



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102850950 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201210218397. 2

(22) 申请日 2012. 06. 27

(30) 优先权数据

61/501, 409 2011. 06. 27 US

(73) 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪

(72) 发明人 广濑彻哉 甲谷龙一 井口伸儿

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 陈海涛 穆德骏

(56) 对比文件

CN 1707326 A , 2005. 12. 14, 权利要求 1-6.

EP 2141015 A2 , 2010. 01. 06, 说明书第9、58、61 段 .

审查员 张润

(51) Int. Cl.

C09J 7/02(2006. 01)

C09J 171/00(2006. 01)

C09J 133/00(2006. 01)

C09J 5/00(2006. 01)

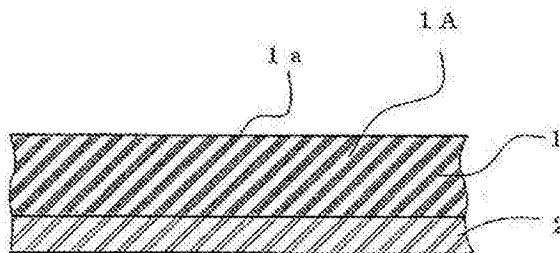
权利要求书1页 说明书19页 附图5页

(54) 发明名称

衬垫及使用该衬垫将两个相对面紧密密封的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种衬垫和用其将两个相对面紧密密封的方法。该衬垫包含胶粘片和层压在胶粘片的一个表面上的基材片,所述衬垫按照下面的压缩变形恢复试验(I)显示出不低于40%的变形恢复率:压缩变形恢复试验(I):将10mm的平坦正方形样品加热至80℃,在此条件下施加负载对所述样品在厚度方向上进行压缩,以使其厚度变为所述样品在负载之前的总厚度的75%,升起负载,在解除负载后3小时测量样品的总厚度,并按照下述公式计算变形恢复率:变形恢复率(%)=(解除负载后3小时的样品总厚度-(压缩前样品的总厚度×0.75))/(压缩前样品的总厚度×0.25)×100。所述方法包括:将上述衬垫置于所述两个相对面之间。



1. 一种衬垫,其包含具有胶粘层的胶粘片,以及层压在胶粘片的一个表面上的基材片,所述胶粘层是聚氧化烯胶粘层,其是组合物的固化产物层,所述组合物包含下述组分 A ~ C,

A:在一个分子中具有至少一个烯基的聚氧化烯聚合物,

B:在一个分子中含有平均 2 个以上氢化硅烷基的化合物,

C:氢化硅烷化催化剂,

其中相对于组分 A 的烯基,组分 B 的氢化硅烷基具有不小于 2 并小于 10 的官能团比率,所述衬垫按照下面的压缩变形恢复试验 (I) 显示出不低于 40% 的变形恢复率:

压缩变形恢复试验 (I):将 10mm 的平坦正方形样品加热至 80℃,在此条件下施加负载对所述样品在厚度方向上进行压缩,以使其厚度变为所述样品在施加负载之前的总厚度的 75%,升起负载,在解除负载后 3 小时测量样品的总厚度,并按照下述公式计算变形恢复率:

变形恢复率 (%) = (解除负载后 3 小时的样品总厚度 - (压缩前的样品总厚度 × 0.75)) / (压缩前的样品总厚度 × 0.25) × 100。

2. 权利要求 1 的衬垫,其中所述胶粘片是具有胶粘层 / 核心膜 / 胶粘层这种顺序的层压体。

3. 权利要求 1 的衬垫,其中所述胶粘片由胶粘层单层构成。

4. 权利要求 1 的衬垫,其中包含组分 A ~ C 的组合物还包含下述的组分 D:

D:无卤素阻燃剂。

5. 权利要求 1 的衬垫,其中所述基材片是含氟树脂片。

6. 一种将两个相对面紧密密封的方法,所述方法包括:将权利要求 1 的衬垫置于所述两个相对面之间。

衬垫及使用该衬垫将两个相对面紧密密封的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有优越的密封性能（特别是对液体如水等）的衬垫。

背景技术

[0002] 常规地，为了防止各种机器和装置或其他结构中的两个相对面之间的液体或气体的渗漏，将衬垫设置在两个相对面之间。

[0003] 例如，帮助飞机与遥远地方之间的通讯的天线设置在飞机体壁（外板）的外表面上。许多这种天线具有片状固定板，其具有从其一个表面突出的电接头。固定板的具有突出的电接头的表面叠置于外板的外表面上，接头从形成在飞机外板上的孔插入到飞机内部中，并与飞机中的适合电路连接。在这种情况下，天线的固定板一般用螺栓可除去地安装在飞机的外板上，其中将衬垫设置在外板的外面与天线固定板的内面之间以密封天线固定板。

[0004] 具体来说，在天线固定板和飞机外板的对应位置处形成螺栓孔，将在对应于天线固定板和飞机外板中的螺栓孔的位置处形成的具有通孔的衬垫置于它们之间，将螺栓从天线固定板的外部插入到天线固定板、衬垫和飞机外板的通孔中，并将螺帽设置在飞机外板的内面上，由此将天线固定。在这样做时，衬垫受到由螺栓连接所造成的固定板的变形的压缩，由此提供了螺栓与螺栓孔的密封以及飞机外板与固定板的密封。因此，可以防止湿气渗透到飞机中。

[0005] 作为用于密封飞机外板上的这种天线固定构件的衬垫，例如 US2004/0070156A1 提出了一种衬垫材料，其中在载体片（基材片）的前部和后部两处上都形成有柔性聚氨酯凝胶的胶粘层。该公开描述了，具有聚氨酯凝胶胶粘层的衬垫保持优越的密封性能，因为聚氨酯凝胶在挠性、弹性、压缩性、柔性等方面优越，并且不与飞机外板和天线固定板的构成材料（具体地为铝等）以及水（包括盐水）反应。

[0006] 存在许多包含两个构件的结构，在这些构件中每个表面面对另一个表面（即，形成所述两个相对面的匹配面），所述结构不仅固定在上述飞机外板上的功能制品的固定部分处，而且固定在飞机内部中。施加在飞机内部的两个配合面之间的这种衬垫非常需要不仅对湿气、而且对液体如水等显示优越的密封性。

发明内容

[0007] 考虑到上述情况而完成了本发明，本发明旨在提供具有优越的密封性能、特别是对液体如水等具有优越密封性能的衬垫。

[0008] 本发明人进行了深入研究以试图解决上述问题，并发现，在主要包含胶粘片的衬垫中，衬垫从压缩变形的恢复性能与衬垫的密封性能（特别是对液体如水等（止水性能））密切相关。基于这种发现的进一步研究导致完成了本发明。

[0009] 因此，本发明提供了下列方面。

[0010] [1] 一种衬垫，其包含具有胶粘层的胶粘片，以及层压在胶粘片的一个表面上的基

材片,所述衬垫按照下面的压缩变形恢复试验(I)显示出不低于40%的变形恢复率:

[0011] 压缩变形恢复试验(I):将10mm的平坦正方形样品加热至80℃,在此条件下施加负载对所述样品在厚度方向上进行压缩,以使其厚度变为所述样品在施加负载之前的总厚度的75%,升起负载,在解除负载后3小时测量样品的总厚度,并按照下述公式计算变形恢复率:

[0012] 变形恢复率(%)=(解除负载后3小时的样品总厚度-(压缩前的样品总厚度×0.75))/(压缩前的样品总厚度×0.25)×100。

[0013] [2] 上述[1]的衬垫,其中所述胶粘片是具有含无卤素阻燃剂的胶粘层的含无卤素阻燃剂的胶粘片。

[0014] [3] 上述[1]的衬垫,其中所述胶粘片是具有胶粘层/核心膜/胶粘层这种顺序的层压体。

[0015] [4] 上述[1]的衬垫,其中所述胶粘片由胶粘层单层构成。

[0016] [5] 上述[1]的衬垫,其中所述胶粘层是聚氧化烯胶粘层或丙烯酸类胶粘层。

[0017] [6] 上述[1]的衬垫,其中所述胶粘层是聚氧化烯胶粘层,其是组合物的固化产物层,所述组合物包含下述组分A~C:

[0018] A:在一个分子中具有至少一个烯基的聚氧化烯聚合物,

[0019] B:在一个分子中含有平均2个以上氢化硅烷基的化合物,

[0020] C:氢化硅烷化催化剂。

[0021] [7] 上述[2]的衬垫,其中所述胶粘层是聚氧化烯胶粘层,其是组合物的固化产物层,所述组合物包含下述组分A~D:

[0022] A:在一个分子中具有至少一个烯基的聚氧化烯聚合物,

[0023] B:在一个分子中含有平均2个以上氢化硅烷基的化合物,

[0024] C:氢化硅烷化催化剂,

[0025] D:无卤素阻燃剂。

[0026] [8] 上述[1]的衬垫,其中所述基材片是含氟树脂片。

[0027] [9] 上述[2]的衬垫,其中所述基材片是含氟树脂片。

[0028] [10] 一种将两个相对面紧密密封的方法,所述方法包括:将上述

[0029] [1]的衬垫置于所述两个相对面之间。

[0030] [11] 一种将两个相对面紧密密封的方法,所述方法包括:将上述[2]的衬垫置于所述两个相对面之间。

[0031] 根据本发明,可以实现具有特别是对液体如水等的优越密封性能的衬垫。

附图说明

[0032] 图1是本发明实施方案的衬垫的示意截面图。

[0033] 图2是置于两个被粘物之间并将两个相对面紧密密封的图1的衬垫的示意截面图。

[0034] 图3是本发明另一个实施方案的衬垫的示意截面图。

[0035] 图4(A)-图4(C)是显示具有核心膜的衬垫的制造步骤的示意截面图。

[0036] 图5(A)是处于卷筒状态的本发明衬垫的示意图,图5(B)是图5(A)中所示的衬垫

的部分放大截面图。

[0037] 图 6(A)–图 6(C) 是显示用于止水试验的测量样品的制造步骤的示意截面图。

[0038] 图 7 是止水试验的说明图。

[0039] 在所述图中,1 是胶粘片,1A 是胶粘层,1B 是核心膜,2 是基材片,10 是衬垫,10A、10B 是衬垫的要与被粘物紧密粘附的表面,20、21 是被粘物。

具体实施方式

[0040] 下面参考优选实施方案对本发明进行说明。

[0041] 图 1 是本发明的衬垫 10 的一个实施方案的示意截面图,图 2 是置于两个被粘物之间并将两个相对面紧密密封的图 1 的衬垫 10 的示意截面图。

[0042] 如上述实施方案的衬垫 10 中所示的,本发明的衬垫主要包含胶粘片 1 和层压在所述胶粘片 1 的一个表面上的基材片 2,并且所述衬垫在使用期间置于两个被粘物 20、21 的相对面之间(即在两个表面的相对面之间)(图 2)。

[0043] 要与被粘物 20、21 紧密粘附的衬垫的两个表面 10A、10B 中的一个(即衬垫的至少一个表面)是胶粘片 1 的压敏胶粘面 1a。由于胶粘片 1 的面 1a 粘附至被粘物 20,因此将衬垫 10 无错位地布置在两个被粘物 20、21 的相对面之间。

