



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105121579 B

(45)授权公告日 2018.01.26

(21)申请号 201480021274.7

(22)申请日 2014.04.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105121579 A

(43)申请公布日 2015.12.02

(30)优先权数据

61/811,982 2013.04.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.10.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/033712 2014.04.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/172185 EN 2014.10.23

(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 C·E·利普斯科姆 D·D·范斯勒

K·M·莱万多夫斯基

J·E·贾诺斯基 J·塞斯

A·L·韦克尔 J·W·范德赞登

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会

(51)Int.Cl.

C09J 7/38(2018.01)

C09J 133/06(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

C08J 3/28(2006.01)

C08J 7/00(2006.01)

(56)对比文件

JP 2001354749 A, 2001.12.25,

US 2001021739 A1, 2001.09.13,

审查员 凌辉

权利要求书3页 说明书28页 附图1页

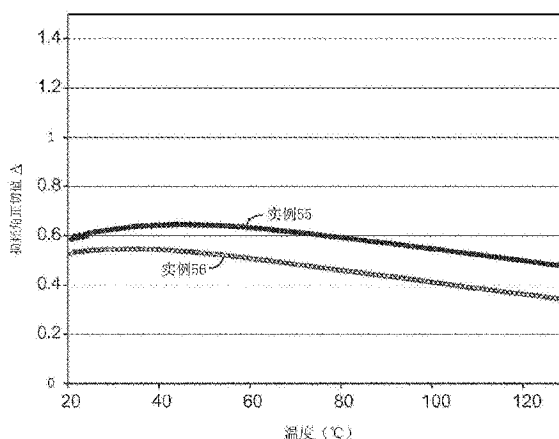
(54)发明名称

包含具有(甲基)丙烯酸酯基团和烯烃基团的交联剂的粘合剂以及方法

(57)摘要

本发明描述了一种压敏粘合剂组合物,所述压敏粘合剂组合物包含至少50重量%的聚合单元,所述聚合单元衍生自(甲基)丙烯酸烷基酯单体;和0.2重量%至15重量%的至少一种交联单体,所述至少一种交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和C₆-C₂₀烯烃基团,所述烯烃基团任选地被取代。在另一个实施例中,描述了一种粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含浆料,所述浆料包含i)自由基聚合型溶剂单体;和ii)溶质(甲基)丙烯酸类聚合物,所述(甲基)丙烯酸类聚合物包含聚合单元,所述聚合单元衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体;其中所述浆料包含至少一种交联单体,或所述(甲基)丙烯酸类溶质聚合物包含聚合单元,所述聚合单元衍生自至少一种交联单体,所述交联单体包含(甲基)丙烯酸酯

基团和C₆-C₂₀烯烃基团,所述烯烃基团任选地被取代。在其它实施例中,描述了制备粘合剂组合物的方法。



1. 一种压敏粘合剂组合物, 包含:

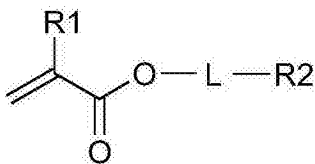
至少50重量%的聚合单元, 所述聚合单元衍生自具有不大于0℃的玻璃化转变温度的(甲基)丙烯酸烷基酯单体; 和

0.2重量%至15重量%的至少一种交联单体, 所述至少一种交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和C₆-C₂₀烯烃基团, 所述烯烃基团为直链或支链的, 并任选地被取代;

其中交联后的所述压敏粘合剂组合物是压敏粘合剂。

2. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物, 其中所述压敏粘合剂包含至少70重量%的聚合单元, 所述聚合单元衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体。

3. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物, 其中所述交联单体具有下式:



R1为H或CH₃,

L为任选的连接基团; 并且

R2为任选地取代的C₆-C₂₀烯烃基团。

4. 根据权利要求3所述的压敏粘合剂组合物, 其中L包含一个或多个烯化氧基团。

5. 根据权利要求3所述的压敏粘合剂组合物, 其中所述交联单体选自(甲基)丙烯酸香茅酯、(甲基)丙烯酸香叶酯、(甲基)丙烯酸金合欢酯和(甲基)丙烯酸十一碳烯酯。

6. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物, 其中所述交联单体包含烯烃基团, 所述烯烃基团包含6至10个碳原子。

7. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物, 其中所述压敏粘合剂包含总碳含量的至少25%的生物基含量。

8. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物, 其中所述压敏粘合剂包含衍生自(甲基)丙烯酸2-辛酯的聚合单元。

9. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物, 其中所述压敏粘合剂还包含填料。

10. 根据权利要求9所述的压敏粘合剂组合物, 其中所述填料包括热解法二氧化硅、玻璃泡、或它们的组合。

11. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物, 其中所述压敏粘合剂组合物还包含增粘剂。

12. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物, 其中所述压敏粘合剂组合物还包含聚合单元, 所述聚合单元衍生自至少一种单体, 所述至少一种单体选自酸官能单体、非酸官能极性单体、乙烯基单体、以及它们的组合。

13. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物, 其中所述压敏粘合剂还包含多官能(甲基)丙烯酸酯交联剂、三嗪交联剂、或它们的组合。

14. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物, 其中交联后的所述压敏粘合剂组合物表现出在25℃和1Hz的频率下储能模量小于 3×10^6 达因/厘米²。

15. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物, 其中所述压敏粘合剂组合物包含0重量%至1.0重量%的衍生自酸官能单体的聚合单元。

16. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物, 其中所述压敏粘合剂组合物包含最高10重量%的衍生自具有大于25℃的T_g的高T_g单体的聚合单元。

17. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂组合物, 其中所述压敏粘合剂组合物能够从纸材干净地移除或能够重复使用, 或具有至少500分钟的对橘皮干燥壁250g重量的剪切力, 或它们的组合。

18. 一种压敏粘合剂制品, 所述压敏粘合剂制品包含设置在隔离衬件上的根据权利要求1至17中任一项所述的压敏粘合剂组合物。

19. 一种压敏粘合剂制品, 所述压敏粘合剂制品包含位于背衬上的根据权利要求1至16中任一项所述的压敏粘合剂组合物。

20. 一种粘合剂组合物, 所述粘合剂组合物包含浆料, 所述浆料包含

i) 自由基聚合型溶剂单体; 和

ii) 溶质(甲基)丙烯酸类聚合物, 所述溶质(甲基)丙烯酸类聚合物包含至少50重量%的聚合单元, 所述聚合单元衍生自具有不大于0℃的玻璃化转变温度的一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体,

其中所述浆料包含至少一种交联单体, 或所述(甲基)丙烯酸类溶质聚合物包含聚合单元, 所述聚合单元衍生自至少一种交联单体, 所述交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和C₆-C₂₀烯烃基团, 所述烯烃基团为直链的、支链的、或环状的, 并任选地被取代;

其中交联后的所述粘合剂组合物是压敏粘合剂。

21. 根据权利要求20所述的粘合剂组合物, 其中所述粘合剂为根据权利要求1至17中任一项所述的压敏粘合剂。

22. 根据权利要求20所述的粘合剂组合物, 其中所述浆料不含非聚合型溶剂。

23. 一种交联粘合剂组合物, 所述交联粘合剂组合物包含根据权利要求20所述的粘合剂的固化反应产物。

24. 一种制备粘合剂组合物的方法, 所述方法包括:

a) 提供根据权利要求20所述的浆料; 以及

b) 向基材施加所述浆料; 以及

c) 照射所施加的浆料, 从而使所述粘合剂组合物交联。

25. 根据权利要求24所述的方法, 其中所述粘合剂为根据权利要求1至17中任一项所述的压敏粘合剂。

26. 一种制备粘合剂组合物的方法, 所述方法包括:

a) 在有机溶剂中聚合

i) 至少50重量%的具有不大于0℃的玻璃化转变温度的一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体, 和

ii) 交联单体, 所述交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和C₆-C₂₀烯烃基团, 所述烯烃基团任选地被取代; 以及

b) 向基材施加聚合单体的溶液; 以及

c) 固化所述溶液, 从而使所述粘合剂组合物交联;

其中交联后的所述粘合剂组合物是压敏粘合剂。

27. 根据权利要求26所述的方法, 其中所述固化包括辐射固化。

-
28. 根据权利要求26所述的方法,其中所述固化包括热固化。
 29. 根据权利要求26所述的方法,其中所述有机溶剂不是聚合型溶剂。
 30. 根据权利要求26所述的方法,其中所述粘合剂为根据权利要求1至17中任一项所述的压敏粘合剂。

包含具有(甲基)丙烯酸酯基团和烯烃基团的交联剂的粘合剂 以及方法

背景技术

[0001] 如W0 2012/177337所述,对于丙烯酸系粘合剂而言存在两种主要的交联机理:多官能烯键式不饱和基团与其它单体的自由基共聚作用,和通过诸如丙烯酸之类的官能单体的共价或离子交联。另一种方法是使用UV交联剂(诸如共聚型二苯甲酮)或后添加的光交联剂(诸如多官能二苯甲酮和三嗪)。在过去,使用多种不同的材料作为交联剂,例如多官能的丙烯酸酯、苯乙酮、二苯甲酮和三嗪。然而,上述交联剂具有某些缺点,这些缺点包括如下中的一者或多者:高挥发性;与某些聚合物体系不相容;产生不期望的颜色;需要单独的光敏化合物来引发交联反应;以及对氧的高度敏感性。电子工业和其中PSA接触金属表面的其它应用的特定问题是腐蚀性副产物的产生以及不期望的颜色的产生。

附图说明

[0002] 图1示出了损耗角正切值,剪切损耗模量(G'')对剪切储能模量(G')的比率,如通过动态力学分析所测定。

发明内容

[0003] 因此,工业上将发现用于(例如,压敏)粘合剂的替代交联剂的优点。

[0004] 在一个实施例中,描述了一种压敏粘合剂组合物,该压敏粘合剂组合物包含至少50重量%的聚合单元,该聚合单元衍生自(甲基)丙烯酸烷基酯单体;和0.2重量%至15重量%的至少一种交联单体,该至少一种交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和 C_6-C_{20} 烯烃基团,该烯烃基团为直链或支链的,并任选地被取代。

[0005] 在另一个实施例中,描述了一种压敏粘合剂组合物,该压敏粘合剂组合物包含至少50重量%的聚合单元,该聚合单元衍生自(甲基)丙烯酸烷基酯单体;和0.2重量%至15重量%的至少一种交联单体,该至少一种交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和环状 C_6-C_8 烯烃基团,该烯烃基团任选地被取代。

[0006] 在另一个实施例中,描述了一种粘合剂组合物,该粘合剂组合物包含浆料,该浆料包含i)自由基聚合型溶剂单体;和ii)溶质(甲基)丙烯酸类聚合物,该溶质(甲基)丙烯酸类聚合物包含聚合单元,该聚合单元衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体;其中浆料包含至少一种交联单体,或(甲基)丙烯酸类溶质聚合物包含聚合单元,该聚合单元衍生自至少一种交联单体,该交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和 C_6-C_{20} 烯烃基团,该烯烃基团为直链的、支链的或环状的,并任选地被取代。

[0007] 在另一个实施例中,描述了一种制备粘合剂组合物的方法,该方法包括:a)提供浆料,该浆料包含:i)自由基聚合型溶剂单体;和ii)溶质(甲基)丙烯酸类聚合物,该溶质(甲基)丙烯酸类聚合物包含聚合单元,该聚合单元衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体;其中浆料包含至少一种交联单体,或(甲基)丙烯酸类溶质聚合物包含聚合单元,该聚合单元衍生自至少一种交联单体,该交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和 C_6-C_{20} 烯烃基团,该

烯烃基团任选地被取代;以及b)向基材施加浆料;以及c)照射所施加的浆料,从而使粘合剂组合物交联。

[0008] 在另一个实施例中,描述了一种制备粘合剂组合物的方法,该方法包括:a)在有机溶剂中聚合i)一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体,和ii)交联单体,该交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和C₆-C₂₀烯烃基团,该烯烃基团任选地被取代;以及b)向基材施加聚合单体的溶液;以及c)固化该溶液,从而使粘合剂组合物交联。

具体实施方式

[0009] 本公开描述了由可交联(例如,浆料)组合物制备的压敏粘合剂(PSA)以及制品。交联压敏粘合剂提供了粘性、剥离粘附力和剪切保持力的合适平衡。另外,在1Hz的频率下,压敏粘合剂在涂敷温度(通常室温(25℃))下的储能模量小于 3×10^5 达因/厘米。在一些实施例中,粘合剂在大于室温的涂覆温度下为压敏粘合剂。例如,涂覆温度可为30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃或65℃。在该实施例中,在1Hz的频率下,压敏粘合剂在室温(25℃)下的储能模量通常小于 3×10^6 达因/厘米。在一些实施例中,在1Hz的频率下,压敏粘合剂在室温(25℃)下的储能模量小于 2×10^6 达因/厘米或 1×10^6 达因/厘米。

[0010] “浆料组合物”是指溶质聚合物在一种或多种溶剂单体中的溶液,该组合物在25℃下具有100cP至8,000cP的粘度。浆料的粘度大于溶剂单体的粘度。

[0011] 在本文中,“(甲基)丙烯酰基”包括(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺。

[0012] 在本文中,“(甲基)丙烯酸类”包括甲基丙烯酸类和丙烯酸类两者。

[0013] 在本文中,“(甲基)丙烯酸酯”包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯两者。

[0014] 术语“烷基”包括直链、支链和环状烷基基团并且包括未取代的和取代的烷基基团两者。除非另外指明,否则烷基基团通常包含1至20个碳原子。如本文所用,“烷基”的示例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基、叔丁基、异丙基、正辛基、2-辛基、正庚基、乙基己基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基和降冰片基等。除非另外指明,否则烷基基团可为一价或多价的。

