



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103998549 B

(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 201280035530.9

(22)申请日 2012.07.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103998549 A

(43)申请公布日 2014.08.20

(30)优先权数据
61/509,250 2011.07.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.01.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/047274 2012.07.19

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/012973 EN 2013.01.24

(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 约瑟夫·D·鲁尔 罗斯·E·贝林
尼古拉斯·A·李
莱斯莉·M·勒博

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
代理人 丁业平 金小芳

(51)Int. Cl.
C09J 5/06(2006.01)
C09J 7/02(2006.01)

(56)对比文件
US 2007172620 A1, 2007.07.26,
US 2010316845 A1, 2010.12.16,
CN 1245819 A, 2000.03.01,
审查员 袁媛

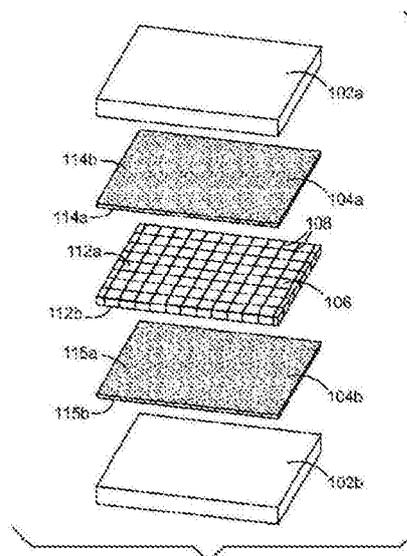
权利要求书3页 说明书18页 附图6页

(54)发明名称

可热脱粘的粘合剂制品以及制备和使用此类制品的方法

(57)摘要

本发明提供了一种具有两个相对侧面的可热脱粘的粘合剂制品,所述制品包括处于其暂时应变形状并在其中包括多个狭缝的形状记忆聚合物片以及在所述聚合物片的一个相对侧面上的第一粘合剂和在该聚合物片的另一个相对侧面上的第二粘合剂。所述提供的制品任选地包括与所述第一粘合剂接触的第一基底和与所述第二粘合剂接触的第二基底。可以通过将所述制品加热至等于或高于所述形状记忆聚合物片的转变温度的温度使所述制品脱粘。



1. 一种可热脱粘的粘合剂制品,包括:

形状记忆聚合物片,所述形状记忆聚合物片具有如下区域,所述区域具有应变暂时形状和固有形状、第一相对表面和第二相对表面,并且所述区域包括各自具有宽度的多个狭缝中的至少一个,并且其中所述多个狭缝限定总狭缝长度,其中如果加热至转变温度范围或更高,则所述形状记忆片至少部分地从其应变暂时形状转换至其固有形状;

第一粘合剂层,所述第一粘合剂层具有第一厚度以及第一相对表面和第二相对表面,其中所述第一粘合剂层包括压敏粘合剂,并且

其中所述第一粘合剂层的第一相对表面的大部分设置在处于其应变暂时形状的所述形状记忆聚合物片的第一相对表面的大部分上;以及

第二粘合剂层,所述第二粘合剂层具有第二厚度、第一相对侧面和第二相对侧面,

其中所述第二粘合剂层的第一相对侧面的大部分设置在处于其应变暂时形状的所述形状记忆聚合物的第二相对表面的大部分上,

其中,所述粘合剂层中的至少一者包含发泡粘合剂,并且所述第一粘合剂层和所述第二粘合剂层为交联的。

2. 根据权利要求1所述的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述形状记忆聚合物片是双轴取向的并且在一个方向上具有最大收缩张力。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述多个狭缝的总长度与所述形状记忆聚合物片的面积的比率大于 $0.35\text{cm}/\text{cm}^2$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述多个狭缝中的每个狭缝的宽度小于所述第一粘合剂层的厚度。

5. 根据权利要求1或2所述的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述形状记忆聚合物片包括物理交联。

6. 根据权利要求5所述的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述形状记忆聚合物片包含热塑性聚氨酯或直链高分子量聚降冰片烯。

7. 根据权利要求1或2所述的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述形状记忆聚合物片包括共价交联。

8. 根据权利要求7所述的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述形状记忆聚合物片包含环氧树脂、热固性聚氨酯、丙烯酸酯、苯乙烯系聚合物、交联烯烃或交联开环复分解聚合物。

9. 根据权利要求1或2所述的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述形状记忆聚合物片是官能化的。

10. 根据权利要求9所述的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述形状记忆聚合物片通过电晕处理被官能化。

11. 根据权利要求1或2所述的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述多个狭缝将所述形状记忆聚合物片分成两块或更多块。

12. 根据权利要求11所述的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述多个狭缝包括交叉影线图案。

13. 根据权利要求1或2所述的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述第一粘合剂层和所述第二粘合剂层均包括压敏粘合剂。

14. 根据权利要求1或2所述的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述压敏粘合剂选自丙烯

酸系粘合剂、嵌段共聚物粘合剂、聚氨酯粘合剂和磺化聚氨酯粘合剂。

15. 根据权利要求2所述的可热脱粘的粘合剂制品,其中具有如下温度,在所述温度下,所述形状记忆聚合物的收缩张力足够高以引起所述形状记忆聚合物片的面积发生实质变化。

16. 根据权利要求1或2所述的可热脱粘的粘合剂制品,其中在加热至转变温度时,所述形状记忆聚合物片转换至其固有形状,使得所述第一粘合剂层随即设置在所述第一基底的小于65%的表面上。

17. 根据权利要求1或2所述的可热脱粘的粘合剂制品,还包括:

第一基底,所述第一基底具有与所述第一粘合剂层的第二相对表面的大部分接触的表面。

18. 根据权利要求17所述的可热脱粘的粘合剂制品,还包括:

第二基底,所述第二基底与所述第二粘合剂的第二相对侧面的大部分接触。

19. 根据权利要求1或2所述的可热脱粘的粘合剂制品,还包括能量吸收层。

20. 一种制备可脱粘的粘合剂制品的方法,包括:

提供形状记忆聚合物片,所述形状记忆聚合物片具有应变暂时形状和固有形状、第一相对侧面和第二相对侧面,所述形状记忆聚合物片包括在其中各自具有宽度的多个狭缝,

其中如果加热至转变温度或更高,则所述形状记忆片至少部分地从所述应变暂时形状转换至其固有形状,并且

其中具有第一相对侧面和第二相对侧面的第一粘合剂层设置在所述形状记忆聚合物的第一相对侧面的大部分上,其中所述第一粘合剂层包含发泡粘合剂,并且所述第一粘合剂层为交联的;以及

将所述第一粘合剂层的第二相对侧面施加到第一基底。

21. 根据权利要求20所述的制备可脱粘的粘合剂制品的方法,还包括:

将第二粘合剂层的第一相对侧面施加到第二基底;以及

将所述第二粘合剂层设置在所述形状记忆聚合物片的第二相对侧面的大部分上。

22. 根据权利要求20或21所述的制备可脱粘的粘合剂制品的方法,其中所述形状记忆聚合物片的至少一个相对侧面已被官能化。

23. 一种使粘合剂制品脱粘的方法,包括:

提供包括具有第一相对侧面和第二相对侧面的第一基底的制品,所述制品包括:

形状记忆聚合物片,所述形状记忆聚合物片具有如下区域,所述区域具有:应变暂时形状和固有形状、转变温度、第一相对表面和第二相对表面,并且在所述区域中包括多个狭缝;

第一粘合剂层,所述第一粘合剂层具有第一厚度以及第一相对表面和第二相对表面,其中所述第一粘合剂层的第一相对表面设置在处于其应变暂时形状的所述形状记忆聚合物片的第一相对表面的大部分上,其中所述第一粘合剂层包含发泡粘合剂,并且所述第一粘合剂层为交联的;和

第一基底,所述第一基底具有与所述第一粘合剂层的第二相对表面的大部分接触的表面;

将所述制品加热至高于所述第一转变温度的第一温度,以便使所述形状记忆聚合物片

从其应变暂时形状转换至其固有形状;以及

使所述第一基底脱粘。

24. 根据权利要求23所述的使粘合剂制品脱粘的方法,其中所述制品还包括:

第二基底,所述第二基底与所述第二粘合剂层的第二相对侧面的大部分接触。

25. 根据权利要求1至19中任一项所述的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述第一粘合剂层或所述第二粘合剂层中包括各自具有宽度的多个狭缝中的至少一个,并且其中在所述第一粘合剂层或所述第二粘合剂层中的多个狭缝连同在所述形状记忆聚合物片中的多个狭缝一起限定总狭缝长度。

26. 根据权利要求20至24中任一项所述的方法,其中所述第一粘合剂层中包括多个狭缝。

27. 根据权利要求21、22或24中任一项所述的方法,其中所述第二粘合剂层中包括多个狭缝。

可热脱粘的粘合剂制品以及制备和使用此类制品的方法

技术领域

[0001] 本公开涉及可通过加热脱粘的粘合剂制品。

背景技术

[0002] 在例如电子器件、汽车、磨料、医疗器械和光学器件等各种不同行业中,包括压敏粘合剂和结构粘合剂在内的粘合剂常常用于将部件粘结到组装制品上。例如,在汽车行业中,可以用结构粘合剂将部件(如后视镜)粘结到挡风玻璃上。或者,可以用光学透明的粘合剂将光学薄膜、电磁屏幕或甚至触敏薄膜粘结到电子装置例如蜂窝电话、个人计算机或平板电脑上。由于制品成本高,粘结膜成本相对较低,所以有时需要移除粘结的部件(使其脱粘),以便修理制品、改性制品、重新将膜设置在制品上,或回收粘结制品。

[0003] 已经为该用途开发出可再加工利用和可重新定位的压敏粘合剂。通常,与另一种基底(如挡风玻璃或电子显示屏)相比,此类粘合剂更牢固地粘附到一种基底如施加的膜上。因此,可以将它们从较昂贵的产品上干净地移除,并且施加的膜可以再加工利用或更换。已知的是,可以通过以一个方向拉伸粘合剂以降低其粘附性来释放粘合剂。这些粘合剂中的一些以商品名COMMAND出售,并且它们得自美国明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M, St. Paul, MN)。

[0004] 可以用形状记忆使压敏粘合剂脱粘。美国专利No. 5,888,650(Calhoun等人)中教导,使用能够在第一转变温度改变其三维形状的温度敏感型载体以及在载体的至少一个表面的至少一部分上使用温控压敏粘合剂。温控压敏粘合剂能够在第二转变温度改变其三维形状。通过改变载体和粘合剂形貌的初始形状以及转变温度之间的关系,可以提供多种粘结和脱粘性质。

发明内容

[0005] 需要的是可以使用不一定具有温控(thermomorphic)性质的常规粘合剂的可热脱粘的粘合剂制品。需要允许对相同制品进行修理或报废拆卸的可热脱粘制品。例如,在电子器件行业中,也需要可脱粘的粘合剂制品,其包括电子显示屏上的覆盖物,它是光学透明的并能够干净地移除,以便(例如)对电子装置进行再加工利用。

[0006] 在一个方面,提供了可热脱粘的粘合剂制品,其包括形状记忆聚合物片,所述形状记忆聚合物片具有如下区域,所述区域具有应变暂时形状和固有形状、第一相对表面和第二相对表面,并且所述区域包括各自具有宽度的多个狭缝中的至少一个,并且其中所述多个狭缝限定总狭缝长度,其中如果加热至转变温度范围或更高,形状记忆片至少部分地从其应变暂时形状转换至其固有形状;第一粘合剂,其具有第一厚度以及第一相对表面和第二相对表面,其中第一粘合剂包括压敏粘合剂,并且其中第一粘合剂层的第一相对表面的大部分设置在处于其应变暂时形状的形状记忆聚合物片的第一相对表面的大部分上;以及第二粘合剂,其具有第二厚度、第一和第二相对侧面,其中第二粘合剂的第一相对侧面的大部分设置在处于其应变暂时形状的形状记忆聚合物的第二相对侧面的大部分上。提供的可

