



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104937057 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201380067071. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 12. 13

C09J 4/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

C09J 133/00(2006. 01)

61/739, 876 2012. 12. 20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 06. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/074960 2013. 12. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/099654 EN 2014. 06. 26

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 T·V·T·特兰 R·E·贝灵

P·J·哈里森 金昭伶

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会 黄海波

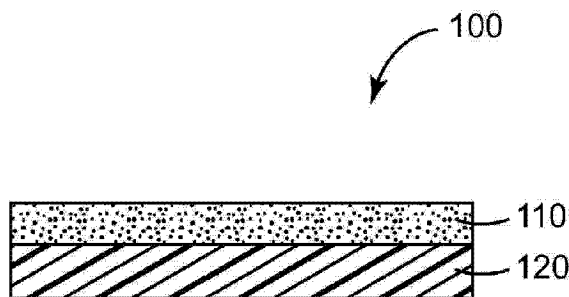
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

阻燃剂粘合剂

(57) 摘要

本发明描述了阻燃剂粘合剂。阻燃剂粘合剂包括至少 93 重量%的丙烯酸共聚物。该丙烯酸共聚物包含 50 重量%至 92 重量%的至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体、3 重量%至 25 重量%的至少一种含氮单体、以及 5 重量%至 25 重量%的至少一种乙烯基官能的聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体的聚合反应产物。本发明还描述了结合此类粘合剂的制品。



1. 一种阻燃剂粘合剂,所述阻燃剂粘合剂包含
 - (a) 至少 93 重量%的丙烯酸共聚物,所述丙烯酸共聚物包含以下物质的聚合反应产物
 - (i) 50 重量%至 92 重量%的至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体,
 - (ii) 3 重量%至 25 重量%的至少一种含氮单体,
 - (iii) 5 重量%至 25 重量%的至少一种乙烯基官能的聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体,和
 - (iv) 0 重量%至 1 重量%的含羧酸基团的单体;和
 - (b) 0 重量%至 2 重量%的阻燃剂。
2. 根据权利要求 1 所述的阻燃剂粘合剂,其中所述粘合剂包含至少 95 重量%的丙烯酸共聚物。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的阻燃剂粘合剂,其中所述丙烯酸共聚物包含至少 75 重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯单体。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂粘合剂,其中所述丙烯酸共聚物包含 5 重量%至 20 重量%的含氮单体。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂粘合剂,其中所述丙烯酸共聚物包含 5 重量%至 15 重量%的乙烯基官能的聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂粘合剂,其中所述丙烯酸共聚物包含 0 重量%至 0.5 重量%的含羧酸基团的单体。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂粘合剂,其中所述粘合剂包含 0 重量%至 0.5 重量%的阻燃剂。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂粘合剂,其中所述丙烯酸共聚物包含
 - (a) 至少 98 重量%的丙烯酸共聚物,所述丙烯酸共聚物包含以下物质的聚合反应产物
 - (i) 至少 85 重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯单体,
 - (ii) 5 重量%至 15 重量%的含氮单体,
 - (iii) 5 重量%至 10 重量%的乙烯基官能的聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体,和
 - (iv) 0 重量%至 0.1 重量%的含羧酸基团的单体;和
 - (b) 0 重量%至 0.2 重量%的阻燃剂。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂粘合剂,其中至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体为(甲基)丙烯酸 C4-C8 烷基酯单体。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂粘合剂,其中至少一种含氮单体为丙烯酰胺。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂粘合剂,其中至少一种乙烯基官能的聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体为乙烯基官能的聚(甲基丙烯酸甲酯)大分子单体。
12. 一种阻燃剂带,所述阻燃剂带包含基底和根据前述权利要求中任一项所述的阻燃剂粘合剂,所述阻燃剂粘合剂粘结到所述基底的至少一个表面的至少一部分。
13. 根据权利要求 12 所述的阻燃剂带,其中基底包含氨基甲酸酯。
14. 根据权利要求 13 所述的阻燃剂带,其中当根据燃烧测试工序测试时,带通过 FAR 25.853。

阻燃剂粘合剂

技术领域

[0001] 本公开涉及包含丙烯酸共聚物的阻燃剂粘合剂,以及结合此类粘合剂的制品。

发明内容

[0002] 简而言之,在一个方面,本公开提供包含至少 93 重量%丙烯酸共聚物的阻燃剂粘合剂,丙烯酸共聚物包含 (i) 50 重量%至 92 重量%的至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体、3 重量%至 25 重量%的至少一种含氮单体、以及 5 重量%至 25 重量%的至少一种乙烯基官能的聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体的聚合反应产物。在一些实施例中,丙烯酸共聚物可包含 0 重量%至 1 重量%的含羧酸基团单体;和/或 0 重量%至 2 重量%的阻燃剂。

