



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105518039 B

(45)授权公告日 2018.03.02

(21)申请号 201480049106.9

K·M·莱万多夫斯基

(22)申请日 2014.09.03

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 陈长会 马慧

申请公布号 CN 105518039 A

(43)申请公布日 2016.04.20

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C08F 220/06(2006.01)

61/874,670 2013.09.06 US

C08F 220/18(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 5/15(2006.01)

2016.03.04

C09J 4/06(2006.01)

C09J 133/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/US2014/053789 2014.09.03

US 2010261806 A1,2010.10.14,

(87)PCT国际申请的公布数据

WO 2011156378 A3,2011.12.15,

W02015/034864 EN 2015.03.12

CN 103030794 A,2013.04.10,

(73)专利权人 3M创新有限公司

CN 102007191 A,2011.04.06,

地址 美国明尼苏达州

US 6613857 B1,2003.09.02,

(72)发明人 C·E·利普斯科姆

审查员 李玲娟

权利要求书2页 说明书21页

(54)发明名称

酸改性的环氧化植物油和(甲基)丙烯酸类
共聚物的可固化的或经固化的组合物

(57)摘要

本发明提供了可固化的组合物和经固化的组合物,它们可包含显著量的基于植物油的可再生材料。更具体地,所述可固化的组合物包含酸改性的环氧化植物油(酸改性的EVO)和具有侧基式羧酸基团的(甲基)丙烯酸类共聚物。当所述可固化的组合物反应形成经固化的组合物时,所述酸改性的EVO(其每分子包含超过一个环氧基团)通过与侧基式羧酸基团反应而起到使所述(甲基)丙烯酸类共聚物交联的作用。如果所述(甲基)丙烯酸类共聚物为弹性体,则所述经固化的组合物可为压敏粘合剂。

1. 一种可固化的组合物,其包含:

a) 酸改性的环氧化植物油,所述酸改性的环氧化植物油包含以下物质的反应产物:1) 环氧化植物油,和2) 不含烯属不饱和基团的单官能羧酸,其中所述酸改性的环氧化植物油每分子具有超过一个环氧基团;和

b) 具有侧基式羧酸基团的(甲基)丙烯酸类共聚物,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物不含环氧基团。

2. 根据权利要求1所述的可固化的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物为弹性体材料。

3. 根据权利要求1所述的可固化的组合物,其中所述酸改性的环氧化植物油为酸改性的环氧化大豆油、酸改性的环氧化亚麻籽油、或它们的混合物。

4. 根据权利要求1所述的可固化的组合物,其中所述酸改性的环氧化植物油具有在400至1200的范围内的环氧当量。

5. 根据权利要求1所述的可固化的组合物,其中所述可固化的组合物包含基于所述(甲基)丙烯酸类共聚物和所述酸改性的环氧化植物油的总重量计40至75重量百分比的所述酸改性的环氧化植物油。

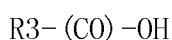
6. 根据权利要求1所述的可固化的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物由单体混合物形成,所述单体混合物包含(甲基)丙烯酸和具有单个烯属不饱和基团的非极性单体。

7. 根据权利要求6所述的可固化的组合物,其中所述单体混合物包含基于所述单体混合物中的单体的总重量计1至15重量百分比的(甲基)丙烯酸。

8. 根据权利要求1所述的可固化的组合物,其中所述酸改性的环氧化植物油每分子具有至少两个环氧基团。

9. 根据权利要求1所述的可固化的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物由反应混合物形成,所述反应混合物包含(甲基)丙烯酸和2-辛基(甲基)丙烯酸酯。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的可固化的组合物,其中所述单官能羧酸为式(III)的化合物,



(III)

其中R3为具有2至14个碳原子的直链烷基、具有2至24个碳原子的支链烷基、或不具有烯属不饱和基团的具有6至24个碳原子的烯基。

11. 一种经固化的组合物,其包含可固化的组合物的反应产物,所述可固化的组合物包含:

a) 酸改性的环氧化植物油,所述酸改性的环氧化植物油包含以下物质的反应产物:1) 环氧化植物油,和2) 不含烯属不饱和基团的单官能羧酸,其中所述酸改性的环氧化植物油每分子具有超过一个环氧基团;和

b) 具有侧基式羧酸基团的(甲基)丙烯酸类共聚物,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物不含环氧基团。

12. 根据权利要求11所述的经固化的组合物,其中所述经固化的组合物为压敏粘合剂。

13. 根据权利要求11所述的经固化的组合物,其还包含增粘剂。

14. 一种制品,其包含:

基材;和

邻近所述基材定位的经固化的组合物层,其中所述经固化的组合物包含可固化的组合物的反应产物,所述可固化的组合物包含:

a) 酸改性的环氧化植物油,所述酸改性的环氧化植物油包含以下物质的反应产物:1) 环氧化植物油,和2) 不含烯属不饱和基团的单官能羧酸,其中所述酸改性的环氧化植物油每分子具有超过一个环氧基团;和

b) 具有侧基式羧酸基团的(甲基)丙烯酸类共聚物,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物不含环氧基团。

15. 根据权利要求14所述的制品,其中所述经固化的组合物层为压敏粘合剂。

酸改性的环氧化植物油和(甲基)丙烯酸类共聚物的可固化的 或经固化的组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年9月6日提交的美国临时专利申请61/874670的权益,其公开内容全文以引用方式并入本文。

背景技术

[0003] 环氧化植物油(EVO)已用作各种聚合物组合物中的组分。例如,其已用作含聚合物材料(诸如聚(氯乙烯))的组合物中的增塑剂。又如,其已在阳离子酸催化条件下用作环氧树脂中的低玻璃化转变温度环氧化物。

[0004] 已使用多种方法来将EVO掺入到压敏粘合剂中。一种方法涉及用丙烯酸打开环氧基团以形成丙烯酸酯化的植物油,其随后与其他丙烯酸类单体共聚(例如,参见Koch等人的PCT申请公布WO 2008/144703)。另一种方法涉及使EVO与二元酸或二聚酸反应(例如,参见Kalchang等人的PCT申请公布WO 2011/156378和WO 2013/086014)。又一种方法使用环氧化的脂肪酸酯作为脂肪醇二聚物和脂肪酸二聚物的缩聚物的交联剂(例如,参见Vendamme等人的美国专利申请公布2012/0156484)。又一种方法涉及使环氧化植物油打开以形成含磷酸的二醇。使所得的二醇与环氧化植物油反应以形成交联的聚合物基体(例如,参见Sun等人的PCT申请公布WO 2012/100171)。

发明内容

[0005] 人们期望在聚合物组合物中使用可再生的材料。本发明提供了可固化的组合物和经固化的组合物,它们可包含显著量的基于植物油的可再生材料。更具体地,所述可固化的组合物包含酸改性的环氧化植物油(酸改性的EVO)和具有侧基式羧酸基团的(甲基)丙烯酸类共聚物。当所述可固化的组合物反应形成经固化的组合物时,所述酸改性的EVO(其每分子包含超过一个环氧基团)通过与侧基式羧酸基团反应而使所述(甲基)丙烯酸类共聚物交联。如果所述(甲基)丙烯酸类共聚物为弹性体,则所述经固化的组合物可为压敏粘合剂。

[0006] 在第一方面,提供了一种可固化的组合物。所述可固化的组合物,其包含:(a)酸改性的EVO,其每分子具有超过一个环氧基团,和(b)具有侧基式羧酸基团且不含环氧基团的(甲基)丙烯酸类共聚物。所述酸改性的EVO为以下物质的反应产物:(1)EVO,和(2)不含烯属不饱和基团的单官能羧酸。

[0007] 在第二方面,提供了一种经固化的组合物。所述经固化的组合物为如上所述的可固化的组合物的反应产物。

[0008] 在第三方面,提供了一种制品。所述制品包含基材和邻近所述基材定位的经固化的组合物层。所述经固化的组合物为如上所述的可固化的组合物的反应产物。

具体实施方式

[0009] 所需考虑的是在聚合物材料的制备中使用可再生的材料。即,在世界石油储备枯

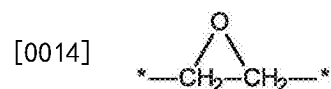
竭时,必须发现制备聚合物材料的替代材料,诸如基于植物或其他可再生资源的那些。可期望的是,用来制备某些聚合物材料的显著量的反应性材料基于可再生的材料,诸如可从植物源获得的那些。

[0010] 所提供的可固化的组合物包含为植物油衍生物的可再生的材料。该植物油衍生物为酸改性的EVO。将每分子具有超过一个基团的酸改性的EVO与含有聚合物材料的可固化的组合物混合,所述聚合物材料具有侧基式羧酸基团。更具体地,该可固化的组合物包含(a) (甲基)丙烯酸类共聚物和(b)酸改性的EVO。该(甲基)丙烯酸类共聚物具有侧基式羧酸基团且不含环氧基团。酸改性的EVO的环氧基团与(甲基)丙烯酸类共聚物的侧基式羧酸基团的反应导致(甲基)丙烯酸类共聚物的交联和经固化的组合物的形成。即,(甲基)丙烯酸的侧基式羧酸基团可使酸改性的EVO的环氧基团开环。

[0011] 如本文所用,术语“烯属不饱和”是指基团或化合物具有可进行自由基聚合反应的一价基团 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^a)-$ 。基团 R^a 通常为氢或烷基。