脱粘的粘合剂制品可以任选地包括第一基底和第二基底,其中第一基底具有与第一粘合剂层的第二相对表面的大部分接触的表面,第二基底与第二粘合剂的第二相对侧面的大部分接触。

[0007] 形状记忆聚合物片可以包括物理交联,并且在一些实施例中,可以包含热塑性聚氨酯或直链的高分子量聚降冰片烯。在其他实施例中,形状记忆聚合物片可以包括共价交联,例如可见于环氧树脂、热固性聚氨酯、丙烯酸酯、苯乙烯系聚合物、交联烯烃或交联开环复分解聚合物。形状记忆聚合物片可以通过例如电晕处理或化学处理而被官能化。多个狭缝可以将形状记忆聚合物片分成两块或更多块,并且在一些实施例中,可以包括交叉影线图案。

[0008] 在另一方面,提供了制备可脱粘的粘合剂制品的方法,该方法包括提供形状记忆聚合物片,所述形状记忆聚合物片具有应变暂时形状和固有形状、第一相对侧面和第二相对侧面,所述形状记忆聚合物片包括在其中各自具有宽度的多个狭缝,其中如果加热至转变温度或更高,形状记忆片至少部分地从应变暂时形状转换至其固有形状;和具有第一和第二相对侧面的第一粘合剂,其中第一面的大部分设置在形状记忆聚合物的第一相对侧面上;以及将第一粘合剂的第二相对侧面施加到第一基底。提供的方法还可以包括将第二粘合剂的第一相对侧面施加到第二基底;以及将第二粘合剂的第二相对侧面的大部分设置在形状记忆聚合物片的第二相对侧面的大部分上。

[0009] 在另一方面,提供了使粘合剂制品脱粘的方法,该方法包括提供一种制品,该制品具有第一基底,第一基底具有包含形状记忆聚合物片的第一和第二相对侧面,所述片具有周边并具有:应变暂时形状和固有形状、转变温度、第一相对表面和第二相对表面,并且在该制品中包含多个狭缝;第一粘合剂层,其具有第一厚度以及第一相对表面和第二相对表面,其中第一粘合剂层的第一相对表面的大部分设置在处于其应变暂时形状的形状记忆聚合物片的第一相对表面的大部分上;以及第一基底,其具有与第一粘合剂层的第二相对表面的大部分接触的表面;和第二粘合剂,其具有第一厚度以及第一相对表面和第二相对表面,其中第二粘合剂层的第一相对表面的大部分设置在处于其应变暂时形状的形状记忆聚合物片的第二相对表面上;以及第二基底,其具有与第二粘合剂层的第二相对表面的大部分接触的表面;将制品加热至高于第一转变温度的第一温度,以便使形状记忆聚合物片从其应变暂时形状转变成其固有形状;以及使第一基底从第二基底上脱粘。

[0010] 在本公开中:

[0011] “弹性体”材料是指可被描述为,例如,可被拉伸至它们初始长度的至少两倍、并在释放力时将快速且强行地回缩至基本上(通常至少约75%,或至少约90%)它们初始尺寸的无定形或部分非结晶材料。

[0012] “固有形状”是指形状记忆聚合物在被加热至它的转变温度或更高时恢复的形状;

[0013] “多官能”是指具有两个或更多个反应性部位,例如自由基聚合性烯键式不饱和基团、异氰酸酯基团、羟基基团、硫醇基团或其他基团的交联剂;

[0014] 一个或多个“狭缝”是指膜中的切口或切片,如提供的形状记忆膜,狭缝可以完全在膜内或者可以接触膜的周边的任何部分,并且除非另外指明,如在粘合剂不牢固地彼此粘附的情况下,否则它的宽度不大于设置在其上的粘合剂的厚度;

[0015] “形状记忆转变温度范围”是指形状记忆聚合物的尺寸从其应变暂时形状朝其固

有形状转变的温度范围或更高；

[0016] “应变暂时形状”是指将形状记忆聚合物加热至高于它的转变温度范围，使其发生应变，然后冷却至低于它的转变温度范围时形状记忆聚合物的形状；和

[0017] “转变温度范围”是指形状记忆转变温度范围。

[0018] 可以用提供的热粘结性的粘合剂制品使常规的压敏粘合剂脱粘。这些常规的压敏粘合剂不一定具有温控性质。提供的粘合剂制品可以允许对上面具有层压板(例如，电子显示板上的覆盖物)的产品进行修理或报废拆卸。提供的可脱粘的粘合剂制品具有光学透明性，并可以从例如电子装置上干净地移除。

[0019] 以上内容并非意图描述本发明每种实施方式的每一个公开实施例。附图说明和随后的具体实施方式更具体地对示例性实施例进行了举例说明。

附图说明

[0020] 图1A和1B为分解和侧视图，分别示出了所提供的具有两个基底、一个形状记忆聚合物和两个粘合剂的粘合剂制品的实施例。

[0021] 图2A-2R为俯视图，示出了可用于所提供的粘合剂制品和方法的实施例的其中具有多个狭缝的形状记忆聚合物片。

[0022] 图3为一组图，示出了制备所提供的粘合剂制品的方法的实施例。

[0023] 图4A和4B为分解和侧视图，示出了使所提供的粘合剂制品脱粘的方法的实施例。

[0024] 图5为可用于所提供的粘合剂制品和方法的未退火的和退火的形状记忆聚合物片的温度与长度曲线图。

[0025] 图6为脱粘后所提供的粘合剂制品的一部分的照片。

具体实施方式

[0026] 在以下说明中，参考形成本说明的一部分的附图，并且其中以图示方式示出了若干具体实施例。应当理解，在不脱离本发明的范围或精神的前提下，可以设想出其他实施例并进行实施。因此，以下的具体实施方式不具有限制性意义。

[0027] 除非另外指明，否则说明书和权利要求书中所使用的所有表达特征尺寸、量和物理特性的数值在所有情况下均应理解成由术语“约”修饰。因此，除非有相反的说明，否则在上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均为近似值，这些近似值可以根据本领域的技术人员使用本文所公开的教导内容寻求获得的期望性质而变化。通过端值表示的使用的数值范围包括该范围内的所有数字(如，1到5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)以及该范围内的任何范围。

[0028] 形状记忆材料在最初形成时采用固有的形状。如果随后在转变温度(T转变)或更高的温度下对形状记忆材料加热，则该材料会软化，并将响应于外加应力而变形。如果在该状态下冷却形状记忆材料，该材料将无限期地保持其应变暂时形状。如果将应变形状记忆材料再加热到足够高的温度(高于形状记忆转变温度)，则应变形状记忆材料将回复到其固有形状。

[0029] 一些聚合物材料是形状记忆材料。为简便起见，下文将此类聚合物形状记忆材料称为形状记忆聚合物(SMP)。SMP背后的机制在于其分子网络结构，该结构通常包含物理或

化学交联。在一些情况下,物理交联由至少两个单独相形成。一个是具有最高热转变 $T_{上限}$ 的相,其确定了在重建物理交联时必须超过的温度,该物理交联是固有形状形成的原因。第二个相包括能够在高于特定转变温度($T_{转变}$)发生软化的转换链段,并且是暂时形状形成的原因。在一些情况下, $T_{转变}$ 接近SMP的玻璃化转变温度(T_g),在其他情况下,其接近SMP的熔融温度(T_m)。超过 $T_{转变}$ (同时保持低于 $T_{上限}$)会使转换链段软化,使得SMP恢复其固有形状。在低于 $T_{转变}$,链段的柔性为至少部分受限的。

[0030] 在其他情况下,聚合物为化学交联的。这些化学交联通常为共价键。这些化学交联可在聚合物初始固化时形成,通常通过在聚合混合物中包括多官能单体实现。或者,化学交联可在初始聚合后形成,例如通过辐射,如UV光或电子束来实现。当交联形成时,化学交联的形状记忆聚合物的固有形状被固定,并且这些化学交联聚合物的这种固有形状即使在极端温度下通常也不可改变。

[0031] 可用的SMP可以是物理和/或化学交联的。合适的物理交联的SMP包括线性嵌段共聚物,例如具有硬链段和软转换链段的热塑性聚氨酯弹性体。多嵌段共聚物也可用作SMP,例如具有聚苯乙烯和聚(1,4-丁二烯)嵌段的聚氨酯;聚(四氢呋喃)和聚(2-甲基-2-咪唑啉)的ABA三嵌段共聚物;多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)改性的聚降冰片烯;和聚乙烯/尼龙-6接枝共聚物。

[0032] 合适的化学交联形状记忆聚合物的例子包括(但不限于)交联高密度聚乙烯、交联低密度聚乙烯、以及乙烯和醋酸乙烯酯的交联共聚物。

[0033] 形状记忆聚合物的其他例子包括:聚氨酯、聚降冰片烯、聚醚、聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚硅氧烷、聚醚酰胺、聚醚酯、反式聚异戊二烯、聚甲基丙烯酸甲酯、交联反式聚辛烯、交联聚乙烯、交联聚环辛烯、无机有机杂化聚合物、聚乙烯和苯乙烯丁二烯共聚物的共聚物共混物、氨基甲酸酯丁二烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚己内酯和低聚己内酯共聚物。合适的形状记忆聚合物也包括美国专利No.5,506,300(Ward等人)、5,145,935(Hayashi)、5,665,822(Bitler等人)、6,160,084(Langer)、6,388,043(Langer)、5,155,199(Hayashi)、7,173,096(Mather等人)、4,436,858(Klosiewicz)、6,423,421(Banaszak);和美国专利申请公布No.2005/244353(Lendlein等人)、U.S.2007/009465(Lendlein等人)、和2006/041089(Mather等人)中描述的那些。

[0034] 可以用以下方法处理形状记忆聚合物片(或卷):将形状记忆聚合物片加热至接近或高于所使用的具体材料的形状记忆转变温度范围,然后通过以至少一个方向(当使用卷绕法时,通常为幅材纵向)拉伸所述片或使其伸张来对片进行取向,然后将片冷却,以便锁定由拉伸导致的应变。在一些实施例中,形状记忆聚合物片可以两个或更多个方向进行取向。例如,双轴取向的膜可以通过在接近或高于其转变温度范围时同时幅材纵向和幅材横向拉伸聚合物膜,然后冷却制备而成。双轴取向的膜或片可以在一个方向上具有最大收缩张力。提供的可热脱粘的粘合剂制品具有一个温度,在该温度或高于该温度时,形状记忆聚合物的收缩张力足够高以引起形状记忆聚合物片在一个或多个维度发生实质变化。制备形状记忆聚合物片和对片取向的方法是本领域普通技术人员所熟知的。

[0035] 提供的可热脱粘的粘合剂制品包括形状记忆聚合物片,所述形状记忆聚合物片具有如下区域,所述区域具有应变暂时形状、第一相对表面和第二相对表面,并且所述区域包括具有宽度和总长度的多个狭缝中的至少一个。当加热至转变温度范围或更高时,形状记

忆片至少部分地从其应变暂时形状转换至其固有形状。形状记忆聚合物的固有形状为形状记忆聚合物被加热至转变温度范围或更高之后恢复的形状。然而,如下文所述,可以通过将形状记忆聚合物加热至接近但低于转变温度范围的温度对一些形状记忆聚合物进行退火。根据形状记忆聚合物的组成,此类退火会导致形状记忆聚合物的暂时形状发生变化,并基本上消除在低于形状记忆转变温度范围的温度下形状发生较小变化的可能性。这将在下文中详述。