[0003] 在一些实施例中,阻燃剂粘合剂包含至少 95 重量%的丙烯酸共聚物。在一些实施例中,丙烯酸共聚物包含至少 75 重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯单体。在一些实施例中,丙烯酸共聚物包含 5 重量%至 20 重量%的含氮单体。在一些实施例中,丙烯酸共聚物包含 5 重量%至 15 重量%的乙烯基官能的聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体。在一些实施例中,丙烯酸共聚物包含 0 重量%至 0.5 重量%的含羧酸基团单体。例如,在一些实施例中,丙烯酸共聚物包含至少 98 重量%的丙烯酸共聚物,所述丙烯酸共聚物包含至少 85 重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯单体、5 重量%至 15 重量%的含氮单体、5 重量%至 10 重量%的乙烯基官能的聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体、0 重量%至 0.1 重量%的含羧酸基团单体的聚合反应产物;以及 0 重量%至 0.2 重量%的阻燃剂。在一些实施例中,阻燃剂粘合剂包含 0 重量%至 0.5 重量%的阻燃剂。

[0004] 在一些实施例中,至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体为(甲基)丙烯酸 C4-C8 烷基酯单体。在一些实施例中,至少一种含氮单体为丙烯酰胺。在一些实施例中,至少一种乙烯基官能的聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体为乙烯基官能的聚(甲基丙烯酸甲酯)大分子单体。

[0005] 在另一方面,根据本文所述各种实施例中的任一个,本公开提供包含基底和阻燃剂粘合剂的阻燃剂带。在一些实施例中,基底包含氨基甲酸酯。在一些实施例中,当根据燃烧测试工序测试时,带通过 FAR 25.853。

[0006] 本公开的上述发明内容并不旨在描述本发明的每一个实施例。本发明的一个或多个实施例的细节还在下文的描述中示出。本发明的其它特征、目标和优点根据描述和权利要求将显而易见。

附图说明

[0007] 根据本公开的一些实施例,图 1 示出示例性阻燃剂粘合剂制品。

具体实施方式

[0008] 阻燃剂为加入其它材料,诸如热塑性塑料、热固性塑料、纺织品、粘合剂以及涂料以赋予阻燃性,例如抑制或抵抗燃烧蔓延的化学品。阻燃剂在多种产品,诸如汽车内饰、毯

子、家具、电缆线绝缘层、粘合剂、地毯以及飞行器内饰中使用。作为一个实例,对于飞行器内饰特别是地毯,聚氨酯被用作防潮层背衬。使用压敏粘合剂将该防潮层附着到复合材料面板。通过加入带有少量三氧化铋的溴化烃可将聚氨酯制成阻燃剂。压敏粘合剂也可包括阻燃剂,使得总体结构符合所需的易燃性标准。

[0009] 阻燃剂可分成若干类,包括:矿物质,诸如氢氧化铝和氢氧化镁;卤代化合物,诸如十溴代联苯醚和溴化碳酸酯低聚物;以及有机磷化合物,诸如三-邻-甲苯酯磷酸。加入矿物阻燃剂可影响粘合剂的光学透明度。另外,大多数矿物阻燃剂不可溶并且常需要特定分散设备。卤代阻燃剂体系呈现低装填量的优点,例如,5%。然而,由于在燃烧期间释放的卤素蒸汽的潜在毒性,许多国家需要在它们的产品中无卤素。非卤化体系,诸如含有有机磷化合物的那些,一般需要至多达20%或更多的装填。此类高装填可不利地影响物理特性和产品性能。例如,高含量的磷化合物可导致背衬和粘合剂之间的弱界面粘结。

[0010] 显著的努力已集中于识别另选的阻燃剂或减少现有阻燃剂的不足。令人惊讶的是,本发明人发现了固有地是阻燃剂,并且不需要加入任何阻燃剂的压敏粘合剂。此外,在一些实施例中,这些粘合剂可将阻燃性赋予其所粘结的基底,即使此类基底不结合任何阻燃剂。

[0011] 一般来讲,本公开的粘合剂包含丙烯酸共聚物。丙烯酸共聚物包含至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体、含氮单体、以及一官能聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体的聚合反应产物。

[0012] 如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯及其对应的甲基丙烯酸酯之一或二者。例如,(甲基)丙烯酸丁酯是指丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、以及它们的组合。一般来讲,可使用任何已知的(甲基)丙烯酸酯,包括(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙烯酸芳基酯。在一些实施例中,使用(甲基)丙烯酸烷基酯。在一些实施例中,烷基基团含有1至18个碳原子,即,(甲基)丙烯酸C1-C18烷基酯。在一些实施例中,至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体为C1-C12,例如C1-C8,例如(甲基)丙烯酸C4-C8烷基酯。在一些实施例中,至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体为(甲基)丙烯酸C8烷基酯,例如丙烯酸异辛酯和/或丙烯酸2-乙基己酯。在一些实施例中,至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体为(甲基)丙烯酸C1-C4烷基酯。例如,在一些实施例中,当与(甲基)丙烯酸C8烷基酯共聚时,至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体为(甲基)丙烯酸C4烷基酯,例如,丙烯酸丁酯。在一些实施例中,可使用(甲基)丙烯酸芳基酯,例如(甲基)丙烯酸苯酯和(甲基)丙烯酸苄酯。

