



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103214684 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 24

(21) 申请号 201310020997. 2 *C08K 5/1515* (2006. 01)
 (22) 申请日 2013. 01. 21 *C08K 5/17* (2006. 01)
 (30) 优先权数据 *C09J 133/04* (2006. 01)
 102012200854. 3 2012. 01. 20 DE
 (71) 申请人 德莎欧洲公司
 地址 德国汉堡
 (72) 发明人 A. 普伦泽尔 S. 班伯格 J. 贝施曼
 M. 帕彭布鲁克
 (74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
 11105
 代理人 封新琴
 (51) Int. Cl.
C08J 3/24 (2006. 01)
C08L 33/04 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书27页 附图5页

(54) 发明名称

用于聚丙烯酸酯的交联剂 - 促进剂体系

(57) 摘要

在基于聚丙烯酸酯的组合物中, 意图允许受控的热交联。这通过提供用于热交联聚丙烯酸酯的交联剂 - 促进剂体系来实现, 所述聚丙烯酸酯具有适合于与环氧基团进行交联反应的官能团, 所述交联剂 - 促进剂体系包括至少一种包含至少一个环氧基团的物质(交联剂), 和至少一种符合以下通式 (I) 的物质(促进剂)

$$R^1R^2N-CR^3R^4-CR^5R^6-(CR^7R^8)_n-NR^9R^{10} \quad (I)$$

其中基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 彼此独立地为氢原子或取代或未取代的具有 1 至 8 个碳原子的烷基或环烷基或者与主链键合且具有 1 至 8 个碳原子的亚烷基, 其中基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 中至少之一不是氢原子; 基团 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 彼此独立地为氢原子或具有 1 至 8 个碳原子的烷基或者形成 5 至 7 元亚环烷基; n 为 0 至 4 的整数。

1. 用于热交联聚丙烯酸酯的交联剂-促进剂体系,所述聚丙烯酸酯具有适合于与环氧基团进行交联反应的官能团,所述交联剂-促进剂体系包括:

至少一种包含至少一个环氧基团的物质(交联剂),和

至少一种符合以下通式(I)的物质(促进剂)



其中基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 彼此独立地为氢原子或取代或未取代的具有 1 至 8 个碳原子的烷基或环烷基或者与主链键合且具有 1 至 8 个碳原子的亚烷基,其中基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 中至少之一不是氢原子;

基团 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 彼此独立地为氢原子或具有 1 至 8 个碳原子的烷基或者形成 5 至 7 元亚环烷基;

n 为 0 至 4 的整数。

2. 权利要求 1 的交联剂-促进剂体系,其特征在于,基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 中至少之一为甲基。

3. 前述权利要求中至少一项的交联剂-促进剂体系,其特征在于, R^1 和 R^2 和 / 或 R^9 和 R^{10} 各自为甲基。

4. 前述权利要求中至少一项的交联剂-促进剂体系,其特征在于, n 为 0(零)。

5. 前述权利要求中至少一项的交联剂-促进剂体系,其特征在于, n 为 0(零), R^1 和 R^2 和 / 或 R^9 和 R^{10} 各自为甲基。

6. 前述权利要求中至少一项的交联剂-促进剂体系,其特征在于,所述促进剂中所有取代和未取代氨基和膦基的数目与交联剂中环氧基团的数目之比为 0.2:1 至 4:1。

7. 可热交联组合物,其包含

具有适合于与环氧基团进行交联反应的官能团的至少一种聚丙烯酸酯,和
前述权利要求中至少一项的交联剂-促进剂体系。

8. 权利要求 7 的可热交联组合物,其特征在于,交联剂中环氧基团的数目与聚丙烯酸酯中适合于与环氧基团进行交联反应的官能团的数目之比为 0.01:1 至 1:1。

9. 权利要求 7 和 8 中至少一项的可热交联组合物,其特征在于,交联剂的总含量为 0.1wt% 至 5wt%,以及促进剂的总含量为 0.05wt% 至 5wt%,在每种情形基于待交联的纯聚丙烯酸酯。

10. 可通过热交联权利要求 7 至 9 中至少一项的可热交联组合物而获得的交联聚丙烯酸酯。

11. 用于使具有适合于与环氧基团进行交联反应的官能团的聚丙烯酸酯热交联的方法,包括使用权利要求 1 至 6 中至少一项的交联剂-促进剂体系。

12. 权利要求 1 至 6 中至少一项的交联剂-促进剂体系用于制备热交联聚丙烯酸酯的用途。

13. 权利要求 10 的交联聚丙烯酸酯作为压敏粘合剂的用途。

用于聚丙烯酸酯的交联剂 - 促进剂体系

技术领域

[0001] 本发明涉及可交联的聚丙烯酸酯的技术领域。具体地,提出用于控制可热交联聚丙烯酸酯的交联速率的体系,该体系基于包含环氧基团的物质和至少一种特定二胺或多胺的组合。

背景技术

[0002] 聚丙烯酸酯广泛地用于高端工业应用,如作为粘合剂,特别是作为压敏粘合剂或热密封粘合剂,已经证明高度适合于这些应用领域中日益增长的要求。例如,压敏粘合剂(PSA)要求具有好的初始粘性(tack),同时满足在剪切强度方面严格的要求。与此同时,这些组合物必须适合于在载体材料上涂覆。所有这些可以通过使用具有高的分子量和高极性以及充分交联的聚丙烯酸酯来实现。此外,聚丙烯酸酯可以制备为透明的和对于天候老化是稳定的。

[0003] 为了从溶液或作为分散体涂覆可作为 PSA 的聚丙烯酸酯组合物,热交联早就成为现有技术。通常,将热交联剂如多官能异氰酸酯、金属螯合物或多官能环氧化合物加入到带有相应官能团的聚丙烯酸酯的溶液或分散体中,将所得到的组合物作为片状膜涂覆在基材上,随后干燥涂层。通过该过程,蒸发有机溶剂或在分散体情形中的水,由此使聚丙烯酸酯交联。交联对于涂层是非常重要的,因为交联给予涂层足够的内聚性(cohesion)和热剪切强度。在不进行交联的情况下,涂层可能太软,在即使低的载荷下可能会流动。对于好的涂覆结果重要的是遵守保存期(加工寿命,在该加工寿命内该体系处于可加工的状态),该保存期可能根据交联体系非常大地变化。如果该期限太短,交联剂在聚丙烯酸酯溶液中已经经历了反应,该溶液也已经部分交联,不再能够均匀地施用。

[0004] 生产 PSA 的技术操作处于持续向前发展的状态。受到越来越限制的环境要求以及溶剂日益增长的价格所驱使,目的是尽可能地从制造操作中排除溶剂。因此,在工业中,生产 PSA 的不使用溶剂的涂布工艺的熔体法(也称为热熔体法)的重要性持续增长。在该方法中,加工可熔融的聚合物组合物(即在升高的温度成为液体状态且不分解的聚合物组合物)。该组合物可以突出地从熔体状态进行加工。在该工艺正在进行的发展中,目的是生产该产品组合物以及低溶剂或不含溶剂的操作。

[0005] 热熔体技术的引入正在极大地提高对粘合剂的要求。特别是正在对可熔融聚丙烯酸酯组合物(同义名称:“聚丙烯酸酯热熔体”,“丙烯酸酯热熔体”)进行彻底研究以寻求改进。在从熔体涂覆聚丙烯酸酯组合物时,热交联迄今为止并不是广泛使用,虽然该方法存在潜在的优势。

[0006] 迄今为止,丙烯酸酯热熔体主要通过辐射-化学方法(UV 辐射、EBC 辐射)来交联。但是,该过程与许多缺点相关:

[0007] - 在通过 UV 光进行交联的情形中,仅仅 UV-透明的(UV-可透过的)层能够被交联。

[0008] - 在使用电子束进行交联的情形(电子束交联或电子束固化,也称为 EBC)中,电子

束仅具有有限的穿透深度,这依赖于被辐射材料的密度和加速器电压。

[0009] - 在前述方法两者中,交联后的层具有交联分布,压敏粘合剂层未均匀交联。

[0010] 为了通过化学辐射方法可获得良好交联的层,压敏粘合剂层必须较薄。虽然的确随着密度、加速器电压 (EBC) 和 / 或活性波长 (UV) 而变化,但是辐射可以通过的厚度总是非常有限的;因此,不可能通过具有任意厚度的层来实现交联,且当然不是均匀的。

[0011] 在现有技术中已知许多用于热交联丙烯酸酯热熔体的方法。在每种这些方法中,在涂覆之前将交联剂加入到丙烯酸酯热熔体,然后将组合物成形,卷绕成卷。

[0012] 在 EP 0 752 435 A1 中描述了含 NCO- 反应性基团的丙烯酸酯热熔体组合物的直接热交联。所使用的异氰酸酯 (所述异氰酸酯不含封闭剂,并且更具体地为空间位阻的和二聚的异氰酸酯) 需要非常剧烈的交联条件,由此常规的技术实现存在问题。在这种条件 (该条件在从熔体加工时盛行) 下,EP 0 752 435 A1 中所述的程序导致快速和相对广泛的交联,因此组合物涂覆到载体材料上是困难的。特别的是,不可能得到胶带的许多技术应用所需要的那种非常均匀的粘合剂层。

[0013] 还有一种现有技术是使用封闭异氰酸酯。这种方法的缺点是释放封闭基团或片段,所述封闭基团或片段对粘合剂性质具有不利影响。一个实例是 US4, 524, 104A。它描述了可以用封闭聚异氰酸酯与作为催化剂的环脒或其盐一起交联的压敏丙烯酸酯热熔体粘合剂。在这种体系中,所必需的催化剂,且尤其是所得的 HCN、苯酚或己内酰胺等可以对产物性质产生显著的不利影响。而且,用这种方法时,经常需要剧烈的条件以释放反应性基团。该方法的显著应用到目前为止是未知,并且看起来不是有吸引力的。

[0014] DE 10 2004 044 086 A1 描述了丙烯酸酯热熔体的热交联方法,其中将无溶剂的官能化丙烯酸酯共聚物 (所述无溶剂的官能化丙烯酸酯共聚物在剂量加入热反应性交联剂之后具有足够长的加工寿命以进行混合、输送和涂覆) 涂覆至幅形层或另外的材料上,然后在温和条件下交联该涂层,直到获得对于压敏胶带而言足够的内聚性。该方法的缺点是,交联剂 (异氰酸酯) 的反应性预先决定该自由加工寿命和交联度。异氰酸酯交联剂在某些情形中反应,即使在他们的添加期间也是如此;结果,取决于该体系,不含凝胶的时间可能非常短。诸如羟基或羧基的官能团的含量相对较高的组合物在这种情形中可能不再足够良好地施用。得到的是散布有凝胶粒子并因此不均匀的带条纹的涂层。所产生的另一问题是可获得的交联度是有限的。如果期望通过添加较大量的交联剂来获得较高的交联度,当施用多官能异氰酸酯时这具有缺点。组合物会反应得太快,即使可以涂覆,加工其也会非常短,因此需要非常高的涂覆速度,这会加重具有不均匀的涂层外观的问题。

[0015] EP 1 978 069 A1 中描述的通过多官能环氧化物的交联,其已经显示通过使用促进剂 (在不使用促进剂时环氧化物在所有意图和目的上不与存在于聚合物中的羧基进行反应),交联度可以独立于交联动力学进行调节。为了确保组合物在熔体加工之后是可涂布的,挤出机中的交联必须仅进行小的程度,且必须随后在低于挤出机的温度下持续以实现理想的产品性能。尽管 EP 1 978 069 A1 中描述的交联剂 - 促进剂体系确实满足该要求,能够工业上应用,但是在室温的第二次交联太慢。如果 PSA 已经卷绕成卷,在升高温度的第二次交联通常是不期望的,该卷可能由于热处理步骤的结果而失去其形状。

[0016] 环氧化物基本上仅在热的影响下,特别是仅在能量的延长供应之后进行反应。已知的促进剂物质如 $ZnCl_2$ 确实导致在聚合物熔融的温度范围内反应能力的改善,但是在不

存在从外部供应热能(换言之,例如在室温)时,环氧化物的反应性丧失,即使在存在促进剂时也是如此,由此交联反应中止(换言之,在主要温度,促进剂不再具有促进活性)。尤其是当作为热熔体加工的聚丙烯酸酯在较短的时间期间涂布然后在不存在另外供应热量快速冷却到室温或储存温度时,这是问题。在不引发另外的交联反应的情况下,不可能获得高的交联度,对于许多聚丙烯酸酯应用领域,特别是如它们用作 PSA 时,这将具有组合物内聚性不足的非常有害的结果。

[0017] 如果仅具有热官能的促进剂如 $ZnCl_2$ 的交联剂体系太早引入到聚丙烯酸酯体系(为了实现足够的交联度),则组合物将不再能够均一地加工,特别是混配和涂布,因为它们交联太快速或甚至“胶凝”(进行非受控交联)。如果另一方面,促进剂导致环氧化物交联的活化太少,则可以预期非常长的第二次交联或者组合物将不得不在高温储存,这是不期望的。

发明内容

[0018] 本发明的目的是使得能够从熔体加工的聚丙烯酸酯组合物(“聚丙烯酸酯热熔体”)进行热交联,意图是应该存在可用于从熔体加工的足够长的加工寿命(“保存期”),尤其是与在聚丙烯酸酯热熔体的已知热交联体系的情形中的保存期相比。同时,应该能够在不使用保护基团的情况下进行操作,该保护基团将不得不可能通过光化辐射或其他方法再次除去。此外,意图是应该能够设定聚丙烯酸酯组合物的交联度至期望的水平,而不会有害地影响工作方式的优点。即使在低温,第二次交联也会快速进行到结束水平。

[0019] 本发明包括:

[0020] 1. 用于热交联聚丙烯酸酯的交联剂-促进剂体系,所述聚丙烯酸酯具有适合于与环氧基团进行交联反应的官能团,所述交联剂-促进剂体系包括:

[0021] 至少一种包含至少一个环氧基团的物质(交联剂),和

[0022] 至少一种符合以下通式(I)的物质(促进剂)

[0023] $R^1R^2N-CR^3R^4-CR^5R^6-(CR^7R^8)_n-NR^9R^{10}$ (I)

