



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112384585 B

(45) 授权公告日 2022. 10. 04

(21) 申请号 201980042779.4

罗伯特·D·魏德

(22) 申请日 2019.06.25

马克·E·纳皮尔拉瓦

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112384585 A

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

(43) 申请公布日 2021.02.19

专利代理师 李博

(30) 优先权数据
62/690,837 2018.06.27 US

(51) Int.Cl.
C09J 7/38 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01)
C09J 153/02 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.12.24

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2019/055344 2019.06.25

WO 9014397 A1, 1990.11.29
US 6277488 B1, 2001.08.21
CN 104379667 A, 2015.02.25
DE 10259965 A1, 2004.07.15
CN 104342056 A, 2015.02.11

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/003123 EN 2020.01.02

(73) 专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

审查员 武娟娟

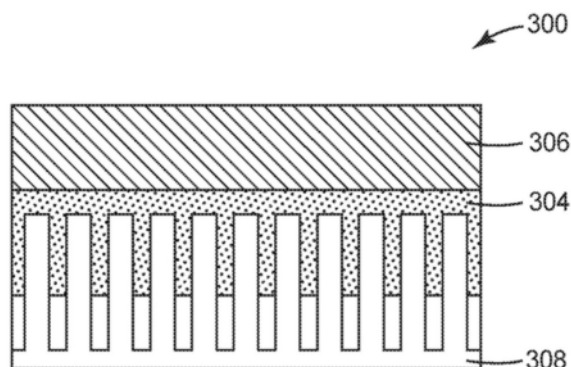
(72) 发明人 托马斯·Q·查斯特

权利要求书2页 说明书25页 附图2页

(54) 发明名称
粘合剂组合物、组件及其方法

(57) 摘要

本发明描述了粘合剂组合物,该粘合剂组合物包含:嵌段共聚物组分,该嵌段共聚物组分包含中间嵌段链段和多个末端嵌段链段,每个末端嵌段链段包括聚苯乙烯;(甲基)丙烯酸类功能添加剂,该(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有50°C至160°C的玻璃化转变温度;第一增粘剂,该第一增粘剂与中间嵌段链段相容并且包括烃;以及第二增粘剂,该第二增粘剂与末端嵌段链段相容并且包括聚苯醚。这些组合物可用于提供可熔融加工、显示出耐高温性并且有效地粘结到低表面能基底的压敏粘合剂。



1. 一种粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含:
以相对于所述组合物的总重量为30重量%至60重量%的量存在的嵌段共聚物组分,所述嵌段共聚物组分包含中间嵌段链段和多个末端嵌段链段,每个末端嵌段链段包括聚苯乙烯;
(甲基)丙烯酸类功能添加剂,所述(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有50°C至160°C的玻璃化转变温度;
第一增粘剂,所述第一增粘剂与所述中间嵌段链段相容并且包括烃;以及
第二增粘剂,所述第二增粘剂与所述末端嵌段链段相容并且包括聚苯醚。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述第一增粘剂具有80°C至160°C的软化点温度。
3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述第二增粘剂具有100°C至230°C的软化点温度。
4. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述聚苯醚具有300g/mol至50,000g/mol的数均分子量。
5. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有1000g/mol至300,000g/mol的重均分子量。
6. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述嵌段共聚物组分包括苯乙烯二嵌段共聚物、苯乙烯三嵌段共聚物和苯乙烯星形嵌段共聚物中的两种或更多种的混合物。
7. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类功能添加剂为第一(甲基)丙烯酸类功能添加剂,并且所述组合物还包含玻璃化转变温度为-60°C至25°C的第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂。
8. 根据权利要求7所述的组合物,其中所述第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有200,000g/mol至1,500,000g/mol的重均分子量。
9. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述组合物包括发泡组合物。
10. 根据权利要求9所述的组合物,其中所述发泡组合物包含中空玻璃微球。
11. 一种带材,所述带材包括:
背衬;以及
压敏粘合剂,所述压敏粘合剂设置在所述背衬上并且由根据权利要求1-10中任一项所述的组合物构成。
12. 一种粘结组件,所述粘结组件包括:
基底;以及
压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层设置在所述基底上并且由根据权利要求1-10中任一项所述的组合物构成。
13. 根据权利要求12所述的粘结组件,其中所述基底包括低表面能基底。
14. 一种制备粘结组件的方法,所述方法包括:
将根据权利要求1-10中任一项所述的组合物加热至足以获得聚合物熔体的温度;
将所述聚合物熔体设置到基底上;以及
冷却所述聚合物熔体和所述基底以引起所述组合物的微相分离并获得所述粘结组件。
15. 一种制备包装的粘合剂的方法,所述方法包括:

将根据权利要求1-10中任一项所述的组合物加热至足以获得聚合物熔体的温度；
将所述聚合物熔体设置到剥离表面上；以及
冷却所述聚合物熔体和剥离表面以引起所述组合物的微相分离并获得所述包装的粘合剂。

粘合剂组合物、组件及其方法

技术领域

[0001] 本文描述了粘合剂组合物、粘合剂组件及其制备和使用方法。所提供的粘合剂组合物特别可用于压敏粘合剂中。

背景技术

[0002] 压敏粘合剂(“PSA”)是在室温下通常为粘性的并且可通过施加轻压而粘附到基底表面的粘合剂。不需要溶剂、水或热量来活化粘合剂。

[0003] 压敏粘合剂的特性描述于《聚合物科学和工程百科全书》,第13卷,威利国际科学出版社(纽约,1988年)(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol.13, Wiley-Interscience Publishers (New York, 1988))和《聚合物科学和技术百科全书》,第1卷,国际科学出版社(纽约,1964年)(Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.1, Interscience Publishers (New York, 1964))中。常规地,压敏粘合剂符合D_{ONATAS} S_{ATAS}的《压敏粘合剂技术手册》,第2版,第172页,1989年(D_{ONATAS} S_{ATAS}, H_{ANDBOOK OF PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE TECHNOLOGY}, 2nd ed., p. 172 (1989))中描述的Dahlquist标准。该标准将压敏粘合剂定义为在其工作温度下(例如,在15°C至35°C范围内的温度下)一秒蠕变柔量大于 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{达因}$ 的粘合剂。

[0004] 压敏粘合剂可通过将弹性体和合适的增粘剂诸如松香酯配混来制备。已知的弹性体包括苯乙烯嵌段共聚物,该苯乙烯嵌段共聚物包含聚合玻璃态苯乙烯嵌段和聚合橡胶态嵌段(例如,聚异戊二烯)。在环境温度下,苯乙烯嵌段和橡胶态嵌段微相分离成离散但连接的域,以产生热可逆的弹性体结构。辐射状苯乙烯嵌段共聚物是苯乙烯嵌段共聚物的子集,其中弹性体具有多臂结构而不是线性结构。

[0005] 增粘剂的添加可将苯乙烯嵌段共聚物从弹性材料转化成粘弹性材料。给定的增粘剂可与玻璃态嵌段、橡胶态嵌段相容(即,可混溶),或至少部分地与这两种类型的嵌段相容。选择性相容性使得给定的增粘剂在添加到苯乙烯嵌段共聚物中时能够改变微相分离结构的橡胶态或玻璃态域的特性。

发明内容

[0006] 在压敏粘合剂中使用微相分离的嵌段共聚物的一个缺点是在其在高温下易丧失抗剪切性。这些粘合剂的最高工作温度可通过提高玻璃态嵌段的软化温度来延长。这可通过添加末端嵌段增粘剂来实现,该末端嵌段增粘剂提高苯乙烯域的玻璃化转变温度,同时对橡胶态域的玻璃化转变温度具有最小影响。如国际专利公布W000/24840(Kobe等人)中所述,聚苯醚(PPE)低聚物可用作此类末端嵌段增粘剂以增加苯乙烯嵌段共聚物PSA的耐温性。

[0007] 然而,仍然需要一种可熔融加工、显示出耐高温性并强力粘附到低表面能基底(诸如由热塑性聚烯烃制成的基底)的压敏粘合剂。

[0008] 据发现,低分子量、高 T_g 低聚丙烯酸酯增粘剂(HTG)可改善基于丙烯酸酯和基于嵌

段共聚物的压敏粘合剂对低表面能基底的粘附性,如通过它们在剪切或剪切蠕变测试中对这些基底的保持力所反映的。所提供的粘合剂组合物将HTG改性的SBC粘合剂与PPE末端嵌段增粘结合在一起。结果是具有优异的低表面能粘附性、良好的耐热性和优异的能量耗散的可熔融分配的微相分离的PSA。

[0009] 从熔体加工这些压敏粘合剂的能力使得它们高度可用于粘结到由聚烯烃制成的模塑制品,并且尤其是具有极端表面特征的那些,诸如图1所示的带肋模塑部件。可熔融加工的粘合剂可被加热以流入此类带肋结构内的间隙中,并且然后冷却以提供高粘结强度,否则使用常规的平坦粘合剂片材无法实现该粘结强度。

[0010] 在一个方面,提供了一种粘合剂组合物。所述组合物包含:嵌段共聚物组分,所述嵌段共聚物组分包含中间嵌段链段和多个末端嵌段链段,每个末端嵌段链段包括聚苯乙烯;(甲基)丙烯酸类功能添加剂,所述(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有50°C至160°C的玻璃化转变温度;第一增粘剂,所述第一增粘剂与所述中间嵌段链段相容并且包括烃;以及第二增粘剂,所述第二增粘剂与所述末端嵌段链段相容并且包括聚苯醚。

[0011] 在第二方面,提供了一种带材,所述带材包括:背衬;以及压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层设置在所述背衬上并且由所述粘合剂组合物构成。

[0012] 在第三方面,提供了一种粘结组件,所述粘结组件包括:低表面能基底;以及压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层设置在所述低表面能基底上并且由所述粘合剂组合物构成。

[0013] 在第四方面,提供了一种制备粘结组件的方法,所述方法包括:将所述粘合剂组合物加热至足以获得聚合物熔体的温度;将所述聚合物熔体设置到基底上;以及冷却所述聚合物熔体和所述基底以引起所述组合物的微相分离并获得所述粘结组件。

附图说明

[0014] 图1为与所提供的粘合剂组合物一起使用的带肋塑料基底的透视图;

[0015] 图2-图3为基于所提供的粘合剂组合物的带粘合剂背衬的带材的侧正视图;并且

[0016] 图4为粘结组件的局部侧视图,其中所提供的粘合剂组合物用于将图1的基底粘附到不同的基底。

[0017] 在说明书和附图中重复使用的参考符号旨在表示本公开的相同或类似的特征结构或元件。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均属于本发明的范围之内并符合本发明的原理的精神。这些图可不按比例绘制。

[0018] 定义

[0019] 如本文所用:

[0020] “环境温度”意指在25°C的温度下;

[0021] “氨基”是指包含具有孤对(-NHR)的碱性氮原子的化学基团,并且可以是伯化学基团或仲化学基团;

[0022] “平均”通常是指数量平均,但当涉及粒径时,也表示数量平均或体积平均;

[0023] “与...相容”意指可与...混溶或可与...溶解;

[0024] “固化”是指暴露于呈任何形式的辐射、加热,或允许其经历导致硬化或粘度增加的物理或化学反应;

