



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102892829 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201180023677. 1

009J 123/16 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 04. 27

009J 7/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/333, 560 2010. 05. 11 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 11. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/034049 2011. 04. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/142964 EN 2011. 11. 17

(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 陈中 马京晶

(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 郭国清

(51) Int. Cl.

008L 23/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2009029476 A1, 2009. 03. 05,

CN 1820034 A, 2006. 08. 16,

CN 1036391 A, 1989. 10. 18,

EP 0714963 A2, 1996. 06. 05,

审查员 祝鹏

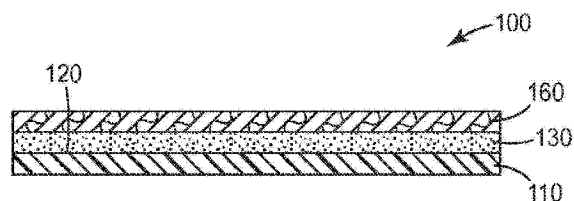
权利要求书1页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称

可固化组合物、压敏粘合剂、制备它们的方法
以及粘合剂制品

(57) 摘要

一种可固化组合物, 其包含以下组分 :a) 至少一种乙烯 - 丙烯 - (非共轭双烯) 三元共聚物 ;
b) 至少一种乙烯 - 丙烯共聚物 ;c) 至少一种双 (卤代甲基) 三嗪交联剂 ;和 d) 至少一种增粘剂。
组分 a) 与组分 b) 的重量比在范围 15:85 至 85:15 内。一种压敏粘合剂, 其包含所述可固化组合物的至少部分地交联的反应产物。公开了包括所述压敏粘合剂的粘合剂制品。



1. 一种可固化组合物,其包含以下组分:
 - a) 至少一种乙烯-丙烯-非共轭双烯三元共聚物;
 - b) 至少一种乙烯-丙烯共聚物;
 - c) 至少一种双(卤代甲基)三嗪交联剂;
 - d) 至少一种增粘剂;
 - e) 至少一种 I 型光引发剂;和
 - f) 至少一种多官能(甲基)丙烯酸酯,其中组分 a) 与组分 b) 的重量比在范围 15:85 至 85:15 内。
2. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物,其中所述可固化组合物为可热熔融挤出的。
3. 一种制备压敏粘合剂的方法,所述方法包括至少部分地固化根据权利要求 1 或 2 所述的可固化组合物。
4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述至少部分地固化包括使所述可固化组合物暴露于光化辐射。
5. 一种压敏粘合剂,其包含如下组分的至少部分地交联的反应产物,所述组分包括:
 - a) 至少一种乙烯-丙烯-非共轭双烯三元共聚物;
 - b) 至少一种乙烯-丙烯共聚物;
 - c) 至少一种双(卤代甲基)三嗪交联剂;
 - d) 至少一种增粘剂;
 - e) 至少一种 I 型光引发剂;和
 - f) 至少一种多官能(甲基)丙烯酸酯;其中组分 a) 与组分 b) 的重量比在范围 15:85 至 85:15 内。
6. 根据权利要求 5 所述的压敏粘合剂,其中组分 a) 与组分 b) 的重量比在范围 15:85 至 35:65 之间。
7. 根据权利要求 5 所述的压敏粘合剂,其中组分 a) 与组分 b) 的重量比在范围 35:65 至 65:35 之间。
8. 根据权利要求 5 所述的压敏粘合剂,其中组分 d) 以每一百重量份的组分的组分 a) 和 b) 计 50 至 150 重量份的量存在。
9. 根据权利要求 5 所述的压敏粘合剂,其中所述增粘剂包括氢化的增粘剂。
10. 一种粘合剂制品,所述粘合剂制品包括粘接于基底的第一主表面上的根据权利要求 5 所述的压敏粘合剂,称为第一压敏粘合剂。
11. 根据权利要求 10 所述的粘合剂制品,其中所述第一压敏粘合剂以可脱开的方式粘接于所述基底。
12. 根据权利要求 10 所述的粘合剂制品,其还包括粘接于所述基底的与所述第一主表面相背的第二主表面的根据权利要求 5 所述的压敏粘合剂,称为第二压敏粘合剂。
13. 根据权利要求 10 所述的粘合剂制品,其中所述基底包括聚合物膜和金属箔中的至少一种。
14. 根据权利要求 10 所述的粘合剂制品,其中所述基底包括泡沫。

可固化组合物、压敏粘合剂、制备它们的方法以及粘合剂制品

技术领域

[0001] 本发明广义地涉及粘合剂组合物和粘合剂制品。

背景技术

[0002] 热塑性弹性体 (TPEs) 和热塑性聚烯烃在汽车、器具和电子器件应用中日益增加的使用是全球市场的新兴趋势。然而,由于其低表面能和弹性性质,制备可牢靠粘结至 TPE 表面的粘合剂极具挑战。此外, TPEs 常常含有大量油和其他添加剂,其可以迁移至粘合剂中并随着时间降低其粘合性质。粘结至这些表面通常需要底漆,这导致额外成本和环境问题。

发明内容

[0003] 在一个方面,本发明提供含有以下组分的可固化组合物:

[0004] a) 至少一种乙烯-丙烯-(非共轭双烯)三元共聚物;

[0005] b) 至少一种乙烯-丙烯共聚物;

[0006] c) 至少一种双(卤代甲基)三嗪交联剂;和

[0007] d) 至少一种增粘剂,

[0008] 其中组分 a) 与组分 b) 的重量比在范围 15:85 至 85:15 内。

[0009] 在一些实施例中,所述可固化组合物还包含以下组分:

[0010] e) 至少一种 I 型光引发剂;和

[0011] f) 至少一种多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0012] 在一些实施例中,所述可固化组合物为可热熔融挤出的。

[0013] 在另一方面,本发明提供一种制备压敏粘合剂的方法,所述方法包括至少部分地固化根据本发明的可固化组合物。在一些实施例中,所述至少部分地固化包括使所述可固化组合物暴露于光化辐射。

[0014] 在另一方面,本发明提供一种压敏粘合剂,其包含如下组分的至少部分地交联的反应产物,所述组分包括:

[0015] a) 至少一种乙烯-丙烯-非共轭双烯三元共聚物;

[0016] b) 至少一种乙烯-丙烯共聚物;

