelis, Hanser出版社(Walter Michaelis, Hanser Publishers, New York, N.Y.)于1984年出版的“Extrusion Dies: Design & Engineering Computation”(挤出模块:设计与工程计算)中所述,该文献全文以引用方式并入本文。

[0137] 如果需要,在挤出组合物离开模具之后通过使用压料辊将挤出物压制向冷却辊,从而提高挤出物表面中的一个或两个的平滑度并减小其厚度。挤出薄片的厚度优选地为约0.001mm至约5mm,并且更优选地为0.005mm至0.5mm。如果薄片过薄,则粘合剂薄片的处理变得困难,然而,如果过厚,则厚度方向上的交联将变得不均匀,这可能减小粘合剂的可靠性。

[0138] 挤出组合物可任选地与衬件混合在一起。用于衬件的合适的材料包括硅氧烷隔离衬件、聚酯膜(例如,聚对苯二甲酸乙二酯膜)和聚烯烃膜(例如,聚乙烯膜)。衬件和挤出组合物可在一对压料辊之间层合在一起。

[0139] 挤出之后,挤出物可暴露于来自电子束源的辐射下以使粘合剂交联。交联改善了粘合剂的内聚强度。电子束的辐射条件仅需足以在挤出组合物上生成基并将取决于材料的类型和厚度以及所期望的交联程度,但辐射将通常用至少10keV的加速电场和至少10kGy的剂量进行辐射。其优选地为50-200keV的加速电场,并且剂量为30-1000kGy。

[0140] 用于电子束固化的多种工序为人们熟知。该固化取决于用于传送电子束的具体设备,并且本领域的技术人员可为所用设备定义剂量校准模型。市售的电子束生成设备为易

得的。例如,可在CB-300型电子束发生装置(购自美国马萨诸塞州威明顿的能源科技公司(Energy Sciences, Inc., Wilmington, Mass.))上进行辐射处理。一般来讲,支撑膜(如,聚酯对苯二酸酯支撑膜)贯穿惰性室。在一些实施例中,可将在两侧面(“闭合面”)上具有衬件(例如,隔离衬件)的未固化材料的样品附接到支撑膜,并以约6.1米/分钟(20英尺/分钟)的固定速度传送。在一些实施例中,可以将未固化材料的样品施加于一个衬件,而相对的表面(“开放面”)不具有衬件。未固化材料可暴露于来自通过隔离衬件一侧的电子束辐射。通过电子束设备一次足以用于制备单层的层合粘合剂型条带。诸如泡沫条带之类的较厚样品可通过条带的横截面表现出固化梯度,使得可希望将未固化材料从两侧暴露于电子束照射。本公开的交联方法不需要使用交联剂、催化剂或引发剂来交联。因此,本公开的方法可用于固化“基本上不含”此类交联剂的组合物。

[0141] 在优选的实施例中,将经熔融处理的粘合剂组合物层合到或以其他方式涂布到基材、背衬或衬件上,并通过电子束交联。在其他优选的实施例中,将经熔融处理的粘合剂组合物与基材、背衬或衬件共挤出,并通过电子束交联。

[0142] 使用电子束允许在较低温度下交联,无需在经熔融处理的组合物中混配热敏性化学交联剂,为较厚的粘合剂层提供更均匀的固化。另外,交联粘合剂不会被残留的化学交联剂所污染。

[0143] 电子束交联的粘合剂组合物包含至少60重量份、优选地70重量份、更优选地80重量份的低 T_g 共聚物组分,并且最多40重量份、优选地5至40重量份的高 T_g (共)聚合物,其中高和低 T_g 共聚物组分的总和为100重量份。使用足以影响组分的部分相分离的增粘剂的量,并且相对于100重量份的高和低 T_g (共)聚合物组分,用量通常为0.1至15重量份,优选地为0.1至10重量份。换句话说,高 T_g 共聚物、低 T_g 共聚物和增粘剂以所述的量混合在一起,并通过暴露于电子束交联。

[0144] 尽管并非优选的,但也可以向粘合剂组合物(高 T_g (共)聚合物和低 T_g (共)聚合物与增粘剂的组合物)添加其他交联添加剂。例示了交联添加剂的两种主要类型。第一交联添加剂为热交联添加剂,诸如多官能氮丙啶、异氰酸酯和环氧树脂。氮丙啶交联剂的一个例子是1,1'-苯二甲酰-双(2-甲基氮丙啶)(CAS号7652-64-4)。可以在聚合之后将此类化学交联剂添加到粘合剂中,并在用烘箱干燥涂布的粘合剂期间进行热活化。尽管低 T_g 共聚物组分中可包括多官能(甲基)丙烯酸酯并且可用作交联剂,但是可添加附加的交联剂。

[0145] 在另一个实施例中,可以采用依靠自由基进行交联反应的化学交联剂。例如,将试剂诸如过氧化物作为自由基源。当充分受热时,这些前体将生成形成聚合物交联反应的自由基。一种常见的自由基生成剂为过氧化苯甲酰。仅需要少量的自由基产生剂,但比起双酰胺和异氰酸酯试剂的所需温度,自由基产生剂通常需要更高的温度以完成交联反应。

[0146] 第二种类型的交联添加剂是通过高强度紫外(UV)光活化的光敏交联剂。用于丙烯酸系PSA的两种常用光敏交联剂为二苯甲酮和共聚芳族酮单体,如在美国专利4,737,559(Kellen等人)中所述。可后添加溶液或浆液共聚物并被紫外光活化的另一种光交联剂为三嗪,例如,2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-均三嗪。在一些实施例中,这些交联剂可被紫外线辐射活化,多官能丙烯酸酯可用于增加内聚强度。多官能丙烯酸酯可特别用于乳液聚合。可用的多官能丙烯酸酯交联剂的例子包括但不限于二丙烯酸酯、三丙烯酸酯和四丙烯酸酯,诸如1,6-己二醇二丙烯酸酯、聚(乙二醇)二丙烯酸酯、聚丁二烯二丙烯酸酯、聚

氨基二丙烯酸酯和丙氧基化甘油三丙烯酸酯、以及它们的混合物。

[0147] 诸如单烯键不饱和单烷氧基、二烷氧基和三烷氧基硅烷化合物(包括但不限于甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(购自宾夕法尼亚州塔利敦的Gelest公司(Gelest, Inc., Tullytown, PA)、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷等)的可水解的、可自由基共聚的交联剂也是可用的交联剂。

[0148] 交联剂的量和种类根据粘合剂组合物的应用来定制。通常,基于粘合剂组合物的总干重计,交联剂以小于5份的量存在。更具体地,基于100份一种或多种共聚物和单体的总重量计,交联剂可以0.01至5份、优选地0.05至1份的量存在。