[0024] 其中基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 彼此独立地为氢原子或取代或未取代的具有 1 至 8 个碳原子的烷基或环烷基或者与主链键合且具有 1 至 8 个碳原子的亚烷基,其中基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 中至少之一不是氢原子;

[0025] 基团 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 彼此独立地为氢原子或具有 1 至 8 个碳原子的烷基或者形成 5 至 7 元亚环烷基;

[0026] n 为 0 至 4 的整数。

[0027] 2. 项 1 的交联剂-促进剂体系,其特征在于,基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 中至少之一为甲基。

[0028] 3. 前述各项中至少一项的交联剂-促进剂体系,其特征在于, R^1 和 R^2 和 / 或 R^9 和 R^{10} 各自为甲基。

[0029] 4. 前述各项中至少一项的交联剂-促进剂体系,其特征在于, n 为 0(零)。

[0030] 5. 前述各项中至少一项的交联剂-促进剂体系,其特征在于, n 为 0(零), R^1 和 R^2 和 / 或 R^9 和 R^{10} 各自为甲基。

[0031] 6. 前述各项中至少一项的交联剂-促进剂体系,其特征在于,所述促进剂中所有

取代和未取代氨基和膦基的数目与交联剂中环氧基团的数目之比为 0.2:1 至 4:1。

[0032] 7. 可热交联组合物,其包含具有适合于与环氧基团进行交联反应的官能团的至少一种聚丙烯酸酯,和前述各项中至少一项的交联剂-促进剂体系。

[0033] 8. 项 7 的可热交联组合物,其特征在于,交联剂中环氧基团的数目与聚丙烯酸酯中适合于与环氧基团进行交联反应的官能团的数目之比为 0.01:1 至 1:1。

[0034] 9. 项 7 和 8 中至少一项的可热交联组合物,其特征在于,交联剂的总含量为 0.1wt% 至 5wt%,以及促进剂的总含量为 0.05wt% 至 5wt%,在每种情形基于待交联的纯聚丙烯酸酯。

[0035] 10. 可通过热交联项 7 至 9 中至少一项的可热交联组合物而获得的交联聚丙烯酸酯。

[0036] 11. 用于使具有适合于与环氧基团进行交联反应的官能团的聚丙烯酸酯热交联的方法,包括使用项 1 至 6 中至少一项的交联剂-促进剂体系。

[0037] 12. 项 1 至 6 中至少一项的交联剂-促进剂体系用于制备热交联聚丙烯酸酯的用途。

[0038] 13. 项 10 的交联聚丙烯酸酯作为压敏粘合剂的用途。

附图说明

[0039] 图 1 示出了根据本发明基于连续法的混料和涂覆操作,其中 BW :涂布辊 ;RW :刮刀辊 ;1.1 和 1.2 :计量供应点 ;1.3 :挤出机。

[0040] 图 2 示出对于给定量的促进剂和给定的温度,环氧基团浓度对交联度的影响。

[0041] 图 3 示出对于给定温度(在这种情形下为室温)和具有恒定量的环氧化合物,交联时间与促进剂浓度之间的关系。

[0042] 图 4 示出了使用 2- 辊辊压机制备三层结构,其中 1 :分布式喷嘴 ;3 :粘弹性组合物 ;4 :粘弹性载体层 ;5a,5b :抗粘合背衬 ;6a,6b :自粘合组合物层 ;9 :完成的三层产品 ;8 :电晕站 ;W1,W2 :辊压机辊。

[0043] 图 5 示出了微剪切位移与存储时间的函数关系。

具体实施方式

[0044] 在下文中,聚丙烯酸酯组合物也同义地简称为“聚丙烯酸酯”。对于未交联的聚丙烯酸酯组合物,也适用术语“聚合产物”,同时术语“聚合物”用来表示完全或部分交联的聚丙烯酸酯组合物。

[0045] 上述目的通过特定的交联剂-促进剂体系来实现,该交联剂-促进剂体系包含至少一种环氧化合物和至少一种特定的二胺或多胺。因此,本发明的第一主题是用于热交联聚丙烯酸酯的交联剂-促进剂体系,所述聚丙烯酸酯具有适合于与环氧基团进行交联反应的官能团,该交联剂-促进剂体系包括:

[0046] 至少一种包含至少一个环氧基团的物质(交联剂),和

[0047] 至少一种符合以下通式(I)的物质(促进剂)

[0048]
$$R^1R^2N-CR^3R^4-CR^5R^6-(CR^7R^8)_n-NR^9R^{10} \quad (I)$$

[0049] 其中基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 彼此独立地为氢原子或取代或未取代的具有 1 至 8 个碳

原子的烷基或环烷基或者与主链键合且具有 1 至 8 个碳原子的亚烷基,其中基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 中至少之一不是氢原子;

[0050] 基团 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 彼此独立地为氢原子或具有 1 至 8 个碳原子的烷基或者形成 5 至 7 元亚环烷基;n 为 0 至 4 的整数。

[0051] 该类型的交联剂-促进剂体系初始使得聚丙烯酸酯组合物的加工寿命充裕,同时其后即使在低温(具体地在室温)也确保快的第二次交联。本发明的交联剂-促进剂体系避免常规交联体系的上述缺点,根据顾客需要适应 PSA 或 PSA 涂布产品的工业实施操作的要求。

[0052] 由于上述组分的创造性组合的结果,可以提供热交联方法,当应用于聚丙烯酸酯热熔体组合物时,该方法不导致非受控的反应(组合物的胶凝),允许足够长的加工时间(保存期),由此当组合物涂覆作为层或施用至载体时,使得特别是可以获得均匀的、不含气泡的涂层。本发明交联剂-促进剂体系的显著有利效果是,在加工后,特别是在作为层涂覆或施用至载体之后,所需的聚丙烯酸酯组合物的二次交联快速进行,其中与熔体生产相比热能的供应显著降低,换言之,在冷却之后,不需要为此目的的任何光化辐射。通过快速交联意味着,在一周内,通过微剪切位移方法 H3 测得的组合物弹性部分(elastic fraction)显著高于 25%,更优选高于 35%。

[0053] 由于本发明交联剂-促进剂体系,聚丙烯酸酯能够在没有主动供应的另外热能(加热-换言之,通过技术工艺方式)的情况下进行进一步的交联,特别是在冷却至室温(RT, 20° C)或至接近室温的温度后。更具体地,在该交联阶段,可以在不加热的情况下进行,不会导致交联反应的终止。

[0054] 为了本发明的目的,“交联剂”是这样的物质,通过该物质聚丙烯酸酯分子通过形成共价键连接形成三维结构。“促进剂”是这样的物质,与不存在促进剂时相比,该物质通过确保显著提高的交联反应速率来支持交联反应。当然,在相当的反应参数的情形中,以及更具体地在低于聚丙烯酸酯的熔融温度下,这是真实的。在该温度范围,在不使用促进剂的情况下,交联反应完全不进行或者仅仅非常缓慢地进行。则促进剂产生交联反应的反应动力学的显著提高。根据本发明,这可以催化性地进行,也可以通过引入到反应过程中来进行。

[0055] “聚丙烯酸酯”是这样的聚合物,在物质的数量方面,其单体基础组成的程度为至少 30% 的丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯,其中丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯存在的比例一般且优选达到至少 30% 的程度。更具体地,“聚丙烯酸酯”是可通过使丙烯酸类和 / 或甲基丙烯酸类单体以及任选的另外可共聚单体的自由基聚合得到的聚合产物。

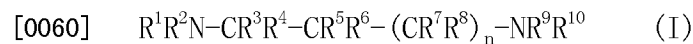
[0056] 本发明的交联剂-促进剂体系包括至少一种含有至少一个环氧基团的物质作为交联剂。使用的含有环氧基团的物质优选为多官能环氧化合物,它们是每分子具有至少两个环氧官能团的那些(即,对于环氧基团是至少双官能的)。它们可以是芳族化合物或脂族化合物。

[0057] 合适多官能环氧化合物的实例是表氯醇的低聚物,多元醇(更具体地,乙二醇、丙二醇和丁二醇,聚二醇(polyglycols)、硫代二甘醇、甘油、季戊四醇、山梨醇、聚乙烯醇、聚烯丙基醇等)的环氧基醚;多元酚(更具体地,间苯二酚、氢醌、双(4-羟基苯基)甲烷,双

(4-羟基-3-甲基苯基)甲烷,双(4-羟基-3,5-二溴苯基)甲烷,双(4-羟基-3,5-二氟苯基)甲烷,1,1-双(4-羟基苯基)乙烷,2,2-双(4-羟基苯基)丙烷,2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷,2,2-双(4-羟基-3-氯苯基)丙烷,2,2-双(4-羟基-3,5-二氯苯基)丙烷,2,2-双(4-羟基-3,5-二氯苯基)丙烷,双(4-羟基苯基)苯基甲烷,双(4-羟基苯基)二苯基甲烷,双(4-羟基苯基)-4'-甲基苯基甲烷,1,1-双(4-羟基苯基)-2,2,2-三氯乙烷,双(4-羟基苯基)-(4-氯苯基)甲烷,1,1-双(4-羟基苯基)环己烷,双(4-羟基苯基)环己基甲烷,4,4'-二羟基联苯,2,2'-二羟基联苯,4,4'-二羟基二苯砜)的环氧基醚以及它们的羟乙基醚;酚醛缩合产物如酚醇树脂(phenol alcohol)、酚醛树脂等;含S的环氧化合物和含N的环氧化合物(例如N,N-二缩水甘油基苯胺,N,N'-二甲基二缩水甘油基-4,4-二氨基二苯基甲烷)以及通过常规方法由多不饱和羧酸或不饱和醇的单不饱和和羧酸酯制备的环氧化合物,缩水甘油基酯,多缩水甘油基酯,其可以通过使不饱和酸的缩水甘油基酯聚合或共聚而得到或可由其他酸性化合物(氰尿酸、二缩水甘油基硫醚、环状三亚甲基三砜(cyclic trimethylene trisulphone)和/或它们的衍生物以及其他化合物)获得。

[0058] 根据本发明非常合适的含环氧基团的醚的实例包括1,4-丁二醇二缩水甘油基醚,聚甘油-3缩水甘油基醚,环己烷二甲醇二缩水甘油基醚,甘油三缩水甘油基醚,新戊基二醇二缩水甘油基醚,季戊四醇四缩水甘油基醚,1,6-己二醇二缩水甘油基醚,聚丙二醇二缩水甘油基醚,三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚,双酚A二缩水甘油基醚以及双酚F二缩水甘油基醚。

[0059] 本发明交联剂-促进剂体系进一步包含至少一种符合以下通式(I)的物质作为促进剂



[0061] 其中基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 彼此独立地为氢原子或取代或未取代的具有1至8个碳原子的烷基或环烷基或者与主链键合且具有1至8个碳原子的亚烷基,其中基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 中至少之一不是氢原子;基团 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 彼此独立地为氢原子或具有1至8个碳原子的烷基或者形成5至7元亚环烷基;n为0至4的整数。

[0062] “取代的”是指与属于各基团的碳原子相键合的氢原子被另一原子或化学基团如官能团所代替,其中与所述基团的相关碳原子直接键合的基团原子可以特别是杂原子,换言之不是碳原子。术语“取代的烷基”包括这样的基团,该基团尽管是取代的,但是在它们的基本性质方面仍然可以被认定为烷基。它们包括例如在位置1(换言之在与氮原子直接键合的碳原子上)卤化的基团。相反地,术语“取代的烷基”不包括这样的基团如在位置1上的碳原子是羰基或相当官能团的一部分,这不再使得所述基团在其基本性质上被归类为烷基。

[0063] “与主链键合的亚烷基”是指所述亚烷基使氮原子与属于基团 R^3 至 R^8 的那些碳原子之一连接。

[0064] 对应于通式(I)的合适物质为例如3-(二甲基氨基)-1-丙胺,N,N'-二甲基-1,3-丙二胺,N,N,N'-三甲基-1,3-丙二胺,N-甲基-1,3-二氨基丙烷,N,N,2,2-四甲基-1,3-丙二胺,N,N',2-三甲基-1,3-丙二胺,(3-氨基-2-甲基丙基)二甲基胺,(1-乙基-3-哌啶基)甲胺,五甲基二亚乙基三胺N,N,N',N'',N''-五甲基二亚丙基三胺,

N, N- 双 (3- 二甲基氨基丙基)-N- 异丙醇胺, N-(3- 二甲基氨基丙基)-N, N- 二异丙醇胺, N' -(3-(二甲基氨基) 丙基)-N, N- 二甲基 -1, 3- 丙二胺, N, N, N' - 三甲基氨基乙基乙醇胺。对应于通式 (I) 的物质优选选自上述所列的物质。

[0065] 优选地, 通式 (I) 中基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 中至少之一为甲基。更优选地, R^1 和 R^2 和 / 或 R^9 和 R^{10} 各自为甲基。这意味着通式 (I) 中 R^1 和 R^2 两者或者 R^9 和 R^{10} 两者或者所有基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 都为甲基。

[0066] 通式 (I) 中基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 作为取代的烷基可以另外是氨基烷基或羟基烷基。在 (1- 乙基 -3- 哌啶基) 甲胺中发现呈与主链键合的亚烷基形式的基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 。

[0067] 已经另外发现当两个氨基官能团经由 C_2 桥彼此连接时实现对促进剂的活性的特别有利的效果。因此, 优选地, 通式 (I) 中 n 为 0 (零)。

[0068] 更优选地, 通式 (I) 中 n 为 0 (零), R^1 和 R^2 和 / 或 R^9 和 R^{10} 各自为甲基。

[0069] 根据本发明, 对应于通式 (I) 的至少一种物质优选选自 N, N, N, N, N- 五甲基二亚乙基三胺, 和 N' -(3-(二甲基氨基) 丙基)-N, N- 二甲基 -1, 3- 丙二胺。这些物质通过交联剂的环氧基团使得特别有效地活化键形成。

[0070] 本发明的另一主题是可热交联组合物, 其包含具有适合于与环氧基团进行交联反应的官能团的至少一种聚丙烯酸酯, 和本发明交联剂 - 促进剂体系。更具体地, 其是可热交联组合物, 其包含具有适合于与环氧基团进行交联反应的官能团的至少一种聚丙烯酸酯,