[0015] 术语杂烷基是指烷基基团,如刚刚所定义,该烷基基团具有由链中杂原子(诸如O、S或N)取代的至少一个链中碳原子(即,处于链中)。

[0016] 术语烯烃基团是指不饱和脂族直链、支链或环状(即,未取代)烃基团,该烃基团具有一个或多个双键。包含一个双键的那些常常称为烯基基团。在一些实施例中,环状烯烃基团包含小于10或8个碳原子,诸如就环己烯基而言。在一些实施例中,烯烃基团还可包含取代基,如随后将进行描述。烯烃基团通常为一价的。

[0017] “可再生资源”是指在100年的时间框架内可被补充的自然资源。资源可自然地或经由农业技术补充。可再生资源通常为植物(即,各种光合作用生物体中的任一者,包括所有陆地生物,包括树)、原生生物的生物体,诸如海藻和藻类、动物和鱼。它们可为天然存在的、杂交体,或遗传工程生物体。天然资源(诸如原油、煤和泥炭,它们耗费100年以上才形成)不视为可再生资源。

[0018] 当一个基团不止一次出现在本文中所述的式中时,每个基团都是“独立地”选取的,除非另外指明。

[0019] 粘合剂包含(甲基)丙烯酸类聚合物,该(甲基)丙烯酸类聚合物由与丙烯酸系粘合

剂通用的一种或多种单体制备,诸如(甲基)丙烯酸酯类单体(也称为(甲基)丙烯酸酯单体)和(甲基)丙烯酸烷基酯单体)任选地组合一种或多种其它单体,诸如酸官能烯键式不饱和单体、非酸官能极性单体和乙烯基单体。

[0020] (甲基)丙烯酸类聚合物包含衍生自(例如,非叔)醇的一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体,该醇包含1至14个碳原子并且优选地为4至12个碳原子的均值。

[0021] 单体的示例包括丙烯酸或甲基丙烯酸与非叔醇的酯,该非叔醇为诸如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、1-己醇、2-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、2-乙基-1-丁醇、3,5,5-三甲基-1-己醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、异辛醇、2-乙基-1-己醇、1-癸醇、2-丙基庚醇、1-十二烷醇、1-十三烷醇、1-十四烷醇,等等。在一些实施例中,优选的(甲基)丙烯酸酯单体为具有异辛基醇的(甲基)丙烯酸的酯。

[0022] 在一些有利的实施例中,单体为具有衍生自可再生源的醇的(甲基)丙烯酸的酯。一种用于确定材料是否衍生自可再生资源的合适技术是根据ASTM D6866-10通过 ^{14}C 分析,如US2012/0288692所描述。应用ASTM D6866-10来得出“生物基含量”是建立与如放射性碳年代测定法相同的概念上,而无需使用年代公式。通过得出未知样品中的有机放射性碳(^{14}C)的量对现代参考标准物的量的比率而执行分析。比率以单位“pMC”记录为百分比(现代碳百分比)。

[0023] 衍生自可再生源的一种合适单体为(甲基)丙烯酸2-辛基酯,如可通过常规技术从2-辛醇和(甲基)丙烯酸酯衍生物诸如酯、酸和卤酰进行制备。2-辛醇可通过用氢氧化钠处理衍生自蓖麻油的蓖麻酸(或其酯或卤酰),之后将其从副产品癸二酸中蒸馏出而制备。可再生的其它(甲基)丙烯酸酯单体为衍生自乙醇和2-甲基丁醇的那些。在一些实施例中,(例如,压敏)粘合剂组合物(例如,(甲基)丙烯酸类聚合物和/或自由基聚合型溶剂单体)包含至少25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、或50重量%的生物基含量,利用ASTM D6866-10,方法B。在其它实施例中,(例如,压敏)粘合剂组合物包含至少55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、或80重量%的生物基含量。在其它实施例中,(例如,压敏)粘合剂组合物包含至少85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%或99重量%的生物基含量。

[0024] (例如,压敏)粘合剂(例如,(甲基)丙烯酸类聚合物和/或溶剂单体)包含一种或多种低 T_g (甲基)丙烯酸酯单体,当反应以形成均聚物时,该低 T_g (甲基)丙烯酸酯单体具有不大于 10°C 的 T_g 。在一些实施例中,当反应以形成均聚物时,低 T_g 单体具有不大于 0°C 、不大于 -5°C 、或不大于 -10°C 的 T_g 。这些均聚物的 T_g 通常大于或等于 -80°C 、大于或等于 -70°C 、大于或等于 -60°C 、或大于或等于 -50°C 。这些均聚物的 T_g 可例如在 -80°C 至 20°C 、 -70°C 至 10°C 、 -60°C 至 0°C 、或 -60°C 至 -10°C 的范围内。

[0025] 低 T_g 单体可具有下式

[0026] $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^1\text{C}(\text{O})\text{OR}^8$

[0027] 其中 R^1 为H或甲基,并且 R^8 为具有1至22个碳的烷基或具有2至20个碳和1至6个选自氧或硫的杂原子的杂烷基。该烷基或杂烷基基团可为直链的、支链的、环状的、或它们的组合。

[0028] 示例性低 T_g 单体包括例如丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁

酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、2-甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、4-甲基-2-戊基丙烯酸酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异十三烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、以及丙烯酸十二烷基酯。

[0029] 低Tg杂烷基丙烯酸酯单体包括但不限于丙烯酸2-甲氧基乙酯和丙烯酸2-乙氧基乙酯。

[0030] 在一些实施例中,(例如,压敏)粘合剂(例如,(甲基)丙烯酸类聚合物和/或自由基聚合型溶剂单体)包含一种或多种低Tg单体,该低Tg单体包括具有6至20个碳原子的烷基基团。在一些实施例中,低Tg单体包括具有7或8个碳原子的烷基基团。示例性单体包括但不限于甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸2-辛酯、甲基丙烯酸异癸酯和甲基丙烯酸月桂酯。同样,一些甲基丙烯酸杂烷基酯也可使用,诸如甲基丙烯酸-2-乙氧基乙酯。

[0031] 在一些实施例中,(例如,压敏)粘合剂(例如,(甲基)丙烯酸类聚合物和/或溶剂单体)包含具有大于10℃并且通常为至少15℃、20℃或25℃并且优选地至少50℃的Tg的高Tg单体。合适的高Tg单体的包括例如丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸降冰片酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸3,3,5三甲基环己酯、丙烯酸环己酯、N-辛基丙烯酰胺和甲基丙烯酸丙酯或其组合。

[0032] 在一些实施例中,(甲基)丙烯酸类聚合物为均聚物。在其它实施例中,(甲基)丙烯酸类聚合物为共聚物。除非另外指明,否则术语聚合物是指均聚物和共聚物两者。

[0033] 基于组分单体的Tg和其重量百分比,共聚物的Tg可通过使用Fox公式进行估计。

[0034] 基于100重量份的总单体或聚合单元计,(甲基)丙烯酸烷基酯单体通常以至少85重量份、86重量份、87重量份、88重量份、89重量份或90重量份,至多达95重量份、96重量份、97重量份、98重量份或99重量份的量存在于(甲基)丙烯酸类聚合物中。当压敏粘合剂包含高Tg单体时,粘合剂可包含至少5重量份、10重量份、15重量份、20重量份至30重量份的此类高Tg单体。当(例如,压敏)粘合剂组合物不含未聚合组分,诸如增粘剂、二氧化硅和玻璃泡时,总单体或聚合单元的重量份大约与总粘合剂组合物中存在的重量%相同。然而,当(例如,压敏)粘合剂组合物包含此类未聚合组分时,(例如,压敏)粘合剂组合物可包含显著少的(甲基)丙烯酸烷基酯单体和交联单体。(例如,压敏)粘合剂组合物包含至少50重量%的衍生自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的聚合单元。在一些实施例中,压敏粘合剂组合物包含基于100重量份的总单体(或总粘合剂组合物的重量%)计的至少50重量份、55重量份、60重量份、65重量份、70重量份、75重量份、80重量份、85重量份或90重量份的一种或多种低Tg单体。对于其中粘合剂不是压敏粘合剂的一些实施方法,粘合剂可包含基于100重量份的总单体(或总粘合剂组合物的重量%)计的至少50重量份、55重量份、60重量份、65重量份、70重量份、75重量份、80重量份、85重量份或90重量份的一种或多种高Tg单体。(甲基)丙烯酸类聚合物可任选地包含酸性官能单体(高Tg单体的子组),其中酸性官能团可为酸本身,诸如羧酸,或者一部分可为其盐,诸如碱金属羧酸盐。可用的酸性官能单体包括但不限于选自烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸、以及它们的混合物物的那些。此类

化合物的示例包括选自丙烯酸、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、乙烯基膦酸以及它们的混合物的那些。

[0035] 由于它们的可用性,酸性官能单体一般选自烯键式不饱和羧酸,即(甲基)丙烯酸。当需要甚至更强的酸时,酸性单体包括烯键式不饱和磺酸和烯键式不饱和膦酸。在一些实施例中,基于100重量份的总单体或聚合单元,酸性官能单体通常以0.5重量份至15重量份,优选地以0.5重量份至10重量份的量使用。在一些实施例中,(甲基)丙烯酸类聚合物和/或PSA包含小于1.0、0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2、0.1或0重量%的衍生自酸性官能单体诸如丙烯酸的聚合单元。

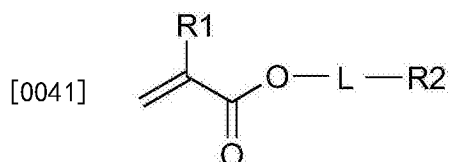
[0036] (甲基)丙烯酸类共聚物可任选地包含其它单体,诸如非酸性官能极性单体。

[0037] 合适的极性单体的代表性示例包括但不限于(甲基)丙烯酸2-羟乙酯;N-乙烯基吡咯烷酮;N-乙烯基己内酰胺;丙烯酰胺;单N-烷基或双N-烷基取代的丙烯酰胺;叔丁基丙烯酰胺;二甲基氨基乙基丙烯酰胺;N-辛基丙烯酰胺;(甲基)丙烯酸聚(烷氧基烷基)酯,包括(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯;烷基乙烯基醚,包括乙烯基甲基醚;以及它们的混合物。优选的极性单体包括选自(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯和N-乙烯基吡咯烷酮的那些。基于100重量份的总单体,非酸性官能极性单体可以0重量份至10重量份或20重量份,或0.5重量份至5重量份的量存在。在一些实施例中,(甲基)丙烯酸类聚合物和/或PSA包含小于1.0重量%、0.9重量%、0.8重量%、0.7重量%、0.6重量%、0.5重量%、0.4重量%、0.3重量%、0.2重量%、0.1重量%或0重量%的衍生自非酸极性单体的聚合单元。

[0038] 当使用时,可用于(甲基)丙烯酸酯聚合物的乙烯基单体包括乙烯基酯(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。如本文所用,乙烯基单体不包括酸性官能单体、丙烯酸酯单体和极性单体。基于100重量份的总单体或聚合单元,此类乙烯基单体通常以0重量份至5重量份,优选地以1重量份至5重量份的量使用。在一些实施例中,(甲基)丙烯酸类聚合物和/或PSA包含小于1.0重量%、0.9重量%、0.8重量%、0.7重量%、0.6重量%、0.5重量%、0.4重量%、0.3重量%、0.2重量%、0.1重量%或0重量%的衍生自乙烯基单体的聚合单元。

[0039] 在一些实施例中,聚合物不含有烯丙基醚、乙烯基醚或乙烯基酯单体单元。

[0040] 粘合剂还包含交联单体,该交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和C₆-C₂₀烯烃基团。烯烃基团包含至少一个烃不饱和基团。在一些实施例中,烯烃基团包含取代基。交联单体可具有下式



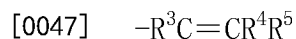
[0042] R1为H或CH₃,

[0043] L为任选的连接基团;并且

[0044] R2为C₆-C₂₀烯烃基团,该烯烃基团任选地被取代。

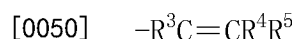
[0045] 对于其中交联单体包含(例如,二价)连接基团的实施例,该连接基团(即,L)通常具有不大于1000g/mol,并且在一些实施例中不大于500g/mol、400g/mol、300g/mol、200g/mol、100g/mol或50g/mol的分子量。

[0046] 在一些实施例中,交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和任选地取代的C₆-C₂₀烯烃基团,该烯烃基团包含末端烯不饱和基团。在该实施例中,烯不饱和基团具有下式:



[0048] 其中R⁴和R⁵为H,并且R³为H或(例如C₁-C₄)烷基。(甲基)丙烯酸十一碳烯酯包含此类末端不饱和基团。

[0049] 在其它实施例中,交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和任选地取代的C₆-C₂₀烯烃基团,该烯烃基团在任选地取代的C₆-C₂₀烯烃基团的主链中包含至少一个烯不饱和基团。在该实施例中,烯不饱和基团具有下式:



[0051] 其中R⁴和R⁵独立地为烷基,并且R³为H或(例如C₁-C₄)烷基。在一些实施例中,R⁴和R⁵各自为甲基。在该实施例中,R⁴或R⁵为C₆-C₂₀烯烃基团的末端烷基基团。香茅(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸香叶酯和(甲基)丙烯酸金合欢酯包含这种类型的烯不饱和基团。

[0052] 在一些实施例中,交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和任选地取代的C₆-C₂₀烯烃基团,该烯烃基团在主链中包含两个或更多个烯不饱和基团。一些例示性交联单体包括例如(甲基)丙烯酸香叶酯(例如,3,7-二甲基辛-2,6-二烯基]丙基-2-烯酸酯)和(甲基)丙烯酸金合欢酯(例如,3,7,11-三甲基十二-2,6,10-三烯基]丙基-2-烯酸酯)。

[0053] 在任选地取代的C₆-C₂₀烯烃基团的主链中的烯不饱和基团的另一个实施例中,R³和R⁴独立地为H或(例如,C₁-C₄)烷基,并且R⁵为具有至多18个碳原子的末端烷基基团。(甲基)丙烯酸油酯包含这种类型的烯不饱和基团。

[0054] 在典型实施例中,取代的C₆-C₂₀烯烃基团不包含羰基基团。因此,(甲基)丙烯酸酯基团是包含羰基基团的交联单体的唯一基团。因此,交联单体不含其它基团,这些其它基团包含羰基,诸如醛、酮、羧酸、酯、酰胺、烯酮、酰卤、酸酐和酰亚胺。因此,交联单体包含两种类型的聚合型官能团或由其组成,即,单(甲基)丙烯酸酯基团和一种或多种烯不饱和基团。

[0055] 任选地取代的C₆-C₂₀烯烃基团可为直链的、支链的,或环状的。另外,烯不饱和基团可处于任何位置。

[0056] 当交联单体包含单烯不饱和基团时,未取代C₆-C₂₀烯烃基团可表征为烯基基团。在一些实施例中,烯基基团具有直链。在一些实施例中,烯基基团具有支链,通常包含键合至直链的侧链甲基基团。

[0057] 包含烯基基团的一些例示性交联单体包括香茅(甲基)丙烯酸酯、3-环己烯甲基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸十一碳烯酯和丙烯酸油酯。其它C₆-C₂₀烯基基团包括1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、2-甲基-1-戊烯基、3-甲基-1-戊烯基、4-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、

2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、3,3-二甲基-2-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基;还包括庚烯基、辛烯基和壬烯基的异构体。

[0058] 环状烯基基团包括环己烯基以及二环戊二烯。

[0059] 前体条件是 C_6-C_{20} 烯基基团包含至少一个烃不饱和基团, C_6-C_{20} 烯基基团可任选地包含取代基。取代基选择成使得交联单体包含可用于交联的至少一个烃不饱和基团,通过剪切值的可测量和优选显著增大是明显的。

[0060] 在一些实施例中, C_6-C_{20} 烯基基团包含侧链取代基。例如,当 C_6-C_{20} 烯基基团包含两个或更多个烃不饱和基团时,附加烃不饱和基团中的一个或多个可反应以将侧链取代基附加至 C_6-C_{20} 烯基基团主链上。

[0061] 在其它实施例中, C_6-C_{20} 烯基基团可包含取代基,诸如杂原子(例如,氧)或(甲基)丙烯酸酯基团和 C_6-C_{20} 烯基基团之间的(例如,二价)连接基团(即,“L”)。例如,起始醇可为在(甲基)丙烯酸酯基团上反应之前延伸的链。在一些实施例中,起始醇为延伸有一个或多个烯化氧基团的链,诸如亚乙基氧、亚丙基氧、以及它们的组合。这种类型的一个例示性交联单体为乙氧基化和/或丙氧基化不饱和脂肪醇的(甲基)丙烯酸的酯。此类乙氧基化和/或丙氧基化不饱和脂肪醇中的一些可以非离子表面活性剂商购获得。因此,L包含亚烷基(例如,亚乙基)氧重复单元或由其组成。这种类型的一个例示性脂肪醇可以“Brij 02”购自禾大公司(Croda)。此类多乙氧基化醇包含具有下式的分子(其中n为1或2)的混合物

[0062] $C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_nOH$ 。

[0063] 交联单体可通过以下方式制备:使对应醇与丙烯酰氯、二氯甲烷和三乙胺、或它们的组合(诸如实例中所示)反应。交联单体还可通过与丙烯酸的直接酯化而制备。

[0064] 包含(甲基)丙烯酸酯基团和任选地取代的 C_6-C_{20} 烯基基团的交联单体的浓度通常为至少0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%或0.5重量%并且可为至多10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%或15重量%的范围的(例如,压敏)粘合剂组合物。然而,随着此类交联单体的浓度增加,剥离粘附力(对不锈钢180°)可降低。因此,在典型实施例中,包含(甲基)丙烯酸酯基团和任选地取代的 C_6-C_{20} 烯基基团的交联单体的浓度通常不大于9重量%、8重量%、7重量%、6重量%或5重量%,并且在一些有利实施例中不大于4重量%、3重量%、2重量%或1重量%。

[0065] 在一些实施例中,交联单体包含具有小于18、或16、或14、或12个碳原子的支链 C_6-C_{20} ,诸如就香茅丙烯酸酯和丙烯酸香叶酯而言。在该实施例中,压敏粘合剂可获得为具有高剪切值(即,在70℃下大于1000分钟)与高粘合力以及至少0.5重量%的此类交联单体。随着支链 C_6-C_{20} 基团的链长度增加,需提供相同数量交联的交联单体的量增加。例如,就丙烯酸金合欢酯而言,至少0.7重量%或0.8重量%导致高剪切值。就环状 C_6-C_{20} 烯基基团而言,诸如就环己烷甲基丙烯酸酯而言,至少2重量%、3重量%、4重量%或5重量%导致高剪切值。就包含直链 C_6-C_{20} 的交联单体而言,诸如就丙烯酸十一碳烯酯和丙烯酸油酯而言,以约1重量%获得高剪切值与高粘合力。据推测,较低浓度的丙烯酸十一碳烯酯和任选地取代的丙烯酸油酯也提供性质的良好平衡。

[0066] (例如,压敏)粘合剂组合物可包含单交联单体或两个或更多个此类交联单体的组合,该交联单体包含(甲基)丙烯酸酯基团和(任选地取代的) C_6-C_{20} 烯基基团。另外,交联单

体可包含相同通式结构的两个或更多个异构体。

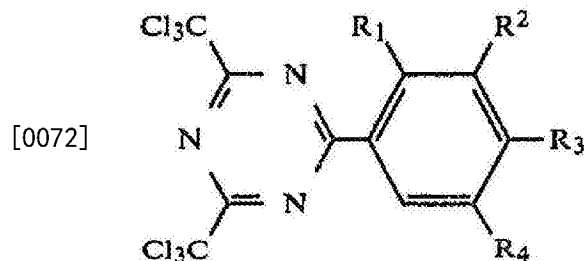
[0067] 在有利的实施例中,交联粘合剂组合物包含对不锈钢或橘皮干燥壁的高剪切值,即,在70℃下大于10000分钟,如根据实例中所描述的方法测定。根据预期的最终用途,交联压敏粘合剂可表现出各种剥离粘附力值。在一些实施例中,对不锈钢的180°度剥离粘附力为至少15N/dm。在其它实施例中,对不锈钢的180°度剥离粘附力为至少20N/dm、25N/dm、30N/dm、35N/dm、40N/dm、45N/dm、50N/dm、55N/dm、60N/dm、65N/dm、70N/dm、或75N/dm。对不锈钢的180°度剥离粘附力通常不大于150N/dm或100N/dm。此类剥离粘附力值也可在粘合至其它基材时获得。

[0068] 在一些实施例中,诸如就任选地取代的香茅(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸油酯而言,交联单体为生物基材料。因此,此类交联单体的使用可服从于增加粘合剂的生物基材料的总含量。另外,因为交联单体包含含有至少6个碳原子的烯烃基团,所以当烯不饱和基团不交联时,交联单体可起到低T_g单体的作用。这可服从于利用较高浓度的此类交联单体。另外,交联单体不形成腐蚀性副产物并且具有良好的颜色稳定性。在一些实施例中,粘合剂在暴露于UV或热之后的b* (如实例中所描述的测试方法中更详细地描述) 小于1、或0.9、或0.8、或0.7、或0.6、或0.5、或0.4、或0.3。在一些实施例中,粘合剂在暴露于UV或热之后的b* (如实例中所描述的测试方法中更详细地描述) 小于2、或1.5、或1、或0.9、或0.8、或0.7、或0.6、或0.5、或0.4、或0.3。

[0069] (例如,压敏) 粘合剂可任选地包含除了所述交联剂(其具有(甲基)丙烯酸酯基团和任选地取代的C₆-C₂₀烯烃基团)之外的另一种交联剂。在一些实施例中,(例如,压敏) 粘合剂包含多官能(甲基)丙烯酸酯。可用的多官能(甲基)丙烯酸酯的示例包括但不限于二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯和四(甲基)丙烯酸酯,诸如1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯二(甲基)丙烯酸酯和丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、以及它们的混合物。

[0070] 一般来讲,多官能(甲基)丙烯酸酯不是初始单体混合物的一部分,但在形成(甲基)丙烯酸类聚合物之后随后添加。如果使用,则基于100重量份的总单体含量计,多官能(甲基)丙烯酸酯通常以至少0.01重量份、0.02重量份、0.03重量份、0.04重量份或0.05重量份,至多达1重量份、2重量份、3重量份、4重量份或5重量份的量使用。

[0071] 在一些实施例中,(例如,压敏) 粘合剂还可包含氯化三嗪交联化合物。三嗪交联剂可具有下式。



[0073] 其中该三嗪交联剂的R₁、R₂、R₃和R₄独立地为氢或烷氧基基团,并且R₁、R₂、R₃和R₄中的1至3个为氢。烷氧基基团通常具有不大于12个碳原子。在有利的实施例中,烷氧基基团独立地为甲氧基或乙氧基。一种代表性物质为2,4-双(三氯甲基)-6-(3,4-双(甲氧基)苯基)-三嗪。此类三嗪交联化合物还描述于U.S. 4,330,590中。

[0074] 在一些实施例中, (例如, 压敏) 粘合剂主要地包含来自该交联单体的 (大于50%、60%、70%、80%或90%的总交联) 或唯一地交联, 该交联单体包含 (甲基) 丙烯酸酯基团和任选地取代的C₆-C₂₀烯烃基团。在此类实施例中, (例如, 压敏) 粘合剂可不含其它交联化合物, 尤其是氮丙啶交联剂, 以及多官能 (甲基) 丙烯酸酯交联剂、氯化三嗪交联剂和三聚氰胺交联剂。

[0075] (甲基) 丙烯酸类共聚物和粘合剂组合物可以通过以下各种技术聚合, 包括但不限于溶剂聚合、分散聚合、无溶剂型本体聚合, 和辐射聚合 (包括使用紫外光、电子束和 γ 辐射的工艺)。单体混合物可包含聚合引发剂, 尤其是热引发剂或光引发剂类型, 并且是以有效聚合共聚单体的量。

[0076] 典型的溶液聚合方法是通过如下方式进行的: 向反应容器添加单体、合适的溶剂和任选的链转移剂, 添加自由基引发剂, 用氮气吹扫, 并保持反应容器处于升高的温度下 (例如, 约40℃至100℃) 直至反应完成, 取决于批量大小和温度通常为约1至20小时。典型溶剂的示例包括甲醇、四氢呋喃、乙醇、异丙醇、丙酮、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯和乙二醇烷基醚。可单独或者作为其混合物使用这些溶剂。

[0077] 可用的引发剂包括在暴露于热或光时生成引发单体混合物的 (共) 聚合的自由基的那些。引发剂通常以约0.0001至约3.0重量份、优选地约0.001至约1.0重量份, 更优选地约0.005至约0.5重量份的总单体或聚合单元的浓度范围使用。

[0078] 合适的引发剂包括但并不限于选自偶氮化合物 (诸如购自杜邦公司 (E. I. du Pont de Nemours Co.) 的VAZO64 (2,2'-偶氮二 (异丁腈))、VAZO 52 (2,2'-偶氮二 (2,4-二甲基戊腈)) 和VAZO 67 (2,2'-偶氮二 (2-甲基丁腈)))、过氧化物 (诸如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰) 以及它们的混合物。优选的油溶性热引发剂是 (2,2'-偶氮二- (2-甲基丁腈))。当使用引发剂时, 基于压敏粘合剂中100重量份的单体组分计, 引发剂可占约0.05重量份至约1重量份, 优选地占约0.1重量份至约0.5重量份。

[0079] 由溶液聚合制备的聚合物具有侧链不饱和基团, 该侧链不饱和基团可通过多种方法进行交联。这些方法包括添加热引发剂或光引发剂, 然后在涂布之后热暴露或UV暴露。聚合物还可通过暴露于电子束或 γ 照射进行交联。