[0149] 观察到低 T_g 和高 T_g (共)聚合物组分的组合在固化和干燥之后产生微相分离的压敏粘合剂,其中低 T_g 共聚物为连续相而高 T_g (共)聚合物作为相对不均匀成型的尺寸在约0.01微米至约0.1微米范围的内含物存在。微相域通过扩散边界来分离,所述扩散边界由部分不相容的组分在交接处互混所造成。还观察到相对于高 T_g 单体和低 T_g 单体以随机方式共聚的组合物,微相分离加宽了粘合剂组合物的玻璃化转变。该效应的一种估计是在来自动态力学分析的损耗角正切值曲线的峰强一半处固定高度(FHPW)下的峰宽。

[0150] 令人惊奇地,当与具有均一化结构的组合物或具有宏观相分离的组合物相比时,具有包含此类组合物并表现出微相分离的粘合剂层的压敏粘合剂条带提供在LSE基材上剥离强度和剪切保持力两者的基本改善。特别地,实现在升高的温度下粘附力特性的超常改善。发现此类有利的相分离效果取决于高 T_g (共)聚合物的 M_w 。如果高 T_g (共)聚合物的 M_w 小于30K,则相分离效果不足以在升高的温度下产生令人满意的粘附力性能。

[0151] 当与具有均一化结构的组合物或具有宏观相分离的组合物相比时,具有包含此类组合物并表现出微相分离的粘合剂层的压敏粘合剂条带提供剥离粘附力的基本改善同时维持其他粘合剂特性诸如剪切的可令人接受的值。

[0152] 为了增强粘合剂组合物的性能,可以添加其他添加剂。在这里可包括,例如,均化剂、紫外线吸收剂、受阻胺光稳定剂(HALS)、氧抑制剂、润湿剂、流变改性剂、消泡剂、生物杀灭剂、染料等。所有这些添加剂及其使用在本领域中是已知的。应当理解,只要这些化合物不损害粘合剂的特性,其中任一种可被使用。此类任选的添加剂通常在熔融共混步骤中添加。

[0153] 紫外线吸收剂与受阻胺光稳定剂可用作本发明组合物的添加剂。紫外线吸收剂与受阻胺光稳定剂作用于消除紫外线辐射对最终固化产品的有害影响,从而增强耐候性或涂层断裂、发黄与分离的抗性。优选的受阻胺光稳定剂为双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶)[3,5-双(1,1-二甲基乙基-4-羟基苯基)甲基]丁基丙二酸酯,其以商品名TinuvinTM144购自巴斯夫公司(BASF)。

[0154] 在一些实施例中,该组合物可包含填料。此类组合物基于组合物的总重量计可包含至少40重量%,更优选地包含至少45重量%,并且最优选地包含至少50重量%的填料。在一些实施例中,填料的总量为至多90重量%、优选地至多80重量%、并且更优选地至多75重量%的填料(基于组合物的总重量计)。

[0155] 填料可选自本领域中已知的多种材料中的一种或多种,并且包括有机填料和无机填料。无机填料颗粒包括二氧化硅、亚微米二氧化硅、氧化锆、亚微米氧化锆,以及美国专利

4,503,169 (Randklev) 中所述类型的非玻璃态微粒。

[0156] 填料组分包括纳米级二氧化硅颗粒、纳米级金属氧化物颗粒、以及它们的组合。纳米填料还在美国专利No 7,090,721 (Craig等人)、7,090,722 (Budd等人)、7,156,911 (Kangas等人)和7,649,029 (Kolb等人)中有所描述。

[0157] 填料可以在本质上为颗粒或纤维。颗粒填料通常可被限定为具有20:1或更小、更常见为10:1或更小的长宽比或纵横比。纤维可被限定为具有大于20:1、或更常见为大于100:1的纵横比。颗粒的形状可在球形至椭球形范围内变化,或者更平面,诸如薄片或盘。宏观特性可高度依赖于填料颗粒的形状,特别是形状的均匀度。

[0158] 在一些实施例中,组合物优选地包含具有平均初级粒度小于约0.100微米、并且更优选地小于0.075微米的纳米级颗粒填料(即包含纳米粒子的填料)。如本文所用,术语“初级粒度”是指非缔合的单个颗粒的粒度。平均初级颗粒可通过切割硬化的组合物的薄样本,并使用放大倍数300,000的透射电子显微照片测量约50–100个颗粒的粒径并计算平均值来测定。填料可具有单峰或多峰(例如,双峰)的粒度分布。纳米级颗粒材料通常具有至少约2纳米(nm)、优选地至少约7nm的平均初级粒度。优选地,纳米级颗粒材料在尺寸上具有不大于约50nm,并且更优选地不大于约20nm的平均初级粒度。此类填料的平均表面积优选地为至少约20平方米/克(m^2/g);更优选地为至少约50 m^2/g ;并且最优选地为至少约100 m^2/g 。

[0159] 本发明的粘合剂可使用常规涂布技术涂布在多种柔性和非柔性背衬材料上以制备粘合剂涂布的材料。柔性基材在本文中定义为通常用作条带背衬或可具有任何其他柔性材料的任何材料。

[0160] 例子包括但不限于塑性膜,诸如聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、聚碳酸酯、聚甲基(甲基)丙烯酸酯(PMMA)、醋酸纤维素、三乙酸纤维素和乙基纤维素。可使用泡沫背衬。非柔性基材的例子包括但不限于金属、金属化聚合物膜、氧化铟锡涂布的玻璃和聚酯、PMMA板、聚碳酸酯板、玻璃或陶瓷片材料。粘合剂涂布的片状材料可采用常规已知能够与粘合剂组合物一起使用的任何制品形式,例如标签、胶带、指示牌、封面、标记标志、显示组件、触摸面板等等。也可设想具有微复制表面的柔性背衬材料。

[0161] 采用改进的适用于具体基材的常规的熔融涂布技术,在电子束交联之前将上述组合物涂布在基材上。例如,这些组合物能够通过诸如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮刀涂布和模涂的方法施涂于多种固体基材上。这些多种多样的涂布方法使这些组合物以不同厚度涂布在基材上,从而使这些组合物得到更广泛的应用。涂层厚度可以有差别,但是可设想2微米至500微米(干燥厚度),优选地约25微米至250微米的涂层厚度。

[0162] 本发明的粘合剂可特别用于形成对低表面能(LSE)基材的强粘结。本文所用的低表面能基材为具有表面能小于约45达因/厘米,更典型地小于约40达因/厘米,且最典型地小于约35达因/厘米的那些。此类材料中包括聚丙烯、聚乙烯(例如高密度聚乙烯或HDPE)、聚苯乙烯和聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)。由于在基材表面上的残余物(诸如油残余物)或膜(诸如油漆),其他基材也可具有低表面能的特性。然而,尽管本发明的粘合剂对低表面能表面良好粘结,但本发明不局限于粘结至低表面能基材,已发现本发明的粘合剂也可对更高表面能的基材(例如其他塑料、陶瓷(例如玻璃)、金属)良好粘结。