[0012] 如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸类”是指甲基丙烯酸类、丙烯酸类、或它们的混合物。同样,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、或它们的混合物。术语“(甲基)丙烯酸类共聚物”是指由两种或更多种单体形成的聚合物材料,其中所述单体中的超过一种具有(甲基)丙烯酰基基团,其为式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^b)-(\text{CO})-$ 的基团,其中 R^b 为氢或甲基。在许多实施例中,用于制备具有(甲基)丙烯酰基基团的(甲基)丙烯酸类共聚物的单体混合物中包含至少50重量百分比的单体。

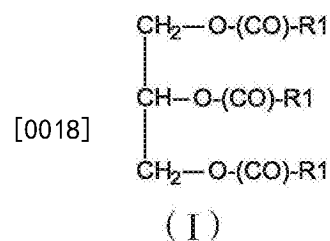
[0013] 术语“环氧化物”是指以下二价基团



[0015] 其中每个星号指示环氧基团与分子的其余部分的连接点。

[0016] 在许多实施例中,具有侧基式羧酸基团 $(-\text{CO})-\text{OH}$ 基团的(甲基)丙烯酸类共聚物为弹性体材料,并且经固化的组合物为压敏粘合剂。为了制备合适的压敏粘合剂,需要控制经固化的组合物的交联密度。如果交联密度太高,则经固化的组合物的剥离强度可能过低而不能起到压敏粘合剂的作用。降低交联密度的一种方法为在可固化的组合物中使用较少的环氧化植物油(EVO)作为交联剂。然而,这与在可固化的组合物中期望使用较多的可再生的材料相反。通过降低EVO中每分子的环氧基团数量,可在增加可固化的组合物中包含的EVO的份数的同时降低交联密度。每分子的环氧基团数量可通过使环氧基团中的一些而非全部与单官能羧酸(其为具有单个 $(-\text{CO})-\text{OH}$ 基团的化合物)反应来减少。

[0017] 酸改性的EVO为植物油衍生物。植物油通常为各种化合物(诸如单甘油酯、二甘油酯和三甘油酯)的混合物。在大多数实施例中,植物油中的多数化合物为可由式(I)表示的三甘油酯。

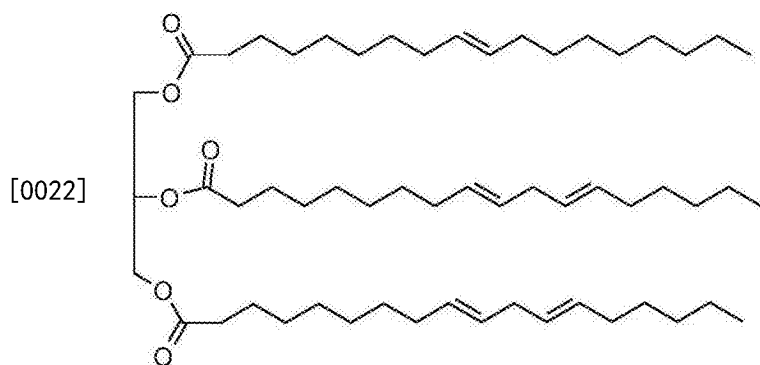


[0019] 在式(I)中,每个 R_1 基团为脂族的。尽管任一个 R_1 基团可为不饱和的(即,一个或多

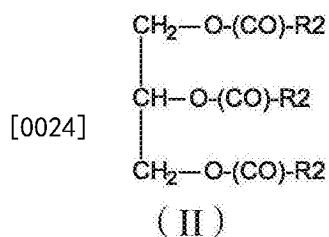
个碳-碳双键)或饱和的(即,无碳-碳双键),但式(I)的化合物通常具有至少三个碳-碳双键。即,每个R1通常为具有1个或多个双键的烯基基团或烷基基团。每个R1基团中碳-碳双键的数量通常在0至6、1至6、0至5、1至5、0至4、1至4、0至3、1至3、或0至2的范围内。总体而言,式I的化合物通常具有至少3个、至少4个、或至少5个碳-碳双键。每个R1独立地具有至少8个碳原子。例如,每个R1基团可具有至少10个碳原子、至少12个碳原子、或至少16个碳原子。每个R1独立地具有至多30个碳原子、至多24个碳原子、或至多20个碳原子。在一些实施例中,每个R1独立地具有8至24个碳原子、8至20个碳原子、8至16个碳原子、或8至12个碳原子。

[0020] 包含式(I)的三甘油酯的合适的植物油包括但不限于:大豆油、向日葵油、亚麻籽油、菜籽油、卡诺拉油、橄榄油、棕榈油、花生油、椰子油、棉籽油、红花油、芝麻油、玉米油、向日葵油、其他多不饱和的植物油、以及它们的混合物。在许多实施例中,植物油为大豆油、亚麻籽油、或它们的混合物。

[0021] 在一些具体实施例中,植物油为大豆油。尽管大豆油包含多种式(I)的化合物,但每个R1基团通常具有0至4个、1至4个、0至3个、或1至3个碳-碳双键。最常见地,每个R1基团具有1个或2个碳-碳双键。平均而言,每三甘油酯分子通常存在至少3个、至少4个、或至少5个碳-碳双键。示例性的三甘油酯可由以下结构或其他类似结构表示。



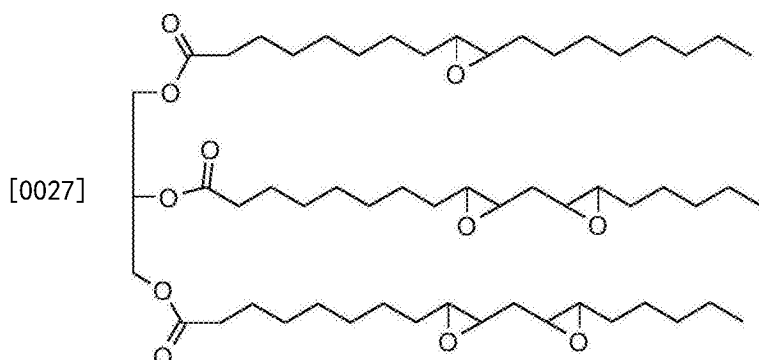
[0023] 例如,可用过氧化物来处理式(I)的植物油以形成环氧基团(即,环氧乙烷基团)。该反应进一步描述于各种参考文献中,诸如参考文献Sienel等人,环氧化物,《乌尔曼工业化学百科全书》,第13卷,第139-154页(2000)(Sienel et al., Epoxides, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.13, pages 139-154 (2000))中。碳-碳双键可被部分地或完全地环氧化。EVO可为式(II)。



[0025] 在式(II)中,每个R2基团为脂族的。通常,植物油中的所有碳-碳双键(例如,式(I)中的所有碳-碳双键)被氧化成环氧基团。每个R2基团可为不饱和的或饱和的,但通常为饱和的。每个R2基团中环氧基团的数量通常在0至6、1至6、0至5、1至5、0至4、1至4、0至3、1至3、或0至2的范围内。总体而言,式(II)的化合物通常具有至少3个、至少4个、或至少5个环氧基团。每个R2独立地具有至少8个碳原子。例如,每个R2基团中碳原子的数量可为至少10、至少12、或至少16。每个R2独立地具有至多30个碳原子、至多24个碳原子、或至多20个碳原子。在

一些实施例中,每个R2独立地具有8至24个碳原子、8至20个碳原子、8至16个碳原子、或8至12个碳原子。

[0026] 如果上文所示的示例性大豆油三甘油酯中的所有环氧基团均被氧化,则EVO可由以下结构或其他类似结构表示。环氧化大豆油(ESO)通常为饱和的。



[0028] EVO的环氧含量可由涉及克材料每摩尔环氧化物的环氧当量或环氧数量来表达。三甘油酯可具有任意所需的环氧当量,但其通常小于300、小于275、小于250、或小于225。该数量可取决于氧化过程期间未环氧化的碳-碳双键的数量。大多数可商购获得的EVO材料为环氧化大豆油或环氧化亚麻籽油。可商购获得的环氧化亚麻籽油通常具有在130至200或135至180范围内的环氧当量。可商购获得的环氧化大豆油通常具有在200至225范围内的环氧当量。

[0029] 在一些实施例中,优选的环氧化植物油为环氧化亚麻籽油、环氧化大豆油、或它们的混合物,因为这些材料是可商购获得的。示例性的环氧化亚麻籽油和环氧化大豆油包括可以商品名DEHYSOL从德国杜塞尔多夫的科尼(Cognis (Dusseldorf, Germany)),以商品名VIKOFLEX从美国宾夕法尼亚州普鲁士王的阿科玛(Arkema (King of Prussia, PA, USA)),和以商品名PLASTHALL从美国伊利诺伊州芝加哥的赫斯塔(Hallstar (Chicago, IL, USA))商购获得的那些。

[0030] 为了形成酸改性的EVO,通过与单官能羧酸化合物反应来使式(II)的化合物的环氧基团中的一些而非全部打开以形成酸改性的EVO。酸改性的EVO每分子具有超过一个环氧基团(或每分子至少两个环氧基团、或每分子超过两个环氧基团),其低于式(II)的EVO中每分子的环氧基团数量。剩余的环氧基团可与(甲基)丙烯酸类共聚物的侧基式羧基团反应。该反应使剩余的环氧基团开环并使(甲基)丙烯酸类共聚物交联。