[0044] 基材片 2 对胶粘片 1 赋予自支撑能力以提高衬垫 10 的安装加工性并抑制衬垫 10 的不期望的变形,从而提高衬垫 10 对被粘物 20、21 的胶粘性。

[0045] 在本发明的衬垫中,胶粘片 1 优选含有无卤素阻燃剂。结果,除了优越的密封性能之外,衬垫还可以表现出高阻燃性而在燃烧期间不产生有毒卤素气体。

[0046] 在上述一个实施方案的衬垫 10 中,胶粘片 1 由单个胶粘层 1A 组成;然而,在本发明中,胶粘片 1 也可以是按照胶粘层/核心膜/胶粘层这种顺序的层压胶粘片。图 3 是采取胶粘层 1A/核心膜 1B/胶粘层 1A 的顺序的层压体形式的胶粘片。

[0047] 一般通过将本发明的衬垫置于两个被粘物的相对面(即两个配合表面)之间,用螺栓连接两个被粘物等来将所述衬垫压缩固定在所述两个被粘物的相对面之间。

[0048] 本发明的衬垫按照下面的压缩变形恢复试验(I)显示 40% 以上的变形恢复率:

[0049] 压缩变形恢复试验(I):将 10mm 的平坦正方形样品加热至 80°C,在此条件下施加负载对所述样品在厚度方向上进行压缩,以使其厚度变为所述样品在负载之前的总厚度的 75%,升起负载,在解除负载后 3 小时测量样品的总厚度,并按照下述公式计算变形恢复率:

[0050] 变形恢复率(%)=(解除负载后 3 小时的样品总厚度-(压缩前样品的总厚度×0.75))/(压缩前样品的总厚度×0.25)×100。

[0051] 上述变形恢复率是包括基材片的整个衬垫在厚度方向上的抗压缩冲击回弹的持续性的指标。该值越高,衬垫与被粘物的高接触压力的持续时间越长。由于本发明的衬垫具有不低于 40% 的变形恢复率,因此其提供了更优越的密封性能(特别是对液体如水等的更优越的密封性能)。这种变形恢复率优选为 40–100%,更优选为 50–100%。

[0052] 在本发明的衬垫中,胶粘层由压敏胶粘剂形成。当胶粘层含有无卤素阻燃剂时,其可以由含有压敏胶粘剂与无卤素阻燃剂的共混物的胶粘剂组合物形成。尽管压敏胶粘剂没有特别限制,但优选能够形成在弹性、压缩性和粘附性方面优越的压敏胶粘层的压敏胶粘剂。例如,可以提及丙烯酸类胶粘剂、硅酮胶粘剂或聚氧化烯胶粘剂。其中,聚氧化烯胶粘

剂在弹性、压缩性和粘附性方面优越,并能够形成可除去性优越的压敏胶粘层。由于在维护期间可以将衬垫容易地与粘物分离,因此使用聚氧化烯胶粘剂具有优势。

[0053] (丙烯酸类胶粘剂)

[0054] 当将丙烯酸类胶粘剂用作胶粘层 1A 的胶粘剂时,含有以(甲基)丙烯酸烷基酯作为主要单体单元的丙烯酸类聚合物作为基础聚合物的丙烯酸类胶粘剂是优选的。这里,“(甲基)丙烯酸酯”与“丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯”的含义相同。

[0055] (甲基)丙烯酸烷基酯的烷基的平均碳数优选为约 1 至 18。这种(甲基)丙烯酸烷基酯的具体实例包括(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-2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯等。它们中的一种或多种可以组合使用。其中,烷基的碳数为 1 至 12 的(甲基)丙烯酸烷基酯是优选的。

[0056] 可以通过共聚向丙烯酸类聚合物中引入一种或多种不同的单体以增加压敏胶粘片的对被粘物的胶粘性和耐热性。这种可共聚单体的具体实例包括含羟基的单体如(甲基)丙烯酸-2-羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸-4-羟基丁基酯、(甲基)丙烯酸-6-羟基己基酯、(甲基)丙烯酸-8-羟基辛基酯、(甲基)丙烯酸-10-羟基癸基酯、(甲基)丙烯酸-12-羟基月桂基酯、(甲基)丙烯酸(4-羟甲基环己基)甲基酯等;含羧基的单体如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧基乙基酯、(甲基)丙烯酸羧基戊基酯、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸等;含酸酐基团的单体如马来酸酐、衣康酸酐等;丙烯酸的己内酯加合物;含磺基的单体如苯乙烯磺酸、烯丙基磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酰胺丙磺酸、(甲基)丙烯酸磺丙基酯、(甲基)丙烯酰氧基萘磺酸等;含磷酸酯基的单体如丙烯酸-2-(磷酸氧基)乙基酯等。此外,可以提及含氮的乙烯基单体,例如可以提及马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺;N-丙烯酰基吗啉;(N-取代)酰胺单体如(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-己基(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烷(甲基)丙烯酰胺等;(甲基)丙烯酸烷基氨基烷基酯单体如(甲基)丙烯酸氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸氨基丙基酯、(甲基)丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸-3-(3-吡啶基)丙基酯等;(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯单体如(甲基)丙烯酸甲氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙基酯等;琥珀酰亚胺单体如N-(甲基)丙烯酰氧基亚甲基琥珀酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰基-6-氧基亚己基琥珀酰亚胺、N-(甲基)丙烯酰基-8-氧基亚辛基琥珀酰亚胺、N-丙烯酰基吗啉等。

[0057] 此外,还可以提及乙烯基单体如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮、甲基乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶、乙烯基哌啶酮、乙烯基嘧啶、乙烯基咪唑、乙烯基吡咯、乙烯基咪唑、乙烯基噻唑、乙烯基吗啉、N-乙烯基羧酸酰胺、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、N-乙烯基己内酰胺等;氰基丙烯酸酯单体如丙烯腈、甲基丙烯腈等;含环氧基的丙烯酸类单体如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等;丙烯酸二醇酯单体如(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯等;丙烯酸酯单体如(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、含氟的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸硅酮酯、(甲基)丙烯酸-2-甲氧基乙基酯等。

[0058] 其中,考虑到压敏胶粘片对被粘物的胶粘性、胶粘耐久性、耐候性等,含羧基单体如(甲基)丙烯酸等是优选的,丙烯酸是特别优选的。此外,优选将交联结构引入到胶粘层中,并且除了基础聚合物之外,在丙烯酸类胶粘剂中一般还包含交联剂。因此,当使用异氰酸酯交联剂作为交联剂时,由于与异氰酸酯基团的反应性高,所以优选至少将含羟基单体用作可共聚单体。

[0059] 丙烯酸类聚合物中可共聚单体的重量比优选为约 0.1-10 重量%。此外,尽管丙烯酸类聚合物的平均分子量没有特别限制,但重均分子量一般为约 300,000 至 2,500,000。

[0060] 丙烯酸类聚合物通过各种已知方法来制造,并可以适当使用例如自由基聚合方法如本体聚合方法、溶液聚合方法、悬浮聚合方法等。作为自由基聚合引发剂,可以使用各种已知的基于偶氮基的引发剂和基于过氧化物的引发剂。反应温度一般为约 50 至 80℃,反应时间为 1 至 8 小时。

[0061] 作为包含在丙烯酸类胶粘剂中的交联剂(固化剂),可以适当使用已知交联剂如基于异氰酸酯的交联剂、基于环氧基的交联剂、基于过氧化物的交联剂、基于金属螯合物的交联剂、基于噻唑啉的交联剂等。可以组合使用一种或多种这些交联剂。相对于 100 重量份的丙烯酸类聚合物,交联剂的用量 0.5-5 重量份,更优选为 1-2 重量份。当交联剂的用量小于 0.5 重量份时,可能不能充分增加胶粘层 1A 的凝胶分数。当其超过 5 重量份时,交联可能进行得太多而降低了胶粘层 1A 的胶粘性。

[0062] (硅酮胶粘剂)

[0063] 当将硅酮胶粘剂用作用于胶粘层 1A 的胶粘剂时,硅酮胶粘剂没有特别限制,可以优选使用常用的过氧化物交联的硅酮胶粘剂(过氧化物可固化的硅酮胶粘剂)和加成反应硅酮胶粘剂。这些过氧化物交联的硅酮胶粘剂和加成反应硅酮胶粘剂可以是市售产品。过氧化物交联的硅酮胶粘剂的具体实例包括由信越化学工业株式会社(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 制造的 KR-3006A/BT、由东丽道康宁有机硅株式会社(Toray Dow Corning Corporation Silicone) 制造的 SH 4280PSA 等。加成反应硅酮胶粘剂的实例包括由信越化学工业株式会社制造的 X-40-3501、由东丽道康宁有机硅株式会社制造的 BY 24-712、由迈图高新材料(Momentive Performance Materials Inc) 制造的 TSE32X 等。

[0064] (聚氧化烯胶粘剂)

[0065] 当将聚氧化烯胶粘剂用作用于胶粘层 1A 的胶粘剂时,其优选是组合物的固化产物,所述组合物含有下列组分 A-C:

[0066] A:在每个分子中具有至少一个烯基的聚氧化烯聚合物,

[0067] B:在每个分子中含有平均 2 个以上氢化硅烷基的化合物,

[0068] C:氢化硅烷化催化剂。

[0069] 上述组分 A 的“在每个分子中具有至少一个烯基的聚氧化烯聚合物”是作为胶粘剂主要成分的胶粘性聚合物。其没有特别限制,且可以使用各种聚合物。然而,优选其中聚合物的主链具有由下面显示的式(1)所表示的重复单元的聚合物:

[0070] 式(1): $-R^1-O-$

[0071] 其中 R^1 是亚烷基。

[0072] R^1 优选为具有 1 至 14 个、更优选 2 至 4 个碳原子的直链或支链亚烷基。

[0073] 作为由通式(1)表示的重复单元的具体实例,可以包

括 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 等。聚氧化烯聚合物的主链骨架可以仅由一种重复单元构成,并可以由两种以上重复单元构成。特别地,从可获得性和加工性方面来看,具有 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 作为主要重复单元的聚合物是优选的。在聚合物的主链中,可以包含氧化亚烷基之外的重复单元。在这种情况下,聚合物中的氧化亚烷基单元的总和优选不小于 80 重量%,特别优选不小于 90 重量%。

[0074] 尽管组分 A 的聚合物可以是直链聚合物或支链聚合物或其混合物,但其优选以不小于 50 重量%的比例包含直链聚合物,从而使得胶粘层会对各种材料的表面显示良好胶粘性。

[0075] 组分 A 的聚合物的分子量以数均分子量计优选为 500 至 50,000,更优选为 5,000 至 30,000。当数均分子量小于 500 时,获得的固化产物倾向于太脆,且当数均分子量超过 50,000 时,粘度不利地变得太高,从而显著降低加工性。这里的数均分子量是指通过凝胶渗透色谱 (GPC) 法获得的值。