[0163] 固体表面的表面能可根据标准参考文献(诸如James E Mark的Physical Properties of Polymers Handbook(聚合物物理特性手册)第59章“Surface and

Interfacial Properties”(表面和界面特性)第1011-1019页所述的方法测得,或可使用Fox,H.W.和Zisman,W.A.发表于1950年第5卷J.Colloid.Science第514页的论文所述的方法进行估计;也可根据华盛顿特区美国化学学会于1964年出版的由R.F.Gould主编的“Contact Angle,Wettability,and Adhesion”(接触角、润湿性和粘附力)中第1章由Zisman,W.A.撰写的“Relation of Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution”(平衡接触角与液体和固体构成的关系)中所述的方法进行测定。

[0164] 根据基材待应用的特定应用来选择基材。例如,可将粘合剂施用至片材产品(例如装饰性图形和反射性产品)、标签纸和条带背衬。另外,可将粘合剂直接施用至基材(诸如汽车面板或玻璃窗口)上,使得另一基材或对象可被附接至所述面板或窗口。

[0165] 粘合剂也可以压敏粘合剂转移带的形式提供,其中粘合剂中的至少一层设置于隔离衬件以用于在以后施用至持久基材。粘合剂也可作为单一涂布或双涂布的条带提供,其中粘合剂设置于持久背衬上。

[0166] 背衬可由塑料(例如聚丙烯(包括双轴向取向的聚丙烯)、乙烯基、聚乙烯、聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯)、非织造布(例如纸、布、非织造稀松布)、金属箔、泡沫(例如聚丙烯酸类、聚乙烯、聚氨酯、氯丁橡胶)等制成。泡沫可从各个供应商购得,诸如3M公司、沃泰克公司(Voltek)、积水公司(Sekisui)等。泡沫可成型为共挤出的片材,该片材在泡沫的一侧或两侧上具有粘合剂,或者粘合剂可被层合至该片材。当粘合剂被层合至泡沫时,可能期望的是处理表面以改善粘合剂对泡沫或对任何其他类型的背衬的粘附力。此类处理通常基于粘合剂的材料实质和泡沫或背衬的实质进行选择,并包括底漆和表面改性特征(例如电晕处理、表面磨蚀)。附加的条带构造包括描述于U.S.5,602,221(Bennett等人)的那些,所述专利以引用方式并入本文。

[0167] 针对单侧条带,与设置粘合剂之处相对的背衬表面的侧面通常涂布有合适的隔离材料。例如,隔离材料是已知的,并包括诸如有机硅、聚乙烯、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酸类等的材料。针对双涂布条带,另一粘合剂层设置于与本发明的粘合剂设置之处相对的背衬表面上。另一粘合剂层可不同于本公开的粘合剂,例如,常规丙烯酸系PSA,或者其可为具有相同或不同配方的与本发明相同的粘合剂。双涂布的条带通常承载在隔离衬件上。

[0168] 在一些优选的实施例中,泡沫背衬为丙烯酸类泡沫,其包含多个可膨胀聚合物微球,如US 6103152、US 6797371和US 7879441(Gehlsen等人)所述,这三项专利以引用方式并入本文。制备Gehlsen的泡沫制品通过熔融混合聚合物组合物和多个微球,所述微球中的至少一个为能够膨胀的聚合物微球,选用包括温度和剪切速率的工艺条件以形成能够膨胀的可挤出组合物;并通过模具挤出该组合物。在一些实施例中,泡沫主表面中的一者或两者可涂布本公开的粘合剂或与本公开的粘合剂层合到一起。在一些实施例中,本公开的一个或多个粘合剂层可以与泡沫背衬共挤出。

[0169] 实例

[0170] 除非另外指明,否则所有的量均为重量份。

[0171] 实例所用的材料和供应商

[0172] • AA-丙烯酸;美国马萨诸塞州沃德山市的阿法埃莎公司(Alfa Aesar,Ward Hill,MA)

[0173] • IBOA-丙烯酸异冰片酯;美国纽约州纽约市的San Esters公司(San Esters

Corp., New York, NY)

[0174] • nnDMA-N, N-二甲基丙烯酰胺; 美国马萨诸塞州沃德山市的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)

[0175] • IOTG-巯基乙酸异辛酯; 日本东京的昭和电工株式会社 (Showa Denko Corp. Tokyo, Japan)

[0176] • R1126-Regalrez 1126完全氢化的烃增粘剂; 美国田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司 (Eastman Chemical, Kingsport, TN)

[0177] • P140-Arkon P140完全氢化的烃增粘剂; 美国伊利诺伊州芝加哥的荒川化学工业 (美国) 株式会社 (Arakawa Chemical (USA) Inc., Chicago, IL)

[0178] 以下材料均购自德国路德维希港的巴斯夫公司 (BASF, Ludwigshafen, Germany)

[0179] • 2-EHA-丙烯酸-2-乙基己酯

[0180] • Irg651-IrgacureTM651光引发剂

[0181] • Irg1010-IrganoxTM1010光引发剂

[0182] 以下材料均购自美国特拉华州威明顿的杜邦公司 (Dupont Wilmington, DE)

[0183] • Vazo 52-2, 2'-偶氮二 (2, 4-二甲基戊腈)

[0184] • Vazo 67-2, 2'-偶氮二 (2-甲基丁腈)

[0185] • Vazo 88-1, 1'-偶氮双环己烷甲腈

[0186] 以下材料均购自美国宾西法尼亚州普鲁士王市的阿科玛公司 (Arkema, King of Prussia, PA)

[0187] • Lupersol 101-2, 5-双 (叔丁基过氧) -2, 5-二甲基己烷

[0188] • Lupersol 130-2, 5-二 (叔丁基过氧) -2, 5-二甲基-3-己炔

[0189] 测试方法

[0190] 90°角剥离粘附力强度-室温 (约23℃)

[0191] 粘合剂在90°移除角下的剥离粘附力强度根据ASTM国际标准D3330, 方法F中所述的程序来实施。

[0192] 测试在IMASS SP-2000滑动/剥离测试仪 (购自美国马萨诸塞州阿科德艾玛氏有限公司 (IMASS, Inc., Accord MA)) 上以431.8毫米/分钟 (17英寸/分钟) 和7.8毫米/分钟 (0.3英寸/分钟) 的剥离速率来进行。

[0193] 聚丙烯 (PP) 测试板 (5cm×12.5cm面板可购自宾夕法尼亚州雷丁的QUADRANT工程塑料产品美国公司 (QUADRANT Engineering Plastics Products USA, Inc., Reading, PA) 通过使用手压的方式用8-10倍异丙醇润湿的薄纸擦拭面板来制备。用被溶剂润湿的干净薄纸重复所述工序两次以上。将经清洁的面板空气干燥。

