



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106459708 B

(45)授权公告日 2018.11.23

(21)申请号 201480077485.2

(22)申请日 2014.03.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106459708 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2014/074139 2014.03.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/143649 EN 2015.10.01

(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 张文杰

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会 张波

(51)Int.Cl.

C09J 133/02(2006.01)

C09J 133/08(2006.01)

C09J 133/10(2006.01)

(56)对比文件

CN 102292317 A, 2011.12.21,

WO 2013/117428 A1, 2013.08.15,

审查员 王超群

权利要求书3页 说明书29页

(54)发明名称

紫外固化型(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂组合物及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂、可用于制备(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂的可固化的粘合剂组合物、以及制备(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂的方法。更具体地,(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂包含(a)(甲基)丙烯酸酯共聚物,其具有大于500,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量和(b)(甲基)丙烯酸酯增粘剂,其具有大于20,000克/摩尔(道尔顿)但不大于200,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量。压敏粘合剂有利地通过对包含很少有机溶剂或不含有有机溶剂的可固化的粘合剂组合物进行紫外(UV)固化而制备。

1. 一种可固化的粘合剂组合物,所述可固化的粘合剂组合物包含:

(a) 第一浆料聚合物,所述第一浆料聚合物由第一反应混合物形成,所述第一反应混合物包含

(1) 丙烯酸非叔烷基酯;以及

(2) 酸官能化烯键式不饱和单体;并且

其中所述第一浆料聚合物包含

(i) 基于所述第一反应混合物中单体的总重量计1重量%至30重量%的部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中所述部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于500,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量;以及

(ii) 基于所述第一反应混合物中单体的总重量计70重量%至99重量%的未反应单体;以及

(b) (甲基)丙烯酸酯增粘剂,所述(甲基)丙烯酸酯增粘剂具有大于20,000克/摩尔(道尔顿)但不大于200,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量并且具有不大于20℃的玻璃化转变温度,其中所述(甲基)丙烯酸酯增粘剂溶解于所述第一浆料聚合物中;

(c) 紫外光引发剂;以及

(d) 交联剂。

2. 根据权利要求1所述的可固化的粘合剂组合物,其中所述可固化的粘合剂组合物包含基于所述第一浆料聚合物的总重量计5重量%至40重量%的(甲基)丙烯酸酯增粘剂。

3. 根据权利要求1所述的可固化的粘合剂组合物,其中所述(甲基)丙烯酸酯增粘剂的重均分子量在40,000克/摩尔(道尔顿)至150,000克/摩尔(道尔顿)的范围内。

4. 根据权利要求1所述的可固化的粘合剂组合物,其中所述(甲基)丙烯酸酯增粘剂的Tg不大于0℃。

5. 根据权利要求1所述的可固化的粘合剂组合物,其中所述第一反应混合物包含45重量%至99.5重量%的丙烯酸非叔烷基酯。

6. 根据权利要求1所述的可固化的粘合剂组合物,其中所述第一反应混合物包含

(1) 45重量%至99.5重量%的丙烯酸非叔烷基酯;

(2) 0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体;

(3) 0重量%至40重量%的任选的高Tg(甲基)丙烯酸酯,所述高Tg(甲基)丙烯酸酯的Tg高于所述丙烯酸非叔烷基酯单体的Tg值;

(4) 0重量%至10重量%的任选的非酸性烯键式不饱和极性单体;

(5) 0重量%至5重量%的任选的其它乙烯基单体;以及

(6) 0重量%至5重量%的任选的多官能丙烯酸酯,

其中每个重量%均是基于所述第一反应混合物中单体的总重量计的。

7. 根据权利要求6所述的可固化的粘合剂组合物,其中所述第一反应混合物包含

(1) 总量为85重量%至99.5重量%的丙烯酸非叔烷基酯和任选的高Tg(甲基)丙烯酸酯;以及

(2) 0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体。

8. 根据权利要求1所述的可固化的粘合剂组合物,其中所述(甲基)丙烯酸酯增粘剂是由第二反应混合物形成的,所述第二反应混合物包含(1) 30重量%至99.5重量%的丙烯酸

非叔烷基酯；

(2) 0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体；

(3) 0重量%至60重量%的任选的高Tg (甲基) 丙烯酸酯, 所述高Tg (甲基) 丙烯酸酯的Tg高于所述丙烯酸非叔烷基酯单体的Tg值；

(4) 0重量%至40重量%的任选的非酸性烯键式不饱和极性单体；以及

(5) 0重量%至40重量%的任选的其它乙烯基单体；以及

(6) 0重量%至5重量%的任选的多官能 (甲基) 丙烯酸酯，

其中每个重量%均是基于所述第二反应混合物中单体的总重量计的。

9. 根据权利要求8所述的可固化的粘合剂组合物, 其中所述 (甲基) 丙烯酸酯增粘剂呈第二浆料聚合物的形式, 所述第二浆料聚合物包含

(i) 基于所述第二反应混合物中单体的总重量计70重量%至99重量%的部分聚合的 (甲基) 丙烯酸酯增粘剂；以及

(ii) 1重量%至30重量%的未反应单体，

其中每个重量%均是基于所述第二反应混合物中单体的总重量计的。

10. 根据权利要求1所述的可固化的粘合剂组合物, 所述可固化的粘合剂组合物还包含不同于所述 (甲基) 丙烯酸酯增粘剂的第二增粘剂树脂。

11. 根据权利要求10所述的可固化的粘合剂组合物, 其中所述第二增粘剂是烃树脂增粘剂或氢化萘烯酚树脂增粘剂。

12. 根据权利要求1所述的可固化的粘合剂组合物, 其中所述交联剂是光敏交联剂。

13. 根据权利要求1所述的可固化的粘合剂组合物, 其中所述部分聚合的酸官能化 (甲基) 丙烯酸酯共聚物的重均分子量大于1,000,000克/摩尔 (道尔顿)。

14. 一种经固化的粘合剂组合物, 所述经固化的粘合剂组合物包含根据权利要求1所述的可固化的粘合剂组合物的紫外固化反应产物。

15. 一种制备压敏粘合剂的方法, 所述方法包括：

(a) 形成第一浆料聚合物, 所述第一浆料聚合物由第一反应混合物形成, 所述第一反应混合物包含

(1) 丙烯酸非叔烷基酯；以及

(2) 酸官能化烯键式不饱和单体，

其中所述第一浆料聚合物包含

(i) 基于所述第一反应混合物中单体的总重量计1重量%至30重量%的部分聚合的酸官能化 (甲基) 丙烯酸酯共聚物, 其中所述部分聚合的酸官能化 (甲基) 丙烯酸酯共聚物具有大于500,000克/摩尔 (道尔顿) 的重均分子量；以及

(ii) 基于所述第一反应混合物中单体的总重量计70重量%至99重量%的未反应单体；以及

(b) 提供 (甲基) 丙烯酸酯增粘剂, 所述 (甲基) 丙烯酸酯增粘剂具有大于20,000克/摩尔 (道尔顿) 但不大于200,000克/摩尔 (道尔顿) 的重均分子量并且具有不大于20℃的玻璃化转变温度；以及

(c) 将所述第一浆料聚合物、(甲基) 丙烯酸酯增粘剂、交联剂和紫外光引发剂合并以制备可固化的粘合剂组合物, 其中所述 (甲基) 丙烯酸酯增粘剂溶解于所述第一浆料聚合物

中;以及

(d) 利用紫外辐射使所述可固化的粘合剂组合物固化以制备经固化的粘合剂组合物, 所述经固化的粘合剂组合物是所述压敏粘合剂。

紫外固化型(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及紫外固化型(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂组合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 压敏粘合剂(PSA)胶带在住宅和工作场所中几乎无所不在。按其最简单的构造之一,压敏胶带包括背衬层以及附接至背衬层的粘合剂层。根据压敏胶带协会(Pressure-Sensitive Tape Council),已知压敏粘合剂具有包括以下的性质:(1)有力而持久的粘着力;(2)用不超过指压的压力即可粘附;(3)具有足以保持在附着物上的能力;以及(4)足够的内聚强度以便使其从附着物干净地移除。已发现作为PSA充分发挥作用的材料包括经设计和配制以表现出所需粘弹性的聚合物,所述粘弹性实现所期望的粘着力、剥离粘附力与剪切保持力的平衡。PSA的特征在于通常在室温(例如,约20℃至25℃)下是发粘的。仅具有粘性或仅能够粘附于某表面的材料并不构成PSA;术语PSA涵盖具有另外的粘弹性的材料。

[0003] 基于丙烯酸的压敏粘合剂已被广泛使用。这些压敏粘合剂组合物可为包含有机溶剂或不含有有机溶剂的。包含有机溶剂的PSA组合物虽然当前在市场上占据主导地位,但是由于与使用有机溶剂有关的污染和高能耗等相关问题,使得其重要性逐渐降低。也就是说,粘合剂行业越来越关注不含有有机溶剂型压敏粘合剂。不含有有机溶剂的PSA组合物可归类为乳液型粘合剂、热熔融型粘合剂或紫外固化型粘合剂。

[0004] 随着不含溶剂的PSA组合物的使用(尤其在工业领域中的使用)不断增加,性能要求,尤其是对粘附力的要求也随之增加。用于有效增强基于丙烯酸的PSA的粘附力的传统方式包括向制剂中添加增塑剂或传统增粘剂。与增粘剂相比,增塑剂已由于工艺限制、原料问题以及稳定性问题而不太常用。目前,常用的增粘剂主要为松香树脂、萜烯树脂、石油树脂、芳族树脂等。虽然这些常见的增粘剂已被广泛使用,但是它们通常不用于通过紫外辐射固化的压敏粘合剂。也就是说,这些常见的增粘剂往往吸收大量紫外辐射,并趋于显著抑制聚合反应,这继而又会不利地影响所得PSA的性能。例如,在粘合剂与增粘剂之间可发生相分离,并且可能会因低分子量以及粘合剂聚合物的低固化百分比导致内聚力差。

[0005] 已进行了多种尝试找出适合用于通过紫外辐射固化的丙烯酸PSA组合物的增粘剂。所使用增粘剂通常是氢化的松香树脂或芳族合成树脂,但是这些增粘剂的限制较大,诸如成本较高并且增强压敏粘合剂性能的能力有限。

发明内容

[0006] 因此,需要新的压敏粘合剂组合物,这些压敏粘合剂组合物能够通过紫外固化制备,能耗低、施涂速度快且十分高效,此外不含有有机溶剂(或含极少量的有机溶剂)。

[0007] 提供了一种压敏粘合剂组合物,该压敏粘合剂组合物包含酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物和(甲基)丙烯酸酯增粘剂。该压敏粘合剂组合物由反应混合物形成,该反应混合物包含第一浆料聚合物、(甲基)丙烯酸酯增粘剂和紫外光引发剂,该第一浆料聚合物包含部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物。令人惊讶的是,该压敏粘合剂可以使用紫外

辐射而非使用有机溶剂(或者另选地,使用极少量的有机溶剂)制备。用于形成PSA的工艺可具有低能耗、高速度和高效率。

[0008] 第一方面涉及一种可固化的粘合剂组合物,该可固化的粘合剂组合物包含(a)第一浆料聚合物,其由第一反应混合物形成,(b)(甲基)丙烯酸酯增粘剂,其具有大于20,000克/摩尔(道尔顿)但不大于200,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量并且具有不大于20℃的玻璃化转变温度,以及(c)紫外光引发剂。用于形成第一浆料聚合物的第一反应混合物包含:(1)丙烯酸非叔烷基酯;以及(2)酸官能化烯键式不饱和单体。第一浆料聚合物包含:(i)基于第一反应混合物中单体的总重量计1重量%至30重量%的部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中该部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于500,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量;以及(ii)基于第一反应混合物中单体的总重量计70重量%至99重量%的未反应单体。

[0009] 第二方面涉及一种经固化的粘合剂组合物,该经固化的粘合剂组合物是可固化的粘合剂组合物的紫外固化反应产物。可固化的粘合剂组合物包含(a)第一浆料聚合物,其由第一反应混合物形成,(b)(甲基)丙烯酸酯增粘剂,其具有大于20,000克/摩尔(道尔顿)但不大于200,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量并且具有不大于20℃的玻璃化转变温度,以及(c)紫外光引发剂。用于形成第一浆料聚合物的第一反应混合物包含:(1)丙烯酸非叔烷基酯;以及(2)酸官能化烯键式不饱和单体。第一浆料聚合物包含:(i)基于第一反应混合物中单体的总重量计1重量%至30重量%的部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中该部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于500,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量;以及(ii)基于第一反应混合物中单体的总重量计70重量%至99重量%的未反应单体。经固化的粘合剂组合物是压敏粘合剂。

[0010] 第三方面涉及一种制备压敏粘合剂的方法。该方法包括由第一反应混合物形成第一浆料聚合物,该第一反应混合物包含:(1)丙烯酸非叔烷基酯;以及(2)酸官能化烯键式不饱和单体。第一浆料聚合物包含:(i)基于第一反应混合物中单体的总重量计1重量%至30重量%的部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中该部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于500,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量;以及(ii)基于第一反应混合物中单体的总重量计70重量%至99重量%的未反应单体。该方法还包括提供具有大于20,000克/摩尔(道尔顿)但不大于200,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量并且具有不大于20℃的玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸酯增粘剂。该方法还包括将第一浆料聚合物、(甲基)丙烯酸酯增粘剂、以及紫外光引发剂合并以制备可固化粘合剂组合物,然后用紫外辐射固化该可固化粘合剂组合物以制备为压敏粘合剂的经固化的粘合剂组合物。

[0011] 本发明的第四方面涉及一种(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂组合物,该(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂组合物包含(a)酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物,其具有大于500,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量(Mw)和(b)(甲基)丙烯酸酯增粘剂,其具有大于20,000克/摩尔(道尔顿)但不大于200,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量并且具有不大于20℃的玻璃化转变温度(Tg)。

