



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111500227 B

(45) 授权公告日 2022. 04. 22

(21) 申请号 202010364933.4

(22) 申请日 2016.05.13

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111500227 A

(43) 申请公布日 2020.08.07

(30) 优先权数据  
62/170,892 2015.06.04 US

(62) 分案原申请数据  
201680032350.3 2016.05.13

(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 K·S·谢弗 T·Q·查斯特克  
C·A·安德森

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

代理人 李勇 吕小羽

(51) Int.Cl.  
C09J 133/14 (2006.01)  
C09J 163/02 (2006.01)  
C09J 171/00 (2006.01)  
C09J 11/06 (2006.01)  
C09J 11/08 (2006.01)  
C09J 7/30 (2018.01)

(56) 对比文件  
CN 103087640 A, 2013.05.08  
CN 103917619 A, 2014.07.09  
审查员 潘科明

权利要求书1页 说明书22页

(54) 发明名称  
可UV固化的环氧/丙烯酸酯粘合剂组合物

(57) 摘要  
本发明描述了包含(甲基)丙烯酸四氢糠酯共聚物;环氧树脂;聚醚多元醇;和羟基官能成膜性聚合物的粘合剂组合物。所述粘合剂可用于结构和半结构粘结应用。

1. 一种可固化组合物, 包含
  - a. 15至50份(甲基)丙烯酸四氢糠酯共聚物;
  - b. 25至50份环氧树脂组分;
  - c. 5至15份聚醚多元醇;
  - d. 10至25份羟基官能成膜性聚合物; 其中a)至d)的总和为100重量份; 和
  - e. 相对于100份a)至d), 0.1至1份阳离子光引发剂,其中所述(甲基)丙烯酸四氢糠酯共聚物包含
  - i) 40-60重量%的(甲基)丙烯酸四氢糠酯单体;
  - ii) 40-60重量%的(甲基)丙烯酸C1-C8烷基酯单体;
  - iii) 0-10重量%的阳离子反应性官能(甲基)丙烯酸酯单体;其中i)-iii)的总和为100重量%。
2. 根据权利要求1所述的可固化组合物, 其中所述环氧树脂与丙烯酸酯聚合物的重量比为1.1:1至5:1。
3. 根据权利要求1所述的可固化组合物, 其中所述成膜性聚合物选自苯氧基树脂、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物、聚醚多元醇和聚乙烯醇缩醛树脂。
4. 根据权利要求3所述的可固化组合物, 其中所述聚醚多元醇是聚己内酯多元醇。
5. 根据权利要求1-4中任一项所述的可固化组合物, 还包含敏化剂。
6. 一种制备根据权利要求1-5中任一项所述的可固化组合物的方法, 所述方法包括以下步骤:
  - a) 使单体混合物至少部分地聚合以产生(甲基)丙烯酸四氢糠酯共聚物;
  - b) 将所述共聚物与环氧树脂、聚醚多元醇、所述羟基官能成膜性聚合物、阳离子光引发剂和任选的附加的自由基光引发剂组合;
  - c) 任选地涂覆所述混合物;
  - d) 光聚合。
7. 根据权利要求6所述的方法, 其中步骤a)的所述单体混合物部分地聚合成包含位于溶剂单体中的(甲基)丙烯酸四氢糠酯共聚物溶质的浆料共聚物组合物。
8. 一种粘合剂制品, 包括基底和位于所述基底的表面上的根据权利要求1至5中任一项所述的可固化组合物的层。

## 可UV固化的环氧/丙烯酸酯粘合剂组合物

[0001] 本案是本申请人于2016年5月13日提交的申请号为201680032350.3、题为“可UV固化的环氧/丙烯酸酯粘合剂组合物”的专利申请的分案申请,该母案的全部内容通过引用并入本分案。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及结构和半结构粘结粘合剂、粘合剂制品,以及用于制备粘合剂和制品的方法。本发明还涉及含有与结构粘结粘合剂粘结在一起的一种或多种组分的制品。

### 背景技术

[0003] 结构粘结带可用于将一个或多个基底彼此粘结。许多结构粘结带落于两组中的一者:(1)可热固化的结构粘结带,和(2)可紫外(UV)线激活的结构粘结带。如类别名称所表明,可热固化的结构粘结带需要热量来固化带的粘合剂组合物。UVi结构粘结带含有当暴露于紫外线时将开始固化的粘合剂组合物,但不需要用于固化的热量。可以使用热量来加速UVi结构粘结带的固化速率。

[0004] 通常,将一段长度的结构粘结带或冲切带片从辊中取出,并使用手指压力附接到第一基底。在UVi结构粘结带的情况下,结构粘结带可以暴露于光化辐射如UV。然后,使第二基底与结构粘结带的暴露表面接触,并且将压力施加到基底持续一段时间。然后将可热固化的结构粘结带和任选的UVi结构粘结带暴露于热中,然后使组件冷却。结果是粘结的制品。

[0005] 此外,常规的Uvi结构粘结带制剂具有高冷流特性。冷流是材料在非高温下的蠕变行为的量度。许多常规的UVi带材料具有不期望的高冷流特性,这导致在卷绕张力和堆叠重量下的显著的材料流动。因此,这些材料可能需要冷藏和/或特殊包装来保持尺寸上稳定的卷和冲切部分。

[0006] 此外,许多目前的结构粘合剂组合物需要热量来固化粘合剂组合物。在制造粘结的制品的过程中,粘结的制品必须经受加热步骤以便使粘合剂组合物固化以及冷却步骤以便允许进一步处理和/或包装粘结的制品。从处理的观点来看,不需要加热步骤制造粘结的制品的方法将是非常期望的。

[0007] 本领域需要的是由具有低温粘结性能和/或可用于粘结具有不同热膨胀系数的不同基底的粘合剂组合物制剂形成的结构粘合剂或粘结带。此外,本领域需要的是具有带构造的UVi结构粘结带,其允许带从带的一侧可光激活。与UVi结构粘结带相关的典型基底对UV光不透明,因此在完全组装结合后防止UV引发。

### 发明内容

[0008] 本公开通过发现具有改进的冷流特性以及优异的粘附特性的新型结构或半结构粘合剂解决了上文所讨论的一些困难和问题。结构粘结粘合剂具有所需的强度和粘合性能。粘合剂是光活化的(即,在暴露于光源时引发固化),并且不需要用于固化的热量。结构

粘结粘合剂可以用于许多应用中,特别是用作将一个或多个基底粘结在一起的粘合剂。

[0009] “半结构粘合剂”是搭接剪切强度为至少约0.75MPa,更优选至少约1.0MPa,并最优选至少约1.5MPa的那些固化粘合剂。然而,那些具有特别高搭接剪切强度的固化粘合剂被称为结构粘合剂。“结构粘合剂”是搭接剪切强度为至少约3.5MPa,更优选至少约5MPa,并最优选至少约7MPa的那些固化粘合剂。

[0010] 在许多实施方案中,这些粘合剂提供以下中的至少一种:1) >5MPa的搭接剪切值,2) >40N的塑料至玻璃的裂解值,和3) <500%应变的蠕变,以上使用本文所述的试验方法。

[0011] 本发明描述了一种可固化压敏粘合剂,其在固化时提供半结构或结构粘合剂,其中所述压敏粘合剂包含:

[0012] a) (甲基)丙烯酸四氢糠酯共聚物;

[0013] b) 环氧树脂;

[0014] c) 聚醚多元醇;

[0015] d) 羟基官能的成膜性聚合物;和

[0016] e) 光催化剂。

[0017] 本发明还包括下列项目:

[0018] 1. 一种可固化组合物,包含

[0019] a. 15至50份(甲基)丙烯酸四氢糠酯共聚物;

[0020] b. 25至50份环氧树脂组分;

[0021] c. 5至15份液体聚醚多元醇;

[0022] d. 10至25份羟基官能成膜性聚合物;

[0023] 其中a)至d)的总和为100重量份;和

[0024] e. 相对于100份a)至d), 0.1至1份阳离子光引发剂。

[0025] 2. 根据项目1所述的可固化组合物,其中所述(甲基)丙烯酸四氢糠酯共聚物包含

[0026] a) 40-60重量%,优选大于50至60重量%的(甲基)丙烯酸四氢糠酯单体;

[0027] b) 40-60重量%,优选40至小于50重量%的(甲基)丙烯酸C1-C8烷基酯单体;

[0028] c) 0-10重量%的阳离子反应性官能(甲基)丙烯酸酯单体;

[0029] 其中a)-c)的总和为100重量%。

[0030] 3. 根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,其中所述环氧树脂与丙烯酸酯聚合物的重量比为1.1:1至5:1。

[0031] 4. 根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,其中所述环氧树脂包含0.1至5重量%的量的阳离子反应性(甲基)丙烯酸酯官能单体。

[0032] 5. 根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,其中所述成膜性聚合物选自苯氧基树脂、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物、聚己内酯多元醇、聚酯多元醇和聚乙烯醇缩醛树脂。

[0033] 6. 根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,其中所述阳离子光引发剂是铈鎓盐或碘鎓盐。