[0071] 至少一种包含至少一个环氧基团的物质 (交联剂), 和

[0072] 至少一种符合以下通式 (I) 的物质 (促进剂)

[0073] $R^1R^2N-CR^3R^4-CR^5R^6-(CR^7R^8)_n-NR^9R^{10}$ (I)

[0074] 其中基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 彼此独立地为氢原子或取代或未取代的具有 1 至 8 个碳原子的烷基或环烷基或者与主链键合且具有 1 至 8 个碳原子的亚烷基, 其中基团 R^1 、 R^2 、 R^9 和 R^{10} 中至少之一不是氢原子; 基团 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 彼此独立地为氢原子或具有 1 至 8 个碳原子的烷基或者形成 5 至 7 元亚环烷基; n 为 0 至 4 的整数。

[0075] 包含至少一个环氧基团的物质 (交联剂) 的总含量优选为 0.1wt%-5wt%, 更优选为 0.15wt%-0.4wt%, 基于待交联的纯聚丙烯酸酯 (不含添加剂)。促进剂的总含量为 0.05wt%-5wt%, 更优选为 0.1wt%-1.2wt%, 基于待交联的不含添加剂的聚丙烯酸酯。"待交联的纯聚丙烯酸酯" 根据本发明是指 "仅仅待交联的聚丙烯酸酯, 不含任何添加剂"。特别有利的是, 选择交联剂含量使得导致交联聚丙烯酸酯的弹性部分为至少 20%。弹性部分优选为至少 40%, 更优选为至少 60% (在每种情形根据测量方法 H3 测量, 参见实验部分)。

[0076] 作为制备聚丙烯酸酯的单体或共聚单体, 因此优选按比例地使用可与环氧基团交联的官能化单体。这些单体优选是具有酸基团 (特别是羧酸基团、磺酸基团或膦酸基团) 和 / 或羟基和 / 或酸酐基团和 / 或环氧基团和 / 或胺基团的单体; 优选是含有羧酸基团的单体。特别有利的是, 聚丙烯酸酯包含共聚的丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸。

[0077] 可与用作聚丙烯酸酯的共聚单体的另外单体除了具有至多 30 个碳原子的丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯之外, 还为例如包含至多 20 个碳原子的羧酸的乙烯基酯, 具有至多 20 个碳原子的乙烯基芳族化合物, 烯键式不饱和腈, 乙烯基卤化物, 包含 1 至 10 个碳原子的醇的乙烯基醚, 具有 2 至 8 个碳原子和 1 或 2 个双键的脂族烃, 或者这些单体的化合物。

[0078] 聚丙烯酸酯 (压敏粘合剂、热密封组合物、粘弹性无粘性物质等) 的性质可与具体

地通过改变聚合物的玻璃化转变温度（其通过各单体的不同重量分率来改变）来影响。

[0079] 对于在熔点 T_m 处的纯结晶体系，在晶体和液体之间存在热平衡。相反，无定形体系或部分结晶体系的特征在于硬的无定形相或部分结晶相或多或少地转化成较软的（橡胶状的至粘性的）相。在玻璃化转变点，特别是在聚合体系的情况中，存在相对长的链段的布朗分子运动的“融化”（或在冷却的情况中的“冻结”）。

[0080] 因此可以将熔点 T_m （也称为“熔融温度”；实际上仅用于定义纯的结晶体系；“聚合物晶体”）向玻璃化转变点 T_g （也称为“玻璃化转变温度”，“玻璃化温度”）的转变视为流动性（fluid）转变，取决于分析样品中部分结晶度的比例。

[0081] 基于上面的论点，在本说明书的上下文中，玻璃化转变点的陈述也包括熔点，即，对于相应的“熔融”体系，也将玻璃化转变点（或者意义相同的玻璃化转变温度）理解为熔点。玻璃化转变温度的陈述是基于利用动态力学分析（DMA）在低频进行的测定。

[0082] 为了得到例如具有希望的玻璃化转变温度的聚合物如压敏粘合剂或热封组合物，有利地选择单体混合物的定量组成，使得根据类似于 Fox 方程（参见 T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1(1956)123）的方程 (E1) 得到希望的聚合物 T_g 值。

$$[0083] \quad \frac{1}{T_g} = \sum_n \frac{w_n}{T_{g,n}} \quad (E1)$$

[0084] 在该方程中， n 表示所使用的单体的序号， w_n 表示各种单体 n 的质量分数（重量%）以及 $T_{g,n}$ 表示各种单体 n 的均聚物的相应的玻璃化转变温度（以 K 计）。

[0085] 优选使用可与追溯到以下单体组成的聚丙烯酸酯：

[0086] a) 具有下式的丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯

[0087] $CH_2=C(R^1)(COOR'')$

[0088] 其中 $R^1=H$ 或 CH_3 ， R'' 为具有 4 至 14 个碳原子的烷基；

[0089] b) 具有与环氧基团的反应性的已定义类型官能团的烯键式不饱和单体，

[0090] c) 任选的另外丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯和 / 或可与组分 (a) 共聚的烯键式不饱和单体。

[0091] 为了聚丙烯酸酯用作 PSA，选择相应组分 (a)，(b) 和 (c)，使得聚合产物的玻璃化转变温度更具体地 $\leq 15^\circ C$ （在低频率下 DMA）。

[0092] 尤其是，为了制备 PSA，非常有利地选择组分 (a) 单体的含量为 45wt%-99wt%，组分 (b) 单体的含量为 1wt%-15wt%，组分 (c) 单体的含量为 0wt%-40wt%（这些数值基于“基础聚合物”的单体混合物，即未添加任何添加剂如树脂等到最终聚合物中）。

[0093] 对于作为热熔粘合剂（换句话说，一种仅在加热后才具有压敏粘性的物质）的用途，选择相应的组分 (a)、(b) 和 (c) 的含量，特别是使得共聚物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 $15^\circ C$ 至 $100^\circ C$ ，优选为 $30^\circ C$ 至 $80^\circ C$ ，更优选为 $40^\circ C$ 至 $60^\circ C$ 。

[0094] 粘弹性材料（例如，该粘弹性材料通常可以在两面上均层压有压敏粘合剂层）的玻璃化转变温度 (T_g) 具体地为 $-50^\circ C$ 至 $+100^\circ C$ ，优选为 $-20^\circ C$ 至 $+60^\circ C$ ，更优选为 $0^\circ C$ 至 $40^\circ C$ 。这里，应相应地选择组分 (a)、(b) 和 (c) 的含量。

[0095] 组分 (a) 的单体更尤其为增塑 (plasticizing) 和 / 或非极性单体。对于单体 (a)，优选的是使用烷基由 4 至 14 个碳原子，优选为 4 至 9 个碳原子构成的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。这种单体的实例是丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸正戊酯 (n-pentyl

acrylate)、甲基丙烯酸正戊酯、丙烯酸正戊酯 (n-amyl acrylate)、丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸正庚酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正辛酯、丙烯酸正壬酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯和它们的支化异构体 (例如, 丙烯酸 2- 乙基己酯、甲基丙烯酸 2- 乙基己酯)。

[0096] 具体地, 组分 (b) 单体是具有官能团 (具体地, 具有能够与环氧基团进行反应的官能团) 的烯属不饱和单体 (b)。

[0097] 对于组分 (b), 优选的是使用具有选自以下的官能团的单体: 羟基、羧基、磺酸基团或膦酸基团、酸酐、环氧基团、胺基团。

[0098] 组分 (b) 单体的特别优选的实例是丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、乌头酸、二甲基丙烯酸、 β - 丙烯酰氧基丙酸、三氯丙烯酸、乙烯基乙酸、乙烯基膦酸、衣康酸、马来酸酐、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸 6- 羟基己酯、烯丙醇、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0099] 对于组分 (c), 原则上可以使用可与组分 (a) 和 / 或组分 (b) 共聚的所有的乙烯基官能化的化合物。组分 (c) 的单体能够用于调节所得 PSA 的性质。

[0100] 组分 (c) 的示例性单体如下:

[0101] 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苄基酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸叔丁基苯酯、甲基丙烯酸叔丁基苯酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸异癸基酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正十一烷基酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸山萘酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环戊酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸 2- 丁氧基乙酯、丙烯酸 2- 丁氧基乙酯、丙烯酸 3, 3, 5- 三甲基环己酯、丙烯酸 3, 5- 二甲基金刚烷基酯、甲基丙烯酸 4- 枯基苯酯、丙烯酸氰基乙酯、甲基丙烯酸氰基乙酯、丙烯酸 4- 联苯基酯、甲基丙烯酸 4- 联苯基酯、丙烯酸 2- 萘基酯、甲基丙烯酸 2- 萘基酯、丙烯酸四氢糠醇酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸 2- 丁氧基乙酯、甲基丙烯酸 2- 丁氧基乙酯、3- 甲氧基丙烯酸甲酯、丙烯酸 3- 甲氧基丁酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸 2- 苯氧基乙酯、甲基丙烯酸丁基二甘醇酯 (butyldiglycol methacrylate)、丙烯酸乙二醇酯、单甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基 - 聚乙二醇 (350) 酯 (methoxy-polyethylene glycol methacrylate 350)、甲基丙烯酸甲氧基 - 聚乙二醇 (500) 酯 (methoxy-polyethylene glycol methacrylate 500)、单甲基丙烯酸丙二醇酯、甲基丙烯酸丁氧基二甘醇酯 (butoxydiethylene glycol methacrylate)、甲基丙烯酸乙氧基三甘醇酯 (ethoxytriethylene glycol methacrylate)、丙烯酸八氟戊酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、甲基丙烯酸 2, 2, 2- 三氟乙酯、丙烯酸 1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟异丙酯、甲基丙烯酸 1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟异丙酯、甲基丙烯酸 2, 2, 3, 3, 3- 五氟丙酯、甲基丙烯酸 2, 2, 3, 4, 4, 4- 六氟丁酯、丙烯酸 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4- 七氟丁酯、甲基丙烯酸 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4- 七氟丁酯、甲基丙烯酸 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8- 十五氟辛酯、二甲基氨基丙基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、N-(1- 甲基 - 十一烷基) 丙烯酰胺、N-(正丁氧基甲基) 丙烯酰胺、N-(丁氧基甲基) 甲基丙烯酰胺、N-(乙氧基甲基) 丙烯酰胺、N-(正十八烷基) 丙烯酰胺以

及 N, N- 二烷基 - 取代的酰胺 (例如, N, N- 二甲基丙烯酸酰胺、N, N- 二甲基甲基丙烯酸酰胺)、N- 苄基丙烯酸酰胺、N- 异丙基丙烯酸酰胺、N- 叔丁基丙烯酸酰胺、N- 叔辛基丙烯酸酰胺、N- 羟甲基丙烯酸酰胺、N- 羟甲基甲基丙烯酸酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基醚 (例如, 乙烯基甲基醚、乙基乙烯基醚、乙烯基异丁醚)、乙烯基酯 (例如乙酸乙烯酯)、氯乙烯、乙烯基卤化物、偏二氯乙烯、偏二卤乙烯、乙烯基吡啶、4- 乙烯基吡啶、N- 乙烯基邻苯二甲酰亚胺、N- 乙烯基内酰胺、N- 乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯、 α - 丁基苯乙烯、4- 正丁基苯乙烯、4- 正癸基苯乙烯、3, 4- 二甲氧基苯乙烯、大分子单体如 2- 聚苯乙烯 - 甲基丙烯酸乙酯 (2-polystyrene-ethyl methacrylate) (分子量 M_w 为 4000 至 13000g/mol)、聚 (甲基丙烯酸甲酯) 甲基丙烯酸乙酯 (poly(methyl methacrylate)ethyl methacrylate) (M_w 为 2000 至 8000g/mol)。

[0102] 也可以有利地选择组分 (c) 单体, 使得它们含有促进随后的辐射 - 化学交联 (例如, 利用电子束、UV) 的官能团。适合的可共聚光引发剂的实例是例如丙烯酸苯偶姻酯和丙烯酸酯官能化的二苯甲酮衍生物。促进电子束交联的单体为例如, 丙烯酸四氢糠醇酯、N- 叔丁基丙烯酸酰胺和丙烯酸烯丙酯。

[0103] 制备聚丙烯酸酯可以使用本领域技术人员熟悉的方法, 特别有利的是, 使用常规自由基聚合或受控的自由基聚合。聚丙烯酸酯可以通过使用通常的聚合引发剂以及在适当的情况下的调节剂 (链转移剂) 对单体组分进行共聚而制备, 其中聚合在本体中、在乳液中 (例如在水中或液态烃中) 或在溶液中于通常的温度进行。

[0104] 优选的是, 聚丙烯酸酯通过在溶剂中, 更尤其是在沸程为 50 至 150° C, 优选为 60 至 120° C 的溶剂中, 使用常规量的聚合引发剂 (其通常为 0.01 重量 % 至 5 重量 %, 更尤其为 0.1 重量 % 至 2 重量 % (基于单体的总重量)), 对单体进行聚合而制备。

[0105] 原则上, 本领域技术人员熟悉的所有常规引发剂均是适合的。自由基源的实例是过氧化物、氢过氧化物和偶氮化合物, 例如过氧化二苯甲酰、氢过氧化异丙苯、过氧化环己酮 (cyclohexanone peroxide)、过氧化二叔丁基、环己基磺酰基乙酰基过氧化物 (cyclohexylsulphonyl acetyl peroxide)、过碳酸二异丙酯、过辛酸叔丁酯、苯频哪醇。在一种非常优选的方案中, 所使用的自由基引发剂是 2, 2'- 偶氮双 (2- 甲基丁腈) (DUPONT 的 Vazo[®] 67[™]) 或 2, 2'- 偶氮双 (2- 甲基丙腈) (2, 2'- 偶氮二异丁腈; AIBN; DUPONT 的 Vazo[®] 64[™])。

[0106] 适合的溶剂包括醇, 例如甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇、正丁醇和异丁醇, 优选为异丙醇和 / 或异丁醇; 以及烃, 例如甲苯, 并且特别是沸程为 60 至 120° C 的汽油。特别地, 可以使用酮, 例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮, 和酯如乙酸乙酯, 以及上述种类的溶剂的混合物, 优选为含异丙醇的混合物, 更特别地, 异丙醇用量为 2 重量 % 至 15 重量 %, 优选为 3 重量 % 至 10 重量 %, 基于所利用的溶剂混合物。