[0013] 一般来讲,可使用任何已知的含氮单体或含氮单体的组合,前提条件是一种或多种此类单体能够与(甲基)丙烯酸酯单体和/或乙烯基官能的聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体中的至少一种共反应。在一些实施例中,含氮单体具有单个烯属不饱和基团和含氮基团或其盐。烯属不饱和基团可为(甲基)丙烯酰基团或不是(甲基)丙烯酰基团的乙烯基基团(即,CH₂=CH₂-基团)。

[0014] 含氮基团的实例包括但不限于伯酰氨基基团、仲酰氨基基团和叔酰氨基基团。具有伯酰氨基基团的示例性含氮单体包括丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺(总地来说,(甲基)丙烯酰胺)。具有仲酰氨基基团的示例性含氮单体包括双丙酮丙烯酰胺和N-烷基(甲基)丙烯酰胺,诸如N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、叔辛基丙烯酰胺、以

及 N- 辛基丙烯酰胺。具有叔酰胺基基团的示例性含氮单体包括但不限于 N- 乙基己内酰胺、N- 乙基-2- 吡咯烷酮、丙烯酰基吗啉、以及 N, N- 二烷基丙烯酰胺, 诸如 N, N- 二甲基丙烯酰胺、N, N- 二乙基丙烯酰胺、N, N- 二丙基丙烯酰胺、以及 N, N- 二丁基丙烯酰胺。

[0015] 一般来讲, 本公开的丙烯酸共聚物包含至少一种一官能聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体的聚合反应产物。

[0016] 官能团提供允许一官能聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体与丙烯酸共聚物的其它组分共聚合的反应位点。一般来讲, 在聚合时, 官能团结合到共聚物的主链中, 导致侧聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体。在一些实施例中, 官能团为烯属不饱和基团。合适的官能团包括(甲基)丙烯酰基团或不是(甲基)丙烯酰基团的乙烯基基团(即, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ - 基团)。

[0017] 聚(甲基丙烯酸酯)为包含甲基丙烯酸酯重复单元的大分子单体。适用于制备聚(甲基丙烯酸酯)的甲基丙烯酸酯单体包括甲基丙烯酸烷基酯, 诸如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸环己酯、以及甲基丙烯酸异冰片酯。此类甲基丙烯酸烷基酯的均聚物和共聚物二者均可使用。在一些实施例中, 聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体也可包括衍生自丙烯酸酯的重复单元, 丙烯酸酯包括丙烯酸烷基酯, 诸如丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯, 以及其它共聚单体。

[0018] 一般来讲, 大分子单体具有至少 2,000 并且不大于 35,000 的重均分子量 (M_w)。在一些实施例中, M_w 为至少 4,000, 例如至少 6,000。在一些实施例中, M_w 不大于 25,000, 例如不大于 15,000。

[0019] 合适的一官能聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体包括可以商品名 ELVACITE 购自加拿大的璐彩特国际 (Lucite International, Canada) 的那些。示例性聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体包括 ELVACITE 2010(聚(甲基丙烯酸甲酯))丙烯酸树脂、2042(聚(甲基丙烯酸乙酯))丙烯酸树脂、2044(聚(甲基丙烯酸正丁酯))丙烯酸树脂、2045(聚(甲基丙烯酸异丁酯))丙烯酸树脂、2013(甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸正丁酯共聚物)丙烯酸树脂、以及 2046(甲基丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸异丁酯共聚物)丙烯酸树脂。在一些实施例中, 一官能聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体可为一官能聚(甲基丙烯酸甲酯)。示例性一官能聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体包括 ELVACITE 1010、1020、2041、2051、以及 3000 丙烯酸树脂, 它们购自加拿大的璐彩特国际 (Lucite International, Canada)。

[0020] 一般来讲, 本公开的丙烯酸共聚物包含 50 重量%至 92 重量%的至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体、3 重量%至 25 重量%的至少一种含氮单体、以及 5 重量%至 25 重量%的至少一种乙烯基官能的聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体的聚合反应产物。在一些实施例中, 一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体、一种或多种含氮单体以及一种或多种一官能聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体总共组成丙烯酸共聚物的至少 70 重量%, 例如, 至少 80 重量%, 或甚至至少 90 重量%。

[0021] 在一些实施例中, 丙烯酸共聚物包含至少 75 重量%, 例如至少 85 重量%, 或甚至 90 重量%的一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体。在一些实施例中, 丙烯酸共聚物包含 3 重量%至 20 重量%, 例如 5 重量%至 15 重量%的一种或多种含氮单体。