[0031] 用于使EVO改性的单官能羧酸化合物经选择而不含烯属不饱和键。即,单官能羧酸不为可进行自由基聚合反应的单体,诸如(甲基)丙烯酸。合适的单官能羧酸通常具有式(III)。

[0032] $R3-(CO)-OH$

[0033] (III)

[0034] 式(III)中的基团R3可为脂族的、芳族的、或它们的组合。然而,在许多实施例中,R3为直链的、支链的、环状的、或它们的组合的脂族基团。基团R3通常具有至少2个、至少4个、至少6个、或至少10个碳原子且可具有至多24个或甚至更多个、至多20个、至多18个、至多16个、或至多14个碳原子。

[0035] 在一些实施例中,R3基团为具有2至14个碳原子的直链烷基基团。示例性的烷基羧

酸包括但不限于：乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一酸、十二酸（月桂酸）、十三酸和十四酸。在其他实施例中，R3基团为具有2至24个碳的支链烷基基团，诸如各种2-烷基羧酸、或具有2至24个碳原子的含1至3个碳-碳双键的烯基基团（合适的烯基基团不具有烯属不饱和基团），诸如油酸。在另外其他实施例中，R3基团为芳基基团。示例性的芳基羧酸包括但不限于：苯甲酸或其衍生物（例如，被烷基基团或不干扰羧酸与环氧基团反应的其他基团取代的苯甲酸）。

[0036] 当经固化的组合物为压敏粘合剂时，可通常优选的是，单官能羧酸在低于50℃的温度下不结晶。合适的酸通常具有式(III)，其中R3为具有2至14个碳原子的烷基基团。该烷基基团可为直链的、支链的、环状的、或它们的组合，但通常为直链的。使用在低于50℃的温度下结晶的酸会不利地影响压敏粘合剂的剥离强度。在一些可固化的组合物中，可期望的是，使用酸改性的羧酸，其为可再生的材料（例如，其从植物或植物基材料获得）。例如，可优选的是，单官能羧酸为月桂酸。

[0037] 添加至EVO的单官能羧酸的量可基于EVO的环氧当量和酸改性的EVO的所需环氧当量来确定。所添加的单官能羧酸的摩尔数小于EVO中环氧基团的摩尔数。酸改性的EVO通常具有等于至少300的环氧当量。该数量可根据原油中碳-碳双键含量而变化。环氧当量可为至少400、至少450、至少500、至少600、至少800、或至少1000且可为至多2000或甚至更高、至多1800、至多1600、至多1400、或至多1200。在一些实施例中，环氧当量在300至2000的范围内、在400至2000的范围内、或在450至1800的范围内。

[0038] 由于EVO通常为化合物的混合物，故酸改性的EVO将同样为化合物的混合物。然而，平均而言，酸改性的EVO每分子包含超过一个环氧基团、每分子至少两个环氧基团、或每分子超过两个环氧基团。在一些实施例中，可优选的是，至少80重量百分比、至少85重量百分比、或至少90重量百分比的酸改性的EVO每分子具有超过一个环氧基团或每分子至少两个环氧基团。例如，可优选的是，至少80重量百分比、至少85重量百分比、或至少90重量百分比的酸改性的EVO每分子具有超过一个环氧基团或每分子至少两个环氧基团。例如，酸改性的EVO每分子通常具有2至3个环氧基团。

[0039] 酸改性的EVO通过使单官能羧酸与EVO在升高的温度（例如，高于室温的温度，室温为大约20℃至25℃）下反应来制备。在不存在催化剂的情况下，通常在120℃至300℃范围内的温度下加热反应物。在存在合适的催化剂的情况下，反应温度可低至约80℃。即，反应温度可在80℃至300℃的范围内、在80℃至250℃的范围内、在80℃至225℃的范围内、在80℃至200℃的范围内、或在100℃至175℃的范围内。反应时间可根据所选温度和是否使用催化剂而在约30分钟至24小时之间变化。

[0040] 用于EVO的环氧基团与单官能羧酸的开环反应的合适催化剂通常为强路易斯酸。示例性的催化剂包括但不限于：叔胺、金属盐或复合物、季铵化合物、季𐝱化合物、𐝱、碱金属氢氧化物等。有关特定合适的催化剂的进一步细节提供于PCT申请公布WO 2013/086004 (Kalchang等人)中。

[0041] 可固化的组合物通常包含基于酸改性的EVO和（甲基）丙烯酸类共聚物的总重量计至少40重量百分比的酸改性的EVO。例如，酸改性的EVO的量可为至少45重量百分比、至少50重量百分比、或至少55重量百分比且可为至多75重量百分比或甚至更高、至多70重量百分比、至多65重量百分比、或至多60重量百分比。

[0042] 在可固化的组合物中与酸改性的EVO混合的(甲基)丙烯酸类共聚物通常为由单体混合物制备的共聚物,所述单体混合物包含(a)具有单个烯属不饱和基团的羧酸单体和(b)具有单个烯属不饱和基团的非极性单体。非极性单体通常具有(甲基)丙烯酰基基团。通常,选择单体混合物以提供(甲基)丙烯酸类共聚物,其为具有不超过10℃的玻璃化转变温度(Tg)的弹性体材料。例如,该Tg通常不超过0℃、不超过-10℃、不超过-20℃、或不超过-30℃。玻璃化转变温度可使用差示扫描量热计测得。

[0043] 具有单个烯属不饱和基团的羧酸单体可为例如(甲基)丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、2-羧乙基丙烯酸酯等。在许多实施例中,酸单体为(甲基)丙烯酸。在一些具体实施例中,酸单体为丙烯酸。

[0044] 羧酸单体提供了可与酸改性的EVO的剩余环氧基团反应以使(甲基)丙烯酸类共聚物交联的侧基式羧酸基团。此外,羧酸基团趋于增加(甲基)丙烯酸类共聚物与邻近层(诸如背衬层)或其他类型基材的粘附,增强经固化的组合物的内聚强度,或二者兼具。用于形成(甲基)丙烯酸类共聚物的单体混合物通常包含基于单体混合物中单体的总重量计至多15重量百分比的羧酸单体。如果使用较高量的羧酸单体,则所得的经固化的组合物通常不能起到压敏粘合剂的作用。单体混合物可包含至多12重量百分比、至多10重量百分比、至多8重量百分比、或至多5重量百分比的羧酸单体。单体混合物通常包含至少1重量百分比的羧酸单体以确保存在足够的羧酸基团(-COOH基团)用于与酸改性的EVO中剩余环氧基团反应。单体混合物通常包含至少2重量百分比、至少5重量百分比、或至少7重量百分比的羧酸单体。单体混合物中包含的羧酸单体的量通常基于单体混合物中单体的总重量计在1至15重量百分比、1至12重量百分比、3至15重量百分比、5至15重量百分比、3至12重量百分比、或7至12重量百分比的范围内。

[0045] 一些常用的含单个烯属不饱和基团的非极性单体为(甲基)丙烯酸酯,诸如烷基(甲基)丙烯酸酯、芳基(甲基)丙烯酸酯、芳基取代的烷基(甲基)丙烯酸酯、芳氧基取代的烷基(甲基)丙烯酸酯等。

[0046] 合适的烷基(甲基)丙烯酸酯通常具有含1至32个碳原子、1至20个碳原子、1至18个碳原子、1至12个碳原子、1至10个碳原子、1至6个碳原子、或1至4个碳原子的烷基基团。示例性的烷基(甲基)丙烯酸酯包括但不限于:甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、正丙基(甲基)丙烯酸酯、异丙基(甲基)丙烯酸酯、正丁基(甲基)丙烯酸酯、异丁基(甲基)丙烯酸酯、叔丁基(甲基)丙烯酸酯、正戊基(甲基)丙烯酸酯、异戊基(甲基)丙烯酸酯(即,(甲基)丙烯酸异戊酯)、3-戊基(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-1-丁基(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1-丁基(甲基)丙烯酸酯、正己基(甲基)丙烯酸酯、异己基(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-1-戊基(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1-戊基(甲基)丙烯酸酯、4-甲基-2-戊基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-1-丁基(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-1-己基(甲基)丙烯酸酯、3,5,5-三甲基-1-己基(甲基)丙烯酸酯、环己基(甲基)丙烯酸酯、3,3,5-三甲基环己基(甲基)丙烯酸酯、3-庚基(甲基)丙烯酸酯、正辛基(甲基)丙烯酸酯、异辛基(甲基)丙烯酸酯、2-辛基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-1-己基(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、正癸基(甲基)丙烯酸酯、异癸基(甲基)丙烯酸酯、3,7-二甲基-6-辛烯基(甲基)丙烯酸酯、3,7-二甲基辛基(甲基)丙烯酸酯、2-丙基庚基(甲基)丙烯酸酯、异壬基(甲基)丙烯酸酯、正十二基(甲基)丙烯酸酯(即,月桂基(甲基)丙烯酸酯)、正十三基(甲基)丙烯酸酯、异十三基(甲基)丙烯酸酯、硬脂基(甲基)丙烯酸酯、异硬脂