[0076] 组分 A 的聚合物优选具有窄的分子量分布,其中重均分子量与数均分子量的比率 (M_w/M_n) 不超过 1.6; M_w/M_n 不超过 1.6 的聚合物使得组合物的粘度降低,并提供改进的加工性。因此, M_w/M_n 更优选不超过 1.5,还更优选不超过 1.4。如本文中提到的, M_w/M_n 是指通过凝胶渗透色谱 (GPC) 法获得的值。

[0077] 这里,分子量(基于聚苯乙烯)使用由东曹株式会社 (Tosoh Corporation) 制造的 GPC 装置 (HLC-8120GPC) 通过 GPC 方法来测量,其中测量条件如下。

[0078] 样品浓度:0.2 重量%(THF 溶液)

[0079] 样品注入体积:10 μl

[0080] 洗脱液:THF

[0081] 流量:0.6ml/分钟

[0082] 测量温度:40 $^{\circ}\text{C}$

[0083] 柱:样品柱 TSKgel GMH-H(S)

[0084] 检测器:差示折射计

[0085] 关于组分 A 的聚合物(在每个分子中具有至少一个烯基的聚氧化烯聚合物),烯基不受限制,但由下面示出的式(2)所表示的烯基是适合的:

[0086] 式(2): $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^2)-$

[0087] 其中 R^2 是氢或甲基。

[0088] 烯基与聚氧化烯聚合物的结合方式不受限制;例如,可以包括烯基直连键、醚键、酯键、碳酸酯键、氨基甲酸酯键、脲键等。

[0089] 作为组分 A 的聚合物的具体实例,可以包括由通式(3)表示的聚合物:

[0090] $\{\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{3a})-\text{R}^{4a}-\text{O}\}_{a_1}\text{R}^{5a}$,

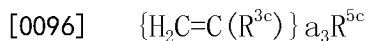
[0091] 其中 R^{3a} 是氢或甲基; R^{4a} 是任选具有 1 个或多个醚基的具有 1 至 20 个碳原子的二价烃基, R^{5a} 是聚氧化烯聚合物残基, a_1 是正整数。作为式中的 R^{4a} ,具体地,可以包括 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等;为了易于合成, $-\text{CH}_2-$ 是优选的。

[0092] 也可以包括由式(4)表示的具有酯键的聚合物:

[0093] $\{\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{3b})-\text{R}^{4b}-\text{OCO}\}_{a_2}\text{R}^{5b}$

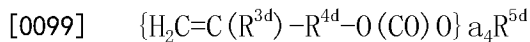
[0094] 其中 R^{3b} 、 R^{4b} 、 R^{5b} 和 a_2 分别具有与 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 和 a_1 相同的定义。

[0095] 也可以包括由式 (5) 表示的聚合物：



[0097] 其中 R^{3c} 、 R^{5c} 和 a_3 分别具有与 R^{3a} 、 R^{5a} 和 a_1 相同的定义。

[0098] 此外,也可以包括由式 (6) 表示的具有碳酸酯键的聚合物：



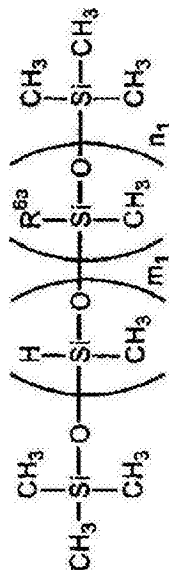
[0100] 其中 R^{3d} 、 R^{4d} 、 R^{5d} 和 a_4 分别具有与 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 和 a_1 相同的定义。

[0101] 优选的是,在组分 A 的聚合物的每个分子中存在至少 1 个、优选 1 至 5 个、更优选 1.5 至 3 个烯基。如果组分 A 的聚合物的每个分子中包含的烯基数量小于 1,则固化不充分;如果数量超过 5,则网状结构变得太致密,使得聚合物有时不能显示良好的粘附性。组分 A 的聚合物可以根据 JP-A-2003-292926 中所述的方法来合成,并且可以使用任何市售产品。

[0102] 组分 A 的聚合物的特别优选的实施方案包括末端烯丙基化的聚氧化丙烯,其中烯丙基键合至聚丙二醇的两端。

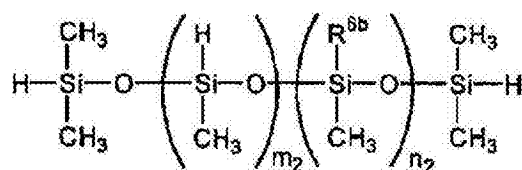
[0103] 可以使用在每个分子中平均含有两个以上氢化硅烷基的任何组分 B 化合物而没有限制,只要其是将组分 A (胶粘性聚合物) 固化并具有氢化硅烷基 (具有 Si-H 键的基团) 的固化剂即可。从原材料的获得容易性和与组分 A 的相容性的角度来看,利用有机成分改性的有机氢聚硅氧烷是特别优选的。上述利用有机成分改性的聚有机氢化硅氧烷更优选在每个分子中具有平均 2 至 8 个氢化硅烷基。聚有机氢化硅氧烷的结构的具体实例包括由例如如下等表示的线性或环状结构：

[0104]



[0105] 其中 $2 \leq m_1 + n_1 \leq 50$, $2 \leq m_1$, 并且 $0 \leq n_1$, R^{6a} 是在其主链中具有 2 至 20 个碳原子并任选包含一个或多个苯基的烃基,

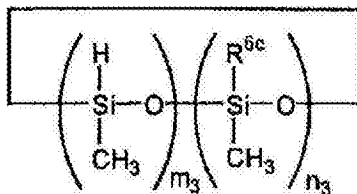
[0106]



[0107] 其中 $0 \leq m_2 + n_2 \leq 50$, $0 \leq m_2$, 并且 $0 \leq n_2$, R^{6b} 是在其主链中具有 2 至 20 个碳原子

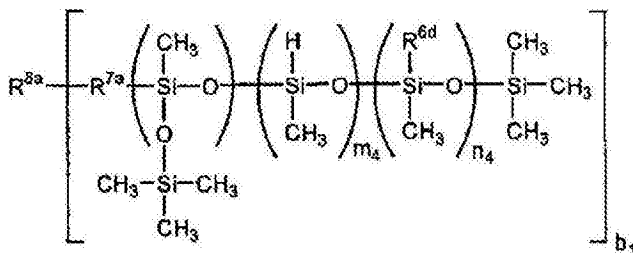
并任选包含一个或多个苯基的烃基,

[0108]



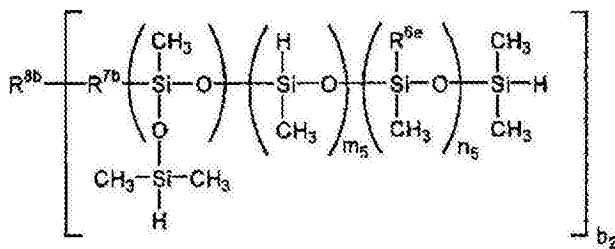
[0109] 其中 $3 \leq m_3+n_3 \leq 20$, $2 \leq m_3 \leq 19$, 并且 $0 \leq n_3 \leq 18$, R^{6c} 是在其主链中具有 2 至 20 个碳原子并任选具有一个或多个苯基的烃基, 等等; 以及由如下表示的具有两个以上这些单元的结构:

[0110]



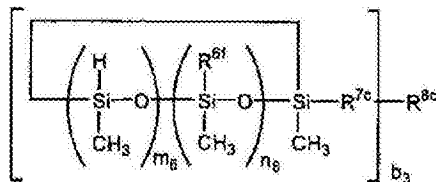
[0111] 其中 $1 \leq m_4+n_4 \leq 50$, $1 \leq m_4$, 并且 $0 \leq n_4$, R^{6d} 是在其主链中具有 2 至 20 个碳原子并任选包含一个或多个苯基的烃基, $2 \leq b_1$, R^{8a} 是二价至四价有机基团, R^{7a} 是二价有机基团, 但是根据 R^{8a} 的结构, R^{7a} 可以不存在,

[0112]



[0113] 其中 $0 \leq m_5+n_5 \leq 50$, $0 \leq m_5$, 并且 $0 \leq n_5$, R^{6e} 是在其主链中具有 2 至 20 个碳原子并任选包含一个或多个苯基的烃基, $2 \leq b_2$, R^{8b} 是二价至四价有机基团, R^{7b} 是二价有机基团, 然而根据 R^{8b} 的结构, R^{7b} 可以不存在, 或者

[0114]



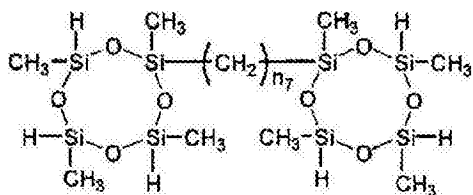
[0115] 其中 $3 \leq m_6+n_6 \leq 50$, $1 \leq m_6$, 并且 $0 \leq n_6$, R^{6f} 是在其主链中具有 2 至 20 个碳原子并任选包含一个或多个苯基的烃基, $2 \leq b_3$, R^{8c} 是二价至四价有机基团, R^{7c} 是二价有机基团, 然而根据 R^{8c} 的结构, R^{7c} 可以不存在, 等等。

[0116] 组分 B 的“在每个分子中平均含有两个以上氢化硅烷基的化合物”优选与组分 A 和组分 C 具有良好的相容性, 或者在体系中具有良好的分散稳定性。特别地, 如果整个体系的粘度低, 则使用与任何上述成分的相容性低的成分作为组分 B 有时引起相分离和固化失

败。

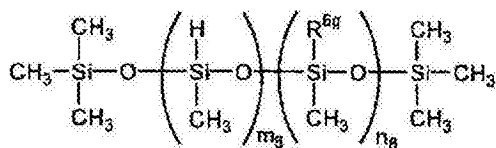
[0117] 作为与组分 A 和组分 C 的相容性相对良好或具有相对良好的分散稳定性的组分 B 的具体实例,可以包括下述组分。

[0118]



[0119] 其中 n_7 是不小于 4 且不大于 10 的整数。

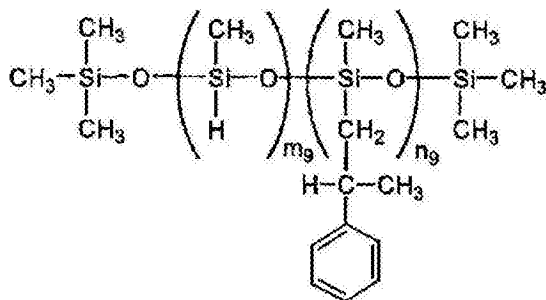
[0120]



[0121] 其中 $2 \leq m_8 \leq 10$ 且 $0 \leq n_8 \leq 5$, R^{6g} 是具有 8 个以上碳原子的烃基。

[0122] 作为组分 B 的具体优选的实例,可以包括聚甲基氢硅氧烷;为了确保与组分 A 的相容性并调节 SiH 含量,可以包括利用 α -烯烃、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、烯丙基烷基醚、烯丙基烷基酯、烯丙基苯基醚、烯丙基苯基酯等改性的化合物;作为实例,可以包括下列结构。