[0194] 试样通过使用2.0kg (4.51lb.) 橡胶辊将粘合剂条带的1.3cm×20cm (1/2in.×8in.) 条向下轧制到PP测试板上4次来制备。在下列条件下调理试样: 在23℃和50%相对湿度下调理4小时。基于2次重复计, 以盎司测量将条带从面板上剥离所需要的平均力并表示为牛顿/米 (N/m)。

[0195] 剥离蠕变保持强度

[0196] 试样通过使用2.0kg (4.51lb.) 橡胶辊将粘合剂条带的2.5cm×2.5cm (1in.×1in.) 条向下轧制到PP测试板 (根据上文剥离测试中所述的方法进行清洁) 上4次来制备。在下列

条件下调理试样：在23℃和50%相对湿度下调理12小时，然后在设定为70℃的烘箱中180°吊挂下列重量的砝码以垂直向下剥离：A-40克，B-100克。吊挂时间由计时器进行记录。

[0197] 70℃下的静态剪切强度

[0198] 根据ASTM国际标准，D3654，程序A，在设定为70℃的烘箱内使用250g负荷来测定粘合剂的静态剪切强度。试样通过将粘合剂或条带的1.3cm×2.5cm (1/2in.×1in.)片层合到PP面板上来制备，如上所述进行清洁用于剥离测试。以分钟为单位记录失效的时间，即砝码将粘合剂拉离面板所需的时间。如果10,000分钟后没有观察到失效，则停止测试并记录10,000分钟的值。

[0199] 分子量测量

[0200] 聚合物的重均分子量使用常规的凝胶渗透色谱法 (GPC) 来测定。可购自马萨诸塞州米尔福德沃特世公司 (Waters Corporation, Milford, MA) 的GPC设备包括高压液相色谱泵 (型号1515HPLC)、自动进样器 (型号717)、紫外检测器 (型号2487) 和折射率检测器 (型号2410)。该色谱图配备有两根购自美国加利福尼亚州帕罗奥图的瓦里安有限公司 (Varian Inc. (Palo Alto, CA)) 的5微米PLgel MIXED-D色谱柱。

[0201] 用于测试的聚合物溶液通过以2重量%浓度将聚合物溶解于四氢呋喃中，并通过0.2微米聚四氟乙烯过滤器 (购自宾夕法尼亚州西彻斯特的VWR国际有限公司 VWR International; West Chester, PA) 过滤。将所得的溶液注入GPC中并以1毫升/分钟的速率洗脱通过保持在35℃的柱。将体系用聚苯乙烯标准物校准，使用线性最小二乘法分析来建立校准曲线。由校准曲线计算每个样品的重均分子量 (M_w)。

[0202] 高 T_g 丙烯酸类共聚物 (HTGP1-HTGP6) 的制备

[0203] 使用配备有316不锈钢测试罐的Vent Size Package 2 (VSP2) 绝热反应装置 (可购自美国伊利诺伊州布尔里奇的Fauske and Associates公司 (Fauske and Associates Inc, Burr Ridge IL)), 通过两步反应对详述的多种单体进行聚合。

[0204]

表 1: 用于高 Tg 共聚物聚合的组合物。

高 Tg 聚合物	2-EHA (pbw)	IBOA (pbw)	AA (pbw)	nnDMA (pbw)	Irganox 1010 (pbw)	反应 1 Vazo 52 (pbw)	反应 2 Vazo 52 (pbw)	反应 2 Vazo 67 (pbw)	反应 2 Vazo 88 (pbw)	反应 2 Lupersol 101 (pbw)	反应 2 Lupersol 130 (pbw)
HTGP-1	--	97	3	--	0.1	0.002	0.018	0.004	0.006	0.006	0.008
HTGP-2	--	97	3	--	0.1	0.002	0.018	0.004	0.006	0.006	0.008
HTGP-3	15	80	5	--	0.1	0.006	0.018	0.004	0.006	0.006	0.008
HTGP-4	--	90	--	10	0.1	0.001	0.018	0.004	0.006	0.006	0.008
HTGP-5	--	95	--	5	0.1	0.002	0.012	0.004	0.006	0.006	0.008
HTGP-6	--	97	--	3	0.1	0.002	0.012	0.004	0.006	0.006	0.008

[0205] 反应过程:

[0206] 在聚合反应的第一步,向VSP2反应器中装入80克混合物,该混合物包括用量如表1所示的单体混合物,以及0.1pbw Irganox 1010、3pbw链转移剂(IOTG)、0.02pbw MEHQ和用

量如表中所示的Vazo 52。将反应器密封并脱氧,然后保持在约100psig (793kPa) 的氮气压下。将反应混合物加热至60℃,然后进行绝热反应。当反应完成时,将混合物冷却至50℃以下。

[0207] 向75.00克第一步反应产物中添加如表1所示的量的Vazo 52、Vazo 67、Vazo 88、Lupersol 101和Lupersol 130 (添加的引发剂组分为0.7克溶解于乙酸乙酯的溶液)。然后添加链转移剂(步骤1的1/2量)。将反应器密封并脱氧,然后保持在100psig (793kPa) 的氮气压下。将反应混合物加热至60℃,然后进行绝热反应。

[0208] 在以后实例和比较例中使用的高T_g聚合物列于表2中。

[0209] 表2:高T_g共聚物的组合物以及M_w和T_g

[0210]

高T _g 聚合物	2-EHA (pbw)	IBOA (pbw)	AA (pbw)	nnDMA (pbw)	M _w	*T _g (°C)
HTGP-1	--	97	3	--	33,190	75.0
HTGP-2	--	97	3	--	58,600	85.0
HTGP-3	15	80	5	--	21660	66.0
HTGP-4	--	90	--	10	97,040	78.1
HTGP-5	--	95	--	5	10,020	49.8
HTGP-6	--	97	--	3	8,035	51.7

[0211] *T_g通过DSC测得。

[0212] 低T_g丙烯酸类共聚物的制备

[0213] 低T_g聚合物是根据W09607522和U.S.5,804,610 (Hamer等人) 中所述的方法,在聚合物小袋内通过紫外辐射引发的本体聚合反应制备。使用的光引发剂为2,2-二甲氧基-1,2-二苯基-乙酮,其可以商品名IRGACURE651购自美国纽约州塔里敦的汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals Incorporated,Tarrytown,N.Y.)。低T_g聚合物的组合物列于表3中。

[0214] 表3:低T_g丙烯酸系共聚物的组合物

[0215]

