



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104119555 B

(45)授权公告日 2020.01.07

(21)申请号 201410161827.0

(22)申请日 2014.04.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104119555 A

(43)申请公布日 2014.10.29

(30)优先权数据
102013207467.0 2013.04.24 DE

(73)专利权人 德莎欧洲股份公司
地址 德国诺德施泰特

(72)发明人 A.伯梅斯特 F.泽沃纳迪斯

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105
代理人 宋莉

(51)Int.Cl.

C08J 9/32(2006.01)

C08J 9/00(2006.01)

C09J 9/00(2006.01)

C09J 5/08(2006.01)

(56)对比文件

JP 2006022189 A,2006.01.26,权利要求1、5、8、11,说明书第21-48段,第67-82段,实施例1.

CN 1537136 A,2004.10.13,权利要求1、4,表1,说明书附图图1,说明书第11页第1-2段,第12页倒数第2段,第13页倒数第1段.

JP 2006022189 A,2006.01.26,权利要求1、5、8、11,说明书第21-48段,第67-82段,实施例1.

审查员 乌兰

权利要求书2页 说明书17页 附图4页

(54)发明名称

双发泡聚合物组合物

(57)摘要

目标是提供具有高粘合强度和改善的压缩硬度特征的聚合物泡沫体。这通过包含由微球形成的腔体和基于聚合物泡沫体的总体积2-20体积%的由聚合物泡沫体基体围绕的腔体的聚合物泡沫体实现。而且,本申请的主题是制造本发明的聚合物泡沫体的方法。

1. 聚合物泡沫体,其包含由微球形成的腔体和基于所述聚合物泡沫体的总体积15.2-20体积%的由所述聚合物泡沫体基体围绕的腔体,其中所述微球是具有热塑性聚合物壳的中空微球体,其为弹性的,所述微球在它们的基础状态可膨胀并填充有低沸点液体或者液化气体。

2. 权利要求1的聚合物泡沫体,其特征在于所述聚合物泡沫体包含15.2-16体积%的由所述聚合物泡沫体基体围绕的腔体。

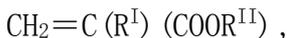
3. 根据前述权利要求中任一项的聚合物泡沫体,其特征在于由所述聚合物泡沫体基体围绕的所有腔体的至少90%具有 $\leq 200\mu\text{m}$ 的最大直径。

4. 根据权利要求1或2的聚合物泡沫体,其特征在于基于所述聚合物泡沫体的总重量,所述聚合物泡沫体包含至少25wt%的一种或者多种选自聚丙烯酸酯、天然橡胶和合成橡胶的聚合物。

5. 根据权利要求4的聚合物泡沫体,其特征在于所述合成橡胶选自无规共聚苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)、合成聚异戊二烯(IR)、丁基橡胶(IIR)、卤化丁基橡胶(XIIR)、丙烯酸酯橡胶(ACM)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)和聚氨酯和/或其混合物。

6. 根据权利要求4的聚合物泡沫体,其特征在于基于聚合物泡沫体的总重量,所述聚合物泡沫体包含至少25wt%的聚丙烯酸酯,其得自以下单体组合物:

a) 具有下式的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯



其中 $\text{R}^{\text{I}}=\text{H}$ 或者 CH_3 和 R^{II} 为具有4-14个C原子的烷基,

b) 具有官能团的烯键式不饱和单体,所述官能团与交联剂物质或者与一些交联剂物质呈现反应性,

c) 任选的其它丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯和/或烯键式不饱和单体,其能与组分(a)共聚。

7. 根据权利要求6的聚合物泡沫体,其特征在于选择分数为45-99wt%的组分(a)的单体,分数为1-15wt%的组分(b)的单体和分数为0-40wt%的组分(c)的单体。

8. 根据权利要求6的聚合物泡沫体,其特征在于选择组分(a)、(b)和(c)的分数,使得共聚物的玻璃化转变温度为 15°C - 100°C 。

9. 根据权利要求8的聚合物泡沫体,其特征在于选择组分(a)、(b)和(c)的分数,使得共聚物的玻璃化转变温度为 40°C - 60°C 。

10. 根据权利要求1或2的聚合物泡沫体,其特征在于所述聚合物泡沫体为压敏胶粘剂。

11. 根据权利要求1或2的聚合物泡沫体,其特征在于由微球形成的所有腔体的至少90%具有 10 - $500\mu\text{m}$ 的最大直径。

12. 根据权利要求11的聚合物泡沫体,其特征在于由微球形成的所有腔体的至少90%具有 15 - $200\mu\text{m}$ 的最大直径。

13. 根据权利要求1的聚合物泡沫体,其特征在于由所述聚合物泡沫体基体围绕的腔体含有空气。

14. 根据权利要求1的聚合物泡沫体,其特征在于基于所述聚合物泡沫体的总体积,所述聚合物泡沫体包含15.2-15.8体积%的由所述聚合物泡沫体基体围绕的腔体。

15. 根据权利要求1的聚合物泡沫体,其特征在于基于所述聚合物泡沫体的总体积,所

述聚合物泡沫体包含15.2-15.5体积%的由所述聚合物泡沫体基体围绕的腔体。

16. 根据权利要求1或2的聚合物泡沫体,其特征在于由微球形成的腔体与由聚合物泡沫体基体围绕的腔体的体积比率为0.5-10。

17. 根据权利要求1或2的聚合物泡沫体,其特征在于由微球形成的腔体与由聚合物泡沫体基体围绕的腔体的体积比率为0.6-6。

18. 根据权利要求1或2的聚合物泡沫体,其特征在于由微球形成的腔体与由聚合物泡沫体基体围绕的腔体的体积比率为1-3。

19. 根据权利要求1或2的聚合物泡沫体,其特征在于所述聚合物泡沫体用作单面或者双面胶粘带的载体层。

20. 根据权利要求1或2的聚合物泡沫体,其特征在于所述聚合物泡沫体为厚度范围为 $20\mu\text{m}$ - $5000\mu\text{m}$ 的层的形式。

21. 根据权利要求1或2的聚合物泡沫体,其特征在于所述聚合物泡沫体为厚度范围为 $400\mu\text{m}$ - $2100\mu\text{m}$ 的层的形式。

22. 根据权利要求1或2的聚合物泡沫体,其特征在于所述聚合物泡沫体的每单位体积的重量为 $150-900\text{kg}/\text{m}^3$ 。

23. 根据权利要求1或2的聚合物泡沫体,其特征在于所述聚合物泡沫体的每单位体积的重量为 $350-880\text{kg}/\text{m}^3$ 。

24. 根据权利要求1或2的聚合物泡沫体,其特征在于所述聚合物泡沫体基体的聚合物至少部分交联。

25. 根据权利要求24的聚合物泡沫体,其特征在于聚合物不通过光化和/或电离辐射交联。

26. 根据权利要求24的聚合物泡沫体,其特征在于使用热交联剂或者热交联剂系统。

27. 根据权利要求24的聚合物泡沫体,其特征在于使用这样的交联剂-促进剂系统:其包含至少一种含有环氧基团的物质作为交联剂,和至少一种在低于聚丙烯酸酯熔融温度的温度对联接反应具有促进效果的物质作为促进剂。

28. 根据权利要求24的聚合物泡沫体,其特征在于使用环氧环己基羧酸酯作为交联剂。

29. 制造根据权利要求1-28任一项的聚合物泡沫体的方法,其包括以下步骤:

- a) 至少将所述聚合物泡沫体的基体物质与空气混合;
- b) 将微球混合至步骤a)的混合物中;
- c) 使用压力梯度从所述混合物中除去部分空气;
- d) 递送所述混合物,

其中步骤c)在步骤a)后进行,和

步骤d)在步骤a)-c)后进行,

其中所述微球是具有热塑性聚合物壳的中空微球体,其为弹性的,所述微球在它们的基础状态可膨胀并填充有低沸点液体或者液化气体。

30. 权利要求29的方法,其特征在于所述聚合物泡沫体在制造出来后在至少两个旋转辊之间成形。

31. 权利要求29的方法,其特征在于所述聚合物泡沫体在制造出来后在以相同速度在相反方向上旋转的至少两个辊之间的两个剥离纸之间成形。

双发泡聚合物组合物

技术领域

[0001] 本发明属于聚合物泡沫体技术领域,更具体地,聚合物泡沫体使用中空微体(hollow microbodies)产生并用于例如组装工作,更具体地用于粘性粘结。本发明具体地涉及包含不同包封腔体的聚合物泡沫体。