具体实施方式

[0012] 提供了(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂、可用于制备(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂的可

固化的粘合剂组合物,以及制备(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂的方法。更具体地,(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂包含:(a)(甲基)丙烯酸酯共聚物,其具有大于500,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量和(b)(甲基)丙烯酸酯增粘剂,其具有大于20,000克/摩尔(道尔顿)但不大于200,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量并且具有不大于20℃的玻璃化转变温度(Tg)。压敏粘合剂有利地通过对包含很少有机溶剂或不含有有机溶剂的可固化的粘合剂组合物进行紫外(UV)固化而制备。

[0013] 如本文所用,术语“聚合物”、“聚合物的”和“聚合产物”是指作为均聚物、共聚物、三元共聚物等的材料。如本文所用,术语“共聚物”和“共聚物的”是指由至少两种单体形成的聚合物材料。也就是说,共聚物是聚合物的仅排除了均聚物的子集。

[0014] 如本文所用,术语“浆料聚合物”是指部分但非完全通过聚合包含一种或多种类型单体的反应混合物形成的组合物。也就是说,浆料聚合物包含部分聚合的聚合物材料以及未经历聚合的其余单体(即,未反应的单体)。部分聚合的聚合物材料可溶于其余单体,并且可称为溶质聚合物。部分聚合的聚合物材料通常不交联或具有不会不利影响其在其余单体中的溶解性的少量交联。也就是说,浆料聚合物通常是单相的。部分聚合的产物通常是至少1%聚合、至少5%聚合、至少10%聚合、至少15%聚合、或至少20%聚合的。部分聚合的产物可以具有任何所需量的聚合,只要其余单体尚未经历聚合并且其余单体与该部分聚合的聚合物材料形成单相即可。

[0015] 如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯单体两者。同样,术语“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和甲基丙烯酸材料两者。

[0016] 术语“玻璃化转变温度”或“Tg”是指材料从玻璃态转变为橡胶态的温度。在此上下文中,术语“玻璃态”意指材料硬且易碎(并且因此相对容易破碎),而术语“橡胶态”意指材料是有弹性且柔性的。对聚合物材料而言,Tg是将其玻璃态与橡胶态分开的临界温度。如果聚合物材料处于低于其Tg的温度下,那么大规模的分子运动就会受到严格限制,因为该材料是基本上冻结的。另一方面,如果聚合物材料处于高于其Tg的温度下,那么分子运动以其重复单元的规模发生,从而允许材料为柔软或橡胶态的。聚合物材料的玻璃化转变温度通常使用诸如差示扫描量热法的方法确定。在本文中提及单体的Tg均指由单体制备的均聚物的Tg。

[0017] 当提到范围时,范围端值应理解为包括在范围中。例如,表达“在从x至y的范围内”、“在x至y的范围内”、“在从x至y的量内”、“在x至y的量内”、或类似的表达包括端值x和y。

[0018] 第一浆料聚合物:部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物的制备

[0019] 酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物是由第一反应混合物制备的。第一反应混合物包含多种单体。更具体地,第一反应混合物可包含以下单体:(a)丙烯酸非叔烷基酯;(b)酸官能化烯键式不饱和单体;(c)任选的高Tg(甲基)丙烯酸酯,其Tg高于丙烯酸非叔烷基酯单体的Tg值;(d)任选的非酸性烯键式不饱和极性单体;(e)任选的其它乙烯基单体;以及(f)任选的多官能(甲基)丙烯酸酯。通常向第一反应混合物添加引发剂(例如,聚合引发剂)。此引发剂通常是光引发剂,诸如紫外光引发剂。通常使第一反应混合物部分而非完全聚合以制备第一浆料聚合物。也就是说,第一浆料聚合物包含部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物以及用于形成酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物的未反应单体。

[0020] 第一反应混合物包含丙烯酸非叔烷基酯。合适的非叔烷基基团具有至多20个碳原子、至多18个碳原子、至多12个碳原子、或至多10个碳原子。非叔烷基基团通常具有1至20个碳原子、1至18个碳原子、2至18个碳原子、4至18个碳原子、1至12个碳原子、4至12个碳原子、1至10个碳原子、或4至10个碳原子。非叔烷基基团可为直链的、支链的、或它们的组合。示例性丙烯酸非叔烷基酯包括但不限于：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸-2-甲基丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸-4-甲基-2-戊酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸-2-甲基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸-2-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、丙烯酸-2-丙基庚酯、丙烯酸异十三烷基酯、丙烯酸异硬脂酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸-2-十八烷基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸月桂酯、以及丙烯酸十七烷基酯。

[0021] 基于第一反应混合物中单体的总重量计，丙烯酸非叔烷基酯的量通常在45重量%至99.5重量%或55重量%至99.5重量%的范围内。在一些实施方案中，丙烯酸非叔烷基酯的量为第一反应混合物中单体的总重量的至少45重量%、至少50重量%、至少55重量%、至少60重量%、至少70重量%、至少80重量%、至少85重量%、或至少90重量%。丙烯酸非叔烷基酯的量通常为第一反应混合物中单体的总重量的至多99.5重量%、至多99重量%、至多98重量%、至多95重量%、至多90重量%、至多85重量%、至多80重量%、至多75重量%、或至多70重量%。

[0022] 第一反应混合物还包含酸官能化烯键式不饱和单体。每个酸官能化基团可作为酸性基团或作为酸性基团的盐存在。合适的盐包含例如选自铵离子、烷基取代的铵离子或碱金属阳离子的阳离子。可用的酸官能化烯键式单体包括但不限于烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸以及烯键式不饱和膦酸。酸官能化烯键式不饱和单体的示例包括但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、油酸、甲基丙烯酸 β -羧乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、乙烯基膦酸、以及它们的混合物。由于其可加工性，酸官能化烯键式不饱和单体通常选自烯键式不饱和羧酸，诸如例如(甲基)丙烯酸。在许多实施方案中，这种单体为丙烯酸。当需要更强效酸时，酸官能化烯键式不饱和单体可为烯键式不饱和磺酸和烯键式不饱和膦酸。

[0023] 基于第一反应混合物中单体的总重量计，酸官能化烯键式不饱和单体的量通常在0.5重量%至15重量%的范围内。在一些实施方案中，酸官能化烯键式不饱和单体的量为至少0.5重量%、至少1重量%、至少2重量%、或至少5重量%。酸官能化烯键式不饱和单体的量为至多15重量%、至多10重量%、或至多5重量%。

[0024] 第一反应混合物可任选地包含高T_g单体。当提及此单体时，术语“高T_g”意指由特定单体形成的对应均聚物的T_g为至少25℃、至少30℃、至少35℃、至少40℃、至少45℃、或至少50℃。高T_g单体的T_g通常大于以上论述的丙烯酸非叔烷基酯的T_g。高T_g单体通常是丙烯酸环烷基酯、丙烯酸二环烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸芳基酯。合适的丙烯酸环烷基酯包括通常具有6至10个碳原子的环烷基的那些，诸如例如丙烯酸环己酯、3,3,5-三甲基环己基丙烯酸酯和丙烯酸异冰片酯。合适的甲基丙烯酸烷基酯可以具有烷基基团，这些烷基基团是直链的、支链的、环状的、或它们的组合，并且具有至多20个碳原子、至多18个碳原子、至多12个碳原子、至多10个碳原子、或至多8个碳原子。示例性甲基丙烯酸烷基酯包括但不限于：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

丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、以及甲基丙烯酸异冰片酯。合适的甲基丙烯酸芳基酯包括但不限于甲基丙烯酸苯酯和甲基丙烯酸苄酯。

[0025] 高Tg单体可以基于第一反应混合物中单体的总重量计0重量%至40重量%的量存在。虽然是任选的,但在许多实施方案中都包含了高Tg单体。如果存在,高Tg单体通常以等于至少1重量%、至少5重量%、至少10重量%、至少15重量%、或至少20重量%的量存在。高Tg单体可以至多40重量%、至多35重量%、至多30重量%、或至多25重量%的量存在。如果存在,高Tg单体和丙烯酸非叔烷基酯的组合以基于第一反应混合物中单体的总重量计至多99.5重量%、至多99重量%、至多95重量%、或至多90重量%的量存在。

[0026] 在一些第一反应混合物中,单体包含0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体和85重量%至99.5重量%的丙烯酸非叔烷基酯和高Tg单体的组合。例如,单体包含1重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体和85重量%至99重量%的丙烯酸非叔烷基酯和高Tg单体的组合、1重量%至10重量%的酸官能化烯键式不饱和单体和90重量%至99重量%的丙烯酸非叔烷基酯和高Tg单体的组合、或1重量%至5重量%的酸官能化烯键式不饱和单体和95重量%至99重量%的丙烯酸非叔烷基酯和高Tg单体的组合。

[0027] 第一反应混合物还可包含任选的非酸性烯键式不饱和极性单体。极性单体具有极性基团,诸如羟基基团、伯酰氨基基团、仲酰氨基基团、叔酰氨基基团、氨基基团、或醚基团(即,包含至少一个式-R-O-R-的亚烷基-氧基-亚烷基基团的基团,其中每个R为具有1至4个碳原子的亚烷基)。各种酰氨基或氨基基团可呈阳离子的形式,并可具有阴离子抗衡离子。在许多实施方案中,阴离子抗衡离子为卤素离子、乙酸根离子、甲酸根离子、硫酸根离子、磷酸根离子等。

[0028] 具有羟基基团的示例性极性单体包括但不限于:(甲基)丙烯酸羟烷基酯(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)、(甲基)丙烯酰胺羟烷基酯(例如,(甲基)丙烯酰胺-2-羟乙酯或(甲基)丙烯酰胺-3-羟丙酯)、乙氧基化的(甲基)丙烯酸羟乙酯(例如,可以商品名CD570、CD571和CD572从美国宾西法尼亚州埃克斯顿市的沙多玛公司(Sartomer, Exton, PA, USA)商购获得的单体)、以及芳氧基取代的(甲基)丙烯酸羟烷基酯(例如,(甲基)丙烯酸-2-羟基-2-苯氧基丙酯)。

[0029] 具有伯酰氨基基团的示例性极性单体是(甲基)丙烯酰胺,并且具有仲酰氨基基团的示例性极性单体包括但不限于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-叔丁基(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)。具有叔酰氨基基团的示例性极性单体包括但不限于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、以及N,N-二丁基(甲基)丙烯酰胺)。

[0030] 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。示例包括但不限于:(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、以及N,N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺。

[0031] 具有醚基团的示例性极性单体包括但不限于:乙烯基醚,诸如乙烯基甲醚;烷氧基化(甲基)丙烯酸烷基酯,诸如2-(2-乙氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-甲氧基乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯和2-甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯;以及聚(亚烷基氧)(甲基)丙烯酸酯,其通常被称为聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯,并且包括聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯和聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯。这些单体可以具有任何合适的端基,诸如羟基基团或烷氧基基团。例如,当端基是甲氧基基团时,单体可被称为甲氧基聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯。

[0032] 非酸性极性单体可以基于第一反应混合物中单体的总重量计0重量%至10重量%的量存在。如果存在,非酸性极性单体通常以至少0.5重量%、至少1重量%、至少2重量%、至少3重量%、或至少5重量%的量使用。非酸性极性单体可以至多10重量%、至多8重量%、至多6重量%、或至多5重量%的量存在。

[0033] 第一反应混合物还可包含其它任选的乙烯基单体。合适的任选的乙烯基单体包括乙烯基酯(诸如醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯)、苯乙烯、取代的苯乙烯(诸如 α -甲基苯乙烯)、氯乙烯、烯属单体(诸如乙烯、丙烯和丁烯)等。这些其它的乙烯基单体不包括前述丙烯酸非叔烷基酯、高T_g单体、极性单体或酸官能化单体中的任何一种。

[0034] 任选的其它乙烯基单体可以基于第一反应混合物中单体的总重量计0重量%至5重量%的量存在。如果存在,其它的乙烯基单体通常以至少0.5重量%、至少1重量%、或至少2重量%的量使用。该量可为至多5重量%、至多4重量%、或至多3重量%。

[0035] 第一反应混合物还可包含任选的多官能(甲基)丙烯酸酯。由于第一反应混合物通常用于形成包含部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物的第一浆料聚合物,因此,不使用任选的多官能(甲基)丙烯酸酯,或以不导致在第一浆料内形成第二相的量使用任选的多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0036] 合适的任选的多官能(甲基)丙烯酸酯(如果存在)通常具有两个丙烯酰基基团(多官能(甲基)丙烯酸酯是二丙烯酸酯)。具有两个丙烯酰基基团的示例性交联剂包括:1,2-乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、双酚A二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、聚乙烯/聚丙烯共聚物二丙烯酸酯、以及二丙烯酸新戊二醇羟基新戊酸酯改性的己内酯。

[0037] 基于第一反应混合物中单体的总重量计,任选的多官能(甲基)丙烯酸酯的量通常在0重量%至2重量%的范围内。如果存在,该量通常为至少0.01重量%、至少0.02重量%、至少0.05重量%、或至少0.1重量%。该量可为至多2重量%、至多1重量%、或至多0.5重量%。在许多实施方案中,任选的多官能(甲基)丙烯酸酯不包含在第一反应混合物中。

[0038] 一些示例性第一反应混合物包含:(a) 45重量%至99.5重量%的丙烯酸非叔烷基酯;(b) 0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体;(c) 0重量%至40重量%的任选的高T_g(甲基)丙烯酸酯,其T_g高于丙烯酸非叔烷基酯单体的T_g值;(d) 0重量%至10重量%的任选的非酸性烯键式不饱和极性单体;(e) 0重量%至5重量%的任选的其它乙烯基单体;以及(f) 0重量%至2重量%的任选的多官能丙烯酸酯。不存在其它单体。重量%是基