[0017] c) 至少一种双(卤代甲基)三嗪交联剂;和

[0018] d) 至少一种增粘剂,

[0019] 其中组分 a) 与组分 b) 的重量比在范围 15:85 至 85:15 内。

[0020] 在一些实施例中,所述组分还包括:e) 至少一种 I 型光引发剂;和 f) 至少一种多官能(甲基)丙烯酸酯。在一些实施例中,组分 a) 与组分 b) 的重量比在范围 15:85 至 35:65 内。在一些实施例中,组分 a) 与组分 b) 的重量比在范围 35:65 至 65:35 内。在一些实施例中,组分 d) 以每一百重量份的组分的组分 a) 和 b) 计 50 至 150 重量份的量存在。在一

些实施例中,所述增粘剂包括氢化增粘剂。在一些实施例中,所述压敏粘合剂为可热熔融挤出的。

[0021] 在另一方面,本发明提供一种粘合剂制品,其包含粘接于基底的第一主表面的根据本发明的第一压敏粘合剂。在一些实施例中,所述第一压敏粘合剂以可脱开的方式粘接于所述基底。在一些实施例中,所述粘合剂制品还包含粘接于所述基底的与所述第一主表面相背的第二主表面的根据本发明的第二压敏粘合剂。在一些实施例中,所述基底包括聚合物膜和金属箔中的至少一种。在一些实施例中,该基材包括泡沫。

[0022] 有利的是,根据本发明的压敏粘合剂通常易于制造,提供剥离/剪切性能的平衡,具有良好“初期粘着性(quick-grab)”和表面粘着性,并且可以展现优良耐紫外光(UV)性。例如,根据本发明的压敏粘合剂通常在不需底涂层的情况下在热老化期间展现对EPDM、热塑性弹性基底和热塑性聚烯烃的持久粘接力,并且适合于在各种需求的工业应用和汽车应用中用作持久粘结溶液。

[0023] 另外,辐射(如紫外线和/或可见光或电子束)可以用于在制造期间固化所述粘合剂,从而可以具有比常规的热工艺过程相对更高的生产率。

[0024] 上述实施例能够以其任何组合来实施,除非根据本发明的教导内容,清楚表明此类组合是错误的。本发明的特征和优点应通过考虑具体实施方式以及所附权利要求书而进一步理解。

附图说明

[0025] 图1是根据本发明的一个实施例的示例性粘合剂制品的侧视图;和

[0026] 图2是根据本发明的一个实施例的另一示例性粘合剂制品的侧视图。

[0027] 尽管上述各图示出了本发明的若干实施例,但如论述中所述,也可以构想其他实施例。在所有情况下,本公开都是示例性而非限制性地示出本发明。应当理解,本领域的技术人员可以设计出大量其他修改形式和实施例,这些修改形式和实施例也在本发明的原理的范围和精神内。附图可能并未按比例绘制。在所有附图中,相同参考标号可以用来表示相同部件。

具体实施方式

[0028] 根据本发明的可固化组合物包含至少一种乙烯-丙烯-(非共轭双烯)三元共聚物,本领域中常常称为EPDM。EPDM为乙烯、丙烯和非共轭双烯的三元共聚物。两种最广泛使用的非共轭双烯为亚乙基降冰片烯(ENB)和二环戊二烯(DCPD),但也可以使用其他非共轭双烯。EPDM聚合物的主链通常不含碳-碳双键,所述碳-碳双键位于悬垂于聚合物主链的基团内。

[0029] 通常,基于EPDM的总重量计,乙烯残基含量为约45至约90重量%,但也可使用其他量。通常,相对高的乙烯残基含量增加EPDM的负载能力,以及其混合和挤出性质。

[0030] 可以在EPDM三元共聚物中使用的非共轭双烯的实例可以包括二环戊二烯、烷基二环戊二烯、1,4-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,4-庚二烯、2-甲基-1,5-己二烯、1,5-环辛二烯、1,4-辛二烯、1,7-辛二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-正丙叉基-2-降冰片烯、5-(2-甲基-2-丁烯基)-2-降冰片烯等等。基于EPDM的总重量计,非共

轭双烯通常占约 0.5 至约 12 重量 %,但也可使用其他量。

[0031] EPDM 三元共聚物可以通过本领域熟知的多种方法来制备。制备 EPDM 三元共聚物的示例性方法可见于例如美国专利 No. 3, 280, 082 (Natta 等人) 中。或者, EPDM 三元共聚物可容易地从商业来源获得。市售的 EPDM 三元共聚物包括以商品名 Keltan (如 Keltan 1446A, Keltan 2340A 和 Keltan 378Z) 得自路易斯安那州巴吞鲁日的美洲 DSM 弹性体公司 (DSM Elastomers Americas, Baton Rouge, Louisiana) 的那些、以商品名 Vistalon (如 Vistalon 2504、Vistalon 6505 和 Vistalon 7001) 得自德克萨斯州休斯敦的埃克森美孚化工公司 (ExxonMobil Chemical Co., Houston Texas) 的那些、以商品名 Norde Lip (如 Norde Lip 4520、Norde Lip 4640 和 Norde Lip 4725P) 得自密歇根州米德兰的道氏化学公司 (Dow Chemical Company of Midland, Michigan) 的那些和以 RoyaleNE (如 RoyaleNE 301T、RoyaleNE511 和 RoyaleNE 535) 得自雄狮共聚物有限公司 (Lion Copolymer LLC., Baton Rouge, Louisiana) 的那些。

[0032] 根据本发明的可固化组合物也包含至少一种乙烯-丙烯 (EPM) 共聚物。一般来讲, EPM 共聚物大致由乙烯和丙烯单体残基组成,但也可以包含微量(如基于 EPM 共聚物的总重量计小于约 10 重量 %) 的其他单体残基。

[0033] 乙烯-丙烯共聚物 (EPM) 通常具有介于乙烯与丙烯约 95:10 至约 5:90 之间且更典型为乙烯与丙烯介于约 70:30 至约 55:45 之间的乙烯与丙烯摩尔比。可以在溶剂介质中存在存在催化剂的情况下进行共聚。聚合化溶剂可以为在反应条件下为液体的任何合适惰性有机溶剂,并且其可以是已知在存在齐格勒型催化剂的情况下用于单烯烃的溶液聚合的溶剂。令人满意的溶剂的实例包括:烃类溶剂,例如具有 5-8 个碳原子的直链石蜡(如己烷);芳香烃(如苯或甲苯);和沸点范围接近于上述直链石蜡烃和芳香烃的脂环烃,和在环状核中具有 5-6 个碳原子的通常的饱和环状烃。所选溶剂可以是上述烃中的一者或多者的混合物,通常为具有与正己烷大约相同沸腾范围的脂族烃和环烷烃的混合物。理想的是该溶剂为干燥的并且不含将妨碍可在共聚反应中使用的齐格勒型催化剂的物质。