[0034] 7. 根据前述项目中任一项所述的可固化组合物,其中所述环氧树脂包含两种或更多种环氧树脂,其中至少一种环氧树脂具有约300至约500的环氧当量,并且至少一种环氧树脂具有约1000至约1200的环氧当量。

[0035] 8. 根据前述项目中任一项所述的可固化组合物, 其中所述(甲基)丙烯酸四氢糠酯共聚物不具有酸性官能单体单元。

[0036] 9. 根据前述项目中任一项所述的可固化组合物, 其中所述(甲基)丙烯酸C1-C8烷基酯的摩尔平均碳数为3-6。

[0037] 10. 根据前述项目中任一项所述的可固化组合物, 其中所述(甲基)丙烯酸四氢糠酯共聚物是丙烯酸四氢糠酯/丁酯共聚物。

[0038] 11. 根据前述项目中任一项所述的可固化组合物, 包含:

[0039] a. 25至35份(甲基)丙烯酸四氢糠酯共聚物;

[0040] b. 35至45份环氧树脂组分;

[0041] c. 5至15份聚醚多元醇;

[0042] d. 10至25份羟基官能成膜性聚合物;

[0043] 其中a)至d)的总和为100重量份; 和

[0044] e. 相对于100份a)至d), 0.1至1份阳离子光引发剂。

[0045] 12. 根据前述项目中任一项所述的可固化组合物, 其中所述羟基官能成膜性聚合物选自苯氧基树脂、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物(在25℃下为固体)、聚己内酯多元醇、聚酯多元醇和在25℃下为固体的聚乙烯醇缩醛树脂。

[0046] 13. 根据项目12所述的可固化组合物, 其中所述羟基官能成膜性聚合物具有至少0.01的羟基数。

[0047] 14. 一种制备根据前述项目中任一项所述的粘合剂的方法, 包括以下步骤:

[0048] a) 至少部分地聚合(单体)的单体混合物以产生(甲基)丙烯酸四氢糠酯共聚物;

[0049] b) 将所述共聚物与环氧树脂、聚醚多元醇、所述羟基官能成膜性聚合物、阳离子光引发剂和任选的附加的自由基光引发剂组合;

[0050] c) 任选地涂覆所述混合物;

[0051] d) 光聚合。

[0052] 15. 根据项目14所述的方法, 其中步骤a)的所述单体混合物部分地聚合成包含溶剂单体中的(甲基)丙烯酸四氢糠酯共聚物溶质的浆料共聚物组合物。

[0053] 16. 根据项目14所述的方法, 其中步骤a)的所述单体混合物完全聚合成THA共聚物。

[0054] 17. 根据前述项目14-15中任一项所述的方法, 其中所述组合步骤b)是熔融共混。

[0055] 18. 根据项目17所述的方法, 其中所述熔融共混步骤是在挤出机中。

[0056] 19. 一种粘合剂制品, 包括基底和位于所述基底的表面上的根据项目1至13中任一项所述的可固化组合物的层。

[0057] 20. 根据项目19所述的粘合剂制品, 其中所述组合物已部分地固化。

[0058] 21. 根据项目19所述的粘合剂制品, 还包括剥离衬垫。

[0059] 22. 一种粘结方法, 包括以下步骤: 提供基底, 在所述基底的表面上具有根据项目1-13中任一项所述的可固化组合物的层, 将所述可固化粘合剂层暴露于光化辐射以引发固化, 将所述第一基底附连到第二基底, 以及任选地加热所述粘结的基底。

[0060] 23. 根据项目1-13中任一项所述的可固化组合物, 还包含敏化剂。

[0061] 24. 根据项目23所述的可固化组合物, 其中所述敏化剂选自: 酮、香豆素染料、咕吨

染料、吡啶染料、噻唑染料、噻吩染料、噁吩染料、吡啶染料、氨基酮染料、卟啉、芳族多环烃、对位-取代的氨基苯乙烯基酮化合物、氨基三芳基甲烷、部花青、方酸染料和吡啶鎓染料。

### 具体实施方式

[0062] 粘合剂组合物部分地包含(甲基)丙烯酸四氢糠酯共聚物组分。除非另外指明,否则THF丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯将缩写为THFA。更具体地,粘合剂组合物包含(甲基)丙烯酸四氢糠酯、 $C_1-C_8$ (甲基)丙烯酸酯和任选的阳离子反应性官能(甲基)丙烯酸酯的共聚物。

[0063] 除了(甲基)丙烯酸四氢糠酯外,共聚物还包含(甲基)丙烯酸 $C_1-C_8$ 烷基酯单体。有用的单体包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇和辛醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,包括所有异构体以及它们的混合物。优选醇选自 $C_3-C_6$ 链烷醇,并且在某些实施方案中,链烷醇的碳数摩尔平均值为 $C_3-C_6$ 。已经发现,在该范围内,共聚物具有足够的与环氧树脂组分的混溶性,并且其允许配制具有粘合特性(包括搭接剪切)的有用的总体平衡的UVi SBT。

[0064] 碳数摩尔平均值可如下计算:将每一个链烷醇( $C_{1-8}$ 链烷醇)的摩尔数乘以每一个链烷醇的碳数求和,并将结果除以链烷醇的总摩尔数:

[0065]  $\Sigma_{\alpha-\omega}[(\text{链烷醇的摩尔数}) \times (\text{链烷醇的}\# \text{个碳原子数})]/\text{链烷醇的}\alpha \text{至}\omega \text{的}\# \text{摩尔数}。$

[0066] 此外,共聚物还可以含有阳离子反应性单体,即具有阳离子反应性官能团的(甲基)丙烯酸酯单体。这些单体的示例包括例如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯和(甲基)丙烯酸烷氧基甲硅烷基烷基酯,如丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯。

[0067] 对于可聚合组合物的稳定性,共聚物基本上不含酸性官能单体,酸性官能单体存在将在UV固化之前引发环氧树脂的聚合。出于同样的原因,优选的是共聚物不含任何胺官能单体。此外,优选的是共聚物不含任何具有足够碱性以抑制粘合剂组合物的阳离子固化的部分的丙烯酸类单体。

[0068] THFA共聚物通常包含以下各项的聚合单体单元:

[0069] a) 40-60重量%,优选>50至60重量%的(甲基)丙烯酸四氢糠酯

[0070] b) 40-60重量%,优选40-50重量%的(甲基)丙烯酸 $C_1-C_8$ ,优选 $C_3-C_6$ 烷基酯单体;

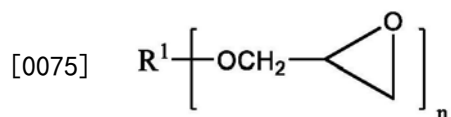
[0071] c) 0至10重量%,优选1至5重量%的阳离子反应性官能单体;

[0072] 其中a)-c)的总和为100重量%。

[0073] 粘合剂组合物包含一种或多种THFA丙烯酸酯共聚物,其量根据粘合剂的所需特性而变化。理想地,粘合剂组合物包含一种或多种THFA丙烯酸酯共聚物,其量为基于粘合剂组合物中100份总重量的单体/共聚物计15至50重量份,优选25-35重量份。

[0074] 粘合剂包含一种或多种环氧树脂。可用于本公开的组合物环氧树脂或环氧化物可以是可通过开环聚合的具有至少一个环氧乙烷环的任何有机化合物,即,平均环氧官能度大于一,并且优选为至少二。环氧化物可以是单体或聚合的,以及脂族的、脂环族的、杂环的、芳族的、氢化的、或它们的混合物。优选的环氧化物每个分子含有超过1.5个环氧基团,并且优选为每个分子含有至少2个环氧基团。可用材料典型地具有约150至约10,000,并更典型地约180至约1,000的重均分子量。环氧树脂的分子量通常被选择来提供固化粘合剂的所需特性。合适的环氧树脂包括具有末端环氧基团的线性聚合环氧化物(例如,聚亚烷基氧基

二醇二缩水甘油醚)、具有骨架环氧基团的聚合环氧化物(例如,聚丁二烯聚环氧化物)、以及具有环氧侧基的聚合环氧化物(例如,甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物或共聚物)以及它们的混合物。含环氧化物的材料包括具有以下通式的化合物:



[0076] 其中R<sup>1</sup>是烷基、烷基醚或芳基,并且n是1至6。

[0077] 这些环氧树脂包括芳族缩水甘油醚(如通过使多元酚与过量的环氧氯丙烷反应而制备的那些)、脂环缩水甘油醚、氢化缩水甘油醚、以及它们的混合物。此类多元酚可以包括间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚和多核酚,如p,p'-二羟基二苄基、p,p'-二羟基二苯基、p,p'-二羟基苯基砵、p,p'-二羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-1,1-二萘甲烷,以及二羟基二苯基甲烷、二羟基二苯基二甲基甲烷、二羟基二苯基乙基甲基甲烷、二羟基二苯基甲基丙基甲烷、二羟基二苯基乙基苯基甲烷、二羟基二苯基丙基苯基甲烷、二羟基二苯基丁基苯基甲烷、二羟基二苯基甲苯基乙烷、二羟基二苯基甲苯基甲基甲烷、二羟基二苯基二环己基甲烷和二羟基二苯基环己烷的2,2'、2,3'、2,4'、3,3'、3,4'和4,4'异构体。