[0022] 在一些实施例中, 丙烯酸共聚物包含 5 重量%至 15 重量%, 例如 5 重量%至 10 重量%的一种或多种一官能聚(甲基丙烯酸酯)大分子单体。在一些实施例中, 可存在附加的共聚物。例如, 在一些实施例中, 丙烯酸共聚物也可包含一种或多种(甲基)丙烯酸羟烷

基酯共聚单体。示例性(甲基)丙烯酸羟烷基酯包括(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯和(甲基)丙烯酸羟丁酯。

[0023] 酸性共聚单体已常被用在丙烯酸酯粘合剂的配方中。如本文所用,“酸性共聚单体”是指包含酸性基团,例如羧酸基团、磺酸基团、膦酸基团、或它们的盐的共聚单体。酸性单体的实例包括但不限于(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-甲基丙磺酸、以及乙烯基膦酸。

[0024] 在一些实施例中,本公开的丙烯酸共聚物基本上不含酸。由于在可用原材料供应和典型的制造工艺中酸性杂质的普遍存在,生产完全不含酸的丙烯酸共聚物可为困难的。因此,如本文所用,“基本上不含酸”是指不含酸的共聚物(即,不含酸性共聚单体),以及包含小于1重量%,例如不大于0.5重量%,或甚至不大于0.1重量%的酸性共聚单体的那些。相比之下,配制成包括酸性单体的丙烯酸共聚物一般包含至少1重量%,并且更典型地至少2重量%,或甚至至少5重量%酸性共聚单体。需要这些更高酸性的共聚单体内内容物以获得与它们包含在丙烯酸共聚物中相关联的有益效果。

[0025] 一般来讲,本公开的粘合剂包含至少93重量%,例如至少95重量%,或甚至至少98重量%的丙烯酸共聚物。粘合剂可包含微量组分,即,总共占粘合剂的小于7重量%,例如小于5重量%,或甚至小于2重量%的组分。此类微量组分包括通常在粘合剂配方中使用的那些,诸如填料、染料、颜料、稳定剂等等。通常归类为增塑剂或增粘剂的材料也可存在于微量组分中。然而,在一些实施例中,粘合剂包含不大于5重量%,例如不大于3重量%,或甚至不大于1重量%的增粘剂和/或增塑剂。

[0026] 一般来讲,本公开的粘合剂旨在不含阻燃剂。然而,在一些实施例中,可存在被认为是阻燃剂的材料;因此,本公开的粘合剂基本上不含阻燃剂。如本文所用,“基本上不含阻燃剂”是指不含阻燃剂的粘合剂(即,不含阻燃剂)以及包含基于粘合剂的总重量计小于2重量%,例如小于1重量%,小于0.5重量%,或甚至小于0.2重量%的那些。在一些实施例中,本公开的粘合剂包含不大于1重量%,例如不大于0.5重量%的矿物阻燃剂、卤代阻燃剂、以及有机磷阻燃剂中的任一种。

[0027] 存在多种与阻燃性相关联的定义和测试。如本文所用,如果材料满足FAR 25.853(a)(1)(ii)的要求,则材料被认为是阻燃剂。具体地,当竖直测试时,材料必须自熄灭;平均燃烧长度不可超过8英寸(20.3cm);在移除火源后,平均燃烧时间不可超过15秒;并且来自试样的滴下物不可在落下后继续燃烧多于5秒的平均值。

[0028] 表1:实例的制备中使用的材料汇总。

[0029]

名称	说明	源 (商品名)
2-EHA	丙烯酸 2-乙基己酯	巴斯夫(BASF)
BA	丙烯酸正丁酯	巴斯夫(BASF)
AA	丙烯酸	
PIB-30	聚异丁烯	巴斯夫(BASF) (OPPANOL B30)
ACM	丙烯酰胺	Dianitrix
OACM	叔辛基丙烯酰胺	
MACRO-10	聚甲基丙烯酸酯大分子单体 (Mw 近似 7,000-10,000g/mol)	璐彩特国际(Lucite Intl.) (ELVACITE 1010)
MACRO-20	聚甲基丙烯酸酯大分子单体 (Mw 近似 12,000-15,000g/mol)	璐彩特国际(Lucite Intl.) (ELVACITE 1020)

[0030]

名称	说明	源 (商品名)
IOTG	巯基乙酸异辛酯	西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich)
Irg-651	2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮	汽巴(Ciba) (IRGACURE 651)
Irg-1010	四(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸)季戊四醇酯	汽巴(Ciba) (IRGANOX 1010)
V-52	2,2-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)	杜邦(DuPont) (VAZO 52)
V-88	1,1'-偶氮二(氰基环己烷)	杜邦(DuPont) (VAZO 88)
L-101	2,5-双(叔丁过氧基)-2,5-二甲基己烷	阿科玛(Arkema) (LUPERSOL 101)
L-130	2,5-二(叔丁过氧基)-2,5-二甲基-3-己炔	阿科玛(Arkema) (LUPERSOL 130)