[0123]



[0124] 其中 $2 \leq m_9 \leq 20$ 且 $1 \leq n_9 \leq 20$ 。

[0125] 组分 B 可以通过公知的方法来合成,并且可以使用任何市售产品。

[0126] 在本发明中,组分 C“氢化硅烷化催化剂”不受限制;可以使用任选选择的一种。作为具体实例,可以包括氯铂酸;铂;由载体如氧化铝、二氧化硅或炭黑负载的固体铂;铂-乙烯基硅氧烷复合物(例如 $Pt_n(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_m$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_m$ 等);铂-膦复合物(例如 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ 等);铂-亚磷酸酯复合物(例如 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$ 等); $Pt(acac)_2$;在 Ashby 等人的美国专利 3159601 和 3159662 中描述的铂-烃偶联物;在 Lamoreaux 等人的美国专利 3220972 中描述的铂醇化物催化剂等。(在这些式中, Me 表示甲基, Bu 表示丁基, Vi 表示乙烯基, Ph 表示苯基, acac 表示乙酰丙酮化物,并且 n 和 m 各自表示整数)。

[0127] 作为铂化合物之外的催化剂的实例,可以包括 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 Rh/Al_2O_3 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等。

[0128] 这些催化剂可以单独使用,并可以以两种以上的组合使用。就催化剂活性而言,氯铂酸、铂-膦复合物、铂-乙烯基硅氧烷复合物、 $Pt(acac)_2$ 等是优选的。

[0129] 尽管组分 C 的配制量不受限制,但从确保组合物储存时间和固化产物(胶粘层)的透明性的角度来看,相对于组分 A 中的 1 摩尔烯基,所述量一般不超过 1×10^1 摩尔,优选不超过 5.3×10^2 摩尔;特别地,从固化产物(胶粘层)的透明性的角度来看,所述量更优选不超过 3.5×10^2 摩尔,特别优选不超过 1.4×10^3 摩尔。当相对于组分 A 中的 1 摩尔烯基所述量超过 1×10^1 摩尔时,最终获得的固化产物(胶粘层)可能经历变黄,并且固化产物(胶粘层)的透明性倾向于受损。当组分 C 的配制量太低时,组合物固化速度慢,固化质量倾向于不稳定;因此,所述量优选不小于 8.9×10^5 摩尔,更优选不小于 1.8×10^4 摩尔。

[0130] 通过加热将包含上述组分 A 至 C 的组合物固化。即,在使得可进行交联的氢化硅烷化催化剂(组分 C)的存在下,用组分 B(在每个分子中含有平均两个以上氢化硅烷基的化合物)的氢化硅烷基(具有 Si-H 键的基团)将组分 A(在每个分子中具有至少一个烯基的聚氧化烯聚合物)的烯基氢化硅烷化,由此完成固化。固化产物的特征在于即使在不添加或仅添加少量赋予胶粘性的树脂的情况下也显示其粘性特性(起到粘附到其他物体上的功能)的能力。其具有低活性,并且在与诸如水、金属、塑性材料等的各种物质接触时不发生反应。

[0131] 在包含组分 A-C 的组合物中,优选添加组分 A 和组分 B,使得相对于组分 A(化合物 A)的烯基,组分 B(化合物 B)的氢化硅烷基具有不小于 1 并小于 10,更优选不小于 2 并小于 8,还更优选不小于 3 并小于 6 的官能团比率。上述官能团比率不小于 10 的组合物倾向于难以充分提高胶粘层 1A 的凝胶分数。当官能团比率小于 1 时,固化产物中的交联变得太松散,并且在高温下可能难以维持性能。

[0132] (无卤素阻燃剂)

[0133] 在本发明中,可以向胶粘层 1A 中添加的无卤素阻燃剂没有特别限制,并且可以使用已知的不含卤素原子的阻燃剂如基于水合金属化合物的阻燃剂、基于无机化合物的阻燃剂、含磷阻燃剂、硅酮阻燃剂、基于氮化合物的阻燃剂、基于有机金属化合物的阻燃剂等。其中,由于能够提供阻燃性并且在抑制燃烧期间的滴落、与环境法规的相容性等方面优越,所以含磷阻燃剂是优选的。

[0134] 基于水合金属化合物的阻燃剂的实例包括氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙等。基于无机化合物的阻燃剂的实例包括锑化合物、硼酸锌、锡酸锌、钼化合物、氧化锌、硫化锌、沸石、二氧化钛、纳米填料(蒙脱土(MMT)、纳米水合金属化合物、二氧化硅)、碳纳米管、碳酸钙等。

[0135] 含磷阻燃剂的实例包括磷酸酯、芳族缩合的磷酸酯、聚磷酸铵等。磷酸酯的具体实例包括磷酸三苯酯、磷酸三甲苯基酯(TCP)、磷酸甲苯基二苯基酯(CDP)、磷酸-2-乙基己基二苯基酯、磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三正丁基酯、磷酸三(二甲苯基)酯、磷酸二甲苯基二苯基酯(XDP)等。芳族缩合的磷酸酯的具体实例包括间苯二酚双(磷酸二苯基酯)、双酚 A 双(磷酸二苯基酯)、间苯二酚双(磷酸二甲苯基酯)等。聚磷酸铵的具体实例包括聚磷酸铵(APP)、三聚氰胺改性的聚磷酸铵和涂层聚磷酸铵。这里,涂层聚磷酸铵通过用树脂对聚磷酸铵进行涂布或微包胶以增强抗水性来获得。磷酸酯、芳族缩合的磷酸酯和聚磷酸铵可以同时使用。组合使用磷酸酯和聚磷酸铵是优选的,因为通过由磷酸酯形成的焦化层的阻燃效果与由聚磷酸铵产生的不可燃气体的阻燃效果的组合,可以在固相和气相两者中都实现阻燃性。

[0136] 硅酮阻燃剂的实例包括二甲基硅酮、氨基改性的硅酮、环氧基改性的硅酮等。

[0137] 基于氮化合物的阻燃剂的实例包括受阻胺化合物、三聚氰胺氰脲酸酯、三嗪化合物、胍化合物等。

[0138] 基于有机金属化合物的阻燃剂的实例包括乙二胺四乙酸铜、全氟丁基磺酸钙等。

[0139] 可以以混合物的形式使用一种或多种无卤素阻燃剂。尽管其用量随着阻燃剂的种类而变化,但是相对于胶粘剂中的 100 重量份胶粘聚合物,其一般优选不小于 10 重量份,更优选不小于 30 重量份,特别优选不小于 50 重量份,因为可以有效地实现阻燃、由焦化层形成而导致的滴落抑制等的效果。其优选不超过 200 重量份,更优选不超过 150 重量份,更优选不超过 100 重量份,因为可以获得更优越的胶粘性能、保存性等。

[0140] (增粘树脂)

[0141] 在本发明中,压敏胶粘层 1 可以含有增粘树脂以提高衬垫对被粘物的粘附性和阻燃性。增粘树脂的实例包括萜烯增粘树脂、酚醛增粘树脂、基于松香的增粘树脂、石油增粘树脂等。可以使用一种或多种增粘树脂。

[0142] 萜烯增粘树脂的实例包括萜烯树脂如 α -蒎烯聚合物、 β -蒎烯聚合物、二戊烯聚合物等,通过对这些萜烯树脂进行改性(酚改性、芳族改性、氢化改性、烃改性等)而获得的改性萜烯树脂(例如萜烯酚树脂、苯乙烯改性的萜烯树脂、芳族改性的萜烯树脂、氢化的萜烯树脂等),等等。

[0143] 酚醛增粘树脂的实例包括各种酚(例如苯酚、间甲酚、3,5-二甲酚、对烷基苯酚、间苯二酚等)与甲醛的缩合物(例如烷基酚醛树脂、二甲苯甲醛树脂等),通过上述酚与甲醛使用碱催化剂的加成反应而获得的甲阶酚醛树脂,通过上述酚与甲醛使用酸催化剂的缩合反应而获得的酚醛清漆树脂,等等。

[0144] 基于松香的增粘树脂的实例包括未改性松香(天然松香)如松香胶、木松香、妥尔油松香等,通过氢化、歧化、聚合等对上述未改性松香进行改性而获得的改性松香(氢化松香、歧化松香和聚合松香,以及其他化学改性的松香等),各种松香衍生物等。上述松香衍生物的实例包括松香酯如通过利用醇等将改性松香(通过利用醇将未改性松香酯化而获得的松香酯化合物、氢化松香、歧化松香、聚合松香等)酯化而获得的改性松香酯化合物;通过利用不饱和脂肪酸将未改性松香或改性松香(氢化松香、歧化松香、聚合松香等)改性而获得的不饱和脂肪酸改性的松香;通过利用不饱和脂肪酸将松香酯改性而获得的不饱和脂肪酸改性的松香酯;通过对未改性松香、改性松香(氢化松香、歧化松香、聚合松香等)、不饱和脂肪酸改性的松香或不饱和脂肪酸改性的松香酯中的羧基进行还原处理而获得的松香醇;松香(特别是松香酯)如未改性松香、改性松香、各种松香衍生物等的金属盐;等等。此外,作为松香衍生物,也可以使用通过用酸催化剂将酚加成到松香(未改性松香、改性松香、各种松香衍生物等)上并对其进行热聚合等而获得的松香酚树脂。

[0145] 用于获得上述松香酯的醇的实例包括二价醇如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、新戊二醇等,三价醇如甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷等,四价醇如季戊四醇、双甘油等,六元醇如二季戊四醇等,等等。它们可以单独或以其两种以上组合使用。

[0146] 石油增粘树脂的实例包括已知的石油树脂如芳族石油树脂、脂族石油树脂、脂环族石油树脂(脂族环状石油树脂)、脂族芳族石油树脂、脂族脂环族石油树脂、氢化的石油树脂、香豆酮树脂、香豆酮茛树脂等。芳族石油树脂的具体实例包括使用一种或多种具有

8 至 10 个碳原子的含乙烯基的芳族烃（苯乙烯、邻乙烯基甲苯、间乙烯基甲苯、对乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、茛、甲基茛等）的聚合物等。作为芳族石油树脂，可以优选使用从诸如乙烯基甲苯、茛等的馏分（即“C9 石油馏分”）获得的芳族石油树脂（即“C9 基石油树脂”）。脂族石油树脂的实例包括通过使用选自具有 4 或 5 个碳原子的烯烃（例如 1-丁烯、异丁烯、1-戊烯等），二烯如丁二烯、间戊二烯、1,3-戊二烯、异戊二烯等的一种或多种而获得的聚合物等。此外，作为脂族石油树脂，可以优选使用从诸如丁二烯、间戊二烯、异戊二烯等的馏分（即“C4 石油馏分”、“C5 石油馏分”等）获得的脂族石油树脂（即“C4 基石油树脂”、“C5 基石油树脂”等）。脂环族石油树脂的实例包括通过将脂族石油树脂（即“C4 基石油树脂”、“C5 基石油树脂”等）环化和二聚、然后聚合而获得的脂环族石油树脂，环状二烯化合物（环戊二烯、二环戊二烯、亚乙基降冰片烷、二戊烯、亚乙基二环庚烯、乙烯基环庚烯、四氢茛、乙烯基环己烯、苧烯等）的聚合物或其氢化树脂，通过对上述芳族烃树脂、下列脂族芳族石油树脂等的芳环进行氢化而获得的脂环族烃树脂。脂族芳族石油树脂的实例包括苯乙烯-烯烃共聚物等。此外，作为脂族芳族石油树脂，可以使用所谓的“C5/C9 共聚石油树脂”等。