[0078] 还可用的是多元酚甲醛缩合产物以及含有所谓反应基团的环氧基或羟基的缩水甘油醚。可用的可固化环氧树脂也在各种出版物中有所描述,包括例如,纽约的麦格劳·希尔图书公司(McGraw-Hill Book Co., New York)出版的由Lee和Nevill所著的《环氧树脂手册》(Handbook of Epoxy Resins)(1967年),和《聚合物科学与技术百科全书》(Encyclopedia of Polymer Science and Technology),6,第322页(1986年)。

[0079] 所使用环氧树脂的选择取决于其预期的最终用途。如果粘结层中需要更大量的延展性,则可能期望具有软化骨架的环氧化物。诸如双酚A二缩水甘油醚和双酚F二缩水甘油醚的材料可提供这些材料在固化时达到的所需的结构粘合剂特性,同时,这些环氧树脂的氢化变型可用于与具有油质表面的基材相容。

[0080] 可用于本公开的可商购获得的环氧化物的示例包括双酚A二缩水甘油醚(例如,以商品名EPON 828、EPON1001、EPON1004、EPON2004、EPON1510和EPON1310购自迈图化工有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)的那些,以及以商品名D.E.R. 331、D.E.R. 332、D.E.R. 334和D.E.N. 439购自陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)的那些);双酚F二缩水甘油醚(例如,以商品名ARALDITE GY 281购自亨斯迈公司(Huntsman Corporation)的那些);含有二缩水甘油基环氧基官能团的硅树脂;阻燃环氧树脂(例如,以商品名DER 560购得的阻燃环氧树脂,购自陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)的溴化双酚型环氧树脂);以及1,4-丁二醇二缩水甘油醚。

[0081] 可任选地向组合物中加入具有至少一个缩水甘油醚末端部分且优选具有饱和或不饱和环状骨架的含环氧基的化合物,作为活性稀释剂。可添加活性稀释剂以用于各种目的,诸如以有助于加工过程,例如控制组合物中的以及固化过程中的粘度,软化已固化的组合物,并使组合物中的各种材料相容。

[0082] 此类稀释剂的示例包括:环己烷二甲醇二缩水甘油基醚、间苯二酚二缩水甘油醚、对叔丁基苯基缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、三缩水甘油基对氨基苯酚、N,N'-二缩水甘油基苯

胺、N,N',N',-四缩水甘油基间苯二甲基二胺和植物油聚缩水甘油醚。反应性稀释剂可以商品名HELOXY 107和CARDURA N10从迈图化工有限公司(Momentive Specialty Chemicals, Inc.)商购获得。所述组合物可含有增韧剂以有助于提供所需的搭接剪切、抗剥离性和冲击强度。

[0083] 粘合剂组合物理想地含有一种或多种环氧当量为约100至约1500的环氧树脂。更理想地,粘合剂含有一种或多种环氧当量为约300至约1200的环氧树脂。甚至更期望地,粘合剂含有两种或更多种环氧树脂,其中至少一种环氧树脂的环氧当量为约300至约500,而至少一种环氧树脂的环氧当量为约1000至约1200。

[0084] 粘合剂组合物可包含一种或多种环氧树脂,其量根据结构粘合剂层的所需特性而变化。理想地,粘合剂组合物包含一种或多种环氧树脂,其量为基于粘合剂组合物中100份总重量的单体/共聚物计25至50重量份,优选35-45重量份。

[0085] 粘合剂组合物还包含较低 $M_w$ 的液体(在25℃下)羟基官能聚醚(聚醚多元醇),其量为相对于粘合剂组合物中单体/共聚物的100份总重量计5-15份。

[0086] 这类羟基官能聚醚化合物的示例包括但不限于聚氧乙烯和聚氧丙烯二醇;聚氧乙烯和聚氧丙烯三醇和聚氧化四亚甲基二醇。聚氧化亚烷基多元醇特别适于延迟固化反应,使得可增加粘合剂组合物的“开放时间”。如本文所用,术语“开放时间”用于表示在粘合剂组合物被照射之后的时间段,在此期间粘合剂组合物保持足够未固化以使第二基底与其粘结。

[0087] 粘合剂组合物的开放时间理想地在暴露于约 $1.6\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量剂量的光化辐射之后至少2分钟。然而,如果粘结在一起的一个或两个基底对于要暴露结构粘合剂层的辐射是半透明的,则开放时间是无关紧要的,因为在这种情况下,可以通过半透明基底在两个基底已经通过粘合剂彼此附接之后实现暴露于该辐射。当组件的两个基底不透明时,粘合剂将在将第二基底附接到其上之前暴露于光化辐射。在这种情况下,期望至少2分钟的开放时间以允许结构粘合剂层的合适的可加工性。

[0088] 适用于本发明的可商购获得的羟基官能聚(亚烷氧基)化合物包括但不限于POLYMEG<sup>TM</sup>系列聚氧化四亚甲基二醇(可得自田纳西州杰克逊的利安德巴塞爾公司(Lyondellbasell, Inc., Jackson, Tenn.)), TERATHANE<sup>TM</sup>系列聚氧化四亚甲基二醇(来自特拉华州纽瓦克的英威达公司(Invista, Newark, Del.));来自北卡罗来纳州夏洛特的巴斯夫公司(BASF Corp., Charlotte, N.C.)的POLYTHF<sup>TM</sup>系列聚氧化四亚甲基二醇;ARCOL<sup>TM</sup>系列聚氧丙烯多元醇(来自加州洛杉矶的拜耳材料科技公司(Bayer MaterialScience., Los Angeles, Calif.))和VORANOL<sup>TM</sup>系列聚醚多元醇(来自密歇根州奥尔本山的陶氏汽车系统(Dow Automotive Systems, Auburn Hills, MI))。

[0089] 粘合剂层还含有具有至少一个且期望至少两个羟基的至少一种羟基官能成膜性聚合物。此外,术语羟基官能成膜性聚合物不包括也含有羟基的上述聚醚多元醇。理想地,成膜性聚合物基本上不含其它含有“活性氢”的基团,例如氨基部分和巯基部分。此外,成膜性聚合物还理想地基本上不含基团,该基团可以是热和/或光解不稳定的,使得当在固化期间暴露于光化辐射和/或热时化合物不会分解。

[0090] 含羟基的成膜性聚合物含有两个或更多个伯或仲脂族羟基(即羟基直接键合到非芳族碳原子)。在一些实施方案中,羟基官能成膜性聚合物具有至少0.01的羟基数。据信羟



基参与与环氧树脂的阳离子聚合。

[0091] 羟基官能成膜性聚合物可以选自苯氧基树脂、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物(在25℃下为固体)、聚己内酯多元醇、聚酯多元醇和在25℃下为固体的聚乙烯醇缩醛树脂。羟基可以是末端位置,或者可以是聚合物或共聚物的侧链。

[0092] 已经发现,向结构粘合剂组合物中添加成膜性聚合物改善了粘合剂层的动态搭接剪切强度和/或降低了冷流。

[0093] 一类有用的含羟基成膜性聚合物是含羟基的苯氧基树脂。特别理想的苯氧基树脂是衍生自二缩水甘油基双酚化合物的聚合的那些。通常,苯氧基树脂的数均分子量小于60,000,理想地在约20,000至约30,000的范围内。适用于本发明的可商购获得的苯氧基树脂包括但不限于购自南卡罗来纳州罗克希尔的智化国际控股公司(Inchem Corp., Rock Hill, SC)的PAPHEN™ PKHP-200和SYNFAC™系列聚氧烷基化双酚A(来自南卡罗来纳州斯帕坦堡市的美利肯化学公司(Milliken Chemical, Spartanburg, S.C.)),例如SYNFAC™ 8009、773240、8024、8027、8026、8071和8031;

[0094] 第二类有用的含羟基成膜性聚合物是乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物树脂。EVA树脂含有少量游离羟基,并且据信EVA共聚物在阳离子聚合期间进一步脱乙酰化。

[0095] 合适的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂包括(但不限于)含有至少约28重量%乙酸乙烯酯的热塑性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂。在本发明的一个实施方案中,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物包括热塑性共聚物,按共聚物的重量计,所述热塑性共聚物含有至少约28重量%的乙酸乙烯酯、理想地至少约40重量%的乙酸乙烯酯、更理想地至少约50重量%的乙酸乙烯酯,并且甚至更理想地至少约60重量%的乙酸乙烯酯。在本发明的另一个实施方案中,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物在共聚物中含有约28重量%至约99重量%的乙酸乙烯酯,理想地约40重量%至约90重量%的乙酸乙烯酯,更理想地约50重量%至约90重量%的乙酸乙烯酯,并且甚至更理想地约60重量%至约80重量%的乙酸乙烯酯范围内的乙酸乙烯酯的量。