[0034] 可以使用齐格勒催化剂。这种齐格勒型催化剂公开于大量专利中,例如:美国专利 No. 2, 933, 480 (Gresham); No. 3, 093, 620 (Gladding 等人); No. 3, 093, 621 (Gladding); No. 3, 211, 709 (Adamek 等人);和 No. 3, 113, 115 (Ziegler 等人)。齐格勒催化剂的实例包括金属有机配位催化剂,其是通过使门捷列夫元素周期系统的 IV-a 族、V-a 族、VI-a 族和 VII-a 族的重金属的化合物(例如卤化钛、卤化钒和卤化铬)与门捷列夫周期系统的 I 族、II 族或 III 族金属的含有至少一个碳-金属键的有机金属化合物(例如,三烷基铝卤化物 and 丙烯基铝卤化物,其中烷基包含 1-20 个且更典型为 1-4 个碳原子)接触来制备。

[0035] 或者, EPM 共聚物可容易可购自商业来源。市售的 EPM 三元共聚物包括按以下商品名获得那些:Keltan (如 Keltan 1200A) 和 PA 1305, 得自路易斯安那州巴吞鲁日的美洲 DSM 弹性体公司;和 Eastoflex (如 Eastoflex 1003、Eastoflex 1005、Eastoflex1016、Eastoflex 1030、Eastoflex 1045、Eastoflex 1060、Eastoflex 1080 和 Eastoflex 1200), 得自田纳西州金斯波特的伊士曼化学公司 (Eastman Chemical Co. of Kingsport, Tennessee); 和 Trilene (如 Trilene CP-80、Trilene CP1100 和 TrileneCP5000), 得自路易斯安那州巴吞鲁日的雄狮共聚物有限公司。

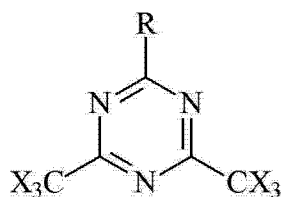
[0036] 根据本发明的可固化组合物可以任选地包含至少一种 I 型光引发剂。I 型光引发

剂(即, Norrish I 型光引发剂)为含羰基分子, 其在辐照时经历激发的羰基化合物的 α -断裂, 以产生作为主要光化产物的自由基, 例如酰基-烷基自由基(如来自非环状羰基化合物)或酰基-烷基双自由基(如来自环状羰基化合物)。其实例包括: 苯偶姻衍生物; 联苯酰缩酮, 例如 2, 2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮和二甲氧基苯乙酮; α -羟烷基苯酮, 例如 1-羟基环己基苯基酮和 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮; α -氨基烷基苯酮, 例如 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-丙-2-酮, 和 2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁-1-酮; 含磷化合物, 例如单酰基膦氧化物(如 2, 4, 6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦)和二酰基膦氧化物(如双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物和双(2, 6-二甲氧基苯甲酰基)-2, 4, 4-三甲基戊基膦氧化物)。示例性市售的 I 型光引发剂包括以商品名 IRGACURE (如 IRGACURE 651、IRGACURE 184、IRGACURE500 和 IRGACURE 907) 和 DAROCUR (如 DAROCUR 1173、DAROCUR4265 和 DAROCUR TPO) 得自纽约州塔里敦的汽巴精化公司的那些。

[0037] 任选地, 敏化剂可以被包含在本发明的可固化组合物和/或压敏粘合剂中。敏化剂可以为能够吸收波长短于光引发剂的波长的光(即, 能量)并将所吸收能量传递给所述光引发剂的任何化合物。然后, 通过光引发剂其自身引发固化。合适的敏化剂包括例如氧杂蒽酮、噻吨酮、二苯甲酮和它们的衍生物。

[0038] 根据本发明的可固化组合物还包含至少一种双(卤代甲基)三嗪交联剂。所述双(卤代甲基)三嗪交联剂通常由以下通式描述:

[0039]



[0040] 其中 R 代表轭合发色团电子偶合到三嗪环上, 并且其中 X 代表 Cl 或 Br。虽然在一些情况下可以使用其他卤素, 但最通常使用的是溴且尤其是氯。如果由辐射(如可见光或紫外线电磁辐射)激发, 则双(卤代甲基)三嗪交联剂的碳-卤素键断裂, 产生卤素基和含三嗪基部分。可以针对光引发剂另外的卤素原子重复该工艺, 导致在可固化组合物和/或压敏粘合剂内形成交联。

[0041] 示例性双(卤代甲基)三嗪交联剂包括 2-(4-甲氧苯基)-4, 6-双(三氯甲基)-1, 3, 5-三嗪; 2, 4-双(三氯甲基)-6-(对甲氧基)苯乙烯基-均三嗪; 2, 4-双(三氯甲基)-6-(3, 4-二甲氧基)苯乙烯基-均三嗪; 和 2, 4-双(三氯甲基)-6-(3, 4-二甲氧基)苯乙烯基-均三嗪; 它们可分别以光引发剂-6104、光引发剂 6110、光引发剂 6113 和光引发剂 6114 商购自中国湖南长沙耀诚进出口贸易有限公司 (Sino Great Enterprise Ltd., Changsha, Hunan, China)。

[0042] 基于可固化组合物的总重量计, 可固化组合物中所包含的双(卤代甲基)三嗪交联剂的量通常为 0.01 至 10 重量%, 更通常为 0.2 至 5 重量%, 但也可以使用其他量。

[0043] 根据本发明的可固化组合物还包含至少一种增粘剂。可用的增粘剂通常具有相对于 EPDM 三元共聚物和 EPM 共聚物更低的分子量, 并且具有比 EPDM 三元共聚物或 EPM 共聚物更高的玻璃化转变温度 (T_g)。示例性增粘剂包括: 松香和松香衍生物, 芳香烃树脂, 脂族烃类树脂, 脂环烃类树脂和萜烯树脂。合适的芳香烃增粘剂可以商品名 REGALREZ