[0031] 比较例 CE-1 :聚异丁烯

[0032] 在约 165℃ (329 °F) 的温度下,在两个硅氧烷衬片之间热压制具有约 200,000 分子量的聚异丁烯 (PIB-30),以形成具有约 50 微米 (2 密耳) 厚度的片材。

[0033] 比较例 CE-2 :2-EHA:AA (90:10)

[0034] 将 2-EHA 和 AA 以 90:10 的重量比混合。将 0.23phr 的光引发剂 (Irg-651) 和 0.04phr 的链转移剂 (IOTG) 加入该混合物。使用如在美国专利 6,294,249 (Hamer 等人) 中所述的方法将混合物聚合成粘合剂。聚合后,在 165℃ (329 °F) 下,在两个硅氧烷衬片之间热压制粘合剂以形成具有约 50 微米厚度的片。

[0035] 比较例 CE-3 :2-EHA:AA (95:5)

[0036] 如上文对于 CE-2 所述制备该样品,不同的是将 2-EHA 和 AA 以 95:5 的重量比混合。

[0037] 比较例 CE-4 :2-EHA:ACM (93:7)

[0038] 向玻璃广口瓶装入以下组分:92.20 克 (g) 2-EHA、7.0g ACM、2EHA 中的 0.34g 的 5.88 重量%的 IOTG、0.10g 抗氧化剂 (Irg-1010)、以及 7.0g 异丙醇 (IPA)。在 65℃ 下在水浴中搅拌该溶液直到所有组分溶解,然后冷却至 50℃,此时加入 0.48g 的 2-EHA 中的 0.125 重量%的 V-52,同时混合。然后,将 80g 的该混合物转移到配备有 316 不锈钢罐的不锈钢反应容器 VSP2 绝热反应设备,购自伊利诺斯州布尔里奇的福斯克及相关公司 (Fauske and

Associated, Inc., Burr Ridge, Illinois)。在加热时将反应器清除氧气,并且在达到 63℃ 的引入温度前用 414kPa (60psi) 的氮气加压。聚合反应在绝热条件下进行至 120℃ 的峰值反应温度。获取反应混合物的 5 克样品,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为 67.5 重量%。

[0039] 然后,向玻璃广口瓶充入以下组分:0.5g IOTG、1.0g V-52、0.10g V-88、0.05g L-101、0.15g L-130、以及 48.20g 乙酸乙酯。在往复式混合器中摇动溶液以溶解固体,在该点处将所得溶液的 0.7g 加入不锈钢反应容器中的样品并搅拌。在加热时将反应器清除氧气,并且然后在达到 59℃ 的引入温度前用 414kPa (60psi) 的氮气加压。聚合反应在绝热条件下进行至 152℃ 的峰值反应温度。混合物在被排入广口瓶中前在 152℃ 下等温保持三十分分钟。最终聚合物 (CE-4) 和未反应单体的样品基于混合物的总重量计为 5.4%。

[0040] 比较例 CE-5 :2-EHA:ACM:MACRO-10 (90:7:3)

[0041] 向 5 升的不锈钢反应容器加入以下组分:2685.6g 2-EHA、210g ACM、90g MACRO-10、3.0g Irg-1010、以及 210g IPS。在搅拌时将混合物加热到 60℃,在此时将 14.42g 的 2-EHA 中的 0.125 重量%固体 V-52 加入反应器并搅拌。在加热时将反应器清除氧气,并且在达到 63℃ 的引入温度前用 41kPa (6psi) 的氮气加压。聚合反应在绝热条件下进行至 141℃ 的峰值反应温度,并且在被减压前允许其冷却回到 60℃。从反应混合物获取等分试样,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为 52.4 重量%。

[0042] 通过混合 1.0g V-52、0.10g V-88、0.05g L-101、0.15g L-130、以及 48.20g 乙酸乙酯到玻璃广口瓶中制备溶液。在往复式混合器中摇动混合物以溶解固体。然后,将 30.0g 的所得组合物搅拌到反应器中。在加热时将反应器清除氧气,并且然后在达到 59℃ 的引入温度前用 41kPa (6psi) 的氮气加压。聚合反应在绝热条件下进行至 134℃ 的峰值反应温度。在峰值温度下将反应器等温保持一小时,并且然后从反应容器排出进入带硅氧烷衬里的箱子。获取来自该步骤的反应混合物 (CE-5) 的样品,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为 5.0 重量%。

[0043] 实例 EX-1 :2-EHA:ACM:MACRO-10 (90:5:5)