[0096] 可用于本发明的可商购获得的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的示例包括但不限于Elvax系列,包括ELVAX™ 150、210、250、260和265(来自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E.I. Du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.))、来自得克萨斯州欧文市的塞拉尼斯公司(Celanese, Inc., Irving, TX)的ATEVA™系列;来自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corp., Pittsburgh, Pa.)的LEVAPREN™ 400,包括LEVAPREN™ 450、452和456(45重量%乙酸乙烯酯);LEVAPREN™ 500HV(50重量%乙酸乙烯酯);LEVAPREN™ 600 HV(60重量%乙酸乙烯酯);LEVAPREN™ 700 HV(70重量%乙酸乙烯酯);和LEVAPREN™ KA 8479(80重量%乙酸乙烯酯),各自来自朗盛公司(Lanxess Corp.)。

[0097] 另外有用的成膜性聚合物包括购自密歇根州密德兰县的陶氏化学公司(Dow Chemical, Midland, MI)的TONE™聚己内酯多元醇系列,得自柏斯托公司(Perstorp Inc.)的CAPA™系列聚己内酯多元醇,DESMOPHEN™系列饱和聚酯多元醇(购自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation, Pittsburgh, Pa.)),诸如DESMOPHEN™ 631A 75。

[0098] 粘合剂层包含一种或多种含羟基成膜性聚合物树脂,其量根据结构粘合剂层的所需特性而变化。理想地,粘合剂组合物包含一种或多种含羟基成膜性聚合物树脂,其量为基于粘合剂组合物中100份总重量的单体/共聚物计至多约25重量份。更理想地,粘合剂组合物包含一种或多种成膜性聚合物树脂,其量为基于粘合剂组合物中100份总重量的单体/共

聚物计约10至约25重量份。甚至更理想地,本发明结构粘结带的结构粘合剂层包含一种或多种成膜性聚合物树脂,其量为基于粘合剂组合物中100份总重量的单体/共聚物计15至约20重量份。

[0099] 概括地说,可固化粘合剂组合物包含:

[0100] a. 15至50份THFA(甲基)丙烯酸酯共聚物;

[0101] b. 25至50份环氧树脂组分;

[0102] c. 5至15份聚醚多元醇;

[0103] d. 10至25份羟基官能成膜性聚合物;

[0104] 其中a)至d)的总和为100重量份;和

[0105] e. 相对于100份a)至d), 0.01至1份阳离子光引发剂。

[0106] 在许多实施方案中,环氧树脂的量大于THFA共聚物;环氧树脂与丙烯酸酯聚合物的重量比为1.1:1至5:1。

[0107] 粘合剂组合物还可以包含至多约50重量份(相对于100重量份的a)至d)),理想地至多约10%的多种添加剂,例如填料、稳定剂、增塑剂、增粘剂、流动控制剂、固化速率缓聚剂、粘合增进剂(例如硅烷和钛酸盐)、辅助剂、抗冲改性剂、可膨胀微球体、导热颗粒、导电颗粒等等,例如二氧化硅、玻璃、粘土、滑石、颜料、着色剂、玻璃珠或玻璃泡和抗氧化剂,以便降低结构粘合剂层组合物的重量和/或成本、调节粘度和/或提供附加的增强或改变本发明粘合剂组合物和制品的热导率使得可实现更快速或均匀的固化。添加剂的性质及其量应不干扰可固化粘合剂的透光率。

[0108] 粘合剂组合物可以通过将(甲基)丙烯酸四氢糠酯共聚物与环氧树脂、聚醚多元醇、羟基官能成膜性聚合物和阳离子光引发剂组合,并且通过用光化辐射,优选UV照射来使混合物光聚合来制备。

[0109] 在一些实施方案中,(甲基)丙烯酸酯共聚物通过单体混合物与光引发剂或热引发剂的自由基聚合单独制备。可通过任何常规的自由基聚合方法来制备共聚物,这些方法包括溶液法、辐射法、本体法、分散法、乳液法、无溶剂法、以及悬浮法。所得粘合剂共聚物可为无规(共)聚合物或嵌段(共)聚合物。

[0110] 可用于制备THFA共聚物的热引发剂是在暴露于热时产生引发单体混合物(共)聚合的自由基的引发剂。合适的水溶性引发剂包括选自以下的那些: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(诸如上述过硫酸盐与还原剂(诸如选自焦亚硫酸钠和亚硫酸氢钠的那些)的反应产物);以及4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)以及其可溶性盐(例如钠、钾)。合适的引发剂也包括选自以下的那些:偶氮化合物,诸如VAZO™ 64(2,2'-偶氮双(异丁腈))和VAZO™ 52(2,2'-偶氮双(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'-偶氮双(异丁腈))。

[0111] 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,热引发剂可占约0.05至约1重量份,优选地占约0.1至约0.5重量份。

[0112] 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Irgacure™ 651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Esacure™ KB-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 $\alpha$ 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-(O-乙氧基-羰基) 肟。这些引发剂中特别优选的是被取代的苯乙酮。

[0113] 优选的光引发剂是发生 Norrish I 裂解以生成自由基的光活性化合物, 此类裂解可通过对丙烯酸类的双键加成来引发。每 100 份的单体混合物中, 此类光引发剂的存在量优选为 0.1 重量份至 1.0 重量份。可用活化性 UV 辐射来照射单体混合物和光引发剂以使单体组分聚合。UV 光源可有两种类型: 1) 相对低强度的光源诸如背光源, 其在 280 纳米至 400 纳米的波长范围内提供通常为  $10\text{mW}/\text{cm}^2$  或更低的光强 (根据美国国家标准与技术研究所 (United States National Institute of Standards and Technology) 认可的方法来测量, 例如用弗吉尼亚州斯特林的电子仪表与技术有限公司 (Electronic Instrumentation & Technology, Inc. (Sterling, VA)) 制造的 Uvimap<sup>TM</sup> UM 365 L-S 辐射计来测量), 以及 2) 相对高强度的光源诸如中压汞灯, 其提供通常大于  $10\text{mW}/\text{cm}^2$ , 优选地在  $15\text{mW}/\text{cm}^2$  和  $450\text{mW}/\text{cm}^2$  之间的强度。例如, 可以成功地使用  $600\text{mW}/\text{cm}^2$  的强度和约 1 秒的暴露时间。强度可在约 0.1 至约  $150\text{mW}/\text{cm}^2$ , 优选地在约 0.5 至约  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ , 并且更优选约 0.5 至约  $50\text{mW}/\text{cm}^2$  的范围内。

[0114] 典型的溶液聚合方法通过以下进行: 向反应容器添加单体、合适的溶剂和任选的链转移剂, 添加自由基引发剂, 用氮气吹扫, 并保持反应容器处于高温下 (通常在约 40 至 100 °C 的范围内) 直至反应完成, 取决于批量大小和温度, 通常为约 1 至 24 小时。溶剂的示例为甲醇、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。

[0115] 聚合可以在存在合适溶剂的情况下进行, 或者优选地在不存在溶剂的情况下进行, 合适的溶剂诸如与浆料聚合物的组分的官能团不起反应的乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃。

[0116] 浆料聚合物技术包括使单体部分地聚合以产生包含 THFA (甲基) 丙烯酸酯共聚物和未聚合单体的浆料聚合物。将浆料聚合物组合物聚合到可用的涂覆粘度, 使之可以与粘合剂组合物的其它组分组合, 任选地被涂覆到基底 (诸如带背衬) 上并且进一步聚合。部分聚合提供了 THFA (甲基) 丙烯酸酯溶质共聚物在一种或多种溶剂单体中的可涂覆溶液。应当理解, 如果使用浆料聚合方法, 则需要附加的自由基引发剂以在配混后完全聚合溶剂单体。

[0117] 也可利用无溶剂聚合方法来制备聚合物, 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上绝热的聚合方法; 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, 第一共聚物通过绝热的间歇式聚合方法制备, 其中在反应过程中来往于批料被交换的任何能量的绝对值的总计将小于在聚合已发生期间发生的相应量的聚合反应所释放的总能量的约 15%, 如 U.S. 5637646 (Ellis) 中所述, 该专利以引用方式并入本文。

[0118] 优选地, 将组分混合并使用 W09607522 (Hamer 等人) 和 U.S. 5,804,610 (Hamer 等人) 中所述的针对聚合封装的预粘合剂组合物描述的方法中描述的方法进行光聚合, 这两项专利以引用方式并入本文。

[0119] 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。

[0120] 在一些实施方案中,反应混合物被涂覆到载体网上,然后用片材料覆盖,并且聚合,其中载体网、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。如果载体网和片材料中仅有一者是可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。为了在移除不可涂覆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。

[0121] 如果载体网或片材料中任一者不能用粘合剂热熔融涂布,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。这种处理包括硅氧烷剥离涂层、多氟聚醚涂层、以及聚氟乙烯涂层(诸如Teflon™)。