1094 商购自田纳西州金斯波特的伊士曼化学树脂公司 (Eastman Chemical Resins, Inc. of Kingsport, Tennessee), 以及 ARKONP-90、P-100、P-115、P-125 和 P-140 商购自伊利诺斯州芝加哥的荒川化学公司 (美国) (Arakawa Chemical (USA) Inc., Chicago, Illinois)。合适的脂环烃类增粘剂可以商品名 ESCOREZ 5400 和 ESCOREZ 5415 得自路易斯安那州巴吞鲁日的埃克森美孚公司 (ExxonMobil Corp. of Baton Rouge, Louisiana)。氢化增粘剂一般是理想的, 因为它们通常不妨碍 UV 固化工艺。通常, 增粘剂为 10 至 200 重量份每 100 重量份组合组分 a) 和 b); 更通常地为 50 至 100 重量份每 100 重量份组合组分 a) 和 b), 但也可以使用其他量。

[0044] 任选地, 可固化组合物的组分可以包括多官能 (甲基) 丙烯酸酯。如本文所用, 术语“(甲基) 丙烯酸酯”涵盖“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”, 并且术语“多官能 (甲基) 丙烯酸酯”是指具有至少两个 (甲基) 丙烯酸酯基团的化合物。多官能 (甲基) 丙烯酸酯可广泛得自商业来源。可用的多官能 (甲基) 丙烯酸酯包括二 (甲基) 丙烯酸酯、三 (甲基) 丙烯酸酯和四 (甲基) 丙烯酸酯。实例包括 1,6-己二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、聚 (乙二醇) 二 (甲基) 丙烯酸酯、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯、季戊四醇四 (甲基) 丙烯酸酯、聚 (丙二醇) 二 (甲基) 丙烯酸酯、聚丁二烯二 (甲基) 丙烯酸酯、聚氨酯二 (甲基) 丙烯酸酯、丙氧基化的三 (甲基) 丙烯酸甘油酯以及它们的混合物。通常基于可固化组合物总重量计, 多官能 (甲基) 丙烯酸酯以小于 15 重量 % 的量存在, 但也可以使用更高或更低的量。例如, 多官能 (甲基) 丙烯酸酯可以基于可固化组合物的总重量计以范围为 0.1 至 10 重量 % 或甚至范围为 2 至 10 重量 % 的量存在。

[0045] 任选地, 添加剂例如填料、颜料、染料、增塑剂、纤维增强剂、发泡剂、发泡剂混合物、陶瓷微球体、玻璃微球体、聚合物微球体、抗氧化剂、稳定剂、加工油、阻燃剂、粘度调节剂和它们的组合可以被包含在可固化组合物和 / 或压敏粘合剂中。添加剂以适于实现最终使用所需性质的量被添加。

[0046] 在一些实施例中, 配制所述可固化组合物, 使得可固化组合物为可热熔融挤出的; 即, 可以容易地使用聚合物挤出设备例如单螺杆或双螺杆挤出机将其挤出。

[0047] 根据本发明的压敏粘合剂组合物可以经由无溶剂或溶剂型工艺来制作。通常, 该组合物经由大致无溶剂 (最典型为无溶剂的) 工艺来制作。根据本发明的可固化组合物和压敏粘合剂可以例如使用标准熔体 - 混合设备例如往复式单螺杆挤出机、双螺杆挤出机和捏和机来制备。在一些情况下, 可能有利的是使用两件或更多件串联的设备来提供组合物的足够熔体混合。

[0048] 在一种方法, 将至少组分 a) 和 b) 在热熔融搅拌器或单螺杆挤出机中熔融, 然后送入具有一个或多个进料端口的双螺杆挤出机, 然后通过所述进料端口将增粘剂、I 型光引发剂、双 (卤代甲基) 三嗪交联剂、任选的多官能 (甲基) 丙烯酸酯和任何其他任选添加剂送入所述挤出机。任选的添加剂可以单独通过进料端口引入, 或它们可以与其他添加剂预混并随后通过进料端口送入。如果待添加组分为液体如某些多官能 (甲基) 丙烯酸酯, 则可以使用蠕动泵将其抽吸至端口并以受控速率滴入。将挤出机的螺杆速度和温度设定为在足够的高温下以足量的时间产生足够剪切力和延伸性混合从而将组分 a) 和 b) 与下游组分混合。通常使用分散性和分配性混合作用将不混溶的材料混配到一起以形成均一分散体。

[0049] 挤出机圆筒温度通常设定在约 100°C 和约 180°C 之间并具有递增的温度分布。温

度可以取决于某些组合物和所需的混合量而变化。所述组合物通常离开所述挤出机圆筒并且被抽吸到柔性软管中并穿过具有设定成提供所需粘合剂厚度的开口的模具。

[0050] 通常,使用挤出膜模具将根据本发明的组合物涂布至合适基底上;例如,使用接触式涂布模具或滴涂模具。然后,涂布的可固化组合物可以任选地在线固化或者其可以任选地在稍后的时间固化。例如,可以冷却涂布的组合物并卷绕成卷以供稍后固化。或者,可以将配混挤出物抽吸成例如绳状或棒状的形式,以供稍后再熔融、再混合并涂布至基底上并固化。

[0051] 涂布的可固化组合物可以通过在辐射下暴露而固化,所述辐射例如电子束、 γ 射线或光化辐射(即,紫外线和/或可见光)。市售的电子束固化装置(例如得自例如特拉华州维明顿的能源科学公司(EnergySciences Incorporated, Wilmington, Delaware)的那些)适用于进行固化步骤。固化所述可固化组合物以形成压敏粘合剂所需的通常电子束剂量的范围为约1兆德拉(Mrad)至约20兆德拉(Mrad)、更通常为约2Mrad至约15Mrad。

[0052] 可以使用光化辐射源来固化根据本发明的可固化组合物。光化辐射的可用波长将通常至少取决于双(卤代甲基)三嗪交联剂和I型光引发剂的吸收分布曲线。所述光化辐射的波长范围通常为约250纳米至约400纳米,但可能使用在此范围之外的波长。能量剂量通常为约100毫焦耳/ cm^2 至约5000毫焦耳/ cm^2 、更通常为约500毫焦耳/ cm^2 至约3000毫焦耳/ cm^2 ,但也可使用其他的量。可用的光化辐射源包括例如闪光灯、低压力汞灯、中等压力汞灯、激光器、发光二极管和微波驱动灯(microwave driven lamp)。这种系统可得自马里兰州盖瑟斯堡的FusionUV系统公司(Fusion UV Systems, Inc., Gaithersburg, Maryland),其可以具有H型或D型灯泡。