[0036] 市售的热塑性SMP的例子包括:可以商品名DIARY从日本东京的SMP技术公司(SMP Technologies, Inc. of Tokyo, Japan)获得的聚氨酯,包括MM、MP、MS和MB(微珠粉末)型系列;可以商品名EMC从美国科罗拉多州拉法叶的CTD公司(Composite Technology Development, Inc. of Lafayette, CO)获得的弹性记忆复合物;和可以商品名VERIFLEX从美国俄亥俄州代顿的CRG公司(Cornerstone Research Group, Inc. of Dayton, OH)获得的聚合物。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物、聚碳酸酯、和聚对苯二甲酸乙二醇酯的形状记忆性质还在Hussein et al., in “New Technologies for Active Disassembly: Using the Shape Memory Effect in Engineering Polymers,” Int. J. Product Development, 6, 431-449 (2008) (Hussein等人, “有效拆卸的新技术:使用工程聚合物中的形状记忆效应”, 《国际产品开发杂志》, 第6卷, 第431-449页, 2008年)中有所公开。可转变为各种形状如片的市售形状记忆聚合物膜的其他例子包括以商品名CORTUFF、CRYOVAC、和OPTI得自新泽西州埃尔姆伍德公园区的希悦尔公司(Sealed Air Inc. (Elmwood Park, NJ))的那些热收缩膜。另外的例子包括可以商品名SHRINKBOX、VHG、EZ、AFG、ABL和PLANet得自美国威斯康星州奥什科什的Bemis Clysar公司(Bemis Clysar of Oshkosh, WI)的收缩膜。

[0037] 按照图1A-B中所示的实施例示意图对提供的可脱粘的粘合剂制品进行最好的描述。图1A和1B示出了形状记忆聚合物片106, 其具有第一相对表面112a和第二相对表面112b。形状记忆聚合物片106还具有在其中各自具有宽度的多个狭缝108(图1A和2B中用黑线示出)。具有第一相对表面114a和第二相对表面114b的第一粘合剂层104a设置在第一基底102a的一个表面与形状记忆聚合物片106的第二相对表面112a之间。第一基底102a的一个表面与粘合剂层104a的第二相对表面114b的大部分接触。第一粘合剂层104a的大部分设置在第一形状记忆聚合物片106的第一相对表面112a上。具有第一相对表面115a和第二相对表面115b的第二粘合剂层104b设置在第二基底102b的一个表面与形状记忆聚合物片106的第二相对表面112b之间。第二基底102b的一个表面与第二粘合剂层104b的第二相对表面115b的大部分接触。第二粘合剂层104b的表面115a的大部分也设置在形状记忆聚合物片106的第二相对表面112b上。

[0038] 提供的第一粘合剂层和第二粘合剂层可以包含压敏粘合剂、光学透明粘合剂、导电性粘合剂、转移粘合剂或可以在两个基底之间形成粘结的任何类型的材料。提供的粘合剂可以包括, 例如, 丙烯酸系粘合剂、环氧粘合剂、氨基甲酸酯粘合剂、硅粘合剂、氰酸酯粘合剂、氰基丙烯酸酯粘合剂、橡胶粘合剂、聚酯粘合剂、聚酰胺粘合剂、苯乙烯系粘合剂、乙烯-双烯嵌段共聚物粘合剂以及异戊二烯与苯乙烯的嵌段共聚物。提供的粘合剂可以单独使用或与其他粘合剂以混合物或层的形式联合使用。此外, 提供的粘合剂可以具有添加剂, 如发泡剂(起泡之前或之后)、导电粒子、填料、颜料、染料、增稠剂、中空或实心玻璃微珠、聚合物微球或通常添加到粘合剂中以改变或增强它们的物理特性的其他添加剂。

[0039] 示例性的粘合剂包括结构粘合剂,如得自美国明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)的VHB4905、4910、4920、4930、4950、4955和4959丙烯酸泡棉胶带。提供的粘合剂还可以包括双涂层氨基甲酸酯泡棉胶带4008,其为拉伸释放型粘合剂,例如,可以商品名COMMAND,如3M COMMAND Strips17021P胶条得自3M公司。在其他实施例中,粘合剂可以包括,例如,铝箔胶带,如3M铝箔胶带425或431、高温铝箔胶带433、重型箔胶带438、减振胶带434、4014、435或436、导热粘合剂转移胶带8805、8810、8815或8820,或者强化铝箔/纤维胶带,如363或1430,所有这些产品均得自3M。

[0040] 提供的可热脱粘的粘合剂制品包括至少第一粘合剂层,其中第一粘合剂层具有第一厚度以及第一和第二相对侧面。第一粘合剂层(和第二粘合剂层或随后的粘合剂层(如果存在的话))设置在形状记忆聚合物片的第一相对表面的大部分上。在本公开中,“设置在…的大部分上”是指覆盖表面的至少一半。在形状记忆聚合物片被狭缝分成多块的某些情况下,可以在没有覆盖粘合剂的整个表面所需的块的一小部分的情况下制备制品。通常,这部分缺失的块小于粘合剂面积的10%。

[0041] 在一些实施例中,形状记忆聚合物片可以包括可提高粘合剂与形状记忆聚合物片的粘附力的化学或表面改性。示例性的化学改性可以包括引物,如溶剂流延引物,其可以包括卤化的聚烯烃溶液如3M胶带引物TP-94或包含异氰酸酯的聚合物溶液如3M粘附力促进剂N200J(得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M, Saint Paul, MN))。提高粘合剂与形状记忆聚合物片的粘附力的任何化学品都被考虑用于本发明。另外,可以采用表面改性处理,如电晕处理,尤其是氮电晕处理,以及在本文别处提及的其他处理。

[0042] 粘合剂可以包含至少一种具有压敏粘合剂性质的交联的聚合物材料。压敏粘合剂通常包含至少一种弹性体材料。术语“交联的”指通过在至少两个聚合物链之间的化学键而形成的三维聚合物网络。该术语包括源自例如离子键或增强性物理相互作用的伪交联。因此,交联可源自多种相互作用,如共价键、离子键、物理相互作用等。可使用发泡的粘合剂。当使用发泡粘合剂时,可以将它们置于两个未发泡的粘合剂之间,以增大与基底接触的面积。

[0043] 本领域中的普通技术人员熟知,压敏粘合剂(PSA)组合物具有包括以下特性在内的特性:(1)强力且持久的粘着力,(2)不超过指压的粘结性,和(3)足以固定在粘附体上的能力。已发现在功能上跟PSA一样优秀的材料为被设计和配制成表现出必备的粘弹性的聚合物,该聚合物能够获得所需的粘着性、剥离粘合力以及剪切保持力的平衡。提供的可脱粘的粘合剂制品中的粘合剂应选择高温剪切性能足够低,从而可被形状记忆聚合物膜的收缩张力克服的粘合剂。足够的形状记忆聚合物收缩张力与粘合剂的剪切性能的平衡是获得良好脱粘所必需的。

[0044] 适用于压敏粘合剂层的弹性体材料为那些可被交联且固有地显示具有压敏粘合剂性质或通过与常见增粘树脂复合而显示具有压敏粘合剂性质的弹性体材料。通常,这种可交联压敏粘合剂组合物包含增粘的天然橡胶、增粘的嵌段共聚物(例如苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯和苯乙烯-乙炔-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物)、增粘的有机硅弹性体和固有粘性的材料(如聚(丙烯酸酯)、聚(乙烯酯)、和聚(α -烯烃))。

[0045] 聚(丙烯酸酯)通常用于压敏粘合剂。聚(丙烯酸酯)衍生自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯单体,所述单体为非叔烷基醇的特定单官能不饱和丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,

其烷基基团优选具有约4-11个碳原子。当均聚时,这种丙烯酸酯单体通常具有低于约-10℃的玻璃化转变温度。这种单体的例子包括(但不限于)那些选自丙烯酸异辛酯、丙烯酸4-甲基-2-戊酯、丙烯酸2-甲基丁酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸异癸酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异癸酯和它们的混合物的单体。典型的聚(丙烯酸酯)可由丙烯酸酯单体制得,所述丙烯酸酯单体包括那些选自丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯和它们的混合物的单体。

[0046] 可用的丙烯酸系粘合剂描述于,例如,U.S.4,181,752(Martens等人)、U.S.4,303,485(Levens)、U.S.4,619,979(Kotnour等人)、U.S.4,737,559(Kellen等人)、U.S.5,637,646(Ellis)、U.S.5,804,610(Hamer等人)、U.S.5,641,567(Brown)和U.S.Re24,906(Ulrich)中。特别可用的粘合剂包含80-99重量%的C₆-C₁₀丙烯酸烷基酯(如丙烯酸己酯或丙烯酸异辛酯)和1-20重量%的丙烯酸的交联共聚物。

[0047] 丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或其他乙烯基单体(其作为均聚物具有高于约-10℃的玻璃化转变温度)可任选地与一种或多种所述丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体结合使用,前提是所得聚合物的玻璃化转变温度低于约-10℃,并且所得的聚合物不具有熔点。乙烯基单体(其作为均聚物具有高于约-10℃的玻璃化转变温度)的例子包括(但不限于)丙烯酸叔丁酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯、丙烯腈等。这些单体可以以各种组合使用。

[0048] 类似地,也可使用可自由基共聚的无定形极性单体,前提仍然是所得聚合物的玻璃化转变温度低于约-10℃。可用的极性单体的例子包括(但不限于)丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、甲基丙烯酸磺乙酯,和离子单体,如甲基丙烯酸钠、丙烯酸铵、丙烯酸钠、三甲胺对乙烯基苯甲亚胺、4,4,9-三甲基-4-氮阳离子-7-氧代-8-氧杂-癸-9-烯-1-磺酸盐、丙酸甜菜碱N,N-二甲基-N-(β-甲基丙烯酰氧基-乙基)铵、三甲胺甲基丙烯酰亚胺、1,1-二甲基-1-(2,3-二羟丙基)胺甲基丙烯酰亚胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺、丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、和二甲基氨基乙基丙烯酰胺。这些单体可以以各种组合以及以使得粘合剂共聚物不结晶的量使用。优选的极性单体为那些选自单烯属一元羧酸、单烯属二羧酸、丙烯酰胺、N-取代的丙烯酰胺、它们的盐和它们的混合物的单体。特别优选的极性单体为那些选自丙烯酸、甲基丙烯酸、N-乙烯基吡咯烷酮和它们的混合物的单体。

[0049] 适用于粘合剂的乙烯酯单体包括(但不限于)那些选自己酸乙基-2-乙酯、癸酸乙基-2-乙酯、月桂酸乙基-2-乙酯、壬酸乙基-2-乙酯、己酸乙基-2-乙酯、丙酸乙基-2-乙酯、癸酸乙基-2-乙酯、辛酸乙基-2-乙酯和其他具有约1-14个碳原子的直链或支链羧酸的单官能不饱和乙烯酯(其作为均聚物具有低于约-10℃的玻璃化转变温度)的单体。优选的乙烯酯单体为那些选自月桂酸乙基-2-乙酯、癸酸乙基-2-乙酯、己酸乙基-2-乙酯和它们的混合物的单体。

[0050] 可用的粘合剂可以是交联的。有多种方法可用于使粘合剂组分交联。可在单体聚合过程中通过使用可共聚的多官能交联剂来赋予交联,所述多官能交联剂能够与单体混合物共聚。也可在聚合之后,使用其他可与存在于已形成的聚合物链上的部分发生反应的多官能交联剂(如金属离子和过氧化物),或通过使用电离辐射(如电子束),来使粘合剂(共)聚合物交联。无论使用何种交联方式,交联可在涂布于变形背衬之后进行。

[0051] 通常,使用多官能交联剂,特别是对于优选的丙烯酸酯(共)聚合物和乙烯酯(共)

聚合物。合适的多官能交联剂包括但不限于聚合物型多官能(甲基)丙烯酸酯,如聚(环氧乙烷)二丙烯酸酯或聚乙烯氧化物二(甲基丙烯酸酯);聚乙烯基类交联剂,如取代的和未取代的二乙烯基苯;和双官能的氨基甲酸酯丙烯酸酯。这些多官能交联剂可以以多种组合使用。典型的多官能交联剂为那些选自二醇(如丁二醇和己二醇)、三醇(如甘油)、四醇(如季戊四醇)的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和它们的混合物的交联剂。