[0122] 如果需要,可向单体混合物中加入链转移剂以产生具有所需分子量的THFA共聚物。可用的链转移剂的示例包括但不限于选自四溴化碳、醇、硫醇以及它们的混合物的那些。当存在时,优选的链转移剂是巯基乙酸异辛酯和四溴化碳。

[0123] 链转移剂的用量使得THFA共聚物在粘合剂的加工温度(例如120℃)下的 $\tan\delta$ 为0.75至3.0。单体混合物还可以包含至多约5重量份的链转移剂,通常为约0.01至约5重量份(如果使用的话),优选约0.05重量份至约0.5重量份,基于100重量份总单体混合物计。

[0124] 粘合剂组合物的组分可以在合适的混合容器中并且在足够低以避免粘合剂组合物中存在的任何光引发剂分解的高温下组合并混合。虽然混合时间可以变化,但是粘合剂组合物的组分理想地混合持续足够长的时间段以形成组分的均匀混合物。

[0125] 混合后,粘合剂组合物可以通过各种不同的方法成形为其最终形状。例如,可以使用加热的刮刀涂布机将粘合剂组合物涂布到剥离衬垫上以形成层。或者,粘合剂组合物的组分可以在挤出机中配混,然后通过具有所需轮廓的模具挤出,以产生成形的粘合剂条;即具有期望横截面形状的条。在另一种方法中,粘合剂组合物可以作为块挤出并且在间隔开预先确定的距离的一对马达驱动的冷却辊之间递送以形成结构粘合剂层粘合剂组合物的平片,其可以随后压延到期望的厚度。

[0126] 在间歇式方法中,粘合剂组合物通过将各种成分混合在一个或多个合适的容器中,理想地对光化辐射不透明的容器来制备。诸如液体环氧化物和含羟基材料的液体组分可以在足以液化组分的温度下在第一容器中预混合。组分可以同时或以任何顺序依次加入;然而,希望在所有其它组分完全混合后,加入阳离子光引发剂。

[0127] 在连续工序中,粘合剂组合物在挤出机中混合,例如配备有下游端口、静态混合器和适当的输出孔(即,膜模头、片模头、轮廓模头等)和按需要的收卷辊和卷起辊的双螺杆挤出机。收卷线速度可按需要针对输出形式进行调整。

[0128] 配混的粘合剂组合物可以用阳离子光引发剂固化。合适的光引发剂包括但不限于镈盐和阳离子有机金属盐,两者均描述在美国专利5,709,948和可光活化的有机金属络合物盐,诸如美国专利5,059,701、5,191,101和5,252,694中描述的那些。

[0129] 可用的镈盐包括重氮盐,诸如芳基重氮盐;卤镈盐,诸如二芳基碘镈盐;铊盐,诸如

三芳基铊盐；硒铊盐，诸如三芳基硒铊盐；铊铊盐，诸如三芳基铊铊盐；以及其它各类铊盐，诸如三芳基铊铊盐和砷铊盐，以及吡喃铊盐和硫代吡喃铊盐。

[0130] 合适的芳族碘铊络合物盐更详细地描述在美国专利4,256,828中。在本发明的一个实施方案中，所需芳族碘铊络合物盐为 $[(Ar)_2I]^+[PF_6]^-$ 或 $[(Ar)_2I]^+[SbF_6]^-$ ，其中Ar为相同或不同的，并且各自包含具有4至20个碳原子的芳族基团。

[0131] 可用于本发明的芳族碘铊络合物盐在光谱的紫外区域是光敏的。然而，其可通过已知可光解的有机卤素化合物的敏化剂而对光谱的近紫外和可见范围敏感。例示性敏化剂包括着色的芳族多环烃，如在美国专利4,250,053中所述。应该选择合适的敏化剂，以便不会明显地干扰粘合剂组合物中环氧树脂的阳离子固化。

[0132] 合适的铊铊盐包括三芳基取代的盐，例如六氟锑酸三苯基铊和六氟锑酸对-(苯基(苯硫基)二苯基铊是所需的铊铊盐。可用于本发明的其它铊铊盐在U.S.5,256,828和4,173,476中有更详细的描述。可用于本发明的芳族铊铊络合物盐在光谱的紫外区域通常是光敏的。然而，它们可以通过选择性敏化剂组(例如U.S.4,256,828和4,250,053中所述)对光谱的近紫外和可见范围敏感。

[0133] 如果如上所述将敏化剂与铊盐组合使用，则应选择其以便不会明显地干扰粘合剂组合物中环氧树脂的阳离子固化。

[0134] 在一些实施方案中，敏化剂可用作染料或指示剂，所述指示剂1) 识别粘合剂在连接器中的位置；2) 参与固化反应；和3) 经历反映固化开始的颜色变化。当用作可固化组合物中的颜色变化指示剂时，组合物可以在对应于光引发剂而不是敏化剂的 $\lambda_{max}$ 的照射波长下固化。从引发剂释放的初始酸与敏化剂反应，实现颜色变化。

[0135] 据信适合的敏化剂包括下述类别的化合物：酮、香豆素染料(例如：香豆素酮)、咕吨染料、吡啶染料、噻唑染料、噻吩染料、噻吩染料、吡啶染料、氨基酮染料、吡啶、芳族多环烃、对位-取代的氨基苯乙烯基酮化合物、氨基三芳基甲烷、部花青、方酸染料和吡啶铊染料。酮(如，单酮或 $\alpha$ -二酮)、香豆素酮、氨基芳基酮类和对位-取代的氨基苯乙烯基酮化合物是优选的敏化剂。对需要高敏度的应用而言，优选采用含有久洛尼定基(julolidinyl)部分的敏化剂。对需要深度固化的应用而言(例如其中涂层或强化纤维削弱了具有相似波长的辐射)，优选采用在光聚合反应期望的照射波长下，具有低于约1000，更优选低于约100的消光系数的敏化剂。或者，也可以使用在适当波长下表现出漂白的敏化剂。在该反应中，敏化剂漂白组合物，然后引发可以通过一个或多个材料层进展。

[0136] 以举例的方式，酮敏化剂的优选类别具有下式：

[0137]  $A-CO-(Y)_b-B$

[0138] 其中Y为CO或 $CR^{11}R^{12}$ ，其中 $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 可为相同或不同的，并且可为氢、烷基、烷芳基或芳烷基，b为1或0，并且A和B可以为相同或不同的，并且可为取代的(具有一个或多个互不干扰的取代基)或未取代的芳基、烷基、烷芳基或芳烷基基团，或A和B可一起形成环状结构，所述环状结构可为取代或未取代的脂环族、芳族、杂芳族或稠合芳族环。

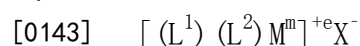
[0139] 上述式中适合的酮包括单酮(b=0)，例如2,2-、4,4-或2,4-二羟基二苯甲酮、二-2-吡啶酮、二-2-呋喃酮、二-2-苯硫基酮、安息香、茚酮、醌(例如，氯醌、2-氮杂-3-羧基-9-茚酮等等)、查尔酮、Michler's酮、2-氟-9-茚酮、2-氯硫咕吨酮、苯乙酮、二苯甲酮、1-或2-萘乙酮、9-乙酰基蒽、2-、3-或9-乙酰基菲、4-乙酰基联苯、苯丙酮、正丁酰苯、苯戊酮、2-、3-

或4-乙酰基吡啶、3-乙酰基香豆素等等。适合的二酮类包括芳烷基二酮,例如蒽醌、菲醌、邻-、间-和对-二乙酰基苯、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-和1,8-二乙酰基萘、1,5-、1,8-和9,10-二乙酰基蒽等等。适合的 $\alpha$ -二酮类化合物( $b=1$ 且 $X=CO$ )包括2,3-丁二酮、2,3-戊二酮、2,3-己二酮、3,4-己二酮、2,3-庚二酮、3,4-庚二酮、2,3-辛二酮、4,5-辛二酮、联苯醌、2,2'-、3,3'-和4,4'-二羟基联苯偶酰、糠偶酰、二-3,3'-吡啶乙二酮、2,3-茚烷二酮(樟脑醌)、1,2-环己基二酮、1,2-萘醌、乙酰萘醌等等。

[0140] 其它优选的敏化剂包括玫瑰红、亚甲基紫、荧光素、曙红黄、曙红Y、乙基曙红、曙红 Bluish、食用樱桃红黄素共混物、4',5'-二溴荧光素。

[0141] 在鎗阳离子光引发剂中,针对热稳定性优选鎗化合物。

[0142] 适用于本发明的另一类光引发剂包括可光活化的有机金属络合物盐,例如美国专利5,059,701、5,191,101和5,252,694中描述的那些。此类有机金属阳离子盐可具有以下通式:



[0144] 其中

[0145]  $M^m$ 表示选自元素周期表IVB、VB、VIB、VIIB和VIII族的金属原子,理想地为Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe和Co;

[0146]  $L^1$ 表示贡献 $\pi$ 电子的0、1或2个配体,其中配体可以为相同或不同的,并且每个配体可以选自取代的和未取代的脂环族和环状不饱和化合物以及取代的和未取代的碳环芳族和杂环芳族化合物,每种化合物能够向金属原子M的价态壳贡献2至12个 $\pi$ 电子。