[0147] 从衬垫的阻燃性方面来看，增粘树脂优选为萘烯增粘树脂和 / 或基于松香的增粘树脂，特别优选基于松香的增粘树脂。萘烯增粘树脂和基于松香的增粘树脂容易提供作为阻燃助剂的效果。使用它们，可以更显著地提高衬垫对被粘物的粘附性和衬垫的阻燃性。萘烯增粘树脂特别优选为萘烯酚树脂，基于松香的增粘树脂特别优选为松香酯（即未改性松香、氢化松香、歧化松香或聚合松香的酯化化合物），并且松香酯优选为三价或更高价多元醇酯，特别优选四至六元多元醇酯。

[0148] 可以将一种或多种增粘树脂组合使用，且其用量没有特别限制。然而，相对于 100 重量份的胶粘剂，其优选不小于 5 重量份，更优选不小于 10 重量份，特别优选不小于 15 重量份，因为其变为碳源并作为助剂充分显示含磷阻燃剂的效果。从胶粘性能的保持、保存性、处理性能、分散性等方面来看，其优选不超过 100 重量份，更优选不超过 60 重量份，特别优选不超过 40 重量份。

[0149] 在本发明中，在需要时，压敏胶粘层 1A 可以含有各种添加剂如增塑剂，由玻璃纤维、玻璃珠、金属粉末或其他无机粉末等制成的填料，颜料，着色剂，抗氧化剂，紫外线吸收剂等。此外，可以适当添加增粘剂以进一步提高对基材片 2 的胶粘性。胶粘促进剂的实例包括各种硅烷偶联剂、环氧树脂等。其中，具有诸如环氧基团、甲基丙烯酰基、乙烯基等的官能团的硅烷偶联剂是优选的，因为它们对于胶粘性的表现有效。此外，可以与硅烷偶联剂和环氧树脂同时添加用于使甲硅烷基与环氧基发生反应的催化剂。在含有聚氧化烯胶粘剂（由含有上述组分 A-C 的组合物的固化产物组成的胶粘剂）的情况下，应考虑对产生胶粘剂的固化反应（氢化硅烷化反应）的影响来选择这种催化剂。

[0150] 当使用聚氧化烯胶粘剂（其由含有上述组分 A-C 的组合物的固化产物制成）时，其可以含有储存稳定性改进剂以改进储存稳定性。作为储存稳定性改进剂，可以使用用于本发明的组分 B 的通常称为储存稳定剂的化合物而没有限制。例如，可以适当使用包含脂族不饱和键的化合物、有机磷化合物、有机硫化合物、含氮化合物、锡化合物、有机过氧化物等。具体来说，可以包括 2-苯并噻唑基硫化物、苯并噻唑、噻唑、二甲基乙炔二羧酸酯、二乙基乙炔二羧酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、丁基羟基苯甲醚、维生素 E、2-(4-吗啉基二

硫代) 苯并噻唑、3-甲基-1-丁烯-3-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、含有炔属不饱和基团的有机硅氧烷、乙炔醇、3-甲基-1-丁基-3-醇、富马酸二烯丙基酯、马来酸二烯丙基酯、富马酸二乙酯、马来酸二甲酯、2-戊烯腈、2,3-二氯丙烯等,但是它们不被解释为限制性的。

[0151] 如图3的实施方案中所示的,当胶粘片1由具有胶粘层1A/核心膜1B/胶粘层1A的这种顺序的层压体形式的胶粘片构成时,核心膜1B的材料没有特别限制。其实例包括由选自聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等)、尼龙、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚烯烃(例如聚乙烯、聚丙烯、反应器直接制备热塑性聚烯烃(reactor TPO)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等),含氟树脂(例如聚四氟乙烯(PTFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚氟乙烯(PVF)、全氟烷氧基含氟树脂(PFA)、四氟乙烯六氟丙烯共聚物(FEP)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)等)等,金属箔,通过将上述塑料膜和金属箔等层压获得的膜等,优选为塑料膜。从衬垫的形状保持性能、对液体的密封性能(止水性能)等方面来看,核心膜优选是“无孔的”。“无孔的”是指不包括预成型膜、网布、机织布、无纺布、网等,并且是指固态膜。

[0152] 尽管核心膜1B的厚度随着膜的材料而变化,但其优选为10-70 μm ,更优选为15-50 μm 。当核心膜1B的厚度超过70 μm 时,通过将膜卷绕而获得的卷带倾向于显示不良外观。当核心膜1B的厚度小于10 μm 时,核心膜倾向于在制造步骤中显示有缺陷的粘附。

[0153] (基材片)

[0154] 作为要层压在胶粘片1的一个表面上的基材片2,优选不仅具有衬垫所需要的耐热性而且具有优越的阻水性和/或对湿气渗透的高抗性的片。一般来说,使用由含氟树脂例如聚四氟乙烯(PTFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚氟乙烯(PVF)、全氟烷氧基含氟树脂(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)等、硅酮树脂等制成的塑料片。其中含氟树脂片是优选的,聚四氟乙烯(PTFE)片是特别优选的。

[0155] 基材膜2的厚度优选为约10-500 μm ,特别优选为90-180 μm ,从而实现衬垫与被粘物的良好粘附并改进用于维护的拆离加工性。

[0156] 在本发明的衬垫中,尽管胶粘片1的厚度没有特别限制,但当如图1的实施方案的衬垫中所示,胶粘片1由单层胶粘层1A组成时,从密封性能(水平偏差吸收性、阶差遵循性等)方面来看,胶粘层1A的厚度优选为200-1400 μm ,更优选为400-1200 μm 。

[0157] 如图3的实施方案的衬垫中所示,当胶粘片1是按照胶粘层1A/核心膜1B/胶粘层1A这种顺序形成的层压胶粘片时,夹有核心膜1B的两个胶粘层1A的厚度可以相同或不同,并优选相同。从密封性能(水平偏差吸收性、阶差遵循性等)方面来看,胶粘层1A的厚度优选使得夹有核心膜1B的两个层的总厚度为200-1400 μm ,更优选为400-1200 μm 。

[0158] 特别地,当胶粘片1采取按照胶粘层1A/核心膜1B/胶粘层1A这种顺序形成的层压体形式时,可以在核心膜1的表面上(至少一个表面上)形成底涂层。底涂层没有特别限制,只要它能增强核心膜1B与胶粘层1A之间的结合力即可。其实例包括聚酯聚氨酯、氯化的烃树脂如氯化的聚丙烯等、丙烯酸类聚合物等,优选聚酯聚氨酯。尽管聚酯聚氨酯没有特别限制,但是其例如通过用多异氰酸酯化合物(双官能以上的异氰酸酯化合物)对具有两个以上羟基的聚酯进行聚氨酯改性来获得。为了提高胶粘层与核心膜之间的锚固性能,

底涂层的厚度优选为 0.1-10 μm , 更优选为 0.5-5 μm 。

[0159] 尽管本发明的衬垫厚度的总厚度没有特别限制, 但它一般优选为 300-1800 μm 。

[0160] 在本发明的衬垫中, 胶粘片 1 的制造方法没有特别限制, 并且可以使用胶粘片的通用制造方法。当使用含有丙烯酸类胶粘剂作为胶粘剂的丙烯酸类胶粘片时, 可以使用例如下述方法, 所述方法包括: 将含有用于基础聚合物主要骨架的单体、可共聚单体、自由基聚合引发剂、交联剂等的可光聚合的组合物与所需要的无卤素阻燃剂混合, 将其涂布到基材片的一个表面上以形成具有给定厚度的涂膜, 在其上粘附剥离片的剥离处理面, 对得到的产品进行紫外线辐照来推进聚合反应。当胶粘层含有增粘树脂和其他添加剂时, 可以将它们与可光聚合的组合物和无卤素阻燃剂混合在一起。

[0161] 当使用含有硅酮胶粘剂作为胶粘剂的硅酮胶粘片时, 可以使用例如下述方法, 所述方法包括: 向基材片的一个表面涂布硅酮胶粘剂, 在其上粘附剥离片的剥离处理面, 并通过加热对得到的产品进行预定的干燥。

[0162] 对于使用丙烯酸类胶粘剂制造胶粘片和使用硅酮胶粘剂制造胶粘片两者, 可以将常规剥离剂如硅酮剥离剂、含氟剥离剂等适当用于剥离片的剥离处理。

[0163] 含有聚氧化烯胶粘剂作为胶粘剂的聚氧化烯胶粘片例如通过下述方法来制造。首先, 将上述组分 A-C 和无卤素阻燃剂 (组分 D), 以及所需要的有机溶剂一起进料到具有真空功能的搅拌装置中, 并通过在真空状态下 (在真空中) 搅拌消泡以得到消泡的混合物 (组合物)。当胶粘片包含增粘树脂和其他添加剂时, 将增粘树脂和其他添加剂与上述组分 A-C 等一起添加以得到混合物 (组合物)。然后, 将消泡处理后的含有组分 A-C 的混合物 (混合物) 涂布到基材片的一个表面上以形成具有给定厚度的涂膜, 在其上粘附剥离片的剥离处理面, 并对得到的产物进行预定的热处理以固化含有组分 A-C 的混合物 (混合物)。通过在氢化硅烷化催化剂 (组分 C) 的存在下用组分 B (具有氢化硅烷基的化合物) 中的氢化硅烷基 (具有 Si-H 键的基团) 将组分 A (在 1 个分子中具有至少一个烯基的聚氧化烯聚合物) 中的烯基进行氢化硅烷化以发展交联结构来进行固化反应。

[0164] 可以将混合物涂布到例如公知的涂布装置如凹版式涂布机, 辊式涂布机如吻涂机或逗号涂布机, 压模涂布机如狭缝涂布机或喷注式涂布机, 挤压式涂布机, 幕涂机等上。关于这种情况下的热处理条件, 优选的是, 将组合物在 50 至 200 $^{\circ}\text{C}$ (优选 100 至 160 $^{\circ}\text{C}$) 下加热约 0.01 至 24 小时 (优选 0.05 至 4 小时)。作为上述具有真空功能的搅拌机, 可以使用公知的装备有真空装置的搅拌机; 具体来说, 可以包括行星式 (公转型 / 自转型) 搅拌消泡装置、装备有分散器的消泡装置等。在进行真空消泡时的压力降低程度优选不超过 10kPa, 更优选不超过 3kPa。搅拌时间也随着搅拌机的选择和流化产物的生产量而变化, 并且一般优选为约 0.5 至 2 小时。由于消泡处理, 得到的胶粘层基本上不含空隙, 并且能够实现高透明性。