[0052] 当使用这种多官能交联剂时,以如下的量使用一种或多种:占全部可聚合组合物的至多约0.3当量重量%,优选至多约0.2当量重量%,更优选至多约0.15当量重量%,最优选至多约0.1当量重量%。通常,应存在不少于约0.02当量重量%的多官能交联剂以提供足够的交联密度以支承主形状。给定化合物的“当量重量%”定义为100乘以该化合物的当量数除以全部组合物的总当量数,其中当量为克数除以当量重量。当量重量定义为分子量除以单体中的可聚合基团数(在那些仅具有一个可聚合基团的单体的情况中,当量重量为分子量)。

[0053] 引发剂也可用于提高聚合和/或交联的速率。合适的自由基引发剂包括热活化引发剂(如偶氮化合物、氢过氧化物、过氧化物等)和光引发剂。光引发剂可为有机化合物、有机金属化合物或无机化合物,但最通常是本质上为有机的。常用的有机光引发剂的例子包括苯偶姻及其衍生物、联苯酰缩酮、苯乙酮、苯乙酮衍生物、二苯甲酮和二苯甲酮衍生物。引发剂通常以占全部可聚合混合物的约0.01重量%直至约10重量%、通常至多约5%的量使用。

[0054] 通常将提供的可脱粘的粘合剂制品施加到基底上,基底具有与粘合剂层的第二相对表面的大部分接触的表面。基底可以是粘合剂可与其形成粘结或需要从其上使粘合剂脱粘的任何材料或制品。基底可以是平的或具有曲面。它们可以包括诸如聚合物、金属、复合物、陶瓷、玻璃、纸张、被涂覆的纸张、半导体晶片、木材和其他制品等材料。所述材料可以包括另外的涂层,例如,油漆、陶瓷涂层、防粘涂层、防水涂层和微结构。示例性的制品包括建筑材料、电气和电子部件、机动车辆以及其他部件和构件。在具体的实施例中,制品可以包括电子制品,如个人计算机、个人笔记本电脑、蜂窝电话、个人数据助理和其他移动手持式电子装置的显示屏。制品还可以包括触敏面板。在一些实施例中,基底可以是与粘合剂层的一个表面接触的隔离衬片。

[0055] 提供的可脱粘的粘合剂制品可以包括能量吸收层。该层能够吸收紫外光、可见光、红外光、磁性能量、电阻性能量、电子束或其他类型的能量,并可以使制品的温度提高至转变温度范围或更高。在一些实施例中,能量吸收层可以是例如铝箔或铜箔的能量吸收层。在一些实施例中,能量吸收层还可以是基底。例如,铝箔可以是基底。在其他实施例中,能量吸收层可以是复合材料的一部分,其中能量吸收材料被嵌入或粘结到复合材料基体中。

[0056] 提供的可脱粘的粘合剂制品可以包括形状记忆聚合物片,其具有多个狭缝中的至少一个,其中所述多个狭缝各自具有宽度。可以通过用刀、冲模、激光器或熟知的用于切割聚合物片的任何其他制品进行切割而将狭缝引入形状记忆聚合物片。狭缝可以是任何形状,并可以在片的周边内开始和结束,或者可以延伸穿过片的周边的一端或多端。示例性的狭缝图案示于图2A-2R中。图2A和2B示出了平行于一个周边边缘从一个周边边缘向相对的周边边缘行进的狭缝。图2C至2F示出了狭缝图案,其包括以两个方向从一个周边边缘向相对的周边边缘延伸的直的交叉影线图案。图2G示出了螺旋连续狭缝。图2H示出了同心矩形狭缝。图2I示出了若干系列的对齐狭缝,它们为打孔形式,并平行于一个周边边缘从一个周边边缘向相对的周边边缘行进。图2J示出了从两个相对的周边延伸的狭缝图案。图2K和2L

示出了从一个周边延伸至另一个周边的对角狭缝。图2M至2P示出了形状记忆聚合物卷上的狭缝图案,包括平行周边-周边狭缝(图2M)、对角周边-周边狭缝(图2N)和直的周边-周边狭缝(图2O和图2P)。形状记忆聚合物膜还可以包含具有宽度的狭缝,如图2Q和图2R所示的梳状图案的那些,其尤其适于与不牢固彼此粘附的粘合剂层一起使用。在这些图案中,如上所述,狭缝的宽度不应超过设置在其上的粘合剂的厚度,除非粘合剂不牢固地彼此粘附。第一多个狭缝的总长度足以为每平方厘米的处于其应变暂时形状的形状记忆聚合物片区域提供至少0.35cm的狭缝长度。术语“狭缝长度”描述了形状记忆聚合物片中的开口或狭缝的最长尺寸。“总狭缝长度”为形状记忆聚合物片中的多个狭缝长度的总和。

[0057] 通常,多个狭缝的总长度(或总狭缝长度)与形状记忆聚合物片的面积的比率大于 $0.35\text{cm}/\text{cm}^2$ 。该比率可以大于约 $0.40\text{cm}/\text{cm}^2$,大于约 $1.0\text{cm}/\text{cm}^2$ 或甚至更大。

[0058] 图3示意性地示出了制备所提供的可脱粘的粘合剂制品的方法的一个实施例。包括多个狭缝的形状记忆聚合物片306的第二相对侧面设置在载体片301上。载体片301可以是能够在切割和粘合剂涂覆或层合过程中保持形状记忆聚合物片306的任何片。在一个实施例中,载体片301为聚氨酯泡棉胶带。在图示实施例中,形状记忆聚合物片306的第一相对侧面为通过电晕处理305改性的表面。然后将第一粘合剂304a设置在形状记忆聚合物片306的表面改性的第一相对侧面上。可以用本领域普通技术人员已知的任何涂覆方法将作为溶剂型粘合剂或无溶剂粘合剂的第一粘合剂304a直接涂覆到形状记忆聚合物片306上,只要施加的粘合剂的温度不会使形状记忆聚合物松弛就可以。或者,第一粘合剂304a可以作为转移胶带施加,其中转移胶带已在前一步中被涂覆在牺牲内衬上或者是作为转移胶带购买。如果需要,可以在转移之前或之后使第一粘合剂304a交联。

[0059] 然后移除载体301,将制品翻转,如图3所示。然后如示意图所示再次用电晕处理305对形状记忆聚合物片306的第二面进行表面改性,然后涂覆或层合第二粘合剂304b,从而获得图3方案结束处所示的制品,其中形状记忆聚合物片306的一个面上涂有第一粘合剂304a,第二面上涂有第二粘合剂304b。然后可将粘合剂制品层合到第一基底和第二基底上,从而形成所提供的可脱粘的粘合剂制品,如图4B中第一个示意图所示。

[0060] 还提供了使粘合剂制品脱粘的方法。图4A和4B中示意性地示出了所提供的方法的实施例。图4A左侧面为提供的可脱粘的粘合剂制品的分解透视图。该图示出了包括多个狭缝的形状记忆聚合物片406,其中第一粘合剂404a设置在形状记忆聚合物片406的第一相对表面上,第一基底402a设置在第一粘合剂404a上。该图还示出了第二粘合剂404b,其设置在形状记忆聚合物406的第二相对表面上并与第二基底402b接触。图4A右侧面为加热至高于形状记忆聚合物406的转变温度范围之后的同一制品。加热时,形状记忆聚合物片406以片的平面方向收缩并以法向膨胀,形成如408所示的聚合物小块。

[0061] 使用一些形状记忆聚合物材料,例如,基于聚乙烯的那些,包括CORTUFF或SHRINKBOX,可以通过将无约束状态的聚合物加热至低于其形状记忆转变温度范围的温度并允许材料退火来改变聚合物的热变形轮廓。这使得聚合物的暂时形状变成应变较小的形状,但不会实质影响聚合物的固有形状。这还防止聚合物在低于退火温度和低于形状记忆转变温度范围的温度下自发地发生小的形状变化。图5示出了CORTUFF膜的这种表现。图5中的深色线示出了未退火的CORTUFF膜的形状的变化。在该轨迹中,形状记忆转变温度范围靠近绘制线的最陡坡,并且显示,在远低于该转变温度范围的温度下,长度是逐渐变化的。相

比之下,较浅的绘制线示出了已在稍低于其转变温度范围的温度下退火的CORTUFF膜的表现。在这种情况下,转变温度范围与未退火的膜的情况基本上相同,但长度没有发生实质变化,除非温度接近转变温度范围。

[0062] 在一些实施例中,如果第一粘合剂和第二粘合剂具有较差的层间粘附力或者显著不相容,那么可以具有宽度大于粘合剂厚度的狭缝。例如,每个面涂有两种不同的非粘附或不相容粘合剂的双面粘合剂胶带可以与宽度大于各自的粘合剂厚度的狭缝一起使用。图2Q和2R为梳状结构,其可用于所提供的具有双粘合或双面粘合剂胶带的可脱粘的粘合剂制品。

[0063] 在另一个实施例中,设想包含狭缝的形状记忆聚合物片可以只在一面涂覆粘合剂,并用于形成两个相邻基底之间的对接接头。在这种情况下,可以通过将形状记忆聚合物片加热至高于其转变温度范围移除对接接头,但只需在一个面上涂覆粘合剂。

[0064] 通过以下实例进一步说明了本发明的目的和优点,但是这些实例中叙述的特定材料及其用量、以及其他条件和细节不应理解为对本发明进行不当限制。

[0065] 实例

[0066] 切割收缩膜和制备多层膜的一般工序

[0067] 在1/4英寸(6.35mm)厚的玻璃板上层合12英寸(305mm)长的3M氨基甲酸酯泡棉胶带4016,在其顶部层合12英寸(305mm)长的3M报事贴纸(相当于报事贴工艺纸C8512),最后是12英寸(305mm)长的涂底漆的收缩膜。3M氨基甲酸酯泡棉胶带4016和报事贴纸用作载体,同时用剃刀片将收缩膜切割成规定的图案。然后将压敏粘合剂(PSA)胶带层层合到狭缝收缩膜上。然后以90°角剥离收缩膜和PSA层合物,留下报事贴纸和氨基甲酸酯泡棉胶带。然后将收缩膜的暴露面层合到另外的PSA胶带层上。

[0068] 90°剥离粘附力测试

[0069] 将包含收缩膜的多层胶带的的一个面施加到尺寸为75mm×125mm×1.5mm的不锈钢试样块上。除非另外指明,否则胶带的尺寸为25mm×100mm。然后将尺寸为200mm×28mm×0.13mm的一块阳极化铝箔(得自伊利诺伊州斯特里姆伍德的Lawrence&Frederick公司(Lawrence and Frederick, Streamwood, IL))施加到多层胶带的另一个面上。然后将组件放入烘箱中,在80℃和1.6N/cm²的压力下干燥1小时。然后将来自每个样品组的样本的一部分放入110℃的烘箱中加热30分钟,其他样本不加热,以便作为对照物进行测试。冷却至室温后,将样本搁置至少24小时。将样品安装到90°恒定剥离角度夹具中,然后用装有1000N测力传感器的Instron4501型加载架以90°剥离模式在305mm/min下进行测试。对25mm至75mm的剥离位移的力值进行平均,获得剥离强度值。

[0070] 法向拉伸粘附力测试

[0071] 测试基底为具有尺寸为25mm×64mm的底部的T形铝块。通过使来自本发明的多层膜与每个铝基底的底部中央接触将两个此类基底粘附在一起。除非另外指明,针对每块胶带设计制备尺寸为25mm×25mm的每片胶带和八个样本。粘结之后,将样本置于23℃和50%相对湿度的环境中24小时。然后将其中的四个样本放入110℃的烘箱中加热30分钟。另外的24小时之后,在具有1000lbf测力传感器的Sintech加载架上以法向拉伸模式和51mm/min的速率在室温下对所有八个样品进行失效测试。分别计算未加热样本的平均峰值载荷和加热样本的平均峰值载荷。