背景技术

[0002] 很久以来,发泡聚合物系统是已知的,并描述在现有技术中。聚合物泡沫体可原则上以两种方式产生:第一,通过推进气体的作用,无论是按原样添加,还是来自化学反应,和第二,通过将中空球体掺入至材料基体中。以后一种方式产生的泡沫体被称为合成泡沫体。

[0003] 用中空微球体发泡的组合物值得注意之处在于泡沫体泡孔具有均匀尺寸分布的限定的泡孔结构。在使用中空微球体的情况下,得到不含孔隙的闭孔泡沫体,其与开孔变型相比区别在于质量,包括对于粉剂(dust)和液体介质改善的密封。而且,化学或者物理发泡的材料更易于在压力和温度下不可逆坍塌,并经常呈现较低内聚强度。

[0004] 如果用于发泡的中空微球体是可膨胀的中空微球体(也被称为“微气球”),可得到特别有利的性质。由于它们的挠性的热塑性聚合物壳,这种泡沫体与填充有不可膨胀的、非聚合物中空微球体(例如中空玻璃珠粒)的那些泡沫体相比具有较大顺应性。它们更加适于补偿制造公差,例如在注塑中的一般规则,并且基于它们的泡沫特征,它们也能够更有效地补偿热应力。

[0005] 而且,通过选择聚合物壳的热塑性树脂,可进一步影响泡沫体的机械性质。因此,例如,可产生与使用单独的聚合物基体相比具有较高内聚强度的泡沫体。以此方式,可将典型的泡沫体性质如对粗糙基底的顺应性与高内聚强度组合,这种组合可具有优势,例如,当将泡沫体用作压敏胶粘剂时。

[0006] 德国已公开说明书2105877描述了在载体的至少一个侧面上涂有压敏胶粘剂的胶粘条,其包含多个微小的,球形的,封闭的孔。胶粘剂层的空体积(empty volume)为25%-85%,和孔壁由胶粘剂形成。

[0007] EP0257984A1披露了胶粘带,其在至少一个侧面上具有发泡的胶粘剂涂层。在这种胶粘剂涂层内含有聚合物珠粒,所述聚合物珠粒含有包含烃的流体并且在高温膨胀。自胶粘剂的支架聚合物可由橡胶或者聚丙烯酸酯组成。中空微珠在聚合之前或者之后添加。包含微球的自胶粘剂从溶剂加工并形成以形成胶粘带。发泡步骤在这里一贯地在涂布之后进行。因此,得到微粗糙表面。这导致诸如以下性质:具体地,非破坏性可再拆卸性和可再定位性。用微球发泡的自胶粘剂的微粗糙表面导致的较好可再定位性的效果也描述在其它说明书中,例如DE3537433A1或者W095/31225A1。根据EP0693097A1和W098/18878A1,微粗糙表面也可用于得到不含气泡的胶粘。

[0008] 然而,微粗糙表面的有利性质总是被粘合强度或者剥离强度的显著降低反对。因此,在DE19730854A1中,提出载体层,其使用微球发泡并且其提出在发泡芯的上面和下面使用未发泡的压敏自胶粘剂。

[0009] 载体混合物优选在通常用于弹性体混料的密炼机中制备。在第二冷操作中,将混合物与可能的交联剂、促进剂和希望的微球混合。这种第二操作优选在低于70°C的温度在捏合设备密炼机中于混合辊上或者在双螺杆挤出机中进行。随后将混合物机械挤出和/或压延至希望的厚度。然后,在载体的两个侧面上提供压敏自胶粘剂。

[0010] 为避免在微气球(微球)掺加期间施加的力损害微球,发泡优选在片材成形后,在加热通道中进行。在这种操作中,容易发生平均载体厚度与希望厚度的非常严重的偏离,具体地,由于在发泡之前和/或之后的不一致的加工条件。对厚度的目标校准不再是可能的。也必须接受厚度的相当的统计偏差,这是由于微球浓度和其它载体组分的浓度的局部偏差直接表现为厚度的波动。

[0011] 相似的路径由W095/32851A1描述。其中提出在发泡载体和自胶粘剂之间提供另外的热塑性层。

[0012] 两个路径尽管满足了高剥离强度的需要,但是总体上导致具有显著机械易感性(mechanical susceptibility)的产品,这是因为各层在锚定中在载荷下倾向于破裂。而且,这种产品与不同表面类型的希望的顺应性受到显著限制,这是因为不可避免地减少了系统的发泡部分。

[0013] EP1102809A1提出了一种方法,其中微球至少部分地膨胀,甚至在从涂布喷嘴出现之前至少部分地膨胀,并任选通过下游步骤引起完全膨胀。这种方法导致具有显著较低表面粗糙度和伴随的剥离强度较小降低的产品。

[0014] JP2006022189描述了粘弹性组合物,其特征在于泡罩(blister)结构和球形中空微体,以及使用所述粘弹性组合物的压敏胶粘带或者压敏胶粘剂片材。通过混合,将空气气泡掺加至糖浆样聚合物组合物中。由于低粘度,气泡一起流动并形成较大空气气泡,其尺寸和分布是不可控的。

[0015] 正需要借助于中空微体产生的泡沫体,其具有由这种技术导致的有利性质,并通过使用这种技术,不利性质被避免或者至少减少。

发明内容

[0016] 因此,本发明的目的是提供借助于中空微体产生的稳定的聚合物泡沫体,其在泡沫体泡孔的尺寸分布方面具有非常高度的均一性,并且具体区别在于高粘合强度和良好的压缩硬度特征。

[0017] 该目的的实现是基于以下想法:向泡沫体中掺加限定分数的由泡沫体基体围绕的腔体。因此,本发明首先提供聚合物泡沫体,其包含由微球形成的腔体,和基于聚合物泡沫体的总体积,2-20体积%由聚合物泡沫体基体围绕的腔体。相对于腔体完全由中空微体形成的泡沫体,这种泡沫体呈现增加的粘合强度,如在相应的试验中以内聚破裂模式所证实。而且,本发明的泡沫体可更加容易压缩并呈现改善的回弹。

[0018] 本发明包括以下内容:

[0019] 实施方式1. 聚合物泡沫体,其包含由微球形成的腔体和基于所述聚合物泡沫体的总体积2-20体积%的由所述聚合物泡沫体基体围绕的腔体。

[0020] 实施方式2. 实施方式1的聚合物泡沫体,其特征在于所述聚合物泡沫体包含6-16体积%的由所述聚合物泡沫体基体围绕的腔体。

[0021] 实施方式3.根据前述实施方式中至少一项的聚合物泡沫体,其特征在于由所述聚合物泡沫体基体围绕的所有腔体的至少90%具有 $\leq 200\mu\text{m}$ 的最大直径。

[0022] 实施方式4.根据前述实施方式中至少一项的聚合物泡沫体,其特征在于基于所述聚合物泡沫体的总重量,所述聚合物泡沫体包含至少25wt%的一种或者多种选自聚丙烯酸酯、天然橡胶和合成橡胶的聚合物。

[0023] 实施方式5.根据前述实施方式中至少一项的聚合物泡沫体,其特征在于所述聚合物泡沫体为压敏胶粘剂。

[0024] 实施方式6.根据前述实施方式中至少一项的聚合物泡沫体,其特征在于由微球形成的所有腔体的至少90%具有10-500 μm 的最大直径。

[0025] 实施方式7.制造聚合物泡沫体的方法,其包括以下步骤:

[0026] a) 至少将所述聚合物泡沫体的基体物质与空气混合;

[0027] b) 将微球混合至步骤a)的混合物中;

[0028] c) 使用压力梯度从所述混合物除去空气部分;

[0029] d) 递送所述混合物,

[0030] 其中步骤c)在步骤a)后进行,和

[0031] 步骤d)在步骤a)-c)后进行。

[0032] 实施方式8.实施方式7的方法,其特征在于所述聚合物泡沫体在制造出来后在至少两个旋转辊之间成形。

附图说明

[0033] 图1-4阐述了本发明方法的可能实施方案。

具体实施方式

[0034] “聚合物泡沫体”是一种物质,其具有在它的全部物质内分布的开放的泡孔和/或封闭的泡孔,并具有未调节的密度,该密度低于支架物质的密度。支架物质在下文也被称为聚合物泡沫体基体、泡沫体基体,基体,或者基体物质,根据本发明,支架物质包含一种或者多种聚合物,所述聚合物可共混有辅助剂。