[0053] 在实践根据本发明的方法的过程中,通常将所述组合物涂布至基底上。例如,所述基底可以为膜、泡沫、机织纤维网或非织造料片。合适的基底包括例如为聚合物、玻璃、陶瓷、金属和它们的组合的材料。所述基底可以呈任何合适的形式,例如片材、幅材或三维物体。在至少部分地固化所述可固化组合物之前,可以将所述基底设置在惰性气氛或真空中。基底的选择可以影响可固化组合物和/或压敏粘合剂的形成。例如,虽然当基底为金属薄片、非织造物、或聚合物膜时,组分a)与组分b)的重量比通常在范围15:85至35:65内,但当基底为聚合物泡沫时,组分a)与组分b)的重量比通常在范围35:65至65:35内。

[0054] 特别可用的基底为带材背衬。合适的带材背衬包括取向和非取向的聚合物膜、编织和非织造物、金属箔和聚合物泡沫。

[0055] 带材背衬可以由各种材料制作,所述材料包括(但不限于)聚乙烯、聚丙烯、纤维素、聚酯、聚丙烯酸类和聚酰亚胺。

[0056] 在根据本发明的粘合剂制品的一个实施例(图1中所示)中,所述粘合剂制品100包括具有第一主表面120的基底110和粘接至所述第一主表面120的根据本发明的第一压敏粘合剂130。在一些实施例中,第一压敏粘合剂130以可脱开的方式粘接于基底100(即,基底100为隔离衬片),而在其他实施例中,第一压敏粘合剂130持久粘接于基底100。

[0057] 压敏粘合剂组合物还可以被制作成粘合剂无基材胶带,其中压敏粘合剂组合物的层被涂布至一个或两个隔离衬片上。合适的隔离衬片包括(但不限于)已用脱模剂例如有机硅处理过的聚合物膜和纸张。因此,第一压敏粘合剂130可以以可脱开的方式粘接于隔离衬片160。

[0058] 在另一个实施例(示于图 2)中,粘合剂制品 200 包括第一主表面 120 的基底 110 和粘接至所述第一主表面 120 的根据本发明的第一压敏粘合剂 130。第二压敏粘合剂 135 粘接于与基底 110 的第一主表面 120 相背的第二主表面 125。第一和第二压敏粘合剂 130、135 以可脱开的方式粘接于各自的隔离衬片 160、165。

[0059] 隔离衬片上的涂布的可固化组合物随后可以至少部分地固化并且所述被涂布衬片卷绕成卷。所述卷随后退绕,所述组合物被涂覆至表面,并且移除隔离衬片以允许组合物粘接至另外的表面。或者,所述衬片上被涂布的可固化组合物可以被涂覆至所需表面,并随后取决于衬片的类型和固化方法,在存在或不存在衬片的情况下在表面上固化。此外,通过将组合物涂覆至一个基底、清除所述衬片、将第二基底粘接至所述组合物并至少部分地固化在所提供基底之间的组合物(所述基底中至少一者对用于固化的辐射类型是透明的),衬片上的可固化组合物可以用于连接两个基底。

[0060] 通过以下非限制性实例进一步说明本发明的目的和优点,但这些实例中所述的具体材料及其用量,以及其他条件和细节不应视为对本发明进行不当限定。

[0061] 实例

[0062] 除非另外指明,否则在实例及本说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均为以重量计。

[0063] 实例中所用的材料示于表 1 (下表)。

[0064]

表 1

缩写	说明	商品名称	供应商
1446A	含有 60%乙烯和 6.6%亚乙基降冰片烯的 EPDM 聚合物, 门尼粘度为 10 (ML 1+4 (125°C)), 并且重均分子量(Mw)为约 105,000 克/摩尔。	KELTAN 1446A	路易斯安那州巴吞鲁日的 DSM 弹性体公司 (DSM Elastomers of Baton Rouge, Louisiana)
V2504	含有 58%乙烯和 4.7%亚乙基降冰片烯的 EPDM 聚合物, 门尼粘度为 25 (ML 1+4 (125°C)), 并且 Mw 为约 174,000 克/摩尔。	VISTALON 2504	德克萨斯州休斯敦的埃克森美孚公司(Exxon Mobil Corporation of Houston, Texas)
V6505	含有 57%乙烯和 9.2%亚乙基降冰片烯的 EPDM 聚合物, 门尼粘度为 53 (ML 1+4 (125°C))。	VISTALON 6505	埃克森美孚公司(Exxon Mobil Corporation)
V7001	含有 73%乙烯和 5.0%亚乙基降冰片烯的 EPDM 聚合物, 门尼粘度为 60 (ML 1+4 (125°C))。	VISTALON 7001	埃克森美孚公司(Exxon Mobil Corporation)
K1200A	含有 49%乙烯的 EPM 聚合物, 门尼粘度为 2.5 (ML 1+4 (125°C)), 并且 Mw 为约 84,000 克/摩尔。	KELTAN 1200A	DSM 弹性体公司(DSM Elastomers)
PA1305	含有 49%的乙烯残余物的 EPM 聚合物	PA 1305	DSM 弹性体公司(DSM Elastomers)
ES5400	烃增粘剂树脂, 重均分子量(Mw)为约 400 克/摩尔, 软化点为 103°C, 并且玻璃化转变温度为约 50°C。	ESCOREZ 5400	埃克森美孚公司(Exxon Mobil Corporation)
R1094	烃类增粘剂树脂, Mw 为约 850 克/摩尔, 软化点为 95°C, 并且玻璃化转变温度为约 40°C。	REGALREZ 1094	田纳西州金斯波特的伊士曼化学公司 (Eastman Chemical of Kingsport, Tennessee)
222B	加工油; 用作增塑剂。	NYFLEX 222B	瑞典斯德哥尔摩的尼纳斯 AB 公司(Nynas AB, Stockholm, Sweden)
SR454	乙氧基化的(3)三甲基丙烷三丙烯酸酯; 低粘度、三官能的丙烯酸酯单体, 分子量为 428。	SR 454	宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司 (Sartomer Co. of Exton, Pennsylvania)
TRIAZ1	2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基)-1,3,5-三嗪, 交联剂		可根据美国专利 No. 4,330,590 (Vesley)制备
TRIAZ2	2,4-双(三氯甲基)-6-(3,4-二甲氧基)-1,3,5-三嗪, 交联剂		可根据美国专利 No. 4,330,590 (Vesley)制备
PI1	2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮, 光引发剂	Irgacure 651	纽约州塔里敦的汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals of Tarrytown, New York)
EPDM	乙烯丙烯双烯 M 类橡胶; 硬度测量器硬度为 60, 测量 2 英寸×5 英寸×0.059 英寸(5cm×13cm×0.15cm)	阳离子 No. RZW07-015	密歇根州沃伦的扎特科夫密封和包装公司 (Zatkoff Seals & Packings, Warren, Michigan)