[0072] 测量粘附面积的一般方法

[0073] 对已加热的样品进行粘附力测试之后,用钢笔在暴露的收缩膜块上涂上黑色墨水或荧光黄色墨水。在使用黑色墨水的情况下,在可见光下拍摄样品照片,在使用荧光墨水的情况下,则在紫外光下拍摄样品照片。通过测量限定胶带块尺寸的矩形区域内的像素值并通过测量涂有黑色或荧光墨水的像素值来分析图像文件。然后用涂有墨水区域的像素值除以初始胶带区域中的像素值的比率定义粘附面积。

[0074] 实例1

[0075] 对160mm宽的CORTUFF200卷材(51 μ m厚的聚乙烯收缩膜,得自南卡罗来纳州邓肯的希悦尔公司(Sealed Air Corporation, Duncan, SC))以2.0J/cm²进行氮电晕处理。用浓度为3%(甲苯中的固体含量)的3M胶带底漆94溶液和#8迈耶棒在18英寸(460mm)的部分上涂覆底漆,并在80℃下干燥1小时。将样品的一部分切割成纵向宽度为1.6mm、横向宽度为6.4mm的矩形条。将4英寸(102mm)长、1英寸(25.4mm)宽的3M VHB胶带RP16层合到处理过的CORTUFF膜的每个面上。用90°剥离粘接强度测试对所得的组件进行测试,结果记录在下表中。

[0076] 实例2

[0077] 用浓度为3%(固体含量)的3M粘附力促进剂N200J和#8迈耶棒在以2.0J/cm²进行过氮电晕处理的CORTUFF膜的457mm×160mm的部分上涂覆底漆,并在80℃下干燥1小时。在一个面上沿每个方向(纵向和横向)切割样品的一部分,形成3.6mm的正方形。将收缩膜层合在3M VHB胶带5930与DS4转移胶带之间。然后用90°剥离粘合力测试对样品进行测试,结果示于下表中。

[0078] 表1[0079] 实例1-2的90°剥离测试

[0080]

90°剥离	温度	平均剥离力(N/cm宽度)
实例1	未加热的	15.1
实例1	110℃之后	5.6
实例2	未加热的	41.9
实例2	110℃之后	14.0

[0081] 实例3

[0082] 用手持式电晕处理机(伊利诺伊州芝加哥的Electro-Technic Products公司(Electro-Technic Products Inc.; Chicago, IL); BD-20AC; 具有线路滤波器115V的实验室电晕处理机)对CORTUFF200膜的两个面进行处理,并在一个面上沿每个方向(纵向和横向)进行切割,形成3.6mm的正方形。将狭缝收缩膜层合在中号白色的3M COMMAND17021P胶条(54mm宽)与3M导热胶带8815(54mm宽)之间。然后用所得的构造将四片三角形陶瓷砖(一边为54mm)附连到紧贴钢板涂有COMMAND粘合剂的钢板上。粘结之后,将样本置于23℃和50%相对湿度的环境中24小时。用丙烷喷灯对准中央的瓷砖保持30秒,这时测得砖的外表面为120℃。这时相邻的(未加热的)砖只达到30-65℃。然后让砖冷却4小时,之后以法向拉伸模式,以51mm/min的速率用21N的峰值载荷将砖移除。然后用手将在CORTUFF/COMMAND界面处脱粘的样品和COMMAND层从钢上干净地剥离。相邻的(未加热的)砖在法向拉伸模式下得到360N

的平均峰值载荷,并且在COMMAND/钢界面处失效。

[0083] 实例4

[0084] 用浓度为1.5%(固体含量)的3M粘附力促进剂N200J和#20迈耶棒在已在 $2.0\text{J}/\text{cm}^2$ 下进行过氮电晕处理的CORTUFF膜的 $457\text{mm}\times 160\text{mm}$ 部分上涂覆底漆,并在 80°C 下干燥1小时。然后将电晕处理过和涂过底漆的CORTUFF膜层的一部分沿纵向切割成两个0.5英寸的条,如图2A所示。用法向拉伸粘附力测试对胶带进行测试,并将加热和未加热样品的平均峰值载荷报告如下。

[0085] 比较例1

[0086] 比较例1如实例4所述进行构造和测试,不同的是CORTUFF层未被切割。

[0087] 实例5

[0088] 实例5如实例4所述进行构造和测试,不同的是沿纵向将CORTUFF层切成七个 3.56mm 的条,如图2B所示。

[0089] 实例6

[0090] 实例6如实例4所述进行构造和测试,不同的是沿每个方向(纵向和横向)将CORTUFF层切成条,从而在一个面上形成 6.35mm 的正方形,如图2C所示。

[0091] 实例7

[0092] 实例7如实例4所述进行构造和测试,不同的是沿每个方向(纵向和横向)将CORTUFF层切成条,从而在一个面上形成 3.56mm 的正方形,如图2D所示。

[0093] 实例8

[0094] 实例8如实例4所述进行构造和测试,不同的是将CORTUFF层切成纵向宽度为 1.6mm 、横向宽度为 3.2mm 的条,从而形成矩形,如图2E所示。

[0095] 实例9

[0096] 实例9如实例4所述进行构造和测试,不同的是将CORTUFF层切成每个方向(纵向和横向)的宽度都为 1.6mm 的条,从而在一个面上形成 1.6mm 的正方形,如图2F所示。

[0097] 实例10

[0098] 实例10如实例4所述进行构造,不同的是将CORTUFF层切成 4.24mm 宽的单个连续螺旋图案的条,如图2G所示。测试两个未加热样品的法向拉伸粘附力,并测试两个已加热至 110°C 的样品的法向粘附力,结果示于表2中。

[0099] 实例11

[0100] 实例7如实例4所述进行构造,不同的是将CORTUFF层切成如图2H所示的同心正方形,其中每个连续的正方形的边缘之间的距离为 2.12mm 。测试两个未加热样品的法向拉伸粘附力,并测试两个已加热至 110°C 的样品的法向粘附力,结果示于表2中。

[0101] 实例12

[0102] 实例12如实例4所述进行构造,不同的是在CORTUFF层上打孔,形成幅材横向方向宽度为 1.59mm 的不连续狭缝,如图2I所示。在每行狭缝中,总长度的至少一半被打孔。测试两个未加热样品的法向拉伸粘附力,并测试两个已加热至 110°C 的样品的法向粘附力,结果示于表2中。

[0103] 在如上所述测量实例4-11和比较例1中的每一个暴露于 110°C 下之后的拉伸粘附力之后,被形状记忆聚合物片(CORTUFF)覆盖的粘合剂面积作为被覆盖的粘合剂百分比进

行测量。另外,退火之后,计算形状记忆聚合物片的每一未收缩初始面积中的初始未收缩狭缝的总长度。数据显示于表2中。加热导致粘附力水平相应降低之后,收缩膜上的狭缝减小了粘附面积。

[0104] 表2

[0105] 室温和110℃拉伸力,粘附面积和总狭缝长度/形状记忆聚合物片的面积的比率

样品	未加热拉伸 (N/cm ²)	110℃后拉伸 (N/cm ²)	粘附面积 (%)	狭缝长度/面积 (cm/cm ²)
比较例 1	70	46	81	0
实例 4	61	42	80	0.4
实例 5	57	33	61	2.4
实例 6	61	30	53	2.4
实例 7	60	34	42	4.7
实例 8	65	38	29	8.7
实例 9	64	42	31	11.8
实例 10	65	36	56	1.6
实例 11	65	43	53	3.9
实例 12	65	43	62	3.0

[0106] 实例13

[0108] 在180℃下,在Brabender搅拌器(Prep Center Type D-51,得自美国新泽西州南哈肯萨克的布拉本德仪器公司(C.W.Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, NJ))中将热塑性聚氨酯树脂DiARY MM3520球剂(18.75g)和DiARY MM9020(6.25g)(均得自日本东京的SMP科技股份有限公司(SMP Technologies, Inc., Tokyo, Japan))混合5分钟。在液压机(型号2699,得自美国印地安那州沃巴什的卡弗公司(Carver Inc., Wabash, IN))中在146℃下将所得的聚合物压成片,形成厚度为0.7mm的膜。将该膜的25mm×63mm的块放入70℃烘箱中加热15分钟,然后用手拉伸至伸长180%。所得的条为15mm宽,0.5mm厚。沿着条的每个边缘形成长度为7mm的狭缝,使得狭缝与条的长度正交,并间隔6mm,如图2J所示。膜的相对边缘上的狭缝错开2mm。将VHB RP16泡棉胶带层合在膜的两个面之间。然后将膜切割成四块,每块长25mm,用这些块进行法向拉伸粘附力测试。将四个样本中的两个加热至50℃30分钟,另两个不加热。未加热的样本显示具有70N/cm²的平均粘附力,加热的样本显示具有34N/cm²的平均粘附力。通过测量粘合剂的占有面积,加热的样品的粘附面积减小至其初始值的57%。

[0109] 实例14

[0110] 将与实例4中所用相同的4英寸(102mm)涂有底漆的收缩膜切成图2Q中所示的梳状图案。将两个1/2英寸(12.7mm)宽的3M SCOTCH持久双面胶带137的平行条层合到有狭缝的收缩膜上,其中胶带的外表面粘附到收缩膜的一个面上。然后将收缩膜的相对的一面层合到两个SCOTCH双面胶带的平行条的内表面上。将整个构造切割成两个5×2.5cm的条,并在底部粘附到干净的不锈钢钢板上,将8英寸(203mm)的阳极化铝条粘附到顶部上。粘结之后,将样本置于23℃和50%相对湿度的环境中24小时。然后将其中一个样本放入110℃烘箱中加热30分钟。另外24小时之后,在室温下在具有1000N测力传感器的Instron加载架上以90°剥离模式和305mm/min的速率对两个样品进行失效测试。未加热样品的剥离力为7.6N/cm宽

度,而加热样品的剥离力为1.5N/cm宽度。收缩之前粘合剂上的收缩膜的面积覆盖率为64%,收缩之后为15%。

[0111] 实例15

[0112] 实例15如实例14所述进行构造和测试,不同的是将CORTUFF层切成图2R所示的分枝图案。未加热样品的剥离力为5.3N/cm宽度,而加热样品的剥离力为0.96N/cm宽度。收缩之前粘合剂上的收缩膜的面积覆盖率为64%,收缩之后为15%。

[0113] 实例16

[0114] 将CORTUFF200膜层合到一条3.2mm厚、2.54cm宽的氨基甲酸酯泡棉胶带4008上。然后用手持式电晕处理机(伊利诺伊州芝加哥的Electro-Technic Products公司(Electro-Technic Products Inc.;Chicago,IL);BD-20AC;具有线路滤波器115V的实验室电晕处理机)处理CORTUFF膜。然后在沿每个方向(纵向和横向)将每英寸CORTUFF膜切成7条,从而在一个面上形成3.56mm的正方形。将0.38mm厚、2.54cm宽的VHB4920(得自3M公司(3M Corporation))层合到处理过的CORTUFF上并置于0.7N/cm²的压力下45分钟。然后将VHB从氨基甲酸酯胶带上剥离,并且经验证CORTUFF已粘附到VHB上,而不是氨基甲酸酯胶带上。然后对CORTUFF的另一面进行电晕处理,并将VHB4920的第二层层合到其上。

[0115] 对所得的多层胶带进行法向拉伸测试。所有样本在VHB胶带之一与热收缩膜之间的界面处失效。未加热样品的平均峰值载荷为124N/cm²,而加热样品的平均峰值载荷为20N/cm²。对已加热样品中的失效样本进行拍照,发现收缩CORTUFF覆盖的平均面积为VHB所覆盖面积的23%。

[0116] 实例17-22的测试

[0117] 用上文所述的法向拉伸粘附力测试方法的变型形式测试实例17-22。将每种胶带设计的五个样本加热至110℃,加热过程中,每个样本负载1kg的重量,用于在加热过程中施加法向压缩力。