[0147] 理想地, $L^1$ 选自取代的和未取代的 $\eta^3$ -烯丙基、 $\eta^5$ -环戊二烯基、 $\eta^7$ -环庚三烯基化合物和 $\eta^6$ -芳族化合物(其选自 $\eta^6$ -苯和取代的 $\eta^6$ -苯化合物(例如,二甲苯))以及具有2至4个稠合环的化合物,每种化合物能够向 $M^m$ 的价态壳贡献3至8个 $\pi$ 电子;

[0148]  $L^2$ 表示贡献偶数数量的 $\sigma$ 电子的0或1至3个配体,其中配体可以为相同或不同的,并且每种配体可以选自一氧化碳、亚硝鎗、三苯基膦、三苯基锑以及磷、砷和锑的衍生物,条件是由 $L^1$ 和 $L^2$ 对 $M^m$ 贡献的总电子电荷导致络合物的e的净残余正电荷;

[0149] e为具有1或2的值的整数,表示络合阳离子的残余电荷;并且

[0150] X是如上所述的含卤素络合物阴离子。

[0151] 适合的可商购获得的阳离子引发剂包括但不限于芳族鎗络合物盐FX-512<sup>TM</sup>(明尼苏达州圣保罗的明尼苏达矿业和制造公司(Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, Minn.))、CD-1012<sup>TM</sup>和CD-1010<sup>TM</sup>(宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer, Exton, Pa.));UVOX<sup>TM</sup> UVI-6976,芳族鎗络合物盐(密歇根州密德兰县的陶氏化学公司(Dow Chemical, Midland, Mi.));和IRGACURE<sup>TM</sup> 261,阳离子有机金属络合物盐(新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corporation, Florham Park, NJ))。

[0152] 其中用于固化粘合剂组合物的阳离子光引发剂是金属茂盐催化剂,它任选地伴随有促进剂,诸如叔醇的草酸酯,如在美国专利5,436,063中所述,但这是任选的。可使用的草酸酯助催化剂包括在美国专利5,252,694中所述的那些。基于存在于组合物中的树脂(THFA共聚物、环氧树脂、聚醚多元醇和成膜性聚合物)的总重量计,促进剂可以占结构粘合剂层组合物的约0.01至约5重量%,理想地约0.1至约4重量%。

[0153] 粘合剂组合物包含一种或多种阳离子光引发剂,其量根据光源和暴露程度而变

化。理想地,基于100份总重量的粘合剂组合物计,粘合剂组合物包含0.1至1重量份的量的  
一种或多种阳离子光引发剂。更理想地,本发明结构粘结带的结构粘合剂层包含一种或多  
种光引发剂,其量为基于粘合剂组合物中100份总重量计约0.2至约0.5重量份。

[0154] 固化的、部分固化的或未固化的粘合剂组合物可以涂覆在基底上以形成粘合剂制  
品。例如,基底可以为柔性或不可挠曲的,并可由聚合物材料、玻璃或陶瓷材料、金属、或它  
们的组合形成。一些基底是聚合物膜,诸如由聚烯烃(例如聚乙烯、聚丙烯或它们的共聚  
物)、聚氨酯、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇  
酯)、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸甲酯(PMMA)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和纤维素材料(例如,  
乙酸纤维素、三乙酸纤维素和乙基纤维素)制成的那些。

[0155] 其它基底是金属箔、非织造材料(例如纸材、布料、非织造布)、泡沫(例如聚丙烯酸  
类、聚乙烯、聚氨酯、氯丁橡胶)等。对于一些基底,可能期望处理表面以改善与交联组合物、  
交联组合物或两者的粘附性。此类处理包括例如底漆层、表面改性层(例如,电晕处理或表  
面磨蚀)或两者的应用。

[0156] 在一些实施方案中,粘合剂制品包括嵌入粘合剂层中的非织造稀松布。

[0157] 在一些实施方案中,基底是剥离衬垫以形成构造基底/粘合剂层/剥离衬垫的粘合  
剂制品。粘合剂层可以为固化、未固化或部分固化。剥离衬垫通常对可固化组合物具有低亲  
和力。示例性的剥离衬垫可以由纸材(例如牛皮纸)或其它类型的聚合物材料制备。一些剥  
离衬垫涂覆有剥离剂(例如含硅氧烷材料或含碳氟化合物的材料)的外层。

[0158] 本公开进一步提供了一种粘结方法,包括以下步骤:提供基底(或工件),在所述基  
底(或工件)的表面上具有可固化组合物层,将所述粘合剂层暴露于光化辐射(例如UV)以引  
发固化,并且将所述第一基底附连到第二基底(或工件),以及任选地加热粘结的工件。

[0159] 实施例

[0160] 表1:材料

[0161]

ARCOL LHT 240	聚醚多元醇, 得自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳材料科技有限公司 (Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, Pennsylvania)
LOTADER AX8900	聚(乙烯/丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯), 得自宾夕法尼亚州普鲁士王市的阿科玛公司 (Arkema Inc., King of Prussia, PA)
HYTEMP 4054	聚丙烯酸酯弹性体, 得自肯塔基州路易维尔的瑞翁化学公司 (Zeon Chemicals L.P., Louisville, KY)
EPON 1001F	由双酚 A 二缩水甘油醚构成的固体环氧树脂, 得自俄亥俄州哥伦布的迈图化工有限公司 (Momentive Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH)
EPON 828	由双酚 A 二缩水甘油醚构成的液体环氧树脂, 得自俄亥俄州哥伦布的迈图化工有限公司 (Momentive Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH)
EPONEX 1510	由氢化双酚 A 二缩水甘油醚构成的液体环氧树脂, 得自俄亥俄州哥伦布的迈图化工有限公司 (Momentive Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH)
LEVAPREN 700HV	乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 得自宾夕法尼亚州匹兹堡的朗盛公司 (Lanxess Corporation, Pittsburgh, PA)
PHENOXY PKHA	苯氧基树脂, 得自南卡罗来纳州罗克希尔的智化国际控股公司 (InChem Corporation, Rock Hill, SC)
UVI6976	六氟锑酸三芳基-铈, 50 重量%于丙二醇碳酸酯中, 得自纽约华盛顿港的阿塞托公司 (Aceto, Port Washington, NY)
GPTMS	3-(缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷, 得自宾夕法尼亚州布里斯托尔的美国化学技术有限公司 (UCT, Inc., Bristol, PA)
HBA	丙烯酸 4-羟基丁酯, 得自纽约州纽约市的 San Esters 公司 (San Esters, New York, NY)
PAG210S	具有专有磷酸根阴离子的三芳基铈盐, 得自日本东京的 San-锐搏有限公司 (San-Apro Ltd., Tokyo, Japan)
丙二醇碳酸酯	溶剂, 得自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)



[0162]

MA	丙烯酸甲酯, 得自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司 (BASF, Florham Park, NJ)
1,4-环己烷二甲醇	1,4-环己烷二甲醇, 得自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)
1,6-己二醇	1,6-己二醇, 得自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)
BA	丙烯酸丁酯, 得自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司 (BASF, Florham Park, NJ)
GMA	甲基丙烯酸缩水甘油酯, 得自密歇根州密德兰县的陶氏化学公司 (Dow Chemical, Midland, MI)
IRGACURE 651	苜基二甲基缩酮光引发剂, 得自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司 (BASF, Florham Park, NJ)
IOTG	巯基乙酸异辛酯, 得自新泽西州蒂内克市的埃文斯化学公司 (Evans Chemetics LP, Teaneck, NJ)
2-POEA	丙烯酸苯氧基乙酯 (VISCOAT #192), 得自纽约州纽约市的 San Esters 公司 (San Esters, New York, NY)
IBOA	丙烯酸异冰片酯 (IBXA), 得自纽约州纽约市的 San Esters 公司 (San Esters, New York, NY)
THFA	丙烯酸四氢糠基酯 (V-150), 得自纽约州纽约市的 San Esters 公司 (San Esters, New York, NY)
E 涂层钢面板	ACT 冷轧钢 (C710 C20 DTW 未抛光), 具有 ED-5050B 涂层, 密歇根州希尔斯代尔的 ACT 实验室公司 (ACT Laboratories Inc., Hillsdale, MI)
CRASTIN 试片	30%玻璃强化聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT), 得自特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (DuPont, Wilmington, DE), 商品名 “LW9030 BK851”
钢化玻璃试片	透明钢化玻璃, 得自加州洛杉矶的工业玻璃产品公司 (Industrial Glass Products, Los Angeles, CA)
食用樱桃红 B	食用樱桃红 B, 酒精可溶, 得自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

[0163] 测试方法

[0164] 动态搭接剪切

[0165] 通过测量粘结试样的搭接剪切强度来确定对e涂层钢 (“st1”) 的粘附力。用异丙醇和水的1:1 (v:v) 溶液擦拭测量为25mm×50.8mm的基底试样块, 并且使其风干。从粘合剂组合物的12.7mm×25mm部分的一侧移除剥离衬垫, 并且将组合物施加到一个试样块。移除第二剥离衬垫, 并且将组合物暴露于微波源 (0.9-1.2J/cm<sup>2</sup> UVA, H-灯泡, 马里兰州盖瑟斯堡