[0035] 基于聚合物泡沫体的总重量,本发明的聚合物泡沫体优选包含至少25wt%的一种或者多种聚合物,所述聚合物选自聚丙烯酸酯、天然橡胶和合成橡胶。一般而言,也可存在胶粘剂与不同基体的混杂系统-因此,例如,基于以下种类的化学化合物中的两种或者更多种的共混物:天然橡胶和合成橡胶、聚丙烯酸酯、聚氨酯、硅橡胶、聚烯烃。根据本发明,也可使用来自上面的聚合物种类的单体和/或其它单体的共聚物。

[0036] 根据本发明可使用的天然橡胶原则上可根据需要的纯度水平和粘度水平选自所有可利用的等级,例如,绉片、RSS、ADS、TSR或者CV级。根据本发明可使用的合成橡胶优选选自无规共聚苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)、合成聚异戊二烯(IR)、丁基橡胶(IIR)、卤化丁基橡胶(XIIR)、丙烯酸酯橡胶(ACM)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)和聚氨酯和/或其共混物。而且,合成橡胶也可包含热塑性弹性体,例如苯乙烯嵌段共聚物,具体例如苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)类型。也可使用不同天然橡胶的任何希望的共混物或者不同合成橡胶的任何希望的共混物,或者不同天然橡胶和合成

橡胶的任何希望的共混物。

[0037] 本发明的聚合物泡沫体也可包含选自聚丙烯酸酯的聚合物。这里有利的是至少一些母体单体具有官能团,所述官能团能够在热交联反应中反应和/或促进热交联反应。

[0038] 优选地,根据本发明,聚合物泡沫体基于聚合物泡沫体的总重量包含至少25wt%的聚丙烯酸酯,其可得自以下单体组合物:

[0039] a) 具有下式的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯

[0040] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{\text{I}})(\text{COOR}^{\text{II}})$,

[0041] 其中 $\text{R}^{\text{I}}=\text{H}$ 或者 CH_3 和 R^{II} 为具有4-14个C原子的烷基,

[0042] b) 具有官能团的烯键式不饱和单体,所述官能团与交联剂物质或者与一些交联剂物质呈现反应性,

[0043] c) 任选的其它丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯和/或烯键式不饱和单体,其可与组分(a)共聚。

[0044] 对于聚合物泡沫体作为压敏胶粘剂的优选应用,更具体地选择相应的组分(a)、(b)和(c)的分数,使得聚合产物具有 $\leq 15^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度(在低频的DMA)。为此目的,有利的是选择分数为45-99wt%的组分(a)的单体,分数为1-15wt%的组分(b)的单体和分数为0-40wt%的组分(c)的单体,所述数值是基于用于“基础聚合物(basic polymer)”的单体混合物,即,未向完成的聚合物添加可能的添加剂,例如树脂等。

[0045] 对于聚合物泡沫体作为热熔胶粘剂的应用,换句话说,作为仅在加热时形成压敏粘着性的物质,更具体地选择相应组分(a)、(b)和(c)的分数,使得共聚物的玻璃化转变温度(T_g)为 15°C - 100°C ,更优选为 30°C - 80°C 并且非常优选为 40°C - 60°C 。

[0046] 可例如在两个侧面上层合有压敏胶粘剂层的粘弹性聚合物泡沫体的玻璃化转变温度(T_g)优选为 -50°C 至 $+100^\circ\text{C}$,更优选为 -20°C 至 $+60^\circ\text{C}$,更特别为 0°C 至 40°C 。在这里再次,可相应地选择组分(a)、(b)和(c)的分数。

[0047] 组分(a)的单体具体为塑性单体和/或非极性单体。

[0048] 对于单体(a),优选使用丙烯酸类单体,其包含具有烷基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,所述烷基含有4-14个C原子,优选4-9个C原子。这种单体的实例为丙烯酸正丁基酯、甲基丙烯酸正丁基酯、丙烯酸正戊基酯、甲基丙烯酸正戊基酯、丙烯酸正己基酯、甲基丙烯酸正己基酯、丙烯酸正庚基酯、甲基丙烯酸正庚基酯、丙烯酸正辛基酯、甲基丙烯酸正辛基酯、丙烯酸正壬基酯、甲基丙烯酸正壬基酯、丙烯酸异丁基酯、丙烯酸异辛基酯、甲基丙烯酸异辛基酯,和它们的支化异构体,例如丙烯酸2-乙基己基酯和甲基丙烯酸2-乙基己基酯。

[0049] 组分(b)的单体具体为具有官能团的烯键式不饱和单体,所述官能团能够与环氧基反应。因此,对于组分(b),优选使用具有官能团的单体,所述官能团选自以下基团:羟基、羧基、磺酸基和膦酸基、酸酐、环氧基团、胺基团。

[0050] 组分(b)的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、丙烯酸羟乙基酯、丙烯酸羟丙基酯、甲基丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯、甲基丙烯酸6-羟基己基酯、烯丙醇、丙烯酸缩水甘油基酯和甲基丙烯酸缩水甘油基酯。

[0051] 对于组分(c)的聚丙烯酸酯,原则上可使用可与组分(a)和/或组分(b)共聚的所有

乙烯基官能化化合物。这些单体优选也用于调节所得聚合物泡沫体的性质。

[0052] 可列举的实例是组分(c)的以下单体:

[0053] 丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙基酯、丙烯酸丙基酯、甲基丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸乙基酯、丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苄基酯、丙烯酸仲丁基酯、丙烯酸叔丁基酯、丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸苯基酯、丙烯酸异冰片基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯、丙烯酸叔丁基苯基酯、甲基丙烯酸叔丁基苯基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸异癸基酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸正十一烷基酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸山萘基酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸环戊基酯、丙烯酸苯氧基乙基酯、甲基丙烯酸苯氧基乙基酯、甲基丙烯酸2-丁氧基乙基酯、丙烯酸2-丁氧基乙基酯、丙烯酸3,3,5-三甲基环己基酯、丙烯酸3,5-二甲基金刚烷基酯、甲基丙烯酸4-枯基苯基酯、丙烯酸氰基乙基酯、甲基丙烯酸氰基乙基酯、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、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸二乙基氨基乙基酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯、丙烯酸二甲基氨基乙基酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯、丙烯酸2-丁氧基乙基酯、甲基丙烯酸2-丁氧基乙基酯、3-甲氧基丙烯酸甲基酯、丙烯酸3-甲氧基丁基酯、丙烯酸苯氧基乙基酯、甲基丙烯酸苯氧基乙基酯、甲基丙烯酸2-苯氧基乙基酯、甲基丙烯酸丁基二甘醇酯、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酯350(methoxy polyethylene glycol methacrylate350)、甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯500(methoxy polyethylene glycol methacrylate500)、单甲基丙烯酸丙二醇酯、甲基丙烯酸丁氧基二甘醇酯、甲基丙烯酸乙氧基三甘醇酯、丙烯酸八氟戊基酯、甲基丙烯酸八氟戊基酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙基酯、丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟异丙基酯、甲基丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟异丙基酯、甲基丙烯酸2,2,3,3,3-五氟丙基酯、甲基丙烯酸2,2,3,4,4,4-六氟丁基酯、丙烯酸2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基酯、甲基丙烯酸2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基酯、甲基丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十五氟辛基酯、二甲基氨基丙基丙烯酸酰胺、二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺、N-(1-甲基十一烷基)丙烯酸酰胺、N-(正丁氧基甲基)丙烯酸酰胺、N-(丁氧基甲基)甲基丙烯酸酰胺、N-(乙氧基甲基)丙烯酸酰胺、N-(正十八烷基)丙烯酸酰胺、和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、乙烯基醚如乙烯基甲基醚、乙基乙烯基醚和乙烯基异丁基醚、乙烯基酯如乙酸乙烯酯、乙烯基氯、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 -和p-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,以及大分子单体如甲基丙烯酸2-聚苯乙烯-乙基酯(分子量Mw为4000-13000g/mol)和甲基丙烯酸聚(甲基丙烯酸甲基酯)乙基酯(Mw为2000-8000g/mol)。

[0054] 有利地,也可选择组分(c)的单体,使得它们含有支持随后的辐射交联(例如通过电子束、UV)的官能团。适合的可共聚光引发剂的实例包括丙烯酸苯偶姻酯和丙烯酸酯官能化的二苯甲酮衍生物。支持电子束轰击导致的交联的单体例如为丙烯酸四氢糠基酯、N-叔丁基丙烯酸酰胺和丙烯酸烯丙基酯。