基(甲基)丙烯酸酯、3,7-二甲基-辛基(甲基)丙烯酸酯、1-十八基(甲基)丙烯酸酯、17-甲基-1-十七基(甲基)丙烯酸酯、1-十四基(甲基)丙烯酸酯、和二十二基(甲基)丙烯酸酯。一些示例性的支链烷基(甲基)丙烯酸酯为具有12至32个碳原子的2-烷基醇的(甲基)丙烯酸的酯,如PCT专利申请公布W0 2011/119363(Clapper等人)中所描述的。

[0047] 合适的芳基(甲基)丙烯酸酯通常具有含6至20个碳原子或6至12个碳原子的芳基基团。合适的芳基取代的烷基(甲基)丙烯酸酯通常具有含1至10个碳原子或1至6个碳原子的烷基基团以及含6至20个碳原子或6至12个碳原子的芳基基团。合适的芳氧基取代的烷基(甲基)丙烯酸酯通常具有含1至10个碳原子或1至6个碳原子的烷基基团以及含6至20个碳原子或6至12个碳原子的芳氧基基团。如本文所用,术语“芳基”是指包含至少一个芳族碳环的一价基团。芳基基团可包含稠合至或键合至芳族碳环的另外的环结构。任何另外的环结构可为饱和的、部分不饱和的、或不饱和的。如本文所用,术语“芳氧基”是指式-OAr的一价基团,其中Ar为如上文所定义的芳基基团。芳基取代的烷基(甲基)丙烯酸酯或芳氧基取代的烷基(甲基)丙烯酸酯的示例包括2-联苯基己基(甲基)丙烯酸酯、苄基(甲基)丙烯酸酯和2-苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯。示例性的芳基(甲基)丙烯酸酯为苯基(甲基)丙烯酸酯。

[0048] 除羧酸单体和非极性单体之外,单体混合物中还可包含其他任选单体,诸如各种极性单体。合适的极性单体包括含羟基基团、伯酰胺基基团、仲酰胺基基团、叔酰胺基基团、或醚基团(即,包含至少一个式-R-O-R'的亚烷基-氧基-亚烷基基团的基团,其中每个R为具有1至4个碳原子的亚烷基)的那些。极性基团可为盐的形式。例如,酸性基团可为阴离子的形式且可具有阳离子抗衡离子。在许多实施例中,阳离子抗衡离子为碱金属离子(例如,钠、钾、或锂离子)、碱土离子(例如,钙、镁、或镉离子)、铵离子、或被一个或多个烷基或芳基基团取代的铵离子。各种酰胺基基团可为阳离子的形式且可具有阴离子抗衡离子。在许多实施例中,阴离子抗衡离子为卤离子、乙酸根、甲酸根、硫酸根、磷酸根等。

[0049] 含羟基基团的示例性极性单体包括但不限于:羟烷基(甲基)丙烯酸酯(例如,2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、3-羟丙基(甲基)丙烯酸酯和4-羟丁基(甲基)丙烯酸酯)、羟烷基(甲基)丙烯酰胺(例如,2-羟乙基(甲基)丙烯酰胺或3-羟丙基(甲基)丙烯酰胺)、乙氧基化的羟乙基(甲基)丙烯酸酯(例如,可以商品名CD570、CD571和CD572从美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛(Sartomer (Exton, PA, USA))商购获得的单体)、和芳氧基取代的羟烷基(甲基)丙烯酸酯(例如,2-羟基-2-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯)。

[0050] 含伯酰胺基基团的示例性极性单体包括(甲基)丙烯酰胺。含仲酰胺基基团的示例性极性单体包括但不限于:N-烷基(甲基)丙烯酰胺,诸如N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-叔辛基(甲基)丙烯酰胺、或N-辛基(甲基)丙烯酰胺。含叔酰胺基基团的示例性极性单体包括但不限于:N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、(甲基)丙烯酰基吗啉和N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺,诸如N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二丙基(甲基)丙烯酰胺和N,N-二丁基(甲基)丙烯酰胺。

[0051] 含醚基团的示例性极性单体包括但不限于:烷氧基化的烷基(甲基)丙烯酸酯,诸如乙氧基乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯和2-乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯;和聚(亚烷基氧)(甲基)丙烯酸酯,诸如聚(亚乙基氧)(甲基)丙烯酸酯和聚(亚丙基氧)(甲基)丙烯酸酯。聚(亚烷基氧)丙烯酸酯通常被称为聚(亚烷基二醇)(甲基)丙

烯酸酯。这些单体可具有任何合适端基,诸如羟基基团或烷氧基基团。例如,当端基为甲氧基基团时,所述单体可被称为甲氧基聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯。

[0052] 可包含可与第一单体混合物中的单体相容(例如,可与其混溶)的任何其他单体。其他单体的示例包括各种芳基(甲基)丙烯酸酯(例如,苯基(甲基)丙烯酸酯)、乙烯基醚、乙烯基酯(例如,乙烯基乙酸酯)、烯属单体(例如,乙烯、丙烯或丁烯)、苯乙烯、苯乙烯衍生物(例如, α -甲基苯乙烯)等。单体混合物通常不包含含多个烯属不饱和键的单体。

[0053] 在许多实施例中,单体混合物包含1至15重量百分比的羧酸单体和85至99重量百分比的非极性单体。例如,单体混合物可包含3至15重量百分比的羧酸单体和85至97重量百分比的非极性单体、3至12重量百分比的羧酸单体和88至97重量百分比的非极性单体、或5至15重量百分比的羧酸单体和85至95重量百分比的非极性单体。

[0054] 在其他实施例中,除羧酸单体和非极性单体之外,单体混合物还包含其他任选单体。这些其他任选单体可为上文所述那些中的任一种。用于此类实施例的单体混合物可包含1至15重量百分比的羧酸单体、1至25重量百分比的任选单体、和60至98重量百分比的极性单体。

[0055] 在一些更具体的实施例中,(甲基)丙烯酸类共聚物由基于或可基于可再生材料的单体制备。例如,羧酸单体可为(甲基)丙烯酸,其可为植物基材料。更具体地,可将衍生自大豆油或其他三甘油酯油的水解的甘油转化成(甲基)丙烯酸。另选地,可通过玉米淀粉的酶解产生葡萄糖以形成乳酸。然后可将乳酸脱水成(甲基)丙烯酸。在又一种方法中,葡萄糖可生物发酵成作为中间体的3-羟丙酸。该中间体可脱水以形成(甲基)丙烯酸。此外,非极性单体可衍生自植物基材料。这些包括例如2-辛醇的(甲基)丙烯酸酯(例如,参见美国专利7,385,020 (Anderson等人))。

[0056] 除单体混合物之外,用于制备(甲基)丙烯酸类共聚物的反应混合物通常还包含自由基引发剂以引起单体的聚合。自由基引发剂可为光引发剂或热引发剂。合适的热引发剂包括:各种偶氮化合物,诸如可以商品名VAZO从美国特拉华州威明顿的杜邦公司(E.I. DuPont de Nemours Co. (Wilmington, DE, USA))商购获得的那些,包括VAZO 67(其为2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈))、VAZO 64(其为2,2'-偶氮双(异丁腈)且其可被称为AIBN)、VAZO 52(其为2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈))、和VAZO 88(其为1,1'-偶氮双(环己烷甲腈));各种过氧化物,诸如苯甲酰基过氧化物、环己烷过氧化物、月桂酰基过氧化物、二-叔戊基过氧化物、叔丁基过氧基苯甲酸酯、二-枯基过氧化物、和可以商品名LUPERSOL(例如,LUPERSOL 101(其为2,5-双(叔丁基过氧基)-2,5-二甲基己烷)和LUPERSOL 130(其为2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧基)-3-己炔))从宾夕法尼亚州费城的阿托菲纳化学公司(Atofina Chemical, Inc. (Philadelphia, PA))商购获得的过氧化物;各种氢过氧化物,诸如叔戊基氢过氧化物和叔丁基氢过氧化物;以及它们的混合物。

[0057] 在许多实施例中,使用了光引发剂。一些示例性的光引发剂为安息香醚(例如,安息香甲醚或安息香异丙醚)或取代的安息香醚(例如,茴香偶姻甲醚)。其他示例性的光引发剂为取代的苯乙酮,诸如2,2-二乙氧基苯乙酮或2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(可以商品名IRGACURE 651从美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corp. (Florham Park, NJ, USA))或以商品名ESACURE KB-1从美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛(Sartomer (Exton, PA, USA))商购获得)。另外其他示例性的光引发剂为取代的 α -酮醇(诸如2-甲基-2-

羟基苯丙酮)、芳族磺酰氯(诸如2-萘磺酰氯)、和光活性肟(诸如1-苯基-1,2-丙二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟)。其他合适的光引发剂包括例如,1-羟基环己基苯基酮(可以商品名IRGACURE 184商购获得)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(可以商品名IRGACURE 819商购获得)、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(可以商品名IRGACURE 2959商购获得)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁酮(可以商品名IRGACURE 369商购获得)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮(可以商品名IRGACURE 907商购获得)、和2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(可以商品名DAROCUR 1173从巴斯夫公司(BASF Corp.)商购获得)。

[0058] 所述反应混合物还可任选地包含链转移剂以控制所得(甲基)丙烯酸类共聚物的分子量。可用的链转移剂的示例包括但不限于:四溴化碳、醇(例如,乙醇和异丙醇)、硫醇或硫醚(例如,月桂基硫醇、丁基硫醇、乙硫醇、巯基乙酸异辛酯、巯基乙酸-2-乙基己酯、巯基丙酸-2-乙基己酯、和双巯基乙酸乙二醇酯)、以及它们的混合物。如果使用,则反应混合物可包含基于单体的总重量计至多0.5重量百分比的链转移剂。例如,第一反应混合物可包含0.005至0.5重量百分比、0.01至0.5重量百分比、0.01至0.2重量百分比、或0.01至0.1重量百分比的链转移剂。