[0044] 向 5 升的不锈钢反应器加入以下组分:2238g 2-EHA、125g ACM、125g MACRO-10、2.5g Irg-1010、以及 125g IPA。在搅拌时将混合物加热到 60℃。然后,将 12.02g 的 2-EHA 中的 0.125 重量%的固体 V-52 加入反应器并搅拌。在加热时将反应器清除氧气,并且在达到 63℃ 的引入温度前用 41kPa (6psi) 的氮气加压。聚合反应在绝热条件下进行至 160℃ 的峰值反应温度,并且在被减压前允许其冷却回到 60℃。从反应混合物获取等分试样,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为 20.2 重量%。

[0045] 通过混合 1.0g V-52、0.10g V-88、0.05g L-101、以及 48.85g 乙酸乙酯到玻璃广口瓶中制备溶液。在往复式混合器上摇动混合物以溶解固体。然后,将 42.86 克的所得组合物搅拌到反应器中。在加热时将反应器清除氧气,并且然后在达到 59℃ 的引入温度前用 41kPa (6psi) 的氮气加压。聚合反应在绝热条件下进行至 117℃ 的峰值反应温度。在峰值温度下将反应器等温保持 1 小时,并且然后从反应容器排出进入带硅氧烷衬里的箱子。获取来自该步骤的反应混合物 (EX-1) 的样品,并且基于混合物的总重量计,未反应的单体为 2.8 重量%。

[0046] 实例 EX-2 :2-EHA:ACM:MACRO-10 (86:7:7)

[0047] 通过在玻璃广口瓶内搅拌 85.20g 2-EHA、7.0g ACM、7.0g MACRO-10、0.34g 的 2-EHA 中的 5.88 重量%的 IOTG、0.10g Irg-1010、以及 7.0g IPA 并加热至 65℃来制备溶液。将溶液冷却至 50℃。加入 0.48g 的 2-EHA 中的 0.125 重量%的 V-52 并混合。然后，将混合物的 80g 等分试样转移到不锈钢反应器（描述于 CE-4 中）。在加热时将反应器清除氧气，并且在达到 63℃的引入温度前用 414kPa(60psi) 的氮气加压。聚合反应在绝热条件下进行至 148℃的峰值反应温度。从反应混合物获取 5.0g 等分试样，并且基于混合物的总重量计，未反应的单体为 37.0 重量%。

[0048] 通过在玻璃广口瓶中混合 1.0g V-52、0.10g V-88、0.05g L-101、以及 48.85g 乙酸乙酯来制备溶液。在往复式混合器上摇动混合物以溶解固体。将 0.7g 的溶液搅拌到不锈钢反应器中。在加热时将反应器清除氧气，并且然后在达到 59℃的引入温度前用 414kPa(60psi) 的氮气加压。聚合反应在绝热条件下进行至 106℃的峰值反应温度。在该温度下将混合物等温保持 30 分钟，并且然后排入广口瓶中。获取最终聚合物 (EX-2) 的样品，并且基于混合物的总重量计，未反应的单体为 5.2 重量%。

[0049] 实例 EX-3 :2-EHA:OACM:MACRO-10(80:13:7)

[0050] 通过在玻璃广口瓶内搅拌 79.52g 2-EHA、13.0g OACM、7.0g MACRO-10、0.10g Irg-1010、以及 5.0g IPA 并加热至 65℃来制备溶液。将溶液冷却至 50℃。加入 2-EHA 中的 0.125 重量% V-52 的 0.48g 混合物并混合。将混合物的 80g 等分试样转移到不锈钢反应器（描述于 CE-4 中）。在加热时将反应器清除氧气，并且在达到 63℃的引入温度前用 414kPa(60psi) 的氮气加压。聚合反应在绝热条件下进行至 149℃的峰值反应温度。从反应混合物获取 5.0g 等分试样，并且基于混合物的总重量计，未反应的单体为 27.8 重量%。

[0051] 通过在玻璃广口瓶中混合 0.5g IOTG、1.0g V-52、0.10g V-88、0.05g L-101、以及 48.35g 乙酸乙酯来制备溶液。在往复式混合器上摇动混合物以溶解固体。然后，将 0.7g 的溶液搅拌到不锈钢反应器中。在加热时将反应器清除氧气，并且然后在达到 59℃的引入温度前用 414kPa(60psi) 的氮气加压。聚合反应在绝热条件下进行至 112℃的峰值反应温度。在该温度下将混合物等温保持 30 分钟，并且然后排入广口瓶中。获取最终聚合物 (EX-3) 的样品，并且基于混合物的总重量计，未反应的单体为 5.9 重量%。

[0052] 实例 EX-4 :2-EHA:BA:ACM:MACRO-20(44:44:5:7)