[0025] “固化起始温度”是指这样的温度,在该温度以上,可固化组合物中的给定固化剂

- 在可固化组合物中诱导固化,如通过差示扫描量热法以+10°C/ 分钟的扫描速率所测量的;
- [0026] “完全固化”是指固化至足以使固化材料用于其预期应用的程度;
- [0027] 除非另外指明,否则“卤素”基团是指氟、氯、溴、碘或砷原子;
- [0028] “烃”是指包含碳和氢原子的分子或官能团;
- [0029] “部分固化”意指固化至可测量但不足以使固化材料用于其预期应用的程度;
- [0030] “粒径”表示颗粒的最大横向尺寸;
- [0031] “聚合物”是指具有至少一个重复单元的分子,并且可包括共聚物;并且
- [0032] 如本文所用,与如本文所定义分子或有机基团结合的“取代的”是指其中所含的一个或多个氢原子被一个或多个非氢原子取代的状态。

具体实施方式

[0033] 现在将参考本发明所公开的主题的各种实施方案。虽然本发明所公开的主题将结合所列举的权利要求来描述,但应当理解,示例性主题不旨在将权利要求限制于本发明所公开的主题。

[0034] 除非上下文清楚地指明,否则术语“一”、“一个”或“该”用于包括一个或多个。除非另外指明,否则术语“或”用于指非排他性的“或”。表述“A 和B中的至少一者”具有与“A、B或者A和B”相同的含义。此外,应当理解,本文所用且未以其他方式定义的措辞或术语仅用于描述而不具有限制性。部分标题的任何使用均旨在有助于文档的理解且不应解释为是限制性的;与部分标题相关的信息可在该部分内或外出现。

[0035] 本公开提供了粘合剂组合物、包含压敏粘合剂组合物的制品以及制备此类粘合剂组合物和制品的方法。此类粘合剂组合物可适用于例如压敏粘合剂组合物。

[0036] 粘合剂组合物可适用于带材产品,包括具有和不具有背衬的带材产品,以及其中粘合剂组合物设置到一个或多个制品上的粘结组件。粘合剂产品可为单面或双面的。粘合剂组合物可作为大致均匀厚度的层或作为成型的粘合剂结构存在,以有利于粘结到粗糙或不规则形状的基底表面或者提供其他功能优点。

[0037] 粘合剂组合物可通过将粘合剂组合物加热至高温,并且然后冷却以提供压敏粘合剂而以熔体形式加工。衍生自这些组合物的压敏粘合剂有利地不含将妨碍粘合剂的后续再加工的任何永久性化学交联。

[0038] 有利地,所提供的粘合剂组合物可包含零或仅痕量的挥发性有机溶剂。在一个优选的实施方案中,粘合剂组合物在粘结到基底时不需要使用任何挥发性有机溶剂。

[0039] 一般来讲,粘合剂组合物包含与(甲基)丙烯酸类功能添加剂混合的具有橡胶态和玻璃态链段的嵌段共聚物。该组合物还包含两种不同的增粘剂,第一增粘剂基于与中间嵌段链段相容的烃,并且第二增粘剂基于与末端嵌段链段相容的聚苯醚。

[0040] 关于所提供的粘合剂组合物的细节可见于下面的小节中。

[0041] 嵌段共聚物组分

[0042] 所提供的粘合剂组合物包含嵌段共聚物组分。嵌段共聚物组分可为单一嵌段共聚物或者两种或更多种嵌段共聚物的混合物。嵌段共聚物组分中的至少一种嵌段共聚物为包含橡胶态嵌段(或低 T_g 嵌段)和两种或更多种玻璃态嵌段(或高 T_g 嵌段)的苯乙烯嵌段共聚物。

[0043] 在粘合剂的工作温度下,嵌段共聚物组分微相分离成有序的纳米级域,该纳米级域包括橡胶态嵌段域和玻璃态嵌段域。该有序结构为嵌段共聚物组分提供有用且独特的物理特性。当微相分离时,这些共聚物形成显示出显著剪切强度的弹性、尺寸上稳定的固体。与交联橡胶不同,它们的材料能够随温度可逆地熔化和再硬化。

[0044] 苯乙烯嵌段共聚物通常为通式 $(G-R)_m-G$ 的线性嵌段共聚物,其中G为玻璃态嵌段,R为橡胶态嵌段,并且m为等于至少1的整数。变量m可为1至10、1至5、1至3,或在一些实施方案中,小于、等于或大于1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。在一个优选的实施方案中,线性嵌段共聚物为式 $G-R-G$ 的三嵌段共聚物,其中在式 $(G-R)_m-G$ 中,变量m等于1。

[0045] 另选地,苯乙烯嵌段共聚物可为通式 $(G-R)_n-Y$ 的星形(也称为辐射状或多臂)嵌段共聚物,其中每个R和G与上文定义的相同,n为等于至少3的整数,并且Y为用于形成星形嵌段共聚物的多官能偶联剂的残基。变量n表示星形嵌段共聚物中的臂数,并且可为3至10、3至8、3至6,或在一些实施方案中,小于、等于或大于3、4、5、6、7、8、9或10。

[0046] 在苯乙烯嵌段共聚物的线性嵌段共聚物和星形嵌段共聚物两者的型式,玻璃态嵌段可具有相同或不同的分子量。相似地,如果存在多于一个橡胶态嵌段,则橡胶态嵌段可具有相同或不同的分子量。

[0047] 一般来讲,每个橡胶态嵌段具有低于室温的玻璃化转变温度(T_g)。例如,玻璃化转变温度可低于20°C、低于0°C、低于-10°C或低于-20°C、低于-40°C、低于-60°C,或在一些实施方案中,低于、等于或高于-60°C、-55°C、-50°C、-45°C、-40°C、-35°C、-30°C、-25°C、-20°C、-15°C、-10°C、-5°C、0°C、5°C、10°C、15°C或20°C。可使用本领域已知的常规方法来确定玻璃化转变温度,包括差示扫描量热法或动态力学分析。

[0048] 在线性或星形嵌段共聚物中的每个橡胶态嵌段通常为第一聚合共轭二烯、聚合共轭二烯的氢化衍生物或它们的组合的聚合产物。共轭二烯常常包含4至12个碳原子。共轭二烯包括但不限于丁二烯、异戊二烯、2-乙基丁二烯、1-苯基丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯和3-乙基-1,3-己二烯。

[0049] 每个橡胶态嵌段可为均聚物或共聚物。该橡胶态嵌段通常为聚(丁二烯)、聚(异戊二烯)、聚(2-乙基丁二烯)、聚(1-苯基丁二烯)、聚(1,3-戊二烯)、聚(1,3-己二烯)、聚(2,3-二甲基-1,3-丁二烯)、聚(3-乙基-1,3-己二烯)、聚(乙烯/丙烯)、聚(乙烯/丁烯)、聚(异戊二烯/丁二烯)等。在许多实施方案中,嵌段R为聚丁二烯、聚异戊二烯、聚(异戊二烯/丁二烯)、聚(乙烯/丁烯)或聚(乙烯/丙烯)。

[0050] 每个玻璃态嵌段的玻璃化转变温度通常为至少50°C、至少60°C、至少70°C、至少80°C、至少90°C、至少100°C,或在一些实施方案中,小于、等于或大于50°C、55°C、60°C、65°C、70°C、75°C、80°C、85°C、90°C、95°C或100°C。

[0051] 线性或星形嵌段共聚物中的每个玻璃态嵌段通常为单乙烯基芳族单体的聚合产物。该单乙烯基芳族单体通常包含例如至少8个碳原子,至少10个碳原子,或至少12个碳原子和最多18个碳原子,最多16个碳原子或最多14个碳原子。示例性的第一单乙烯基芳族单体包括但不限于苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、2,4-二乙基苯乙烯、3,5-二乙基苯乙烯、 α -2-甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-异丙基苯乙烯等等。

[0052] 每个玻璃态嵌段可为均聚物或共聚物。玻璃态嵌段可为聚(苯乙烯)、聚(乙烯基

甲苯)、聚(α -甲基苯乙烯)、聚(2,4-二甲基苯乙烯)、聚(乙基苯乙烯)、聚(2,4-二乙基苯乙烯)、聚(3,5-二乙基苯乙烯)、聚(α -2-甲基苯乙烯)、聚(4-叔丁基苯乙烯)、聚(4-异丙基苯乙烯)、它们的共聚物等。

[0053] 在一些实施方案中,该玻璃态嵌段为聚苯乙烯均聚物或衍生自苯乙烯和苯乙烯相容的单体,其为与苯乙烯单体可混溶的混合物的共聚物。在其中玻璃态相为共聚物的大多数情况下,至少50重量百分比的单体单元衍生自苯乙烯。例如,在玻璃态嵌段中至少60重量百分比、至少70重量百分比、至少80重量百分比、至少90重量百分比、至少95重量百分比、至少98重量百分比、至少99重量百分比的单体单元衍生自苯乙烯。

[0054] 玻璃态嵌段可占苯乙烯嵌段共聚物的5重量百分比至50重量百分比。如果玻璃态嵌段的分数太低,则内聚强度可能太低。另一方面,如果玻璃态嵌段的分数太高,则模量可能太高(即,该组合物可能太刚性和/或太弹性),并且所得的组合物将不能有效地浸湿在基底表面上。相对于苯乙烯嵌段共聚物的总重量,苯乙烯共聚物可具有7%至40%、9%至33%、13%至25%或在一些实施方案中小于、等于或大于7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、27%、30%、32%、35%、37%或40%的苯乙烯(或玻璃态嵌段)含量。

[0055] 除了玻璃态嵌段和橡胶态嵌段之外,为星形嵌段共聚物的苯乙烯嵌段共聚物包括多官能偶联剂J。偶联剂通常具有多个碳-碳双键、碳-碳三键或其他可与用于形成星形嵌段共聚物的活性聚合物的碳负离子反应的基团。该多官能偶联剂可以是脂族、芳族、杂环或它们的组合。示例包括但不限于聚乙炔基乙炔、联乙炔、二(甲基)丙烯酸酯(例如,二甲基丙烯酸乙二醇酯)、二乙炔基苯、二乙炔基吡啶和二乙炔基噻吩。其他示例包括但不限于多官能甲硅烷基卤化物(例如四官能甲硅烷基卤化物)、聚环氧化合物、聚异氰酸酯、聚酮、聚酸酐、聚烯烃基和二羧酸酯类。

[0056] 苯乙烯嵌段共聚物的重均分子量通常不大于1,200,000g/mol。如果该重均分子量太高,则共聚物将难以用于制备压敏粘合剂组合物。即,溶液涂覆将需要高浓度的有机溶剂。如果熔融加工,则共聚物由于其高熔融粘度将难以挤出,并且将难以与其他材料共混。相比之下,太低的分子量可导致压敏粘合剂具有不可接受的低内聚强度。

[0057] 重均分子量常常不大于1,000,000g/mol、不大于900,000g/mol、不大于800,000g/mol、不大于600,000g/mol或不大于500,000g/mol。苯乙烯嵌段共聚物的重均分子量通常为至少75,000g/mol、至少100,000g/mol、至少200,000g/mol、至少300,000g/mol或至少400,000g/mol。

[0058] 苯乙烯嵌段共聚物的重均分子量可为75,000g/mol至1,200,000g/mol、100,000g/mol至1,000,000g/mol、100,000g/mol至900,000g/mol、100,000g/mol至500,000g/mol,或在一些实施方案中,小于、等于或大于75,000g/mol;80,000g/mol;85,000g/mol;90,000g/mol;95,000g/mol;100,000g/mol;110,000g/mol;120,000g/mol;130,000g/mol;140,000g/mol;150,000g/mol;160,000g/mol;170,000g/mol;180,000g/mol;190,000g/mol;200,000g/mol;220,000g/mol;240,000g/mol;250,000g/mol;260,000g/mol;280,000g/mol;300,000g/mol;350,000g/mol;400,000g/mol;450,000g/mol;500,000g/mol;600,000g/mol;700,000g/mol;750,000g/mol;800,000g/mol;900,000g/mol;1,000,000g/mol;或1,200,000g/mol。