[0107] 聚丙烯酸酯的重均分子量 M_w 优选为 20000 至 2000000g/mol; 更优选为 100000 至 1000000g/mol, 极其优选为 150000 至 500000g/mol [在本说明书中的平均分子量 M_w 和多分散性 PD 的数值涉及凝胶渗透色谱法的测定 (参见测量方法 A2; 实验部分)]。因此, 为了设定希望的平均分子量, 在适合的聚合调节剂如硫醇类、卤素化合物和 / 或醇的存在下进行聚合可能是有利的。

[0108] 当在甲苯 (1% 浓度 (strength) 溶液, 21° C) 中测量时, 所述聚丙烯酸酯的 K 值优

选为 30 至 90, 更优选为 40 至 70。Fikentscher 的 K 值是聚合物的分子量和粘度的量度。

[0109] 对于本发明的目的特别适合的是, 具有窄分子量分布 (多分散性 $PD < 4$) 的聚丙烯酸酯。尽管分子量相对较低, 但是这些组合物在交联之后具有特别良好的剪切强度。而且, 较低的分子量容许较容易地从熔体进行加工, 因为在使用性能基本相同的情况下其流动粘度与具有较宽分布的聚丙烯酸酯的流动粘度相比较低。具有窄分布的聚丙烯酸酯可以通过阴离子聚合或通过受控的自由基聚合方法有利地制备, 受控的自由基聚合方法是特别适合的。使用 RAFT 法制备的这类聚丙烯酸酯的实例描述于 US6, 765, 078B2 和 US6, 720, 399B2。也可以通过 N- 氧基化合物 (N-oxyis) 制备这类聚丙烯酸酯, 如 EP1311555B1 中所述。也可以有利地使用原子转移自由基聚合 (ATRP) 用于合成具有窄分布的聚丙烯酸酯 (所使用的引发剂优选为单官能或二官能的仲或叔卤化物), 和用于提取卤化物, Cu、Ni、Fe、Pd、Pt、Ru、Os、Rh、Co、Ir、Ag 或 Au 的络合物。在 US5, 945, 491A、US5, 854, 364A 和 US5, 789, 487A 的说明书中进一步描述了 ATRP 的各种可能性。

[0110] 待交联的聚丙烯酸酯含有适合于与环氧基团进行连接反应的官能团。连接反应特别地是指加成反应和取代反应。然后, 优选地, 经由携带环氧基团的交联剂分子作为连接桥, 将携带官能团的单元与携带环氧基团的单元连接, 特别是在使携带官能团的聚合物单元交联的意义上。含有环氧基团的物质优选为多官能环氧化合物, 换言之具有至少两个环氧基团的化合物; 因此, 整体上存在携带官能团的单元的非直接连接。

[0111] 本发明的可交联组合物可以包含至少一种增粘性树脂。可以使用的增粘性树脂是描述于文献中的现有增粘剂树脂。具体可以提及的是所有的脂族烃类树脂、芳族烃类树脂、烷基芳族烃类树脂、基于纯单体的烃类树脂、氢化的烃类树脂、官能烃类树脂和天然树脂。优选可以使用蒎烯树脂、萜树脂和松香、它们的歧化的、氢化的、聚合的和酯化的衍生物和盐、萜烯树脂和萜烯 - 酚醛树脂以及 C5、C9 和其它烃类树脂。也可以有利地使用这些和其它树脂的组合, 以根据需要调节所得组合物的性质。特别优选地, 可以使用与所讨论的聚丙烯酸酯可相容 (可溶) 的所有树脂。特别优选地, 本发明的可交联组合物包含萜烯 - 酚醛树脂 (terpine-phenolic resin) 和 / 或松香酯。

[0112] 本发明的可交联组合物可以任选地包含粉状和 / 或粒状的填料、染料和颜料 (具体地, 包括那些研磨性的和增强性的填料, 例如, 白垩 (CaCO_3)、二氧化钛、氧化锌和炭黑), 甚至基于总的制剂以高的比例 (换句话说, 1 重量 % 至 50 重量 %) 使用。非常优选的是, 可以使用不同形式的白垩作为填料, 特别优选的是使用 Mikrosöhl 白垩。在优选的含量为最高 30 重量 % (基于总组合物) 的情况下, 填料的添加使得工业粘合性能 (在室温的剪切强度, 对钢和 PE 的瞬时粘合强度) 几乎没有变化。

[0113] 此外, 低可燃性填料如多磷酸铵以及导电性填料 (例如, 导电性炭黑、碳纤维和 / 或银包覆的珠粒) 以及导热性材料 (例如, 氮化硼、氧化铝、碳化钠) 以及铁磁性添加剂 (例如氧化铁 (III)) 以及用于增加体积, 尤其是用于产生泡沫层或复合泡沫的添加剂 (例如, 膨胀剂 (expandants)、实心玻璃珠粒、中空玻璃珠粒、碳化微珠、中空酚醛树脂微珠和其它材料的微珠、可膨胀微珠 (来自 AkzoNobel 的 **Expancel**®)、硅石、硅酸盐、有机可再生原料 (例如木粉)、有机和 / 或无机纳米粒子、纤维); 老化抑制剂、光稳定剂、臭氧抑制剂、配合剂和 / 或膨胀剂可以存在于可交联组合物中或存在于完全交联的组合物中。优选地, 可以使用老化抑制剂不仅是主抑制剂如 4- 甲氧基苯酚或 Irganox® 1076, 而且还可以使用辅

助老化抑制剂如 BASF 的 Irgafos[®] TNPP 或 Irganox[®] 168, 任选地也可以彼此组合使用。可使用的其它抗老化试剂包括氧气以及氧气自身存在下的对苯二酚甲醚和吩噻嗪 (C- 自由基清除剂)。

[0114] 任选地, 可以加入常规增塑剂 (增塑试剂), 更具体地, 浓度为最高 5 重量 %。可以计量供应的增塑剂包括, 例如, 低分子量聚丙烯酸酯、邻苯二甲酸酯、水溶性增塑剂、增塑剂树脂、磷酸酯、多磷酸酯、己二酸酯和 / 或柠檬酸酯。

[0115] 作为另一可能的方案, 根据本发明可以使一种或多种可热交联的聚丙烯酸酯和 / 或交联的聚丙烯酸酯与其它聚合物共混。适用于此用途的是基于天然橡胶、合成橡胶、EVA、硅橡胶、丙烯酸类橡胶 (acrylic rubber)、聚乙烯基醚的聚合物。已证实, 将这些聚合物以粒状或其它粉碎形式在加入热交联剂之前添加至聚丙烯酸酯是有利的。聚合物共混物优选在挤出机中, 更优选在多螺杆挤出机中或在行星式辊筒混合机中进行制备。为了稳定热交联的聚丙烯酸酯, 尤其是热交联的丙烯酸酯热熔体和其它聚合物的聚合物共混物, 用低剂量的电子束辐射对成形的材料进行辐射可能是有用的。为此目的, 可以任选地使该聚丙烯酸酯与交联促进剂如二-、三-或多官能的丙烯酸酯、聚酯和 / 或聚氨酯丙烯酸酯 (urethane acrylate) 进行混合。

[0116] 本发明的另一主题是可通过热交联本发明可热交联组合物而获得的交联聚丙烯酸酯。

[0117] 本发明的另一主题是使具有适合于与环氧基团进行交联反应的官能团的聚丙烯酸酯热交联的方法, 所述方法包括使用本发明的交联剂 - 促进剂体系。

[0118] 本发明的方法可以包括使由聚合物制备工序得到的聚丙烯酸酯溶液或分散体浓缩。聚合物的浓缩可以在不存在交联剂和促进剂物质的情况下进行。但是, 甚至可以在浓缩之前向聚合物添加这些物质中的一种或至多这些物质, 使得浓缩在这种或这些所述物质的存在下进行。

[0119] 然后优选将聚合产物转移至混料机。在本发明方法具体的方案中, 浓缩和混料可以在同一反应器中进行。

[0120] 所用的混料机具体地可以是挤出机。在混料机中, 聚合产物优选以熔体的形式存在; 或者由于当将它们引入时它们处于熔体状态, 或者是在混料机中进行加热直至形成熔体。有利地通过加热使聚合产物在混料机中维持在熔体状态。

[0121] 当在聚合产物中不存在交联剂 (环氧化物) 和促进剂时, 在熔体中可能的温度受聚合产物的分解温度限制。在混料机中的操作温度通常为 80 至 150° C, 更尤其为 100 至 120° C。

[0122] 优选的是, 含环氧基团的物质在促进剂的添加之前或与促进剂的添加一起添加至聚合物。如果含环氧基团的物质对于聚合阶段足够稳定, 含环氧基团的物质甚至可以在聚合阶段之前或聚合阶段期间添加至单体。然而, 特别优选地, 在添加至混料机之前或在添加至混料机的过程中将含环氧基团的物质添加至聚合产物, 换句话说, 将含环氧基团的物质与聚合产物一起引入混料机。

[0123] 在非常有利的方案中, 在将促进剂物质添加至聚合产物之后不久即对聚合物进行进一步加工 (更具体地, 涂覆或其它成形操作)。具体地, 在不对所得产物的性质产生不利影响的情况下, 在涂覆之前添加的时间窗 (time window) 由可获得的保存期 (potlif) (换

句话说,在熔体状态下的加工寿命)决定。利用本发明的方法,可以得到几分钟至最多几十分钟的保存期(取决于实验参数的选择),所以应在涂覆之前在此时间间隔中添加促进剂。有利的是,尽可能晚地将促进剂添加至热熔体,但是当需要尽早加入,使得仍然与聚合物组合物进行有效匀化。

[0124] 在操作温度为 110 至 120° C 时,在另外的加工开始之前,这里非常有利的的时间间隔是 2 至 10 分钟,更尤其为超过 5 分钟。

[0125] 也可以将交联剂(环氧化物)和促进剂都在对聚合物进行进一步加工之前不久添加,换句话说,交联剂和促进剂也都可以有利地在上面对于促进剂所阐述的阶段中添加。对于该目的,有利的是,在相同的位置将交联剂和促进剂(可能以环氧化物-促进剂共混物的形式)同时引入到操作中。

[0126] 原则上,在上面阐述的实施方式中也可以改变添加交联剂和促进剂的时间和地点,使得促进剂可以在含环氧基团的物质之前添加。

[0127] 在混料操作中,在加入交联剂和/或促进剂时聚合产物的温度优选为 50 至 150° C,更优选为 70 至 130° C,非常优选为 80 至 120° C。

[0128] 原则上,非常有利的是,基于不含添加剂的聚合物,交联剂(即含环氧基团的物质)的加入量为 0.1 重量%至 5 重量%,更优选为 0.15 重量%至 0.4 重量%。有利的是,基于不含添加剂的聚合物,促进剂的加入量为 0.05 重量%至 5 重量%,更优选为 0.1 重量%至 1.2 重量%。特别有利的是,选择交联剂含量,使得在交联的聚丙烯酸酯中得到至少 20% 的弹性部分。所述弹性部分优选为至少 40%,更优选为至少 60%(在每种情况中均根据测量方法 H3 测量;参见实验部分)。

[0129] 在涂覆之后,聚合物组合物较快速地冷却至储存温度,通常冷却至室温。本发明的交联剂-促进剂体系非常适合于使交联反应在不进一步提供热能(不供应热量)的情况下进行。本发明的一种或多种促进剂以及促进剂浓度可以有利地选择,使得在离开混料操作之后,在比操作时低的温度如在室温,在一周内,优选在三天内,聚丙烯酸酯的弹性部分超过 25% 的水平,优选超过 35% 的水平,使得已经存在功能性产品(更具体地基于聚丙烯酸酯的胶带或官能性载体层)。

[0130] 由此,聚丙烯酸酯的官能团和环氧化物之间借助于本发明的交联剂-促进剂体系的交联反应甚至在不供应热量的情况下在标准条件(更具体地在室温)下进行至完成。

[0131] 为了规定本发明交联剂-促进剂体系的组分彼此之间的比例或者与待交联的聚丙烯酸酯的比例,可以使用交联剂中的环氧基团的数目与聚丙烯酸酯中的反应性官能团的数目的比率。原则上,该比率可自由选择,可以是官能团过量、官能团与环氧基团数量相等,或者环氧基团过量。

[0132] 优选选择该比率,使得环氧基团不足或至多数量相等;特别优选的是,交联剂中环氧基团的总数目与聚丙烯酸酯中适合于与环氧基团进行连接反应的官能团的数目的比率为 0.01:1 至 1:1,更优选为 0.02:1 至 0.4:1。

[0133] 因此,优选地,聚丙烯酸酯中的官能团(具体为羧酸基团)存在的量相对于环氧基团是过量的,使得聚合物产物含有足够数目的官能团(即,潜在的交联位点或连接位点),以获得理想的交联。

[0134] 原则上可以自由选择促进剂中的促进作用活性基团的数目与交联剂中的环氧

基团的数目的比率,所以可选择地,可以是促进作用活性基团过量、促进作用活性基团与环氧基团数量相等,或环氧基团过量。认为是促进作用活性基团的基团是氨基和膦基(phosphino group),该术语包括所有的伯、仲和叔氨基和膦基,因此包括所有的取代和未取代的氨基和膦基。促进剂中的所有取代和未取代氨基和膦基的数目与交联剂中的环氧基团的数目的比率为 0.2:1 至 4:1。

[0135] 在将组合物混料之后,对聚合物进行进一步加工,更具体地,涂覆到永久性或临时性的背衬上。永久性背衬在应用中仍与粘合剂层连接,而临时性背衬在进一步的加工操作中(例如,当转变胶带时或者在应用粘合剂层时)被再次移除。

[0136] 可以使用本领域技术人员已知的热熔体涂覆喷嘴(hotmelt coating nozzles),或者优选地,使用辊涂抹器(也称为涂布辊压机)涂覆自粘合组合物。所述涂布辊压机可以有利的由两个、三个、四个或更多个辊组成。

[0137] 优选的是,所述辊中的至少一个配有抗粘合辊表面,这优选地适用于所有与聚丙烯酸酯接触的辊。在有利的方案中,可以对辊压机的所有辊进行抗粘合精加工(anti-adhesive finish)。优选的是,所使用的抗粘合辊表面为钢-陶瓷-有机硅复合材料。这种辊表面耐热和机械载荷。