[0059] 形成(甲基)丙烯酸类共聚物的反应混合物的聚合可在存在有机溶剂的情况下或在不存在有机溶剂的情况下发生。如果反应混合物中包含有机溶剂,则所述量通常选择成提供期望的粘度。合适的有机溶剂的示例包括但不限于:甲醇、四氢呋喃、乙醇、异丙醇、庚烷、丙酮、甲基乙基酮、甲基乙酸酯、乙基乙酸酯、甲苯、二甲苯、和乙二醇烷基醚。这些溶剂可单独使用或作为混合物使用。在一些实施例中,聚合发生在含较少或不存在有机溶剂的情况下。

[0060] (甲基)丙烯酸类共聚物可通过多种常规自由基聚合方法来制备,该方法包括溶液聚合、本体聚合(即,含少量或不含溶剂)、分散聚合、乳液聚合、以及悬浮聚合方法。所用的具体方法可受最终压敏粘合剂组合物的用途的影响。

[0061] 在制备(甲基)丙烯酸类共聚物的一个方法中,形成单体混合物并在有机溶剂存在的情况下将其与热引发剂混合。通常添加有机溶剂以允许反应混合物的组分有效混合并提供足够低的粘度以用于将聚合物材料从反应容器轻易地移出。通常用氮吹扫反应混合物且随后密封在反应容器内。可将反应容器置于水浴中或通过任何合适的手段将其在50℃至100℃范围内的温度下加热至多24小时或更久。

[0062] 当期望使反应混合物中所使用的有机溶剂的量最小化时,可在已被吹扫移除氧的热塑性小袋中制备(甲基)丙烯酸类共聚物。该方法进一步描述于美国专利5,804,610(Hamer等人)和6,294,249(Hamer等人)。

[0063] 该聚合反应的所得产物为(甲基)丙烯酸类共聚物,其为无规共聚物。该聚合物材料通常具有等于至少100,000道尔顿、至少200,000道尔顿、至少300,000道尔顿、至少400,000道尔顿、至少500,000道尔顿、或至少600,000道尔顿的重均分子量。所述重均分子量可为至多2,000,000道尔顿、至多1,500,000道尔顿、或至多1,000,000道尔顿。所述重均分子量可变化,例如,通过改变第一反应混合物中包含的链转移剂的量。

[0064] 可固化的组合物通常包含至多60重量百分比的(甲基)丙烯酸类共聚物或甚至更大量。在许多实施例中,期望使可固化组合物中包含的可再生材料的量最大化。如果使用可

再生的单体(诸如(甲基)丙烯酸和2-辛基(甲基)丙烯酸酯)来制备(甲基)丙烯酸类共聚物,则可固化的组合物中可包含较大量的(甲基)丙烯酸类共聚物。可固化的组合物通常包含25至60重量百分比、25至55重量百分比、25至50重量百分比、或30至50重量百分比的(甲基)丙烯酸类共聚物。(甲基)丙烯酸类共聚物的量是基于(甲基)丙烯酸类共聚物和酸改性的EVO的总重量计的。

[0065] 在一些实施例中,可固化的组合物包含基于酸改性的EVO和(甲基)丙烯酸类共聚物的总重量计40至75重量百分比的酸改性的EVO和25至60重量百分比的(甲基)丙烯酸类共聚物。例如,可固化的组合物可包含45至75重量百分比的酸改性的EVO和25至55重量百分比的(甲基)丙烯酸类共聚物,50至75重量百分比的酸改性的EVO和25至50重量百分比的(甲基)丙烯酸类共聚物、或50至70重量百分比的酸改性的EVO和30至50重量百分比的(甲基)丙烯酸类共聚物。

[0066] 可固化的组合物可包含任选的催化剂。如果添加催化剂,则可降低固化温度。固化温度是指用于利用(甲基)丙烯酸类共聚物的侧基式羧基团使酸改性的EVO的环氧基团开环的反应温度。合适的催化剂往往为强路易斯酸(诸如上文所述的那些)以利用含单官能羧酸打开环氧环。所述催化剂的量基于(甲基)丙烯酸类共聚物和酸改性的EVO的总重量计通常小于1重量百分比、小于0.5重量百分比、小于0.3重量百分比、小于0.2重量百分比、小于0.1重量百分比、小于0.05重量百分比、或小于0.01重量百分比。

[0067] 可固化的组合物中可包含其他任选组分。当经固化的组合物为压敏粘合剂时,可添加增粘剂(即,增粘试剂或增粘树脂)以改变T_g、改变储能模量、以及改变压敏粘合剂的粘着性。通常,选择增粘剂以可与弹性体材料混溶。可添加固体或液体增粘剂。固体增粘剂通常具有10,000克每摩尔或更小的数均分子量(M_n)和高于约70℃的软化点。液体增粘剂为具有约0℃至约70℃的软化点的粘性材料。

[0068] 合适的增粘树脂包括:松香树脂,诸如松香酸及其衍生物(例如,松香酯);萜烯树脂,诸如多萜(例如, α -蒎烯基树脂, β -蒎烯基树脂、和柠檬烯基树脂)和芳族改性的多萜树脂(例如,酚改性的多萜树脂);香豆酮-茛树脂;和石油基烃树脂,诸如C₅基烃树脂、C₉基烃树脂、C₅/C₉基烃树脂、和二环戊二烯基树脂。这些增粘树脂(如果添加)可被氢化以降低它们的颜色对压敏粘合剂组合物的影响。如果需要,可使用各种增粘剂的组合。

[0069] 在许多实施例中,增粘剂为松香酯或包含松香酯。

[0070] 松香酯增粘剂为各种松香酸和醇的反应产物。

[0071] 这些包括但不限于:松香酸的甲基酯、松香酸的三乙二醇酯、松香酸的甘油酯、和松香酸的季戊四醇酯。这些松香酯可被部分地或完全地氢化以改善稳定性并减少它们的颜色对压敏粘合剂组合物的影响。松香树脂增粘剂可例如以商品名PERMALYN、STAYBELITE、和FORAL从美国田纳西州金斯波特的伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company (Kingsport, TN, USA))以及以商品名NUROZ和NUTAC从英国伦敦的纽波特工业(Newport Industries (London, England))商购获得。完全氢化的松香树脂可例如以商品名FORAL AX-E从伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company)商购获得。部分氢化的松香树脂可例如以商品名STAYBELITE-E从伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company)商购获得。

[0072] 烃树脂增粘剂可由各种石油基原料制备。这些原料可为脂族烃(主要为C₅单体,并且存在一些其他单体,诸如反式-1,3-戊二烯、顺式-1,3-戊二烯、2-甲基-2-丁烯、二环戊二

烯、环戊二烯和环戊烯的混合物)、芳族烃(主要为C9单体,并且存在一些其他单体,诸如乙烯基甲苯、二环戊二烯、茚、甲基苯乙烯、苯乙烯和甲基茚的混合物)、或它们的混合物。衍生自C5单体的增粘剂被称为C5基烃树脂,而衍生自C9单体的那些被称为C9基烃树脂。一些增粘剂衍生自C5和C9单体的混合物,或者是C5基烃增粘剂和C9基烃增粘剂的共混物。这些增粘剂可被称为C5/C9基烃增粘剂。这些树脂中的任一种可被部分地或完全地氢化以改善它们的颜色和热稳定性。

[0073] C5基烃树脂可以商品名PICCOTAC和EASTOTAC从伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company),以商品名WINGTACK从美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的克雷威利公司(Cray Valley (Exton,PA,USA)),以商品名NEVTAC LX从美国宾夕法尼亚州匹兹堡的内维尔化学公司(NeVille Chemical Company (Pittsburg,PA,USA)),以及以商品名HIKOREZ从南韩的科隆工业公司(Kolon Industries,Inc. (South Korea))商购获得。具有各种氢化程度的C5基烃树脂可以商品名EASTOTACK从伊士曼化学(Eastman Chemical)商购获得。

[0074] C9基烃树脂可以商品名PICCO、KRISTLEX、PLASTOLYN和PICCOTAC以及ENDEX从伊士曼化学公司(Eastman Chemical Company),以商品名NORSOLENE从美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的克雷威利公司(Cray Valley (Exton,PA,USA)),以商品名NOVAREZ从比利时的罗格斯公司(Rueters N.V. (Belgium)),以及以商品名HIKOTAC从南韩的科隆工业公司(Kolon Industries,Inc. (South Korea))商购获得。这些树脂可被部分地或完全地氢化。在氢化之前,C9基烃树脂通常具有约40百分比的芳香物,如通过质子核磁共振测得。氢化的C9基烃树脂可例如以商品名REGALITE和REGALREZ从伊士曼化学(Eastman Chemical)商购获得,其为50至100百分比(例如,50百分比、70百分比、90百分比和100百分比)氢化的。部分地氢化的树脂通常具有一些芳族环。各种C5/C9基烃增粘剂可以商品名ARKON从德国的荒川公司(Arakawa (Germany)),以商品名QUINTONE从日本的隼南公司(Zeon Corporation (Japan)),以商品名ESCOREZ从德克萨斯州休斯敦的埃克森美孚化学公司(Exxon Mobile Chemical (Houston,TX)),以及以商品名NURES或HREZ从英国伦敦的纽波特工业(Newport Industries (London,England))商购获得。