于第一反应混合物中单体的总重量计的。

[0039] 其它示例性第一反应混合物包含：(a) 70重量%至98重量%的丙烯酸非叔烷基酯；(b) 1重量%至10重量%的酸官能化烯键式不饱和单体；(c) 1重量%至30重量%的任选的高T_g (甲基) 丙烯酸酯，其T_g高于丙烯酸非叔烷基酯单体的T_g值；(d) 0重量%至10重量%的任选的非酸性烯键式不饱和极性单体；(e) 0重量%至5重量%的任选的其它乙烯基单体；以及(f) 0重量%至1重量%的任选的多官能 (甲基) 丙烯酸酯。不存在其它单体。重量%是基于第一反应混合物中单体的总重量计的。

[0040] 又一些示例性第一反应混合物包含：(a) 65重量%至99重量%的丙烯酸非叔烷基酯；(b) 1重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体；(c) 1重量%至30重量%的任选的高T_g (甲基) 丙烯酸酯，其T_g高于丙烯酸非叔烷基酯单体的T_g值。不存在其它单体。重量%是基于第一反应混合物中单体的总重量计的。

[0041] 通常向第一反应混合物添加紫外光引发剂。添加这种光引发剂以由第一反应混合物形成第一浆料聚合物。也就是说，第一浆料聚合物通过第一反应混合物的光引发自由基聚合而制备。光引发自由基聚合具有以下优点：(1) 反应混合物无需加热；以及(2) 光引发在触发光源关闭时停止。聚合程度 (即单体转化成聚合物材料的转化率百分比) 可以通过使用光引发剂来容易地控制。对于用于形成第一浆料聚合物的第一反应混合物，聚合反应通常在达到所需粘度时停止。所需粘度对应于适用于涂覆的粘度，并通常对应于基于第一反应混合物中单体的重量计至多约30重量%的转化率百分比。当达到所需转化率百分比以及粘度时，移除光源并将空气 (氧) 引入部分聚合的产物以淬灭自由基并且终止聚合。

[0042] 如果需要，可将有机溶剂 (即，非单体的有机溶剂) 添加至第一反应混合物。为了以更高分子量并以该第一反应混合物中的单体的更高转化率百分比制备部分聚合的酸官能化 (甲基) 丙烯酸酯共聚物，可添加有机溶剂。也就是说，有机溶剂降低反应混合物的粘度。如果使用有机溶剂，那么在浆料聚合物已经形成后，可例如通过真空蒸馏将其去除。尽管这是可接受的工艺，但其并非最优选的工艺，因为需要另外的有机溶剂去除步骤，需要另外的材料 (非单体的有机溶剂)，并且以更高分子量和更高的单体转化率百分比溶解所得的部分聚合材料可能需要显著更长时间。

[0043] 该第一反应混合物通常不包含有机溶剂或水。所存在的任何有机溶剂或水作为将添加至第一反应混合物的其它组分之一的杂质存在。也就是说，基于第一反应混合物的总重量计，有机溶剂和/或水的量不大于5重量%、不大于3重量%、不大于2重量%、不大于1重量%、不大于0.5重量%、或不大于0.1重量%。

[0044] 然而，在其它实施方案中，可存在有机溶剂。合适的有机溶剂是惰性的那些 (例如，有机溶剂不进行聚合反应或不与反应混合物中的任何其它组分反应)。所选择的合适溶剂应与第一反应混合物中包含的单体相容，并且允许单相浆料聚合物形成。也就是说，所选择的溶剂应与单体和部分聚合的酸官能化 (甲基) 丙烯酸酯共聚物具有良好的相容性。示例性溶剂包括乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃。

[0045] 紫外光引发剂包括例如安息香醚 (例如，安息香甲醚或安息香异丙醚) 或取代的安息香醚 (例如，茴香偶姻甲醚)。其它示例性光引发剂为取代的苯乙酮，诸如2,2-二乙氧基苯乙酮或2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮 (可以商品名IRGACURE 651从美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司 (BASF Corp., Florham Park, NJ, USA) 商购获得或以商品名ESACURE KB-

1从美国宾西法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司商购获得)。另一些示例性光引发剂为取代的 α -酮醇(诸如2-甲基-2-羟基苯丙酮)、芳族磺酰氯(诸如2-萘磺酰氯)和光活性脞(诸如1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基羰基)脞)。其它合适的光引发剂包括例如:1-羟基环己基苯基酮(可以商品名IRGACURE 184商购获得)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(可以商品名IRGACURE 819商购获得)、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(可以商品名IRGACURE 2959商购获得)、2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-(4-吗啉基苯基)丁酮(可以商品名IRGACURE 369商购获得)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮(可以商品名IRGACURE 907商购获得)、以及2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(可以商品名DAROCUR 1173从美国纽约州塔里敦的汽巴专用品化学品公司(Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY, USA)商购获得)。

[0046] 添加至第一反应物的紫外光引发剂的量基于将单体转化成第一浆料聚合物中的部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物的所需转化程度确定。基于第一反应混合物中单体的总重量计,其浓度通常为0.0001重量%至3重量%。该量通常为至少0.0001重量%、至少0.0005重量%、至少0.001重量%、至少0.005重量%、至少0.01重量%、至少0.05重量%、至少0.1重量%、或至少0.5重量%。该量通常为至多3重量%、至多2重量%、至多1重量%、至多0.5重量%、或至多0.1重量%。

[0047] 第一反应混合物在利用UV源照射来形成第一浆料聚合物期间的转化率百分比可通过测量折射率来监测。转化率百分比通常不大于30重量%,以提供具有有效粘度的浆料聚合物。在许多实施方案中,转化成第一浆料聚合物的转化率百分比不大于25重量%、不大于20重量%、或不大于15重量%。转化率百分比通常为至少1%、至少2重量%、至少5重量%、或至少10重量%。在一些实施方案中,转化率百分比在1重量%至30重量%的范围内、在2重量%至20重量%的范围内、在5重量%至20重量%的范围内、在5重量%至15重量%的范围内、在7重量%至12重量%的范围内。

[0048] 换句话说,第一浆料聚合物包含至多30重量%的部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物(第一反应混合物中至多30重量%的单体经历了聚合)和至少70重量%的单体(未经历聚合的未反应单体)。重量%值是基于第一反应混合物中单体的总重量计的。在一些实施方案中,第一浆料包含1重量%至30重量%的部分聚合的(甲基)丙烯酸酯共聚物和70重量%至99重量%的单体、2重量%至20重量%的部分聚合的(甲基)丙烯酸酯共聚物和80重量%至98重量%的单体、5重量%至20重量%的部分聚合的(甲基)丙烯酸酯共聚物和80重量%至95重量%的单体、或5重量%至15重量%的部分聚合的(甲基)丙烯酸酯共聚物和85重量%至95重量%的单体。部分聚合的(甲基)丙烯酸酯共聚物溶解于第一反应混合物的未反应单体中。

[0049] 通常使第一反应聚合物聚合以提供在22℃下具有500厘泊至10,000厘泊(cP)的粘度的第一浆料。部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物的分子量通常大于500,000克/摩尔(道尔顿, Da)。例如,该重均分子量通常为至少750,000Da、至少1,000,000Da、至少1,500,000Da、至少2,000,000Da、或至少3,000,000Da。该重均分子量可为至多5,000,000Da、至多6,000,000Da、至多8,000,000Da、或至多10,000,000Da。

[0050] 在一些实施方案中,用于制备酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物的所有单体均包含在用于形成第一浆料聚合物的初始第一反应混合物中。在其它实施方案中,可在第一浆料

聚合物形成之后添加这些单体中的一些(诸如例如任选的高Tg单体)。也就是说,这些单体中的一些可存在于用于形成压敏粘合剂的可固化的粘合剂组合物中,但不存在于用于形成第一浆料的初始第一反应混合物中。

[0051] (甲基)丙烯酸酯增粘剂的制备

[0052] 除了上述酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物之外,(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂组合物还包含另外的聚合物材料。更具体地,(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂组合物包含(甲基)丙烯酸酯增粘剂,该(甲基)丙烯酸酯增粘剂是具有大于20,000克/摩尔(道尔顿)但不大于200,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量并且具有不大于20℃的Tg的聚合物材料。

[0053] 可使用任何合适的方法来制备(甲基)丙烯酸酯增粘剂。在许多实施方案中,(甲基)丙烯酸酯增粘剂是由包含以下单体的第二反应混合物制备的:(a)丙烯酸非叔烷基酯;(b)酸官能化烯键式不饱和单体;(c)任选的高Tg(甲基)丙烯酸酯,其Tg高于丙烯酸非叔烷基酯单体的Tg值;(d)任选的非酸性烯键式不饱和极性单体;(e)任选的其它乙烯基单体;以及(f)任选的多官能(甲基)丙烯酸酯。通常向第二反应混合物添加引发剂(例如,聚合引发剂)。此引发剂通常是光引发剂,诸如紫外光引发剂。

[0054] 用于第二反应混合物的合适丙烯酸非叔烷基酯单体与上述用于第一反应混合物的那些相同。丙烯酸非叔烷基酯通常以基于第二反应混合物中单体的总重量计30重量%至99.5重量%范围内的量存在。在一些实施方案中,丙烯酸非叔烷基酯的量为第二反应混合物中单体总重量的至少30重量%、至少40重量%、至少50重量%、至少60重量%、至少70重量%、至少80重量%、至少85重量%、或至少90重量%。丙烯酸非叔烷基酯的量通常为至多99.5重量%、至多99重量%、至多98重量%、至多95重量%、至多90重量%、至多85重量%、至多80重量%、至多75重量%、或至多70重量%。

[0055] 用于第二反应混合物的合适酸官能化烯键式不饱和单体与上述用于第一反应混合物的那些相同。这种单体通常为(甲基)丙烯酸。在许多实施方案中,这种单体为丙烯酸。基于第二反应混合物中单体的总重量计,酸官能化烯键式不饱和单体的量通常在0.5重量%至15重量%的范围内。在一些实施方案中,酸官能化烯键式不饱和单体的量为至少0.5重量%、至少1重量%、至少2重量%、或至少5重量%。酸官能化烯键式不饱和单体的量为至多15重量%、至多10重量%、或至多5重量%。

[0056] 用于第二反应混合物的合适的任选的高Tg单体与上述用于第一反应混合物的那些相同。高Tg单体的可以基于第二反应混合物中单体的总重量计0重量%至60重量%的量存在,前提条件是所得(甲基)丙烯酸酯增粘剂的Tg不大于20℃。虽然是任选的,但在第二反应混合物的许多实施方案中都包含了高Tg单体。如果存在,高Tg单体通常以等于至少1重量%、至少5重量%、至少10重量%、至少15重量%、或至少20重量%的量存在。高Tg单体可以至多60重量%、至多50重量%、至多40重量%、至多35重量%、至多30重量%、或至多25重量%的量存在。

[0057] 如果存在,高Tg单体和丙烯酸非叔烷基酯的组合可以基于第二反应混合物中单体的总重量计至多99.5重量%、至多99重量%、至多95重量%、或至多90重量%的量存在。在一些实施方案中,第一反应混合物中的唯一其它单体是酸官能化烯键式不饱和单体。

[0058] 适合用于第二反应混合物的任选的非酸性烯键式不饱和极性单体与上述用于第一反应混合物的那些相同。非酸性极性单体可以基于第二反应混合物中单体的总重量计0

重量%至40重量%的量存在。如果存在,非酸性极性单体通常以至少1重量%、至少2重量%、至少5重量%、或至少10重量%的量使用。非酸性极性单体可以至多40重量%、至多35重量%、至多30重量%、至多25重量%、或至多20重量%的量存在。

[0059] 用于第二反应混合物的合适的其它任选乙烯基单体与上述用于第一反应混合物的那些相同。其它任选的乙烯基单体可以基于第二反应混合物中单体的总重量计0重量%至40重量%的量存在。如果存在,其它乙烯基单体通常以至少1重量%、至少2重量%、至少5重量%、或至少10重量%的量使用。其它乙烯基单体可以至多40重量%、至多35重量%、至多30重量%、至多25重量%、或至多20重量%的量存在。

[0060] 适合用于第二反应混合物的任选的多官能(甲基)丙烯酸酯单体与上述用于第一反应混合物的那些相同。基于第一反应混合物中单体的总重量计,任选的多官能(甲基)丙烯酸酯的量通常在0重量%至5重量%的范围内。如果存在,该量通常为至少0.01重量%、至少0.02重量%、至少0.05重量%、至少0.1重量%、至少0.2重量%、或至少0.5重量%。该量可为至多5重量%、至多3重量%、至多2重量%、或至多1重量%。在许多实施方案中,任选的多官能(甲基)丙烯酸酯不包含在第二反应混合物中。

[0061] 一些示例性第二反应混合物包含:(a) 30重量%至99.5重量%的丙烯酸非叔烷基酯;(b) 0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体;(c) 0重量%至60重量%的任选的高Tg(甲基)丙烯酸酯,其Tg高于丙烯酸非叔烷基酯单体的Tg值;(d) 0重量%至40重量%的任选的非酸性烯键式不饱和极性单体;(e) 0重量%至40重量%的任选的其它乙烯基单体;以及(f) 0重量%至5重量%的任选的多官能(甲基)丙烯酸酯。不存在其它单体。重量%是基于第一反应混合物中单体的总重量计的。

[0062] 其它示例性第二反应混合物包含:35重量%至90重量%的丙烯酸非叔烷基酯;(b) 0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体;(c) 10重量%至60重量%的任选的高Tg(甲基)丙烯酸酯,其Tg高于丙烯酸非叔烷基酯单体的Tg值;(d) 0重量%至30重量%的任选的非酸性烯键式不饱和极性单体;(e) 0重量%至30重量%的任选的其它乙烯基单体;以及(f) 0重量%至2重量%的任选的多官能(甲基)丙烯酸酯。不存在其它单体。重量%是基于第一反应混合物中单体的总重量计的。