[0138] 已发现使用具有表面结构(更具体地,这样的一种表面结构,即使得表面不与待加工的聚合物层完全接触,而是使得接触面积与光滑辊相比较低)的辊表面是特别有利的。特别有利的是结构化的辊(structured rolls)如雕刻的金属辊(例如,雕刻的钢辊)。

[0139] 特别有利地可以根据在 W02006/027387A1 中第 12 页第 5 行至第 20 页第 13 行,更具体地,在部分“变型 A”(第 12 页)、“变型 B”(第 13 页)、“变型 C”(第 15 页)、“方法 D”(第 17 页)、“变型 E”(第 19 页)以及图 1 至 6 中阐述的涂覆技术进行涂覆。因此,将所述的 W02006/027387A1 的披露段落明确地包括在本说明书的披露内容中。

[0140] 当涂覆时,特别是当使用多辊辊压机时,可以实现最高 300m/min 的涂覆速度。

[0141] 例如在本说明书的图 1 中示出了基于连续法的混料和涂覆操作。在第一加料点(1.1)将聚合物引入混料机(1.3)(在本申请中例如为挤出机)。或者以熔体状态进行引入,或者在混料机中加热聚合物直至达到熔融状态。有利的是,将含环氧基团的化合物与聚合物一起在第一加料点引入到混料机中。

[0142] 在即将进行涂覆之前,在第二加料点(1.2)添加促进剂。这样做的结果是,直到即将涂覆之前才向含环氧基团的聚合物添加促进剂,在熔体中的反应时间短。

[0143] 反应方式也可以是不连续的。例如,在相应的混料机如反应器槽中,聚合物、交联剂和促进剂的添加可以在不同的时间进行,而不是像图 1 中所示的那样在不同的位置进行。

[0144] 在刚刚涂覆(优选为借助于辊式涂布或借助于挤出模头)之后,聚合物仅轻微交联,而非充分交联。有利的是,交联反应主要在载体上进行。

[0145] 交联增加聚合物的内聚性,并因此也增加剪切强度。连接是非常稳定的。这可以得到非常耐老化和耐热的产品如胶带、粘弹性载体材料或成形制品。

[0146] 可以通过交联程度影响最终产物的物理性质(尤其是它的粘度、粘合强度和粘着性),所以可以通过适当地选择反应条件优化最终产物。多种因素决定该方法的操作窗(operational window)。最重要的影响变量是交联剂和促进剂的量(相对于彼此的浓度和

比例)和化学性质、操作温度和涂覆温度、在混料机(尤其是挤出机)和涂覆组件中的停留时间、聚合物中的官能团(尤其是酸基团和/或羟基)的含量和聚丙烯酸酯的平均分子量。

[0147] 本发明的交联剂-促进剂体系在交联聚丙烯酸酯的方法中提供这样的优点:由于交联度和反应性(反应动力学,特别是在低温的反应动力学)基本不相关联,可以提供稳定的聚丙烯酸酯交联方法,且该方法的交联分布具有杰出的易控性。添加的交联剂的量(环氧化物的量)在很大程度上影响产物的交联程度;促进剂的化学性质和浓度在很大程度上控制反应性。

[0148] 意料不到的是,已经观察到,通过添加的含环氧基团的物质的量,可以预先选择交联程度,并且预先选择交联程度可以在很大程度上与方法参数无关,所述方法参数通常需要另外的选择:温度和交联剂添加量。

[0149] 图2图示出对于给定量的促进剂和给定的温度,环氧基团浓度对交联度的影响。这里促进剂浓度从浓度A(最顶上的曲线,低浓度)经由浓度B(第二低的浓度)和C(第二高的浓度)提高到浓度D(最下面的曲线,最高浓度)。可以看出,交联度(这里由微剪切位移的增加的较小值表示)的最终值随着环氧基团浓度提高而上升,然而反应动力学基本上保持不受影响。

[0150] 已经观察到,添加的促进剂的量对交联速率具有直接影响,因此对达到最终交联程度的时间也具有直接影响,但是完全不影响最终交联程度。可以选择交联反应的反应性,使得交联在成品的存储期间在常规的储存条件(室温)下在几周内达到理想的交联程度,特别是无需(主动地)提供热能或者进一步处理产品。

[0151] 对于给定温度(在这种情形下为室温)和具有恒定量的环氧化合物,交联时间与促进剂浓度之间的关系在图3中图示。这里,促进剂浓度从浓度1(最顶上的曲线,低浓度)经由浓度2(第二低的浓度)和3(第二高的浓度)提高到浓度4(最下面的曲线,最高浓度)。这里,发现交联度的最终值几乎维持恒定(在反应非常轻微的情况中,还未达到该值);然而,与促进剂浓度低时相比,在促进剂浓度高时较快地达到该值。

[0152] 除了前述参数之外,如果需要,也可以通过改变温度来影响交联反应的反应性,尤其是“固有交联(inherent crosslinking)”的优点在标准条件下的存储过程中不起作用的情况中。在交联剂浓度恒定时,操作温度的提高导致粘度降低,这增强组合物的涂覆性能但是降低加工寿命。

[0153] 可以通过以下方法提高加工寿命:降低促进剂浓度、降低分子量、降低加聚物中官能团的浓度、降低加聚物中的酸的含量、使用反应性较差的交联剂(环氧化物)或使用反应性较差的交联剂-促进剂体系和降低操作温度。

[0154] 可以通过多种途径改善组合物的内聚性。在一种途径中,提高促进剂浓度,这会降低加工寿命。在促进剂浓度恒定时,也可以提高聚丙烯酸酯的分子量,这很可能是更有效的。对于本发明,在任何情况中提高交联剂(含环氧基团的物质)浓度均是有利的。取决于希望的组合物或产物的要求分布(requirements profile),有必要以适合的方式采用前述的参数。

[0155] 本发明的另一主题是本发明交联剂-促进剂体系用于生产热交联的聚丙烯酸酯的用途。

[0156] 本发明的交联聚丙烯酸酯可用于宽的应用范围。下面以举例的方式列举了一些特

别有利的应用领域。

[0157] 具体地,使用通过本发明交联剂-促进剂体系交联的聚丙烯酸酯作为压敏粘合剂(PSA)、优选作为用于胶带的 PSA,其中所述丙烯酸酯 PSA 呈载体片材上的单面膜或双面膜的形式。当在一个涂层中需要高的涂层重量时,这些聚丙烯酸酯是尤其适合的,因为使用这种涂覆技术可以得到几乎任意高的涂层重量,优选为超过 $100\text{g}/\text{m}^2$,更优选为超过 $200\text{g}/\text{m}^2$,并且尤其是这样做可以同时贯穿涂层形成均匀的交联。有利的应用的例子是工业胶带,尤其是用于结构的工业胶带,例如绝缘带、腐蚀控制带、粘合铝带(adhesive aluminium tapes)、以织物增强的膜作为衬的胶带(管道带(duct tapes))、特殊用途粘合结构带(special-purpose adhesive construction tapes),例如隔汽层(vapour barriers)、粘合组件带(adhesive assembly tapes)、电缆包缠带、自粘片材(self-adhesive sheets)和/或纸标签。

[0158] 本发明的交联聚丙烯酸酯也可以用作作用于无载体的胶带的 PSA,所述无载体的胶带呈粘合剂转移带(adhesive transfer tape)的形式。同样在这里,特别的优势是可以几乎任意高地设定涂层重量且贯穿涂层具有均匀的交联。优选的重量/单位面积是超过 $10\text{g}/\text{m}^2$ 至 $5000\text{g}/\text{m}^2$,更优选为 $100\text{g}/\text{m}^2$ 至 $3000\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0159] 本发明的交联聚丙烯酸酯也可以以粘合剂转移带或者单面或双面胶带中的热封粘合剂的形式存在。同样在这里,对于含有载体的压敏胶带,载体可以是本发明得到的粘弹性聚丙烯酸酯。

[0160] 使用本发明的交联聚丙烯酸酯得到的胶带的一种有利的实施方式可以用作可剥离的胶带,更具体地,通过基本上沿着粘合平面撕扯可以无残留地再次分离的带。

[0161] 本发明的交联剂-促进剂体系或者本发明的交联剂组合物也特别适于制备具有三维形状的制品,无论这些制品是否是粘着性的。与 UV 和 EBC 固化法相比,这种方法的特殊优点是,对于待交联和成形的聚丙烯酸酯的层厚没有限制。因此,根据所选择的涂覆组件或成形组件,可以制备具有所需形状的结构,然后这些结构能够在温和的条件下继续交联至希望的强度。

[0162] 该体系或组合物也特别适于制备特别厚的层,尤其是厚度超过 $80\ \mu\text{m}$ 的压敏粘合剂层或粘弹性丙烯酸酯层。这种层用溶剂技术难以制备,因为例如该技术形成气泡,涂覆速度非常慢。逐层地叠合薄层很复杂且含有薄弱点。

[0163] 厚的压敏粘合剂层可以例如作为纯的丙烯酸酯以未填充的形式存在,或者以与树脂共混的形式存在,或者以填充有有机或无机填料的形式存在。使用本发明的交联剂-促进剂体系或本发明的可热交联的组合物,还可以根据已知技术生产发泡成闭孔或开孔形式的层以及复合泡沫。可能的发泡方法是通过压缩气体如氮或 CO_2 发泡,或者通过膨胀剂如肼或可膨胀微珠发泡。当使用可膨胀微珠时,有利的是适合地通过引入热量将组合物或成形的层活化。发泡可以在挤出机中进行或在涂覆之后进行。借助于适合的辊或剥离膜将发泡后的层弄平可能是明智的。为制造类似于泡沫的层,也可以向粘着性的热交联的聚丙烯酸酯添加中空玻璃珠粒或预膨胀的聚合物微珠。

[0164] 具体地,也可以使用本发明体系或组合物制备厚层,所述厚层可作用于双面涂覆 PSA 的胶带的载体层。特别优选地,制备填充的和发泡的层,所述填充的和发泡的层可作用于泡沫状胶带的载体层。同样地对于这些层,在添加交联剂-促进剂体系或交联剂或

促进剂之前,向聚丙烯酸酯添加中空玻璃珠粒、实心玻璃珠粒或膨胀微珠是合理的。可以将压敏粘合剂层层压到这种泡沫状粘弹性层的至少一面上。优选的是,在两面上均层压经电晕预处理的聚丙烯酸酯层。可选择地,可以在粘弹性层上使用基于不同于丙烯酸酯的聚合物的经不同的预处理的粘合剂层,即,压敏粘合剂层和/或可热活化的层。适合的基础聚合物是基于天然橡胶、合成橡胶、丙烯酸酯嵌段共聚物、苯乙烯嵌段共聚物、EVA、某些聚烯烃、特种聚氨酯(specific polyurethanes)、聚乙烯基醚和有机硅的粘合剂。然而,优选的组合物是这样的组合物,即,所述组合物不具有显著含量的可迁移组分,并且该组合物与聚丙烯酸酯的相容性非常好,以至于它们大量地扩散至丙烯酸酯层中并改变丙烯酸酯层的性质。

[0165] 也可以在至少一面上使用热熔粘合剂层或可热活化的粘合剂层,而不是在两面上均层压压敏粘合剂层。这种不对称胶带容许高粘合强度地粘合重要基底。例如,这种胶带可用于将 EPDM 橡胶型材(EPDM rubber profiles)粘附于汽车(vehicles)。

[0166] 本发明交联聚丙烯酸酯的一个特殊的优点是,与 UV- 交联的和 EBC- 交联的层相比,这些层(无论是用作粘弹性载体、压敏粘合剂,还是用作热封组合物)兼具相等的表面质量和贯穿所述层(或者,相应地,由聚丙烯酸酯制造的成形的制品)无交联分布。结果,对于所述层,可以通过交联在整体上对粘合性质和内聚性质之间的平衡进行完美地控制和设定。相反,在辐射交联层的情况中,总是有一面或一个子层被过度交联或不充分交联。

[0167] 实施例

[0168] 测量方法(通用):

[0169] K 值(根据 Fikentscher)(测量方法 A1):

[0170] K 值是高聚物材料的平均分子尺寸的量度。它通过以下方法测量:制备 1% 浓度(strength)的(1g/100ml)甲苯的聚合物溶液,并使用 Vogel-Ossag 粘度计测定它们的运动粘度。对甲苯粘度的标准化得到相对粘度,可以通过 Fikentscher 方法(Polymer 1967, 8, 381 及以下)从该相对粘度计算 K 值。

[0171] 凝胶渗透色谱法 GPC(测量方法 A2):

[0172] 本说明书中的重均分子量 M_w 和多分散性 PD 的数值涉及使用凝胶渗透色谱法的测定。对已进行了澄清过滤的 100 μ l 样品(样品浓度 4g/l)进行测定。所用的稀释剂是具有 0.1 体积% 三氟乙酸的四氢呋喃。测量在 25° C 进行。所使用的预备柱是这样的柱:型号 PSS-SDV, 5 μ , 10^3 Å, ID8.0mm×50mm。分离使用这样的柱进行:型号 PSS-SDV, 5 μ , 10^3 Å 和 10^5 Å 和 10^6 Å, 均具有 ID8.0mm×300mm(柱得自 Polymer Standards Service; 借助于 Shodex RI71 差示折射仪检测)。流动速率为每分钟 1.0ml。与 PMMA 标准品对照进行校准(聚甲基丙烯酸甲酯校准)。

[0173] 固体含量(测量方法 A3):

[0174] 固体含量是聚合物溶液中的不可挥发组分的含量的量度。它通过以下的重量分析法进行测定:对溶液称重,然后在干燥炉中于 120° C 蒸发可挥发部分 2 小时,并再次对残余物称重。

[0175] 测量方法(PSA):

[0176] 180° 粘合强度测试(测量方法 H1):

[0177] 将丙烯酸酯 PSA 施用于聚酯所得到的 20mm 宽的试条作为层施用至钢板,所述钢板已经事先用丙酮洗涤两次和用异丙醇洗涤一次。施加相当于 2kg 重量的压力在基底上挤压