[0080] 一种制备 (甲基) 丙烯酸类聚合物的方法包括部分地聚合单体以产生包含溶质 (甲基) 丙烯酸类聚合物和一种或多种未聚合溶剂单体的浆料组合物。该一种或多种未聚合溶剂单体通常包含与用于产生溶质 (甲基) 丙烯酸类聚合物所用相同的单体。如果单体中的一些在 (甲基) 丙烯酸类聚合物的聚合期间被消耗, 则一种或多种未聚合溶剂单体包含与用于产生溶质 (甲基) 丙烯酸类聚合物所用相同的单体中的至少一些。另外, 一旦已形成 (甲基) 丙烯酸类聚合物, 则一种或多种相同单体或一种或多种其它单体可被添加至浆料。部分聚合提供了 (甲基) 丙烯酸类溶质聚合物在一种或多种自由基聚合型溶剂单体中的可涂覆型溶液。然后, 部分地聚合的组合物被涂布在合适的基材上并进一步聚合。

[0081] 在一些实施例中, 交联单体被添加至用于形成 (甲基) 丙烯酸类聚合物的一种或多种单体。另选地或除此之外, 在已形成 (甲基) 丙烯酸类聚合物后, 交联单体可被添加至浆料。交联剂的 (甲基) 丙烯酸酯基团和用于形成 (甲基) 丙烯酸类聚合物的其它 (例如, (甲基) 丙烯酸酯) 单体优先地聚合, 从而形成具有侧链C₆-C₂₀烯烃基团的丙烯酸主链。无意于受理论的束缚, 据推测, 侧链C₆-C₂₀烯烃基团的碳碳双键的至少一部分在浆料的辐射固化期间彼

此交联。其它反应机制也可能发生。

[0082] 浆料方法提供了优于溶剂或溶液聚合方法的优点；该浆料方法产生较高分子量的材料。这些较高的分子量增加链缠结量，从而增加内聚强度。并且，交联间的距离可随高分子量浆料聚合物而变大，这使得表面上的润湿度增加。

[0083] (甲基)丙烯酸酯溶剂单体的聚合可通过在光引发剂的存在下使浆料组合物暴露于能量来实现。在例如使用电离辐射来引发聚合的情况下，可不需要能量活化的引发剂。通常，相对于100重量份的浆料，光引发剂可以至少0.0001重量份，优选地至少0.001重量份，更优选地至少0.005重量份的浓度使用。

[0084] 制备浆料组合物的一个优选方法是光引发的自由基聚合。光聚合方法的优点在于1) 不需要加热单体溶液，和2) 当关掉活化光源时，光引发完全停止。可进行达到可涂覆型粘度的聚合，使得单体向聚合物的转化率高达约30%。当已经达到所需的转化率和粘度时，可以通过移开光源和通过往溶液里鼓泡通入空气(氧)以猝灭传播的自由基来终止聚合。可以按常规方式在非单体溶剂中制备溶质聚合物并进行到高的转化率(聚合度)。当使用溶剂(单体性或非单体性的)时，可以在形成浆料组合物之前或之后除去溶剂(例如通过真空蒸馏)。尽管该工序为可接受的方法，涉及高度转化的官能聚合物的该工序并不优选，因为需要附加的溶剂去除步骤，可能需要另一材料(非单体性溶剂)，并且高分子量且高度转化的溶质聚合物在单体混合物中的溶解可能需要相当长的时间段。

[0085] 聚合优选地在不存在溶剂下进行，该溶剂与浆料组合物的组分的官能团不反应，诸如乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃。溶剂影响聚合物链中不同单体的掺入速率，并且由于溶液的聚合物凝胶或析出物一般导致较低的分子量。因此，(例如，压敏)粘合剂可不含非聚合型有机溶剂。

[0086] 可用的光引发剂包括安息香醚诸如安息香甲醚和安息香异丙醚；取代的苯乙酮诸如以商品名IRGACURE 651或ESACURE KB-1光引发剂(宾夕法尼亚州西切斯特的沙多玛公司(Sartomer Co., West Chester, PA))购得的2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮光引发剂，和二甲基羟基苯乙酮；取代的 α -酮，诸如2-甲基-2-羟基苯丙酮；芳香族磺酰氯，诸如2-萘-磺酰氯；和光敏性肟，诸如1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基-羰基)肟。这些之中尤其优选的是取代的苯乙酮。

[0087] 优选的光引发剂是发生Norris I裂解以产生自由基的光敏化合物，所述自由基可通过对丙烯酸类的双键的加成来进行引发。可以在聚合物已形成后将光引发剂添加至待涂布的混合物，即可将光引发剂添加至浆料组合物。这种聚合型光引发剂例如在美国专利5,902,836和5,506,279(Gaddam等人)中有所描述。

[0088] 相对于100重量份的总浆料含量，这种光引发剂优选以0.1重量份至1.0重量份的量存在。因此，当光引发剂的消光系数低时，可以得到相对厚的涂层。

[0089] 可以用活化性UV辐射来照射浆料组合物和光引发剂以聚合单体组分。紫外光源可有两种类型：1) 相对低强度的光源诸如背光源，其在280纳米至400纳米的波长范围内提供通常为10mW/cm²或更低的光强(根据美国国家标准与技术研究所(United States National Institute of Standards and Technology)认可的方法测量，例如用弗吉尼亚州斯特林电子仪表与技术公司(Electronic Instrumentation & Technology, Inc., Sterling, VA)生产的UVIMAP UM 365L-S辐射计测量)，和2) 相对高强度的光源诸如中压汞

灯,其提供通常大于 $10\text{mW}/\text{cm}^2$,优选地 15 至 $450\text{mW}/\text{cm}^2$ 的强度。在利用光化辐射完全或部分聚合浆料组合物时,高强度和短暴露时间是优选的。例如,可成功地使用 $600\text{mW}/\text{cm}^2$ 的强度和约 1 秒的暴露时间。强度可在 $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 至 $150\text{mW}/\text{cm}^2$,优选地 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 至 $100\text{mW}/\text{cm}^2$,更优选地 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 至 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 的范围内。

[0090] 如前所述,在照射期间可通过测量聚合介质的折射率来监测转化度。可用的涂料粘度以在至多 30% ,优选地 2% 至 20% ,更优选地 5% 至 15% ,最优选地 7% 至 12% 的范围内的转化率(即可得的聚合的单体的百分比)而获得。溶质聚合物的分子量(重均)通常为至少 $100,000$ 或 $250,000$,优选地至少 $500,000\text{g}/\text{mol}$ 或更大。

[0091] 在制备本文所述的(甲基)丙烯酸类聚合物时,有利的是光引发的聚合反应在温度低于 70°C (优选地在 50°C 或更低)、反应时间少于 24 小时、优选地少于 12 小时并且更优选地少于 6 小时的情况下持续到几乎完成,即单体组分耗尽。这些温度范围和反应速率能避免需要自由基聚合抑制剂,自由基聚合抑制剂通常被添加到丙烯酸类体系中以使丙烯酸类体系稳定化而不出现不期望的过早聚合及胶凝作用。此外,抑制剂的添加增加外来物质,所述外来物质将保持在体系中,并抑制浆料组合物的所需的聚合和交联的压敏粘合剂的形成。在 70°C 或更高的加工温度持续大于 6 小时至 10 小时的反应时间段,则常常需要自由基聚合抑制剂。

[0092] 所述压敏粘合剂可任选地包含一种或多种常规添加剂。优选的添加剂包括增粘剂、增塑剂、染料、抗氧化剂、UV稳定剂,和(例如,无机)填料,诸如(例如,热解法)二氧化硅和玻璃泡。

[0093] 在一些实施例中,压敏粘合剂包含热解法二氧化硅。热解法二氧化硅(也称为热解硅石)是由四氯化硅的火焰热解或者由在 3000°C 电弧中汽化的石英砂制成的。热解法二氧化硅包括熔融成(如,支化)三维初级颗粒(聚集成较大颗粒)的无定形二氧化硅的微观小滴。由于聚集体通常不分解,则热解法二氧化硅的平均粒度为聚集体的平均粒度。热解法二氧化硅可商购自多个全球生产商,包括以商品名“Aerosil”购自赢创公司(Evonik);以商品名“Cab-O-Sil”购自卡博特公司(Cabot),和威凯化学—道康宁公司(Wacker Chemie-Dow Corning)。合适的热解法二氧化硅的BET表面积通常为至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $75\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些实施例中,热解法二氧化硅的BET表面积不大于 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $350\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $275\text{m}^2/\text{g}$ 、或 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。热解法二氧化硅聚集体优选地包括具有不大于 20nm 或 15nm 的原生粒度的二氧化硅。聚集体粒度显著大于原生粒度,并且通常为至少 100nm 或更大。

[0094] (例如,热解法)二氧化硅的浓度可变化。在一些实施例中,诸如对于可适形的压敏粘合剂,粘合剂包含至少 0.5 重量%、 1.0 重量%、 1.1 重量%、 1.2 重量%、 1.3 重量%、 1.4 重量%或 1.5 重量%的(例如,热解法)二氧化硅,并且在一些实施例中,不大于 5 重量%、 4 重量%、 3 重量%或 2 重量%。在其它实施例中,粘合剂包含至少 5 重量%、 6 重量%、 7 重量%、 8 重量%、 9 重量%或 10 重量%的(例如,热解法)二氧化硅,并且通常不大于 20 重量%、 19 重量%、 18 重量%、 17 重量%、 16 重量%或 15 重量%的(例如,热解法)二氧化硅。

[0095] 在一些实施例中,压敏粘合剂包含玻璃泡。合适的玻璃泡一般具有在约 $0.125\text{g}/\text{cc}$ 至约 $0.35\text{g}/\text{cc}$ 范围内的密度。在一些实施例中,玻璃泡具有小于 $0.30\text{g}/\text{cc}$ 、 $0.25\text{g}/\text{cc}$ 、或 $0.20\text{g}/\text{cc}$ 的密度。玻璃泡一般具有粒度的分布。在典型的实施例中, 90% 的玻璃泡具有至少 75 微米且不大于 115 微米的粒度(按体积计)。在一些实施例中, 90% 的玻璃泡具有至少 80 微

米、85微米、90微米或95微米的粒度(按体积计)。在一些实施例中,玻璃泡具有至少250psi且不大于1000psi、750psi或500psi的压碎强度。玻璃泡可从多种来源商购获得,包括明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M, St. Paul, MN)。

[0096] 玻璃泡的浓度可变化。在一些实施例中,粘合剂包含至少1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的玻璃泡,并且通常不大于20重量%、15重量%或10重量%的玻璃泡。

[0097] 包含玻璃泡可减小粘合剂的密度。减小粘合剂的密度的另一种方式是将空气或其它气体掺入粘合剂组合物中。例如,(例如,浆料)粘合剂组合物可被输送至起泡器,如例如美国专利4,415,615(以引用方式并入本文)所描述。当将氮气进料至起泡器中时,起泡浆料可被递送至一对透明(例如,双轴向取向的聚对苯二甲酸乙二酯)膜之间的辊涂布机的辊隙中。硅氧烷或含氟化合物表面活性剂包含于起泡浆料中。已知多种表面活性剂包含美国专利6,852,781中所述的共聚物表面活性剂。

[0098] 在一些实施例中,不使用增粘剂。当使用增粘剂时,浓度的范围可为5重量%或10重量%至40重量%、45重量%、50重量%、55重量%或60重量%的(例如,固化)粘合剂组合物。

[0099] 多种类型的增粘剂包括酚改性的萜烯和松香酯,诸如可以商品名“Nuroz”、“Nutac”(纽特贸易公司(Newport Industries))、“Permalyn”、“Staybelite”、“Foral”(伊士曼公司(Eastman))购得的松香的甘油酯和松香的季戊四醇酯。通常来自石油脑裂解的C5和C9单体副产物的烃类树脂增粘剂也可得到,并可以商品名“Piccotac”、“Eastotac”、“Regalrez”、“Regalite”(伊士曼公司(Eastman))、“Arkon”(荒川化学工业株式会社(Arakawa))、“Norsolene”、“Wingtack”(克雷威利公司(Cray Valley))、“Nevtack”、LX(内维尔化学公司(Neville Chemical Co.))、“Hikotac”、“Hikorez”(克隆化学公司(Kolon Chemical))、“Novares”(吕特格斯公司(Ruetgers N.V.))、“Quintone”(瑞翁公司(Zeon))、“Escorez”(埃克森美孚化工公司(Exxon Mobile Chemical))、“Nures”和“H-Rez”(纽特贸易公司(Newport Industries))购得。在这些之中,松香的甘油酯和松香的季戊四醇酯,诸如可以商品名“Nuroz”、“Nutac”和“Foral”获得的,视为生物基材料。

[0100] 根据组分的种类和量,压敏粘合剂可配制成具有多种性质以用于各种最终用途。

[0101] 在一个具体实施例中,粘合剂组合物和厚度选择成提供性质的协同组合。在该实施例中,粘合剂可表征为具有以下属性中的任一者或其组合,这些属性包括可适形的、可干净移除的、可重复使用的、可再活化的,并且表现出对粗糙表面的良好粘附力。

[0102] 因此,在一些实施例中,PSA为可适形的。粘合剂的适形能力可利用多种技术来表征,诸如动态力学分析(如通过实例中所描述的测试方法所测定),该动态力学分析可用于测定剪切损耗模量(G'')、剪切储能模量(G')和损耗角正切值(定义为剪切损耗模量(G'')对剪切储能模量(G')的比率)。如本文所用,“可适形的”是指(例如,第一)粘合剂,该粘合剂在25℃和1赫兹下表现出至少0.4或更大的损耗角正切值。在一些实施例中,(例如,第一)粘合剂在25℃和1赫兹下具有至少0.45、0.50、0.55、0.65或0.70的损耗角正切值。(例如,第一)粘合剂在25℃和1赫兹下的损耗角正切值通常不大于0.80或1.0。在一些实施例中,(例如,第一)粘合剂在1赫兹和40℃、60℃、80℃、100℃和120℃的温度下的损耗角正切值不大于1.0。在一些实施例中,第一粘合剂层在1赫兹和40℃、60℃、80℃、100℃和120℃下具有至少