[0059] 一些苯乙烯嵌段共聚物具有玻璃态嵌段和一种或多种橡胶态嵌段,该玻璃态嵌段为聚苯乙烯,该一种或多种橡胶态嵌段选自聚异戊二烯、聚丁二烯、聚(异戊二烯/丁二烯)、聚(乙烯/丁烯)和聚(乙烯/丙烯)。一些甚至更加特定的苯乙烯嵌段共聚物具有玻璃态嵌段和一种或多种橡胶态嵌段,该玻璃态嵌段为聚苯乙烯,该一种或多种橡胶态嵌段选自聚异戊二烯和聚丁二烯。

[0060] 在一些实施方案中,苯乙烯嵌段共聚物为第一苯乙烯嵌段共聚物,并且嵌段共聚物组分还包含为二嵌段共聚物的第二苯乙烯嵌段共聚物。二嵌段共聚物通常具有单个玻璃态嵌段和单个橡胶态嵌段,并且此处可由化学结构G-R表示。

[0061] 包含二嵌段共聚物可降低压敏粘合剂的粘度和/或提供类似于添加增塑剂时所获得的功能性。一些实施方案中,二嵌段共聚物可增加所得压敏粘合剂组合物的粘着性和低温性能。二嵌段共聚物也可用于调节压敏粘合剂的流动特性。可选择二嵌段的量以提供期望的流动特性,而不会显著地影响压敏粘合剂的内聚强度。

[0062] 当描述第二苯乙烯嵌段共聚物(即,二嵌段共聚物)时,相对于第一苯乙烯嵌段共聚物(例如,三嵌段和星形嵌段共聚物)描述的相同玻璃态嵌段和橡胶态嵌段是适用的。

[0063] 相对于二嵌段共聚物的总重量,二嵌段共聚物中的苯乙烯含量可为10重量%至50重量%、10重量%至40重量%、15重量%至50重量%、15重量%至40重量%、20重量%至50重量%、20重量%至40重量%,或在一些实施方案中,小于、等于或大于10重量%、12重量%、15重量%、17重量%、20重量%、22重量%、25重量%、27重量%、30重量%、32重量%、35重量%、37重量%或40重量%。

[0064] 二嵌段共聚物的重均分子量可为75,000g/mol至250,000g/mol、100,000g/mol至250,000g/mol、125,000g/mol至250,000g/mol、125,000g/mol至200,000g/mol,或在一些实施方案中,小于、等于或大于75,000g/mol;80,000g/mol;85,000g/mol;90,000g/mol;95,000g/mol;100,000g/mol;110,000g/mol;120,000g/mol;130,000g/mol;140,000g/mol;150,000g/mol;160,000g/mol;170,000g/mol;180,000g/mol;190,000g/mol;200,000g/mol;220,000g/mol;240,000g/mol;或250,000g/mol。

[0065] 基于二嵌段共聚物的总重量计,苯乙烯组分可占二嵌段共聚物的1重量百分比至30重量百分比。在一些实施方案中,相对于第二苯乙烯嵌段共聚物的总重量,二嵌段共聚物以1重量%至25重量%、3重量%至15重量%、5重量%至10重量%的量存在,或在一些实施方案中,以小于、等于或大于1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、7重量%、10重量%、12重量%、15重量%、17重量%、20重量%、22重量%或25重量%的量存在。

[0066] 在一些实施方案中,苯乙烯组分包含70重量%至100重量%的星形嵌段共聚物和/或线性嵌段共聚物(例如,线性三嵌段共聚物)和0重量%至30重量%的二嵌段共聚物,70重量%至99重量%的星形嵌段共聚物和/或线性嵌段共聚物和1重量%至30重量%的二嵌段共聚物,70重量%至90重量%的星形嵌段共聚物和/或线性嵌段共聚物和10重量%至30重量%的二嵌段共聚物,75重量%至100重量%的星形嵌段共聚物和/或线性嵌段共聚物和0重量%至25重量%的二嵌段共聚物,75重量%至99重量%的星形嵌段共聚物和/或线性嵌段共聚物和1重量%至25重量%的二嵌段共聚物,75重量%至90重量%的星形嵌段共聚物和/或线性嵌段共聚物和10重量%至25重量%的二嵌段共聚物,80重量%至100重量%的星形嵌段共聚物和/或线性嵌段共聚物和0重量%至20重量%的二嵌段共聚物,80重量%至99

重量%的星形嵌段共聚物和/或线性嵌段共聚物和1重量%至20重量%的二嵌段共聚物,或80重量%至90重量%的星形嵌段共聚物和/或线性嵌段共聚物和10重量%至20重量%的二嵌段共聚物。

[0067] 在许多实施方案中,苯乙烯组分包含70重量%至100重量%的线性三嵌段共聚物和0重量%至30重量%的二嵌段共聚物,70重量%至99重量%的线性三嵌段共聚物和1重量%至30重量%的二嵌段共聚物,70重量%至95重量%的线性三嵌段共聚物和5重量%至30重量%的二嵌段共聚物,70重量%至90重量%的三嵌段共聚物和10重量%至30重量%的二嵌段共聚物。

[0068] 嵌段共聚物组分可以任何合适的量存在于粘合剂组合物中。例如,相对于组合物的总重量,嵌段共聚物组分以30重量%至60重量%、35重量%至55重量%、40重量%至50重量%的量存在,或在一些实施方案中,以小于、等于或大于30重量%、31重量%、32重量%、33重量%、34重量%、35重量%、36重量%、37重量%、38重量%、39重量%、40重量%、41重量%、42重量%、43重量%、44重量%、45重量%、46重量%、47重量%、48重量%、49重量%、50重量%、51重量%、52重量%、53重量%、54重量%、55重量%、56重量%、57重量%、58重量%、59重量%或60重量%的量存在。

[0069] 作为单独或组合使用的苯乙烯组分的合适的材料为可以商品名 KRATON (例如, KRATON D1161P、D1118、D1119和A1535) 从科腾高性能聚合物公司 (Kraton Performance Polymers) (美国得克萨斯州,休斯顿 (Houston, TX, USA)) 商购获得、可以商品名 SOLPRENE (例如, SOLPRENE S-1205) 从达盛 (Dynasol) (美国得克萨斯州,休斯顿 (Houston, TX, USA)) 商购获得、可以商品名 QUINTAC 从瑞翁化学 (Zeon Chemicals) (美国肯塔基州,路易斯维尔 (Louisville, KY, USA)) 商购获得和可以商品名 VECTOR 和 TAIPOLE 从台橡股份有限公司 (TSRC Corporation) (美国路易斯安那州,新奥尔良 (New Orleans, LA, USA)) 商购获得。

[0070] 基于压敏粘合剂的总重量计,压敏粘合剂可包含40重量%至60重量%的苯乙烯组分。如果苯乙烯组分的量太低,则增粘剂含量可能过高,并且组合物的所得 T_g 可能过高(例如,该组合物可以不是压敏粘合剂),尤其是在不存在增塑剂的情况下。如果苯乙烯组分的量太高,该组合物可能具有过高的模量(例如,该组合物可能太刚性和/或太弹性),并且该组合物在施用到基底上时可能不会正确浸湿。

[0071] 相对于压敏粘合剂的总重量,苯乙烯组分的量可为40重量%至60重量%、40重量%至55重量%、40重量%至50重量%、45重量%至60重量%、45重量%至55重量%、50重量%至60重量%,或在一些实施方案中,小于、等于或大于40重量%、41重量%、42重量%、43重量%、44重量%、45重量%、46重量%、47重量%、48重量%、49重量%、50重量%、51重量%、52重量%、53重量%、54重量%、55重量%、56重量%、57重量%、58重量%、59重量%或60重量%。

[0072] 第一(甲基)丙烯酸类功能添加剂

[0073] 该压敏粘合剂组合物包含(甲基)丙烯酸类功能添加剂。该(甲基)丙烯酸类功能添加剂通常为非极性的,但可包含少量的如下所述的极性单体单元。发现这种(甲基)丙烯酸类功能添加剂为粘合剂提供对低表面能基底的高温保持力。该添加剂还可赋予粘合剂“无底漆”特征,其中在与所提供的粘合剂组合物进行粘结之前不需要底漆或粘合增进剂。

[0074] 该功能添加剂由(甲基)丙烯酸类聚合物或任选地两种或更多种(甲基)丙烯酸类

聚合物的混合物构成。在每种情况下,该(甲基)丙烯酸类聚合物可为线性的。每种(甲基)丙烯酸类聚合物可为通过聚合单体混合物而获得的无规共聚物。在一些实施方案中,至少60重量百分比、至少70重量百分比、至少80重量百分比、至少90重量百分比、至少95重量百分比、至少98重量百分比、至少99重量百分比或100重量百分比的单体混合物具有式- (CO) - CR=CH₂的(甲基)丙烯酰基团,其中R为氢或甲基基团。

[0075] 该(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有远高于环境温度的总玻璃化转变温度。该玻璃化转变温度可为60℃至160℃、75℃至120℃、80℃至105℃,或在一些实施方案中,小于、等于或大于50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃、105℃、110℃、115℃、120℃、125℃、130℃、135℃、140℃、145℃、150℃、155℃或160℃。

[0076] 该(甲基)丙烯酸类功能添加剂可为一种或多种已知的高T_g单体的聚合产物。合适的高T_g单体包括但不限于甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、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)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸3,3,5三甲基环己酯以及它们的混合物。

[0077] 相对于用于合成(甲基)丙烯酸类功能添加剂的单体混合物中单体的总重量,一种或多种高T_g单体可以30重量%至100重量%、50重量%至98重量%、70重量%至95重量%的量存在,或在一些实施方案中,以小于、等于或大于30重量%、32重量%、35重量%、37重量%、40重量%、42重量%、45重量%、47重量%、50重量%、52重量%、55重量%、57重量%、60重量%、62重量%、65重量%、67重量%、70重量%、72重量%、75重量%、77重量%、80重量%、82重量%、85重量%、87重量%、90重量%、92重量%、95重量%、97重量%、98重量%或99重量%、或小于或等于100重量%的量存在。

[0078] 除了高T_g单体之外,单体混合物可包括任选的极性单体、任选的低T_g单体、不包含(甲基)丙烯酰基团的任选的乙烯基单体或它们的混合物。这些单体可以任何合适的量提供在单体混合物中,以提供由总T_g表征的聚合功能添加剂。该(甲基)丙烯酸类功能添加剂的总T_g可为50℃至160℃、60℃至150℃、75℃至120℃,或在一些实施方案中,小于、等于或大于50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃、105℃、110℃、115℃、120℃、125℃、130℃、135℃、140℃、145℃、150℃、155℃或160℃。

[0079] 一种或多种任选的低T_g单体为本领域已知的,并且可包括以下标题为“第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂”的小节中所述的任何单体。优选地,该低T_g单体(如果存在)可与(甲基)丙烯酸类功能添加剂中存在的高T_g单体和任何其他组分混溶。将低T_g包含在单体混合物中可用于调节最终聚合的(甲基)丙烯酸类功能添加剂的总T_g。

[0080] 可将一种或多种极性单体混入单体混合物中并聚合以获得(甲基)丙烯酸类功能添加剂。可用的极性单体可具有烯键式不饱和基团加上极性基团,诸如酸性基团或它们的盐、羟基基团、伯酰胺基基团、仲酰胺基基团、叔酰胺基基团或氨基基团。将极性单体引入到功能添加剂中可有利于压敏粘合剂粘附到某些基底。