压敏粘合剂试条两次。然后,立即以 300mm/min 的速度和 180° 的角度将胶带从基底移除。所有测量均在室温进行。

[0178] 结果以 N/cm 记录且是三次测量的平均值。对聚乙烯 (PE) 的粘合强度用类似的方法测量。

[0179] 保持力 (Holding power) (测量方法 H2) :

[0180] 将 13mm 宽和超过 20mm 长 (例如,30mm) 的胶带试条施用至光滑的钢表面,所述钢表面已经用丙酮清洁三次和用异丙醇清洁一次。粘合面积为 20mm×13mm (长度×宽度),胶带在边缘处伸出试板 (例如伸出 10mm,对应于前述的 30mm 的长度)。随后,施加相当于 2kg 重量的压力在钢支持体上挤压胶带四次。将该样品垂直悬挂起来,且使胶带的突出端朝下。

[0181] 在室温,将 1kg 的重量固定至胶带的突出端。测量在标准条件 (23° C,55%湿度) 下和在热橱 (thermal cabinet) 中于 70° C 进行。

[0182] 测量的保持力时间 (胶带与基底完全分离所花的时间;测量在 10000 分钟时终止) 以分钟记录并且为三次测量的平均值。

[0183] 微剪切测试 (Microshear test) (测量方法 H3) :

[0184] 该测试用于在温度载荷下对胶带的剪切强度进行加速测试。

[0185] 用于微剪切测试的样品制备 :

[0186] 将从相应的样品试样切割的胶带 (长度约 50mm,宽度 10mm) 粘着至钢试板,所述钢试板已经用丙酮清洁过,粘着方式如下:钢板向右和向左伸出胶带,并且胶带在上边缘处伸出试板 2mm。样品的粘合面积 (表示为高度×宽度)=13mm×10mm。随后,用 2kg 钢辊以 10m/min 的速度在粘合位置上辊压六次。使用用作位移传感器 (travel sensor) 支撑体的牢固的粘合条平齐地加固胶带。借助于试板将样品垂直悬挂起来。

[0187] 微剪切测试 :

[0188] 对用于测量的样品试样在底端加载 100g 的重量。测试温度为 40° C,测试持续时间为 30 分钟 (15 分钟的负载和 15 分钟的无负载)。从而,将在温度恒定的情况下在预定的测试持续时间之后的剪切位移以 μm 记录为最大值 [“最大值”;15 分钟的负载所导致的最大剪切位移];和最小值 [“最小值”;在卸载 15 分钟之后的剪切位移 (“残余偏移”);在无负载时,由于弛豫,存在相反的位移]。同样地,以百分数记录了弹性百分数 (elastic component) [“弹性分量”;弹性部分=(最大值 - 最小值)×100/最大值]。

[0189] 测量方法 (三层结构) :

[0190] 与钢的 90° 粘合强度 - 无衬的那面和有衬的那面 (测量方法 V1) :

[0191] 与钢的粘合强度在以下测试条件下测定:23° C+/-1° C 的温度和 50%+/-5% 的相对湿度。将试样切割成具有 20mm 的宽度并粘着至钢板。在测量之前,清洁并调节钢板。为此目的,首先用丙酮将钢板擦净,然后在空气中放置 5 分钟以使溶剂挥发。然后,使三层组件远离测试基底的那面衬有 50 μm 铝箔,从而防止样品在测试过程中膨胀。接着,将测试试样辊压到钢基底上。为此目的,以 10m/min 的辊压速度使用 2kg 的辊来回地辊压所述带五次。在辊压操作之后,立即将钢板插入到特殊固定件中,所述特殊固定件允许试样以 90° 的角垂直地向上移动。粘合强度的测量使用 Zwick 拉伸试验机进行。当将有衬的那面施用于钢板时,首先将三层组件的无衬的那面层压至 50 μm 铝箔,然后除去剥离材料,并将该系统

粘着至钢板,并且进行类似的辊压和测量。

[0192] 对两面(无衬的那面和有衬的那面)的测量结果以 N/cm 记录并且是三次测量的平均值。

[0193] 保持力 - 无衬的那面和有衬的那面(测量方法 V2):

[0194] 试样制备在以下的测试条件下进行:23° C+/-1° C 的温度和 50%+/-5% 的相对湿度。将测试试样切割至 13mm 并粘着至钢板。粘合面积为 20mm×13mm(长度×宽度)。在测量之前,清洁并调节钢板。为此目的,首先用丙酮将钢板擦净,然后在空气中放置 5 分钟以使溶剂挥发。在粘合已经发生之后,用 50 μ m 铝箔加固无衬的那面并使用 2kg 的辊来回地辊压两次。随后,将带环(belt loop)连接至三层组件的突出端。然后将整个系统从适合的设备悬挂起来并施加 10N 的负荷。所述悬挂设备是这样的,即使得重量以 179° +/-1 的角度对样品施加载荷。这确保三层组件不能从钢板的下边缘剥落。所测量的保持力(在样品的悬挂和掉下之间的时间)以分钟记录并且对应于三次测量的平均值。为测量有衬的那面,首先用 50 μ m 铝箔加固无衬的那面,然后除去剥离材料,并且与试板的粘合如上所述进行。测量在标准条件(23° C,55% 的相对湿度)下进行。

[0195] 所使用的可商购的化学品

[0196]

化合物	商品名	制造商	CAS No.
2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)	Vazo [®] 67	DuPont	13472-08-7
2,2'-偶氮双(异丁腈), AIBN	Vazo [®] 64	DuPont	78-67-1
过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯	Perkadox [®] 16	Akzo Nobel	15520-11-3
基于萜烯-酚醛树脂的增粘剂树脂(Terpene-phenolic-based tackifier resin)(软化点为 105°C,羟值 30-60)	Dertophene [®] T105	DRT, France	73597-48-5
季戊四醇四缩水甘油醚	Polypox [®] R16	UPPC AG	3126-63-4
3,4-环氧环己烷羧酸(3,4-环氧环己基甲基)酯	Uvacure [®] 1500	Cytec Industries Inc.	2386-87-0

[0197]

丙基膦酸二甲基酯	Levagard® DMPP	Lanxess	18755-43-6
N,N,N,N,N-五甲基-二亚乙基三胺	Jeffcat® ZR-40	Huntsman	3030-47-5
N'-(3-(二甲基氨基)丙基)-N,N-二甲基-1,3-丙二胺	Jeffcat® Z-130	Huntsman	6711-48-4
二亚乙基三胺	Epikare® 3223	Hexion Spec. Chemicals	111-40-0
N,N,N,N-四甲基-甲烷二胺		Sigma-Aldrich	51-80-9
热塑性中空微珠 (粒子尺寸为 10 – 17 μm; 密度最大值为 0.017 g/cm ³ ; 膨胀温度为 127 - 139°C [起始]; 164 – 184°C [膨胀最大值])	Expancel® 092 DU 40	Akzo Nobel	

[0198] 所有规格数字均在 20° C 得到；

[0199] Epikare® 也以 Epi-Cure® 和 Bakelite® EPH 商品名销售

[0200] 压敏粘合剂 (PSA) 实施例

[0201] 制备用于实施例 B1 至 B4 的起始聚合物

[0202] 下面描述的是起始聚合物的制备。所研究的聚合物通过自由基聚合在溶液中常规地制备。

[0203] 基础聚合物 P1

[0204] 向用于自由基聚合的常规反应器装入 30kg 的丙烯酸 2-乙基己酯、67kg 的丙烯酸正丁酯、3kg 的丙烯酸和 66kg 的丙酮 / 异丙醇 (96:4)。在搅拌下向反应器通氮气 45 分钟之后, 将反应器加热至 58° C 并加入 50g 的 2, 2'-偶氮双 (2-甲基丁腈)。随后, 将外部热浴加热至 75° C 并使反应恒定地在此外部温度进行。在 1 小时之后, 又加入 50g 的 2, 2'-偶氮双 (2-甲基丁腈), 并且在 4 小时之后, 用 23kg 的丙酮 / 异丙醇混合物 (96:4) 稀释批料。

[0205] 在 5 小时之后和又在 7 小时之后, 分别用 150g 的过氧化二碳酸双 (4-叔丁基环己基) 酯进行再引发。在反应 22 小时之后, 终止聚合并将批料冷却至室温。聚丙烯酸酯的转化率为 99.6%, K 值为 75.1, 平均分子量为 $M_w=1480000\text{g/mol}$, 多分散性 $PD(M_w/M_n)=16.1$ 。

[0206] 基础聚合物 P2 (粘弹性载体)

[0207] 用与实施例 P1 中相同的方法, 在 66kg 的丙酮 / 异丙醇 (94:6) 中对 68kg 的丙烯酸 2-乙基己酯、25kg 的丙烯酸甲酯和 7kg 的丙烯酸进行聚合。用 2, 2'-偶氮双 (2-甲基丁腈) 引发两次 (每次用 50g), 用过氧化二碳酸双 (4-叔丁基环己基) 酯引发两次 (每次用 150g), 并且用 20kg 的丙酮 / 异丙醇混合物 (94:6) 进行稀释。在反应 22 小时之后, 终止聚合并将批料冷却至室温。

[0208] 聚丙烯酸酯的转化率为 99.7%, K 值为 51.3, 平均分子量 $M_w=676000\text{g/mol}$, 多分散性 $PD(M_w/M_n)=9.5$ 。

[0209] 基础聚合物 P3 (用于组合有粘弹性载体的三层结构的 PSA)

[0210] 用与实施例 P1 中相同的方法, 在 26.7kg 的丙酮 / 汽油 60/95 (1:1) 中对 24.0kg 的丙烯酸 2-乙基己酯、12.0kg 的丙烯酸正丁酯和 4.0kg 的丙烯酸进行聚合。在搅拌下向

反应器通氮气 45 分钟之后,将反应器加热至 58° C 并加入 30g 的 AIBN。随后,将外部热浴加热至 75° C 并使反应恒定地在此外部温度进行。在 1 小时反应时间之后,又加入 30g 的 AIBN,并且在 4 小时和 8 小时之后,分别用 10.0kg 的丙酮 / 汽油 60/95 混合物 (1:1) 进行稀释。为了降低残留的引发剂,在 8 小时之后和又在 10 小时之后,加入 90g 部分的过氧化二碳酸双 (4-叔丁基环己基) 酯。在反应 24 小时之后,终止反应并将批料冷却至室温。

[0211] 聚丙烯酸酯的转化率为 99.7%,K 值为 46.9,平均分子量 $M_w=1500900\text{g/mol}$,多分散性 $PD(M_w/M_n)=17.0$ 。

[0212] 过程 1:热熔体 PSA 的浓缩 / 制备:

[0213] 借助于单螺杆挤出机 (浓缩挤出机,德国的 Berstorff GmbH) 除去丙烯酸酯共聚物 (基础聚合物 P1 和 P2) 的大部分溶剂 (残余溶剂含量 ≤ 0.3 重量%;参见各自的实施例)。这里作为实例给出的参数是用于浓缩基础聚合物 P1 的参数。螺杆速度为 150rpm,电机电流为 15A,并实现了 58.0kg 液体 / 小时的产量。在 3 个不同的气室 (domes) 施加真空用于浓缩。降低后的压力分别为 20mbar 至 300mbar。浓缩热熔体的排出温度约为 115° C。在该浓缩步骤之后的固体含量为 99.8%。

[0214] 过程 2:制备改性的热熔 PSA 和粘弹性载体

[0215] 将根据如上所述的过程 1 制备的丙烯酸酯热熔体 PSA 直接输送至后续的 Welding 双螺杆挤出机 (Welding Engineers,Orlando,USA;型号 30mmDWD;螺杆直径 30mm,螺杆 1 的长度=1258mm;螺杆 2 的长度=1081mm;3 个区域)。通过固体计量系统,将树脂 Dertophene[®] T105 计量供应至区域 1 中并均匀混合。在用于实施例 MT1 的组合物的情况中,不计量供应树脂,而是经由固体计量系统计量加入中空热塑性微珠 (预先与 Levagard[®] DMPP 混成糊剂)。这里示例性给出的参数是树脂与基础聚合物 P1 混料的参数。速度为 451rpm,电机电流为 42A,并且实现了 30.1kg/h 的产量。区域 1 和 2 的温度均为 105° C,区域 1 中的熔体温度为 117° C,以及排出时 (区域 3) 的组合物温度为 100° C。

[0216] 过程 3:本发明胶带的制备 (与用于热交联的交联剂 - 促进剂体系的共混和涂覆)

[0217] 使通过过程 1 - 2 制备的丙烯酸酯热熔体 PSA 在送料挤出机 (feeder extruder) (单螺杆输送挤出机,来自 Troester GmbH & Co.KG,Germany) 中熔融并使用该挤出机以聚合物熔体的形式输送至双螺杆挤出机 (Leistritz, Germany, 参见 LSM30/34)。该组件用电从外面加热和使用许多风扇空气冷却,并且设计成使得交联剂 - 促进剂体系在聚合物基质中有效地分布,同时确保粘合剂在挤出机中的停留时间短。为此目的,使双螺杆挤出机的混合轴以这样的方式设置,即使得输送元件与混合元件交错设置。用适合的计量供应装置,在适合的情况下在两个或更多个点 (图 1:计量供应点 1.1 和 1.2) 并且在适合的情况下使用计量供应辅助装置将相应的交联剂和促进剂添加至双螺杆挤出机的未加压的输送区域中。

[0218] 根据图 1,在已混料完毕的粘合剂 (即,共混有交联剂 - 促进剂体系的粘合剂) 从双螺杆挤出机排出之后 (出口:圆口模头,5mm 直径),在呈幅布 (web) 的形式载体材料上进行涂覆。

[0219] 将计量添加交联剂 - 促进剂体系和成形或涂覆步骤之间的时间称为加工寿命。加工寿命表示这样的期限,即在该期限内共混有交联剂 - 促进剂体系的粘合剂或粘弹性载体层可以涂覆成在视觉上具有良好的外观 (无凝胶,无微粒)。涂覆以 1m/min 至 20m/min 的幅布速度 (web speed) 进行;未驱动 2- 辊涂抹器的刮刀辊。