0.4或更大的损耗角正切值。

[0103] PSA和粘合剂涂覆的制品可表现出对平滑和粗糙表面两者的良好粘附力。各种粗糙表面已知包括例如纹理化干燥壁,诸如“拆卸”和“橘皮”;煤渣砖、粗糙(例如,巴西)瓦片和纹理化水泥。光滑表面(诸如不锈钢、玻璃和聚丙烯)具有平均表面粗糙度(Ra),如可通过小于100纳米的光学干涉术所测量,然而粗糙表面具有大于1微米(1000纳米)、5微米或10微米的平均表面粗糙度。

[0104] 具有超过5微米或10微米的粗糙度的表面可用触笔轮廓术来测量。标准(未纹理化)干燥壁具有约10-20微米的平均表面粗糙度(Ra)和150微米至200微米的最大峰值高度(Rt,利用维易科公司(Veeco)的视觉软件)。橘皮和拆卸干燥壁具有大于20微米、25微米、30微米、35微米、40微米或45微米的平均表面粗糙度(Ra)和大于200微米、250微米、300微米、350微米或400微米的最大峰值高度(Rt)。橘皮干燥壁可具有约50-75微米的平均表面粗糙度(Ra)和450-650微米的最大峰值高度(Rt)。拆卸干燥壁可具有大于75微米、80微米或85微米的平均表面粗糙度(Ra)(诸如在90-120微米的范围内)和650-850微米的最大峰值高度(Rt)。在典型的实施例中,Ra不大于200微米、175微米或150微米,并且Rt不大于1500微米、1250微米或1000微米。煤渣砖和巴西瓦片通常具有与橘皮干燥壁类似的平均表面粗糙度(Ra)。

[0105] 尽管许多可适形粘合剂表现出对粗糙表面的良好初始粘附力,但是本文所描述的PSA和制品可表现出对橘皮干燥壁至少500分钟的剪切力(以250g的质量)。在一些实施例中,PSA和制品可表现出对橘皮干燥壁至少1000分钟、2000分钟、3000分钟、4000分钟、5000分钟、6000分钟、7000分钟、8000分钟、9000分钟或10000分钟的剪切力(以250g的质量)。

[0106] PSA和粘合剂涂覆的制品可从纸材干净地移除。“可从纸材干净地移除”意指在测试时(根据实例中所示出的测试方法3),在将粘合剂从该纸材移除之后,纸材不撕裂,并且纸材不具有任何沾污或粘合剂残留。对纸材的90°剥离值(根据实例中所示出的测试方法3)通常为至少25N/dm且不大于200N/dm或175N/dm。在一些实施例中,对纸材的90°剥离值不大于50N/dm、45N/dm或40N/dm。

[0107] PSA和粘合剂涂覆的制品可为可重复使用的。可重复使用意指,PSA和/或粘合剂涂覆的制品可重复地移除或重粘附至纸材至少1、2、3、4或5次。在一些实施例中,可重粘附至纸材至少5、10、15或20次,同时保持至少80%、85%或90%的初始剥离粘附力(根据实例中进一步所描述的“可重复使用性”测试)。

[0108] 另外,在一些实施例中,粘合剂可为可重活化的,即,污染物可通过用肥皂和水清洁一个或多个粘合剂层来移除,诸如通过W0 96/31564(以引用方式并入本文)中所描述的测试方法。

[0109] 可使用常规的涂布技术将本发明的粘合剂涂布到多种柔性和刚性的背衬材料上,从而制备粘合剂涂覆的材料。柔性基材在本文中定义为通常用作条带背衬或可具有任何其他柔性材料的任何材料。示例包括但不限于塑料膜,诸如聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚酯(聚对苯二甲酸乙二酯)、聚碳酸酯、聚甲基(甲基)丙烯酸酯(PMMA)、醋酸纤维素、三乙酸纤维素和乙基纤维素。可使用泡沫背衬。在一些实施例中,背衬由生物基材料组成,诸如聚乳酸(PLA)。

[0110] 背衬也可由织物制备,诸如,由诸如棉、尼龙、人造纤维、玻璃、陶瓷材料等合成或

天然材料的线制成的织造织物,或者非织造织物,诸如天然或合成纤维或它们的共混物的气流法网。背衬还可由金属、金属化聚合物薄膜或陶瓷片材形成,可采取通常已知使用压敏粘合剂组合物的任何制品(诸如标签、条带、标牌、覆盖件、标记等)的形式。

[0111] 背衬可由塑料(例如聚丙烯(包括双轴取向的聚丙烯)、乙烯基、聚乙烯、聚酯(诸如聚对苯二甲酸乙二酯))、非织造物(例如纸材、布、非织造稀松布)、金属箔、泡沫(例如聚丙烯酸类、聚乙烯、聚氨酯、氯丁橡胶)等制成。泡沫可购自多个供应商,诸如3M公司(3M Co.)、沃泰克公司(Voltek)、积水株式会社(Sekisui)和其它。泡沫可成型为共挤出的片材,该片材在泡沫的一侧或两侧上具有粘合剂,或者粘合剂可被层合至该片材。当粘合剂被层合至泡沫时,可能期望的是处理表面以改进粘合剂对泡沫或对任何其它类型的背衬的粘附力。这种处理通常基于粘合剂的材料性质和泡沫或背衬的性质进行选择,并包括底漆和表面改性(例如电晕处理、表面磨耗)。合适的底漆包括例如EP 372756、US 5534391、US 6893731、W02011/068754和W02011/38448中所述的那些。

[0112] 在一些实施例中,背衬材料为透明膜,该透明膜具有至少90%的可见光透射率。透明膜还可包括图形。在该实施例中,粘合剂还可为透明的。

[0113] 可以使用经改进为适于特殊基材的常规涂布技术将上述组合物涂布至基材上。例如,可以通过方法诸如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂和模涂把这些组合物施加到多种固体基材上。组合物还可由熔体进行涂布。这些多种涂布方法允许将这些组合物按照不同厚度涂布在基材上,从而使得这些组合物得到更广泛的应用。可如之前所述改变涂层厚度。浆料组合物可以具有用于随后涂布的任何所需的浓度,但通常在单体中为5重量%至20重量%的聚合物固体。可通过进一步稀释涂料组合物或者通过部分干燥来得到所需的浓度。涂层厚度可从约25至1500微米(干燥厚度)变化。在典型的实施例中,涂层厚度在约50微米至250微米的范围内。当多层PSA或制品旨在粘结至粗糙表面时,粘合剂层的厚度范围通常为从平均粗糙度(Ra)至略大于最大峰值高度(Rt)。粘合剂也可以压敏粘合剂转移条带的形式提供,其中粘合剂的至少一层设置在隔离衬件上以用于在以后施加至持久基材。粘合剂也可以单一涂布或双涂布的条带提供,其中粘合剂设置在持久背衬上。

[0114] 对于单侧条带,与设置粘合剂之处相对的背衬表面的侧面通常涂布有合适的隔离材料。隔离材料是已知的,并包括材料诸如例如硅氧烷、聚乙烯、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酸类等。对于双涂布条带,另一粘合剂层设置在与本发明的粘合剂设置之处相对的背衬表面上。另一粘合剂层可不同于本发明的粘合剂,例如,常规丙烯酸类PSA,或者其可为具有相同或不同配方的与本发明相同的粘合剂。双涂布的条带通常承载在隔离衬件上。另外的条带构造包括美国专利5,602,221(Bennett等人)中所述的那些,该专利以引用方式并入本文。

[0115] 本发明的对象和优点将通过下列实例进一步说明。这些实例中所列的特定材料和含量,以及其它条件和细节,不应用于不当限制本发明。

[0116] 实例

[0117] 本文所用,所有的百分比和份数按重量计。添加剂(例如,交联剂、光引发剂、增粘剂等)的量以份/百份树脂(phr)表述,其中100份的树脂表示形成聚合物主链(例如,IOA、20A、AA)的单体的重量。

[0118] 500mL广口瓶为石英广口瓶。

[0119] 测试方法

[0120] 测试方法1:剪切强度测试

[0121] 通过用甲基乙基酮和干净 **Kimwipe**[®] 薄纸(金佰利公司(Kimberly-Clark)) 清洁三次,制备不锈钢(SS)板被用于测试。将所描述的粘合剂膜切割成条(宽度为1.27cm)并通过其粘合性粘附至平坦刚性不锈钢板,其中精确2.54cm长的每个粘合剂膜条接触粘附至其的板。将2千克(4.5磅)的砝码滚过粘附部分。具有粘附膜条的所得板中的每个在室温下进行平衡15分钟。之后,将样品输送至70℃的烘箱,其中将500g的砝码吊挂于粘附膜条的自由端,其中面板从竖直倾斜2°以确保针对任何剥离力。记录砝码由于粘合剂膜条从板释放而掉落的时间(以分钟为单位)如果未出现失效,则测试在10000分钟终止。在表中,这标记为10000+分钟。每个条带(粘合剂膜条)的两个标本进行测试,并且对剪切强度测试进行平均以获得表1-7中的所记录的剪切值。在一些情况下,样品以相同方式但在室温(RT)而非70℃下制备并吊挂。进行测试的温度在每个表中指出。

[0122] 测试方法2:180°剥离粘附力测试

[0123] 剥离粘着力是从测试面板上移除粘合剂涂覆的测试标本所需的力,以一定的角度和移除速率测量。在实例中,这种力以盎司/涂覆片材的英寸宽度表示,并且结果被归一化为N/dm。使用下面的过程:

[0124] 使用IMASS SP-200滑动/剥离测试仪(可购自马萨诸塞州阿科德的艾玛氏有限公司(IMASS, Inc., Accord MA))以305毫米/分钟(12英寸/分钟)的剥离速率测量180°剥离角的剥离粘合强度。不锈钢(SS)测试面板如上所述制备。将清洁的面板在室温下干燥。将粘合剂涂覆膜切割成测量为1.27厘米×20厘米(1/2英寸×8英寸)的条带。测试样品通过以下方式制备,使条带以2.0kg(4.5lb.)的橡胶辊在清洁面板上滚动两次。测试之前将制备样品在23℃/50%的RH下静置15小时。对每一实例测试四个样品。将所得剥离粘附力从盎司/0.5英寸转换成盎司/英寸(N/dm),两种值均记录在表1-7中。

[0125] 测试方法3:90°剥离粘附力测试[ASTM D 3330/D 3330M-04]

[0126] 不锈钢(SS)基材如上文所提及进行清洁。将粘合剂的两个1.0英寸(2.54cm)×3.0英寸(7.62cm)条层合至5密耳(127微米)的铝箔背衬以用于测试,并且通过以12英寸/分钟(305mm/min)用6.8kg的辊在条带上在每个方向上滚动两次而粘附至不锈钢基材(如上所述进行清洁)。用于以90°剥离条带所需的力在25℃/50%的湿度下静止24小时之后在Instron(型号4465)上测量。两个条带样品的测量结果单位为磅力/英寸,其中台板速度为12英寸/分钟(约305mm/min)。将结果取平均值,并记录在表8中。

[0127] 测试方法4:剪切强度测试2[ASTM D-3654/D 3654M 06、PSTC-107]-针对SS15

[0128] 将不锈钢(SS)背衬粘附至不锈钢(SS)基材(如上所述进行清洁),并切下以留下1.0英寸(2.54cm)×0.5英寸(1.27cm)的方形以用于158°F(70℃)温度剪切测试。将1kg的砝码置于样品上持续15分钟。使500g负载附接到条带样品以用于测试。每个样品都被悬挂直至失效和/或测试结束为止。记录失效的时间。样品进行三次重复操作并取平均值,见下表8。

[0129] 测试方法5-黄变的测定

[0130] 将异丙醇(IPA)分配到2英寸(5.08cm)×3英寸(7.62cm)的玻璃显微镜玻片上,该玻璃显微镜玻片用干净 **Kimwipe**[®] 薄纸(金佰利公司(Kimberly-Clark))擦干,重复总计

三次IPA洗涤并风干。通过用手辊在条带上在每个方向上滚过两次,将具有隔离衬件背衬的粘合剂条带的2英寸(5.08cm)×3英寸(7.62cm)条粘附到玻璃显微镜玻片。然后,利用 **Ultrascanpro[®]** 分光光度计(弗吉尼亚州雷斯顿的亨特立公司(HunterLab, Reston, VA)),在CIELAB色标上测量样品(其中具有移除的隔离衬件)的b*。样品在四种条件下测量并定义如下:

[0131] 1. 初始——粘合剂,测量为无UV或热老化。

[0132] 2. UV——利用DRS-120型Fusion处理器(马德里兰州盖瑟斯堡的辐深紫外系统公司(Fusion UV Systems, Inc., Gaithersburg, MD))将粘合剂暴露于Fusion H灯泡的1.81J/cm²的UV A光,并在UV暴露24小时之后测量。