[0118] 实例17

[0119] 根据实例16制造制品,不同的是将CORTUFF层切成与纵向成45°俯仰角的13mm的条,如图2K所示。

[0120] 比较例2

[0121] 根据实例17制备制品,不同的是未切割CORTUFF层。

[0122] 实例18

[0123] 根据实例16制备制品,不同的是将CORTUFF层切成与纵向成45°俯仰角的6.4mm宽的条,如图2L所示。

[0124] 实例19

[0125] 根据实例16制备制品,不同的是将CORTUFF层切成3.6mm宽的纵向条,如图2M所示。

[0126] 实施例20

[0127] 根据实例16制备制品,不同的是将CORTUFF层切成与纵向成+45°和-45°俯仰角的6.4mm宽的条,从而在一个面上形成6.4mm的正方形,如图2N所示。

[0128] 实施例21

[0129] 根据实例16制备制品,不同的是沿每个方向(纵向和横向)将每25mm CORTUFF层切成7条,从而在一个面上形成3.6mm的正方形,如图2P所示。

[0130] 实施例22

[0131] 根据实例16制备制品,不同的是沿每个方向(纵向和横向)将每25mm CORTUFF层切成14条,从而在一个面上形成1.8mm的正方形,如图20所示。

[0132] 测试实例17-22和比较例2的法向拉伸粘附力之后,分析已加热至110°C的样品的被形状记忆聚合物片(CORTUFF)所覆盖的粘合剂面积,以被覆盖的粘合剂的百分比记录。此外,计算初始狭缝的总长度与形状记忆聚合物片的初始面积的比率。数据显示于表3中。加热导致粘附力水平相应降低之后,收缩膜上的狭缝减小了粘附面积。

[0133] 表3

[0134] 110°C之后的法向拉伸粘附力、粘附面积和总狭缝长度/形状记忆聚合物片的面积的比率

样品	110°C之后的粘附力 (N/cm ²)	粘附面积 (%)	狭缝长度/面积 (cm/cm ²)
实例 17	88	56	0.7
实例 18	67	40	1.6
[0135] 实例 19	67	38	2.4
实例 20	51	31	3.2
实例 21	39	16	5.5
实例 22	24	11	10.2
比较例 2	73	65	0

[0136] 比较例3

[0137] 用5J/cm²的氮电晕剂量处理CORTUFF200收缩膜样品的每个面。然后用浓度为1.5% (固体含量)的N200J和#20迈耶棒在样品的每个面上涂覆底漆,并在80°C下干燥1小时。在它的每个面上切割出3.6mm正方形的图案,然后将它的一个面层合到遮蔽胶带(3M HIGHLAND2727)上。将该膜切割成尺寸为25mm×25mm的正方形。将一层DP100环氧树脂(3M)施加到钢测试试样块(“RS”型钢,102mm×25mm×1.6mm,方角,磷酸铁(B-1000),得自俄亥俄州克利夫兰的Q-Lab公司(Q-Lab Corporation, Cleveland, OH))一端上的25mm×25mm区域。将切割的收缩膜施加到环氧树脂层上,让环氧树脂硬化2小时。然后将遮蔽胶带从收缩膜上剥离,将另一层DP100环氧树脂施加到收缩膜的暴露面上。将两块直径0.3mm的不锈钢丝作为胶层垫片嵌入未固化的环氧树脂中。然后将另一个钢试样块放置在环氧树脂顶部,并用一对长尾夹夹住,从而形成具有25mm×25mm重叠区域的重叠剪切样本。制备四个样本,然后让它们固化44小时。然后将其中两个样本放入110°C烘箱中30分钟。将样品在室温下再搁置24小时,然后进行失效测试。用具有自紧夹具和20kN测力传感器的Sintech加载架以重叠剪切模式进行测试。测试速率为2.5mm/min。未加热样品的平均峰值载荷为2600N,它们都主要在环氧树脂/收缩膜界面处失效。加热样品的平均峰值载荷为4700N,它们也在环氧树脂/收缩膜界面处失效。收缩膜未出现可见的收缩。

[0138] 预备实例1

[0139] 将12英寸(305mm)长、2英寸(51mm)宽的一段CORTUFF热收缩膜(50微米厚,得自南卡罗来纳州邓肯的希悦尔公司(Sealed Air Corporation, Duncan, SC))附接到报事贴载体纸上,并用手摇轧制模转化器将其冲切成12.7mm的条。然后用剪刀将样品切割成大约51mm

的正方形,然后再次穿过手摇轧制模转化器,在一个面上形成0.5英寸(12.7mm)的正方形。然后用任何足够强效的粘合剂或机械装置就能够很容易地移除冲切的正方形,因此将其用作可脱粘的界面。

[0140] 实例23

[0141] 根据实例16制备制品,不同的是用一层3M导热胶带8810(25mm宽)取代VHB4920层之一进行层合。对所得的多层胶带进行法向拉伸测试。所有样本主要在导热胶带之一与热收缩膜之间的界面处失效。未加热样品的平均法向拉伸粘附力为83N/cm²,而加热样品的平均峰值载荷为1.4N/cm²。对已加热样品中的失效样本进行拍照,发现收缩Cortuff所覆盖的平均面积为VHB所覆盖面积的10%。图6中示出了代表性的照片,其中收缩膜处于其固有形状,并用黑色墨水涂黑。

[0142] 以下是根据本发明的各个方面的可脱粘的粘合剂制品及其制备和使用方法的示例性实施例。

[0143] 实施例1为可热脱粘的粘合剂制品,其包括:形状记忆聚合物片,所述形状记忆聚合物片具有如下区域,所述区域具有应变暂时形状和固有形状、第一相对表面和第二相对表面,并且所述区域包括各自具有宽度的多个狭缝中的至少一个,并且其中所述多个狭缝限定总狭缝长度,其中如果加热至转变温度范围或更高,形状记忆片至少部分地从其应变暂时形状转换至其固有形状;第一粘合剂,其具有第一厚度以及第一相对表面和第二相对表面,其中第一粘合剂包括压敏粘合剂,并且其中第一粘合剂层的第一相对表面的大部分设置在处于其应变暂时形状的形状记忆聚合物片的第一相对表面的大部分上;以及第二粘合剂,其具有第二厚度、第一和第二相对侧面,其中第二粘合剂的第一相对侧面的大部分设置在处于其应变暂时形状的形状记忆聚合物的第二相对侧面的大部分上。

[0144] 实施例2为根据实施例1的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述形状记忆聚合物片是双轴取向的并且在一个方向上具有最大收缩张力。

[0145] 实施例3为根据实施例1的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述多个狭缝的总长度与形状记忆聚合物片的面积的比率大于约0.35cm/cm²。

[0146] 实施例4为根据实施例1的可热脱粘的粘合剂制品,其中所述多个狭缝中的每个狭缝的宽度小于第一粘合剂层的厚度。

[0147] 实施例5为根据实施例1的可热脱粘的粘合剂制品,其中第一形状记忆聚合物片包括物理交联。

[0148] 实施例6为根据实施例5的可热脱粘的粘合剂制品,其中第一形状记忆聚合物片包含热塑性聚氨酯或直链高分子量聚降冰片烯。

[0149] 实施例7为根据实施例1的可热脱粘的粘合剂制品,其中第一形状记忆聚合物片包括共价交联。

[0150] 实施例8为根据实例7的可热脱粘的粘合剂制品,其中第一形状记忆聚合物片包含环氧树脂、热固性聚氨酯、丙烯酸酯、苯乙烯系聚合物、交联烯烃或交联开环复分解聚合物。

[0151] 实施例9为根据实施例1的可热脱粘的粘合剂制品,其中第一形状记忆聚合物片是官能化的。

[0152] 实施例10为根据实施例9的可热脱粘的粘合剂制品,其中第一形状记忆聚合物片通过电晕处理被官能化。

[0153] 实施例11为根据实施例1的可热脱粘的粘合剂制品,其中第一多个狭缝将第一形状记忆聚合物片分成两块或更多块。

[0154] 实施例12为根据实施例11的可热脱粘的粘合剂制品,其中第一多个狭缝包括交叉影线图案。

[0155] 实施例13为根据实施例1的可热脱粘的粘合剂制品,其中第一粘合剂和第二粘合剂均包括压敏粘合剂。

[0156] 实施例14为根据实施例1的可热脱粘的粘合剂制品,其中第一压敏粘合剂选自丙烯酸系粘合剂、嵌段共聚物粘合剂、聚氨酯粘合剂和碘化聚氨酯粘合剂。

[0157] 实施例15为根据实施例2的可热脱粘的粘合剂制品,其中具有如下温度,在该温度下,形状记忆聚合物的收缩张力足够高以引起形状记忆聚合物片的面积发生实质变化。

[0158] 实施例16为根据实施例1的可热脱粘的粘合剂制品,其中在加热至转变温度时,形状记忆聚合物片转换至其固有形状,使得第一粘合剂层随即设置在第一基底的小于约65%的表面上。

[0159] 实施例17为根据实施例1的可热脱粘的粘合剂制品,该制品还包括:第一基底,其具有与第一粘合剂层的第二相对表面的大部分接触的表面。

[0160] 实施例18为根据实施例17的可热脱粘的粘合剂制品,该制品还包括:与第二粘合剂的第二相对侧面的大部分接触的第二基底。

[0161] 实施例19为根据实施例1的可热脱粘的粘合剂制品,该制品还包括能量吸收层。

[0162] 实施例20为制备可脱粘的粘合剂制品的方法,该方法包括:提供形状记忆聚合物片,所述形状记忆聚合物片具有应变暂时形状和固有形状、第一相对表面和第二相对表面,所述形状记忆聚合物片包括在其中各自具有宽度的多个狭缝,其中如果加热至转变温度或更高,则所述形状记忆片至少部分地从应变暂时形状转换至其固有形状,并且其中具有第一和第二相对侧面的第一粘合剂设置在形状记忆聚合物的第一相对侧面的大部分上;以及将第一粘合剂的第二相对侧面施加到第一基底。

[0163] 实施例21为根据实施例20的制备可脱粘的粘合剂制品的方法,该方法还包括:将第二粘合剂的第一相对侧面施加到第二基底;以及将第二粘合剂设置在形状记忆聚合物片的第二相对侧面的大部分上。

[0164] 实施例22为根据实施例21的制备可脱粘的粘合剂制品的方法,其中形状记忆聚合物片的至少一个相对侧面已被官能化。

[0165] 实施例23为使粘合剂制品脱粘的方法,该方法包括:提供包括具有第一和第二相对侧面的第一基底的制品,该制品包括:形状记忆聚合物片,所述形状记忆聚合物片具有如下区域,所述区域具有:应变暂时形状和固有形状、转变温度、第一相对表面和第二相对表面,并且在所述区域中包括多个狭缝;第一粘合剂层,其具有第一厚度以及第一相对表面和第二相对表面,其中第一粘合剂层的第一相对表面设置在处于其应变暂时形状的形状记忆聚合物片的第一相对表面的大部分上;以及第一基底,其具有与第一粘合剂层的第二相对表面的大部分接触的表面;将制品加热至高于第一转变温度的第一温度,以便使第一形状记忆聚合物片从其应变暂时形状转变成其固有形状;以及使第一基底脱粘。

[0166] 实施例24为根据实施例23的使粘合剂制品脱粘的方法,其中所述制品还包括:与第二粘合剂的第二相对侧面的大部分接触的第二基底。

[0167] 不偏离本发明的范围和实质的前提下,本发明的各种改进和改变对于本领域技术人员将是显而易见的。应当理解,本发明不旨在用本文所述的示例性实施例和实例进行不当地限制,并且上述实施例和实例仅以举例的方式提出,本发明的范畴旨在仅由本文如下所述的权利要求限定。在本公开中引用的所有参考文献都以引证的方式全文并入本申请。