[0081] 在一些实施方案中,该极性单体为极性(甲基)丙烯酸类单体。该极性丙烯酸类(甲基)丙烯酸类单体可具有酸性基团。此类单体包括烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸以及它们的混合物。具体示例包括丙烯酸、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-甲基丙烷磺酸和乙烯基膦酸。

[0082] 含羟基基团的极性单体包括例如(甲基)丙烯酸羟烷酯(例如,(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯和(甲基)丙烯酸4-羟丁酯)、羟烷基(甲基)丙烯酰胺(例如,2-羟乙基(甲基)丙烯酰胺和3-羟丙基(甲基)丙烯酰胺)、乙氧基化的(甲基)丙烯酸羟乙酯(例如,可以商品名CD570、CD571和CD572从美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的美国沙多玛(Sartomer USA (Exton, PA, USA))商购获得的单体)和芳氧基取代的(甲基)丙烯酸羟烷酯(例如,(甲基)丙烯酸2-羟基-2-苯氧基丙酯)。

[0083] 含伯酰胺基基团的极性单体包括例如(甲基)丙烯酰胺。具有仲酰胺基基团的极性单体包括例如N-烷基(甲基)丙烯酰胺,诸如N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-叔辛基(甲基)丙烯酰胺或N-辛基(甲基)丙烯酰胺。

[0084] 含叔酰胺基基团的极性单体包括例如N-乙基己内酰胺、N-乙基-2-吡咯烷酮、(甲基)丙烯酰基吗啉以及N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺(诸如N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二丙基(甲基)丙烯酰胺和N,N-二丁基(甲基)丙烯酰胺)。

[0085] 具有氨基基团的极性单体包括各种(甲基)丙烯酸N,N-二烷基氨基烷基酯和N,N-二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺。示例包括(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯、N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基丙酯和N,N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺。

[0086] 相对于用于聚合(甲基)丙烯酸类功能添加剂的单体混合物中单体的总重量,任选的极性单体的量可为0.5重量%至12重量%、2重量%至10重量%、0.5重量%至10重量%、3重量%至8重量%,或在一些实施方案中,等于或大于0重量%,或小于、等于或大于0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、0.5重量%、0.6重量%、0.7重量%、0.8重量%、0.9重量%、1重量%、1.1重量%、1.2重量%、1.3重量%、1.4重量%、1.5重量%、1.7重量%、2重量%、2.2重量%、2.5重量%、2.7重量%、3重量%、3.2重量%、3.5重量%、3.7重量%、4重量%、4.5重量%、5重量%、5.5重量%、6重量%、6.5重量%、7重量%、7.5重量%、8重量%、8.5重量%、9重量%、9.5重量%、10重量%、10.5重量%、11重量%、11.5重量%或12重量%。

[0087] 在一些实施方案中,用于形成(甲基)丙烯酸类功能添加剂的单体混合物包含85重量%至100重量%的高 T_g 单体和0重量%至15重量%的极性单体。例如,单体混合物可包含85重量%至99.5重量%的高 T_g 单体和0.5重量%至15重量%的极性单体,85重量%至99重量%的高 T_g 单体和1重量%至15重量%的极性单体,或90重量%至99重量%的高 T_g 单体和1重量%至10重量%的极性单体。对于以上范围中的每一者,百分比都是基于单体混合物中单体的总重量计。

[0088] 在一些实施方案中,该(甲基)丙烯酸类功能添加剂包含85重量%至100重量%的高 T_g 单体和0重量%至15重量%的极性单体。例如,在每种情况下基于单体混合物中单体单元的总重量计,该(甲基)丙烯酸类功能添加剂可包含85重量%至99.5重量%的高 T_g 单体和0.5重量%至15重量%的极性单体,85重量%至99重量%的高 T_g 单体和1重量%至15重量%的极性单体,或90重量%至99重量%的高 T_g 单体和1重量%至10重量%的极性单体。如本文

所用,术语“单体单元”是指单体的聚合型式(即,单体的烯属不饱和基团已经历与其他烯键式不饱和单体的聚合)。

[0089] 任选地,一种或多种不含(甲基)丙烯酸基团的乙烯基单体包含在单体混合物中。任选的乙烯基单体的示例包括但不限于:各种乙烯基醚(例如,乙烯基甲基醚)、乙烯基酯(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。具有极性单体的基团特征的乙烯基单体在本文中被认为是极性单体。

[0090] 有利地,该(甲基)丙烯酸类功能添加剂通常为线性聚合物并且不是交联的。交联的缺乏有利于与压敏粘合剂的苯乙烯组分混合和相容性。

[0091] 在一些实施方案中,该单体混合物包含30重量%至100重量%的高 T_g 单体、0重量%至15重量%的极性单体、0重量%至50重量%的低 T_g 单体和0重量%至15重量%的不包含(甲基)丙烯酸基团的乙烯基单体。在其他实施方案中,该单体混合物包含60重量%至100重量%的高 T_g 单体、0重量%至15重量%的极性单体、0重量%至20重量%的低 T_g 单体和0重量%至10重量%的不包含(甲基)丙烯酸基团的乙烯基单体。在其他实施方案中,该单体混合物包含75重量%至100重量%的高 T_g 单体、0重量%至10重量%的极性单体、0重量%至10重量%的低 T_g 单体和0重量%至5重量%的不包含(甲基)丙烯酸基团的乙烯基单体。类似的组成范围应用于由上述单体混合物聚合而成的(甲基)丙烯酸类功能添加剂。

[0092] 在一些实施方案中,该(甲基)丙烯酸类功能添加剂包含至多100重量百分比的甲基丙烯酸甲酯单体单元。任选地,该添加剂可包含(甲基)丙烯酸异冰片酯单体单元和极性单体单元,诸如(甲基)丙烯酸单体单元或N,N-二甲基丙烯酰胺单体单元的混合物。

[0093] 当单体混合物聚合时,所得的(甲基)丙烯酸类功能添加剂可具有任何合适的分子量。该(甲基)丙烯酸类功能添加剂可具有1,000g/mol至300,000g/mol、10,000g/mol至75,000g/mol、25,000至40,000g/mol的重均分子量(M_w),或在一些实施方案中,具有小于、等于或大于1,000g/mol; 2,000g/mol; 3,000g/mol; 4,000g/mol; 5,000g/mol; 6,000g/mol; 7,000g/mol; 8,000g/mol; 9,000g/mol; 10,000g/mol; 15,000g/mol; 20,000g/mol; 25,000g/mol; 30,000g/mol; 35,000g/mol; 40,000g/mol; 45,000g/mol; 50,000g/mol; 60,000g/mol; 70,000g/mol; 80,000g/mol; 90,000g/mol; 100,000g/mol; 120,000g/mol; 150,000g/mol; 170,000g/mol; 200,000g/mol; 220,000g/mol; 250,000g/mol; 270,000g/mol; 或300,000g/mol的重均分子量。

[0094] 可用的(甲基)丙烯酸类功能添加剂可以商品名ELVACITE(例如 ELVACITE 2008C、E2013、E2043和E4402)从田纳西州哥多华的璐彩特国际公司(Lucite International Inc., Cordova, TN)商购获得。该(甲基)丙烯酸类功能添加剂也可使用任何已知的合成方法制备。合适的方法包括例如自由基聚合方法,诸如在共同未决的国际专利申请IB2017/057845(Chastek 等人)中描述的那些。

[0095] 该(甲基)丙烯酸类功能添加剂的量应相对于粘合剂组合物的总重量以合适的量存在。如果量太低,则该组合物在宽范围的基底(例如,具有多种表面能值的基底)上可能不具有足够的保持力,具体地讲,在升高的温度下。另一方面,如果量太高,则该组合物可具有过高的玻璃化转变温度。即,全部组合物可能过于玻璃态而不能用作压敏粘合剂。

[0096] 存在于粘合剂组合物中的(甲基)丙烯酸类功能添加剂的量应足以具有一定效果,

但不应大到使得添加剂相与粘合剂组合物的其余部分分离并使性能劣化。相对于粘合剂组合物的总重量,该(甲基)丙烯酸类功能添加剂通常为1重量%至12重量%、2重量%至8重量%、3重量%至6重量%,或在一些实施方案中,小于、等于或大于1重量%、1.5重量%、2重量%、2.5重量%、3重量%、3.5重量%、4重量%、4.5重量%、5重量%、5.5重量%、6重量%、6.5重量%、7重量%、7.5重量%、8重量%、8.5重量%、9重量%、9.5重量%、10重量%、10.5重量%、11重量%、11.5重量%或12重量%。

[0097] 第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂

[0098] 所提供的粘合剂组合物任选地包含第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂。该第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有相对于粘合剂组合物的嵌段共聚物组分而言高的极性。已发现这种极性改善了粘合剂在粘结到特定基底时的耐湿性。在一些实施方案中,该第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂本身可为压敏粘合剂组合物。

[0099] 其中耐湿性是有益的应用包括粘结到例如机动车清漆膜、家庭油漆诸如乳胶漆、以及趋于吸收水分的吸湿基底。在一些实施方案中,该第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂的极性性质通过从粘结界面的吸走水分来改善粘附性。对于某些基底,可能不需要这种添加剂,但对于所提供的粘合剂组合物,这种添加剂可拓宽合适基底的范围。

[0100] 在各种实施方案中,该第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂为低 T_g 单体的混合物的无规共聚物。该无规共聚物可具有远低于环境温度的总玻璃化转变温度。该玻璃化转变温度可为-60℃至25℃、-55℃至10℃、-50℃至0℃,或在一些实施方案中,小于、等于或大于-60℃、-55℃、-50℃、-45℃、-40℃、-35℃、-30℃、-25℃、-20℃、-15℃、-10℃、-5℃、0℃、5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃或35℃。合适的低 T_g 单体包括某些(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸杂烷基酯、以及芳基取代的丙烯酸烷基酯和芳氧基取代的丙烯酸烷基酯。

[0101] 可用的低 T_g (甲基)丙烯酸烷基酯单体包括具有含至少4个碳原子的直链烷基基团的甲基丙烯酸烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯的具体示例包括但不限于丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸2-甲基丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸4-甲基-2-戊酯、丙烯酸2-甲基己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸正癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异十三烷酯、丙烯酸正十八烷基酯、丙烯酸异硬脂酰酯和丙烯酸正十二烷酯。

[0102] 低 T_g 单体还包括具有至少3个碳原子、至少4个碳原子或至少6个碳原子和至多30个或更多碳原子、至多20个碳原子、至多18个碳原子、至多16个碳原子、至多12个碳原子或至多10个碳原子的(甲基)丙烯酸杂烷基酯单体。具体的(甲基)丙烯酸杂烷基酯包括例如丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯和(甲基)丙烯酸四氢呋喃酯。(甲基)丙烯酸杂烷基酯单体还包括芳基取代的丙烯酸烷基酯或芳氧基取代的丙烯酸烷基酯,包括丙烯酸2-联苯己酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯和丙烯酸2-苯乙酯。

[0103] 在这种情况下,由极性单体获得的共聚物可具有200,000g/mol至1,500,000g/mol、300,000g/mol至900,000g/mol、500,000g/mol至900,000g/mol的重均分子量,或在一些实施方案中,具有小于、等于或大于200,000g/mol;300,000g/mol;400,000g/mol;500,000g/mol;600,000g/mol;700,000g/mol;800,000g/mol;900,000g/mol;1,000,000g/mol;

1,100,000g/mol;1,200,000g/mol;1,300,000g/mol;1,400,000g/mol;或 1,500,000g/mol 的重均分子量。