[0055] 本发明的聚合物泡沫体包含由微球形成的腔体。“微球”是具有热塑性聚合物壳的中空微球体,其为弹性的并因此在它们的基础状态可膨胀。这些球体填充有低沸点液体或

者液化气体。发现聚丙烯腈、PVDC、PVC或者聚丙烯酸酯尤其可作为壳物质使用。具体地,适合的低沸点液体是低级烷烃如异丁烷或者异戊烷的烃,其在压力下的液化气体的形式包封在聚合物壳内。

[0056] 在微球上的作用,更具体为加热,导致外部聚合物壳软化。同时,在壳内的液体推进气体转化成它的气体状态。这伴随着微球的不可逆的三维膨胀。当内压和外压相匹配时,膨胀结束。由于聚合物壳保留,结果是闭孔泡沫。

[0057] 多种类型的微球可商购,并且主要区别在于它们的尺寸(在未膨胀状态6-45 μm 直径)和膨胀所需要的起始温度(75-220 $^{\circ}\text{C}$)。可商购微球的实例是Akzo Nobel的 **Expancel[®]** DU产品(DU=干燥未膨胀的)。如果微球类型或者发泡温度与组合物混料所需要的温度特征和机器参数相匹配,这种混料和发泡也可在单一步骤中一次性且同时进行。

[0058] 未膨胀微球类型也可以以固体分数或者微球分数约为40-45wt%的水分散体的形式和作为聚合物结合微球(母料)(例如在乙烯-乙酸乙烯酯中,微球浓度约为65wt%)得到。不仅微球分散体,而且母料也如同DU产品一样适用于制造本发明的聚合物泡沫体。

[0059] 本发明的聚合物泡沫体也可使用预膨胀微球制造。对于这一组,膨胀甚至在通过混合掺入至聚合物基体之前进行。预膨胀微球可商购,例如,在 **Dualite[®]** 商品名下或者以类型名称DE(干燥膨胀的)。

[0060] 优选地,根据本发明,由微球形成的所有腔体的至少90%具有10-500 μm ,更优选15-200 μm 的最大直径。“最大直径”是指微球在任何三维方向上的最大宽度。

[0061] 在试验中已经发现,可得到的微球直径很大程度上依赖于使用的聚合物和方法。对于方法选择,为了得到具有最大膨胀的微球,已经证实为有利的是在高于发泡起始温度的温度将微球暴露于低于大气压的压力。尽管这确实涉及破坏小数目非常大的微球,但是绝大部分的微球经历完整膨胀。以此方式,可得到高度稳定的合成泡沫体,其具有特别小的直径分布。随着在发泡温度周围聚合物的内聚性降低,最大可得到的平均直径增加。特别优选地,根据本发明可使用的微球和聚合物产生25-40 μm 的平均直径,单个测量值在平均值内的散布不与样品的总平均值偏离超过2 μm 。

[0062] 直径基于低温破裂边缘在扫描电子显微镜(SEM)下以500倍放大倍数测定。直径对于每个单独微球以图形的方式测定。单个测量的平均值是在低温破裂中所有微球的直径的平均值的产物;总体平均值来自5次单个测量的平均值。根据这种方法,在复合泡沫体中的单个微球也呈现非常窄的尺寸分布,通常所有微球的超过95%小于平均值的两倍。

[0063] 基于聚合物泡沫体的总体积,本发明的聚合物泡沫体还包含2-20体积%的由聚合物泡沫体基体包封的腔体。根据本发明,将表达“包封”理解为表示相应腔体的完全围绕。“由聚合物泡沫体基体包封”表示相应腔体的气体直接由泡沫体的基体物质围绕,而在由微球形成的腔体的情况中,直接围绕腔体的物质是微球的壳物质。因此,本发明的聚合物泡沫体包含具有它们自己的壳的腔体和不具有它们自己的壳的腔体,表达“自己的壳”是指不同于聚合物泡沫体基体的物质。泡沫体泡孔的这种二元性对于本发明泡沫体的突出性质是重要的。

[0064] 由聚合物泡沫体基体包封的腔体优选含有空气。这种空气来自于制造本发明泡沫体的方法,这种方法在下文中提供。

[0065] 在所有情况中基于聚合物泡沫体的总体积,本发明的聚合物泡沫体优选包含3-18体积%,更优选6-16体积%,更特别为9-15.8体积%,例如10-15.5体积%的由聚合物泡沫体基体包封的腔体。具体地,通过使用这些优选的体积分数,实现最高粘合强度,这对于聚合物泡沫体作为压敏胶粘剂的一种优选用途是非常重要的。

[0066] 由微球形成的腔体与由聚合物泡沫体基体包封的腔体的体积比率优选为0.5-10,更优选为0.6-6,更特别为0.7-4,并且非常优选为1-3,例如2-2.6。

[0067] 由聚合物泡沫体基体包封的所有腔体的至少90%优选具有 $\leq 200\mu\text{m}$ 的最大直径。“最大直径”是指相应的腔体在任何三维方向上的最大宽度。具有优选直径的腔体或者气泡显示较少的一起流动倾向,这种一起流动与形成较大气泡相关。这对于在整个泡沫体上性质特征的均匀性是有利的。

[0068] 直径基于低温破裂边缘在扫描电子显微镜(SEM)下以500倍放大倍率测定,如上面已经对于中空微球体所述。对于每一单个腔体,最大直径以图形的方式测定。单个测量的平均值是在低温破裂中所有腔体的直径的平均值的结果;总体平均值来自于超过5次单个测量的平均值。

[0069] 优选地,根据本发明,聚合物泡沫体是压敏胶粘剂。在这种情况下,具体地,非常有利的是较高的可得到粘合强度和较高的使用所述泡沫体产生的胶粘剂粘合的粘合强度。压敏胶粘剂或者自胶粘剂是在室温具有永久粘着性的胶粘剂。自胶粘产品(即,具有自胶粘剂的产品,例如自胶粘带等)在施用显示粘弹性并与大部分表面粘合,甚至在温和压力下也是如此。不需要通过加湿或者加热来活化。

[0070] 还可进一步选择组合物系统和/或泡沫体的组成,使得聚合物泡沫体可用作载体层,更具体地,用于单面或者双面胶粘带的载体层。为此目的,本发明的聚合物泡沫体层在一个或者两个侧面上设有胶粘剂层,更具体地,设有自胶粘剂层。类似地,上面关于聚合物泡沫体的化学性质的评论在这里是有根据的。这种载体层不需要一定具有胶粘或者自胶粘性质,但是当然可具有胶粘或者自胶粘性质。

[0071] 通过在一个或者两个侧面上涂有聚合物组合物,发泡的载体层也可用于所谓的“密封带”,所述聚合物组合物具体在室温是非粘着性的或者具有弱粘着性,但是在热能的供应下被活化并变得具有粘着性-即为,热可活化胶粘剂。仅在热能的供应下,热可活化胶粘剂才充分形成最终应用所需要的胶粘性。可使用的热可活化胶粘剂为热塑性热可活化胶粘剂-被称为热熔胶粘剂-和/或反应性热可活化胶粘剂。热熔胶粘剂通常是不含溶剂的胶粘剂,其仅在加热下才形成足够的流动性以形成(自)胶粘力。反应性热可活化胶粘剂是热的供应伴随化学反应的胶粘剂,从而导致胶粘剂化学固化,结果具有胶粘效果。

[0072] 如果密封带在一个侧面上设有热可活化胶粘剂层,那么载体层本身可具有压敏胶粘剂设计,所以第二密封带侧面具有自胶粘性质。

[0073] 自胶粘剂的发泡层和/或发泡的载体层提供以下优点:它们可在宽厚度范围内生产。尤其是,甚至可实现非常厚的层,其有利地具有压力吸收和冲击吸收性质和/或粗糙补偿性质。因此,具有一个或者多个以此方式发泡的自胶粘剂层和/或具有以此方式发泡的载体层的自胶粘带尤其适于在设备中与易碎组分如窗户胶粘。

[0074] 本发明的聚合物泡沫体为厚度范围优选为至多数毫米,更优选为 $20\mu\text{m}$ - $5000\mu\text{m}$,更特别为 $50\mu\text{m}$ - $3000\mu\text{m}$,非常优选为 $400\mu\text{m}$ - $2100\mu\text{m}$ 的层的形式。自胶粘剂的发泡层和/或发泡