[0063] 又一些示例性第二反应混合物包含:40重量%至80重量%的丙烯酸非叔烷基酯;(b) 0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体;(c) 0重量%至30重量%的任选的高Tg(甲基)丙烯酸酯,其Tg高于丙烯酸非叔烷基酯单体的Tg值;(d) 10重量%至40重量%的任选的非酸性烯键式不饱和极性单体;(e) 0重量%至40重量%的任选的其它乙烯基单体;以及(f) 0重量%至1重量%的任选的多官能(甲基)丙烯酸酯。不存在其它单体。重量%是基于第一反应混合物中单体的总重量计的。

[0064] 第二反应混合物通常包含引发剂,诸如紫外光引发剂。合适的紫外光引发剂与上述用于第一反应混合物的那些相同。基于第二反应混合物中单体的总重量计,光引发剂的量通常在0.005重量%至5重量%的范围内。光引发剂的量通常为至少0.005重量%、至少0.01重量%、至少0.05重量%、至少0.1重量%、或至少0.5重量%。光引发剂的量可为至多5重量%、至多3重量%、至多2重量%、或至多1重量%。

[0065] 为了获得具有所需重均分子量范围的(甲基)丙烯酸酯低聚物增粘剂,可使用任选的链转移剂来调整分子量。可用的链转移剂的示例包括但不限于链转移剂诸如四溴化碳、

醇、硫醇诸如巯基乙醇酸酯,以及它们的混合物。在许多实施方案中,优选的链转移剂是异辛基巯基乙醇酸酯(IOTG)、四溴化碳或叔十二烷基硫醇(TDDM)。基于第二反应混合物中单体的总重量计,任选的链转移剂的量通常在0重量%至5重量%的范围内。如果存在,链转移剂通常以至少0.01重量%、至少0.05重量%、至少0.1重量%、或至少0.5重量%的量使用。该量可为至多5重量%、至多3重量%、至多2重量%、或至多1重量%。

[0066] (甲基)丙烯酸酯增粘剂通过将第二反应混合物暴露于紫外辐射下而形成。利用紫外辐射使第二单体混合物聚合的任何合适方法均可使用。在第一方法中,将第二反应混合物暴露于紫外辐射下,制备第二浆料聚合物。第二浆料聚合物包含部分聚合而非完全聚合的(甲基)丙烯酸酯增粘剂以及其余的未反应单体。例如,第二浆料聚合物的转化率百分比可为至少70重量%、至少75重量%、至少80重量%、或至少85重量%。转化率百分比通常小于95重量%、或小于90重量%。转化率百分比是基于第二反应混合物中单体的总重量计的。将该第二浆料聚合物添加至可固化的粘合剂组合物。

[0067] 在第二方法中,将第二浆料聚合物聚合达到基于第二反应混合物中单体的总重量计至少30重量%的单体转化率百分比。也就是说,使第二反应混合物聚合,直到所得的部分聚合的第二浆料聚合物具有合适的涂覆粘度。转化率百分比可为至少40重量%、至少50重量%、至少60重量%、至少70重量%、或至少80重量%。该第二浆料聚合物随后被涂覆为薄层,并且暴露于辐射(例如,UV光)下,以获得更高转化率百分比。例如,使用第二方法得到的转化率百分比可为至少85重量%、至少90重量%、至少95重量%、至少98重量%、至少99重量%、或至少99.5重量%。转化率百分比通常优选地为至少95重量%、至少98重量%、或至少99重量%。将具有高转化率百分比的该聚合物材料添加至可固化的粘合剂组合物。

[0068] (甲基)丙烯酸酯增粘剂的重均分子量大于20,000克/摩尔(道尔顿),但不大于200,000克/摩尔(道尔顿)。该重均分子量可为至少20,000Da、至少25,000Da、至少30,000Da、至少40,000Da、至少50,000Da、或至少75,000Da。该重均分子量可不大于200,000Da、至多175,000Da、至多150,000Da、至多125,000Da、或至多100,000Da。

[0069] (甲基)丙烯酸酯增粘剂具有不大于20℃的玻璃化转变温度。例如T_g可以不大于10℃、不大于0℃、不大于-10℃、或不大于-20℃。T_g通常大于-100℃、大于-80℃、或大于-60℃、大于-40℃、或大于-20℃。在一些实施方案中,T_g是在-100℃至20℃的范围内、在-100℃至0℃的范围内、在-80℃至0℃的范围内、在-40℃至0℃的范围内、或在-20℃至0℃的范围内。

[0070] 可固化的粘合剂组合物

[0071] 制备了包含以下项的可固化的粘合剂组合物:(a)如以上所述的第一浆料聚合物,(b)如以上所述的(甲基)丙烯酸酯增粘剂,以及(c)紫外光引发剂。换句话说,可固化的粘合剂组合物包含来自第一浆料聚合物的部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物、来自第一浆料聚合物的未反应单体、(甲基)丙烯酸酯增粘剂和紫外光引发剂。

[0072] 用于溶剂型(甲基)丙烯酸酯PSA组合物的传统增粘剂通常不适合与紫外固化一起使用。也就是说,传统的增粘剂往往吸收大量的紫外辐射,这抑制操作中的紫外固化反应,从而大大影响了制备的PSA的性能。令人惊奇的是,包含本文所述的(甲基)丙烯酸酯增粘剂和(甲基)丙烯酸酯共聚物的可固化的粘合剂组合物可通过紫外辐射有效地固化。(甲基)丙烯酸酯增粘剂在可固化的粘合剂组合物中通常不像链转移剂作为链终止剂或作为自由基

清除剂起作用。

[0073] 更具体地,可固化的粘合剂组合物包含(a)第一浆料聚合物,其由第一反应混合物形成,(b)(甲基)丙烯酸酯增粘剂,其具有大于20,000克/摩尔(道尔顿)但不大于200,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量并且具有不大于20℃的玻璃化转变温度,以及(c)紫外光引发剂。用于形成第一浆料聚合物的第一反应混合物包含:(1)丙烯酸非叔烷基酯;以及(2)酸官能化烯键式不饱和单体。第一浆料聚合物包含:(i)基于第一反应混合物中单体的总重量计1重量%至30重量%的部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中该部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于500,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量;以及(ii)基于第一反应混合物中单体的总重量计70重量%至99重量%的未反应单体。

[0074] 在一些实施方案中,未包含在第一浆料聚合物中的另外单体被添加至可固化组合物。例如,可在第一浆料聚合物形成之后添加任选的高T_g单体。高T_g单体与上述那些相同。

[0075] 用于可固化的粘合剂组合物中的(甲基)丙烯酸酯增粘剂可作为具有至少70重量%的转化率百分比的第二浆料聚合物或作为完全聚合的材料(例如,至少95重量%、至少98重量%、至少99重量%或至少99.5重量%的转化率百分比)来添加。(甲基)丙烯酸酯增粘剂可溶解于第一浆料内。换句话说,可固化的粘合剂组合物通常是单相的。

[0076] 基于第一浆料聚合物的总重量计,添加至可固化的粘合剂组合物的(甲基)丙烯酸酯增粘剂的量通常不大于40重量%,该总重量不包括任何非单体的有机溶剂。也就是说,对于每100份的第一浆料聚合物(例如,部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物和未反应单体),添加不超过40份的(甲基)丙烯酸酯增粘剂。该重量的(甲基)丙烯酸酯增粘剂可为如上所述第二浆料聚合物或为具有如上所述高转化率百分比的聚合物材料。在许多实施方案中,基于第一浆料聚合物的总重量计,(甲基)丙烯酸酯增粘剂的量不大于35重量%、不大于30重量%、不大于25重量%、或不大于20重量%。基于第一浆料聚合物的总重量计,(甲基)丙烯酸酯增粘剂的量通常为至少5重量%、至少10重量%、或至少15重量%。

[0077] 将紫外光引发剂添加至可固化的粘合剂组合物。该组分生成第一浆料聚合物中的未反应单体以及可固化的粘合剂组合物中包含的任何其它任选单体和/或交联剂的聚合所需的自由基。合适的紫外光引发剂包括上述用于第一浆料聚合物的那些。基于第一浆料聚合物的总重量计,可固化的粘合剂组合物中光引发剂的量通常为0.001重量%至3重量%。该量通常为至少0.001重量%、至少0.005重量%、至少0.01重量%、至少0.05重量%、或至少0.1重量%。该量通常为至多3重量%、至多2重量%、至多1重量%、或至多0.5重量%。

[0078] 其它任选组分也可包含在可固化的粘合剂组合物中。例如,可固化的粘合剂组合物可包含任选的交联剂。任选的交联剂的添加可以例如改善所得经固化的粘合剂组合物的内聚力,增强经固化的粘合剂组合物的耐候性,增加经固化的粘合剂组合物的耐热性,提高经固化的粘合剂组合物的耐油性和/或耐有机溶剂性,或它们的组合。

[0079] 任何合适的交联剂可用于可固化的粘合剂组合物中。这些包括例如多官能(甲基)丙烯酸酯单体、热活化交联剂(诸如多官能氮丙啶化合物、多官能异氰酸酯化合物和多官能环氧化合物)和光敏交联剂(诸如二苯甲酮基单体和三嗪)。在一些实施方案中,可固化的粘合剂组合物包含交联剂(诸如不同类型的交联剂)的组合。

[0080] 一些示例性多官能(甲基)丙烯酸酯单体包含例如具有两个或更多个(甲基)丙烯酰基基团的那些。具有两个(甲基)丙烯酰基基团的具体多官能(甲基)丙烯酸酯单体包括但

不限于：1,2-乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、双酚A二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、聚乙烯/聚丙烯共聚物二丙烯酸酯、以及二丙烯酸新戊二醇羟基新戊酸酯改性的己内酯。具有三个或四个(甲基)丙烯酰基基团的示例性交联剂包括但不限于：三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,以商品名TMPTA-N从乔治亚州士麦那的特种表面技术公司(Surface Specialties, Smyrna, GA)商购获得,以及以商品名SR-351从宾西法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer, Exton, PA)商购获得)、季戊四醇三丙烯酸酯(例如,以商品名SR-444从沙多玛公司商购获得)、三(2-羟乙基异氰脲酸酯)三丙烯酸酯(例如,以商品名SR-368从沙多玛公司商购获得)、季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯的混合物(例如,以商品名PETIA(四丙烯酸酯与三丙烯酸酯的比率为约1:1)以及以商品名PETA-K(四丙烯酸酯与三丙烯酸酯的比率为约3:1)从特种表面技术公司商购获得)、季戊四醇四丙烯酸酯(例如,以商品名SR-295从沙多玛公司商购获得)、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(例如,以商品名SR-355从沙多玛公司商购获得)、以及乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(例如,以商品名SR-494从沙多玛公司商购获得)。具有五个(甲基)丙烯酰基基团的示例性交联剂包括但不限于：双季戊四醇五丙烯酸酯(例如,以商品名SR-399从沙多玛公司商购获得)。

[0081] 任何合适的任选的热活化交联剂可用于可固化的粘合剂组合物中。在许多实施方案中,热活化交联剂为多官能氮丙啶化合物,诸如1,1'-(1,3-邻苯二甲酰)-双-(2-甲基氮丙啶)(CAS No.7652-64-4)。其它可用的多官能氮丙啶化合物描述于例如US 8,263,711 (Krepeski等人)和美国专利8,524,836 (Kavanagh等人)中。这种类型的交联剂可添加至可固化的粘合剂组合物,并且可在将可固化组合物涂覆到基板上后通过热活化来反应。

[0082] 任何合适的任选的光敏交联剂可用于可固化的粘合剂组合物中。这种类型的交联剂可为具有芳族基团的化合物,其可在暴露于紫外辐射下时交联并且具有聚合型基团诸如(甲基)丙烯酰基基团。当暴露于UV辐射下时,芳族基团可从另一个聚合链或同一个聚合链的另一部分夺取氢原子。这种夺取导致在聚合链之间或同一个聚合链内形成交联。这些化合物进一步描述于例如美国专利4,737,559 (Kellen等人)中。在许多实施方案中,芳族酮基团是具有(甲基)丙烯酰基基团的二苯甲酮(即,含二苯甲酮的基团)的衍生物。光敏交联剂的示例包括但不限于：4-(甲基)丙烯酰氧基二苯甲酮、4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮、4-(甲基)丙烯酰氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-(甲基)丙烯酰氧基-4'-溴二苯甲酮、4-丙烯酰氧基乙氧基-4'-溴二苯甲酮等。

[0083] 其它类型的光敏交联剂为三嗪化合物。这种化合物描述于例如美国专利US 4,391,687 (Vesley)中。一个示例性三嗪化合物为2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-三嗪。

[0084] 基于第一浆料聚合物的总重量计,可固化的粘合剂组合物中的任选交联剂的量通常在0重量%至5重量%的范围内。如果存在,该量通常为至少0.01重量%、至少0.02重量%、至少0.05重量%、至少0.1重量%、至少0.2重量%、或至少0.5重量%。该量可为至多5重量%、至多3重量%、至多2重量%、或至多1重量%。

[0085] 在一些实施方案中,可固化的粘合剂组合物仅包含作为增粘剂的以上所述的(甲

基) 丙烯酸酯增粘剂。在其它实施方案中,除(甲基)丙烯酸酯增粘剂之外,可固化的粘合剂组合物包含第二任选的增粘剂。可添加第二任选的增粘剂,进一步增强从可固化的粘合剂组合物获得的所得压敏粘合剂的特性。由于第一浆料聚合物中的单体通常在存在第二任选增粘剂的情况下进行聚合,因此必须谨慎选择第二任选增粘剂,以使得其通过充当例如自由基清除剂、链终止剂或链转移剂而基本不妨碍聚合过程。