低 T _g 聚合物	2-EHA (pbw)	IBOA (pbw)	AA (pbw)	nnDMA (pbw)	IRGACURE 651 (pbw)	IOTG (pbw)	*T _g (°C)
----------------------	-------------	------------	----------	-------------	--------------------	------------	----------------------

[0216]

LTGP-1	86.5	11	2.5	--	0.15	0.04	-49.2
LTGP-2	82.0	2.0	11.0	5.0	0.15	0.02	-44.2
LTGP-3	87.0	7.0	2.0	4.0	0.10	0.02	-49.4
LTGP-4	84.0	11.0	1.0	4.0	0.15	0.02	-46.4
LTGP-5	88.0	5.0	2.0	5.0	0.15	0.02	-50.3
LTGP-6	93.0	0	2.0	5.0	0.15	0.02	-55.2
LTGP-7	86	11	0	3	0.15	0.03	-48.6
LTGP-8	89	5	2	4	0.01	0.02	-54.1
LTGP-9	94	0	2	4	0.01	0.02	-56.3

[0217] *T_g根据Fox公式计算

[0218] 实例和比较例的制备:

[0219] 方法1:将低T_g丙烯酸类共聚物、高T_g聚合物和增粘剂分别添加到双螺杆挤出机中,

然后根据共混组合物的方法进行混合。

[0220] 方法2:将高 T_g 聚合物溶解于丙烯酸类单体中,并根据W09607522和U.S.5,804,610 (Hamer等人)中所述的方法,在聚合物小袋内通过紫外辐射引发丙烯酸类单体本体聚合到低 T_g 共聚物中。然后在双螺杆挤出机中将高 T_g 聚合物和低 T_g 丙烯酸类共聚物的封装混合物与增粘剂混合。

[0221] 方法3:将高 T_g 聚合物和增粘剂溶解于丙烯酸类单体中,并根据W09607522和U.S.5,804,610 (Hamer等人)中所述的方法,在聚合物小袋内通过紫外辐射引发丙烯酸类单体本体聚合到低 T_g 共聚物中。然后将高 T_g 聚合物、低 T_g 丙烯酸类共聚物和增粘剂的封装混合物直接添加到双螺杆挤出机中。

[0222] 挤出机总吞吐量为约10lb.hr (5kg/hr),螺杆转速为200-300rpm。该挤出机是依序配备混合和输送部分的18mm同向旋转双螺杆挤出机,在350°F (175°C)温度下操作。

[0223] 压敏粘合剂条带通过热熔融挤出介于51微米(2密耳)透明防粘衬垫(CPFilms® T10,得自密苏里州圣路易斯的首诺公司(Solutia Inc.,St.Louis,MO))和51微米聚酯膜背衬(HOSTAPHAN 3SAB,购自南卡罗来纳格里尔的三菱聚酯薄膜公司(Polyester Film,Inc.,Greer,SC))之间的粘合剂组合物来制备。最后一部分还介绍了热熔融挤出条件。粘合剂厚度为51微米。用200KeV/6Mrads电子束在T10隔离衬件朝向辐射源的条件使粘合剂层固化。然后在23°C和50%相对湿度下储存条带。

[0224] 对于制备的每种混合物,每千克粘合剂组合物中酸碱相互作用的数量计算如下:
每1kg中酸碱对摩尔量=每1kg中酸或碱摩尔量中的较小者

[0225] 每1kg中酸摩尔量=1000×(A%)×(A中的酸百分比)/酸性单体的FW

[0226] 每1kg中碱摩尔量=1000×(B%)×(B中的碱百分比)/碱性单体的FW

[0227] 其中A和B分别表示高 T_g 和低 T_g 共聚物。

[0228] 所用的丙烯酸(AA)的分子量(FW)为72g/mol。所用的N,N-二甲基丙烯酰胺(NNDMA)的FW为99g/mol。

[0229] 实例中使用的(甲基)丙烯酸酯共聚物的组合物、分子量和玻璃化转变温度汇总于表4中。

[0230]

表 4:

实例	低 Tg 聚合物						高 Tg 聚合物					
	2-EHA pbw	AA pbw	IBOA pbw	NN-DMA pbw	MW kD	Fox Tg C	2-EHA pbw	IBOA pbw	AA pbw	NN-DMA pbw	MW kD	DSC Tg C
1	86.5	2.5	11		550	-49.2		97	3		33.2	75.0
2	86.5	2.5	11		530	-49.2		97	3		33.2	75.0
3	86.5	2.5	11		400	-49.2		97	3		33.2	75.0
C1	86.5	2.5	11		700	-49.2	15	80	5		21.7	66.0
C2	86.5	2.5	11		415	-49.2	15	80	5		21.7	66.0
4	86.5	2.5	11		490	-49.2		90		10	97.0	78.0
5	86.5	2.5	11		420	-49.2		90		10	97.0	78.0
6	86.5	2.5	11		400	-49.2		90		10	97.0	78.0
7	86		11	3	480			97	3		33.2	75.0
8	84	1	11	4	615	-46.4		97	3		33.2	75.0
9	82	2	11	5	590	-44.2		97	3		33.2	75.0
10	87	2	7	4	710	-49.4		97	3		58.6	85.0
C3	86.5	2.5	11			-49.2		95		5	10.0	49.8
C4	86.5	2.5	11			-49.2		95		5	10.0	49.8
C5	86.5	2.5	11			-49.2		95		5	10.0	49.8
C6	86.5	2.5	11			-49.2		97		3	8.0	51.7
C7	86.5	2.5	11			-49.2		97		3	8.0	51.7
C8	86.5	2.5	11			-49.2		97		3	8.0	51.7
11	84	1	11	4	701	-46.4		97	3		33.2	75.0
12	82	2	11	5	643	-44.2		97	3		33.2	75.0
13	88	2	5	5	645	-50.3		97	3		33.2	75.0
14	93	2	0	5	679	-55.2		97	3		33.2	75.0
15	87	2	7	4		-49.4		97	3		33.2	75.0

[0231]

16	89	2	5	4				97	3		33.2	75.0
17	94	2	0	4				97	3		33.2	75.0

粘合剂组合物中低 T_g和高 T_g聚合物以及增粘剂的相对含量与计算得到的酸碱相互作用数量如表 5 所示。

[0232]

表 5:

实例	低 Tg 聚合物 pbw	高 Tg 聚合物 pbw	增粘剂 pbw	混合方法	混合物的摩尔/质量(mol/kg)				总酸/碱对
1	100	11.11	8.33	1	得自低 Tg 的酸	得自高 Tg 的酸	得自低 Tg 的碱	得自高 Tg 的碱	0.000
2	100	11.11	8.33	2	0.291	0.039	0.000	0.000	0.000
3	100	11.11	8.33	3	0.291	0.039	0.000	0.000	0.000
C1	100	11.11	8.33	2	0.291	0.065	0.000	0.000	0.000
C2	100	11.11	8.33	3	0.291	0.065	0.000	0.000	0.000
4	100	11.11	8.33	1	0.291	0.000	0.000	0.094	0.094
5	100	11.11	8.33	2	0.291	0.000	0.000	0.094	0.094
6	100	11.11	8.33	3	0.291	0.000	0.000	0.094	0.094
7	100	11.11	8.33	2	0.000	0.039	0.254	0.000	0.039
8	100	11.11	8.33	2	0.116	0.039	0.338	0.000	0.155
9	100	11.11	8.33	2	0.233	0.039	0.423	0.000	0.271
10	100	11.11	8.33	2	0.233	0.039	0.338	0.000	0.271
C3	100	11.11	8.33	1	0.291	0.000	0.000	0.047	0.047
C4	100	11.11	8.33	2	0.291	0.000	0.000	0.047	0.047
C5	100	11.11	8.33	3	0.291	0.000	0.000	0.047	0.047
C6	100	11.11	8.33	1	0.291	0.000	0.000	0.028	0.028
C7	100	11.11	8.33	2	0.291	0.000	0.000	0.028	0.028
C8	100	11.11	8.33	3	0.291	0.000	0.000	0.028	0.028
11	100	11.11	8.33	2	0.116	0.039	0.338	0.000	0.155
12	100	11.11	8.33	2	0.233	0.039	0.423	0.000	0.271
13	100	11.11	8.33	2	0.233	0.039	0.423	0.000	0.271
14	100	11.11	8.33	2	0.233	0.039	0.423	0.000	0.271

[0233]

15	100	11.11	8.33	2	0.233	0.039	0.338	0.000	0.271
16	100	11.11	8.33	2	0.233	0.039	0.338	0.000	0.271
17	100	11.11	8.33	2	0.233	0.039	0.338	0.000	0.271

各个实例中制得的条带的性能汇总于表 6 中。

[0234] 表6:

实例	剥离粘附力 N/m @432mm/min	剥离粘附力 N/m @7.6mm/min	剥离蠕变 min @70C, 40g	剥离蠕变 min @70C, 100g	剪切 min @ 70C
1	458	202	15		9700
2	646	230	60		7546
3	446	180	100		6815
C1	628	76	12		1678
C2	616	76	11		450
4	588	296	>168		>10000
5	684	492	>168		>10000
6	596	490	>168		>10000
7	564	328	1440		2130
8	732	478	>2000		>10000
9	772	514	>2000		>10000
[0235] 10	712	492		1845	>10000
C3	882	400	210		1438
C4	848	484	1440		267
C5	962	106	60		4
C6	750	464	1200		1018
C7	876	376	2160		103
C8	880	170	210		9
11	504	372		1008	>10000
12	634	416		3411	>10000
13	612	394		560	>10000
14	744	504		223	>10000
15	788	624		2120	>10000
16	776	564		259	>10000
17	820	630		446	>10000

[0236] 本说明书提供下列实施例：

[0237] 1. 一种用于制备可熔融加工的粘合剂的方法，该方法包括：

[0238] a) 将高 T_g 共聚物溶解于低 T_g 共聚物的单体混合物中，该高 T_g 共聚物具有 $M_w > 30kD$ ，其包含：

[0239] i. 高 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元；

[0240] ii) 任选的酸官能化烯键式不饱和单体单元；

[0241] iii) 任选的低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元；

[0242] iv) 任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元；

[0243] v) 任选的乙烯基单体单元；其中 i) 至 v) 的总和为100重量份；

[0244] 该单体混合物包含

[0245] i. 低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体；

[0246] ii. 任选的酸官能化烯键式不饱和单体；

[0247] iii. 任选地非酸官能化烯键式不饱和极性单体；

[0248] iv. 任选地乙烯基单体；其中 i) 至 iv) 的总和为100重量份；

[0249] 所述混合物任选地包括氢化的烃增粘剂；

[0250] b) 使所得的混合物聚合；

[0251] c) 如果步骤a) 中不存在，则添加氢化的烃增粘剂；

[0252] d) 熔融挤出聚合混合物；以及

- [0253] e) 通过电子束辐射使挤出物交联。
- [0254] 2. 根据实施例1所述的方法, 其中增粘剂存在于步骤a) 中。
- [0255] 3. 根据实施例1所述的方法, 其中增粘剂在步骤c) 中添加。
- [0256] 4. 根据前述实施例中任一项所述的方法, 其中非酸官能化极性单体为碱官能化极性单体。
- [0257] 5. 根据实施例4所述的方法, 其中碱官能化单体为酰胺官能化单体。
- [0258] 6. 根据前述实施例中任一项所述的方法, 其中所述高 T_g 共聚物包含酸官能化单体单元, 并且低 T_g 共聚物组分的单体混合物包含碱官能化单体单元, 并且粘合剂包含每千克组合物最少0.05摩尔的酸/碱对。
- [0259] 7. 根据实施例6所述的方法, 其中所述高 T_g 共聚物包含小于0.5重量份的碱性单体单元, 并且低 T_g 共聚物组分的单体混合物, 该粘合剂包含小于0.5重量份的酸官能化单体单元。
- [0260] 8. 根据实施例4所述的方法, 其中所述低 T_g 共聚物包含酸官能化单体单元, 并且高 T_g 共聚物组分包含碱官能化单体单元, 并包含每千克组合物最少0.05摩尔的酸/碱对。
- [0261] 9. 根据实施例8所述的方法, 其中所述低 T_g 共聚物包含小于0.5重量份的碱性单体单元, 并且该 T_g 共聚物组分包含小于0.5重量份的酸官能化单体单元。
- [0262] 10. 根据前述实施例中任一项所述的方法, 其包含0.1至20重量份的氢化的烃增粘剂, 所述含量基于100重量份的低 T_g 单体混合物和高 T_g 共聚物计。
- [0263] 11. 根据前述实施例中任一项所述的方法, 其包含至多40重量份的高 T_g 丙烯酸酯共聚物和60重量份或更大的低 T_g 单体混合物, 所述含量基于100重量份的低 T_g 单体混合物和高 T_g 共聚物计。
- [0264] 12. 根据前述实施例中任一项所述的方法, 其中高 T_g (甲基) 丙烯酸酯共聚物具有的 $T_g > 50^\circ\text{C}$ 。
- [0265] 13. 根据前述实施例中任一项所述的方法, 其中低 T_g 单体混合物包含:
- [0266] i. 85至99.5重量份的 (甲基) 丙烯酸酯单体;
- [0267] ii. 0.5至15重量份的酸官能化烯键式不饱和单体;
- [0268] iii. 1至10重量份的非酸官能化烯键式不饱和极性单体; 以及
- [0269] iv. 0至5重量份的乙烯基单体; 其中i) 至iv) 的总和为100重量份。
- [0270] 14. 根据实施例13所述的方法, 其中非酸官能化烯键式不饱和极性单体为碱官能化单体, 并且其摩尔量超过酸官能化单体的摩尔量。
- [0271] 15. 根据前述实施例中任一项所述的方法, 其中高 T_g 共聚物包含:
- [0272] i) 至多100重量份的高 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元;
- [0273] ii) 0至15重量份、优选地1至10重量份的酸官能化烯键式不饱和单体单元;
- [0274] iii) 0至50重量份的任选的低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元;
- [0275] iv) 0至15重量份、优选地1至10重量份的任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元; 以及
- [0276] v) 0至5重量份、优选地1至5重量份的任选的乙烯基单体单元; 其中i) 至v) 的总和为100重量份。
- [0277] 16. 根据实施例15所述的方法, 其中非酸官能化烯键式不饱和极性单体为碱官能