的贺利氏特种光源美国公司 (Heraeus Noblelight America, Gaithersburg, MD)), 如通过 UVICURE Plus 集成辐射计 (维吉尼亚州斯特林的电子集成技术有限公司 (EIT, Inc., Sterling, VA)) 测量。将第二个试样块施加到被照射的样品, 从而封闭粘结。通过对试样施加静态 6kg 载荷持续 30-60 秒, 将组件润湿。使试样在环境温度和湿度下固化 24 小时, 然后测试。

[0166] 使用英斯特朗张力测试仪型号 5581 (INSTRON TENSILE TESTER MODEL 5581) (马萨诸塞州坎顿的英斯特朗公司 (Instron Corp., Canton, MA)), 在环境温度下进行动态搭接剪切测试。将试样装载到夹持件中, 并且夹头以 2.5mm/min 操作, 将试样装载至失效。断裂应力以 MPa 为单位记录。

#### [0167] 裂解测试

[0168] 通过测量粘结试样的裂解强度来确定塑料对玻璃的粘附力。使用异丙醇和水的 1:1 (v:v) 溶液擦拭由 CRAFTIN 制成的测量为 22mm × 28mm × 4mm 的塑料试片和, 测量为 127mm × 50mm × 4mm 的钢化玻璃板并且允许风干。从粘合剂组合物的 22mm × 28mm 部分移除剥离衬垫, 并且将该部分施加到塑料试片。通过对试片施加 1-3kg 的重量持续 30 秒来实现润湿。移除第二剥离衬垫, 并且将粘合剂部分暴露于微波源 (0.9-1.2J/cm<sup>2</sup> UVA, H-灯泡, 马里兰州盖瑟斯堡的贺利氏特种光源美国公司 (Heraeus Noblelight America, Gaithersburg, MD)), 如通过 UVICURE Plus 集成辐射计 (维吉尼亚州斯特林的电子集成技术有限公司 (EIT, Inc., Sterling, VA)) 测量。将照射的样品施加到钢化玻璃板并通过对粘结的组件施加 6kg 重量持续 30-60 秒来润湿。在测试前让所述组件在环境条件下固化 24 小时。

[0169] 在英斯特朗张力测试仪型号 5565 (INSTRON TENSILE TESTER MODEL 5565) (马萨诸塞州坎顿的英斯特朗公司 (Instron Corp., Canton, MA)) 中, 垂直安装固化的组件 (即, 以粘结平面垂直取向)。将 70mm 的杠杆臂附接到垂直于粘结平面的塑料试片, 并且以 2.5mm/min 的速率向上 (平行于粘结平面) 拉出。断裂时的最大值以 N 为单位记录。

#### [0170] FTIR-ATR 测量

[0171] 在具有 MCT/A 检测器和 SMART OMNI 单反弹锗 (Ge) ATR 附件的 NICOLET NEXUS 670 IR 光谱仪 (马萨诸塞州沃尔瑟姆的赛默飞世尔科技公司 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA)) 上进行衰减的全反射 (ATR) 测量。光谱由在 4000-650cm<sup>-1</sup> 的范围内分辨率为四 (数据间隔 = 2cm<sup>-1</sup>) 的三十二次扫描组成。

[0172] 在指定的固化曲线之前 (“初始”) 和之后 (“暴露”) 两者的样品上采集 ATR 光谱。对于 “H 灯泡, 24hr, RT” 样品, 移除顶部衬垫, 并且将粘合剂从配备有 H 灯泡 (马里兰州盖瑟斯堡的贺利氏特种光源美国公司 (Heraeus Noblelight America, Gaithersburg, MD)) 的融合光锤头 10 (FUSION LIGHT HAMMER 10) 以 32fpm 暴露两次。这对应于通过 Power Puck<sup>®</sup> II 辐射计 (维吉尼亚州斯特林的电子集成技术有限公司 (EIT, Inc., Sterling, VA)) 测量的 1UVA、1UVB、0.25UVC、1.1UVV 的总曝光 (J/cm<sup>2</sup>)。再次施加剥离衬垫, 随后将样品在室温 (约 21℃) 下保持 24 小时, 然后进行 ATR。

[0173] 对于每个 ATR 测量, 将剥离衬垫从带样品的一侧剥离。在光谱采集期间, 将所得到的粘合剂表面按压降到与 Ge 晶体良好接触。然后, 将样品从 Ge 晶体上剥离, 并且用乙酸乙酯清洁晶体。

[0174] 通过比较相同组合物的 “初始” 与 “暴露” 光谱, 将监测 910cm<sup>-1</sup> 吸光度的大小作为环

氧树脂转化率的指标。如果 $910\text{cm}^{-1}$ 峰不变,则将样品指定为未固化(U);如果峰值减少但仍然可见,则指定为部分固化(P),或者如果没有明显的峰保留,则指定为固化(C)。获得并分析了带的两个面(前和后)的光谱,其中“前”是直接照射的一侧,“后”是穿透厚度暴露的一侧)。

#### [0175] 蠕变性能测试

[0176] 使用MCR 302流变仪(奥地利格拉茨的安东帕有限公司(Anton Paar GmbH, Graz, Austria))确定组合物的蠕变性能和尺寸稳定性。将每种组合物的0.6mm厚的样品装载在25mm平行板之间,并且施加1N的法向力( $F_N$ )。施加1000Pa的恒定应力持续300秒,然后施加0Pa的恒定应力持续600秒。记录300秒时的应变( $\gamma_{300s}$ ),以表征组合物的蠕变行为(“冷流”),并以应变%给出。

#### [0177] 丙烯酸类共聚物流变学

[0178] 使用以振荡模式操作的MCR 302流变仪(奥地利格拉茨的安东帕有限公司(Anton Paar GmbH, Graz, Austria))测定丙烯酸类共聚物的玻璃化转变温度 $T_g$ 。将样品加载到8mm平行板上,并且施加0.1N的法向力。样品首先以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 $30^\circ\text{C}$ 冷却至 $-50^\circ\text{C}$ ,同时应变( $\gamma$ )从1-0.01%降低,并且法向力( $F_N$ )从0.1-0.5N增加。然后在以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 $-50^\circ\text{C}$ 加热至 $150^\circ\text{C}$ ,同时 $\gamma$ 从0.01-5%增加,并且 $F_N$ 从0.5-0.05N降低的同时分析样品。在所有实验中振荡频率(F)为1Hz。与以 $\tan(\delta)$ 为单位的主要峰一致的温度记录为 $T_g$ ,以单位 $^\circ\text{C}$ 给出。

#### [0179] 丙烯酸类共聚物合成方法

##### [0180] 方法1

[0181] 通过卡里姆(Karim) (US5721289)的方法制备丙烯酸类共聚物混合物。对于每种组合物,将所有丙烯酸类单体和0.04份IRGACURE 651光引发剂在玻璃罐中混合。仅对于F1,另外加入29份EPON 828和10份EPON 1001F。将溶液用氮气吹扫并且在搅拌下暴露于UVA光,直到混合物的粘度适于涂覆(500-5000cP)。制备100份上述浆料、0.2份IRGACURE 651和任何剩余组分(环氧化物和/或醇)的混合物。将混合物在两个0.050mm硅氧烷涂覆的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)剥离衬垫之间以0.75mm厚度涂覆。如通过UVIRAD低能量紫外线集成辐射计(维吉尼亚州斯特林电子集成技术有限公司(EIT, Inc., Sterling, VA))测量,用来自350BL荧光灯泡的 $1200\text{mJ}/\text{cm}^2$  UVA照射该双衬垫构建体的每侧。在随后的配混之前,移除剥离衬垫。

##### [0182] 方法2

[0183] 通过哈默(Hamer) (US5804610)的方法制备丙烯酸类共聚物。通过将丙烯酸类单体、自由基光引发剂(IRGACURE 651)和链转移剂(IOTG)在琥珀色玻璃罐中组合并且用手旋转混合来制备溶液。将该溶液在乙烯乙酸乙烯酯基膜的热密封室内分为25g等分试样,浸于 $16^\circ\text{C}$ 水浴中,并且使用UV光( $\text{UVA}=4.7\text{mW cm}^{-2}$ ,每侧8分钟)进行聚合。

##### [0184] 热熔配混和涂布

[0185] 使用配备有50或250g容量的加热混合头和捏合元件的布拉本德混合器(新泽西州哈肯萨克市的C.W.布拉本德公司(C.W. Brabender, Hackensack, NJ)),制备组合物。混合器在 $120-150^\circ\text{C}$ 的所需混合温度下操作,并且捏合元件以100rpm操作。首先加入丙烯酸类共聚物,并使其混合数分钟。加入固体环氧树脂和羟基官能的成膜性聚合物并且使其混合直到均匀遍布于混合物中。缓慢加入液体环氧树脂、多元醇和硅烷材料直到均匀分布。将所得混