[0133] 3. 热——粘合剂在Despatch LFD系列烘箱中在100℃下老化1周,并且在从烘箱移除之后24小时测量。

[0134] 4. UV和热——UV (2) 然后热 (3) 的组合。

[0135] 样品进行三次重复操作并记录结果平均值。

[0136] 测试方法6:纸材表面上的90°角剥离粘附力测试

[0137] 从测试样品沿纵向切割1英寸(2.54cm)宽和>3英寸(7.62cm)长的标本。从粘合剂的一侧移除衬件并将其置于铝面板(2"×5")上。从粘合剂的另一侧移除衬件并利用轻微指压将其置于复印纸*(1英寸(2.54cm)宽和>5英寸(7.62cm))的条上。用标准FINAT测试辊4.51b (2kg) 以大约12"/min (305mm/min) 的速度在每个方向上滚过一次。在将条施加至测试面板之后,在使用Instron测试仪之前允许面板样品在恒定温度和湿度(25℃/50%RH)的房间里静置10分钟。将测试面板和条固定在水平支撑中。将机器设定在305mm每分钟的夹具分离速率下。测试结果以克力/英寸来测量,并转换成N/dm。剥离值为三次90°角剥离测量的平均值。

[0138] *所用的复印纸可以商品名“X-9”(92亮度,241b (90gsm/12M),500页,8.5×11 (216mm×279mm))购自Boise™。

[0139] 所测试的所有实例可从复印纸干净地移除,除非另外指明,意指在移除粘合剂之后,纸材不撕裂并且也不具有任何沾污或残留。

[0140] 每次利用相同粘合剂样品与一张新纸,可重复实用性可通过重复测试方法6来测定,其中每次重复使用视为一个循环。

[0141] 测试方法7:干燥壁的静态剪切测试

[0142] 测试用干燥壁的制备:

[0143] 所采用的基材为标准平滑干燥壁(可购自明尼苏达州伍德伯里的家得宝公司(Home Depot, Woodbury, MN))。拆卸和橘皮干燥壁由IUPAT(美国明尼苏达州小加拿大国家大道3205号的国际油漆工和业界联盟(International Union of Painters and Allied Trades, 3205 Country Drive, Little Canada, MN, USA))制备。干燥壁利用油漆辊与Sherwin-Williams Pro-Mar 200涂底漆。在施涂下一油漆涂层之前,将表面在环境条件下干燥最少4小时。利用新油漆辊将白漆(威士伯标志,高清先进颜色,蛋壳内部(Valspar Signature, Hi-def Advanced Color, Eggshell Interior), #221399,超白/基料A)施涂至涂底漆的干燥壁,并允许在环境条件下干燥直至在施涂第二相同颜色涂层之前不粘。将最

终刷漆干燥壁在环境条件下干燥过夜,然后置于120℃烘箱中1周。将样品从烘箱移除并利用刮刀切割成所需尺寸。利用Kim擦拭物、薄纸、纸巾或空气对样品进行除尘(不用溶剂进行清洁)以在用于测试之前移除切割所留下的粉尘。

[0144] 根据美国伊利诺伊州芝加哥的压敏条带协会(Pressure Sensitive Tape Council (Chicago, IL./USA)) PSTC-107 (工序G) 在升高的温度下进行标准静态剪切测试。在70°F/50%的相对湿度下进行测试,如该方法所要求。粘结至所制备干燥壁表面的粘合剂的样品区域在竖直方向是2.54cm,在宽度方向是2.54cm(而非方法所要求的1.27cm×1.27cm)。然后,将6.8kg砝码置于粘结样品区域的顶部上1分钟。在60秒的保压时间之后,将测试标本在所需温度下吊挂于剪切支架并立即加载250g砝码。以分钟为单位记录粘合剂粘结失效的时间。

[0145] 测试方法8:动态力学分析

[0146] 实例55和56 (25密耳厚度) 利用Discovery Hybrid平行板流变仪 (Discovery Hybrid parallel plate rheometer) (TA仪器公司 (TA Instruments)) 通过动态力学分析 (DMA) 进行分析以表征作为温度函数的每个样品的物理特性。流变特性样品通过以下方式制备:用8mm圆形口模冲压出PSA的节段,将其从隔离衬件移除,使其中心位于流变仪的8mm直径平行板之间,以及压缩直至样品的边缘与顶板和底板的边缘统一。关闭围绕平行板和流变仪的轴的炉门,并将温度在20℃下进行平衡并保持1分钟。然后,温度以3℃/min从20℃上升至125℃或130℃,同时平行板以1Hz的角频率和5%的恒定应变摆动。结果显示于图1中。

[0147] 材料

[0148] 材料供应商以首先使用的材料列出。如果未指定,则溶剂和试剂可购自奥德里奇公司 (Aldrich)。实例中的供应商列出如下:

[0149] 奥德里奇公司——威斯康辛州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich, Milwaukee, WI)

[0150] 阿法公司——马萨诸塞州沃德希的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)

[0151] 巴斯夫公司——新泽西州弗洛勒姆帕克巴斯夫公司 (BASF Corporation, Florham Park, NJ)

[0152] EMD公司——美国新泽西州吉布斯顿的EMD化学公司 (EMD Chemicals, Gibbstown, NJ)

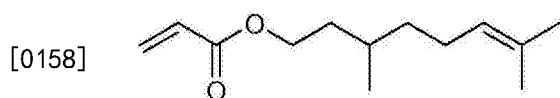
[0153] 杜邦公司——特拉华州威明顿的E.I.杜邦公司 (E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)

[0154] 三菱公司——南卡罗莱纳州格里尔三菱聚酯膜公司 (Mitsubishi Polyester Film, Inc., Greer, SC)

[0155] 梯希爱株式会社——日本东京的梯希爱株式会社 (TCI Co. Ltd, Tokyo, Japan)

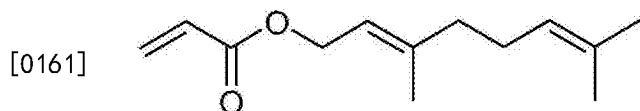
[0156] VWR公司——宾夕法尼亚拉德诺的VWR国际有限公司 (VWR International, LLC, Radnor, PA)

[0157] 制备例1-香茅丙烯酸酯 (CiA)



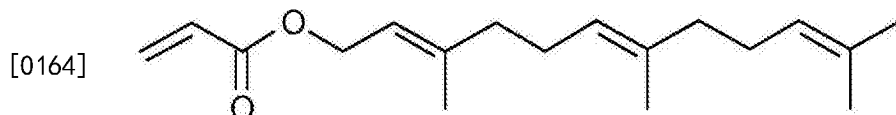
[0159] 将β-香茅醇(300.00g, 1.92mol; 奥德里奇公司(Aldrich))、己烷(1500mL)和三乙胺(212.49g, 2.10mol; 奥德里奇公司(Aldrich))的混合物在冰浴中冷却。在5小时内逐滴添加丙烯酰氯(190.08g, 2.10mol; 奥德里奇公司(Aldrich))。将混合物在室温下搅拌17小时, 然后过滤。将溶液在真空条件下浓缩并用水洗涤。将溶剂在真空条件下去除以提供原油, 该原油通过真空蒸馏进行纯化。在70-75℃下, 在0.30mmHg下收集无色油(282.83g的香茅丙烯酸酯)。

[0160] 制备例2-丙烯酸香叶酯(GrA, [(2E)-3,7-二甲基辛-2,6-二烯基]丙基-2-烯酸酯)



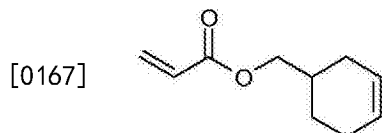
[0162] 向配有顶置式搅拌器、加料漏斗和冷凝器的2L的圆底烧瓶中装填香叶醇(195g, 1.25mol; 阿法公司(Alfa))、三乙胺(152g, 1.50mol)和二氯甲烷(500mL; EMD公司), 然后在冰浴中冷却, 并且搅拌混合物。在45分钟时段内逐滴添加丙烯酰氯(124g, 1.38mol)在二氯甲烷(100mL)中的溶液。当添加完成时, 将冰浴移除并且将反应混合物在室温下搅拌过夜。将反应混合物过滤以去除沉淀的盐, 并且用150mL部分的盐酸在水中的10%溶液洗涤2次并用150mL部分的碳酸氢钠在水中的饱和溶液洗涤2次。将二氯甲烷溶液在碳酸钾上干燥、过滤, 并在减压下将溶剂去除。添加吩噻嗪(50mg, 0.2mmol; TCI公司)并在减压下蒸馏产物。在87℃至92℃的沸腾范围和0.50mm至0.65mm的压力范围内收集产物。馏出物的NMR分析确认该结构为丙烯酸香叶酯。

[0163] 制备例3-丙烯酸金合欢酯(FrA, [(2E,6E)-3,7,11-三甲基十二-2,6,10-三烯基]丙基-2-烯酸酯)



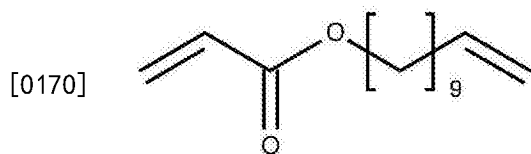
[0165] 丙烯酸金合欢酯如制备例2所述进行制备, 不同的是试剂为金合欢醇(181g, 0.81mol; 阿法公司(Alfa))、三乙胺(99g, 0.98mol)、二氯甲烷(350mL)和丙烯酰氯(81g, 0.90mol)在二氯甲烷(90mL)中的溶液。在112℃至118℃的沸腾范围和0.18mm至0.25mm的压力范围内蒸馏并收集所得产物。馏出物的NMR分析确认该结构为丙烯酸金合欢酯。

[0166] 制备例4-3-环己烯丙烯酸甲酯(CMA)



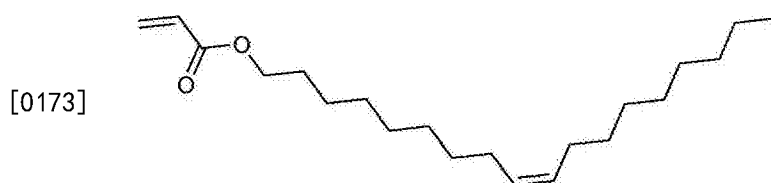
[0168] 将3-环己烯甲醇(95.00g, 0.85mol; 奥德里奇公司(Aldrich))、二氯甲烷(300mL)和三乙胺(94.11g, 0.93mol; EMD公司)的混合物在冰浴中冷却。在4小时内逐滴添加丙烯酰氯(84.17g, 0.93mol)。将混合物在室温下搅拌17小时, 然后过滤。将溶液在真空条件下浓缩, 然后用乙酸乙酯(500mL; VWR公司)稀释。将溶液用饱和水性碳酸氢钠和盐水洗涤, 然后在硫酸镁上干燥。将溶剂在真空条件下去除以提供原油, 该原油通过真空蒸馏进行纯化。在62℃-64℃下, 在1.0mmHg下收集无色油(129.92g的3-环己烯丙烯酸甲酯)。

[0169] 制备例丙烯酸5-十一碳烯酯(UDA)



[0171] 将十一碳烯醇 (69.66g, 0.4090mol; 阿法公司 (Alfa))、甲苯 (300mL) 和三乙胺 (45.53g, 0.45mol) 添加至1000mL的3颈圆底烧瓶。将溶液搅拌,并在氮气气氛中冷却至0℃。在4小时的时段内经由加料漏斗逐滴添加丙烯酰氯 (40.73g, 0.45mol)。然后将浑浊黄色混合物缓慢地温热至室温并置于旋转蒸发仪上以去除甲苯。添加乙酸乙酯 (300mL) 并且混合物通过硅藻土进行过滤,用饱和碳酸氢钠洗涤,然后将溶剂在真空条件下去除。黄色原油通过真空蒸馏进行纯化。在90℃-96℃下,在0.88mmHg下收集淡黄色油 (55/75g的丙烯酸10-十一碳烯酯)。

[0172] 制备例6-丙烯酸油酯 (0A)



[0174] 将油醇 (90.00g, 0.34mol; 阿法公司 (Alfa))、二氯甲烷 (300mL) 和三乙胺 (38.45g, 0.38mol) 的混合物在冰浴中冷却。在2小时内逐滴添加丙烯酰氯 (34.89g, 0.38mol)。将混合物在室温下搅拌17小时,然后过滤。将溶液在真空条件下浓缩。将原油加载于硅胶柱上并用己烷洗脱。将洗脱溶液在真空条件下收集并浓缩以提供无色油性液体 (68.25g的丙烯酸油酯)。

[0175] Brij 02丙烯酸酯 (Brij 02A) 根据US2012/0154811制备。

[0176] 实例1-5和比较例C1-C4

[0177] 组合物通过以下方式制备:向500mL的广口瓶装填270g (90重量%) 的丙烯酸2-辛酯 (20A)、30g (10重量%) 的丙烯酸 (AA; 巴斯夫公司 (BASF))、0.12g (0.04phr) 的光引发剂1 (2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮, Irgacure 651; 巴斯夫公司 (BASF)) 和如表1所示phr量的单官能丙烯酸酯中的一种 (得自制备例)。将单体混合物用氮气吹扫10分钟,然后暴露于低强度UV A光 (小于10mW/cm², 称为UV A, 因为它们的输出主要在介于320nm和390nm之间, 其中峰射线在UV A光谱区域中的约350nm处), 直至形成可涂覆型预聚物浆料 (100-8000cP的布鲁克菲尔德粘度), 之后将附加0.48g (0.16phr) 的光引发剂1混合到组合物中。