[0165] 剥离剂包括硅酮型剥离处理剂、氟化物型剥离处理剂、长链烷基型剥离处理剂等, 可以将其涂布到支持表面上。其中, 硅酮型剥离处理剂是优选的。作为固化方法, 优选使用诸如紫外线辐照、电子束辐照等的固化方法。此外, 在硅酮型剥离处理剂中, 阳离子可聚合的紫外线固化的硅酮型剥离处理剂是优选的。阳离子可聚合的紫外线固化的硅酮型剥离处理剂是阳离子可聚合的硅酮 (在分子中具有环氧官能团的聚有机硅氧烷) 与𨮓盐光引发剂的混合物。其中𨮓盐光引发剂是硼光引发剂的这种试剂是特别优选的。使用其中𨮓盐光引

发剂是硼光引发剂的这种阳离子可聚合的紫外线固化的硅酮型剥离处理剂,可以获得特别良好的剥离性(模具剥离性)。阳离子可聚合的硅酮(在分子中具有环氧官能团的聚有机硅氧烷)在一个分子中具有至少两个环氧官能团,其可以是直链或支链,或它们的混合物。包含在聚有机硅氧烷中的环氧官能团的种类没有特别限制,它只需要允许通过鎓盐光引发剂来推进阳离子开环聚合。其具体实例包括 γ -缩水甘油基氧基丙基、 β -(3,4-环氧环己基)乙基、 β -(4-甲基-3,4-环氧环己基)丙基等。这种阳离子可聚合的硅酮(在分子中具有环氧官能团的聚有机硅氧烷)是市售的,并且可以使用市售产品。例如,由东芝有机硅株式会社(Toshiba Silicone Co., Ltd.)制造的UV9315、UV9430、UV9300、TPR6500、TPR6501等,由信越化学工业株式会社制造的X-62-7622、X-62-7629、X-62-7655、X-62-7660、X-62-7634A等,由荒川化学工业株式会社(Arakawa Chemical Industries, Ltd.)制造的Poly200、Poly201、RCA200、RCA250、RCA251等。

[0166] 剥离处理剂可以例如使用通用涂布装置如用于辊涂法、反转涂布法、刮刀法等装置来涂布。尽管剥离处理剂的涂布量(固体含量)没有特别限制,但其一般为约 $0.05\text{--}6\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0167] 当制造具有基材片4的衬垫时,在图4中显示的下列方法是优选的。

[0168] 首先,在基材片4的一个表面上形成胶粘层1,并将无孔的核心膜2粘附到胶粘层1上(图4(A))。

[0169] 准备剥离片7,并在剥离片7的一个表面上形成胶粘层1(图4(B))。

[0170] 将形成在上述剥离片7的一个表面上的胶粘层1A压制粘附到核心膜1B的一个表面上(未形成胶粘层的表面)(图4(C))。用于此的压制条件优选为约 $1\text{--}5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 。

[0171] 如图5(A)和图5(B)中所示,本发明的衬垫在置于两个配合表面之间以前,优选作为卷筒状产品(卷筒状态衬垫)100储存。在这种情况下,使用背面进行了剥离处理的基材片2。

[0172] 在本发明的衬垫中,通过将衬垫通常插入到两个被粘物的相对表面(即两个配合表面)之间,并将两个被粘物用螺栓连接等来将衬垫置于两个配合表面之间。

[0173] 本发明的衬垫可用于各种技术领域中的机器、仪器和结构的两个相对面的密封。例如,其可用于将各种仪器和设备安装在飞机、汽车、电动火车等的机体和车辆的外板(体)上,用于飞机、汽车、电动火车等的机体和车辆中的其中两个构件以其表面相互相对(即形成两个相对面)的方式被固定的结构,等等。特别地,由于衬垫具有高阻燃性并且不腐蚀金属,因此其作为飞机用材料特别有利。

[0174] 当使用包含聚氧化烯胶粘剂的压敏胶粘片来制造本发明的衬垫时,在将压敏胶层面粘附到被粘物上之后,胶粘力(剥离力)随着时间推移而增加。结果,可以提供更优越的密封性。此外,由于即使在长期粘附到被粘物上之后胶粘力(剥离力)也不会过度增加,因此可以容易地将衬垫从被粘物上分离以进行维护。

[0175] 使用聚氧化烯胶粘剂的压敏胶粘层在 -30°C 下显示不超过 6.0×10^5 (Pa)、优选不超过 5.5×10^5 (Pa)的剪切储能弹性模量(G')。剪切储能弹性模量(G')被称为粘弹性体的硬度的指标。由于使用聚氧化烯胶粘剂的压敏胶粘片在 -30°C 下显示不超过 6.0×10^5 (Pa)的剪切储能弹性模量(G'),并且在低温下不变成刚性,因此认为即使在低于0的温度下其也保持高柔性。考虑到时间-温度降低规律,在特定温度下的高度变形受到粘弹性体在更

低温度下的性质影响。因此,对 -30°C 下的胶粘力的讨论应该考虑到在更低温度下的粘弹性行为。本发明的衬垫中的使用聚氧化烯胶粘剂的压敏胶粘片在 -50°C 下也显示不超过 6.0×10^5 的剪切储能弹性模量。因此,认为在更低温度下的粘附稳定性非常优越。这里的“剪切储能模量 (G')”通过下述方法测量。

[0176] [剪切储能模量 (G')]

[0177] 通过在剥离片的剥离处理过的表面上形成胶粘层来制备多个样品,并将获得的胶粘层彼此粘附以得到具有约 0.5-1mm 厚度的层压体。将层压体切成直径为 7.9mm 的圆盘,并将其用于使用下列装置和条件进行测量的样品。

[0178] 测量装置:由流变科学仪器有限公司 (Rheometric Scientific Inc.) 制造的 ARES

[0179] 测量条件:测量温度为 -30°C 和 -50°C

[0180] 测量频率:1Hz (6.28 弧度 / 秒)

[0181] 下面通过参考实施例和比较例对本发明进行更详细的解释。按照下列方法进行实施例和比较例中的衬垫材料的性能评价 (试验)。

[0182] 1. 燃烧试验

[0183] 按照 UL 标准“UL-94”来进行。

[0184] 具体来说,准备 3 种样品 (长度 5 英寸 \times 宽度 1 英寸,最大厚度,最小厚度以及中间厚度),并在下列条件下进行试验。对于最大、最小和中间厚度各自准备 5 个样品,并对总共 15 个样品进行试验。

[0185] 试验气氛:空气

[0186] 燃烧:10 秒

[0187] 试验程序:在火焰接触 10 秒之后,撤去试验火焰,并记录燃烧时间和发光时间。当火在 30 秒内停止时,进行 10 秒的火焰接触。

[0188] (评价标准)

[0189] 按照 UL 标准“UL-94”对级别 (5VA、5VB、V-0、V-1、V-2、HB) 进行评价。当为 HB 以上时,标记为合格 (O)。

[0190] 2. 卤素含量

[0191] 按照 JISK0127 测量。

[0192] 检测到不小于 5ppm 卤素如 Cl、Br 等是不合格 (X),检测量小于 5ppm 是合格 (O)。

[0193] 3. 变形恢复试验 (I)

[0194] 在室温环境 (温度: $20 \pm 15^{\circ}\text{C}$, 相对湿度: $65 \pm 20\% \text{RH}$) 下,将衬垫切成将 10mm 的平坦正方形样品。使用由岛津制作所 (Shimadzu Corporation) 制造的电磁力型微型试验机 (micro servo),将样品安放在底座上,在加热至 80°C 的同时在压缩模式下施加负载对所述样品在样品厚度方向上进行压缩,以使其厚度变为所述样品在负载之前的总厚度的 75%,升起负载,在解除负载后 3 小时测量样品的总厚度,并按照下述公式计算变形恢复率:

[0195] 变形恢复率 (%) = (解除负载后 3 小时的样品总厚度 - (压缩前样品的总厚度 $\times 0.75$)) / (压缩前样品的总厚度 $\times 0.25$) $\times 100$ 。

[0196] 4. 止水试验 (恢复后的止水性能)

[0197] 将衬垫冲压成图 6(A) 中所示的具有 U 形平面的样品 S1 (宽度 10mm, 高度 148mm, 两端之间的距离 54mm)。如图 6(B) 中所示, 将样品 S 1 夹在两片铝板 12、13 之间, 并在厚度方向上压缩 25%。如图 6(C) 中所示, 将板在这种状态下在 80℃ 下静置 3 小时, 恢复到 15% 压缩, 并在室温 (温度: $20 \pm 15^\circ\text{C}$) 下静置 3 小时。然后, 如图 7 中所示, 将水供应到压缩固定在两块铝板之间的 U-形样品 S1 中高达 100mm 的高度, 在室温环境中静置 3 小时, 并将从 U-形样品内部的水泄漏量作为距离来测量。即, 测量在静置 3 小时之后水表面的高度, 并通过下式将水泄漏量计算为距离。

[0198] 水泄漏量 (mm) = 初始水表面高度 (100 (mm)) - 试验后的水表面高度 (mm)

[0199] 在图中, 标号 15 是固定两块铝板 12、13 的螺栓, 标号 14 是由铝制成的长方体隔片, 两块铝板 12、13 之间的距离通过隔片 14 的厚度来调节。

[0200] 实施例 1

[0201] 将由其中烯丙基键合到平均分子量为约 28000 的聚丙二醇的两个末端上的末端烯丙基化的聚氧化丙烯制成的热固性冷液体树脂 (由钟渊化学工业株式会社 (Kaneka Corporation) 制造, 商品名“ACX022”) (100 重量份) 与作为增粘树脂的松香季戊四醇 (10 重量份) 混合, 加热至 100℃ 并搅拌 30 分钟。在确认了混合物的透明性之后, 确认了增粘树脂在热固性冷液体树脂中的溶解。向其中添加由铂 /1, 3-二乙基四甲基二硅氧烷复合物在 2-丙醇中的溶液 (复合物浓度 3%, 由 N. E. CHEMCATCORPORATION 制造, 产品名为“3%Pt-VTS-IPA 溶液”) 制成的固化催化剂 (0.05 重量份)、由分子中平均具有 5 个氢化硅烷基的氢硅氧烷化合物 (由钟渊化学工业株式会社制造, 商品名“CR500”) 制成的固化剂 (7.65 重量份) 以及作为阻燃剂的磷酸三甲苯基酯 (TCP) (20 重量份), 并对混合物进行搅拌。之后, 在减压下将混合物消泡以除去在搅拌期间形成的气泡, 从而得到均匀的组合物。

[0202] 将上述胶粘剂组合物涂布到厚度为 20 μm 的 PTFE 片上, 使得热处理后的厚度为 500 μm , 将片在 130℃ 下热处理 10 分钟, 并在其上层压 20 μm 厚的聚丙烯膜, 从而得到第一胶粘片。