的载体层的其它优点是它们的突出的低温耐冲击性。

[0075] 本发明的聚合物泡沫体的每单位体积重量(总体密度)优选为150-900kg/m³,更优选为350-880kg/m³。

[0076] 使用本发明的聚合物泡沫体制造的胶粘带可采取以下形式中的任何形式:

[0077] -单层,双面自胶粘带-被称为“转移带”-包含发泡的自胶粘剂的单层;

[0078] -单面自胶粘设置的胶粘带(single-sidedly self-adhesively furnished adhesive tapes)-下文称为“单面自胶粘带”-其中自胶粘剂层为本发明的聚合物泡沫体层;例如,包含发泡的自胶粘剂和未发泡的自胶粘剂或者热可活化胶粘剂或者发泡的或者未发泡的载体层的二层系统;

[0079] -单面自胶粘带,其中载体层为本发明的聚合物泡沫体层;

[0080] -双面自胶粘设置的胶粘带-下文称为“双面自胶粘带”-其中自胶粘剂的一个层,更具体为两个层都是本发明的聚合物泡沫体层,和/或其中载体层为本发明的聚合物泡沫体层;

[0081] -在一个胶粘带侧面上具有热可活化胶粘剂层和在另一胶粘带侧面上具有自胶粘剂层的双面胶粘带,其中载体层和/或自胶粘剂层是本发明的聚合物泡沫体层;

[0082] -在两个胶粘带侧面上都具有热可活化胶粘剂层的双面胶粘带,其中载体层是本发明的聚合物泡沫体层。

[0083] 双面产品在这里可具有对称或者不对称结构,不管它们预期用于胶粘还是用于密封。

[0084] 泡沫体基体的聚合物优选至少部分交联以改善内聚性。因此,对于制造聚合物泡沫体基体,有利的是向组合物添加交联剂和任选的促进剂和/或抑制剂(延迟剂)。下面,也将为了引发和为了控制而添加的组分如交联剂和促进剂一同称为“交联系统”。适合的交联方法是辐射引发的交联方法-更具体地,涉及光化或者电离辐射如电子束和/或紫外线辐射-和/或热引发的交联方法,所述热引发的交联方法包括这样的方法:其中活化能可甚至在室温或者更低温度施加,并且不额外施用辐射如光化或者电离辐射。

[0085] 辐射引发的交联可具体地通过用电子束和/或用UV辐射轰击实现。为此目的,有利的是将相应的辐射可活化交联剂添加至待交联的聚合物组合物。为了在层的情况中,具体地在载体层或者双面胶粘设置的胶粘带的情况中在两个侧面上得到均匀表面,可采用这样的操作:其中将这些产品在两个侧面上在相同条件下辐射。

[0086] 在用电子束交联的情况中,具有使用辐射设备如线性阴极系统、扫描器系统或者分段阴极系统的优势,在每种情况中都设置为电子束促进剂。典型的加速电压为50kV-500kV,优选为80kV-300kV。散布剂量(scatter doses)使用例如5-150kGy,更特别为20-100kGy的范围。为此目的,可将常用交联物质(电子束交联剂)添加至聚合物组合物。特别优选通过用氮气或者惰性气体惰化,或者通过双面衬有剥离材料如设有剥离层的膜(release-furnished films)而排除空气地辐射。

[0087] 对于用UV光任选交联,可将UV吸收光引发剂添加至泡沫体基体,更具体地,这些引发剂是作为UV活化的结果形成自由基的化合物。特别适合的UV光引发剂是这些化合物:其通过UV辐射进入光裂解反应中,更具体地,在 α -位裂解以形成光化学可激发的官能团。这种光引发剂是Norrish I型的光引发剂。其它特别适合的光引发剂是这些化合物:其通过UV辐

射以分子内脱氢(由光化学激发的官能团触发,更具体地,在 γ -位)反应。将这种光引发剂认为是Norrish II型。而且,通过使聚合物交联,使用可共聚光引发剂可为有利的,所述交联通过以下方法进行:与单体共聚,所述单体具有可通过用UV射线活化而引发交联反应的官能团。

[0088] 可以有利的,是,聚合物不通过光化和/或电离辐射交联。在这些情况中,交联可在不存在UV交联剂和/或电子束交联剂的情况下进行,所以得到的产物也不具有任何UV交联剂和/或任何EBC交联剂和/或其反应产物。

[0089] 如果围绕中空体的聚合物组合物均匀交联,本发明的聚合物泡沫体就显示特别有利的性质。尽管由于辐射强度随着穿透深度增加而快速降低,厚层不是非常容易地通过常规电子束或者UV射线处理而均匀交联,但是热交联对此提供足够的补救。因此,在制造本发明的聚合物泡沫体的特别厚的层中,更具体为超过150 μm 厚的层中,特别有利的是将待发泡的聚合物组合物配有热交联剂系统。

[0090] 适合的这类交联剂(尤其是适用于聚丙烯酸酯的交联剂)是异氰酸酯(更具体地,不含封端剂(blocking agent)的位阻异氰酸酯和/或三聚异氰酸酯)或者环氧化物如环氧化物-胺交联剂系统,在所有情况中都在聚合物大分子中能够分别与异氰酸酯基团或者环氧基团反应的官能团的存在下。

[0091] 为了减弱异氰酸酯的反应性,可有利的是使用以可热消除的官能团封端的异氰酸酯。对于封端,优选使用脂族伯醇和仲醇、酚衍生物、脂族伯胺和仲胺、内酰胺、内酯和丙二酸酯。

[0092] 在环氧化物-胺系统用作交联剂系统的情况下,为了确保贮存期的增加,可将胺转化成它们的盐。在这种情况下,挥发性有机酸(甲酸,乙酸)或者挥发性无机酸(盐酸,碳酸衍生物)优选用于盐形成。

[0093] 对于本发明的聚合物泡沫体,热交联剂或者热交联剂系统的使用是尤其有利的,这是因为腔体对于通过光化辐射的层的穿透而言是障碍。在腔壳处的相转变导致折射和散射效应,所以辐射不能到达层的内部区域,或者仅以非常少的方式到达层的内部区域,而且,这种效应与固有有限穿透深度的前述效应叠加。因此,对于得到均匀交联的聚合物基体,热交联具有极大优势。

[0094] 可膨胀微球的发泡在高温进行,并且当使用热交联剂时,这是基础问题的根源所在。为了调节交联反应的动力学,上述的相对缓慢反应的交联剂的选择和所述交联剂-促进剂系统的选择对于本发明的聚合物泡沫体而言是特别重要的,这是因为这些交联剂能够经受发泡所需要的温度。

[0095] 对于本发明的聚合物泡沫体,特别优选的是这样的交联剂-促进剂系统:其包含至少一种含有环氧基团的物质作为交联剂,和至少一种在低于聚丙烯酸酯熔融温度的温度对连接反应具有促进效果的物质作为促进剂。所述系统要求聚合物含有能够与环氧基团进行交联反应的官能团。含有环氧基团的适合的物质包括多官能环氧化物,更具体为二官能或者三官能环氧化物(即,分别具有两个或者三个环氧基团的那些环氧化物),以及高级多官能环氧化物或者具有不同官能团的环氧化物的混合物。可使用的促进剂优选为胺(在形式上解释为氨的取代产物),例如伯胺和/或仲胺;具体地,可使用叔胺和/或多官能胺。也可使用具有两个或者更多个胺基团的物质,在这种情况下这些胺基团可为伯胺基团和/或仲胺

基团和/或叔胺基团-更具体地,二胺、三胺和/或四胺。具体选择的胺是与聚合物结构单元不发生反应或者仅稍微反应的那些。使用的促进剂也可例如为基于磷的促进剂,例如磷和/或磷鎓化合物。