[0065]

缩写	说明	商品名称	供应商
EPDM/PP	SANTOPRENE 201-55 (乙烯丙烯双烯 M 类橡胶 (EPDM) 和聚丙烯的热塑性硫化产品) 面板, 测量 2 英寸×5 英寸×0.084 英寸 (5cm×13cm×0.21cm)	阳离子 No. RZW07-016	扎特科夫密封和包装公司 (Zatkoff Seals & Packings)
SS	18 规格不锈钢, 光亮退火抛光。	不锈钢 304	俄亥俄州费尔菲尔德的化仪公司 (ChemInstruments, Inc., Fairfield, Ohio)
PP	聚丙烯面板, 测量 2 英寸×5 英寸×0.084 英寸 (5cm×13cm×0.21cm)	变形杆菌均聚物聚丙烯	宾夕法尼亚州里丁的跨骏工程塑料产品美国公司 (QUADRANT Engineering Plastics Products USA, Inc., Reading, Pennsylvania)
TPO	热塑性聚丙烯面板; 测量 4 英寸×6 英寸×0.125 英寸 (10cm×15cm×0.3cm)	HIFAX ETA-3131 热塑性烯烃树脂	荷兰南荷兰的鹿特丹利安德巴塞尔工业公司 (LyondellBasell Industries of Rotterdam, South-Holland, The Netherlands)。
PE	化学处理过的透明聚酯膜, 厚度为 0.002 英寸 (50 微米)	HOSTAPHAN 3SAB 有机硅可粘接膜	南卡罗莱纳州格里尔的三菱聚酯膜给公司 (Mitsubishi Polyester Film, Incorporated, Greer, SC)。
9775	粘合剂无基材胶带, 具有在聚涂布牛皮纸衬片的一侧上的丙烯酸压敏粘合剂, 并且粘合剂厚度为 0.005 英寸 (0.13mm) 且衬片厚度为 0.0042 英寸 (0.11mm)	3M 粘合剂无基材胶带 9775	明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, Minnesota)
9816DC	3.5 密耳厚 (89 微米) 双面涂布的、白色聚酯膜载体, 具有在 74lb (34kg) 牛皮纸衬片上的橡胶粘合剂	3M 粘合剂无基材胶带 9816DC	3M 公司
ADCHEM 5000M	双面涂布的通用型胶带产品, 具有橡胶基粘合剂和 0.013mm (0.0005 英寸) 厚的聚酯载体。	ADCHEM 5000M 双面涂布胶带	纽约州里弗黑德的阿德化学公司 (Adchem Corporation, Riverhead, New York)

[0066] 试验方法

[0067] 90° 角剥离粘接强度测试

[0068] 如 ASTM 国际标准 D3330 中的方法 F 所述,用 0.5 英寸 × 8 英寸 (1.3cm × 20cm) 试样和 IMASS SP-2000 滑动 / 剥离试验机 (得自马萨诸塞州阿科德的 IMASS 公司 (IMASS, Inc., Accord, Massachusetts)) 以 12 英寸 / 分钟 (305mm/min) 的剥离速率进行 90° 角剥离粘接强度评估。通过用 2.0kg (4.5lb.) 的橡胶辊在胶带上滚动 4 次将样品粘接到测试面板上。测试面板包括 EPDM、EPDM/PP、PP、SS 和 TPO。在测试面板上于受控环境室内某个保压时间之后进行剥离测试。基于 3 个复制品,从面板上移除带材所需的平均剥离粘接力以盎司记录,并以牛顿 / 分米 (N/dm) 表示。

[0069] 70℃ 静态剪切力测试

[0070] 静态剪切力强度的评估如 ASTM 国际标准 (D3654, 工序 A) 所述用 1/2 英寸 × 1 英寸 (1.3cm × 2.5cm) 试验样本和 500g 负载在设定为 70℃ 的烘箱内部进行。测试面板为不锈钢 (“SS”)。失效时间以分钟记录。如果 10,000 分钟后没有观察到失效,则停止测试并记录 10,000+ 分钟的数值。

[0071] 实例 1-8 和比较例 A-B

[0072] 通过混合 EPDM 弹性体与低分子量 EPM 聚合物 (K1200A) 来制备粘合剂样品。粘合剂样品也包括氢化的烃增粘剂 (ES5400) 和增塑剂 (222B)。TRIAZ1、SR454 和 IRG651 作为固化剂被包括。粘合剂样品组成记录于表 2 (下表)。

[0073]

表 2

粘合剂 样本	EPDM 聚合物	EPDM, 份数	K-1200A, 份数	ES5400, 份数	222B, 份数	PI1, 份数	TRIAZI, 份数	SR454, 份数
A	K1446A	100	0	100	10	0.48	0.3	0.0
1	K1446A	85	15	100	10	0.48	0.3	2.5
2	K1446A	70	30	100	10	0.48	0.3	2.5
3	K1446A	55	45	100	10	0.48	0.3	2.5
4	K1446A	40	60	100	10	0.48	0.3	2.5
5	K1446A	25	75	100	10	0.48	0.3	2.5
B	K1446A	0	100	100	10	0.48	0.3	2.5
6	V2504	25	75	100	10	0.48	0.3	2.5
7	V6505	25	75	100	10	0.48	0.3	2.5
8	V7001	25	75	100	10	0.48	0.3	2.5

[0074] 对于各粘合剂样品,将所有成分放入玻璃广口瓶中并且添加甲苯以提供 25 至 35 固体重量 % 的溶液。所述广口瓶被封盖关闭并放置在辊子上 48 小时 (hrs) 以便混合。然后使用 6- 英寸 (15-cm) 宽刮刀式涂胶机将所得粘合剂溶液涂布到 PE 膜背衬的处理侧。设置涂布间隙,以便在 160 °F (71°C) 的空气循环烘箱中干燥 10 分钟至 15 分钟后提供厚度为