合物搅拌数分钟,然后滴加光酸发生剂。将混合物搅拌数分钟,然后转移到铝盘中并使其冷却。将材料的块放置在两个剥离衬垫之间,并且通过液压机(印第安那州瓦巴西的卡佛公司(Carver Inc., Wabash, IN))在加热至95℃下压制成0.6mm厚的膜。

[0186] 制备表2中列出的丙烯酸类混合物用于后续的热熔配混实验。样品F1-F4是根据丙烯酸类共聚物合成方法1制备的。这种方法代表了卡里姆教导的方法(US5721289)。通常,将丙烯酸类单体、环氧树脂和自由基光引发剂组合并且部分聚合成浆料至可涂覆粘度,从而产生丙烯酸类混合物。样品F5和F6是根据丙烯酸类共聚物合成方法2制备的。这种方法代表了哈默教导的方法(US5804610)。通常,将丙烯酸类单体、自由基光引发剂和链转移剂组合,并且丙烯酸类完全固化,从而得到丙烯酸类混合物。

[0187] 表2:用于配混的丙烯酸类混合物。

[0188]	组成(重量%)	F1	F2	F3	F4	F5	F6
	2-POEA	43					
	IBOA	14					
	BA		35	50	49	50	49
[0189]	THFA		23	50	49	50	49
	GMA				2		2
	EPON 828	29	31				
	EPON 1001F	10	8				
	1,4-环己烷二甲醇	2	4				
	1,6-己二醇	2					
	IRGACURE 651	0.24	0.24	0.24	0.24	0.2	0.2
	IOTG					0.1	0.1

[0190] 进一步处理来自表2的丙烯酸类混合物,得到表3所列的环氧树脂-丙烯酸类组合物。通过从Karim(US5721289)和Weglewski(US2002/0182955A1)改编的热熔混配方法制备组合物。通常,将丙烯酸类混合物或弹性体、环氧树脂、多元醇、热塑性塑料、硅烷和光酸发生剂在加热的混合器中组合,转移到剥离衬垫,并且压制至所需厚度以用于后续评估/机械测试。

[0191] 表3

[0192]

组成(重量%)	CE-A <sup>a</sup>	CE-B <sup>b</sup>	CE-C <sup>c</sup>	CE-D <sup>d</sup>	EX-1	EX-2	EX-3	EX-4
丙烯酸类混合物	F1	F2	LOTADER AX8900	HYTEMP 4054	F5	F6	F3	F4
丙烯酸类混合物含量	97	97	22	22	32	32	32	32
EPON 828			38	39				
EPONEX 1510					19	19	19	19
EPON 1001F			7	7	19	19	19	19
ARCOL 240 LHT			31	31	10	10	10	10
GPTMS			1		1	1	1	1
LEVAPREN 700HV					10	10	10	10
PHENOXY PKHA					10	10	10	10
UVI 6976	2.9	2.8	1.5	1.4	0.5	0.5	0.5	0.5
搭接剪切(MPa)								
H-灯泡, 24 hr, RT (stl)	0.3	1.0	--	--	8.5	6.5	10.8	6.0
裂解(N)								
H-灯泡, 24 hr, RT	71	12	--	--	151	161	187	158
FTIR-ATR (前/								

[0193]

后) <sup>e</sup>								
H-灯泡, 24 hr, RT	C/C	C/C	--	P/U	C/C	C/C	C/C	C/C

[0194] a US5721289实施例10

[0195] b US5721289实施例4

[0196] c US2002/0182955 A1:[0073]说明书;组合物在配混后表现出巨相分离,并未进一步评估。

[0197] d US2002/0182955 A1:实施例AE-1;组合物在涂覆时渗透剥离衬垫,并且表现出差的成膜特性。

[0198] e ATR评估在指定固化曲线后的固化均匀性。将环氧树脂转化率记录为每个表面的固化(C)、部分固化(P)或未固化(U)。

[0199] 制备另外的组合物,其并入不同的热塑性组分(表4)。通过与上述相同的热熔混配方法制备组合物,转移到剥离衬垫,并压制所需厚度用于后续的评估/机械测试。令人惊讶的是,具有这些热塑性塑料的环氧树脂-丙烯酸酯组合物在负载(未固化)下表现出降低的蠕变,并且一旦固化就保留有用的最终粘结强度。

[0200] 表4

[0201]

组成(重量%)	EX-2	EX-5	EX-6	CE-E
丙烯酸类混合物	F6	F6	F6	F6
丙烯酸类混合物含量	32	34	34	38
EPONEX 1510	19	21	21	24

EPON 1001F	19	21	21	24
ARCOL 240 LHT	10	11	11	12
GPTMS	1	1	1	1
LEVAPREN 700HV	10	11		
PHENOXY PKHA	10		11	
UVI 6976	0.5	0.5	0.5	0.5
搭接剪切 (MPa)				
H-灯泡, 24hr, RT (st1)	6.5	8.9	11.5	10
裂解 (N)				
H-灯泡, 24hr, RT	161	123	45	125
蠕变 (应变%)	167	474	482	1250

[0202] 制备另外的组合物以研究丙烯酸类组分负载的影响(表5)。通过与上述相同的热熔混配方法制备组合物, 转移到剥离衬垫, 并压制所需厚度用于后续的评估/机械测试。

[0203] 表5

[0204]

组成(重量%)	EX-7	EX-2	EX-8	CE-F	CE-G
丙烯酸类混合物	F6	F6	F6	F6	F6
丙烯酸类混合物含量	15	32	48	64	82
EPONEX 1510	24	19	14	10	5
EPON 1001F	24	19	14	10	5
ARCOL 240 LHT	12	10	7	5	2
GPTMS	1	1	1	1	1
LEVAPREN 700HV	12	10	7	5	2
PHENOXY PKHA	12	10	7	5	2
UVI 6976	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
搭接剪切 (MPa)					
H-灯泡, 24hr, RT (st1)	5.2	6.5	5	2.6	0.6
裂解 (N)					
H-灯泡, 24hr, RT	61	161	128	42	30

[0205] 制备表6中列出的丙烯酸类混合物用于后续的热熔配混实验。它们是根据丙烯酸类共聚物合成方法2制备的。通常, 将丙烯酸类单体、自由基光引发剂和链转移剂组合, 并且丙烯酸类完全固化, 从而得到丙烯酸类混合物。

[0206] 表6: 不同的丙烯酸类组成

[0207]

组成(重量%)	F7	F8	F9	F10	F11	F12
2-POEA	75					
IBOA	25					
BA		70	49	49	75	75
MA		20				
THFA				49	23	23
EOEOEA			49			

GMA		10	2		2	
HBA				2		2
IRGACURE 651	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
IOTG	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0208] 制备其中丙烯酸共聚物组成变化的组合物(表7)。通过与上述相同的热熔混配方法制备组合物,转移到剥离衬垫,并压制所需厚度用于后续的评估/机械测试。

[0209] 表7

组成(重量%)	EX-1	EX-2	CE-H	CE-I	CE-J	EX-9	CE-K	CE-L	EX-10
丙烯酸类混合物	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F6
丙烯酸类混合物含量	32	32	32	32	32	32	32	32	32
EPONEX 1510	19	19	19	19	19	19	19	19	19
EPON 1001F	19	19	19	19	19	19	19	19	19
ARCOL 240 LHT	10	10	10	10	10	10	10	10	10
GPTMS	1	1	1	1	1	1	1	1	1
LEVAPREN 700HV	10	10	10	10	10	10	10	10	10
PHENOXY PKHA	10	10	10	10	10	10	10	10	10
UVI 6976	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
PAG210S									0.5
丙烯酸类 $T_g$ (°C)	-24	-23	25	-23	-44	-24	-33	-34	-23
搭接剪切 (MPa)									
H-灯泡, 24 hr, RT (stl)	8.5	6.5	2.6	0.4	2.4	6.9	1.5	1.1	6.2
裂解 (N)									
H-灯泡, 24 hr, RT	151	161	71	20	65	126	48	35	156
FTIR-ATR									
H-灯泡, 24 hr, RT	C/C	C/C	C/C	P/P	C/C	C/C	C/C	C/C	C/C

[0211] 通过引入敏化剂/染料(表8)制备组合物。通过与上述相同的热熔混配方法制备组合物,转移到剥离衬垫,并压制所需厚度用于后续的评估/机械测试。

[0212] 表8

组成(重量%)	EX-10	EX-11
丙烯酸类混合物	F6	F6
丙烯酸类混合物含量	33	33
EPONEX 1510	20	20
EPON 1001F	20	20
ARCOL 240 LHT	10	10
GPTMS	1	1
LEVAPREN 700HV	10	10
PHENOXY PKHA	10	10

[0214]

UVI 6976	0.5	0.5
食用樱桃红 B	0.03	0.01
搭接剪切 (MPa)		
H-灯泡, 24 hr, RT (stl)	4.5	5.4
FTIR-ATR (前/后)		
H-灯泡, 24 hr, RT	C/C	C/C