[0178] 然后,将预粘合剂 (即,浆料) 组合物以约5密耳 (127微米) 的厚度涂布在隔离衬件上,并通过进一步暴露于如表1所示的350BL灯泡 (40瓦, 欧司朗喜万年公司 (Osram Sylvania)) 的UVA光持续不同时间在氮气气氛条件下固化以形成压敏粘合剂 (PSA)。总能量使用配备有低强度感测头的Powermap™辐射计 (购自弗吉尼亚州斯特林的电子仪表与技术公司 (EIT Inc., Sterling, VA)) 进行测量。然后将PSA层合至涂底漆的2密耳聚 (对苯二甲酸乙二酯) 背衬 (商品名为Hostaphan 3SAB PET膜; 三菱公司 (Mitsubishi)) 以形成用于粘合剂测试的条带。

[0179] 比较例C1和C2如上文所述制备,不同的是在预聚合步骤之前不添加交联剂。将1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA) 在涂布和固化之前混合到预粘合剂制剂中。

[0180] 比较例C3和C4如C1和C2所述制备,不同的是交联剂为2,4,-双(三氯甲基)-6-(3,4-二甲氧基苯基)-三嗪(T1)。

[0181] 测试粘合剂在70℃下的剪切粘附性和180°剥离粘附力。结果示于表1中。

[0182] 表1

实例	交联剂			总 UV 暴露	70℃剪切（分钟）	对 SS 的 180°剥离粘附力 （盎司/英寸， N/dm）	
	材料	phr	(g)	mJ/cm ²			
[0183]	1	CiA	0.6	1.8	2540	10,000+	90.3, 98.6
	2	CiA	0.8	2.4	2540	10,000+	92.9, 101.6
	3	CiA	1.0	3.0	2540	10,000+	84.9, 92.9
	4	GrA	0.6	1.8	1016	10,000+	91.1, 99.7
	5	FrA	0.6	1.8	1016	8264	85.1, 93.1

[0184]	比较例 1	HDDA	0.1	0.3	1016	3432	41.3, 45.2
	比较例 2	HDDA	0.2	0.6	1016	5890	17.2, 18.8
	比较例 3	T1	0.1	0.3	593	10,000+	79.1, 86.2
	比较例 4	T1	0.2	0.6	4572	10,000+	74.3, 81.3

[0185] 实例6-10、比较例C5-C8

[0186] 粘合剂组合物和条带如实例1-5所述制备并测试,不同的是使用270g (90重量%)的丙烯酸异辛酯(I0A)替代20A,并且使用表2所示量的交联剂。测试结果在表2中示出。

[0187] 比较例C5-C6的粘合剂条带如比较例C1-C2所述制备并测试。结果示于表2中。

[0188] 比较例C7-C8的粘合剂条带如比较例C3-C4所述制备。结果示于表2中。

[0189] 表2

实例	交联剂			总 UV 暴露	70℃剪切（分钟）	对 SS 的 180°剥离粘附力（盎司/英寸， N/dm）	
	材料	phr	(g)	mJ/cm ²			
[0190]	6	CiA	1.0	3.0	2535	10,000+	66.9, 73.2
	7	GrA	0.8	2.4	2535	10,000+	65.5, 71.7
	8	GrA	1.0	3.0	2535	10,000+	73.9, 80.8
	9	FrA	0.8	2.4	2535	10,000+	70.3, 77.0
	10	FrA	1.0	3.0	2535	10,000+	66.5, 72.8
	C5	HDDA	0.1	0.3	2535	1463	68.9, 75.4
	C6	HDDA	0.2	0.6	2535	3481	64.5, 70.6
	C7	T1	0.1	0.3	2535	10,000+	69.5, 76.0
	C8	T1	0.2	0.6	2535	10,000+	67.6, 74.0

[0191] 实例11-25

[0192] 粘合剂组合物通过以下方式制备：向8盎司的广口瓶装填45g的IOA、5g的AA、0.02g的光引发剂1和如表3所示量和类型的单官能丙烯酸酯(得自制备例)。单体混合物用氮气吹扫5分钟，然后暴露于低强度黑灯(15瓦，365nm峰值)的UV A光，直至粘度增加和可涂覆型浆料被制备。

[0193] 将另外的0.08g (0.16phr) 的光引发剂1混合到浆料中。然后将组合物以5密耳(127微米)厚度涂于透光隔离衬件之间，并通过暴露于如表3所示的350BL灯泡(40瓦，欧司朗喜万年公司(Osram Sylvania))的UVA光进行固化。总UV暴露用UVvirad™低能量UV整合辐射计(弗吉尼亚州斯特林的电子仪表与技术公司(EIT Inc., Sterling, VA))进行测量条带如实例1-5所述制备，并测试剪切和剥离粘附力。结果示于表3中。

[0194] 表3

[0195]

实例	交联剂			总 UV 暴露 mJ/cm ²	70℃剪切(分钟)	对 SS 的 180°剥离粘附力(盎司/英寸, N/dm)
	材料	phr	(g)			
11	CiA	2.0	1.0	2189	10,000+	60.3, 66.0
12	CiA	5.0	2.5	2189	10,000+	43.1, 47.2
13	CiA	10.0	5.0	2189	10,000+	27.1, 29.6
14	GrA	2.0	1.0	2189	10,000+	66.7, 73.0
15	GrA	5.0	2.5	2189	10,000+	44.2, 48.4
16	GrA	10.0	5.0	2189	10,000+	23.4, 25.6
17	FrA	2.0	1.0	2189	10,000+	51.7, 56.6
18	FrA	5.0	2.5	2189	10,000+	40.7, 44.5
19	FrA	10.0	5.0	2189	10,000+	26.7, 29.2
20	UDA	1.0	0.5	1712	10,000+	51.2, 56.0
21	UDA	5.0	2.5	1712	10,000+	21.7, 23.7
22	CMA	1.0	0.5	1712	1092	75.6, 82.7

[0196]

23	CMA	5.0	2.5	1712	10,000+	68.2, 74.6
24	OA	1.0	0.5	1186	10,000+	74.6, 81.6
25	OA	5.0	2.5	1186	10,000+	60.0, 65.6
26	Brij O2 A	1.0	0.5	1500	2098	76.1, 83.2
27	Brij O2 A	5.0	2.5	1500	10,000+	61.4, 67.1

[0197] 实例28-33

[0198] 粘合剂和条带如实例11-27所述制备并测试,不同的是单官能丙烯酸酯交联剂未添加至浆料组合物,而是在涂布和固化之前混合。交联剂的量和测试结果示于表4中。

[0199] 表4

[0200]

实例	交联剂			总 UV 暴露	70°C 剪切 (分钟)	对 SS 的 180°剥离粘附力 (盎司/英寸, N/dm)
	材料	phr	(g)	mJ/cm ²		
28	CiA	1.0	0.5	1422	10,000+	62.7, 68.6
29	CiA	2.0	1.0	1422	10,000+	51.2, 56.0
30	GrA	1.0	0.5	1422	10,000+	69.1, 75.6
31	GrA	2.0	1.0	1422	10,000+	54.9, 60.1
32	FrA	1.0	0.5	1422	10,000+	66.0, 72.2
33	FrA	2.0	1.0	1422	10,000+	52.9, 57.9

[0201] 实例34-39

[0202] 实例34-37的组合物通过如下方式制备:向500mL的广口瓶装填467.5g (93.5重量%)的IOA、32.5g (6.5重量%)的AA、0.2g (0.04phr)的光引发剂2(商品名Irgacure 184;巴斯夫公司(BASF)),和表5所示量的CiA。单体混合物用氮气吹扫5-10分钟,然后暴露于低强度UV A辐射,直至形成可涂覆型浆料。

[0203] 然后,将另外的1.75g (0.16phr)的光引发剂2和50g (10phr)的增粘剂(商品名Foral 85LB,田纳西州金斯波特的伊斯曼化学公司(Eastman Chemical Co.,Kingsport, TN))混合到每种组合物中。然后,将组合物以4密耳(101.6微米)的厚度涂布在隔离衬件上,并通过暴露于350BL灯泡(40瓦,欧司朗喜万年公司(Osram Sylvania))的UVA光,然后暴露于高强度UV C光(大于10mW/cm²,称为UV C,因为灯的输出在UV C光谱区域中的介于250nm和260nm之间几乎为单色的)在氮气气氛中进行固化以形成PSA。总UV暴露如实例1-5所述进行测量,并示于表5中。条带如实例1-5进行制备以用于粘合剂测试。

[0204] 实例38的组合物和条带以与实例35相同的方式制备并测试,不同的是使用20A替代IOA。所有条带的测试结果示于表5中。

[0205] 实例39的组合物和条带如实例35进行制备并测试,不同的是粘合剂为商品名Regalrez 6108(田纳西州金斯波特的伊斯曼化学公司(Eastman Chemical Co., Kingsport, TN))而非商品名Foral 85LB。

[0206] 表5

[0207]

实例	交联剂			总 UV 暴露 mJ/cm^2 (UVA + UVC)	70℃剪切 (分钟)	对 SS 的 180°剥离粘附 力 (盎司/英寸, N/dm)
	材料	phr	(g)			
34	CiA	2	10	854 + 276	10,000+	59.5, 65.1
35	CiA	3	15	854 + 276	10,000+	49.6, 54.3
36	CiA	5	25	909 + 252	10,000+	25.1, 27.5
37	CiA	10	50	909 + 252	10,000+	18.0, 19.7
38	CiA	3	15	909 + 252	10,000+	43.8, 47.9
39	CiA	3	15	880 + 237	10,000+	45.1, 49.3

[0208] 实例40-42

[0209] 组合物通过如下方式制备:向500mL的广口瓶装填420.8g (93.5重量%)的IOA、29.3g (6.5重量%)的AA、0.18g (0.04phr)的光引发剂2(商品名Irgacure 184),和表6所示量的CiA。单体混合物用氮气吹扫5-10分钟,然后暴露于低强度紫外线辐射直至可涂覆型浆料被制备。

[0210] 将另外的1.58g (0.16phr)的光引发剂2、45g (10phr)的增粘剂(商品名Foral 85LB)和表6所示量的三嗪T2(2,4,-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基)苯基)-三嗪混合到入组合物中。然后,将预粘合剂(浆料)组合物以4密耳(101.6微米)的厚度涂布在隔离衬件上,并通过暴露于 $883\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的350BL灯泡(40瓦,欧司朗喜万年公司(Osram Sylvania))的UVA光在氮气气氛下固化。总UV暴露如实例1-5所述进行测量。然后将PSA层合至涂底漆聚(对苯二甲酸乙二酯)(PET,三菱膜(Mitsubishi Films))背衬以用于粘合剂测试。

[0211] 表6

[0212]

实例	交联剂(CiA/T2)			70℃剪切(分钟)	对 SS 的 180°剥离粘附 力 (盎司/英寸, N/dm)
	材料	phr	(g)		
40	CiA 和 T2	0.8/0.11	3.38/0.51	10,000+	60.9, 66.6
41	CiA 和 T2	1.5/0.08	6.75/0.34	10,000+	54.2, 59.3
42	CiA 和 T2	2.3/0.04	10.13/0.17	10,000+	48.5, 53.1

[0213] 实例43至46

[0214] 实例43-45的组合物通过如下方式制备:向500mL的广口瓶装填346.9g (82.6重量%)的IOA、3.2g (0.1重量%)的AA、0.14g (0.04phr)的光引发剂1,和表7所示量的CiA。单体混合物用氮气吹扫5-10分钟,然后暴露于低强度紫外线辐射以形成可涂覆型浆料。

[0215] 添加另外的0.84g (0.16phr)的光引发剂1、0.26g的抗氧化剂(Irganox 1076)、70g (17重量%)的丙烯酸异冰片酯(IBXA),和100.8g (24phr)的增粘剂(商品名Regalrez 6108)。组合物通过滚动过夜充分地混合,并以5密耳(127微米)的厚度涂布在于隔离衬件

上,并通过暴露于827mJ/cm²的UV A光然后暴露于236mJ/cm²的UV C光在氮气气氛下固化以形成PSA,如实例34-39所述。总UV暴露如实例1-5所述进行测量。然后将PSA层合至涂底漆聚(对苯二甲酸乙二酯)(PET,三菱膜(Mitsubishi Films))背衬以用于粘合剂测试。结果示于表7中。

[0216] 实例46的组合物和条带使用20A而非IOA制备。

[0217] 表7

[0218]

实例	交联剂			70℃剪切(分钟)	对SS的180°剥离粘附力(盎司/英寸, N/dm)
	材料	phr	(g)		
43	CiA	3	10.5	19	71.6, 78.3
44	CiA	5	17.5	159	49.0, 53.6
45	CiA	10	35.0	10,000+	25.8, 28.2
46	CiA	3	10.5	63	71.8, 78.5

[0219] 实例47-48和比较例C9-C10

[0220] 实例47通过如下方式制备:向500mL的广口瓶装填306.3g(87.5重量%)的IOA、43.8g(12.5重量%)的AA、0.14g(0.04phr)的光引发剂1,和2.1g(0.6phr)的CiA。将单体混合物用氮气吹扫10分钟,然后暴露于低强度UV A辐射,直至形成可涂覆型浆料,此后再添加0.67g(0.16phr)的光引发剂1。接下来,添加6.0g(1.7phr)的商品名HDK H15热解法二氧化硅(威凯硅氧烷(Wacker Silicones)),然后将浆料用商品名Netzsch 50型分散器进行混合。当热解法二氧化硅完全分散时,添加28g(8phr)的玻璃泡(K15,明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul MN)),并且组合物通过滚动过夜充分混合。