[0086] 第二任选增粘剂可为常规的增粘剂,诸如基于松香树脂的那些,诸如松香酸及其衍生物(例如,松香酯);萜烯树脂,诸如聚萜烯(例如,基于 α -蒎烯的树脂、基于 β -蒎烯的树脂和基于柠檬烯的树脂)以及芳族改性的聚萜烯树脂(例如,苯酚改性的聚萜烯树脂);香豆酮-茛树脂;以及基于石油的烃树脂,诸如基于C5的烃树脂、基于C9的烃树脂、基于C5/C9的烃树脂和基于二环戊二烯的树脂。这些增粘树脂(如果添加)可被氢化以降低它们对压敏粘合剂组合物的颜色影响。如果需要,可使用各种增粘剂的组合。

[0087] 松香酯增粘剂是各种松香酸和醇的反应产物。这些包括但不限于松香酸的甲基酯、松香酸的三乙二醇酯、松香酸的甘油酯、以及松香酸的季戊四醇酯。这些松香酯可部分或完全氢化,以提高稳定性并降低它们对压敏粘合剂组合物的颜色影响。松香树脂增粘剂可例如以商品名PERMALYN、STAYBELITE和FORAL从美国田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company(Kingsport,TN,USA))商购获得,以及以商品名NUROZ和NUTAC从英国伦敦的纽波特工业公司(Newport Industries(London,England))商购获得。完全氢化的松香树脂例如可以商品名FORAL AX-E从伊士曼化工公司商购获得。部分氢化的松香树脂例如可以商品名STAYBELITE-E从伊士曼化工公司商购获得。

[0088] 烃树脂增粘剂可以由各种基于石油的原料制备。这些原料可为脂族烃(主要为C5单体,并且存在一些其它单体,诸如反式-1,3-戊二烯、顺式-1,3-戊二烯、2-甲基-2-丁烯、二环戊二烯、环戊二烯和环戊烯的混合物)、芳族烃(主要为C9单体,并且存在一些其它单体,诸如乙烯基甲苯、二环戊二烯、茛、甲基苯乙烯、苯乙烯和甲基茛的混合物)、或它们的混合物。衍生自C5单体的增粘剂被称为基于C5的烃树脂,而衍生自C9单体的那些被称为基于C9的烃树脂。一些增粘剂衍生自C5和C9单体的混合物,或者是基于C5的烃增粘剂和基于C9的烃增粘剂的共混物。这些增粘剂可被称为基于C5/C9的烃增粘剂。这些树脂中的任一种可被部分地或完全地氢化以改善它们的颜色和热稳定性。

[0089] 基于C5的烃树脂可以商品名PICCOTAC和EASTOTAC从伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company),以商品名WINGTACK从美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的克雷威利公司(Cray Valley(Exton,PA,USA)),以商品名NEVTAC LX从美国宾夕法尼亚州匹兹堡的内维尔化学公司(Neville Chemical Company(Pittsburg,PA,USA)),以及以商品名HIKOREZ从南韓的科隆工业公司(Kolon Industries,Inc.(South Korea))商购获得。具有各种氢化程度的基于C5的烃树脂可以商品名EASTOTACK从伊士曼化工公司商购获得。

[0090] 基于C9的烃树脂可以商品名PICCO、KRISTLEX、PLASTOLYN、PICCOTAC和ENDEX从伊士曼化工公司商购获得,以商品名NORSOLENE从美国宾西法尼亚州埃克斯顿的克雷威利公司(Cray Valley(Exton,PA,USA))商购获得,以商品名NOVAREZ从比利时的罗格斯公司(Ruetgers N.V.(Belgium))商购获得,以及以商品名HIKOTAC从韩国的科隆工业公司商购获得。这些树脂可部分或完全氢化。在氢化前,基于C9的烃树脂通常具有约40%芳香物,如通过质子核磁共振测得。氢化的基于C9的烃树脂例如可以商品名REGALITE和REGALREX从伊

士曼化工公司商购获得,所述REGALITE和REGALREX是50%至100%(例如,50%、70%、90%和100%)氢化的。部分氢化树脂通常具有一些芳族环。

[0091] 各种C5/C9基烃增粘剂可以商品名ARKON从德国的荒川公司(Arakawa(Germany))商购获得,以商品名QUINTONE从日本的榎南公司(Zeon Corporation(Japan))商购获得,以商品名ESCOREZ从德克萨斯州休斯敦的埃克森美孚化工公司(Exxon Mobile Chemical(Houston,TX))商购获得,以及以商品名NURES和H-REZ从英国伦敦的纽波特工业公司商购获得。

[0092] 各种萜烯树脂(诸如萜烯酚醛共聚物)可从日本广岛的安原化工公司(Yasuhara Chemical Co.,Ltd(Hiroshima,Japan))商购获得。这些包括例如以商品名TH130购得的那些。

[0093] 基于第一浆料的重量计,第二任选增粘剂可以0重量%至50重量%范围内的量添加。如果存在,该量可为至少1重量%、至少2重量%、至少5重量%、或至少10重量%。该量可为至多50重量%、至多45重量%、至多40重量%、至多35重量%、至多30重量%、或至多25重量%。在一些实施方案中,可固化的粘合剂组合物不含第二任选增粘剂。

[0094] 其它任选的添加剂也可包含在可固化的粘合剂组合物中,前提条件是它们不对从可固化的粘合剂组合物获得的所得压敏粘合剂的性能产生不利影响。合适的添加剂包括例如增塑剂、染料、抗氧化剂、玻璃纤维、硅烷偶联剂和UV稳定剂等。还可添加其它材料以获得具有特殊特性(诸如导电率、磁特性、热导率或它们的组合)的压敏粘合剂。这些特殊特性可通过添加已知产生此类特殊特性的材料(诸如各种颗粒、短纤维、薄片等)而获得。

[0095] 经固化的粘合剂组合物

[0096] 在暴露于紫外辐射时,可固化的粘合剂组合物反应形成经固化的粘合剂组合物。也就是说,经固化的粘合剂组合物是通过将可固化的粘合剂组合物暴露于紫外辐射而得到的反应产物。

[0097] 更具体地,经固化的粘合剂组合物是可固化的粘合剂组合物的紫外固化反应产物。可固化的粘合剂组合物包含(a)第一浆料聚合物,其由第一反应混合物形成,(b)(甲基)丙烯酸酯增粘剂,其具有大于20,000克/摩尔(道尔顿)但不大于200,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量并且具有不大于20℃的玻璃化转变温度,以及(c)紫外光引发剂。用于形成第一浆料聚合物的第一反应混合物包含:(1)丙烯酸非叔烷基酯;以及(2)酸官能化烯键式不饱和单体。第一浆料聚合物包含:(i)基于第一反应混合物中单体的总重量计1重量%至30重量%的部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中该部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于500,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量;以及(ii)基于第一反应混合物中单体的总重量计70重量%至99重量%的未反应单体。

[0098] 经固化的粘合剂组合物是压敏粘合剂,该压敏粘合剂含有(甲基)丙烯酸酯增粘剂和酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物。(甲基)丙烯酸酯增粘剂通常与酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物是可混溶的。也就是说,这两种材料通常在压敏粘合剂内形成单相。

[0099] 紫外固化体系可分为自由基体系或阳离子体系,这两种体系的固化机制和组分不同。就自由基体系而言,在暴露于紫外辐射时由光引发剂生成的自由基触发单体和共聚物的聚合和/或聚合交联。就阳离子体系而言,在暴露于紫外辐射时,由光引发剂生成强质子酸。这些阳离子催化加成聚合反应,以便使树脂固化(聚合和/或交联)。阳离子固化体系往

往对水分敏感,因此自由基体系通常是优选的。自由基聚合反应提供了诸如速度快、受环境条件的影响极小和容易实施的优点。因此,优选的是,使用自由基体系形成经固化的粘合剂组合物。

[0100] 就自由基体系而言,紫外辐射固化遵循以下步骤:(1) 自由基生成:在暴露于紫外线后,激发自由基光引发剂以分解生成自由基;(2) 链引发:由引发剂生成的自由基引发树脂和单体分子中的不饱和双键生成新的自由基;(3) 链延伸:由树脂和单体生成的自由基可进一步引发树脂和单体分子中的不饱和双键生成用于自由基链反应的自由基;以及(4) 链终止:在化学反应中,自由基很容易因其未偶联的电子而发生自由基偶联或酸化以终止链反应。作为以上反应的结果,可固化的粘合剂组合物从浆料变为作为压敏粘合剂的经固化的粘合剂组合物。

[0101] 存在两种类型的紫外光源:(1) 低强度的光源,诸如黑光,通常在从280纳米至400纳米的波长范围内具有 $10\text{mw}/\text{cm}^2$ 或更小的强度(例如,使用美国弗吉尼亚州的通用电子器械技术有限公司(General Electronic Instrument Technology Co.,Ltd(Virginia, USA))生产的UVIMAPTTM UM 365 L-S辐射计根据美国国家标准与技术研究所(United States National Institute of Standards and Technology)批准的方法测得);以及(2) 高强度的光源,诸如中压汞灯,通常具有大于 $10\text{mw}/\text{cm}^2$ 的强度并可具有高达 $600\text{mw}/\text{cm}^2$ 或更大的强度。一些紫外光源的强度在介于 $15\text{mw}/\text{cm}^2$ 和 $450\text{mw}/\text{cm}^2$ 之间。在一些实施方案中,期望采用较短的暴露时间以及高强度紫外辐射。例如,可采用 $600\text{mw}/\text{cm}^2$ 的强度和1秒的暴露时间。强度范围可为约 $0.1\text{mw}/\text{cm}^2$ 至约 $150\text{mw}/\text{cm}^2$ 、约 $0.5\text{mw}/\text{cm}^2$ 至 $100\text{mw}/\text{cm}^2$ 、或约 $0.5\text{mw}/\text{cm}^2$ 至 $50\text{mw}/\text{cm}^2$ 。

[0102] 本发明提供了一种制备压敏粘合剂的方法。该方法包括由第一反应混合物形成第一浆料聚合物,该第一反应混合物包含:(1) 丙烯酸非叔烷基酯;以及(2) 酸官能化烯键式不饱和单体。第一浆料聚合物包含:(i) 基于第一反应混合物中单体的总重量计1重量%至30重量%的部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中该部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于500,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量;以及(ii) 基于第一反应混合物中单体的总重量计70重量%至99重量%的未反应单体。该方法还包括提供具有大于20,000克/摩尔(道尔顿)但不大于200,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量并且具有不大于20℃的玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸酯增粘剂。该方法还包括将第一浆料聚合物、(甲基)丙烯酸酯增粘剂、以及紫外光引发剂合并以制备可固化的粘合剂组合物,然后用紫外辐射固化该可固化的粘合剂组合物以制备为压敏粘合剂的经固化的粘合剂组合物。

[0103] 经固化的粘合剂组合物通常可通过将可固化的粘合剂组合物施加到合适载体上,然后将涂覆的可固化的粘合剂组合物暴露于紫外辐射下而形成。其上施加有可固化的粘合剂组合物的载体可为刚性或柔性的、透明或不透明的,并且可由任何所需材料(诸如聚合物材料、玻璃或陶瓷材料、金属等)制备。在多个实施方案中,载体是聚合物材料,诸如可称为柔性背衬的柔性聚合物膜。合适的聚合物材料包括例如聚烯烃,诸如聚乙烯和聚丙烯(包括全同立构的聚丙烯);聚苯乙烯;聚酯,诸如聚(对苯二甲酸乙二酯)、聚(对苯二甲酸丁二酯)、聚交酯和聚(己内酰胺);尼龙;聚乙烯醇;聚(偏二氟乙烯);以及纤维素材料,诸如醋酸纤维素和乙基纤维素。如果需要,柔性基板可以具有特定微结构化表面,诸如例如美国专利5,141,790(Calhoun等人)、5,296,277(Wilson等人)和5,362,516(Wilson等人)所述的那

些。这些微结构化表面通常通过微型复制技术获得。

[0104] 其它合适的载体可由各种织物(诸如由合成纤维或天然纤维形成的织物)制备。织物可为织造或非织造的。合适纤维包括但不限于棉、尼龙、人造丝、玻璃和陶瓷材料。其它合适的载体包括金属片或箔、金属化聚合物膜和陶瓷片。其它合适的载体包括泡沫,诸如例如丙烯酸泡沫、聚乙烯泡沫、聚氨酯泡沫或氯丁橡胶泡沫。

[0105] 可固化的粘合剂组合物可使用任何合适方法(诸如例如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂、模涂等)施加到载体上。这些不同的涂覆方法允许将各种厚度的可固化的粘合剂组合物施加到载体上。涂覆厚度可以变化,其中经固化的粘合剂组合物的典型厚度在2微米至500微米的范围内,或在25微米至250微米的范围内。

[0106] 经固化的粘合剂组合物通常为(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂。(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂可用于通常由此类粘合剂制备的各种制品中。例如,(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂可形成在剥离层上,以形成转移胶带。在其它胶带中,(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂被粘附至通常为柔性聚合物膜(背衬)的背衬层,以形成胶带。该胶带可具有粘附至背衬的一面或两面的(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂。

[0107] 提供了可固化的粘合剂组合物、经固化的粘合剂组合物、制备(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂的方法、或(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂的各种实施方案。