[0104] 在用于聚合第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂的低 T_g 单体的混合物中可包含各种其他单体,其中保持上述 T_g 和分子量特性。例如,丙烯酸可以少量添加以提供具有改善的耐湿性的粘合剂。

[0105] 与第一(甲基)丙烯酸类功能添加剂相比,存在于粘合剂组合物中的第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂的量通常较小。相对于粘合剂组合物的总重量,如果存在,该第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂可以0.5重量%至10重量%、1重量%至7重量%、2重量%至4重量%的量存在,或在一些实施方案中,以小于、等于或大于0.5重量%、0.6重量%、0.7重量%、0.8重量%、0.9重量%、1重量%、1.1重量%、1.2重量%、1.5重量%、1.7重量%、2重量%、2.5重量%、3重量%、3.5重量%、4重量%、4.5重量%、5重量%、5.5重量%、6重量%、6.5重量%、7重量%、7.5重量%、8重量%、8.5重量%、9重量%、9.5重量%或10重量%的量存在。

[0106] 烃增粘剂

[0107] 所提供的粘合剂组合物包含与橡胶态中间嵌段链段相容并包括烃的第一增粘剂。

[0108] 该第一增粘剂与苯乙烯嵌段共聚物的橡胶态嵌段相容,并且可为脂族烃增粘剂、萘烯增粘剂、萘烯酚醛增粘剂或它们的混合物。该烃增粘剂优选地与嵌段共聚物组分的橡胶态嵌段相容,但不与其玻璃态嵌段相容。当以合适的量掺入到粘合剂组合物中时,烃增粘剂的添加可改善粘合剂组合物对低表面能基底的粘附性。

[0109] 该增粘剂与橡胶态嵌段的相容性可通过测量增粘剂对橡胶态嵌段的玻璃化转变温度的影响来确定。如果增粘剂是相容的,则其通常将提高橡胶态嵌段的玻璃化转变温度。增粘剂诸如烃增粘剂、萘烯增粘剂和萘烯酚醛增粘剂趋于与橡胶态嵌段特别相容。

[0110] 可用的烃增粘剂包括脂族烃树脂。在一些实施方案中,该脂族烃是完全氢化的。烃增粘剂的示例包括但不限于可以商品名ARKON(例如,ARKON P140和ARKON P125)从德国埃施波恩的荒川化学欧洲有限公司(Arakawa Europe GmbH,Eschborn,Germany)商购获得、可以商品名REGALREZ(例如,REGALREZ 1126)从田纳西州金斯波特的伊士曼化工有限公司(Eastman Chemical Co.,Kingsport,TN)商购获得、可以REGALITE(例如,REGALITE 1125)从伊士曼化工有限公司商购获得、可以商品名ESCOREZ(例如,ESCOREZ 5615、5320、1315、1304、5637 和5340)从得克萨斯州斯普林的埃克森美孚化工公司(ExxonMobil Chemical Company, Spring, TX)商购获得、可以商品名OPPERA(例如,OPPERA PR 100A)从埃克森公司商购获得、可以商品名NEVTAC(例如,NEVTAC 115)从宾夕法尼亚州匹兹堡的内维尔化学公司(Neville Chemical Company,Pittsburgh,PA)商购获得、可以商品名H-REZ(例如,H-REZ C9 125H)从佛罗里达州迈阿密的纽卜特贸易公司(NUROZ LLC, Miami,FL)商购获得、可以商品名ALPHATAC(例如,ALPHATACK 115)从新泽西州尤英的卡罗尔公司(R.E.Carroll,Inc.,Ewing,NJ)商购获得、可以商品名RESINALL(例如,RESINALL 1030和1030A)从北卡罗莱那州塞文的Resinall公司(Resinall Corporation,Severn,NC)商购获得和可以商品名FUCLEAR(FUCLEAR FP-125和FP-100)从中国台湾台北的联超实业股份有限公司(United Performance Materials Corporation,Taiwan,China)商购获得的那些。

[0111] 其他合适的烃增粘剂包括萘烯。萘烯包括聚萘烯(例如, α -萘烯基树脂、 β -萘烯基

树脂和柠檬烯基树脂)。萘烯的示例包括可以商品名 CLEARON (例如, CLEARON P150和P135) 从日本广岛的安原化学株式会社 (Yasuhara Chemical Company, Ltd., Hiroshima, Japan) 商购获得的那些。

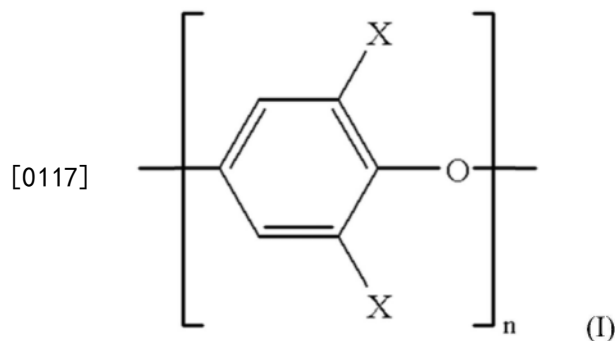
[0112] 其他合适的第一增粘剂包括萘烯酚醛树脂, 也称为萘烯酚醛增粘剂或萘烯酚醛。示例性萘烯酚醛包括但不限于可以商品名 YS POLYESTER (例如, POLYESTER T115、T160、T130、S145和G150) 从日本广岛的安原化学株式会社商购获得的那些。

[0113] 该烃增粘剂可具有80°C至160°C、100°C至150°C、115°C至145°C的软化点, 或在一些实施方案中, 具有小于、等于或大于80°C、85°C、90°C、95°C、100°C、105°C、110°C、115°C、120°C、125°C、130°C、135°C、140°C、145°C、150°C、155°C或160°C的软化点。在一些实施方案中, 该烃增粘剂为脂族聚合物, 以提供与橡胶态嵌段期望的相容性, 并且提供与玻璃态嵌段相容性的最小化。

[0114] 相对于粘合剂组合物的总重量, 存在于粘合剂组合物中的第一增粘剂的量可为15重量%至50重量%、20重量%至45重量%、25重量%至40重量%, 或在一些实施方案中, 小于、等于或大于15重量%、16重量%、17重量%、18重量%、19重量%、20重量%、21重量%、22重量%、23重量%、24重量%、25重量%、26重量%、27重量%、28重量%、29重量%、30重量%、31重量%、32重量%、33重量%、34重量%、35重量%、36重量%、37重量%、38重量%、39重量%、40重量%、41重量%、42重量%、43重量%、44重量%、45重量%、46重量%、47重量%、48重量%、49重量%或50重量%。如果该量过高, 则所得组合物的玻璃化转变温度可能太高, 以致于它不能用作压敏粘合剂。然而, 如果该量过低, 则模量可能过高, 并且组合物可能不会在基底表面上充分浸湿。

[0115] 聚苯醚增粘剂

[0116] 所提供的粘合剂组合物还包含第二增粘剂, 该第二增粘剂与玻璃态末端嵌段链段相容并且包括苯基醚聚合物诸如聚苯醚或聚亚苯基氧化物。在一些实施方案中, 该苯基醚聚合物包含如下结构I所示的重复单元:



[0118] 其中每个X独立地为一价取代基, 该一价取代基选自: 氢、卤素、烃基、在卤素原子与苯基核之间具有至少两个碳原子的卤代氢基、烃氧基、以及在卤素原子与苯基核之间具有至少两个碳原子的卤代烃氧基。在一些实施方案中, 每个X为甲基基团。

[0119] 在一些实施方案中, 该苯基醚聚合物为在苯氧基单元上不具有任何取代基并且其中键不位于对位的聚苯醚。

[0120] 通过提高嵌段共聚物组分的玻璃态嵌段的玻璃化转变温度, 包含聚苯醚树脂可显著提高粘合剂的工作温度。该聚苯醚树脂具有在允许树脂与玻璃态嵌段共聚物组分相容的范围内的 T_g 和分子量。合适的聚苯醚树脂可以商品名SA90和SA120从沙特阿拉伯利雅德的

沙特基础工业公司(Sabir, Riyadh, Saudi Arabia)商购获得。

[0121] 该聚苯醚树脂可为增粘剂提供100℃至230℃、120℃至220℃、135℃至175℃的软化点,或在一些实施方案中,小于、等于或大于100℃、105℃、110℃、115℃、120℃、125℃、130℃、135℃、140℃、145℃、150℃、155℃、160℃、165℃、170℃、175℃、180℃、185℃、190℃、195℃、200℃、205℃、210℃、215℃、220℃、225℃和230℃的软化点。

[0122] 聚苯醚树脂可具有1,000g/mol至25,000g/mol、2,000g/mol至10,000g/mol、4,000g/mol至8,000g/mol的重均分子量(M_w),或在一些实施方案中,小于、等于或大于1,000g/mol;1,200g/mol;1,500g/mol、1,700g/mol;2,000g/mol;2,500g/mol;3,000g/mol;3,500g/mol;4,000g/mol;4,500g/mol;5,000g/mol;5,500g/mol;6,000g/mol;6,500g/mol;7,000g/mol;7,500g/mol;8,000g/mol;8,500g/mol;9,000g/mol;9,500g/mol;10,000g/mol;11,000g/mol;12,000g/mol;13,000g/mol;14,000g/mol;15,000g/mol;16,000g/mol;17,000g/mol;18,000g/mol;19,000g/mol;20,000g/mol;21,000g/mol;22,000g/mol;23,000g/mol;24,000g/mol;25,000g/mol;30,000g/mol;35,000g/mol;40,000g/mol;45,000g/mol;或50,000g/mol的重均分子量。

[0123] 该第二增粘剂可部分地或完全地由一种或多种聚苯醚树脂构成。存在于粘合剂组合物中的第二增粘剂的量通常小于第一增粘剂的量,并且相对于粘合剂组合物的总重量,可为1重量%至15重量%、2重量%至10重量%、4重量%至8重量%,或在一些实施方案中,小于、等于或大于1重量%、1.5重量%、2重量%、2.5重量%、3重量%、3.5重量%、4重量%、4.5重量%、5重量%、5.5重量%、6重量%、6.5重量%、7重量%、7.5重量%或8重量%。

[0124] 聚苯醚树脂可通过任何已知的方法制备。合适的制备方法描述于美国专利3,306,874(Hay);3,306,875(Hay);3,257,357(Stamatoff);和3,257,358(Stamatoff)。

[0125] 另外的任选添加剂

[0126] 在所提供的粘合剂组合物中可包含其他填料以提供功能性和装饰性特征。

[0127] 在一些实施方案中,粘合剂组合物为发泡组合物。该发泡粘合剂可通过将物理发泡剂、化学发泡剂或低密度填料混入粘合剂组合物中来制备。可用的低密度填料包括例如中空玻璃微球。

[0128] 发泡粘合剂组合物不仅减轻重量,而且在其中粘合剂必须适形于粗糙或不规则形状的表面的应用中可能是有利的。

[0129] 粘合剂组件

[0130] 在一个示例性实施方案中,带粘合剂背衬的带材示于图2中并由标号100指代。带粘合剂背衬的带材100包括背衬102和由所提供的粘合剂组合物制成的压敏粘合剂104。如图所示,压敏粘合剂104作为延伸跨过并直接接触背衬102的层存在。有利地,在背衬102与压敏粘合剂104之间不需要或不存底漆层。

[0131] 背衬102可由任何已知的适用于带材背衬的材料制成。适用于背衬102的材料包括由聚烯烃制成的聚合物泡沫和固体膜,该聚烯烃诸如聚乙烯(包括高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯和线性超低密度聚乙烯)、聚丙烯和聚丁烯;乙烯共聚物诸如聚氯乙烯(增塑的和未增塑的两者)和聚乙酸乙烯酯;烯烃共聚物,诸如乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和乙烯/丙烯共聚物;丙烯酸类聚合物和共聚物;聚氨酯;以及它们的组合。如果背衬102为泡沫,则其可为开孔泡沫或闭