[0203] 此外, 将上述胶粘剂组合物涂布到由聚对苯二甲酸乙二醇酯膜制成的剥离片的剥离处理的表面上, 使得热处理后的厚度为 500 μm , 将所述片在 130℃ 下热处理 10 分钟, 并在其上层压由聚对苯二甲酸乙二醇酯膜制成的剥离片的剥离处理的表面, 从而得到第二胶粘片。

[0204] 将第二胶粘片的剥离片拆离以暴露出胶粘层, 并将胶粘层粘附到第一胶粘片的聚丙烯膜上, 从而总厚度为 1195 μm 的完成衬垫。

[0205] 实施例 2

[0206] 将实施例 1 的胶粘剂组合物涂布在厚度为 135 μm 的 PTFE 片上, 使得热处理后的厚度为 1000 μm , 在其上粘附聚对苯二甲酸乙二醇酯膜剥离片的剥离处理表面。将层压体在 130℃ 热处理 10 分钟以完成总厚度为 1135 μm 的衬垫。

[0207] 实施例 3

[0208] 向甲基丙烯酸月桂基酯 (100 重量份) 中添加 2, 2-二甲氧基 -1, 2-二苯基乙烷 -1-酮 (光引发剂, 由巴斯夫公司 (BASF) 制造, 商品名“IRGACURE651”) (0.05 重量份) 和 1-羟基 -环己基 -苯基酮 (光引发剂, 由巴斯夫公司制造, 商品名“IRGACURE 184”) (0.05 重量份), 将混合物供应到 4 口烧瓶中, 并通过在氮气气氛下暴露于紫外线而进行部分光聚合,

从而得到聚合率为7%的单体糊浆(部分聚合物)。单体糊浆含有分子量(Mw)为6,000,000的预聚物。将单体糊浆(100重量份)与1,6-己二醇二丙烯酸酯(商品名“NKester A-HD”,由新中村化学工业株式会社(Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.)制造)(0.08重量份)和作为阻燃剂的磷酸三甲苯基酯(TCP)(70重量份)均匀混合并消泡,从而得到可光聚合的组合物(可光固化的组合物)。在从可光聚合的组合物的制备过去24小时后,将可光聚合的组合物涂布到基材片(由三菱化学聚酯膜株式会社(Mitsubishi Chemical Polyester Film Corporation)制造,商品名为“MKF-38”,厚度:38 μm ,聚酯膜)上,使得光固化后的厚度为1.0mm,从而形成可聚合组合物。在可聚合组合物层上形成剥离片[具有用硅酮剥离剂剥离处理过的一个表面的聚酯膜(由三菱化学聚酯膜株式会社制造,商品名为“MRN-38”)],从而得到片。使用黑光灯(由东芝照明技术株式会社(Toshiba Lighting&Technology Corporation)制造)从片的两个面以5mW/cm²的照度辐照紫外线(UV),并持续足以使聚合率达到99%的时间。通过光将可聚合组合物层固化以形成粘弹性体,由此获得粘弹性体层片。

[0209] 通过紫外线计(由TOPCON TECHNOHOUSE CORPORATION制造,商品名“UVRT-1”,峰值灵敏度最大波长350nm)对紫外线的照度进行调节。

[0210] 将PET基材从上述胶粘层上剥离以暴露出胶粘层,将其粘附到135 μm 厚的PTFE片上,并将相反侧上的PET基材剥离以完成总厚度为1135 μm 的衬垫。

[0211] 比较例1

[0212] 以与实施例1中所使用的胶粘组合物中相同的方式制备胶粘组合物,不同之处在于将包含在1个分子中平均具有5个氢化硅烷基的氢硅氧烷化合物(由钟渊化学工业株式会社制造,商品名“CR500”)的固化剂的量变为5重量份。以与实施例1中相同的方式制备第一胶粘片,不同之处在于,将聚丙烯膜的厚度变为20 μm ,并且将胶粘组合物在热处理后的厚度变为400 μm 。以与实施例1中相同的方式制备第二胶粘片,不同之处在于,将胶粘剂组合物在热处理后的厚度变为400 μm 。将第二胶粘片的剥离片拆离以暴露出胶粘层,并将胶粘层粘附到第一胶粘片的聚丙烯膜上以完成总厚度为955 μm 的衬垫。

[0213] 比较例2

[0214] 将比较例1中使用的胶粘剂组合物涂布到厚度为135 μm 的PTFE片上,使得热处理后的厚度为800 μm ,在其上粘附聚对苯二甲酸乙二醇酯膜剥离片的剥离处理的表面,并将层压体在130 $^{\circ}\text{C}$ 下加热10分钟,从而完成总厚度为935 μm 的衬垫。

[0215] 比较例3

[0216] 将含有聚氨酯树脂溶液、多官能异氰酸酯和六溴环十二烷(相对于100重量份聚氨酯树脂溶液和多官能异氰酸酯组分的总量为20重量份)的组合物涂布在由聚对苯二甲酸乙二醇酯膜制成的剥离片的剥离处理过的表面上,在100 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理2分钟以形成具有1000 μm 厚度的胶粘层的胶粘片。然后,将由聚氯乙烯制成的网片(10目)施加在上述组合物的网片上,并在100 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理2分钟以形成135 μm 厚的胶粘层,由此完成总厚度为1135 μm 的衬垫。

[0217] 对在上述实施例1-3和比较例1-3中制备的各胶粘片进行上述试验。将结果显示在表1中。在材料栏中标出的数值以“重量份”计。关于胶粘层的厚度,当胶粘层仅具有一层时其是指一层的厚度,当胶粘层具有两层时其是指两层的总厚度。

[0218] 表 1

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	实施例 1	实施例 2	实施例 3	
材料	胶粘剂种类	聚氧化烯	聚氧化烯	聚氨酯	聚氧化烯	聚氧化烯	丙烯酸类	
	聚合物	100	100	100	100	100	100	
	固化剂	5	5	20	7.65	7.65	0.08	
	阻燃剂	70	70	-	70	70	70	
	核心	PP	-	氯乙烯网	PP	-	-	
	基材	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	
	评价	胶粘层	800	800	1000	1000	1000	1000
		核心膜	20	-	-	20	-	-
		基材片	135	135	135	135	135	135
		总厚度	955	935	1135	1195	1135	1135
变形恢复率(%)	28	32	20	60	60	52		
恢复后的止水性能	65	67	92.5	9.5	3.5	15		
阻燃试验	○	○	○	○	○	○		
卤素含量	○	○	×	○	○	○		

[0219]