0.051mm (0.002 英寸) 粘合剂。随后,干燥粘合剂膜在空气中以传送带速度 3m/min 在汞灯下方通过两次而固化,该汞灯配备有 400 瓦特 / 英寸 (157 瓦特 /cm) Fusion UV Systems D 灯泡 (型号 DRS-120UVPROCESSOR, 得自马里兰州盖瑟斯堡的 Fusion UV 系统公司 (FusionUV Systems, Inc. of Gaithersburg, Maryland))。在此条件下,用得自弗吉尼亚州斯特林 (Sterling, Virginia) 的 EIT 公司 (EIT, Inc., Sterling, Virginia) 的 EIT POWERPUCK 测得 3000mJ/cm² 的总 UVA 能量。所得粘合剂带材的粘合剂侧由隔离衬片覆盖,并且保存在受控环境室 (23℃ 和 50% 相对湿度) 中直至测试。

[0075] 使用 EPDM 作为基底,根据 90° 角剥离粘接强度测试来测试各粘合剂带材。使用不锈钢作为基底,还根据 70℃ 静态剪切力测试来测试各粘合剂带材。结果汇总于表 3 (下表中)。

[0076] 表 3

[0077]

	粘合剂 样本	90°剥离粘接于 EPDM (N/dm)			70°静态剪切力 强度, 分钟
		30 分钟保压	24 小时保压	72 小时保压	
比较例 A	A	14	34	49	10,000+
实例 1	1	28	56	57	10,000+
实例 2	2	25	55	59	10,000+
实例 3	3	27	63	62	10,000+
实例 4	4	33	87	114	10,000+
实例 5	5	35	110	89	10,000+
比较例 B	B	39	44	30	23
实例 6	6	48	137	114	10,000+
实例 7	7	40	82	116	10,000+
实例 8	8	37	91	87	1481

[0078] 实例 9-15 和比较例 C-D

[0079] 根据粘合剂样品 1 的工序制备的粘合剂样品 9-15 和 C-D, 组成变化如表 4 (下表) 记录。

[0080] 表 4

[0081]

粘合剂 样本	V2504, 份数	K-1200A, 份数	R1094, 份数	PII, 份数	TRIAZ1, 份数	SR454, 份数
C	100	0	100	0.48	0.3	5.0
9	75	25	100	0.48	0.3	5.0
10	50	50	100	0.48	0.3	5.0
11	35	65	100	0.48	0.3	5.0
12	25	75	100	0.48	0.3	5.0
13	15	85	100	0.48	0.3	5.0
14	10	90	100	0.48	0.3	5.0
15	25	75	100	0.00	0.6	0.0
D	25	75	100	0.48	0.0	5.0

[0082] 粘合剂样品被涂布在 PE 膜背衬上,并随后如实例 1 中那样涂布、固化和干燥。所得粘合剂带材随后使用 EPDM 基底根据 90° 角剥离粘接强度测试进行测试并且使用 500g 重量的不锈钢基底进行 70℃ 静态剪切力测试。测试结果记录于表 5 (下表) 中。

[0083] 表 5

[0084]

	粘合剂 样本	90°剥离粘接于 EPDM, N/dm			70℃ 静态剪切力 强度, 分钟
		30 分钟保压	24 小时保压	72 小时保压	
比较例 C	C		27	46	10,000+
实例 9	9		39	45	10,000+
实例 10	10		33	54	10,000+
实例 11	11		88	83	10,000+
实例 12	12	35	100	104	10,000+
实例 13	13		84	94	2,406
实例 14	14		60	83	213
实例 15	15	35	77	76	10,000+
比较例 D	D				8

[0085] 实例 16-20

[0086] 实例 16-20 按照实例 12 中所用的工序制备,不同的是所用固化剂的量和固化条件改变。对于这些实例,基于 100 份 EPDM 和 EPM 聚合物,TRIAZ1、PII 和 SR454 的量分别被增加至 0.6 份、0.96 份和 10 份。

[0087] 实例 16-19 通过 UV 辐照固化并且通过改变在 Fusion UV 处理器上的传送带速度来

改变 UV 能量。

[0088] 在用有机硅隔离衬片覆盖样品的粘合剂侧之后,通过在氮气氛下使涂布膜 PE 背衬穿来自马萨诸塞州维明顿的能源科学公司 (EnergySciences, Inc. of Wilmington, Massachusetts) 的 ELECTOCURTAINCB-300 电子束系统并且 PE 膜侧靠近辐照源,实例 20 使用电子束 (EB) 辐照来固化。EB 机器在 230keV 下操作并且使用 12MRad 的剂量。

[0089] 使用 EPDM 作为基底,根据 90° 角剥离粘接强度测试来测试各粘合剂带材。使用不锈钢作为基底,还根据 70°C 静态剪切力测试来测试各粘合剂带材。测试结果和固化条件记录于表 6 (下表) 中。

[0090] 表 6

[0091]

	UVA 能量或 EB 剂量	90°剥离粘接于 EPDM, N/dm			70°C 静态剪切 力强度, 分钟
		30 分钟保压	24 小时保压	72 小时保压	
实例 16	600mJ/cm ²	47	154	74	745
实例 17	1000mJ/cm ²	40	120	96	10,000+
实例 18	1500mJ/cm ²	40	128	96	10,000+
实例 19	3000mJ/cm ²	39	71	73	10,000+
实例 20	12 毫拉德	66	97	102	10,000+

[0092] 实例 21-24

[0093] 还在多层泡沫带材构造中评估粘合剂样品 9-12。泡沫带材中的芯层为 914 微米 (36 密耳) 厚泡沫片材,所述泡沫片材如专利公布 W02007/149851A1 (Daniels 等人) 的第 28 页 - 第 30 页所述那样制备。粘合剂样品 9 至 12 的粘合剂膜在隔离衬片之间以 50 微米 (2 密耳) 厚度涂布并且如实例 1 中那样固化。然后,将粘合剂层合至泡沫芯的两侧并且所得泡沫带材的一侧粘接于厚度 0.08mm (0.003 英寸) 的铝箔背衬。将所得粘合剂带材放入 70°C 烘箱一小时以确保多个层之间的良好粘接。在冷却之后,泡沫带材的另一侧被层合至 PP 和 TP0 面板并且经受 90° 剥离粘接强度测试。所用粘合剂和层合至 PP 和 TP0 基底的含粘合剂泡沫带材实例 (实例 21 至 24) 的剥离性能记录于表 7 中。在表 7 中,“af”是指粘合失效,“fs”是指泡沫开裂并且 “fs/af”是指粘合失效和泡沫开裂的组合。