孔泡沫。另外,背衬102可由粘性或非粘性材料制成。

[0132] 图3示出了双面带材200,其包括设置在背衬202的与第二压敏粘合剂 204b的侧面相对的侧面上的第一压敏粘合剂204a。例如,当将两个不同的基底彼此粘结时,可适当地使用这种双面构造。第二压敏粘合剂204b可由与第一压敏粘合剂204a相同的粘合剂或不同的粘合剂制成。

[0133] 所提供的粘合剂组合物是可熔融加工的,使得它们能够用于粘结到具有不平坦表面的基底。这种应用由图4中所示的粘结组件300例示。粘结组件300示出了插置在第一基底306与第二基底308之间的压敏粘合剂304,其中第二基底308是具有多个凸起肋的模制部件,如图1所示。

[0134] 如图所示,压敏粘合剂304部分地填充第二基底308的肋之间的腔,从而允许更大的粘结表面积和改善的总粘结强度。这可通过将粘合剂组合物以熔融形式设置到第二基底308上、允许熔体渗透到带肋结构中、并且然后冷却粘合剂组合物以引起粘合剂组合物的微相分离并获得压敏粘合剂 304来实现。然后,压敏粘合剂304可粘附到第一基底306。任选地,第二基底308的腔可完全填充有压敏粘合剂304。

[0135] 上述步骤的顺序可与上述不同。例如,可以熔融形式将粘合剂组合物设置在第一基底306与第二基底308之间,将第一基底306和第二基底308 压制在一起,并且使粘合剂组合物冷却以直接形成粘结组件300。另选地,可将粘合剂组合物设置在第二基底308与一次性剥离衬垫(此处未示出) 之间,将第二基底308和剥离衬垫压制在一起,并且然后使粘合剂组合物冷却以形成压敏粘合剂304。稍后,可将压敏粘合剂304从剥离衬垫剥离并粘附到第一基底306,以形成粘结组件300。

[0136] 在一些实施方案中,粘合剂组合物具有拓扑结构化表面。拓扑结构化表面可用于提供例如粘合剂组合物层,该粘合剂组合物层的厚度根据其在基底上的位置而变化。

[0137] 拓扑结构化表面可包括设置在原本为平面的表面上的凸起或凹陷的阵列。凸起或凹陷区域在性质上可为连续的或离散的。凸起或凹陷可在整个拓扑结构化表面上随机化,或根据具有彼此规则间隔开的特征的预定复制图案设置。这种类型的图案包括直线图案和六边形图案。

[0138] 通过将粘合剂组合物从聚合物熔体中设置到拓扑结构化的剥离表面上,并且然后冷却该组合物以将粘合剂压印成拓扑结构化表面,从而使粘合剂组合物具有拓扑结构化的表面。有利地,此类粘合剂可为可以这种构型运输和/或储存的压敏粘合剂。随后可在使用之前将压敏粘合剂从剥离表面剥离。

[0139] 上述方法仅为示例性的,并且通过将粘合剂组合物放置成与适当成型的工具接触,可使用使粘合剂组合物平滑化或成型的其他方法。如果需要,粘合剂组合物可在其设置在剥离表面或基底上之后、在其微相分离之后或两者之后被平滑化、压印或以其他方式成型。

[0140] 在上述实施方案中,使用自动化方法将粘合剂组合物作为热熔融PSA 施加到基底上。自动化方法包括使用机械臂以连续或不连续的方式将PSA 熔体涂覆到基底上。

[0141] 涂覆的粘合剂组合物的应用是非常多样的,并且可包括用于波纹形材料、地板、层压体、泡沫、多孔织物、包装材料、装订、一次性产品诸如尿布和卫生产品、器具、箱和纸盒密封、鞋制造、电线、线捆和线束的粘结解决方案。

[0142] 第一基底206和第二基底208中的任一者或两者可由低表面能材料诸如热塑性聚烯烃制成。合适的基底可具有任何合适的尺寸或形状。在一种可用的应用中,基底为清漆涂层,诸如低表面能清漆涂层,如可设置在航空航天或汽车外表面上。

[0143] 尽管不旨在进行限制,但如下提供了进一步的示例性实施方案。

[0144] 1. 一种粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含:嵌段共聚物组分,所述嵌段共聚物组分包含中间嵌段链段和多个末端嵌段链段,每个末端嵌段链段包括聚苯乙烯;(甲基)丙烯酸类功能添加剂,所述(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有50°C至160°C的玻璃化转变温度;第一增粘剂,所述第一增粘剂与所述中间嵌段链段相容并且包括烃;以及第二增粘剂,所述第二增粘剂与所述末端嵌段链段相容并且包括聚苯醚。

[0145] 2. 根据实施方案1所述的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有60°C至150°C的玻璃化转变温度。

[0146] 3. 根据实施方案2所述的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有75°C至120°C的玻璃化转变温度。

[0147] 4. 根据实施方案1-3中任一项所述的组合物,其中所述第一增粘剂具有80°C至160°C的软化点温度。

[0148] 5. 根据实施方案4所述的组合物,其中所述第一增粘剂具有100°C至150°C的软化点温度。

[0149] 6. 根据实施方案5所述的组合物,其中所述第一增粘剂具有115°C至145°C的软化点温度。

[0150] 7. 根据实施方案1-6中任一项所述的组合物,其中所述第二增粘剂具有100°C至230°C的软化点温度。

[0151] 8. 根据实施方案7所述的组合物,其中所述第二增粘剂具有120°C至220°C的软化点温度。

[0152] 9. 根据实施方案8所述的组合物,其中所述第二增粘剂具有135°C至170°C的软化点温度。

[0153] 10. 根据实施方案1-9中任一项所述的组合物,其中所述聚苯醚具有300g/mol至50,000g/mol的数均分子量。

[0154] 11. 根据实施方案10所述的组合物,其中所述聚苯醚具有1000g/mol至20,000g/mol的数均分子量。

[0155] 12. 根据实施方案11所述的组合物,其中所述聚苯醚具有1500g/mol至2500g/mol的数均分子量。

[0156] 13. 根据实施方案1-12中任一项所述的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有1000g/mol至300,000g/mol的重均分子量。

[0157] 14. 根据实施方案13所述的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有10,000g/mol至75,000g/mol的重均分子量。

[0158] 15. 根据实施方案14所述的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有25,000g/mol至40,000g/mol的重均分子量。

[0159] 16. 根据实施方案1-15中任一项所述的组合物,其中所述嵌段共聚物组分包括苯乙烯二嵌段共聚物、苯乙烯三嵌段共聚物和苯乙烯星形嵌段共聚物中的两种或更多种的混

合物。

[0160] 17. 根据实施方案1-16中任一项所述的组合物,其中所述中间嵌段链段包括聚异戊二烯、聚丁二烯、聚(乙烯/丁烯)、聚(乙烯/丙烯)、聚异丁烯或者它们的共聚物或混合物。

[0161] 18. 根据实施方案1-17中任一项所述的组合物,其中所述嵌段共聚物组分具有7重量%至40重量%的平均苯乙烯含量。

[0162] 19. 根据实施方案18所述的组合物,其中所述嵌段共聚物组分具有9重量%至33重量%的苯乙烯含量。

[0163] 20. 根据实施方案19所述的组合物,其中所述嵌段共聚物组分具有13重量%至25重量%的苯乙烯含量。

[0164] 21. 根据实施方案1-20中任一项所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述嵌段共聚物组分以30重量%至60重量%的量存在。

[0165] 22. 根据实施方案21所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述嵌段共聚物组分以35重量%至55重量%的量存在。

[0166] 23. 根据实施方案22所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述嵌段共聚物组分以40重量%至50重量%的量存在。

[0167] 24. 根据实施方案1-23中任一项所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述第一增粘剂以15重量%至50重量%的量存在。

[0168] 25. 根据实施方案24所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述第一增粘剂以20重量%至45重量%的量存在。

[0169] 26. 根据实施方案25所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述第一增粘剂以25重量%至40重量%的量存在。

[0170] 27. 根据实施方案1-26中任一项所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述第二增粘剂以1重量%至15重量%的量存在。

[0171] 28. 根据实施方案27所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述第二增粘剂以2重量%至10重量%的量存在。

[0172] 29. 根据实施方案28所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述第二增粘剂以4重量%至8重量%的量存在。

[0173] 30. 根据实施方案1-29中任一项所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述(甲基)丙烯酸类功能添加剂以1重量%至12重量%的量存在。

[0174] 31. 根据实施方案30所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述(甲基)丙烯酸类功能添加剂以2重量%至8重量%的量存在。

[0175] 32. 根据实施方案31所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述(甲基)丙烯酸类功能添加剂以3重量%至6重量%的量存在。

[0176] 33. 根据实施方案1-32中任一项所述的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类功能添加剂为第一(甲基)丙烯酸类功能添加剂,并且所述组合物还包含玻璃化转变温度为-60°C至25°C的第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂。

[0177] 34. 根据实施方案33所述的组合物,其中所述第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有-55°C至10°C的玻璃化转变温度。

[0178] 35. 根据实施方案34所述的组合物,其中所述第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂具

有-50℃至0℃的玻璃化转变温度。

[0179] 36. 根据实施方案33-35中任一项所述的组合物,其中所述第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有200,000g/mol至1,500,000g/mol的重均分子量。

[0180] 37. 根据实施方案36所述的组合物,其中所述第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有300,000g/mol至900,000g/mol的重均分子量。

[0181] 38. 根据实施方案37所述的组合物,其中所述第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂具有500,000g/mol至900,000g/mol的重均分子量。

[0182] 39. 根据实施方案33-38中任一项所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂以0.5重量%至10重量%的量存在。

[0183] 40. 根据实施方案39所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂以1重量%至7重量%的量存在。

[0184] 41. 根据实施方案40所述的组合物,其中相对于所述组合物的总重量,所述第二(甲基)丙烯酸类功能添加剂以2重量%至4重量%的量存在。

[0185] 42. 根据实施方案1-41中任一项所述的组合物,其中所述组合物包括发泡组合物。

[0186] 43. 根据实施方案42所述的组合物,其中所述发泡组合物包含中空玻璃微球。

[0187] 44. 根据实施方案1-43中任一项所述的组合物,其中所述粘合剂组合物为微相分离的。

[0188] 45. 根据实施方案1-44中任一项所述的组合物,其中所述粘合剂组合物不含任何化学交联。

[0189] 46. 根据实施方案1-45中任一项所述的组合物,其中所述粘合剂组合物为压敏粘合剂。

[0190] 47. 一种带材,所述带材包括:背衬;以及压敏粘合剂,所述压敏粘合剂设置在所述背衬上并且由根据实施方案1-46中任一项所述的组合物构成。

[0191] 48. 根据实施方案47所述的带材,其中所述背衬包含泡沫。

[0192] 49. 根据实施方案47或48所述的带材,其中所述压敏粘合剂为第一压敏粘合剂并且还包含第二压敏粘合剂,所述第二压敏粘合剂设置在所述背衬的与第一压敏粘合剂的侧面相对的侧面上。

[0193] 50. 根据实施方案47-49中任一项所述的带材,其中所述第二压敏粘合剂包含与所述第一压敏粘合剂相同的粘合剂组合物。

[0194] 51. 一种粘结组件,所述粘结组件包括:基底;以及压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层设置在所述基底上并且由根据实施方案1-46中任一项所述的组合物构成。