[0220] 在下面的实施例和表中,对所利用的制剂、制备参数和所得到的性质逐一进行更详细地描述。

[0221] 过程 4:制备改性的热熔 PSA 和粘弹性载体

[0222] 基础聚合物 P3 与以聚合物计 0.2wt% 的 **Uvacure®** 1500 共混,然后用丙酮稀释至固体含量为 30%,随后从溶液涂覆至硅化隔离膜 (50 μ m 聚酯) 和 23 μ m 蚀刻 PET 膜上 (涂覆速度为 2.5m/min,干燥烘道 15m,温度:区 1:40° C,区 2:70° C,区 3:95° C,区 4:105° C)。涂层重量为 50g/m²。

[0223] 实施例 B1 至 B4

[0224] 基础聚合物 P1 根据所述的聚合方法聚合,根据过程 1 浓缩 (固体含量 99.8%),然后根据过程 2 与 **Dertophene®** T105 树脂共混。然后,使这些树脂改性的丙烯酸酯热熔体组合物根据过程 3 连续地与交联剂-促进剂体系混料,所述交联剂-促进剂体系的组成为:

[0225] - 季戊四醇四缩水甘油醚 (在本例中为 **Polypox®** R16,来自 UPPC AG (环氧化物)) 和相应的促进剂。

[0226] 具体描述:在过程 3 中所述的双螺杆挤出机中,使 533.3g/min 的含 70 份聚合物 P1 和 30 份 **Dertophene®** T105 树脂的总的质量流 (相当于每分钟 373 克的纯聚合物) 与 0.70g/min 的环氧化物交联剂季戊四醇四缩水甘油醚 (相当于聚合物的 0.19 重量%) 和预定量的促进剂共混。选择促进剂的量使得活化碱性基团的数目恒定 (参见表 1)。由于每分子官能团的数目不同,因而基于聚合物的促进剂的摩尔浓度是变化的。

[0227] 使环氧化物在计量供应点 1.1 经蠕动泵计量供应,和使胺单独地在计量供应点 1.2 经蠕动泵计量供应 (见图 1)。为了改善可得到的计量性能和混合质量,用得自 Lanxess 的液态磷酸二甲基丙基酯 **Levagard®** DMPP 稀释所使用的交联剂体系 (与交联剂的比率为 0.5:1)。操作参数总结在表 2 中。

[0228] 在离开 Leistritz 双螺杆挤出机之后,在平均组合物温度为 125° C 的情况下,完成混料的制剂的加工寿命为超过 7 分钟。根据图 1,在 2- 辊涂抹器上进行涂覆,在所有情况中辊表面温度均为 100° C。在所有情况中在 23 μ m 的 PET 膜上的涂层重量为 50g/m²。对于这样制备的胶带,测量在室温对钢的粘合强度和在 40° C 的微剪切位移与存储时间的函数关系 (选择的实施例显示于图 5)。实施例 B1 至 B4 的工业粘合剂数据总结在表 3 中。这些实施例表明,可以制备非常高性能的胶带,除了其它性质之外,所述高性能的胶带的特征在于甚至在温度的影响下仍具有与极性和非极性基底 (钢和聚乙烯) 的高粘合强度和良好的内聚性。

[0229] 表 1:促进剂浓度

[0230]

实施例	促进剂	浓度[%]	胺基/100g 聚合物 [mol]
实施例 B1 (本发明)	N,N,N,N,N-五甲基-二亚乙基 三胺	0.75	1.2
实施例 B2 (本发明)	N ¹ -(3-(二甲基氨基)丙基)-N,N- 二甲基-1,3-丙二胺	0.7	1.2
对比例 B3	二亚乙基三胺	0.41	1.2
对比例 B4	N,N,N,N-四甲基-甲烷二胺	0.61	1.2

[0231] 当使用本发明交联剂-促进剂体系时,交联反应通过聚丙烯酸酯的官能团甚至在不提供热量的情况下,在标准条件下(室温)彻底地进行。通常,在存储7天至14天之后,推断交联反应进行至足以得到功能性胶带或功能性载体层的程度。取决于组合物/交联剂体系的选择,在室温存储14至30天之后,有利的是14至21天之后,得到组合物的最终交联状态和因此得到的最终内聚性;如果存储温度较高,与所预料的一样,较早地达到这些状态。

[0232] 交联提高粘合剂的内聚性,因此也提高了剪切强度。所得到的连接基团是非常稳定的。这允许得到非常耐老化的和耐热的自粘合胶带。此外,可以显示促进剂的选择几乎不影响粘合剂性能,但是非常强地影响室温动力学(参见图5和表3)。考虑对比例B3和B4示出,如果不使用本发明交联剂-促进剂体系,则在上述期限内交联是不成功的,或者在该方法中提早出现胶凝。

[0233] 实施例:粘弹性载体和三层结构

[0234] 过程5:借助于2-辊压机制备三层结构

[0235] 基础聚合物P2以如过程1相同的方式除去溶剂,然后任选地以如过程2相同的方式与添加剂混合。其后该方法如图4中所示进行。使用分布式喷嘴(1),将已经混合有交联剂-促进剂体系和适合情况下的填料的粘弹性组合物(3)供应至辊隙。粘弹性组合物向粘弹性膜的成形在辊压机辊(W1)和(W2)之间,在两种自粘合组合物(6a,6b)之间,在辊隙中进行,而所述两种自粘合组合物(6a,6b)以涂覆到抗粘合处理过的载体材料(5a,5b)上的形式供应。粘弹性组合物成形为设定层厚和所供应的两种自粘合组合物的涂覆同时进行。为了改善自粘合组合物(6a,6b)在已成形的粘弹性载体层(4)上的锚固,借助于电晕站(8)(电晕装置,来自Vitaphone,Denmark,100W·min/m²) 在供应至辊隙之前对自粘合组合物进行电晕处理。在制备了三层组件之后,该处理使得与粘弹性载体层具有改善的化学粘附。

[0236] 通过涂覆单元的幅布速度为30m/min。

[0237] 在离开辊隙之后,除去任何抗粘合背衬(5a),并且用剩余的第二抗粘合背衬(5b)将完成的三层产品(9)卷起。

[0238] 下面给出的是具体的实施例,这些实施例涉及自粘合组合物的制备和本发明胶带的涂覆。

[0239] 实施例MT1至MT2

[0240] 将基础聚合物P2通过过程1浓缩(固体含量99.7%),然后通过过程3在双螺杆挤

出机中连续地与以下交联剂 - 促进剂体系混料：

[0241] MT1：该交联剂 - 促进剂体系的组成为

[0242] 季戊四醇四缩水甘油醚 (Polypox[®] R16；基于聚丙烯酸酯 0.14 重量%) 和 N'-(3-(二甲基氨基)丙基)-N,N-二甲基-1,3-丙二胺 (Jeffcat[®] Z-130；基于聚丙烯酸酯 0.14 重量%)；

[0243] MT2：该交联剂 - 促进剂体系的组成为

[0244] 季戊四醇四缩水甘油醚 (Polypox[®] R16；基于聚丙烯酸酯 0.14 重量%)，N'-(3-(二甲基氨基)丙基)-N,N-二甲基-1,3-丙二胺 (Jeffcat[®] Z-130；基于聚丙烯酸酯 0.14 重量%) 以及 Expancel[®] 051DU40 (热塑性中空微珠，基于聚合物 0.70 重量%)。

[0245] 由基础聚合物 P2 在根据过程 4 预先涂覆到硅化的聚酯膜上的组合物层 P3 之间涂覆以制备粘弹性载体 VT1 和 VT2，这是通过过程 5 在 2- 辊涂抹器上以 100° C 的辊温度进行的。粘弹性载体 VT1 和 VT2 的层厚为 800 μm。电晕功率为 100W • min/m²。在室温存储 7 天之后，测量无衬面和有衬面的工业粘合剂数据。实施例 MT1 和 MT2 的数据总结在表 4 中。

[0246] 从表 4 中的数据可以明显看出，本发明的双面粘合组合带 (double-sidedly adhesive assembly tapes) 具有非常好的工业粘合剂数据。特别有利的特征是每一面的平衡的粘合剂分布。对于在胶带两面上的相同粘合剂层，这些面给出几乎相同的工业粘合剂数据。这显示出贯穿所述层的均匀的交联。而且，这些三层胶带不呈现出任何层离。借助于压敏粘合剂层的电晕处理和相邻粘弹性载体层的第二次交联，所述层彼此之间的锚固是非常良好的。

[0247]

表 2: 操作参数

实例	基础聚合物		通过过程 2 混料		操作参数							
	聚合物	K 值	助剂	助剂的含量	TSE 的总 的质量生 产率 [kg/h]	TSE 速度 [l/min]	TSE 的额 定电流消 耗 [A]	TSE 出口压 力 [bar]	在 TSE 后的熔 体温度 [°C]	刮刀 辊 DR	涂布 辊 CW	加工寿命 [min]
B1-B4	P3	75.1			32.0	110	15	12	125	100	100	超过 7

TSE = 双螺杆挤出机; DT 105 = Dertophene® T105

[0248]

表 3: 粘合剂结果

实施例	基础聚合物		混料过程 2	载体膜	试样在室温存储 25 天之后的粘合剂性质					
	聚合物	K 值			涂层重量 [g/m ²]	与钢的粘合强度 [N/cm]	与 PE 的粘合强度 [N/cm]	保持力 10N, 23°C [min]	保持力 10N, 70°C [min]	40°C 的 MST/弹性分率 [μm]/[%]
B1	P3	75.1	68 份聚合物 P3 + 32 份 DT 105 树脂	23μm PET 片材	50	8.5	3.8	1.118	95	563/64
B2	P3	75.1	68 份聚合物 P3 + 32 份 DT 105 树脂	23μm PET 片材	50	7.9	4.2	1.437	105	491/60
B3 (对比)	P3	75.1	68 份聚合物 P3 + 32 份 DT 105 树脂	23μm PET 片材	50					-
B4 (对比)	P3	75.1	68 份聚合物 P3 + 32 份 DT 105 树脂	23μm PET 片材	50					超过 2000/0

与钢的粘合强度/与 PE 的粘合强度 = 测量方法 H1

保持力 = 测量方法 H2

MST = 微剪切位移 = 测量方法 H3

DT 105 = Dertophene® T105

对于促进剂类型参见表 2

[0249]

表 4: 三层结构的产品结构和工业粘合剂性质

实例	三层产品		载体厚度 [μm]	与钢的粘合强度 [N/cm]		保持力 10 N 23°C [min]		密度 [g/cm ³]
	PSA 1	粘弹性载体层		PSA 2	无衬面	有衬面	无衬面	
MT 1	50 g/m ² P2	VT 1	800	24.2	23.7	> 10000	> 10000	1.08
MT 2	50 g/m ² P2	VT 2	800	35.2	34.6	7850	6970	0.78