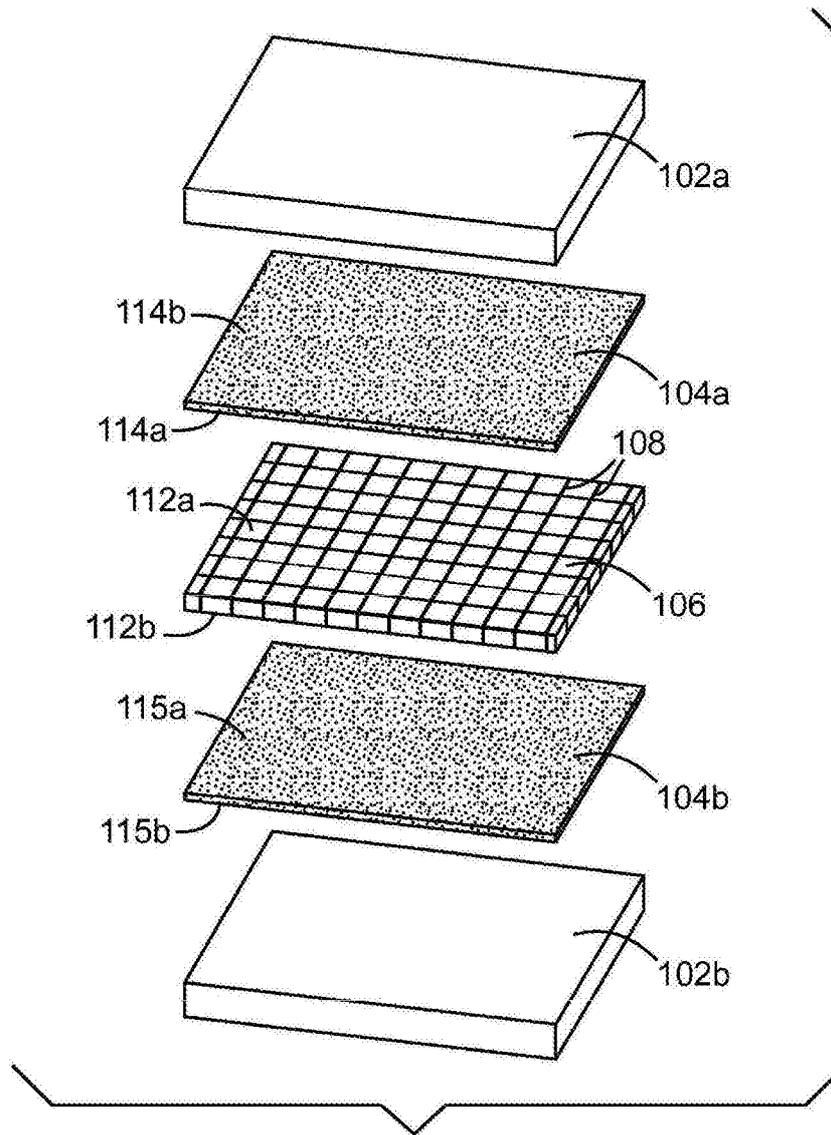


图1A

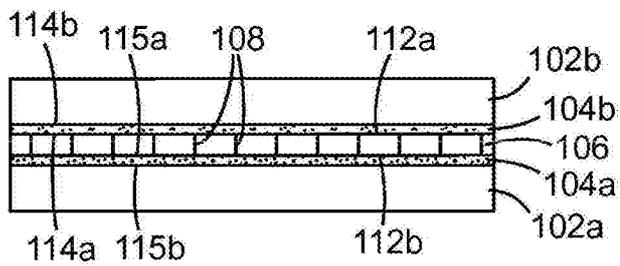


图1B

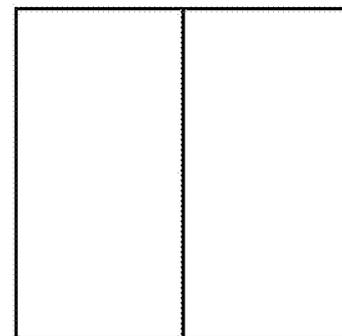


图2A

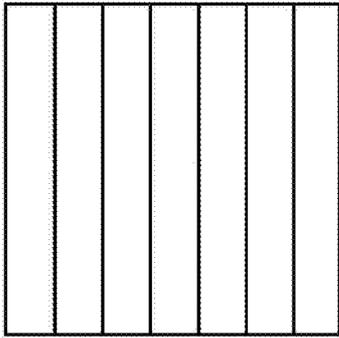


图2B

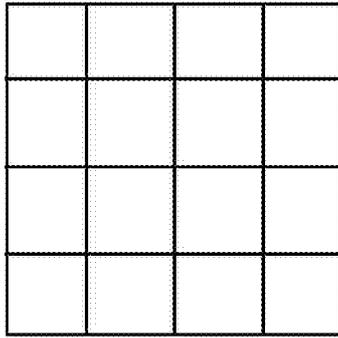


图2C

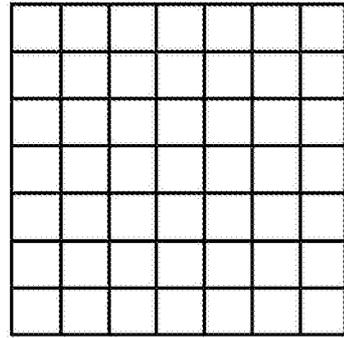


图2D

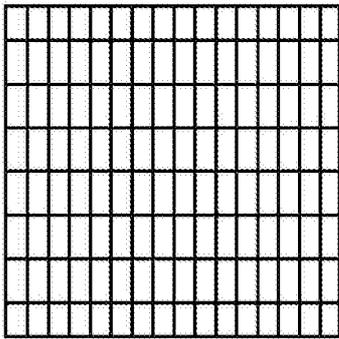


图2E

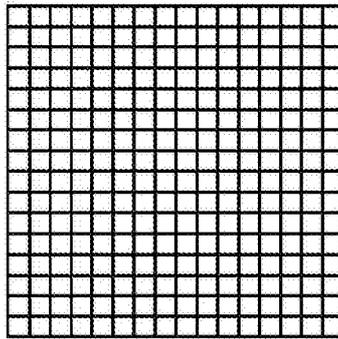


图2F

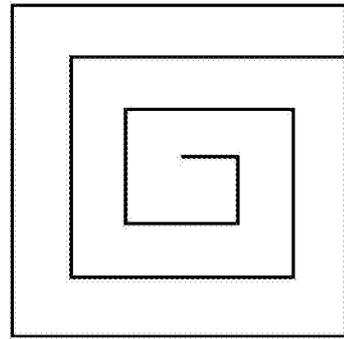


图2G

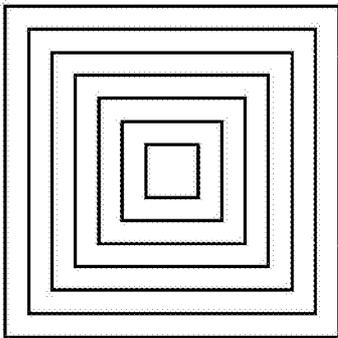


图2H

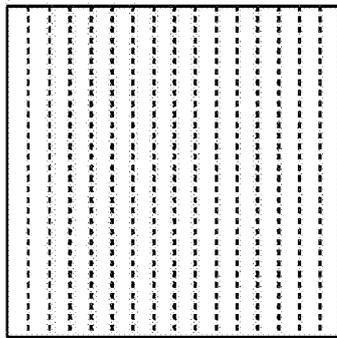


图2I

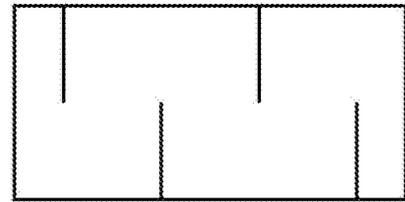


图2J