[0075] 液体增粘剂通常为多萜。合适的液体多萜增粘剂可以商品名ZONAREZ A25从美国佛罗里达州杰克逊维尔的亚利桑那化学公司(Arizona Chemical Co. (Jacksonville,FL, USA))商购获得。

[0076] 所述增粘剂中的任一种可以任何合适的量使用。在一些实施例中,可期望的是,包含基于(甲基)丙烯酸类共聚物和酸改性的EVO的总重量计至多60重量百分比、至多50重量百分比、至多40重量百分比、或至多30重量百分比的增粘剂。例如,增粘剂可以基于甲基丙烯酸类共聚物和酸改性的EVO的总重量计0至60重量百分比、1至60重量百分比、0至50重量百分比、1至50重量百分比、0至40重量百分比、1至40重量百分比、0至30重量百分比、1至30重量百分比、0至20重量百分比、或1至20重量百分比范围内的量存在。

[0077] 一些可固化的组合物可包含一种或多种增塑剂。通常,选择增塑剂以可与组合物中其他组分(诸如(甲基)丙烯酸类共聚物、酸改性的EVO和任何任选的增粘剂)相容(即,可与其混溶)。合适的增塑剂包括但不限于:各种聚环氧烷(例如,聚环氧乙烷或环氧丙烷)、己二酸酯、甲酸酯、磷酸酯、苯甲酸酯、邻苯二甲酸酯、磺酰胺和环烷油。所述增塑剂可以任何所需量使用,诸如基于(甲基)丙烯酸化合物和酸改性的EVO的总重量计在0至100重量百分

比的范围内或在1至100重量百分比的范围内。例如,所述增塑剂基于(甲基)丙烯酸类共聚物和酸改性的EVO的总重量计可在0至50重量百分比、5至50重量百分比、1至25重量百分比、5至25重量百分比、或1至10重量百分比的范围内。

[0078] 所述可固化的组合物还可包含其他任选组分,诸如例如,颜料、玻璃珠、聚合物珠(例如,可膨胀珠或已膨胀珠)、疏水性或亲水性二氧化硅、碳酸钙、纤维(例如,玻璃、聚合物材料、陶瓷材料、或它们的混合物)、发泡剂、阻燃剂、氧化剂和稳定剂。这些任选组分可以足以获得可固化的组合物(诸如压敏粘合剂)的具体用途所需特性的任何量添加。

[0079] 可固化的组合物中可包含有机溶剂。合适的溶剂为可溶解酸改性的EVO和(甲基)丙烯酸类共聚物二者的那些。合适的溶剂包括但不限于:甲醇、四氢呋喃、乙醇、异丙醇、庚烷、丙酮、甲基乙基酮、甲基乙酸酯、乙基乙酸酯、甲苯、二甲苯、和乙二醇烷基醚。有机溶剂的量通常通过各种组分的溶解度和可固化的组合物的所需粘度来确定。所述可固化的组合物的固体基于可固化的组合物的总重量计通常在20至80重量百分比、30至70重量百分比的范围内、在40至60重量百分比的范围内、或在45至55重量百分比的范围内。

[0080] 在另一方面,提供了一种制品,其包含基材和邻近所述基材定位的经固化的组合物层。经固化的组合物为可固化的组合物的反应产物。

[0081] 可固化的组合物通常以层的形式邻近基材施加以提供制品。如本文所用,术语“邻近”是指第一层靠近第二层定位。第一层和第二层可接触或可借助另一层而彼此分离。例如,如果基材接触可固化的组合物层或借助另一层(诸如增加可固化的组合物与基材粘附的底漆层或表面改性层)与可固化的组合物层分离,则基材可邻近可固化的组合物定位。可固化的组合物通常以涂层形式施加至基材的主表面,并且所述制品为涂布有可固化的组合物的基材。

[0082] 可使用修改成适于具体基材的任何常规涂布技术将可固化的组合物施加至基材。例如,可通过诸如辊涂、流涂、浸涂、旋涂、喷涂、刮涂和模涂的方法将可固化的组合物施加至多种固体基材。这些各种涂布方法允许可固化的组合物以不同厚度置于基材上,从而使所形成的制品得到更广泛的使用。

[0083] 经固化的组合物由可固化的组合物通过使(甲基)丙烯酸类共聚物的侧基式羧酸基团与酸改性的EVO的环氧基团反应而形成。如上针对EVO的环氧基团与单官能羧酸的开环所述,交联(即,固化)反应发生在高温下。在不存在催化剂的情况下,通常将反应物在120℃至300℃范围内的温度下加热。在存在合适的催化剂的情况下,反应温度可低至约80℃。即,反应温度可在80℃至300℃的范围内、在80℃至250℃的范围内、在80℃至225℃的范围内、在80℃至200℃的范围内、或在100℃至175℃的范围内。反应时间可根据所选温度和是否使用催化剂而在约30分钟至24小时之间变化。

[0084] 一个或多个经固化的组合物层可使用任何合适的厚度。在许多实施例中,每个经固化的组合物层具有不超过20密尔(500微米)、不超过10密尔(250微米)、不超过5密尔(125微米)、不超过4密尔(100微米)、不超过3密尔(75微米)、或不超过2密尔(50微米)的厚度。压敏粘合剂层的厚度通常为至少0.5密尔(12.5微米)或至少1密尔(25微米)。例如,厚度可在0.5密尔(2.5微米)至20密尔(500微米)的范围内、在0.5密尔(5微米)至10密尔(250微米)的范围内、在0.5密尔(12.5微米)至5密尔(125微米)的范围内、在1密尔(25微米)至3密尔(75微米)的范围内、或在1密尔(25微米)至2密尔(50微米)的范围内。

[0085] 如果可固化的组合物在施加至基材之后固化,则基材需要在可承受用于固化的温度的材料中选择。典型的基材包括由玻璃、陶瓷材料、金属和金属合金(诸如不锈钢)、聚合物材料以及隔离衬件制备的那些。其他合适的基材的示例包括但不限于:金属或金属氧化物涂布的聚合物材料、金属或金属氧化物涂布的玻璃等。基材可为刚性的或柔性的、有色的或无色的、以及透明的或不透明的。基材可具有光滑表面或可具有微折叠的表面。

[0086] 通常选择用于基材的合适聚合物材料,使得它们在固化温度下不变形、收缩、或翘曲。一些示例性的聚合物基材包括但不限于:聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚酯(诸如聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯和各种脂族聚酯诸如某些聚乳酸(例如,具有增强耐温性的含聚乳酸的聚合物))、乙酸纤维素、三乙酸纤维素、乙基纤维素、纤维素、乙酸纤维素等。聚合物材料可为膜、泡沫、织造网或非织造网、模制部件等的形式。在一些实施例中,可期望的是,选择由可再生的材料制备的基材。

[0087] 在将可固化的组合物沉积在基材上之前,可期望的是,处理所述基材的表面以改善粘附性。此类处理通常基于可固化的组合物中材料的性质和基材的性质进行选择,并且包括底漆和表面改性(例如,电晕处理和表面磨蚀)。

[0088] 另选地,可在隔离衬件上将可固化的组合物沉积并固化。随后可将所得的经固化的组合物转移至任何所需基材。选择隔离衬件,使得其能承受高固化温度而不变形、收缩、或翘曲。

[0089] 在许多实施例中,经固化的组合物层为压敏粘合剂层。所述制品可具有单个压敏粘合剂层或可具有多个压敏粘合剂层。这些制品中的任一个可包含单个基材或可具有多个基材。任何具体基材可为单层材料或可具有多层构造。

[0090] 所述制品可为常规制品,诸如标签、胶带、标牌、覆盖件、标记指标、显示部件、触摸板、装饰板等。也可设想具有微折叠表面的柔性背衬材料。

[0091] 提供了多个实施例,所述实施例包括可固化的组合物、经固化的组合物和制品。

[0092] 实施例1为可固化的组合物。所述可固化的组合物包含:(a)酸改性的EVO,其每个分子具有超过一个环氧基团,和(b)具有侧基式羧酸基团且不含环氧基团的(甲基)丙烯酸类共聚物。所述酸改性的EVO为以下物质的反应产物:(1)EVO,和(2)不含烯属不饱和基团的单官能羧酸。

[0093] 实施例2为实施例1所述的可固化的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物为弹性体材料。

[0094] 实施例3为实施例1或2所述的可固化的组合物,其中所述酸改性的环氧化植物油为酸改性的环氧化大豆油、酸改性的环氧化亚麻籽油、或它们的混合物。

[0095] 实施例4为实施例1至3中任一项所述的可固化的组合物,其中所述酸改性的环氧化植物油具有在400至1200范围内的环氧当量。

[0096] 实施例5为实施例1至4中任一项所述的可固化的组合物,其中所述可固化的组合物包含基于所述(甲基)丙烯酸类共聚物和所述酸改性的环氧化植物油的总重量计40至75重量百分比的酸改性的环氧化植物油。

[0097] 实施例6为实施例1至5中任一项所述的可固化的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物由单体混合物形成,所述单体混合物包含(甲基)丙烯酸和具有单个烯属不饱和基团的非极性单体。