[0108] 实施方案1是一种可固化的粘合剂组合物,该可固化的粘合剂组合物包含(a)第一浆料聚合物,其由第一反应混合物形成,(b)(甲基)丙烯酸酯增粘剂,其具有大于20,000克/摩尔(道尔顿)但不大于200,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量并且具有不大于20℃的玻璃化转变温度,以及(c)紫外光引发剂。用于形成第一浆料聚合物的第一反应混合物包含:(1)丙烯酸非叔烷基酯;以及(2)酸官能化烯键式不饱和单体。第一浆料聚合物包含:(i)基于第一反应混合物中单体的总重量计1重量%至30重量%的部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中该部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于500,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量;以及(ii)基于第一反应混合物中单体的总重量计70重量%至99重量%的未反应单体。

[0109] 实施方案2是根据实施方案1所述的可固化的粘合剂组合物,其中可固化的粘合剂组合物包含基于第一浆料聚合物的总重量计5重量%至40重量%的(甲基)丙烯酸酯增粘剂。

[0110] 实施方案3是根据实施方案1或2所述的可固化的粘合剂组合物,其中(甲基)丙烯酸酯增粘剂的重均分子量在40,000克/摩尔(道尔顿)至150,000克/摩尔(道尔顿)的范围内。

[0111] 实施方案4是根据实施方案1至3中任一项所述的可固化的粘合剂组合物,其中(甲基)丙烯酸酯增粘剂的T_g不大于0℃。在一些实施方案中,T_g在0℃至-20℃的范围内。

[0112] 实施方案5是根据实施方案1至4中任一项所述的可固化的粘合剂组合物,其中第一反应混合物包含45重量%至99.5重量%的丙烯酸非叔烷基酯。

[0113] 实施方案6是根据实施方案1至4中任一项所述的可固化的粘合剂组合物,其中第一反应混合物包含:(1)45重量%至99.5重量%的丙烯酸非叔烷基酯;(2)0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体;(3)0重量%至40重量%的任选的高T_g(甲基)丙烯酸酯,其T_g高于丙烯酸非叔烷基酯单体的T_g值;(4)0重量%至10重量%的任选的非酸性烯键

式不饱和极性单体；(5) 0重量%至5重量%的任选的其它乙烯基单体；以及(6) 0重量%至2重量%的任选的多官能丙烯酸酯。每个重量%均是基于第一反应混合物中单体的总重量计的。

[0114] 实施方案7是根据实施方案6所述的可固化的粘合剂组合物，其中第一反应混合物包含：(1) 总量为85重量%至99.5重量%的丙烯酸非叔烷基酯和任选的高Tg(甲基)丙烯酸酯；以及(2) 0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体。

[0115] 实施方案8是根据实施方案1至7中任一项所述的可固化的粘合剂组合物，其中(甲基)丙烯酸酯增粘剂是由第二反应混合物形成的，该第二反应混合物包含：(1) 30重量%至99.5重量%的丙烯酸非叔烷基酯；(2) 0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体；(3) 0重量%至60重量%的任选的高Tg(甲基)丙烯酸酯，其Tg高于丙烯酸非叔烷基酯单体的Tg值；(4) 0重量%至40重量%的任选的非酸性烯键式不饱和极性单体；(5) 0重量%至40重量%的任选其它乙烯基单体；以及(6) 0重量%至5重量%的任选的多官能(甲基)丙烯酸酯。每个重量%均是基于第二反应混合物中单体的总重量计的。

[0116] 实施方案9是根据实施方案8所述的可固化的粘合剂组合物，其中(甲基)丙烯酸酯增粘剂呈第二浆料聚合物的形式，该第二浆料聚合物包含：(i) 基于第二反应混合物中单体的总重量计至少70重量%(例如70重量%至99重量%)的部分聚合的(甲基)丙烯酸酯增粘剂；以及(ii) 1重量%至30重量%的未反应单体。每个重量%均是基于第二反应混合物中单体的总重量计的。

[0117] 实施方案10是根据实施方案1至9中任一项所述的可固化的粘合剂组合物，该可固化的粘合剂组合物还包含不同于(甲基)丙烯酸酯增粘剂的第二增粘剂树脂。在一些实施方案中，第二增粘剂树脂是烃树脂增粘剂或氢化萘烯酚树脂增粘剂。

[0118] 实施方案11是根据实施方案1至10中任一项所述的可固化的粘合剂组合物，该可固化的粘合剂组合物还包含光敏交联剂。

[0119] 实施方案12是根据实施方案1至11中任一项所述的可固化的粘合剂组合物，其中部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物的重均分子量大于1,000,000克/摩尔(道尔顿)。

[0120] 实施方案13是一种经固化的粘合剂组合物，该经固化的粘合剂组合物是可固化的粘合剂组合物的紫外固化反应产物。可固化的粘合剂组合物包含(a) 第一浆料聚合物，其由第一反应混合物形成，(b) (甲基)丙烯酸酯增粘剂，其具有大于20,000克/摩尔(道尔顿)但不大于200,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量并且具有不大于20℃的玻璃化转变温度，以及(c) 紫外光引发剂。用于形成第一浆料聚合物的第一反应混合物包含：(1) 丙烯酸非叔烷基酯；以及(2) 酸官能化烯键式不饱和单体。第一浆料聚合物包含：(i) 基于第一反应混合物中单体的总重量计1重量%至30重量%的部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物，其中该部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于500,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量；以及(ii) 基于第一反应混合物中单体的总重量计70重量%至99重量%的未反应单体。经固化的粘合剂组合物是压敏粘合剂。

[0121] 实施方案14是根据实施方案13所述的经固化的粘合剂组合物，其中可固化的粘合剂组合物包含基于第一浆料聚合物的总重量计5重量%至40重量%的(甲基)丙烯酸酯增粘剂。

[0122] 实施方案15是根据实施方案13或14所述的经固化的粘合剂组合物,其中(甲基)丙烯酸酯增粘剂的重均分子量在40,000克/摩尔至150,000克/摩尔(道尔顿)的范围内。

[0123] 实施方案16是根据实施方案13至15中任一项所述的经固化的粘合剂组合物,其中(甲基)丙烯酸酯增粘剂的T_g不大于0℃。在一些实施方案中,T_g在0至-20℃的范围内。

[0124] 实施方案17是根据实施方案13至16中任一项所述的经固化的粘合剂组合物,其中第一反应混合物包含:(1)45重量%至99.5重量%的丙烯酸非叔烷基酯;(2)0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体;(3)0重量%至40重量%的任选的高T_g(甲基)丙烯酸酯,其T_g高于丙烯酸非叔烷基酯单体的T_g值;(4)0重量%至10重量%的任选的非酸性烯键式不饱和和极性单体;(5)0重量%至5重量%的任选的其它乙烯基单体;以及(6)0重量%至2重量%的任选的多官能丙烯酸酯。每个重量%均是基于第一反应混合物中单体的总重量计的。

[0125] 实施方案18是根据实施方案17所述的经固化的粘合剂组合物,其中第一反应混合物包含:(1)总量为85重量%至99.5重量%的丙烯酸非叔烷基酯和任选的高T_g(甲基)丙烯酸酯;以及(2)0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体。

[0126] 实施方案19是根据实施方案13至18中任一项所述的经固化的粘合剂组合物,其中(甲基)丙烯酸酯增粘剂是由第二反应混合物形成的,该第二反应混合物包含:(1)30重量%至99.5重量%的丙烯酸非叔烷基酯;(2)0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体;(3)0重量%至60重量%的任选的高T_g(甲基)丙烯酸酯,其T_g高于丙烯酸非叔烷基酯单体的T_g值;(4)0重量%至40重量%的任选的非酸性烯键式不饱和和极性单体;(5)0重量%至40重量%的任选的其它乙烯基单体;以及(6)0重量%至5重量%的任选的多官能(甲基)丙烯酸酯。每个重量%均是基于第二反应混合物中单体的总重量计的。

[0127] 实施方案20是根据实施方案19所述的经固化的粘合剂组合物,其中(甲基)丙烯酸酯增粘剂呈第二浆料聚合物的形式,该第二浆料聚合物包含:(i)基于第二反应混合物中单体的总重量计至少70重量%(例如70重量%至99重量%)的部分聚合的(甲基)丙烯酸酯增粘剂;以及(ii)1重量%至30重量%的未反应单体。每个重量%均是基于第二反应混合物中单体的总重量计的。

[0128] 实施方案21是根据实施方案13至20中任一项所述的经固化的粘合剂组合物,该经固化的粘合剂组合物还包含不同于(甲基)丙烯酸酯增粘剂的第二增粘剂树脂。

[0129] 实施方案22是根据实施方案13至21中任一项所述的经固化的粘合剂组合物,该经固化的粘合剂组合物还包含光敏交联剂。

[0130] 实施方案23是根据实施方案13至22中任一项所述的经固化的粘合剂组合物,其中部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物的重均分子量大于1,000,000克/摩尔(道尔顿)。

[0131] 实施方案24是一种制备压敏粘合剂的方法。该方法包括由第一反应混合物形成第一浆料聚合物,该第一反应混合物包含:(1)丙烯酸非叔烷基酯;以及(2)酸官能化烯键式不饱和单体。第一浆料聚合物包含:(i)基于第一反应混合物中单体的总重量计1重量%至30重量%的部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物,其中该部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物具有大于500,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量;以及(ii)基于第一反应混合物中单体的总重量计70重量%至99重量%的未反应单体。该方法还包括提供具有大于

20,000克/摩尔(道尔顿)但不大于200,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量并且具有不大于20℃的玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸酯增粘剂。该方法还包括将第一浆料聚合物、(甲基)丙烯酸酯增粘剂、以及紫外光引发剂合并以制备可固化的粘合剂组合物,然后用紫外辐射固化该可固化的粘合剂组合物以制备为压敏粘合剂的经固化的粘合剂组合物。

[0132] 实施方案25是根据实施方案24所述的方法,其中可固化的粘合剂组合物包含基于第一浆料聚合物的总重量计5重量%至40重量%的(甲基)丙烯酸酯增粘剂。

[0133] 实施方案26是根据实施方案24或25所述的方法,其中(甲基)丙烯酸酯增粘剂的重均分子量在40,000克/摩尔至150,000克/摩尔(道尔顿)的范围内。

[0134] 实施方案27是根据实施方案24至26中任一项所述的方法,其中(甲基)丙烯酸酯增粘剂的Tg不大于0℃。在一些实施方案中,Tg在0℃至-20℃的范围内。

[0135] 实施方案28是根据实施方案24至27中任一项所述的方法,其中第一反应混合物包含:(1)45重量%至99.5重量%的丙烯酸非叔烷基酯;(2)0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体;(3)0重量%至40重量%的任选的高Tg(甲基)丙烯酸酯,其Tg高于丙烯酸非叔烷基酯单体的Tg值;(4)0重量%至10重量%的任选的非酸性烯键式不饱和极性单体;(5)0重量%至5重量%的任选的其它乙烯基单体;以及(6)0重量%至2重量%的任选的多官能丙烯酸酯。每个重量%均是基于第一反应混合物中单体的总重量计的。

[0136] 实施方案29是根据实施方案28所述的方法,其中第一反应混合物包含:(1)总量为85重量%至99.5重量%的丙烯酸非叔烷基酯和任选的高Tg(甲基)丙烯酸酯;以及(2)0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体。

[0137] 实施方案30是根据实施方案24至29中任一项所述的方法,其中(甲基)丙烯酸酯增粘剂是由第二反应混合物形成的,该第二反应混合物包含:(1)30重量%至99.5重量%的丙烯酸非叔烷基酯;(2)0.5重量%至15重量%的酸官能化烯键式不饱和单体;(3)0重量%至60重量%的任选的高Tg(甲基)丙烯酸酯,其Tg高于丙烯酸非叔烷基酯单体的Tg值;(4)0重量%至40重量%的任选的非酸性烯键式不饱和极性单体;(5)0重量%至40重量%的任选的其它乙烯基单体;以及(6)0重量%至5重量%的任选的多官能(甲基)丙烯酸酯。每个重量%均是基于第二反应混合物中单体的总重量计的。

[0138] 实施方案31是根据实施方案30所述的方法,其中(甲基)丙烯酸酯增粘剂呈第二浆料聚合物的形式,该第二浆料聚合物包含:(i)基于第二反应混合物中单体的总重量计至少70重量%(例如70重量%至99重量%)的部分聚合的(甲基)丙烯酸酯增粘剂;以及(ii)1重量%至30重量%的未反应单体。每个重量%均是基于第二反应混合物中单体的总重量计的。

[0139] 实施方案32是根据实施方案24至31中任一项所述的方法,该方法还包含不同于(甲基)丙烯酸酯增粘剂的第二增粘剂树脂。

[0140] 实施方案33是根据实施方案24至32中任一项所述的方法,该方法还包含光敏交联剂。

[0141] 实施方案34是根据实施方案24至33中任一项所述的方法,其中部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物的重均分子量大于1,000,000克/摩尔(道尔顿)。

[0142] 实施方案35是一种(甲基)丙烯酸酯压敏粘合剂组合物,该压敏粘合剂组合物包含(a)酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物,其具有大于500,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量

(Mw) 和 (b) (甲基) 丙烯酸酯增粘剂, 其具有大于 20,000 克/摩尔 (道尔顿) 但不大于 200,000 克/摩尔 (道尔顿) 的重均分子量并且具有不大于 20℃ 的玻璃化转变温度 (T_g)。

[0143] 实施方案 36 是根据实施方案 35 所述的 (甲基) 丙烯酸酯压敏粘合剂组合物, 其中 (甲基) 丙烯酸酯压敏粘合剂组合物包含基于酸官能化 (甲基) 丙烯酸酯共聚物的总重量计 5 重量% 至 40 重量% 的 (甲基) 丙烯酸酯增粘剂。

[0144] 实施方案 37 是根据实施方案 35 或 36 所述的 (甲基) 丙烯酸酯压敏粘合剂组合物, 其中 (甲基) 丙烯酸酯增粘剂的重均分子量在 40,000 克/摩尔至 150,000 克/摩尔 (道尔顿) 的范围内。