[0096] 这些系统可用于交联,具体地,基于丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的聚合物的交联,有利的是,至少一些酯含有所述官能团和/或存在具有所述官能团的共聚单体。对于待交联的聚合物,更具体地,对于基于(甲基)丙烯酸酯的聚合物,适合的官能团具体为酸基团(例如羧酸、磺酸和/或磷酸基团)和/或羟基和/或酸酐基团和/或环氧基团和/或胺基团。特别有利的是,聚合物包含共聚的丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0097] 然而,不含促进剂也可为有利的,这是因为促进剂例如可倾向于变黄(特别是含氮的物质),并且这可为破坏性的,例如对于透明聚合物或者用于光学部分中的发泡组合物。在不添加促进剂的情况下使用的适合的交联剂的实例包括环氧环己基衍生物,特别是在待交联的聚合物中具有羧酸基团时。这可例如通过在聚合物中的至少5wt%的共聚丙烯酸实现。在待交联的聚合物中,特别有利的是不存在质子受体、电子对供体(Lewis碱)和/或电子对受体(Lewis酸)。这些物质的不存在具体是指外部添加的促进剂,换句话说,不将促进剂共聚或者结合至聚合物框架中;然而,特别优选地,不存在外部添加的和共聚的促进剂,更具体地,根本不存在促进剂。特别有利的交联剂是环氧环己基羧酸酯如3,4-环氧环己基羧酸(3,4-环氧环己烷)甲基酯。

[0098] 根据本发明的聚合物泡沫体的应用领域和希望的性质,可将其它组分和/或添加剂添加至聚合物泡沫体,在所有情况中单独地或者与一种或者多种其它添加剂或者组分组合。

[0099] 优选地,将本发明的聚合物泡沫体与辅助剂如树脂,更具体为增粘剂树脂和/或热塑性树脂混合。对于本说明书,树脂是数均分子量 M_n 不超过5000g/mol的低聚的和聚合的化合物。最大树脂分数受到与聚合物的混溶性限制-其任选与其它物质共混;在任何比率,在树脂和聚合物之间应形成均匀混合物。

[0100] 原则上,可使用的增粘树脂是本领域技术人员已知的增粘剂树脂。可提及的代表包括蒎烯树脂,茛树脂和松香,它们的歧化的、氢化的、聚合的和酯化的衍生物和盐,脂族和芳族的烃树脂,萜烯树脂和萜烯-酚醛树脂,以及C5、C9和其它烃树脂,在所有情况中单独地或者与彼此组合。特别有利地,可使用与聚合物组合物相容,即,在其中可溶的所有树脂;更具体地,可优选使用所有脂族、芳族和烷基芳族烃树脂、基于纯单体的烃树脂、氢化烃树脂、官能化烃树脂和天然树脂。优选的萜烯-酚醛树脂例如为DertopheneT105和DertopheneT110;优选的氢化松香衍生物为Foral85。

[0101] 此外,任选地,本发明的聚合物泡沫体可包含粉状和粒状填料、染料和颜料,具体包括研磨的和增强的那些,例如白垩(CaCO_3)、二氧化钛、氧化锌和/或炭黑。

[0102] 聚合物泡沫体优选包含一种或者多种形式的白垩作为填料,更优选Mikrosöhl白垩(来自Söhlde)。在最高20wt%的优选分数,填料的添加实质上不产生工业胶粘剂性质(在室温的剪切强度,与钢和PE的瞬时粘合强度)的变化。同样优选地,可包含各种有机填料。

[0103] 而且,对于本发明的聚合物泡沫体,适合的添加剂(与其它添加剂无关地选择)是不可膨胀的中空聚合物珠粒、实心聚合物珠粒、中空玻璃珠粒、实心玻璃珠粒、中空陶瓷珠粒、实心陶瓷珠粒和/或实心碳珠粒(“碳微球”)。

[0104] 另外,本发明的聚合物泡沫体可包含低可燃性填料,例如多磷酸铵;导电填料,例如导电炭黑、碳纤维和/或覆银珠粒;铁磁添加剂,例如氧化铁(III);老化抑制剂、光稳定剂和/或臭氧保护剂。

[0105] 可任选包含增塑剂。可添加的增塑剂的实例包括低分子量聚丙烯酸酯、邻苯二甲酸酯、水溶性增塑剂、增塑树脂、磷酸酯或者多磷酸酯。

[0106] 可利用硅石(有利地,用二甲基二氯甲硅烷表面改性的沉淀硅石)的添加,以调节聚合物泡沫体的热剪切强度。

[0107] 本发明还提供产生聚合物泡沫体的方法,其包括以下步骤:

[0108] a) 至少将聚合物泡沫体的基体物质与空气混合;

[0109] b) 将微球混合至来自步骤a)的混合物中;

[0110] c) 使用压力梯度将空气部分从混合物中除去;

[0111] d) 递送混合物;

[0112] 其中步骤c)在步骤a)后进行,并且

[0113] 步骤d)在步骤a)-c)后进行。

[0114] 因此,可将微球添加至现存基体物质/空气混合物,或者将基体物质、空气和微球与彼此同时混合。因此,步骤a)和b)可在同时或者作为单一步骤或者连续进行。步骤c)可在步骤a)和b)之后进行,但是也可在步骤a)后和在步骤b)前进行。

[0115] “除去空气部分”意味着空气不是全部除去,而是仅以一定分数从混合物除去。更具体地,除去的空气的量是使得聚合物泡沫体含有2-20体积%的空气,基于聚合物泡沫体的总体积。

[0116] 发泡本身可在步骤a)和b)之后尽早进行,或者可选择地,仅在混合物递送后进行。在将未膨胀微球和/或用于进一步膨胀的微球掺加至混合物中的情况下,根据本发明,它们可在引入微球后的任何时间,即,具体地,在步骤b)、c)或者d)后膨胀。

[0117] 在本发明方法的一种优选实施方案中,在制造出来后,使聚合物泡沫体在至少两个旋转辊之间经过或者成形。特别优选地,在制造出来后,使聚合物泡沫体在以相同速度在相反方向上旋转的至少两个辊之间的两个剥离纸之间成形。

[0118] 下面参照图1-4阐述本发明方法的可能实施方案。

[0119] 在根据图1的方法中,将反应物E(其应形成发泡的基体)和微球MB供应至连续混合组件2,例如行星辊挤出机(PWE)中。同时,在混合组件的进料区域中,将空气输送至混合部分21中,例如通过在进料区域中使用的填充螺杆进行。

[0120] 然而,另一个可能性是通过输送挤出机1如单螺杆挤出机(ESE)和加热的导管11或者通过鼓式熔融器(drum melt)5和加热的导管51,将预先制备的不含溶剂的基体组合物K通过注射23引入至连续混合组件2中,并在进料区域中或者经侧部进料入口在混合组件的前区域中添加微球MB。可选择地,可将微球在糊中在超压下,例如在计量点24注射。

[0121] 然后将微球MB与不含溶剂的组合物K或者与反应物E混合,以在混合组件2中形成均匀组合物系统,并将这种混合物在混合组件2的第一加热和混合区21中加热至微球膨胀所需的温度。

[0122] 在第二注射环24中,可将其它添加剂或者填料25如交联促进剂添加至混合物。

[0123] 为了能够掺加热敏感添加剂或者填料25,优选将注射环24和第二加热和混合区22

冷却。

[0124] 随后将发泡的组合物系统S转移至其它连续混合组件3,例如双螺杆挤出机(DSE),然后可与其它填料或者添加剂如交联组分和/或催化剂在中等温度共混,而不破坏膨胀的微球MB。可将这些组分在计量点32和33添加。明智的是在混合组件3的混合区提供夹套热控制系统31。

[0125] 从第一混合组件至第二混合组件的转移可以以自由下落的方式或者通过管道或者导管连接进行。在这种情况下,泵已经证实对于压力的受控积累有用。

[0126] 在组合物从模头离开之前,将掺入的空气以受控的方式,经施加的负压,在真空区或者负压区中除去。在最后的计量点和真空区之间,通过捏合元件或者泡罩构建密封,以产生恒定负压。将按希望设置空气/微球分数的发泡的组合物在模头中预先分配,并调节在挤出机出口和模头之间的压力,这里同样通过泵。

[0127] 通过使用辊施用器4,将发泡的组合物S压延并涂布到幅面式载体材料44,例如剥离纸上。在辊隙中也可具有后发泡。辊施用器4优选由刮刀辊41和涂布辊42组成。将剥离纸44经拾起辊(pick-up roll)43引导至涂布辊42,所以剥离纸44从涂布辊42得到发泡的组合物S。

[0128] 在非常高层厚的情况中,有利的是在两个剥离纸之间成形组合物,其经辊41和42传递,使得发泡的组合物在这些剥离纸之间。这种操作改善涂层美感。

[0129] 在辊压延的情况中,将膨胀的微球MB压回到发泡的组合物S的聚合物基体中,由此以至多 $150\text{kg}/\text{m}^3$ 的极低每单位体积重量产生光滑的和在自胶粘剂发泡的情况中永久的(不可逆地)胶粘表面。而且,将存在于泡沫体层表面中的气泡在辊的作用下再次整合回至基体中,并均匀分布。