[0053] 通过在玻璃广口瓶内搅拌 42.72g 2-EHA、44.0g BA、5.0g ACM、7.0g MACRO-20、0.10g Irg-1010、以及 0.82g 的 2-EHA 中的 2.44 重量%对苯二酚一甲基醚并加热至 65℃来制备溶液。将溶液冷却至 50℃。加入 2-EHA 中的 0.125 重量%的 V-52 的 0.36g 混合物并混合。将混合物的 80g 等分试样转移到不锈钢反应器（描述于 CE-4 中）在加热时将反应器清除氧气，并且在达到 63℃的引入温度前用 414kPa(60psi) 的氮气加压。聚合反应在绝热条件下进行至 204℃的峰值反应温度。从反应混合物获取 5.0g 等分试样，并且基于混合物的总重量计，未反应的单体为 19.5 重量%。

[0054] 通过在玻璃广口瓶中混合 1.0g V-88、0.15g L-101、以及 48.85g 乙酸乙酯来制备溶液。在往复式混合器上摇动混合物以溶解固体。然后将 0.7g 的溶液搅拌到不锈钢反应器中。在加热时将反应器清除氧气，并且然后在达到 110℃的引入温度前用 414kPa(60psi) 的氮气加压。聚合反应在绝热条件下进行至 187℃的峰值反应温度。在该温度下将混合物等温保持 30 分钟，并且然后排入广口瓶中。获取最终聚合物 (EX-4) 的样品，并且基于混合

物的总重量计,未反应的单体为 4.6 重量%。

[0055] 丙烯酸酯共聚物的组合物汇总于表 2 中。

[0056] 表 2:丙烯酸酯共聚物的组合物

[0057]

I.D.	(甲基)丙烯酸烷基酯 一种或多种单体 (重量%)		含氮单体		聚甲基丙烯酸酯大分子单体 (重量%)		AA
	2-EHA	BA	类型	重量%	PMMA-10	PMMA-20	重量%
比较例 2	90	-	-	-	-	-	10
比较例 3	95	-	-	-	-	-	5
比较例 4	93	-	ACM	7	-	-	-
比较例 5	90	-	ACM	7	3	-	-
实例 1	90	-	ACM	5	5	-	-
实例 2	88	-	ACM	7	7	-	-
实例 3	80	-	OACM	13	7	-	-
实例 4	44	44	ACM	5	-	7	-

[0058] 本公开的粘合剂可用于各种应用中。例如,粘合剂可被用作无支撑膜,例如转移带。也可使用支撑诸如稀松布或网片由本粘合剂来制备粘合剂膜。也可制备粘合剂带,诸如图 1 中所示的那些。

[0059] 参考图 1,粘合剂制品 100 包含粘结到基底 120 的阻燃剂粘合剂 110。如图 1 中所示,粘合剂可被直接粘结到基底表面。在一些实施例中,粘合剂可被直接粘结到具有一个或多个居间层,例如底漆层的基底。在一些实施例中,隔离衬片可被设置在粘合剂 110 的暴露表面上。然后在将粘合剂制品 100 粘附到另一个基底之前可去除衬片。

[0060] 一般来讲,可使用任何已知的背衬,其包括例如膜、泡沫、金属箔、织造和非织造网、以及它们的组合。此类基底可包括阻燃剂,或者其自身可基本上不含阻燃剂。适用于背衬的示例性材料包括聚合物。示例性聚合物包括诸如聚酯,其包括脂族聚酯,诸如聚乳酸;聚烯烃,其包括聚丙烯;聚氨酯、聚醋酸乙烯酯等等。也可使用天然材料诸如棉,以及无机材料诸如玻璃纤维。在一些实施例中,可使用多层基底。在一些实施例中,可使用织造或非织造网。

[0061] 粘合剂制品可被用于各种应用中。在一些实施例中,将粘合剂制品粘附到第二基底。合适的基底包括,例如聚合物基底、金属基底、以及复合物基底。示例性金属基底包括钢和铝。示例性复合物基底包括碳纤维和玻璃纤维复合物。

[0062] 如下制备带样品:首先,在 165℃ 下将聚氨酯 (KRYSTALGRAN PN3429-108,购自亨斯曼 (Huntsman)) 以约 150 微米 (6 密耳) 的厚度挤出到 PET 隔离衬片上以形成氨基甲酸酯带背衬。然后将粘合剂样品层合到聚氨酯背衬,形成带样品。

[0063] 燃烧测试工序。根据 FAR 25.853(a),附录 F,部分 I(a)1(ii) 和部分 I(b) 进行以下测试。与测试方法一致,以在括号中提供适当的转换来报告英制单位。

[0064] 测试样品被切成 4 英尺乘 12 英寸 (10.2cm 乘 30.5cm) 条。将条安装到具有中心开放槽的 U 形铝面板上,所述槽 1 英寸 (2.5cm) 厚,14 英寸 (35.6cm) 长,并且 2 英寸 (5.1cm) 宽。这产生了 12 英寸 (30.5cm) 长和 2 英寸 (5.1cm) 宽的样品测试区域。在烘箱中,安装