化单体,并且其摩尔量小于酸官能化单体的摩尔量。

[0278] 17.根据前述实施例中任一项所述的方法,其中聚合混合物与背衬共挤出。

[0279] 18.根据实施例17所述的方法,其中聚合混合物与泡沫背衬共挤出。

[0280] 19.根据前述实施例中任一项所述的方法,其中高 T_g 共聚物通过绝热间歇式聚合方法制备。

[0281] 20.根据前述实施例中任一项所述的方法,其中聚合的步骤b)为光聚合。

[0282] 21.根据前述实施例中任一项所述的方法,其中混合物在聚合之前在22℃下具有100cPs至10,000cPs的粘度。

[0283] 22.根据前述实施例中任一项所述的方法,其中混合物不含交联剂。

[0284] 23.根据前述实施例中任一项所述的方法,其中聚合组合物被挤出到背衬上。

[0285] 24.根据前述实施例中任一项所述的方法,其中聚合组合物被挤出到泡沫背衬上。

[0286] 25.根据前述实施例中任一项所述的方法,包含每千克组合物最少0.05摩尔的酸/碱对。

[0287] 26.一种电子束交联的粘合剂组合物,其包含:

[0288] a) 高 T_g 共聚物,该高 T_g 共聚物具有 $M_w > 30\text{kD}$,其包含:

[0289] i. 高 T_g (甲基)丙烯酸酯单体单元;

[0290] ii) 任选的酸官能化烯键式不饱和单体单元;

[0291] iii) 任选的低 T_g (甲基)丙烯酸酯单体单元;

[0292] iv) 任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元;

[0293] v) 任选的乙烯基单体单元;其中i)至v)的总和为100重量份;

[0294] b) 低 T_g 共聚物,其包含

[0295] i. 低 T_g (甲基)丙烯酸酯单体;

[0296] ii. 任选的酸官能化烯键式不饱和单体;

[0297] iii. 任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体;

[0298] iv. 任选地乙烯基单体;其中i)至iv)的总和为100重量份;以及

[0299] c) 氢化的烃增粘剂。

[0300] 27.根据实施例26所述的粘合剂组合物,其中高 T_g 共聚物包含酸官能化单体单元并且低 T_g 共聚物包含碱官能化极性单体单元。

[0301] 28.根据实施例26所述的粘合剂组合物,其中低 T_g 共聚物包含酸官能化单体单元并且高 T_g 共聚物包含碱官能化极性单体单元。

[0302] 29.根据实施例26所述的粘合剂组合物,其中高 T_g 共聚物主要为酸性的并且低 T_g 共聚物主要为碱性的。

[0303] 30.根据实施例29所述的粘合剂组合物,其中高 T_g 共聚物包含1至10重量份的酸官能化烯键式不饱和单体单元;和小于0.5重量份的碱性单体,并且低 T_g 共聚物包含1至10重量份的碱官能化烯键式不饱和极性单体和小于0.5重量份的酸性单体。

[0304] 31.根据实施例26-30中任一项所述的粘合剂组合物,其不含交联剂。

[0305] 32.根据实施例26-31中任一项所述的粘合剂组合物,包含每千克组合物最少0.05摩尔的酸/碱对。

[0306] 33.根据实施例26-32中任一项所述的粘合剂组合物,包含每千克组合物最少0.05

摩尔的酸/碱对。

[0307] 34. 根据实施例26-33中任一项所述的粘合剂组合物, 其中所述组合物通过以下方法制备: 将高 T_g 共聚物和低 T_g 共聚物的单体混合物混合, 使该混合物聚合, 在熔融混合步骤中添加增粘剂, 熔融挤出该混合物, 以及通过电子束交联。

[0308] 35. 根据实施例26-34中任一项所述的粘合剂组合物, 包含每千克组合物最少0.05摩尔的酸/碱对。

[0309] 36. 一种用于制备可熔融加工的粘合剂的方法, 该方法包括:

[0310] a) 将高 T_g 共聚物与低 T_g 共聚物混合, 该高 T_g 共聚物具有 $M_w > 30kD$, 其包含:

[0311] i. 高 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元;

[0312] ii) 任选的酸官能化烯键式不饱和单体单元;

[0313] iii) 任选的低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元;

[0314] iv) 任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元;

[0315] v) 任选的乙烯基单体单元; 其中 i) 至 v) 的总和为100重量份;

[0316] 该低 T_g 共聚物包含:

[0317] i. 低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体;

[0318] ii. 任选的酸官能化烯键式不饱和单体;

[0319] iii. 任选地非酸官能化烯键式不饱和极性单体;

[0320] iv. 任选地乙烯基单体; 其中 i) 至 iv) 的总和为100重量份;

[0321] 以及

[0322] 氢化的烃增粘剂;

[0323] b) 熔融挤出聚合混合物; 以及

[0324] c) 通过电子束辐射使挤出物交联。

[0325] 37. 根据实施例36所述的粘合剂组合物, 包含每千克组合物最少0.05摩尔的酸/碱对。

[0326] 38. 一种交联的粘合剂组合物, 其包含:

[0327] a) 高 T_g 共聚物, 该高 T_g 共聚物具有 $M_w > 30kD$, 其包含:

[0328] i. 高 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元;

[0329] ii) 任选的酸官能化烯键式不饱和单体单元;

[0330] iii) 任选的低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元;

[0331] iv) 任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元;

[0332] v) 任选的乙烯基单体单元; 其中 i) 至 v) 的总和为100重量份;

[0333] b) 低 T_g 共聚物, 其包含

[0334] i. 低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体;

[0335] ii. 任选的酸官能化烯键式不饱和单体;

[0336] iii. 任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体;

[0337] iv. 任选地乙烯基单体; 其中 i) 至 iv) 的总和为100重量份;