[0098] 实施例7为实施例6所述的可固化的组合物,其中所述单体混合物包含基于所述单体混合物中单体的总重量计1至15重量百分比的(甲基)丙烯酸。

[0099] 实施例8为实施例1至7中任一项所述的可固化的组合物,其中所述酸改性的环氧化植物油每分子具有至少两个环氧基团。

[0100] 实施例9为实施例1至8中任一项所述的可固化的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物由反应混合物形成,所述反应混合物包含(甲基)丙烯酸和2-辛基(甲基)丙烯酸酯。

[0101] 实施例10为实施例1至9中任一项所述的可固化的组合物,其中所述单官能羧酸为式(III)的化合物,

[0102] $R_3-(CO)-OH$

[0103] (III)

[0104] 其中 R_3 为具有2至14个碳原子的直链烷基、具有2至24个碳原子的支链烷基、或具有2至24个碳原子的烯基。

[0105] 实施例11为经固化的组合物,其包含可固化的组合物的反应产物。所述可固化的组合物包含:(a)酸改性的EVO,其每分子具有超过一个环氧基团,和(b)具有侧基式羧基团且不含环氧基团的(甲基)丙烯酸类共聚物。所述酸改性的EVO为以下物质的反应产物:(1)EVO,和(2)不含烯属不饱和基团的单官能羧酸。

[0106] 实施例12为实施例11所述的经固化的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物为弹性体材料。

[0107] 实施例13为实施例11或12所述的经固化的组合物,其中所述酸改性的环氧化植物油为酸改性的环氧化大豆油、酸改性的环氧化亚麻籽油、或它们的混合物。

[0108] 实施例14为实施例11至13中任一项所述的经固化的组合物,其中所述酸改性的环氧化植物油具有在400至1200范围内的环氧当量。

[0109] 实施例15为权利要求11至14中任一项所述的经固化的组合物,其中所述可固化的组合物包含基于所述(甲基)丙烯酸类共聚物和所述酸改性的环氧化植物油的总重量计40至75重量百分比的酸改性的环氧化植物油。

[0110] 实施例16为实施例11至15中任一项所述的经固化的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物由单体混合物形成,所述单体混合物包含(甲基)丙烯酸和具有单个烯属不饱和基团的非极性单体。

[0111] 实施例17为实施例16所述的经固化的组合物,其中所述单体混合物包含基于所述单体混合物中单体的总重量计1至15重量百分比的(甲基)丙烯酸。

[0112] 实施例18为实施例11至17中任一项所述的经固化的组合物,其中所述酸改性的环氧化植物油每分子具有至少两个环氧基团。

[0113] 实施例19为实施例11至18中任一项所述的经固化的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物由反应混合物形成,所述反应混合物包含(甲基)丙烯酸和2-辛基(甲基)丙烯酸酯。

[0114] 实施例20为实施例11至19中任一项所述的经固化的组合物,其中所述单官能羧酸为式(III)的化合物,

[0115] $R_3-(CO)-OH$

[0116] (III)

[0117] 其中R3为具有2至14个碳原子的直链烷基、具有2至24个碳原子的支链烷基、或具有2至24个碳原子的烯基。

[0118] 实施例21为实施例11至20中任一项所述的经固化的组合物,其还包含增粘剂。

[0119] 实施例22为实施例11至21中任一项所述的经固化的组合物,其中所述经固化的组合物为压敏粘合剂。

[0120] 实施例23为制品,其包含基材和邻近所述基材定位的可固化的组合物。所述经固化的组合物为可固化的组合物的反应产物,所述可固化的组合物包含:(a)酸改性的EVO,其每分子具有超过一个环氧基团,和(b)具有侧基式羧酸基团且不含环氧基团的(甲基)丙烯酸类共聚物。所述酸改性的EVO为以下物质的反应产物:(1)EVO,和(2)不含烯属不饱和基团的单官能羧酸。

[0121] 实施例24为实施例23所述的制品,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物为弹性体材料。

[0122] 实施例25为实施例23或24所述的制品,其中所述酸改性的环氧化植物油为酸改性的环氧化大豆油、酸改性的环氧化亚麻籽油、或它们的混合物。

[0123] 实施例26为实施例23至25中任一项所述的制品,其中所述酸改性的环氧化植物油具有在400至1200范围内的环氧当量。

[0124] 实施例27为权利要求23至26中任一项所述的制品,其中所述可固化的组合物包含基于所述(甲基)丙烯酸类共聚物和所述酸改性的环氧化植物油的总重量计40至75重量百分比的酸改性的环氧化植物油。

[0125] 实施例28为实施例23至27中任一项所述的制品,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物由单体混合物形成,所述单体混合物包含(甲基)丙烯酸和具有单个烯属不饱和基团的非极性单体。

[0126] 实施例29为实施例28所述的制品,其中所述单体混合物包含基于所述单体混合物中单体的总重量计1至15重量百分比的(甲基)丙烯酸。

[0127] 实施例30为实施例23至29中任一项所述的制品,其中所述酸改性的环氧化植物油每分子具有至少两个环氧基团。

[0128] 实施例31为实施例23至30中任一项所述的制品,其中所述(甲基)丙烯酸类共聚物由反应混合物形成,所述反应混合物包含(甲基)丙烯酸和2-辛基(甲基)丙烯酸酯。

[0129] 实施例32为实施例23至31中任一项所述的制品,其中所述单官能羧酸为式(III)的化合物,

[0130] $R3-(CO)-OH$

[0131] (III)

[0132] 其中R3为具有2至14个碳原子的直链烷基、具有2至24个碳原子的支链烷基、或具有2至24个碳原子的烯基。

[0133] 实施例33为实施例23至32中任一项所述的制品,其中所述经固化的组合物还包含增粘剂。

[0134] 实施例34为实施例23至33中任一项所述的制品,其中所述经固化的组合物为压敏粘合剂。

[0135] 实例

[0136] 这些实例中所述的具体材料及其量以及其他条件和细节不应被理解为不当的限制。这些实例仅仅是为了进行示意性的说明,并且不旨在限制所附权利要求书的范围。

[0137] 除非另外指明,否则所使用的溶剂及其他试剂均购自威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI))。

[0138] 表1:材料术语表

[0139]

材料	说明
2-辛基丙烯酸酯(2OA)	烷基丙烯酸酯单体, 根据 US 专利 7,385,020 (Anderson 等人) 的制备例 1 制备。
异辛基丙烯酸酯(IA)	烷基丙烯酸酯, 购自美国明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company (St Paul, MN, USA))
丙烯酸(AA)	羧酸单体, 购自美国新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corporation (Florham Park, NJ, USA))
2,2'-偶氮双(异丁腈)(AIBN)	热引发剂, 购自美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇(Sigma-Aldrich (St Louis, MO, USA))
VAZO 67(V-67), 其为 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)	热引发剂, 购自美国特拉华州威明顿的杜邦公司(E.I. DuPont deNemours (Wilmington, DE,

[0140]

材料	说明
	USA))
乙基乙酸酯	有机溶剂, 购自美国宾夕法尼亚州西切斯特的威达优尔国际有限公司 (VWR International (West Chester, PA, USA))
PLASTHALL ESO (ESO)	具有 226 的环氧当量的环氧化大豆油 (ESO), 购自美国伊利诺伊州芝加哥的赫斯塔 (Hallstar (Chicago, IL, USA))
PLASTHALL ELO (ELO)	具有 169 的环氧当量的环氧化亚麻籽油 (ELO), 购自美国伊利诺伊州芝加哥的赫斯塔 (Hallstar (Chicago, IL, USA))
月桂酸	单官能羧酸, 购自美国新泽西州利文斯顿的潘塔制造公司 (Penta Manufacturing (Livingston, NJ, USA))
NACURE XC-7231, 其为六氟铵铈	路易斯酸催化剂, 购自美国康涅狄格州诺沃克的国王工业 (King Industries (Norwalk, CT, USA))
ZONAREZ A25	多萜液体增粘剂, 购自美国佛罗里达州杰克逊维尔的亚利桑那化学公司 (Arizona Chemical Co. (Jacksonville, FL, USA))

[0141] 测试方法

[0142] 固体重量百分比

[0143] 将铝盘称重并记录重量 (W1)。将聚合物溶液倒入预称重 (W1) 的铝样品盘中, 并随后将样品 (盘和聚合物溶液) 重新称重 (W2)。接着, 将样品于 120℃ 烘箱中放置 2 小时。然后从烘箱中移出样品并使其冷却。然后将样品重新称重 (W3)。固体重量百分比计算为: $[100 (W2 - W1)] \div (W3 - W1)$ 。

[0144] 环氧当量

[0145] 根据以下程序使用滴定法测量和计算样品的环氧当量。将每个样品 (约 0.5–0.9 毫当量环氧基) 称重至近似 0.0001 克且随后在 100 mL 烧杯内溶解于 50 mL 氯仿中并电磁搅拌直至溶解。向样品溶液中添加乙酸中的 10 重量百分比的碘化四丁基铵 (10 mL) 溶液和乙酸 (20 mL) 并搅拌大约 15 分钟。随后添加一滴乙酸中的 0.1 重量百分比的甲基紫指示剂溶液。用乙酸中的 0.1 N 的高氯酸溶液滴定该混合物至电位计端点。电位计为具有 Metrohm 6.0229.010SOLVOTRODE 电极的 Metrohm 751TITRINO, 其购自瑞士的 Metrohm AG (Metrohm AG,