面板的样品被悬置在火焰上方 1.5 英寸 (3.8cm)。将样品暴露于火焰 12 秒。

[0065] 注意自熄灭。总燃烧被记录为从样品点燃直至完全熄灭的时间。记录燃烧长度与存在或不存在滴落以及那里的燃烧表现。结果汇总于表 3 中。

[0066] 表 3: 燃烧测试结果 (* 样品 CE-2 未自熄灭)。

[0067]

I.D.	总计 燃烧时间	测试 燃烧时间	燃烧 长度	粒子 燃烧时间	熔滴	FAR 25.853
	秒	秒	英寸(cm)	秒	计数	通过/ 未通过
比较例 1	23	11	> 8 (> 20)	> 5 秒, 大火焰	0	未通过
比较例 2	N/A*	N/A*	> 8 (> 20)	> 5 秒	N/A*	未通过
比较例 3	13	1	> 8 (> 20)	许多在 1 秒; 一个在> 5 秒	0	未通过
比较例 4	11	0	3.1 (7.9)	许多在 1 秒; 一个>> 5 秒	0	未通过
比较例 5	11	0	4.0 (10)	大多数 1-2 秒几乎没有 有> 5 秒	0	未通过
实例 1	9	0	3.4 (8.6)	几乎没有; 全部 1-3 秒	0	通过
实例 2	14	2	3.5 (8.9)	几乎没有; 全部 1-3 秒	0	通过
实例 3	12	0	3.6 (9.1)	几乎没有; 全部 1-3 秒	0	通过
实例 4	7	0	4.0 (10)	几乎没有; 全部 1-3 秒	0	通过

[0068] 粘合工序。层合到原始 PET 的粘合剂被切成 15.2cm(6 英寸) 长乘 1.3cm(0.5 英寸) 宽, 并且施涂到 A12024 面板、具有玻璃纤维表面的复合板以及具有碳纤维表面的复合板。使用 2 千克橡胶辊以 30.5cm 每分钟 (12 英寸每分钟) 施涂样品。在 30.5cm 每分钟 (12 英寸每分钟) 下测量到 180 度的剥离力。报告的值表示三次测量的平均值。结果报告于表 4 中。

[0069] 表 4: 剥离粘合力结果以 N/cm(oz/0.5 英寸) 报告。

[0070]

I. D.	A12024	玻璃纤维	碳纤维
比较例 4	6.2 (28)	9.9 (45)	8.8 (40)
比较例 5	7.7 (35)	7.5 (34)	8.8 (40)
实例 1	6.6 (30)	9.7 (44)	10.1 (46)
实例 2	4.4 (20)	7.0 (32)	6.2 (28)
实例 3	4.6 (21)	5.1 (23)	5.1 (23)
实例 4	5.4 (24)	7.4 (34)	6.9 (31)

[0071] 光学特性工序。根据 ASTM 1003 测量光学透射和雾度。使用购自毕克化学加德纳

公司 (BYK-Gardner, Inc.) 的 8870 型 TCS PLUS 分光光度计执行测量,使用 CIE 标准照明体 A。记录无样品存在于分光光度计中的透光百分比、b* 参数和雾度百分比,以建立 100% 的基线透射、0 的 b* 以及 0% 的雾度。测试空的玻璃显微镜载片以提供基准。粘合剂的样品在隔离衬片上制备并转移到玻璃显微镜载片。在移除隔离衬片后测试样品。结果汇总于表 5 中。

[0072] 表 5:光学特性结果。

[0073]

I. D.	透射%	雾度%	b*
玻璃	92.1	1.7	0.11
比较例 4	92.2	3.1	0.24
比较例 5	92.1	2.0	0.18
实例 1	92.3	2.0	0.19
实例 2	92.0	3.8	0.26
实例 3	91.9	4.3	0.35
实例 4	91.9	3.4	0.27

[0074] 在不脱离本发明的范围和实质的前提下,本发明的各种修改和更改对于本领域技术人员将是显而易见的。

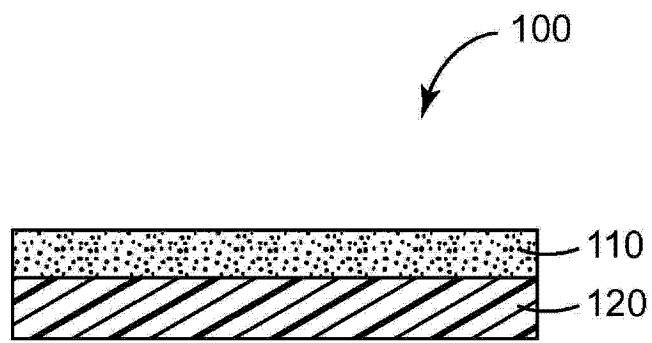


图 1