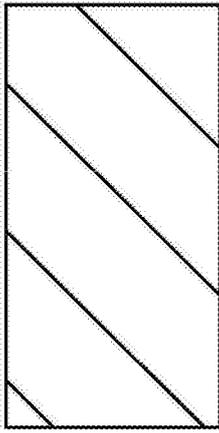


图2K

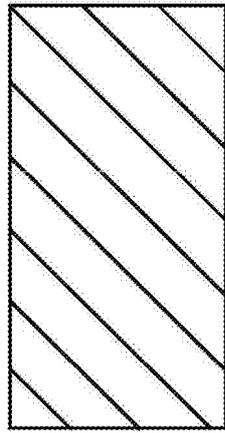


图2L

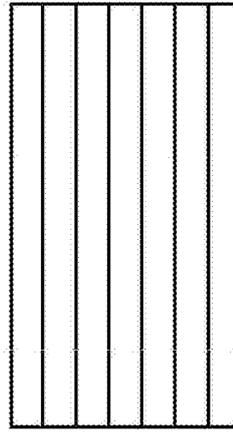


图2M

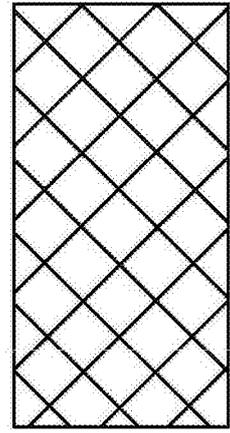


图2N

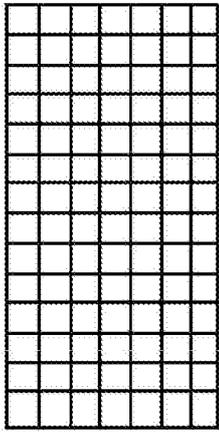


图2O

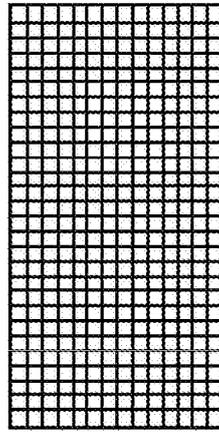


图2P

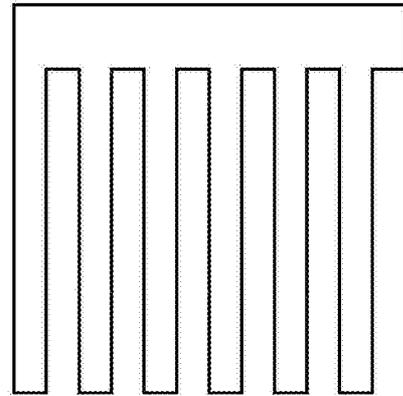


图2Q

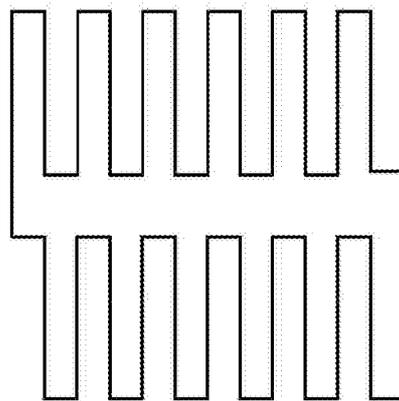


图2R

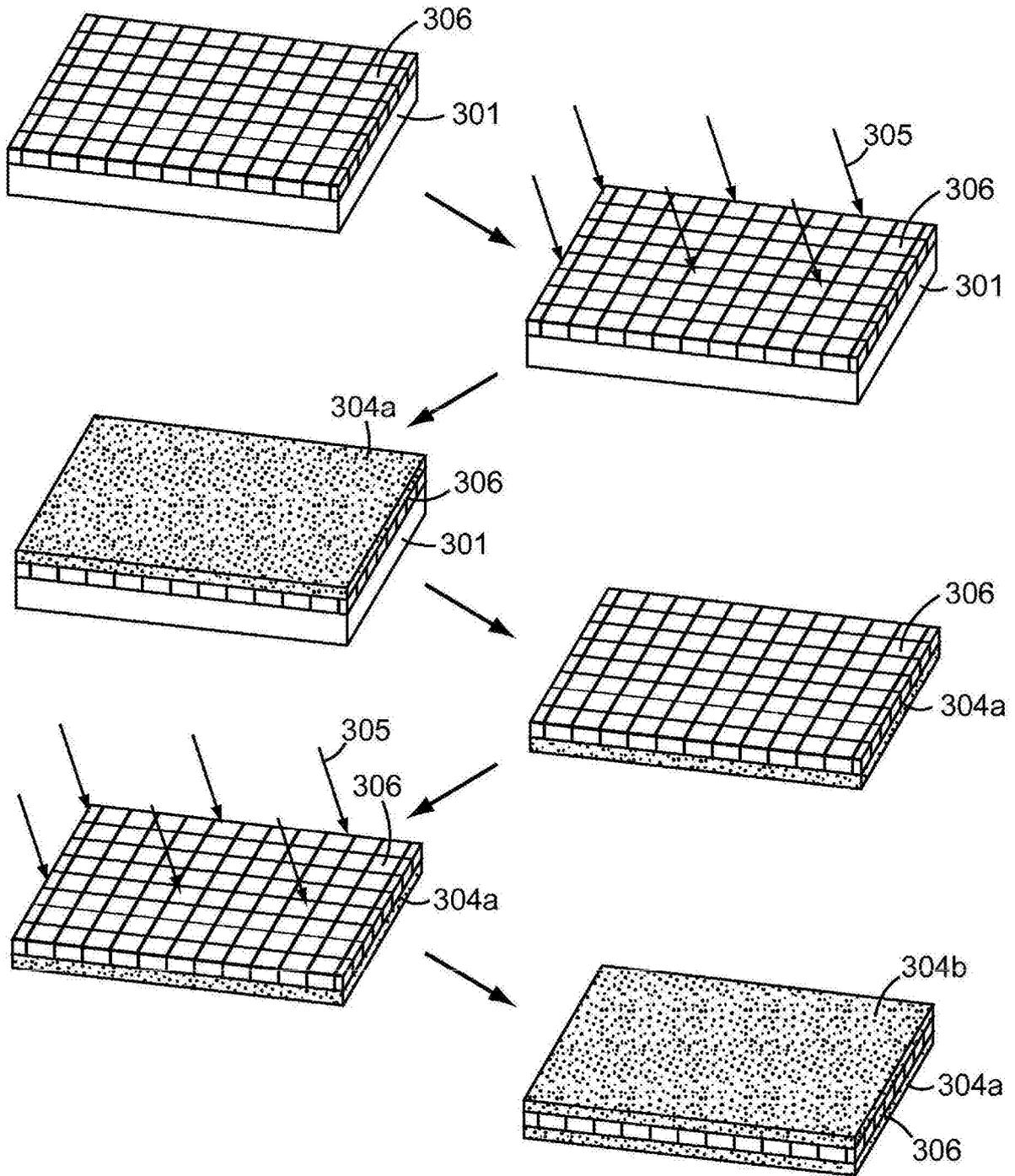


图3

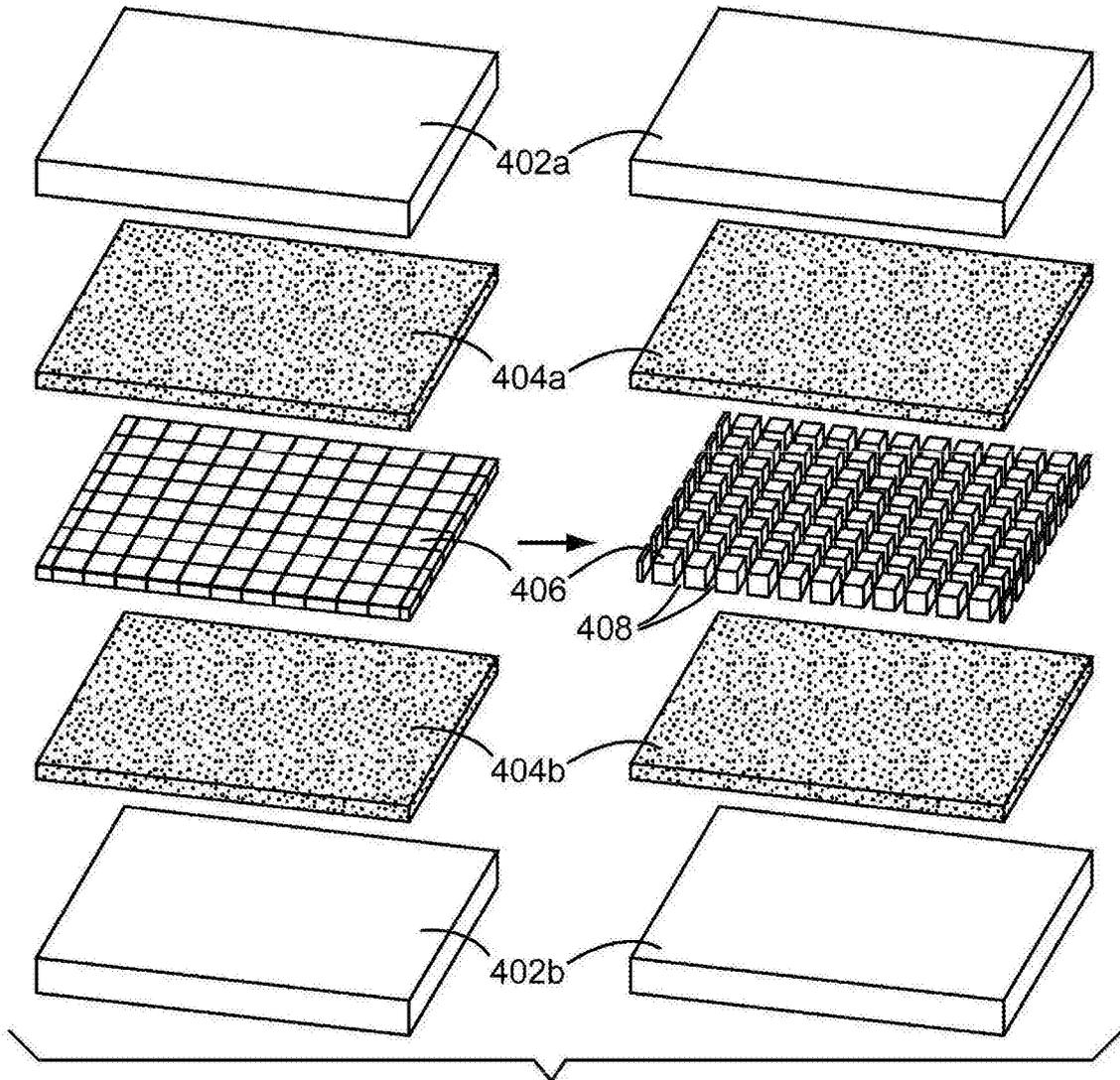


图4A

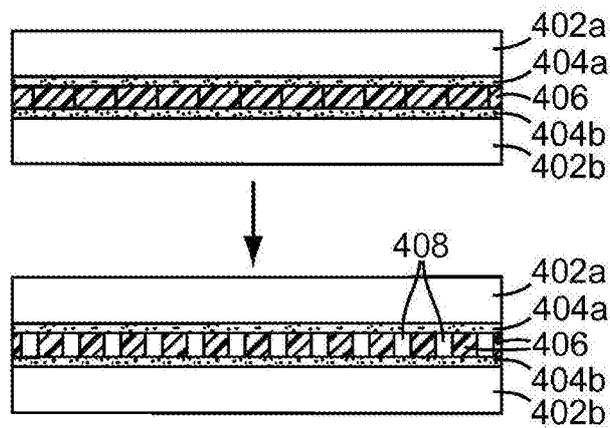


图4B

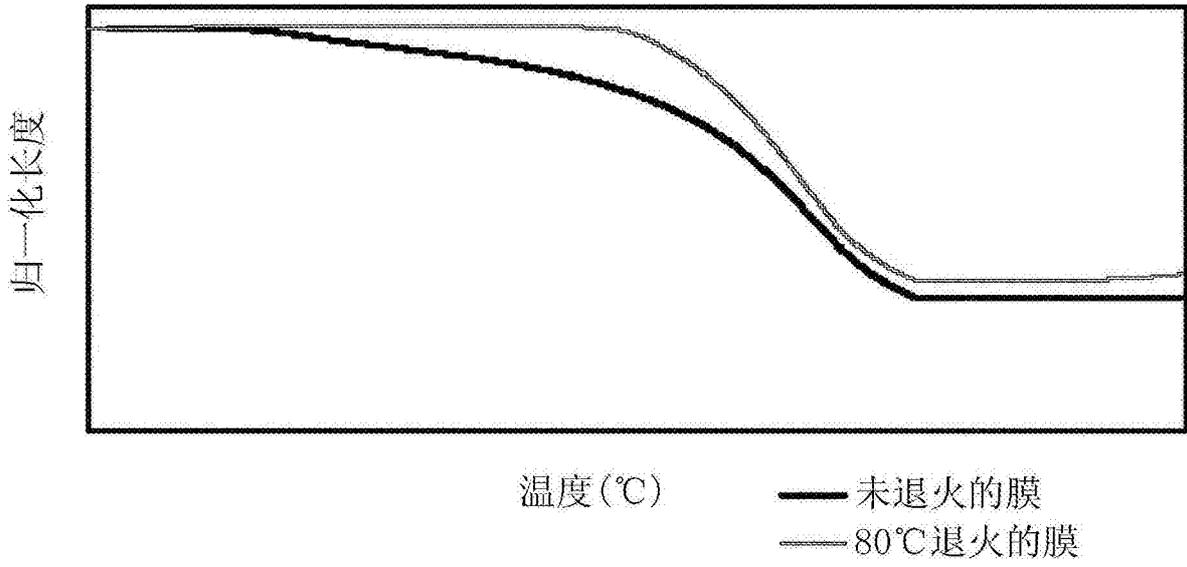


图5

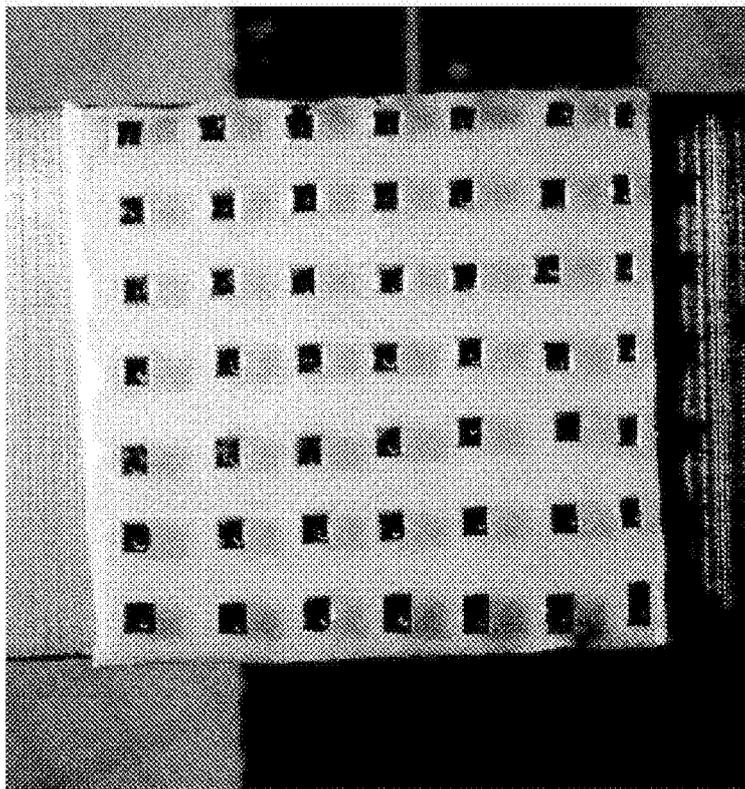


图6