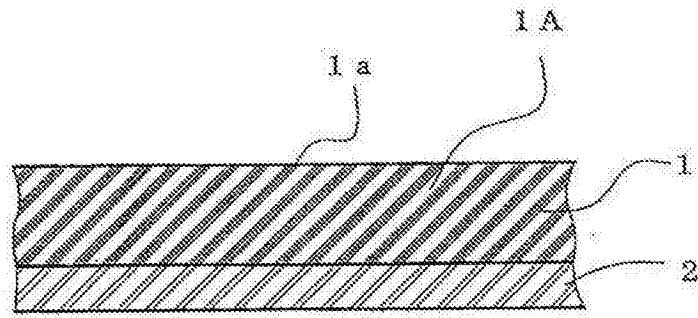


图 1

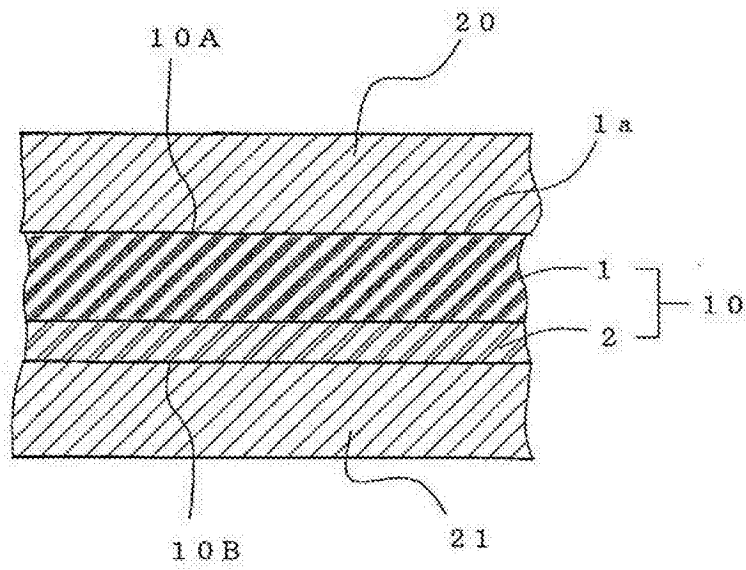


图 2

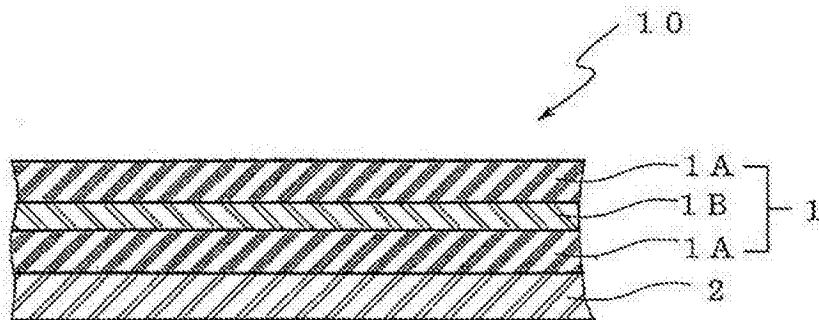


图 3

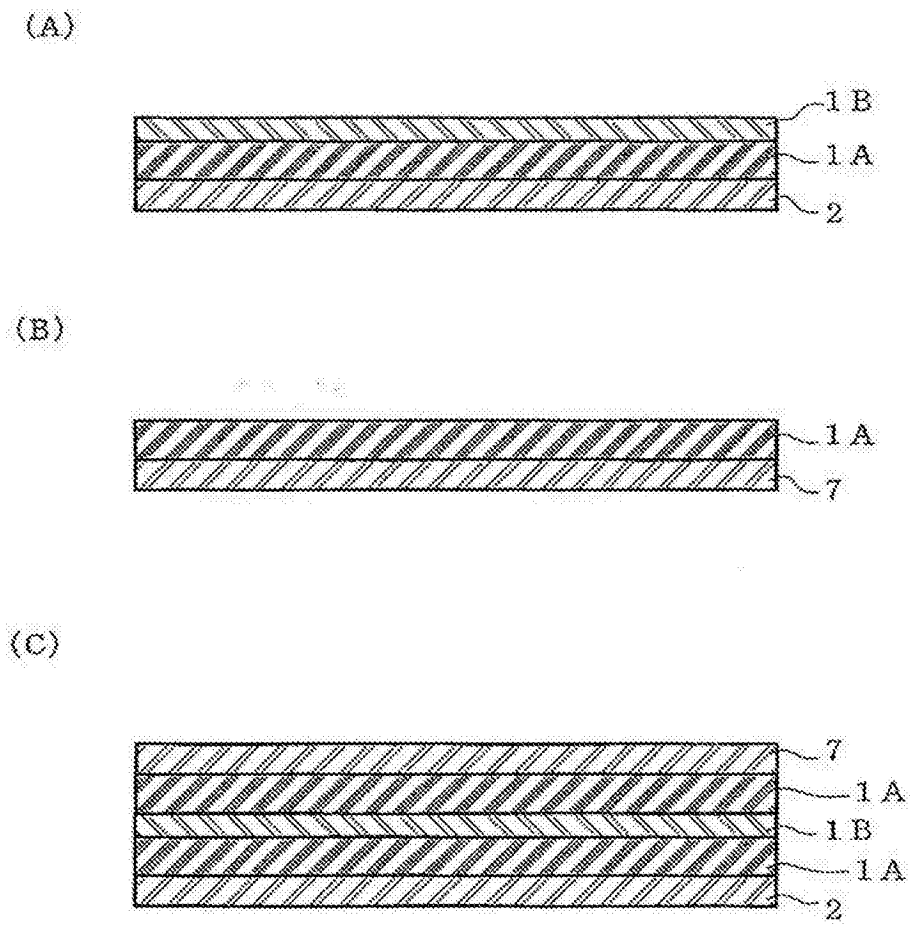


图 4

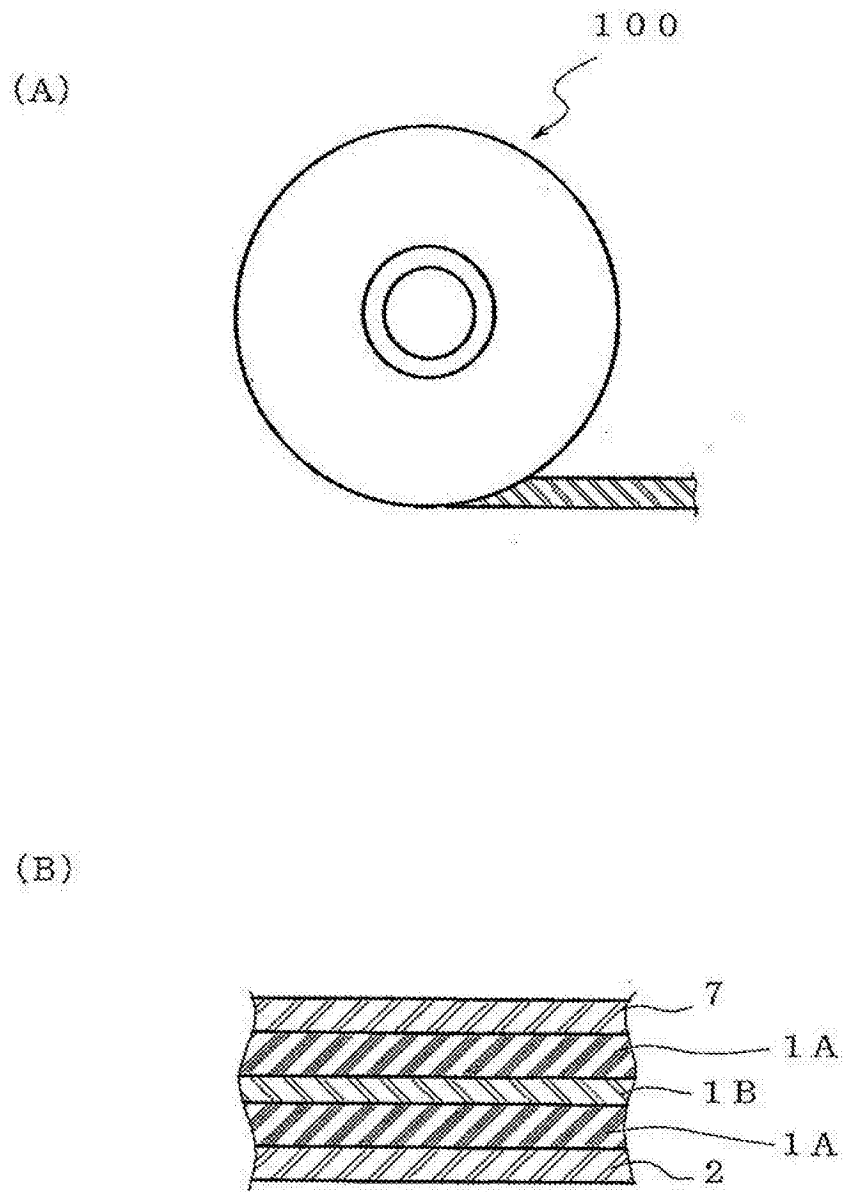


图 5

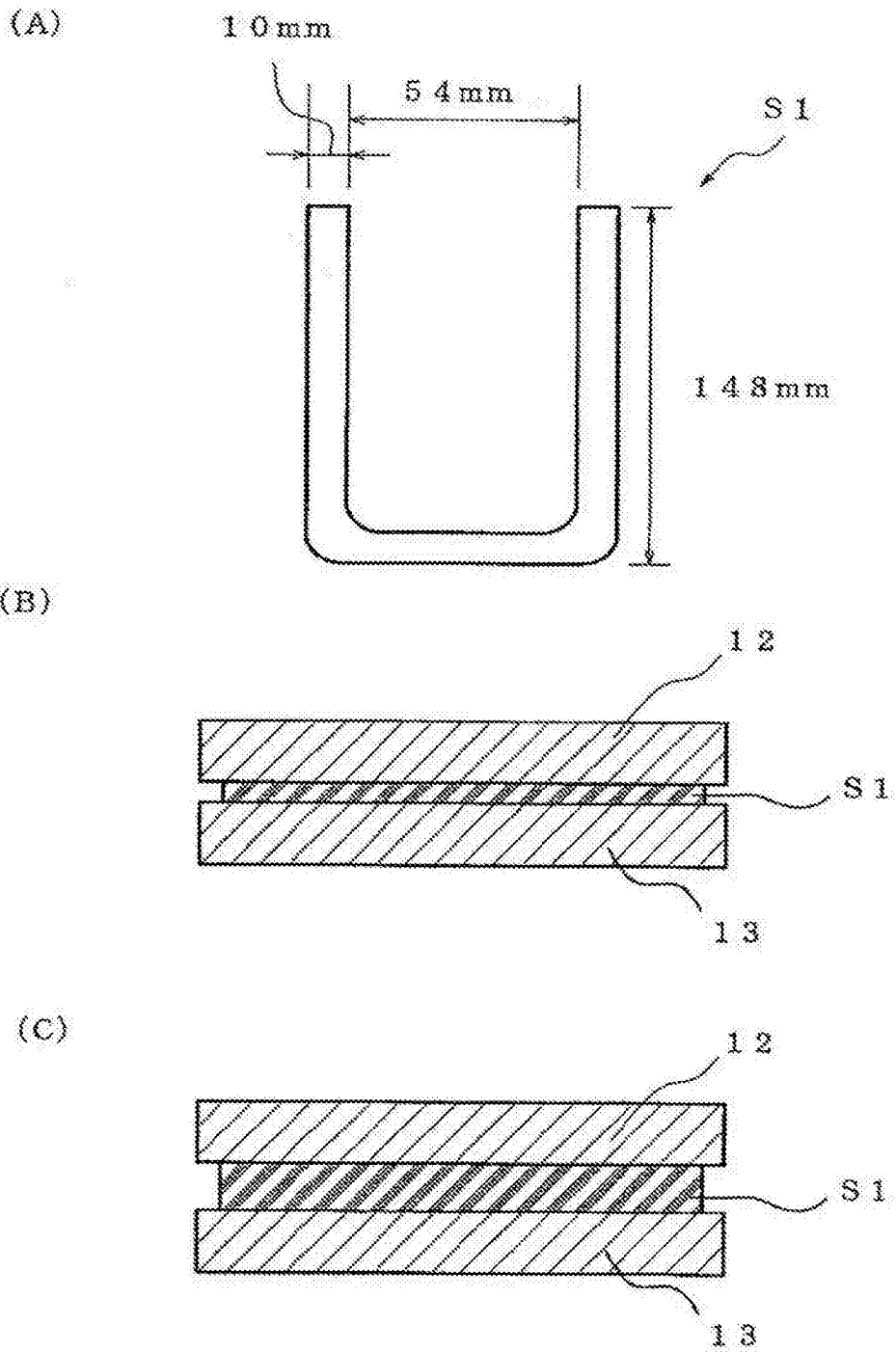


图 6

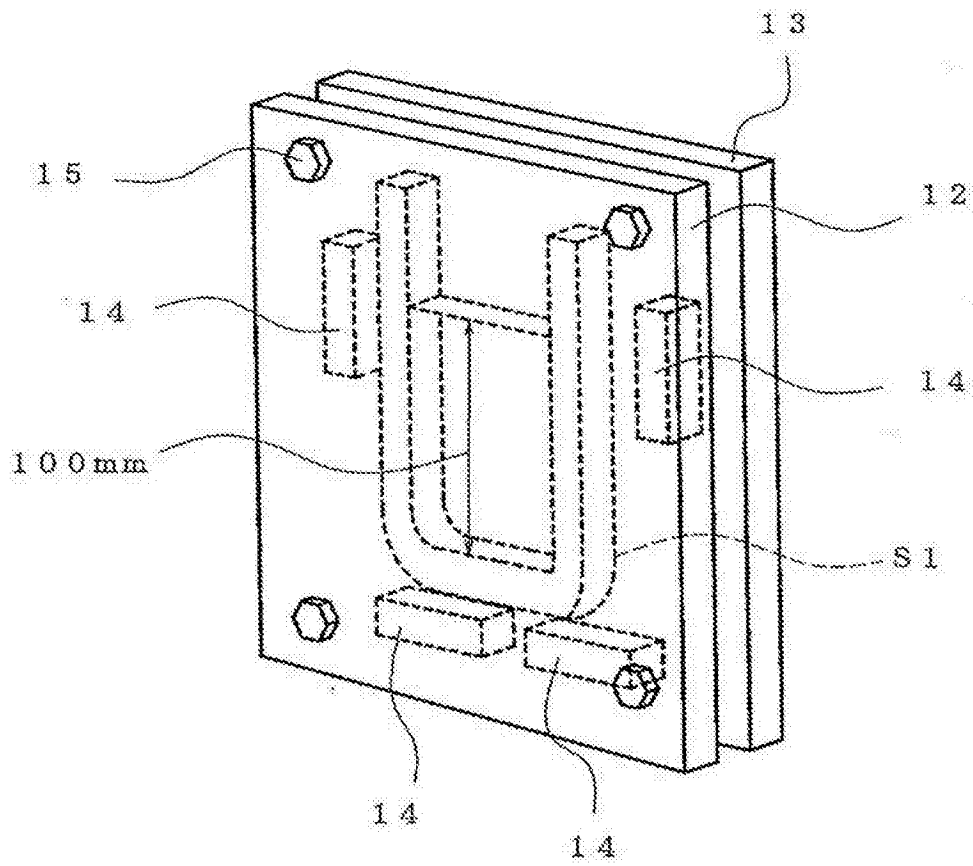


图 7