[0195] 52. 根据实施方案51所述的粘结组件,其中所述基底包括低表面能基底。

[0196] 53. 根据实施方案52所述的粘结组件,其中所述低表面能基底包含热塑性烯烃。

[0197] 54. 根据实施方案52或53所述的粘结组件,其中所述低表面能基底包括清漆涂层。

[0198] 55. 根据实施方案52或53所述的粘结组件,其中所述低表面能基底包括多个凸起肋。

[0199] 56. 根据实施方案51-53中任一项所述的粘结组件,其中所述基底包括电线、线束或它们的组合。

[0200] 57. 根据实施方案51-56中任一项所述的粘结组件,其中所述粘结组件在所述基底

与所述压敏粘合剂层之间不含任何底漆层。

[0201] 58. 一种制备粘结组件的方法,所述方法包括:将根据实施方案1至46中任一项所述的组合物加热至足以获得聚合物熔体的温度;将所述聚合物熔体设置到基底上;以及冷却所述聚合物熔体和所述基底以引起所述组合物的微相分离并获得所述粘结组件。

[0202] 59. 根据实施方案58所述的方法,其中所述基底包括多个凸起肋。

[0203] 60. 根据实施方案58或59所述的方法,其中所述基底包括低表面能表面。

[0204] 61. 一种制备包装的粘合剂的方法,所述方法包括:将根据实施方案1至46中任一项所述的组合物加热至足以获得聚合物熔体的温度;将所述聚合物熔体设置到剥离表面上;以及冷却所述聚合物熔体和所述基底以引起所述组合物的微相分离并获得所述包装的粘合剂。

[0205] 62. 根据实施方案61所述的方法,其中所述剥离表面具有拓扑结构化表面,由此所述组合物在从所述剥离表面剥离时显示出互补的拓扑结构化表面。

[0206] 63. 根据实施方案58-62中任一项所述的方法,其中所述聚合物熔体根据预定图案设置到所述基底或所述剥离表面上。

[0207] 64. 根据实施方案63所述的方法,其中所述预定图案包括不连续的图案。

[0208] 65. 根据实施方案58-64中任一项所述的方法,其中所述组合物在设置到剥离表面或所述基底上之后被平滑化、压印或以其他方式成型。

[0209] 66. 根据实施方案65所述的方法,其中在所述组合物微相分离之后,使用加热工具使所述组合物平滑化、压印或以其他方式成型。

[0210] 67. 根据实施方案58-66中任一项所述的方法,其中所述聚合物熔体以厚度变化的层设置到所述基底或所述剥离表面上。

[0211] 实施例

[0212] 通过以下非限制性实施例,进一步示出了本公开的目的和优点,但在这些实施例中引用的具体材料及其量以及其他条件和细节不应视为对本公开的不当限制。除非另有说明,否则实施例及本说明书其余部分中的所有份数、百分比、比等均以重量计。

[0213] 表1:材料

IOA	丙烯酸异辛酯, 得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)
AA	丙烯酸, 购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corporation, Florham Park, NJ)
BA	丙烯酸丁酯, 购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司
IBOA	丙烯酸异冰片酯, 购自伊利诺伊州卡柳梅特城的Chempoint, 尤尼威尔公司(Chempoint, a Univar Company, Calumet City, IL)
IOTG	巯基乙酸异辛酯, 购自日本东京昭和电工株式会社(Showa Denko Corporation Tokyo, Japan)
D1161	苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物, 具有15%和19%二嵌段含量的近似苯乙烯含量, 以商品名KRATON D1161 P购自得克萨斯州休斯顿的科腾高性能聚合物公司(Kraton Performance Polymers, Houston, TX)
D1118	苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物, 具有33%和78%二嵌段含量

[0215]

	的近似苯乙烯含量，以商品名 KRATON D1118 购自得克萨斯州休斯顿的科腾高性能聚合物公司
D1113	苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物，具有 16%和 55%二嵌段含量的近似苯乙烯含量，以商品名 KRATON D1113 购自得克萨斯州休斯顿的科腾高性能聚合物公司
S1205	线性无规嵌段苯乙烯-丁二烯共聚物，具有 25%苯乙烯含量，17.5%作为聚苯乙烯嵌段存在；以商品名 SOLPRENE S-1205 购自得克萨斯州休斯顿的达盛公司 (Dynasol, Houston, TX)
DK11	苯乙烯-丁二烯共聚物，以商品名 K-RESIN DK11 购自伊利诺伊州奥罗拉的英力士苯领公司 (Ineos Styrolution, Aurora, IL)
SA120	基于聚苯醚的低分子量低聚物，玻璃化转变温度为 165 摄氏度且数均分子量为 2350 克/摩尔，以商品名 SA90 购自沙特阿拉伯利雅德的沙特基础工业公司 (SABIC, Riyadh, Saudi Arabia)
SA90	基于聚苯醚的低分子量低聚物，玻璃化转变温度为 140 摄氏度且数均分子量为 1600 克/摩尔，以商品名 SA90 购自沙特阿拉伯利雅德的沙特基础工业公司
P140	完全氢化的烃树脂，软化点为 140°C，以商品名 ARKON P140 购自日本大阪的荒川化学公司 (Arakawa, Osaka, Japan)
K5140	烃树脂，由纯化的苯乙烯单体的混合物制成，软化点为 140°C 且重均分子量 (M_w) 为 4650 道尔顿，以商品名 KRISTALEX 5140 购自田纳西州金斯波特的伊士曼化工有限公司 (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN)
T130	氢化的萜烯树脂，软化点为 150°C，以商品名 CLEARON P150 购自日本广岛的安原化学株式会社 (Yasuhara Chemical Company, Limited, Hiroshima, Japan)
E160	热塑性树脂，由纯化的芳族烃单体制成，玻璃化转变温度为 110 摄氏度，以商品名 ENDEX 160 购自田纳西州金斯波特的伊士曼化工有限公司
NEV240	热塑性低分子量 C9 烃树脂，软化点为 136 摄氏度。以商品名 NEVCHEM 240 购自宾夕法尼亚州匹兹堡的内维尔化学公司 (Neville Chemical Corporation, Pittsburgh, PA)
C157	热塑性低分子量烃树脂，由茚和其他芳族单体制备，软化点为 157 摄氏度。以商品名 CUMAR 157 购自宾夕法尼亚州匹兹堡的内维尔化学公司
SX100	增粘树脂，由纯苯乙烯制备，软化点为 100 摄氏度，以商品名 YS RESIN SX100 购自日本广岛的安原化学株式会社
TN170	基于石油衍生的 C9-级分的所选成分的烃树脂，软化点为 170 摄氏度，以商品名 TN170 购自德国杜伊斯堡的吕特格 Novares 有限公司 (RÜTGERS Novares GmbH, Duisburg, Germany)
LBR361	丁二烯均聚物，玻璃化转变温度为 -49 摄氏度，以商品名 LBR-361 购自得克萨斯州休斯顿的可乐丽美国公司 (Kuraray America, Incorporated, Houston, TX)
EVA-CB	包含浓度为 40 重量%的炭黑的粒状的乙烯乙酸乙烯酯，以商品名

	REMAFIN BLACK EVA 40%购自马萨诸塞州霍顿的科莱恩公司 (Clariant Corporation, Holden, MA)
DAR1173	2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮, 以商品名 DAROCUR 1173 购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司
IRG651	2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮, 光引发剂, 以商品名 IRGACURE 651 购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司
IRG1010	四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯, 抗氧化剂, 以商品名 IRGANOX 1010 购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司
TPO	高熔融流动、矿物填充的热塑性弹性体烯烃 (TEO) 树脂, 以商品名 LYONDELL BASELL HIFAX TRC 779X 购自密歇根州梅尔文戴尔的标准普莱克公司 (Standard Plaque Incorporated, Melvindale, MI)
剥离衬垫 1	0.003 英寸 (76 微米) 厚的聚酯剥离衬垫, 在每一侧上具有不同的剥离涂层以提供差异性剥离, 购自明尼苏达州梅普尔伍德的 3M 公司 (3M Company, Maplewood, MN)

[0217] 测试方法[0218] 90°角剥离粘合强度

[0219] 切割测量为1.27厘米×12.7厘米、厚度为大约1mm的PSA测试样本,并移除第一剥离衬垫1。接着,在每个方向上使用两次6.8千克钢辊将铝箔层压到暴露的粘合剂表面上。然后将第二剥离衬垫1从粘合剂移除以暴露 PSA的第二表面。将暴露的PSA表面放置在TPO的测试样板上,并在每个方向上使用两次6.8千克钢辊滚动。容许粘结的样品在25°C和50%湿度下驻留24小时。使用配备有50千牛顿负荷传感器的张力检验器在室温下实施剥离测试,具有30.5厘米/分钟的分速率。记录平均剥离力并用来计算平均剥离粘合强度,以牛顿/厘米为单位。30牛顿/厘米或更大的剥离粘合强度值是期望的。

[0220] 静态剪切强度

[0221] 切割测量为2.54cm×2.54cm片的PSA测试样本,并移除第一剥离衬垫 1。接着,在每个方向上使用2次6.8kg钢辊将铝试样块层压到暴露的粘合剂表面上。然后移除粘合剂转移带上的第二剥离衬垫1。将暴露的PSA表面层压到TPO(名为LYONDELL BASELL HIFAX TRC 779X)或铝的测试样板上,并在每个方向上使用2次6.8Kg钢辊滚动。将粘结的样品在25°C和50%相对湿度下经受24小时的保压时间。将测试样板垂直安装到80°C烘箱中的吊钩上,并且将500克砝码附接到第一铝试样块上。记录样品从TPO或第二铝基底跌落的悬挂时间。如果到那时没有发生失效,则在 10000分钟后停止测试。8500分钟或更长的静态剪切强度时间是期望的。

[0222] 玻璃化转变温度(T_g)

[0223] HTG和LTG丙烯酸类共聚物(即,分别为第一丙烯酸类功能添加剂和第二丙烯酸类功能添加剂)的玻璃化转变温度使用F_{ox}公式计算:

$$[0224] \quad 1/T_g = \sum W_i/T_{g_i}.$$

[0225] 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_{g_i}为组分i的玻璃化转变温度,并且所有玻璃化转变温度都以开尔文(K)为单位。用于每个T_{g_i}的值取自由密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corporation, St. Louis, MO)提供的列表。所选择的T_g值在下表2中列出。

[0226] 表2

[0227]	均聚物	T _g (K)
	丙烯酸	378
	丙烯酸丁酯	219
	丙烯酸-2-乙基己酯 (2EHA)	223
	丙烯酸异冰片酯 (IBOA)	367
	丙烯酸异辛酯 (IOA)	223
	N,N-二甲基丙烯酰胺 (NNDMA)	362

[0228] 多模非对称嵌段共聚物 (PASBC) 的制备

[0229] 多模非对称星形嵌段共聚物 (“PASBC”) 根据美国专利5,393,787制备,该专利的主题据此全文以引用方式并入。通过使用聚苯乙烯标准校准的SEC (尺寸排阻色谱法) 测量,聚合物的数均分子量,对于两个末端嵌段,为约4,000道尔顿和约21,500道尔顿,对于臂,为127,000-147,000道尔顿,对于该星形物,为约1,100,000道尔顿。聚苯乙烯含量在9.5重量百分比至 11.5重量百分比之间。估计高分子量臂的摩尔百分比为约30%。