[0130] 本发明方法也可在没有第二连续混合组件3的情况下实施。与此相对应的方法方案显示在图2中,其中存在的参考符号与图1中的同义。在模头前面,将掺入的空气以受控的方式,经施加的负压,在真空区中除去。可选择地,经模头横截面的适当收窄,可调节在模头中的压力,使得将不想要的空气体积以受控的方式与流动方向相反向后驱逐。

[0131] 图3显示一种方法,其中微球仅在胶粘剂的最终共混后和在从模头出现后随着压力下降膨胀。

[0132] 将基体组分K在进料挤出机1中,例如在单螺杆输送挤出机中熔融,并将聚合物熔体经可加热导管11或者相似的连接件输送至具有温度可控混合区21的混合组件2,例如双螺杆挤出机中。同时,与供应的组合物一起,具有受控的空气加入。然后,将促进剂经计量孔22添加。另一可能性是例如经存在的其它计量点如23供应另外的添加剂或者填料,例如色浆。

[0133] 在这样共混的聚合物熔体离开混合组件2之前,它的空气部分在真空区中调节。随后将组合物经可加热导管24输送至设有滑动密封环36的其它混合组件3,例如行星辊挤出机中。滑动密封环用于在混合组件3中抑制另外的空气加入。

[0134] 混合组件3具有多个温度可控混合区31,32并具有不同的注射/计量设施33,34,35,以随后将聚合物熔体与其它组分共混。经计量点34,例如,可添加树脂,和经35可添加微球/交联剂混合物,和通过混料的掺入可在混合区32中进行。

[0135] 将所得熔体混合物经连接件或者其它输送单元如齿轮泵37转移至模头5中。在它

们离开模头后,换句话说,在压降后,掺入的微球经历膨胀,从而产生发泡的自胶粘剂S,其随后通过辊压延机4成形为幅面。通过使用根据图3的方法变型,聚合物熔体混合物的加工不晚于从微球的添加至从模头离开的点,以受控的方式,在 $\geq 10\text{bar}$ 的超压下进行,以防止微球的过早膨胀。

[0136] 图4同样显示一种方法,其中微球仅在胶粘剂的最终共混后和在从模头离开后随着压力下降经历膨胀,并且存在的参考符号与图1中的那些同义,除非另外描述。

[0137] 将在制备步骤1后产生的基体组分K在进料挤出机1中熔融,并作为聚合物熔体经可加热导管11或者相似的连接件输送至混合组件2,例如行星辊挤出机中。可将其它辅助剂经进料区域(例如固体,例如粒料),经导料环(approach rings) 23,24(液体介质,糊,交联系统)或者经另外的侧部进料器(固体,糊等)引入至混合组件中。将空气在混合组件2的进料区域中通过螺杆输送至混合部分21中。

[0138] 选择混合组件的机器参数如温度、旋转速度等,以形成均匀混合物S,其具有泡沫状稠度。而且,在其它混合组件3如双螺杆挤出机中,可经32添加添加剂,例如促进剂、色浆等。然后,在这样均化的聚合物混合物中的空气部分经可调节泵在真空区中调节。作为安装泡罩34的结果(横截面收窄),混合组件是密封的,所以,不含气泡的微球糊可经计量点35在 $>8\text{bar}$ 的反抗压力(opposing pressure)下供应。选择混合组件的机器参数,使得其它辅助剂可均匀地掺入,并使得微球在从模头出现后引起发泡。

[0139] 将所得的熔体混合物S经连接件或者其它输送单元如齿轮泵37转移至模头6。

[0140] 在它们离开模头后,换句话说,在压降后,掺入的微球经历膨胀,由此形成发泡的自胶粘剂S,其随后通过辊压延机4以片状(web)形式成形。

[0141] 同样,在根据图4的方法变型中,聚合物熔体混合物在微球糊的添加后至模头出现点,以受控的方式,在 $\geq 8\text{bar}$ 的超压下加工,以防止在挤出机中微球的过早膨胀。

[0142] 实施例

[0143] 试验方法

[0144] 除非另作说明,试验在标准条件下,换句话说在 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 和 $50 \pm 5\%$ 相对湿度进行。

[0145] 密度/每单位体积重量:

[0146] I.1通过比重瓶的密度测定:

[0147] 测量的原理是基于置换位于比重瓶内的液体。首先,将空比重瓶或者液体填充的比重瓶称重,然后将待测量的物体置于容器内。

[0148] 物体的密度从重量差计算:

[0149] 让

[0150] • m_0 为空比重瓶的质量,

[0151] • m_1 为水填充的比重瓶的质量,

[0152] • m_2 为具有固体物体的比重瓶的质量,

[0153] • m_3 为填充有水的具有固体物体的比重瓶的质量,

[0154] • ρ_W 为在相应的温度水的密度,和

[0155] • ρ_F 为固体物体的密度。

[0156] 然后,固体物体的密度通过下式给出:

$$[0157] \quad \rho_F = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)} \cdot \rho_W$$

[0158] 对于每一试样,实施一式三份的测定。应注意的是,这种方法给出未调节的密度(在多孔固体物体的情况中,在本发明的情况中的泡沫体,基于体积的密度包括孔隙空间)。

[0159] I.2从涂层重量和膜厚度测定密度的快速方法:

[0160] 涂布的自胶粘剂的每单位体积重量或者密度 ρ 经每单位面积重量与相应的膜厚度的比率测定:

$$[0161] \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{MA}{d} \quad [\rho] = \frac{[kg]}{[m^2] \cdot [m]} = \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

[0162] MA=涂层重量/每单位面积重量(不含衬重量),以 $[kg/m^2]$ 计

[0163] d=膜厚度(不含衬厚度),以 $[m]$ 计

[0164] 这种方法同样给出未调节的密度。

[0165] 这种密度测定特别适合于测定成品(包括多层产品)的总密度。

[0166] 粘合强度钢90°:

[0167] 钢的粘合强度在23°C+/-1°C温度和50%+/-5%相对大气湿度的试验条件下测定。将试样切割成20mm宽度并粘合至砂磨钢板(不锈钢302,根据ASTM A666;50mm×125mm×1.1mm;光亮退火表面;表面粗糙度50±25nm与基线的平均算术偏差)。在测量之前,将钢板清洗并适应条件。为此目的,首先将板用丙酮擦拭,然后在空气中留置5分钟,以允许溶剂蒸发。在此时间后,将试样辊压在钢基底上。为此目的,将胶带用2kg辊来回辊压5次,辊压速度为10m/min。在辊压后,立即将钢板插入Zwick拉伸测试机的专用支架上。将胶粘条经它的自由端以90°角度和300mm/min速率向上拉掉,并记录实现这一点所需要的力。测量结果以N/cm报告,并对三次测量取平均。

[0168] 测定由聚合物泡沫体基体包封的腔体的体积分数:

[0169] 用于此测定的起始点是发泡的基体物质(即,提供有膨胀的微球的基体物质)的密度,不含掺入的空气。首先,确定包含掺入的聚合物的泡沫体的密度。每单位体积的质量的差值从此密度经下式测定:

$$[0170] \quad \rho_{(\text{空气部分}0\%)} - \rho_{(\text{空气部分}x\%)}$$

$$[0171] \quad V = m / \rho_{(\text{空气部分}0\%)}$$

[0172] 其中m是刚刚测定的质量差,该式给出聚合物泡沫体减去掺入的聚合物的空气的体积(去掉了掺入的聚合物的空气(with the incorporated air displaced))。如果将该体积当做用于密度测定的体积基础,那么结果是由聚合物泡沫体基体包封的腔体的体积分数。

[0173] 类似地,由微球形成的腔体的体积分数使用基体物质(不含微球,不含掺入的聚合物的空气)的密度作为参考变量测定。

[0174] 当测定相应的体积分数时,不考虑掺入的聚合物的空气和气体填充的微球的固有重量。

[0175] 压缩强度:

[0176] 压缩强度是在泡沫体的加载期间在限定的变形过程中测定的以N/cm²计的压缩应力。

[0177] 从试验材料上切割得到尺寸为50x50mm的试样。将切割成一定尺寸的试样在试验

条件下适应24小时,然后在中心置于具有压缩装置的拉伸/压缩测试机的压板下。将压板以10mm/min的速度一起移动至这样的程度:将样品暴露于0.1kPa的预拉力(pre-tensioning force)。在达到该力后,测量压板彼此之间的距离,由此给出在压缩之前试样的厚度。