[0338] 以及

[0339] c) 氢化的烃增粘剂, 其中所述组合物包含每千克组合物最少0.05摩尔的酸/碱对。

[0340] 39. 根据实施例38所述的粘合剂组合物, 其中高 T_g 共聚物包含酸官能化单体单元

并且低 T_g 共聚物包含碱官能化单体单元。

[0341] 40. 根据实施例38所述的粘合剂组合物, 其中低 T_g 共聚物包含酸官能化单体单元并且高 T_g 共聚物包含碱官能化单体单元。

[0342] 41. 根据实施例38-40中任一项所述的交联的粘合剂组合物, 通过电子束交联。

[0343] 42. 根据实施例38所述的粘合剂组合物, 其中高 T_g 共聚物主要为酸性的并且低 T_g 共聚物主要为碱性的。

[0344] 43. 根据实施例42所述的粘合剂组合物, 其中高 T_g 共聚物包含小于0.5重量份的碱性单体, 并且低 T_g 共聚物包含小于0.5重量份的酸性单体。

[0345] 44. 根据实施例38-43中任一项所述的粘合剂组合物, 其中所述组合物通过以下方法制备: 将高 T_g 共聚物 and 低 T_g 共聚物的单体混合物混合, 使该混合物聚合, 在熔融混合步骤中添加增粘剂, 熔融挤出该混合物, 以及通过电子束交联。

[0346] 45. 一种用于制备可熔融加工的粘合剂的方法, 该方法包括:

[0347] a) 将高 T_g 共聚物溶解于低 T_g 共聚物的单体混合物中, 该高 T_g 共聚物具有 $M_w > 30kD$, 其包含:

[0348] i. 高 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元;

[0349] ii) 任选的酸官能化烯键式不饱和单体单元;

[0350] iii) 任选的低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体单元;

[0351] iv) 任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元;

[0352] v) 任选的乙烯基单体单元; 其中 i) 至 v) 的总和为100重量份;

[0353] 该单体混合物包含

[0354] i. 低 T_g (甲基) 丙烯酸酯单体;

[0355] ii. 酸官能化烯键式不饱和单体;

[0356] iii. 任选地非酸官能化烯键式不饱和极性单体;

[0357] iv. 任选地乙烯基单体; 其中 i) 至 iv) 的总和为100重量份;

[0358] 所述混合物任选地包括氢化的烃增粘剂;

[0359] b) 使所得的混合物聚合;

[0360] c) 如果步骤a) 中不存在, 则添加氢化的烃增粘剂;

[0361] d) 熔融挤出聚合混合物; 以及

[0362] e) 使挤出物交联, 其中所述组合物包含每千克组合物最少0.05摩尔的酸/碱对。

[0363] 46. 根据实施例45所述的方法, 其中粘合剂通过电子束交联。

[0364] 47. 根据实施例45所述的方法, 其中增粘剂存在于步骤a) 中。

[0365] 48. 根据实施例45所述的方法, 其中增粘剂在步骤c) 中添加。

[0366] 49. 根据实施例45-48中任一项所述的方法, 其中非酸官能化极性单体为碱官能化极性单体。

[0367] 50. 根据实施例49所述的方法, 其中碱官能化单体为酰胺官能化单体。

[0368] 51. 根据实施例45-50中任一项所述的方法, 其中高 T_g 共聚物包含酸官能化单体单元和小于0.5重量份的碱性单体单元, 并且低 T_g 共聚物组分的单体混合物包含碱官能化单体单元和小于0.5重量份的酸官能化单体单元。

[0369] 52. 根据实施例45-51中任一项所述的方法, 其中所述粘合剂包含每千克组合物最

少0.05摩尔的酸/碱对。

[0370] 53.根据实施例45-52中任一项所述的方法,包含0.1至20重量份的氢化的烃增粘剂,所述含量基于100重量份的低 T_g 单体混合物和高 T_g 共聚物计。

[0371] 54.根据实施例45-53中任一项所述的方法,包含至多40重量份的高 T_g 丙烯酸酯共聚物和60重量份或更大的低 T_g 单体混合物。

[0372] 55.根据实施例45-54中任一项所述的方法,其中高 T_g (甲基)丙烯酸酯共聚物具有的 $T_g > 50^\circ\text{C}$ 。

[0373] 56.根据实施例45所述的方法,其中低 T_g 单体混合物包含:

[0374] i.85至99.5重量份的(甲基)丙烯酸酯单体;

[0375] ii.0至15重量份、优选地1至10重量份的酸官能化烯键式不饱和单体;

[0376] iii.0至15重量份、优选地1至10重量份的非酸性官能化烯键式不饱和极性单体;以及

[0377] iv.0至5重量份的乙烯基单体;其中i)至iv)的总和为100重量份。

[0378] 57.根据实施例45-56中任一项所述的方法,其中非酸官能化烯键式不饱和极性单体为碱官能化单体,并且其摩尔量超过酸官能化单体的摩尔量。

[0379] 58.根据实施例45所述的方法,其中高 T_g 共聚物包含:

[0380] i)至多100重量份的高 T_g (甲基)丙烯酸酯单体单元;

[0381] ii)0至15重量份的酸官能化烯键式不饱和单体单元;

[0382] iii)0至50重量份的任选的低 T_g (甲基)丙烯酸酯单体单元;

[0383] iv)0至15重量份、优选地1至5重量份的任选的非酸官能化烯键式不饱和极性单体单元;以及

[0384] v)0至5重量份、优选地1至5重量份的任选的乙烯基单体单元;

[0385] 其中i)至v)的总和为100重量份。

[0386] 59.根据实施例57所述的方法,其中非酸官能化烯键式不饱和极性单体为碱官能化单体,并且其摩尔量小于酸官能化单体的摩尔量。

[0387] 60.根据实施例45-59中任一项所述的方法,其中聚合混合物与背衬共挤出。

[0388] 61.根据实施例45-60中任一项所述的方法,其中聚合混合物与泡沫背衬共挤出。

[0389] 62.根据实施例45-61中任一项所述的方法,其中高 T_g 共聚物通过绝热间歇式聚合方法制备。

[0390] 63.根据实施例45-62中任一项所述的方法,其中聚合的步骤b)为光聚合。

[0391] 64.根据实施例45-63中任一项所述的方法,其中混合物在聚合之前在 22°C 下具有100cPs至10,000cPs的粘度。

[0392] 65.一种包括根据实施例38-44中任一项所述的交联粘合剂层的粘合剂制品,其包含高 T_g 共聚物和低 T_g 共聚物、以及背衬层上的氢化的烃增粘剂。

[0393] 66.根据实施例65所述的粘合剂制品,其中背衬层为泡沫背衬层。

[0394] 67.根据实施例66所述的粘合剂制品,其包括设置在背衬的相对表面上的两个粘合剂层。

[0395] 68.根据实施例65-67中任一项所述的粘合剂制品,其还包括至少一个隔离衬件。