[0230] 丙烯酸类共聚物 (HTG-1、LTG-1) 的制备

[0231] 使用液体成形-灌装-密封机将两片可热密封的具有6%的乙酸乙烯酯含量和0.0635毫米 (0.0025英寸) 的厚度的乙烯/乙酸乙烯酯膜 (VA24, 得自伊利诺伊州绍姆堡的联合热塑性塑料公司 (Consolidated Thermoplastics Co., Schaumburg, IL)) 在其侧边缘和底部热密封,以形成测量为5cm (1.97英寸) 宽的矩形管。然后用表1中所示组合物中的一种填充该管,以制备丙烯酸类共聚物HTG-1和LTG-1。单体的量以重量份 (pbw) 报告,并且IRG651、IOTG和DAR1173以每100份总单体 (pph) 的份数报告。

[0232] 然后在顶部并以周期性的间隔沿管的长度在横向上热密封填充的管,以形成尺寸为18cm×5cm的单独小袋,每个小袋包含26克组合物。将小袋放入保持在约21°C与32°C之间的水浴中,并且首先在一侧上然后在相对侧上暴露于强度为约4.5毫瓦/平方厘米的紫外辐射8.3分钟,以固化组合物。由在300与400纳米 (nm) 之间具有约90%的发射,在351nm处具有峰值发射的灯提供辐射。生产共聚物并评估T_g和重均分子量 (M_w)。结果汇总于表3中。采用热熔工艺,用所得的小袋-粘合剂制备本发明的带材制品。

[0233] 表3:HTG和LTG丙烯酸类共聚物的组成

[0234]	聚合物	IOA (pbw)	BA (pbw)	IBOA (pbw)	AA (pbw)	IRG651 (pph)	IOTG (pph)	DAR1 173 (pph)	Mw (g/mol)	T _g (°C)
	HTG-1	0	0	97	3	0	0.75	0.15	35,000	94
	LTG-1	45	45	0	10	0.15	0.06	0	800,000	-43

[0235] 实施例1

[0236] 使用表4 (下表) 所示的组成制备实施例1的PSA。所有示出的量为按重量计的份数提供 (重量份)。使用共旋转双螺杆混合器将材料配混,并经受200转/分钟混合 (rpm) 达三分钟。混合器和模头温度设定为170摄氏度。混合后,PSA经由齿轮泵和软管熔融泵送通过厚度约为1毫米的狭缝模头。将PSA浇注到剥离衬垫1的紧密侧上。然后将第二片剥离衬垫1的低剥离侧层压到转移带的暴露的粘合剂表面上。然后如上文测试方法中所述,对收集的PSA的

剥离粘合强度和剪切强度进行评估。结果汇总于下表6中。

[0237] 实施例2-6

[0238] 重复实施例1,具有以下修改。组合物使用表4中所示的材料制备。然后如上文测试方法中所述,对PSA的剥离粘合强度和剪切强度进行评估。结果汇总于下表6中。

[0239] 比较例C1-C7

[0240] 重复实施例1,具有以下修改。组合物使用表5中所示的材料制备。然后如上文测试方法中所述,对所得PSA的剥离粘合强度和剪切强度进行评估。结果汇总于下表6中。

[0241] 结果

[0242] 实施例1至6表现出优于比较示例的改善的性能。实施例保持了高剥离强度和剪切强度值两者。在比较例中,使用常规(非PPE)末端嵌段增粘剂或不存在HTG导致剥离强度缺乏或剪切强度性能缺乏。

[0243]

表 4

	D1161 (pbw)	PASB C (pbw)	D1118 (pbw)	D1113 (pbw)	DK11 (pbw)	P140 (pbw)	HTG-1 (pbw)	S1205 (pbw)	SA90 (pbw)	SA120 (pbw)	TI30 (pbw)	LBR 361 (pbw)	IRG 1010 (pbw)	EVA-CB (pbw)	LTG-1 (pbw)
E1	34	8	5	0	4	28	6	0	0	7	0	3	1.5	0.5	3
E2	28	7	0	0	4	28	6	7	7	0	5	3	1.5	0.5	3
E3	29	8	0	10	4	28	6	0	7	0	0	3	1.5	0.5	3
E4	33	8	0	10	4	28	6	0	3	0	0	3	1.5	0.5	3
E5	29	8	0	10	4	28	6	0	0	7	0	3	1.5	0.5	3
E6	26	8	0	10	4	25	6	0	7	0	6	3	1.5	0.5	3

表 5: 比较例 1 至 7 的组成

	D1161 (pbw)	PASBC (pbw)	D1118 (pbw)	D1113 (pbw)	DK11 (pbw)	P140 (pbw)	HTG-1 (pbw)	SA90 (pbw)	K1540 (pbw)	E160 (pbw)	NEV 240 (pbw)	C157 (pbw)	SX100 (pbw)	TN 170 (pbw)	LBR 361 (pbw)	IRG 1010 (pbw)	EVA-CB (pbw)	LTG-1 (pbw)
C1	29	8	0	10	4	28	6	0	7	0	0	0	0	0	3	1.5	0.5	3
C2	29	8	0	10	4	28	6	0	0	7	0	0	0	0	3	1.5	0.5	3
C3	29	8	0	10	4	28	6	0	0	0	7	0	0	0	3	1.5	0.5	3
C4	29	8	0	10	4	28	6	0	0	0	0	7	0	0	3	1.5	0.5	3
C5	20	10	0	16	4	28	6	0	0	0	0	0	8	0	3	1.5	0.5	3
C6	36	10	6	0	4	28	7	0	0	0	0	0	0	7	0	1.5	0.5	3
C7	40	8	5	0	4	28	0	7	0	0	0	0	0	0	3	1.5	0.5	3

[0244] 表6: 实施例和比较例的剥离粘合强度和剪切强度结果

[0245]

	厚度 (mm)	剥离粘合 强度 (TPO) (N/cm)	静态剪切 强度 (铝) (分钟)	静态剪 切强度 (TPO) (分 钟)
E1	1.2	38.5	10000	10000
E2	0.9	40.3	10000	10000
E3	1.2	44.9	10000	8582
E4	0.8	43.8	10000	10000
E5	1.0	44.7	10000	9357
E6	1.0	35.3	10000	10000
C1	0.8	41.8	5923	3515
C2	0.9	36.5	2910	3100
C3	1.1	38.6	329	306
C4	1.0	44.5	401	374
C5	0.8	29.6	386	429
C6	1.6	16.2	1630	1669
C7	1.1	11.7	10000	10000

[0246] 以上获得专利证书的申请中所有引用的参考文献、专利和专利申请以一致的方式全文以引用方式并入本文中。在并入的参考文献部分与本申请之间存在不一致或矛盾的情况下,应以前述说明中的信息为准。为了使本领域的普通技术人员能够实践受权利要求保护的本公开而给出的前述说明不应理解为是对本公开范围的限制,本公开的范围由权利要求及其所有等同形式限定。

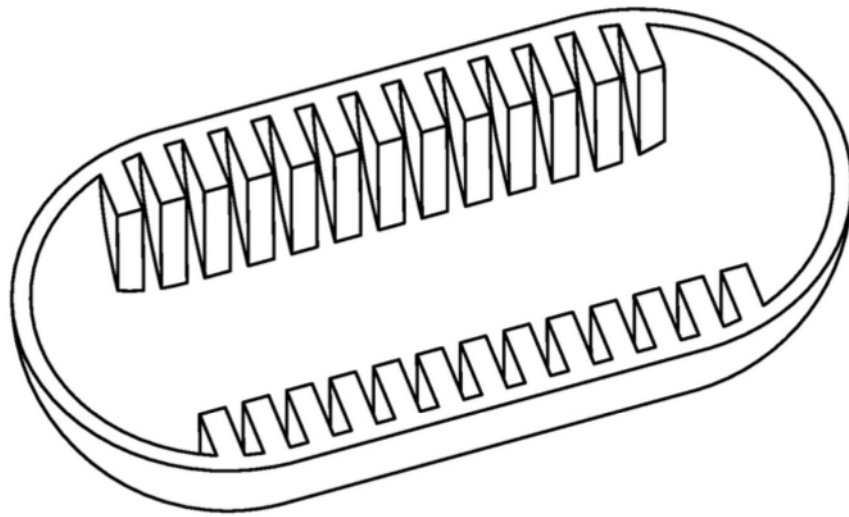


图1

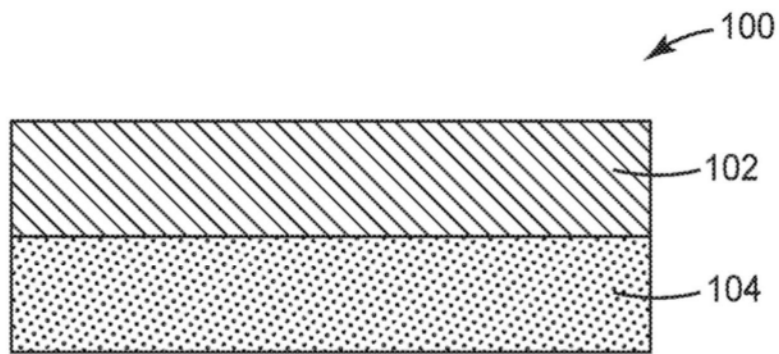


图2

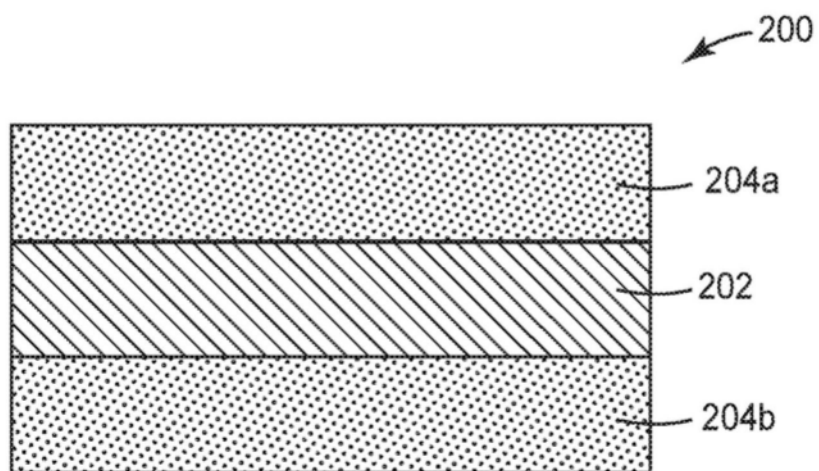


图3

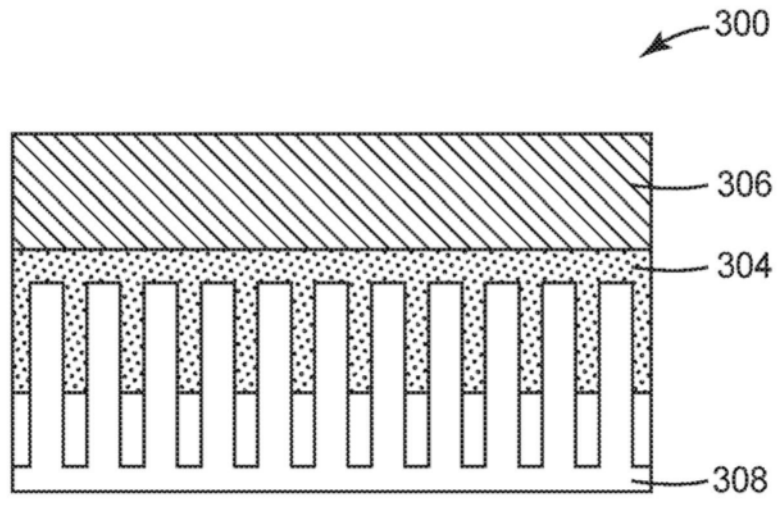


图4