与钢的粘合强度 = 测量方法 V1

保持力 = 测量方法 V2

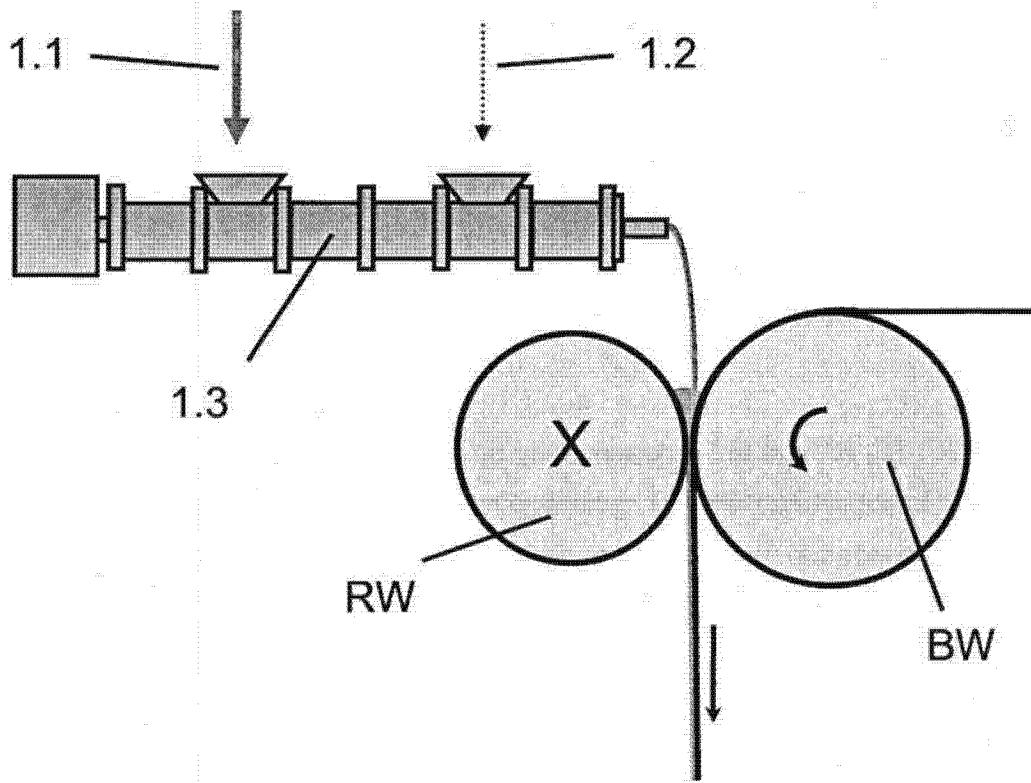


图 1

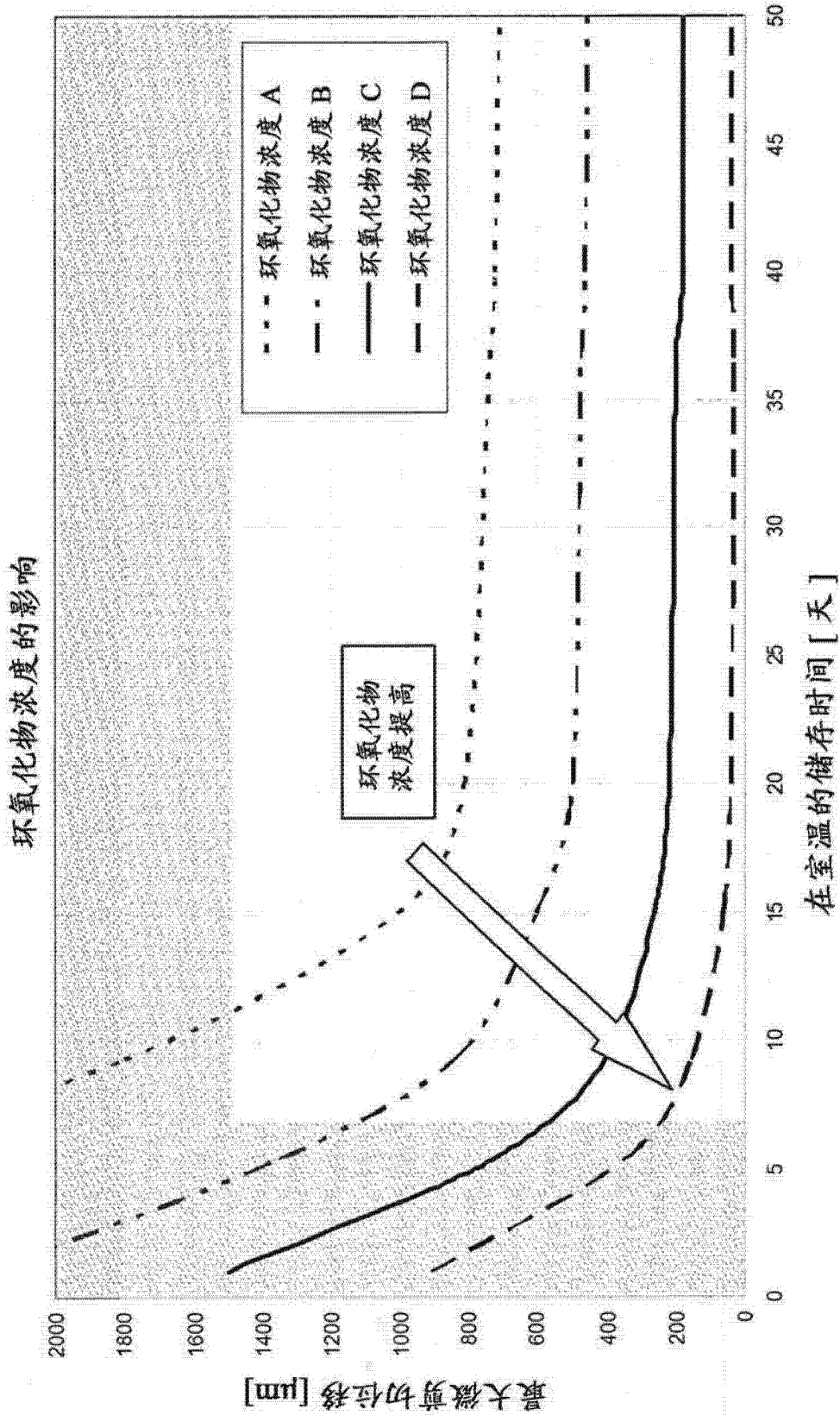


图 2

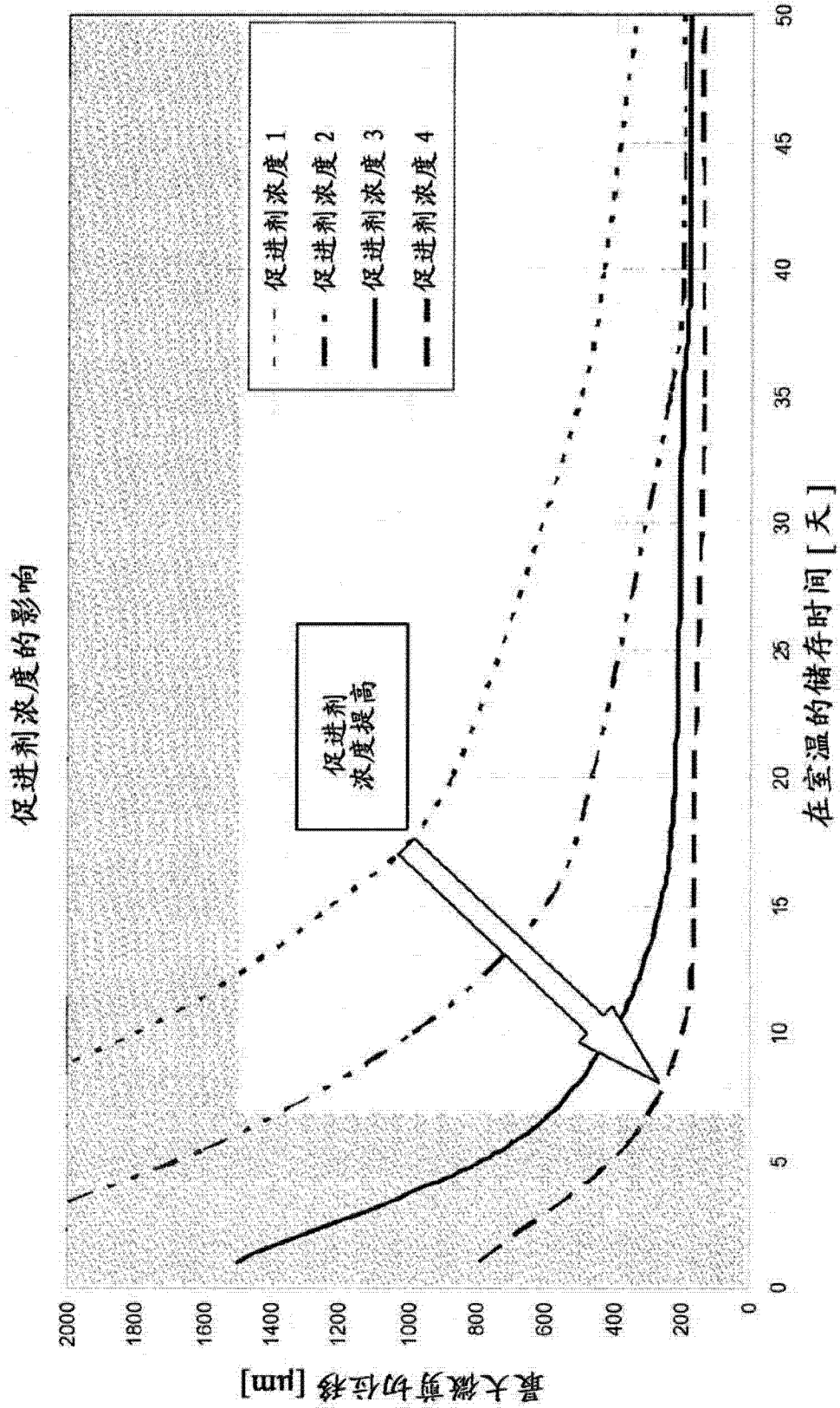


图 3

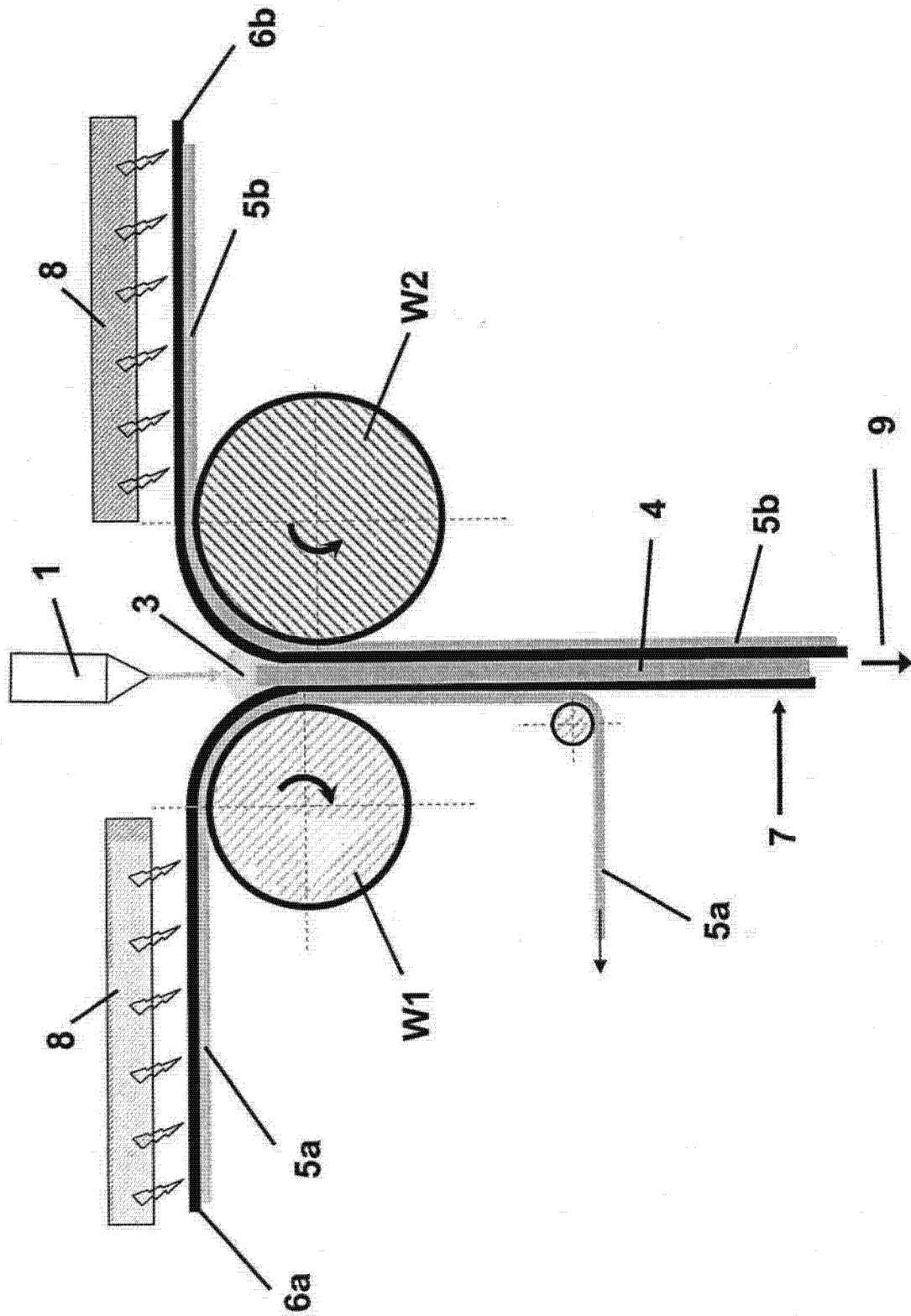


图 4

对于相同的环氧化物浓度和相同数目的碱性基团，不同促进剂的室温动力学

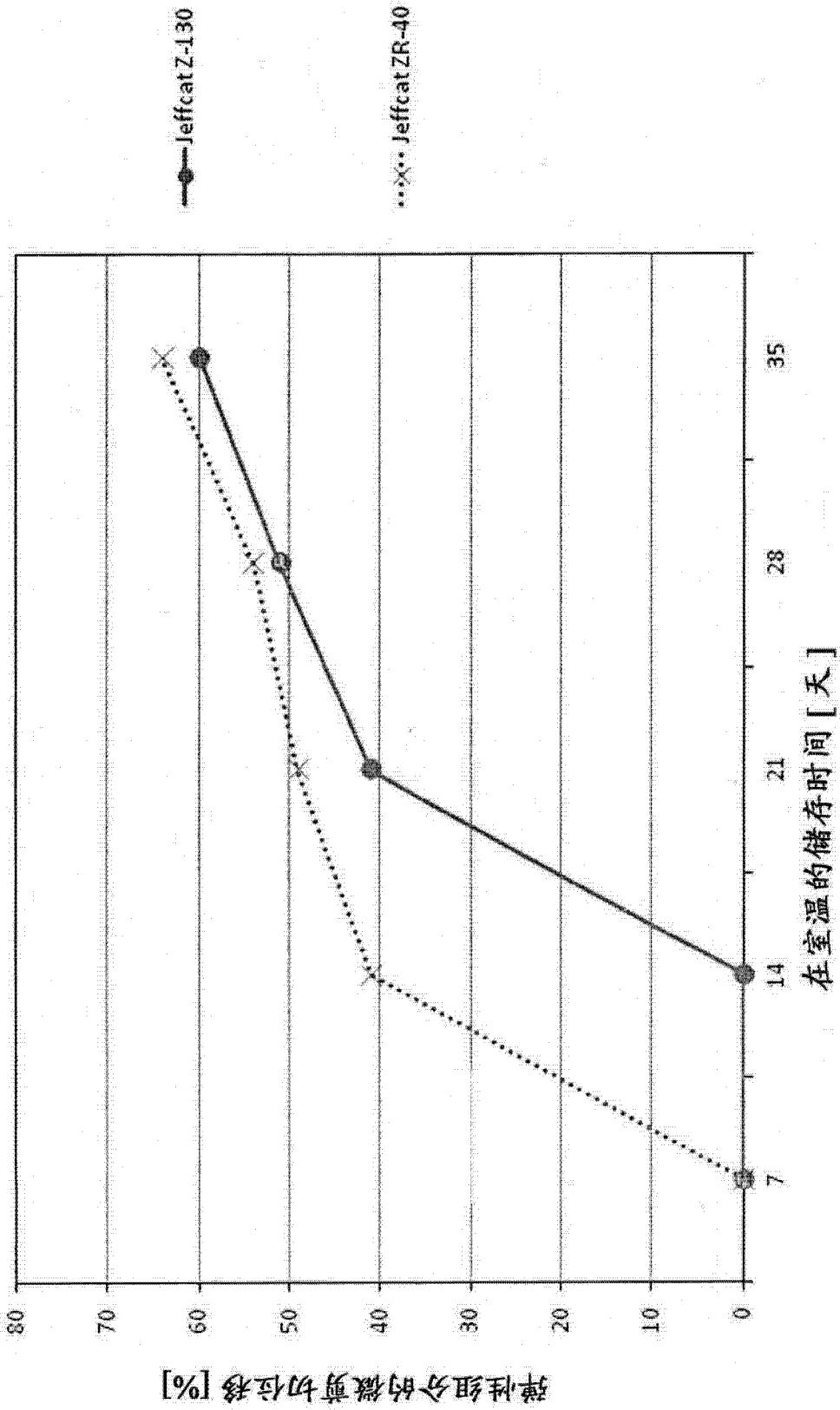


图 5