[0145] 实施方案 38 是根据实施方案 35 至 38 中任一项所述的 (甲基) 丙烯酸酯压敏粘合剂组合物, 其中 (甲基) 丙烯酸酯增粘剂的 T_g 不大于 0℃。在一些实施方案中, T_g 在 -20℃ 至 0℃ 的范围内。

[0146] 实施方案 39 是根据实施方案 35 至 38 中任一项所述的 (甲基) 丙烯酸酯压敏粘合剂组合物, 其中酸官能化 (甲基) 丙烯酸酯共聚物是由第一反应混合物制备的, 该第一反应混合物包含: (1) 45 重量% 至 99.5 重量% 的丙烯酸非叔烷基酯; (2) 0.5 重量% 至 15 重量% 的酸官能化烯键式不饱和单体; (3) 0 重量% 至 40 重量% 的任选的高 T_g (甲基) 丙烯酸酯, 其 T_g 高于丙烯酸非叔烷基酯单体的 T_g 值; (4) 0 重量% 至 10 重量% 的任选的非酸性烯键式不饱和极性单体; (5) 0 重量% 至 5 重量% 的任选的其它乙烯基单体; 以及 (6) 0 重量% 至 2 重量% 的任选的多官能丙烯酸酯。每个重量% 均是基于第一反应混合物中单体的总重量计的。

[0147] 实施方案 40 是根据实施方案 39 所述的 (甲基) 丙烯酸酯压敏粘合剂组合物, 其中第一反应混合物包含: (1) 总量为 85 重量% 至 99.5 重量% 的丙烯酸非叔烷基酯和任选的高 T_g (甲基) 丙烯酸酯; 以及 (2) 0.5 重量% 至 15 重量% 的酸官能化烯键式不饱和单体。

[0148] 实施方案 41 是根据实施方案 35 至 40 中任一项所述的 (甲基) 丙烯酸酯压敏粘合剂组合物, 其中 (甲基) 丙烯酸酯增粘剂是由第二反应混合物形成的, 该第二反应混合物包含: (1) 30 重量% 至 99.5 重量% 的丙烯酸非叔烷基酯; (2) 0.5 重量% 至 15 重量% 的酸官能化烯键式不饱和单体; (3) 0 重量% 至 60 重量% 的任选的高 T_g (甲基) 丙烯酸酯, 其 T_g 高于丙烯酸非叔烷基酯单体的 T_g 值; (4) 0 重量% 至 40 重量% 的任选的非酸性烯键式不饱和极性单体; (5) 0 重量% 至 40 重量% 的任选的其它乙烯基单体; 以及 (6) 0 重量% 至 5 重量% 的任选的多官能 (甲基) 丙烯酸酯。每个重量% 均是基于第二反应混合物中单体的总重量计的。

[0149] 实施方案 42 是根据实施方案 41 所述的 (甲基) 丙烯酸酯压敏粘合剂组合物, 其中 (甲基) 丙烯酸酯增粘剂是由第二浆料聚合物形成, 该第二浆料聚合物包含: (i) 基于第二反应混合物中单体的总重量计至少 70 重量% (例如 70 重量% 至 99 重量%) 的部分聚合的 (甲基) 丙烯酸酯增粘剂; 以及 (ii) 1 重量% 至 30 重量% 的未反应单体。每个重量% 均是基于第二反应混合物中单体的总重量计的。

[0150] 实施方案 43 是根据实施方案 35 至 42 中任一项所述的 (甲基) 丙烯酸酯压敏粘合剂组合物, 该 (甲基) 丙烯酸酯压敏粘合剂组合物还包含不同于 (甲基) 丙烯酸酯增粘剂的第二增粘剂树脂。在一些实施方案中, 第二增粘剂树脂是烃树脂增粘剂或氢化萘烯酚树脂增粘剂。

[0151] 实施方案 44 是 (甲基) 丙烯酸酯压敏粘合剂组合物, 其中 (甲基) 丙烯酸酯压敏粘合剂是由可固化的粘合剂组合物制备的, 该可固化的粘合剂组合物包含 (a) 第一浆料聚合物,

其由第一反应混合物形成, (b) (甲基) 丙烯酸酯增粘剂, 其具有大于20,000克/摩尔(道尔顿) 但不大于200,000克/摩尔(道尔顿) 的重均分子量并且具有不大于20℃的玻璃化转变温度, 以及(c) 紫外光引发剂。用于形成第一浆料聚合物的第一反应混合物包含: (1) 丙烯酸非叔烷基酯; 以及(2) 酸官能化烯键式不饱和单体。第一浆料聚合物包含: (i) 基于第一反应混合物中单体的总重量计1重量%至30重量%的部分聚合的酸官能化(甲基) 丙烯酸酯共聚物, 其中该部分聚合的酸官能化(甲基) 丙烯酸酯共聚物具有大于500,000克/摩尔(道尔顿) 的重均分子量; 以及(ii) 基于第一反应混合物中单体的总重量计70重量%至99重量%的未反应单体。

[0152] 实施例

[0153] 将结合以下实施例进一步说明本发明的目标和优点。下列实施例中记录的具体材料、用量以及其它条件和细节仅用于描述本发明, 并且不应被理解为以任何方式限制本发明。除非另外指明, 否则本发明引用的百分比、比率、份数等均按重量计。

[0154] 除非另外指明, 否则所有量表述为重量%。

[0155] 表1: 材料术语表

[0156]

缩写或商品名	描述
IOA	丙烯酸异辛酯, 得自美国明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company (Saint Paul, MN, USA))
2-EHA	丙烯酸-2-乙基己酯, 得自中国上海的华谊丙烯酸有限公司(Huayi

[0157]

	acrylic Co. Ltd. (Shanghai, China))
MA	丙烯酸甲酯, 得自中国上海的华谊丙烯酸有限公司
BA	丙烯酸丁酯, 得自中国上海的华谊丙烯酸有限公司
AA	丙烯酸, 得自中国上海的华谊丙烯酸有限公司
DMAA	N,N-二甲基丙烯酰胺, 得自中国北京的北京 Boruilong Sci.公司 (Beijing Boruilong Sci. Co. Ltd. (Beijing, China))
IBxA	丙烯酸异冰片酯, 得自日本大阪的 San Ester 公司(San Ester Corp. (Osaka, Japan))
HDDA	1,6-己二醇二丙烯酸酯, 得自美国新泽西州伍德兰德帕克的氰特公司(Cytec Co. Ltd. (Woodland Park, NJ, USA))
三嗪	2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-三嗪, 得自美国明尼苏达州圣保罗的 3M 公司
IRGACURE 651	2,2-二甲氧基-2-苯基-1-苯乙酮的商品名, 得自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Co. Ltd., (Florham Park, NJ, USA))
REGALREZ 6108	烃类增粘剂的商品名, 得自美国田纳西州金斯波特的伊士曼化工有限公司(Eastman Chemical Co. Ltd. (Kingsport, TN, USA))
TH130	氢化萘烯酚树脂增粘剂的商品名, 得自日本广岛的安原化工株式会社(Yasuhara Chemical Co. Ltd. (Hiroshima, Japan))
IOTG	异辛基硫基乙醇酸酯, 得自日本东京的昭和电工株式会社(Showa Denko Co. Ltd. (Tokyo, Japan))
TDDM	叔十二硫醇, 得自法国热奈的阿科玛公司(Arkema Co. Ltd. (Genay, France))

[0158] 测试方法

[0159] 本发明的样本的性能测试和表征按照以下测试方法进行。

[0160] 剥离粘附强度测试 (ASTM D 3330/D 3330M-04)

[0161] 为了分析单面胶带, 使用所制备的胶带。粘合面即为测试面, 并且最初用剥离膜CP膜T10PET(得自首诺公司 (Solutia Co., Ltd), 该公司为美国田纳西州金斯波特的伊士曼公司的子公司) 将其覆盖。单面胶带的背衬是初始PET膜背衬(厚度为0.075mm, 得自中国上海的耐恒公司 (Loperax, Shanghai, China))。在分析前, 去除剥离膜。为了分析双面胶带, 去除胶带的一面上的剥离膜, 粘附一个0.051mm PET膜(得自中国江苏省仪征市的仪化东丽聚酯薄膜有限公司 (Yihua Toray Polyester Film Co.Ltd., Yizheng, Jiangsu Province, China)) 并将其用作背衬。胶带的另一面(最初覆盖有剥离膜) 则为测试面。使用切割刀片仔细得到两种胶带的宽度为25.4mm且长度为约203mm的样本条带。

[0162] 去除剥离膜后, 将胶带测试面粘附到由不锈钢 (SS, 得自美国俄亥俄州的化学顾问公司 (Chemsultants International Co.Ltd., Ohio, USA))、聚碳酸酯 (PC, 得自中国上海的沙伯塑料公司 (SABIC Plastics, Shanghai, China)) 或聚丙烯 (PP, 得自美国宾夕法尼亚州的跨骏塑料公司 (QUADRANT Plastics, Pennsylvania, USA)) 制成的板上。使用2千克橡胶辊以304.8毫米/分钟的速度在样本上前后滚动。在特定时间后, 使用Instron 3343(得自美国俄亥俄州的化学顾问公司) 以304.8毫米/分钟的剥离速度测试180°剥离所需的力。计算三个胶带样本的平均值, 并以N/mm为单位记录。在测试前, 将样本保持在下列各种条件下: 条

件A为在 $23^{\circ}\text{C} \pm 2/50 \pm 5\% \text{RH}$ (相对湿度)下保持20分钟,条件B为在 $23^{\circ}\text{C} \pm 2/50 \pm 5\% \text{RH}$ 下保持3小时,并且条件C为在 $85^{\circ}\text{C}/85\% \text{RH}$ 下保持7天,接着在 $23^{\circ}\text{C} \pm 2/50 \pm 5\% \text{RH}$ 下保持1天。

[0163] 高温剪切测试 (ASTM D-3654/D 3654M 06, PSTC-7)

[0164] 为了分析单面胶带,使用所制备的胶带。粘合面即为测试面,并且最初用剥离膜CP膜T10PET(得自首诺公司,该公司为美国田纳西州金斯波特的伊士曼公司的子公司)将其覆盖。单面胶带的背衬是初始PET膜背衬(厚度为0.075mm,得自中国上海的耐恒公司)。在分析前,去除剥离膜。为了分析双面胶带,去除胶带的一面上的剥离膜,粘附一张0.051mmPET膜(得自中国江苏省仪征市的仪化东丽聚酯薄膜有限公司)并将其用作背衬。胶带的另一面(最初覆盖有剥离膜)则为测试面。使用切割刀片仔细得到两种胶带的宽度为12.7mm且长度为约150mm的样本条带。

[0165] 部分去除剥离膜后,将胶带粘附到不锈钢板上。粘合剂在SS板上的粘合面积为 $25.4\text{mm} \times 12.7\text{mm}$ 。胶带的未粘附到SS板上的部分沿衔接钩(adapter hook)的中心处折叠并钉住以将其固定在适当位置。使用2千克橡胶辊以304.8毫米/分钟的速度将胶带的粘附至SS板上的部分前后滚动。在测试之前将试样在室温下保持20分钟。在向衔接钩施加500克负载的情况下进行测试。将试样悬置,直到其失效和/或测试结束。记录失效时间(分钟)和失效模式。如果时间超过10,000分钟,那么记录的时间为10,000分钟。每个样本测试三次,并记录平均时间。

[0166] (甲基)丙烯酸酯增粘剂的玻璃化转变温度(T_g)

[0167] 使用差示扫描量热计(DSC)(Q100,得自美国特拉华州的TA仪器公司(TA Co.Ltd., Delaware, US))确定(甲基)丙烯酸酯增粘剂的玻璃化转变温度(T_g)。将每个样本(1)在 -80°C 下平衡,(2)在 -80°C 下保持2分钟,并且(3)然后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率加热至 40°C (或至 100°C)。 T_g 对应于从玻璃态转变成液态的峰值温度。

[0168] 转化率百分比测定

[0169] 通过测量固体含量(固体%)确定第一浆料聚合物和(甲基)丙烯酸酯增粘剂(或对应的第二浆料聚合物)的转化率百分比。过程包括将每个样本置于铝盘中称重,在烘箱中通过在 $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 下强制对流加热 60 ± 30 分钟来加热铝盘内的样本,从烘箱中取出样本,将样本冷却5分钟,然后对样本称重。使用以下公式计算转化率百分比。

[0170]
$$\text{固体}\% = 100[(M1 - M2) \div M1]$$

[0171] 在此公式中, $M1$ 是指样本在加热前的质量,并且 $M2$ 是指样本在加热后的质量。 $M1$ 和 $M2$ 都不包括铝盘重量。

[0172] 分子量测定

[0173] 使用可得自美国马萨诸塞州米尔福德的沃特世公司(Waters Co.Ltd., (Milford, MA, USA))的仪器,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定(甲基)丙烯酸酯增粘剂和部分聚合的酸官能化(甲基)丙烯酸酯共聚物的分子量(M_w)。过程包括称量0.1克样本,将其放入5mL小瓶中,并用3mL四氢呋喃溶解该样本。根据色谱分析需要,进一步稀释样本。通过0.45微米的膜过滤样本溶液。将过滤后的溶液注入GPC中,并计算 M_w 。使用已知分子量的聚苯乙烯标准品校准GPC,并使用线性最小二乘方分析法建立校准曲线。