[0221] 然后,将组合物以38密耳(965.2微米)的厚度涂布于隔离衬件之间,并通过741mJ/cm²的350BL灯泡(40瓦,欧司朗喜万年公司(Osram Sylvania))的UV A光进行固化以形成PSA。总UV暴露如实例1-5所述进行测量。

[0222] 实例C9的组合物和条带如实例47制备,不同的是未将CiA添加至浆料组合物,并且在涂布之间将0.19g(0.055phr)HDDA添加至浆料。

[0223] 实例48的组合物和条带如实例47制备,不同的是浆料的组合物为315g(90重量%)的20A、35g(10重量%)的AA、0.14g(0.04phr)的光引发剂1,和3.5g(1phr)的CiA。

[0224] 实例C10的组合物和条带如实例C9制备,不同的是使用实例48的组合物。

[0225] 制备实例47-48和C9-10用于粘合剂测试,并且如测试方法3和4所列进行测试。

[0226] 表8

[0227]

实例	主链单体	交联剂/phr	70℃剪切(分钟)	对SS的90°剥离粘附力(lbf/in)
47	IOA	CiA/0.6	10,000+	23.5
48	20A	CiA/1	10,000+	19.2
C9	IOA	HDDA/0.055	10,000+	23.1
C10	20A	HDDA/0.055	10,000+	22.4

[0228] 测量实例3、35-38、40-42和45和C3的粘合剂样品的黄变,如上所述。结果示于表9中。

[0229] 表9

[0230]

实例	粘合剂厚度(密耳)	b*初始	b*UV	b*热	b*UV&热
3	5	0.21	0.33	0.36	0.73
35	4	0.22	0.42	0.69	1.29

[0231]

36	4	0.23	0.30	0.68	1.13
37	4	0.25	0.32	0.63	0.91
38	4	0.23	0.45	0.68	1.11
40	4	0.87	1.28	1.38	2.05
41	4	0.67	0.93	0.98	1.50
42	4	0.44	0.52	0.77	1.11
45	5	0.21	0.32	0.30	0.59
C3 (T1)	5	0.76	1.33	1.14	1.98

[0232] 实例49-52和C11

[0233] 粘合剂组合物和条带49通过以下方式制得:向玻璃瓶装填54g (90重量%)的20A、6g (10重量%)的AA、0.6g (1phr)的CiA、0.06g (0.1phr)的Vazo 52 (杜邦公司 (Dupont)) 和140g的乙酸乙酯。该混合物用氮气吹扫20分钟,并将瓶密封并置于52℃水浴中摇动20小时。然后将瓶移除,并用空气曝气1分钟。将30g的最终聚合物溶液在广口瓶中与0.17g (2phr)的光引发剂1合并并滚动以确保充分混合。然后,将组合物以5密耳 (127微米)的厚度涂布在2密耳厚的三菱公司 (Mitsubishi) Hostaphan 3SAB PET上,并在70℃下的烘箱中干燥30分钟。干燥粘合剂用隔离衬件覆盖并暴露于982mJ/cm²的UVA光10分钟以上。然后,根据测试方法1和2进行粘合剂测试,不同的是剪切强度测试在室温而非70℃下进行。结果示于表10中。

[0234] 粘合剂组合物和条带50以与实例46相同的方式制备并测试,不同的是组合物为90g (90重量%)的20A、10g (10重量%)的AA、2g (2phr)的CiA、0.04g (0.04phr)的硫基乙醇酸异辛酯、0.1g (0.1phr)的Vazo 67 (杜邦公司 (Dupont)) 和233.3g的乙酸乙酯,并且以762mJ/cm²的UVA光进行固化10分钟以上。

[0235] 粘合剂组合物51以与组合物49完全相同的方式制备并测试,不同的是未添加光引发剂。粘合剂组合物52以与组合物50完全相同的方式制备,不同的是未添加光引发剂。

[0236] 粘合剂组合物和条带C11以与实例49相同的方式制备并测试,不同的是组合物不含CiA,并且以2011mJ/cm²的UVA光进行固化10分钟以上。

[0237] 表10

[0238]

实例	交联剂			光引发剂 1		室温下的剪切(min)	对 SS 的 180°剥离粘附力 (盎司/英寸, N/dm)
	材料	phr	(g)	phr	g		
49	CiA	1	0.6	2	0.17	5,246	50.3, 55.1
50	CiA	2	2	2	0.17	5,285	58.9, 64.5
51	CiA	1	0.6	0	0	135	54.6, 59.8
52	CiA	2	2	0	0	342	71.4, 78.2
C11	N/A	N/A	N/A	2	0.17	880	40.7, 44.6

[0239] 实例53-56

[0240] 实例53和54通过如下方式制备:向500mL的广口瓶装填350g (100重量%) 的20A、0g (0重量%) 的AA、0.14g (0.04phr) 的光引发剂1,和根据表11的量的CiA。将单体混合物用氮气吹扫10分钟,然后暴露于低强度UVA辐射,直至形成可涂覆型浆料,此后再添加0.67g (0.16phr) 的光引发剂1。接下来,添加6.0g (1.7phr) 的HDK H15热解法二氧化硅(威凯硅氧烷(Wacker Silicones)),将浆料用Netzsch 50型分散器进行混合。当热解法二氧化硅完全分散时,添加28g (8phr) 的玻璃泡(K15,明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul MN)),并且组合物通过滚动过夜充分混合。

[0241] 然后,将组合物以25密耳(635微米)的厚度涂布于隔离衬件和涂底漆2密耳聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)之间,并通过特定剂量的350BL灯泡(40瓦,欧司朗喜万年公司(Osram Sylvania))的UVA光(表11所示)进行固化以形成PSA。总UV暴露如实例1-5所述进行测量。粘合剂性质根据测试方法6和7进行测试,并示出于表11中。

[0242] 实例55和56如上所述制备,不同在于下述内容:1) 初始组合物包含300g (100重量%) 的20A、0g (0重量%) 的AA、0.12g (0.04phr) 的光引发剂1,和根据表11量的CiA,2) 在制备预聚物浆料之后,添加0.57g (0.16phr) 的光引发剂1、5.1g (1.7phr) 的HDKH15热解法二氧化硅,和24g (8phr) 的玻璃泡。对于流变学测量,可涂覆型组合物以相同方式以25密耳的厚度涂布并固化。

[0243] 表11

[0244]

实例	主链单体	CiA (g)	CiA (phr)	紫外线剂量(mJ/cm ²)	对橘皮干燥壁的70℃剪切(分钟)	对博伊西复印纸(Boise copy paper)的90°剥离粘附力(lbf/in)
53	20A	1.75	0.5	1482	275	4821.3
54	20A	3.5	1.0	1482	10,000+	3611.9
55	20A	4.11	1.37	2664	10,000+	2677.5
56	20A	5.49	1.83	2664	8790	2211.9

[0245] 实例57-60

[0246] 粘合剂组合物和条带57-60以与实例11-25完全相同的方式制备并测试。所采用的交联剂和粘合剂性质示于表12中。丙烯酸二环戊二烯 (DPA) 可购自美国新罕布什尔州温德姆的单体-聚合物实验室公司 (Monomer-Polymer Laboratories (Windham, NH, USA))。乙二醇二环戊二烯基醚丙烯酸酯 (EGDA) 可购自奥德里奇公司 (Aldrich)。

[0247] 表12

[0248]

实例	交联剂			总 UV 暴露 mJ/cm2	70℃ 剪切（分钟）	对 SS 的 180°剥离粘附力 （盎司/英寸， N/dm）
	材料	phr	(g)			
57	EGDA	0.5	0.25	2102	1,826	92.2, 100.9
58	EGDA	1.0	0.5	2102	10,000+	82.1, 89.9
59	DPA	0.5	0.25	1934	2,246	83.3, 91.2
60	DPA	1.0	0.5	1934	10,000+	85.8, 93.9

[0249] 表13增粘和填充的PSA的组分的重量%

[0250]	实例	低 Tg 单体 (2OA 或 IOA) 重量%	高 Tg 单体(AA 和/或 IBXA) 重量%	交联单体 重量%	增粘剂 重量%	热解法二氧化 硅 重量%	玻璃 泡 重量%
	34	83.2	5.8	CiA - 1.8	8.9	0	0
	35	82.5	5.7	CiA - 2.6	8.8	0	0
	36	81.0	5.6	CiA - 4.3	8.7	0	0
	37	77.7	5.4	CiA - 8.3	8.3	0	0
	38	82.5	5.7	CiA - 2.6	8.8	0	0
	39	82.5	5.7	CiA - 2.6	8.8	0	0
	40	84.0	5.9	CiA/T2 - 0.7/0.1	9.0	0	0
	41	83.5	5.8	CiA/T2 - 1.3/0.07	8.9	0	0
	42	83.0	5.8	CiA/T2 - 2.0/0.03	8.9	0	0
	43	65.2	13.7	CiA - 2.0	18.9	0	0
	44	64.3	13.6	CiA - 3.2	18.7	0	0
	45	62.3	13.1	CiA - 6.3	18.1	0	0
46	65.2	13.7	CiA - 2.0	18.9	0	0	

[0251]

47	79.1	11.3	CiA – 0.5	0	1.6	7.2
48	81.1	9.0	CiA – 0.9	0	1.5	7.2
53	90.5	0	CiA – 0.5	0	1.6	7.2
54	90.1	0	CiA – 0.9	0	1.5	7.2
55	89.8	0	CiA – 1.2	0	1.5	7.2
56	89.5	0	CiA – 1.6	0	1.5	7.2

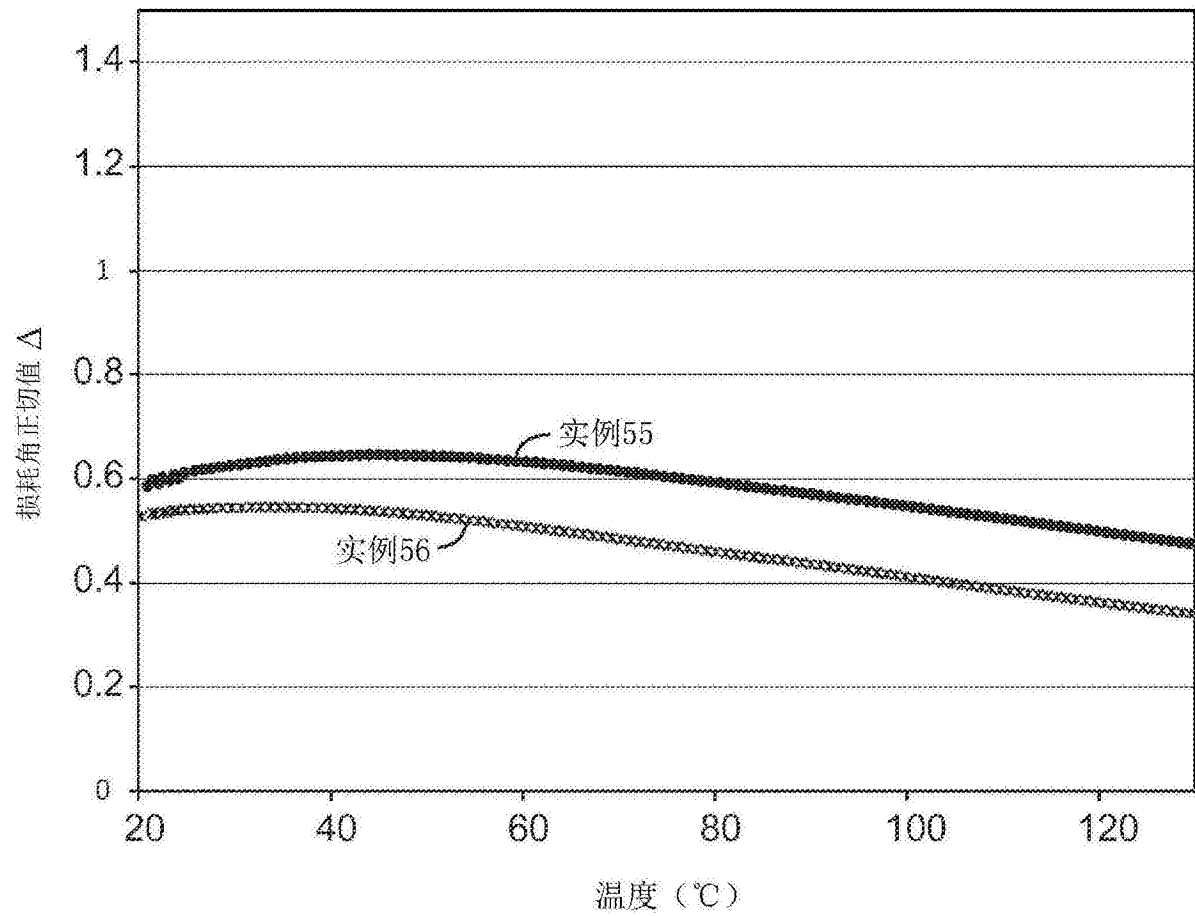


图1