[0094]

表 7

	粘合剂 样本	90°剥离粘接于 PP, N/dm			90°剥离粘接于 TPO, N/dm		
		20 分钟保压	1 小时保压	24 小时保压	20 分钟保压	1 小时保压	24 小时保压
实例 21	9	453 (fs/af)	228 (af)	552 (fs)	581 (fs)		
实例 22	10	523 (fs/af)	565 (fs)		539 (fs)		
实例 23	11	378 (af)	525 (fs)		544 (fs)		
实例 24	12	397 (af)	338 (af)	527 (fs)	493 (fs/af)	541 (fs)	

[0095] 比较例 E-G 和实例 25-27

[0096] 粘合剂样品 25-27 如表 8 所记录那样混配并且使用双螺杆共转挤出机 ZSK-30 (新泽西州拉姆齐的沃纳和佛莱特雷公司 (Werner &Pfleiderer Corp. of Ramsey, New Jersey)) 来挤出。挤出机圆筒温度设定为 275 °F (135℃)。通过打开的端口手动将组合物的所有成分送入挤出机中。然后,使它们在挤出机中在挤出机出口关闭的情况下以 300rpm 的螺杆速

度混合物 4 分钟。然后,将螺杆速度降低至 100rpm 并且打开挤出机出口以允许通过滴涂模具将粘合剂涂布在 PE 膜的底漆侧上。将涂布的粘合剂膜的厚度控制在 127 微米(5 密耳)处。

[0097]

表 8

粘合剂 样本	EPDM 聚合物	增粘剂	EPDM, 份数	EPM, 份数	增粘剂, 份数	222B, 份数	PII, 份数	TRIAZ2, 份数	SR454, 份数
25	V2504	ES5400	25	75	100	10	0.48	0.3	7.0
26	V2504	R1094	25	75	100	0	0.48	0.3	7.0
27	V2504	R1094	25	75	100	0	0.48	0.3	7.0

[0098] 在冷却之后,按照与实例 1 所述相同固化工序,使用 3000mJ/cm² 的总 UVA 能量通过 UV 辐照固化粘合剂样品。

[0099] 根据 90° 角剥离粘接强度测试, 评估三种市售带材(比较例 E-G) 的剥离粘接强度。在比较例 E(9775)、比较例 E(9816DC) 和比较例 F(ADCHEM 5000M) 中, 首先通过用 2.0kg(4.51b.) 橡胶辊将无基材胶带的粘合剂表面朝金属薄片滚动 4 次而将所示粘合剂膜层合至铝面板 (0.08mm 厚), 然后将衬片移除并且评估所得粘合剂 / 金属薄片制品。

[0100] 使用 EPDM、EPDM/PP 和 SS 基底通过 90° 剥离粘接强度测试以及通过 70℃ 静态剪切力测试, 测试实例 25-27 和比较例 E-G。在 23℃ 下 24 小时之后测试一组样品, 并且在 70℃ 下 7 天之后测试第二组。结果记录于表 9 (如下) 中。

[0101]

表 9

	粘合剂 样本	90°剥离粘接于 EPDM ₁ N/dm		90°剥离粘接于 EPDM /PP ₃ N/dm		90°剥离粘接于 SS ₃ N/dm		70℃静态剪切力, 分钟
		24 小时保压	7 天 70℃保压	24 小时保压	7 天 70℃保压	24 小时保压	7 天 70℃保压	
实例 25	25	111	123	56	73	178	260	693
实例 26	26	88	139	65	110	67	322	7,982
实例 27	27	68	150	59	93	84	400	10,000+
比较例 E	9775	37	35	72	63	182		3,054
比较例 F	9816DC	50	57	26	39	171		1
比较例 G	ADCHEM 5000M	11	20	2	20			2

[0102] 本文所提及的所有专利和出版物据此全文以引用方式并入本文。除非另外指明，否则本文给出的所有实例均被认为是非限制性的。在不脱离本发明的范围和精神的条件

下,本领域的技术人员可对本发明进行各种修改和更改,并且应当理解,本发明不应不当地受限于本文所述的示例性实施例。

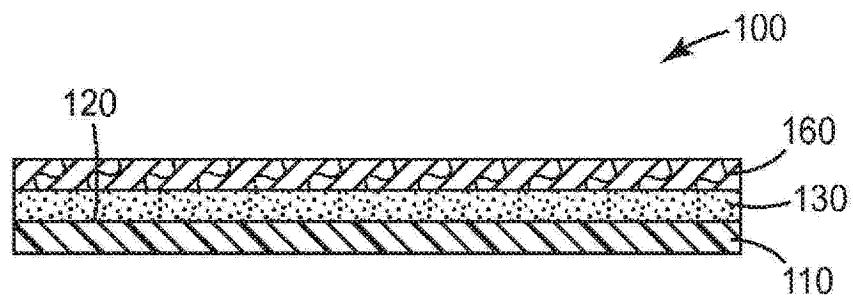


图 1

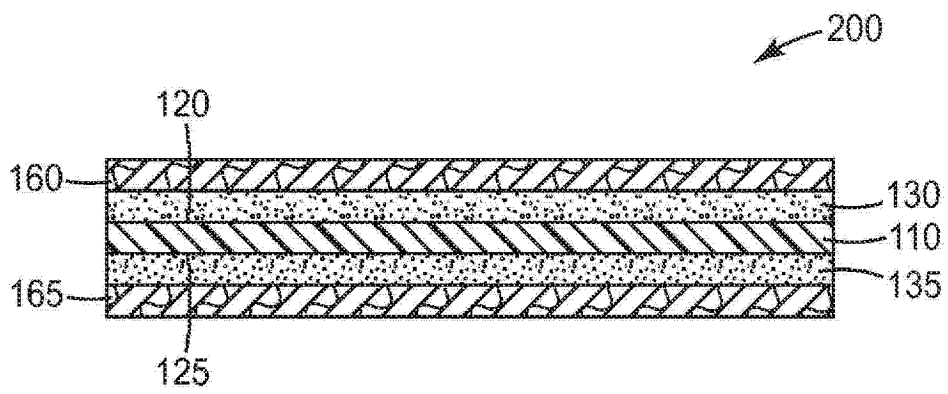


图 2