[0174] 制备例S-1、S-2和S-3

[0175] 制备三种第一浆料聚合物(S-1、S-2和S-3)。对于每个样本,将表2所列出的类型和

用量的单体装入1夸脱的玻璃广口瓶中。将光引发剂IRGACURE 651 (0.04phr, 对应于基于单体总重量计0.04重量%) 添加至每个样品的单体中。在磁力搅拌下, 用氮气吹扫每种混合物15分钟, 然后将其暴露于低强度UV源 (365nm, 强度为约1.5mw/cm²) 下, 直到获得在室温 (RT) 下的粘度为约2,000–8,000cP的浆料聚合物。S-1的Mw为7,300,000克/摩尔, S-2的Mw为4,800,000克/摩尔, 并且S-3的Mw为1,700,000克/摩尔。分子量由GPC确定。

[0176] 表2: 第一浆料聚合物S-1、S-2和S-3的组成

[0177]

制备例	IOA (重量%)	2-EHA (重量%)	AA (重量%)	IBxA (重量%)
S-1	90	—	10	—
S-2	—	96	4	—
S-3	82	—	1	-17

[0178] 制备例T-1、T-2和T-3

[0179] 制备用于形成 (甲基) 丙烯酸酯增粘剂的浆料聚合物 (第二浆料聚合物)。将表3所列出的类型和用量的单体装入1夸脱的玻璃广口瓶中。另外, 将光引发剂IRGACURE 651 (0.8phr, 对应于基于单体总重量计0.8重量%) 和链转移剂TDDM (1phr, 对应于基于单体总重量计1重量%) 添加至每个样本。在磁力搅拌下, 用氮气吹扫每种混合物15分钟, 然后将其暴露于低强度UV源 (365nm, 强度为1.5mw/cm²) 下, 直到获得具有所需转化率百分比的浆料聚合物, 该转化率百分比对应于固体%。浆料中部分聚合的 (甲基) 丙烯酸酯增粘剂的重均分子量和玻璃化转变温度包含在表3中。

[0180] 表3: 第二浆料聚合物T-1、T-2和T-3的组成和特性

[0181]

制备例	2-EHA (重量%)	BA (重量%)	IBxA (重量%)	AA (重量%)	固体 (重量%)	Mw (Da)	Tg (°C)
T-1	42.5	42.5	12.5	2.5	84.2	54,300	-46.8
T-2	57.5	5.0	35	2.5	89.4	49,700	-31.5
T-3	36.5	46.5	15.5	1.5	88.4	63,400	-51.3

[0182] 制备例T-4至T-9

[0183] 通过初始形成浆料聚合物, 将浆料聚合物以膜的形式涂覆在载体上, 然后通过暴露于紫外辐射进一步聚合浆料聚合物来制备 (甲基) 丙烯酸酯增粘剂T-4至T-9。用于制备浆料聚合物的单体的类型和用量如表4所示。将单体、光引发剂IRGACURE 651 (0.6phr, 对应于基于反应混合物中单体重量计0.6重量%) 和链转移剂IOTG (0.8phr, 对应于基于反应混合物中单体重量计0.8重量%) 装入1夸脱的玻璃广口瓶中。在磁力搅拌下, 用氮气吹扫每种混合物15分钟, 然后将其暴露于低强度UV源 (365nm, 强度为1.5mw/cm²) 下, 直到获得具有所需粘度 (转化率百分比) 的浆料聚合物。表5中的固体百分比对应于每种浆料聚合物的转化率百分比。然后将每种浆料聚合物涂覆在两片剥离膜之间 (得自首诺公司的CP膜T10PET, 该公司为美国田纳西州金斯波特的伊士曼公司的子公司)。此剥离膜具有0.051mm的厚度并且在一面上具有透明的硅氧烷剥离层。浆料聚合物的每个涂层的厚度被控制为在0.1mm至0.3mm的范围内。使用与上述相同的低强度UV源照射每个涂层10分钟至20分钟, 直到完成共聚作

用。去除两片剥离膜,得到(甲基)丙烯酸酯增粘剂。将每种(甲基)丙烯酸酯增粘剂的固体百分比示于表5中并且此值对应于转化率百分比。

[0184] 表4:(甲基)丙烯酸酯增粘剂T4至T9的组成

[0185]

制备例	IOA (重量%)	2-EHA (重量%)	BA (重量%)	IBxA (重量%)	AA (重量%)	MA (重量%)	DMAA (重量%)
T-4	—	36.5	27.5	30	6	—	—
T-5	—	51	—	46	3	—	—
T-6	—	—	72	20	8	—	—
T-7	41	—	—	18	5	36	—
T-8	67	—	—	—	5	—	28
T-9	60	—	—	38.5	1	—	—

[0186] 表5:(甲基)丙烯酸酯增粘剂T4至T9的特性

[0187]

制备例	浆料固体 (重量%)	低聚物固体 (重量%)	低聚物 Tg (°C)	Mw (Da)
T-4	60.3	98.7	-16.2	88,400
T-5	56.2	98.4	-14.7	50,800
T-6	46.7	99.0	-16.6	50,500
T-7	69.2	98.7	-12.3	44,200
T-8	44.6	98.6	-6.4	150,700
T-9	60.3	98.9	-17.8	22,200

[0188] 实施例1-5:经固化的粘合剂组合物

[0189] 使用表6所示的可固化的粘合剂组合物制备实施例1-5。phr值是基于浆料聚合物(S-1)的总重量的。将浆料聚合物S-1、增粘剂TH130、光引发剂IRGACURE 651、多官能丙烯酸酯HDDA、和交联剂2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-三嗪(在表6中称为“三嗪”)装入每个实施例的1夸脱的玻璃广口瓶中。将(甲基)丙烯酸酯增粘剂T-2和T-3分别添加至实施例1和实施例2。对于实施例3添加了REGALREZ 6108和(甲基)丙烯酸酯增粘剂T-1,对于实施例4添加了REGALREZ 6108和(甲基)丙烯酸酯增粘剂T-2,并且对于实施例5添加了REGALREZ 6108和(甲基)丙烯酸酯增粘剂T-3。在用盖子盖上每个广口瓶后,将所得的混合物放置到三个滚压机上进行混合,直到所有组分溶解。所得的可固化的粘合剂组合物是澄清且透明的。

[0190] 表6:用于实施例1-5的可固化的粘合剂组合物

[0191]

实施例	S-1 (phr)	三嗪 (phr)	HDDA (phr)	IRGACURE 651 (phr)	TH130 (phr)	REGALREZ 6108 (phr)	T-1 (phr)	T-2 (phr)	T-3 (phr)
1	100	0.35	0.12	0.20	35.0	—	—	10.0	—
2	100	0.35	0.12	0.20	35.0	—	—	—	10.0
3	100	0.30	0.12	0.20	21.0	15.0	10.0	—	—
4	100	0.30	0.12	0.20	21.0	15.0	—	10.0	—
5	100	0.30	0.12	0.20	21.0	15.0	—	—	10.0

[0192] 将可固化的粘合剂组合物涂覆在两片CP膜T10PET透明剥离膜的剥离面之间。将涂

层厚度控制为0.07mm。使用以上提到的低强度UV源照射涂覆层5-10分钟,直到组合物固化。

[0193] 通过以下方式来制备双面胶带:将一个剥离膜从第一部分去除,然后用具有0.013mm厚度的PET膜(来自中国广东省佛山市的佛山杜邦公司(DuPont Foshan, Foshan, Guangdong Province, China))的透明膜覆盖第一部分中的粘合剂层。接着,将剥离膜从第二部分去除并且将来自第二部分的粘合剂层附接至PET膜的相反面。所制备的双面胶带在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 和 $50 \pm 5\% \text{RH}$ 下保持一天后进行相关测试。详细测试数据示于表7中。

[0194] 表7:实施例1至5的粘合性能

[0195]

实施例	剥离-SS (N/mm)			剥离-PC (N/mm)			高 T 剪切 (min)
	条件 A	条件 B	条件 C	条件 A	条件 B	条件 C	
1	1.25	1.82	1.23	1.27	1.57	1.32	10000+

[0196]

2	1.11	1.53	1.18	1.12	1.21	1.13	10000+
3	1.11	1.61	1.09	1.20	1.35	1.18	10000+
4	1.23	1.38	1.17	1.12	1.15	1.19	10000+
5	0.98	1.18	1.01	1.02	1.32	1.04	10000+

[0197] 比较例C1-C3和实施例6-21

[0198] 使用表8所示的可固化的粘合剂组合物制备比较例C1-C3和实施例6-21。对于比较例C1和C2,将浆料聚合物(S-1或S-2)、交联剂2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-三嗪和光引发剂IRGACURE 651装入1夸脱的玻璃广口瓶中。对于实施例6-15,将浆料聚合物(S-1或S-2)、(甲基)丙烯酸酯增粘剂(T-4、T-6、T-7或T-8)、交联剂2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-三嗪和光引发剂IRGACURE 651装入1夸脱的玻璃广口瓶中。对于比较例C3,将浆料聚合物S-3、单体IBxA、交联剂2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-三嗪和光引发剂IRGACURE 651装入1夸脱的玻璃广口瓶中。对于实施例16-21,将浆料聚合物S-3、(甲基)丙烯酸酯增粘剂(T-5或T-5加上T-9)、单体IBxA、交联剂2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-三嗪和光引发剂IRGACURE 651装入1夸脱的玻璃广口瓶中。在用盖子盖上每个广口瓶后,将所得的混合物放置到三个滚压机上进行混合,直到所有组分溶解。所得的可固化的粘合剂组合物是澄清且透明的。

[0199] 表8:可固化的粘合剂组合物C1-C3和实施例6-21的组成

[0200]

Ex	S-1	S-2	S-3/IBxA	三嗪 (phr)	IRACURE 651 (phr)	T-4 (phr)	T-5 (phr)	T-6 (phr)	T-7 (phr)	T-8 (phr)	T-9 (phr)
C1	100	—	—	0.10	0.15	0	—	—	—	—	—
6	100	—	—	0.12	0.20	10	—	—	—	—	—
7	100	—	—	0.16	0.20	20	—	—	—	—	—
C2	—	100	—	0.1	0.15	0	—	—	—	—	—
8	—	100	—	0.12	0.20	10	—	—	—	—	—
9	—	100	—	0.16	0.20	20	—	—	—	—	—
10	—	100	—	0.19	0.20	30	—	—	—	—	—
11	—	100	—	0.12	0.20	—	—	10	—	—	—
12	—	100	—	0.12	0.20	—	—	—	10	—	—
13	—	100	—	0.16	0.20	—	—	—	20	—	—
14	—	100	—	0.19	0.20	—	—	—	30	—	—
15	—	100	—	0.12	0.20	—	—	—	—	10	—
C3	—	—	83/17	0.10	0.15	—	0	—	—	—	—
16	—	—	83/17	0.14	0.20	—	10	—	—	—	—

[0201]

17	—	—	83/17	0.16	0.20	—	20	—	—	—	—
18	—	—	83/17	0.18	0.20	—	30	—	—	—	—
19	—	—	83/17	0.16	0.20	—	10	—	—	—	10
20	—	—	83/17	0.18	0.20	—	20	—	—	—	20
21	—	—	83/17	0.20	0.20	—	30	—	—	—	30

[0202] 将可固化的粘合剂组合物涂覆在两个膜之间。第一剥离膜是一片CP膜T10PET。第二剥离膜是透明剥离膜(来自中国上海的耐恒公司)的非剥离面,该透明剥离膜在一面上涂覆有硅氧烷并且具有0.075mm厚度。将涂层厚度控制为0.051mm。使用低强度UV源(365nm,约 $1.5\text{mw}/\text{cm}^2$)从上方照射涂层5至10分钟,直到完成聚合。所制备的经固化的粘合剂组合物在 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 和 $50\pm 5\%\text{RH}$ 下保持一天后进行相关测试(剥离粘附力和剪切强度)。表9示出了比较例C1-C3和实施例6-21的剪切强度以及不锈钢和聚碳酸酯上的剥离粘附力。实施例16-21以及比较例C3的聚丙烯的剥离粘附力示于表10中。

[0203] 表9:比较例C1-C3和实施例6-21的粘合剂性能

[0204]

Ex	剥离-SS (N/mm)			剥离-PC (N/mm)			剪切力(min)
	条件 A	条件 B	条件 C	条件 A	条件 B	条件 C	
C1	0.765	1.241	0.690	0.697	0.698	0.716	10000+
6	0.767	1.433	0.719	0.756	1.040	0.788	10000+
7	0.785	1.483	0.855	0.802	1.044	0.837	10000+
C2	0.320	0.578	0.350	0.313	0.566	0.369	10000+
8	0.444	1.001	0.462	0.525	0.868	0.547	10000+
9	0.497	1.048	0.529	0.641	1.045	0.656	10000+
10	0.519	1.170	0.585	0.566	1.070	0.784	10000+
11	0.549	0.878	0.607	0.733	0.909	0.837	10000+
12	0.687	0.930	0.765	0.799	1.189	0.925	10000+
13	0.657	1.002	0.763	0.740	1.102	1.046	10000+
14	0.746	1.273	0.834	0.753	1.298	1.108	10000+
15	0.755	1.367	0.662	0.801	1.192	0.943	10000+
C3	0.254	0.488	0.413	0.425	0.761	0.542	10000+
16	0.565	0.870	0.695	0.578	0.863	0.802	10000+
17	0.604	0.884	0.644	0.633	0.848	0.867	10000+
18	0.599	0.923	0.674	0.603	0.843	0.833	10000+
19	0.429	0.591	0.489	0.518	0.807	0.627	10000+
20	0.474	0.635	0.526	0.531	0.820	0.729	10000+
21	0.542	0.658	0.567	0.567	0.855	0.751	10000+

[0205] 表10:比较例C3和实施例16-21的粘合剂性能

[0206]

Ex	剥离-PP (N/mm)		
	条件 A	条件 B	条件 C
C3	0.333	0.525	0.566
16	0.615	0.710	0.703
17	0.605	0.826	0.789
18	0.636	0.804	0.804
19	0.420	0.633	0.635
20	0.478	0.699	0.683
21	0.513	0.743	0.747