Switzerland)。空白滴定使用样品程序而无样品等分试样。从上述程序的总滴定体积中减去空白滴定的体积。将样品重复测试三次。

[0146] 如下所示进行计算：

[0147] 化合物所包含的环氧基% = $[100 (V) (N) (Eq.Wt.)] \div [1000 (SW)]$

[0148] 环氧当量 (EEW) = $[1000 (SW)] \div [(V) (N)]$

[0149] 其中V为所用滴定剂的体积(以毫升计),N为滴定剂的规定浓度,SW为样品重量(以克计),并且Eq.Wt.为当量。所述当量为以克计的化合物所包含的环氧基的分子量除以每克的当量数量。

[0150] 剪切值

[0151] 实例中描述的粘合剂膜的剪切值使用以下程序测量。将样品条切割成1.27cm (0.5英寸)宽并随后粘附至平坦刚性不锈钢板,其中精确2.54cm (1英寸)长的每个样品粘合剂膜条与其所粘附的板接触。一部分样品粘合剂膜延伸超过钢板的边缘以提供悬挂砝码的自由端。使2.0千克(4.5磅)的砝码在粘附部分上滚动以确保紧密接触。将每个带有粘附膜条的所得板置于室温(23℃)下。平衡15分钟之后,从粘附膜条的自由端悬挂1000克砝码,其中所述板距垂直倾斜2度以确保抵抗任何剥离力。由于粘合剂膜条从板剥离而造成砝码落下的时间(以分钟计)记录为23℃下(1000克)的剪切值(分钟)。如果无剪切失效,则10,000分钟时停止测试。该测试计为10,000+分钟。对每个粘合剂膜条的三个样本进行测试,并且对剪切强度测试进行平均以获得所报告的剪切值。

[0152] 剥离粘附力

[0153] 剥离粘附力为以特定的角度和移除速率从测试板上移除粘合剂涂布的测试样本所需的力。以下程序用于测量剥离粘附力：

[0154] (1) 将1.27cm (0.5英寸)宽的测试样本施加至水平定位的干净玻璃测试板。使用2.2千克橡胶辊以将10.2cm (4英寸)长的样本压成与玻璃表面接触的实体。

[0155] (2) 样本的自由端对折,几乎与其自身触碰,故移除角度为180度。将自由端附接至粘附力测试仪表。

[0156] (3) 将玻璃测试板夹在张力测试仪的夹具中,该测试仪能够使该板以228.6cm (90英寸)每分钟的恒定速率远离仪表移动。

[0157] (4) 对于每个粘合剂组合物,以盎司每英寸计测量4至6个样品的剥离粘附,将剥离粘附力值取平均并转换为牛顿每分米(N/dm)。

[0158] 制备例P1-P4: (甲基)丙烯酸类共聚物-溶液聚合物(SP)的制备

[0159] 将2-辛基丙烯酸酯(20A)或异辛基丙烯酸酯(10A)、丙烯酸(AA)、AIBN或V-67和乙基乙酸酯(EtOAc)的混合物与各种组合物置于棕色玻璃瓶中。所述组合物报告于下表2中。将溶液用氮气吹扫10至30分钟且随后将该瓶封盖。随后将该封盖的瓶置于60℃的热水浴中并摇动24小时。然后将该瓶向空气敞开。如上所述测量固体的重量百分比。

[0160] 表2: (甲基)丙烯酸类共聚物-溶液聚合物(SP)的制备

[0161]

制备例	单体混合物	2OA, 克	IOA, 克	AA, 克	AIBN, 克	V-67, 克	EtOAc, 克	固体重量%
P1	2OA/AA (95/5)	232.8	--	12.3	0.25	--	455	36.3
P2	2OA/AA (93/7)	228.0	--	17.2	0.25	--	455	35.7
P3	2OA/AA (90/10)	220.5	--	24.5	0.25	--	455	35.1
P4	IOA/AA (90/10)	--	220.5	24.5	--	0.25	455	34.2

[0162] 制备例P5-P9:酸改性的环氧化植物油的制备

[0163] 将月桂酸(LA)以及ESO或ELO中任一者的混合物置于包含搅拌棒的玻璃瓶中。所述组合物示于下表3中。将该瓶封盖并将混合物于150℃下搅拌24小时。根据上文测试方法确定反应产物和初始ESO或ELO的环氧当量。

[0164] 表3:酸改性的环氧化植物油的制备

[0165]

制备例	ESO, 克	ELO, 克	LA, 克	环氧当量
对照1	100%ESO	—	—	226
P5	30.3	—	6.2	475
P6	30.3	—	7.8	613
P7	30.3	—	9.3	1020
对照2	—	100%ELO	—	169
P8	—	50.0	35.3	1318
P9	—	50.0	30.6	1674

[0166] 实例1-20和比较例C1:经固化的组合物

[0167] 将(甲基)丙烯酸类共聚物(制备例P1至P4的溶液聚合物(SP))、酸改性的环氧化植物油(AMEVO)或ESO、以及1重量百分比的NACURE XC-7231溶液(丙二醇碳酸酯中14重量%)的混合物置于含搅拌棒的玻璃瓶中。所述组合物示于下表4中。如果需要,添加乙基乙酸酯以将溶液调节至大约50重量百分比的固体。将该瓶封盖并将溶液于40℃至50℃下搅拌大约30分钟。随后将该溶液以0.10mm的湿涂层厚度刮涂到涂有底漆Mitsubishi 3SAB的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜上。然后将该膜于70℃烘箱放置30至60分钟且随后于150℃烘箱放置1小时。根据上文所述的测试方法测量经固化的组合物的剥离粘附和剪切值并示于下表4中。

[0168] 表4:经固化的组合物

[0169]

实例	制备例	SP, 克	制备例	AMEVO, 克	NACURE XC-7231, 克	剥离粘 附, (N/dm)	剪切值 (分 钟)
1	1	28.0	5	10.1	0.38	8.48	10000+
2	1	28.3	6	10.3	0.38	16.84	10000+
3	1	28.1	7	10.0	0.38	35.40	943
4	1	8.3	5	7.0	0.15	7.40	10000+
5	1	8.5	6	7.0	0.15	14.62	10000+
6	1	8.3	7	7.0	0.15	22.05	10000+
7	2	14.5	5	5.3	0.19	20.12	10000+
8	2	14.2	6	5.1	0.19	24.33	10000+
9	2	14.3	7	6.3	0.19	25.09	10000+
C1	3	14.0	ESO	5.4	0.19	2.36	10,000+

[0170]

10	3	14.1	5	5.4	0.19	24.04	10000+
11	3	14.0	6	5.5	0.19	30.32	10000+
12	3	14.0	7	5.4	0.19	37.50	10000+
13	3	8.7	5	7.3	0.15	19.48	10000+
14	3	8.8	6	7.2	0.15	27.48	10000+
15	3	8.6	7	7.4	0.15	31.04	10000+
16	1	28.5	8	10.0	0.38	16.31	6290
17	2	28.5	8	10.0	0.38	9.63	10,000+
18	1	28.5	9	10.0	0.38	9.52	957
19	4	28.5	8	10.0	0.38	19.92	10000+
20	4	28.5	7	10.0	0.38	7.44	2517

[0171] 比较例C2

[0172] 将PLASTHALL ESO (4.13克)、月桂酸 (1.27克)、制备例3 (14.0克)、以及0.19克 NACURE XC-7231溶液 (丙二醇碳酸酯中14重量百分比的溶液) 的混合物置于含搅拌棒的玻璃瓶中。将该瓶封盖并将溶液于50℃下搅拌大约30分钟。随后将该溶液以0.10mm的湿厚度

刮涂到涂有底漆Mitsubishi 3SAB的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜上。然后将该涂布膜于70℃烘箱放置30分钟且随后于150℃烘箱放置1小时。根据上文所述的测试方法,剥离粘附为2.00N/dm并且剪切值为10,000+分钟。

[0173] 实例21-22:含增粘剂的经固化的组合物

[0174] 将(甲基)丙烯酸类共聚物(制备例P3的溶液聚合物)、AMEVO(制备例7)、ZONAREZ A25、以及1重量百分比的NACURE XC-7231溶液(丙二醇碳酸酯中14重量%)的混合物置于含搅拌棒的玻璃瓶中。所述组合物示于下表5中。如果需要,添加乙基乙酸酯以将溶液调节至大约50重量百分比的固体。将该瓶封盖并将溶液于40℃至50℃下搅拌大约30分钟。随后将该溶液以0.10mm的湿涂层厚度刮涂到涂有底漆Mitsubishi 3SAB的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜上。然后将该膜于70℃烘箱放置30至60分钟且随后于150℃烘箱放置1小时。根据上文所述的测试方法测量经固化的组合物的剥离粘附和剪切值并示于下表5中。

[0175] 表5:含增粘剂的经固化的组合物

[0176]

实例	制备例	SP, 克	制备例	AMEVO, 克	Zonerez A25, 克	NACURE XC-7231, 克	剥离粘 附, (N/dm)	剪切值 (分 钟)
21	3	5.3	7	4.3	4.1	0.14	48.1	10000+
22	3	6.2	7	5.5	3.2	0.14	32.6	10000+