[0178] 然后将试样按照指出的百分比以50mm/min的速率压缩四次,并允许返回至初始厚度,每次测定所需变形的压缩应力。将记录的值相对于2500mm²的样品的初始横截面积以N/cm²计计算。而且,测定在所有情况中在第一压缩样品中样品所作的回弹功并记录为 ΔW 。

[0179] 表1:使用的原料:

[0180]

化学化合物	商品名	制造商	CAS 号
过氧二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯	Perkadox [®] 16	Akzo Nobel	15520-11-3
2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈), AIBN	Vazo [®] 64	DuPont	78-67-1
季戊四醇四缩水甘油基醚	Polylox [®] R16	UPPC AG	3126-63-4
	Denacol [™] EX-411	Nagase Chemtex Corp.	
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
三亚乙基四胺	Epikure [®] 925	Hexion Speciality Chemicals	112-24-3
微球(MB)	Expancel 051 DU 40	Expancel Nobel Industries	
萘烯-酚醛树脂	Dertophene T110	D.R.T.	73597-48-5
含水炭黑颜料制剂(40%颜料分数)	Levanyl Schwarz N-LF	Lanxess Deutschland GmbH	
椰油烷基-N,N-聚氧乙烯胺	Ethomeen C/25	Akzo	61791-14-8
糊: Expancel 051 DU 40 41%, 在 Levanyl Schwarz N-LF 中			
糊: Expancel 051 DU 40 55%, 在 Ethomeen C/25 中			

[0181] 基础聚合物K1的制备步骤H1:

[0182] 向常规用于自由基聚合的反应器添加54.4kg丙烯酸2-乙基己基酯、20.0kg丙烯酸甲基酯、5.6kg丙烯酸和53.3kg丙酮/异丙醇(94:6)。在搅拌下使氮气通过反应器45分钟,然后将反应器加热至58℃并添加40g AIBN。然后将外部加热浴加热至75℃,并恒定地在此外部温度进行反应。在1小时后,再添加40g AIBN,并在4小时后,将该批料用10kg丙酮/异丙醇混合物(94:6)稀释。

[0183] 在5小时后和再次在7小时后,进行再次引发,每次使用120g过氧二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯。在22小时的反应时间后,中止聚合并将混合物冷却至室温。得到的聚丙烯酸酯具有58.8的K值、55.9%的固体含量、平均分子量 $M_w=746000\text{g/mol}$ 、8.9的多分散性 $D(M_w/M_n)$ 和-35.6℃的静态玻璃化转变温度 T_g 。

[0184] 制备步骤H2:浓缩热熔压敏胶粘剂

[0185] 通过单螺杆挤出机(浓缩挤出机,Berstorff GmbH,Germany),将丙烯酸酯共聚物(基础聚合物K1)除去大部分溶剂(残留溶剂含量 $\leq 0.3\text{wt}\%$;参照各个实施例)。浓度参数在这里作为实例给出。螺杆速度为150rpm,发动机电流15A,并实现58.0kg液体/小时的生产力。为了浓缩,在三个不同气室施加真空。降低的压力分别为20mbar-300mbar。浓缩的热熔

体的离开温度约为115℃。在该浓缩步骤后,固体含量为99.8%。

[0186] 表2:在实施例中实验试样的组成

[0187]

实施例	基础胶粘剂 K	辅助剂	辅助剂的分 数[wt%]	根据下图的制备方法
1 - 5	K1	Polypox R16	0.1354	4
		Epikure 925	0.1414	
		Expancel 051 DU 40	0.70	
		Dertophene T110	28.50	
		Levanyl schwarz N-LF	1.00	
6 - 10	K1	Polypox R16	0.1354	1
		Epikure 925	0.1414	
		Expancel 051 DU 40	0.70	
		Dertophene T110	28.09	
		Levanyl N-LF	0.47	

[0188] 形成作为包含的空气部分的函数的粘合强度:

[0189] 实施例1-5的自胶粘剂根据图4的本发明方法制备。因此,微球在>8bar的反抗压力下作为在Levanyl N-LF中的具有41%分数的糊计量。维持至少8bar的超压,直到从模头离开,所以,微球仅在从模头离开后经历膨胀。在发泡上游的脱气步骤允许空气以受控的方式经可调节真空泵除去。

[0190] 在实施例1-5的实验试样的情况中,在所有情况中施加的负压(1013-100mbar绝对压力)是不同的,从而在胶粘剂系统中产生梯度的空气部分。

[0191] 所有试样是涂布至衬上的单层胶粘剂系统。相应的试验结果显示在表3中。

[0192] 表3:实施例1-5-结果

[0193]

实施例			1(CE)	2	3	4	5
涂层重量	[g/m ²]		1663	1548	1475	1415	1347
膜厚度	[μm]		1996	1985	1980	2004	1998
密度	[kg/m ³]		833	780	745	706	674
在真空区中的压力	[mbar]		100	250	400	700	1013
粘合强度 90°	瞬时	[N/cm]	17.3 粘性 (adhesive)	18.2 粘性	20.1 粘性	15.4 粘性	18.0 粘性
	断裂类型 3天剥离增加(3 d peel increase)	[N/cm]	39.5 粘性	47.2 部分撕裂 (partial splitting)	56.5 撕裂 (splitting)	48.7 撕裂	45.5 撕裂
空气部分	[体积%]		0	6.4	10.6	15.2	19.1

[0194] CE=对比例

[0195] 在不含空气的情况下,如在实施例1中,胶粘带的内聚力很大,使得胶带在3天剥离增加后除去时从所研究的胶粘基底胶粘剥离。

[0196] 在含有仍然相对少的空气部分的情况下(实施例2),胶粘带已经开始在除去时撕

裂,并且测量的力得到较高水平。

[0197] 在含有10.6体积%空气部分的情况下,如在实施例3中,观察到完全泡沫体撕裂,并且粘合强度提高43%。

[0198] 作为所含的空气部分的函数的压缩强度特征:

[0199] 实施例6-10的实验试样通过根据图1的方法制造。换句话说,微球作为固体(粉末)计量加入,并且发泡甚至在聚合物组合物的最终共混之前和在脱气之前进行。

[0200] 在已经发泡的聚合物的脱气和空气的除去中,一部分高度膨胀的微球也被破坏。试验结果显示在表4中。

[0201] 表4:实施例6-10-结果

[0202]

实施例	涂层重量 [g/m ²]	膜厚度 [μm]	密度 [kg/m ³]	在真空区中的压力 [mbar]	空气部分 [体积%]	周期	F [N/cm ²]				ΔW [J/m ²]
							3% 压缩	7%	10%	14%	
6	801	1169	685	1013	15.6	1	2.83	4.79	5.9	6.85	218.38
						2	0.46	3.47	4.94	6.21	
						3	0.13	3.02	4.62	5.97	
						4	0.04	2.73	4.41	5.79	
7	879	1120	785	750	11.2	1	1.83	4.52	5.95	7.09	240.69
						2	0.44	3.02	4.98	6.49	
						3	0.14	2.43	4.59	6.24	
						4	0.01	1.99	4.36	6.06	
8	958	1138	842	600	7.3	1	2.97	5.76	7.19	8.5	300.85
						2	0.32	3.98	6.01	7.72	
						3	0.06	3.29	5.58	7.35	
						4	0.01	2.82	5.3	7.21	
9	998	1103	905	400	3.9	1	2.35	6.05	8.04	9.63	316.64
						2	0.36	3.88	6.64	8.72	
						3	0.17	2.9	6.07	8.29	
						4	0.07	2.15	5.72	8.05	
10(CE)	1028	1109	927	200	0.5	1	3.45	7.25	9.59	11.36	359.5
						2	0.22	4.7	7.83	10.15	
						3	0	3.66	7.16	9.72	
						4	0	2.86	6.71	9.4	

[0203] 空气气泡和膨胀的微球的混合物对于压缩强度特征具有积极影响。所含的空气的量越大,压缩发泡的胶粘带就越容易。

[0204] 而且,随着空气部分增加,在压缩发生后样品为了恢复样品厚度至初始值所作的功(回弹功 ΔW)下降。因此,弹性也由所含的空气改善。

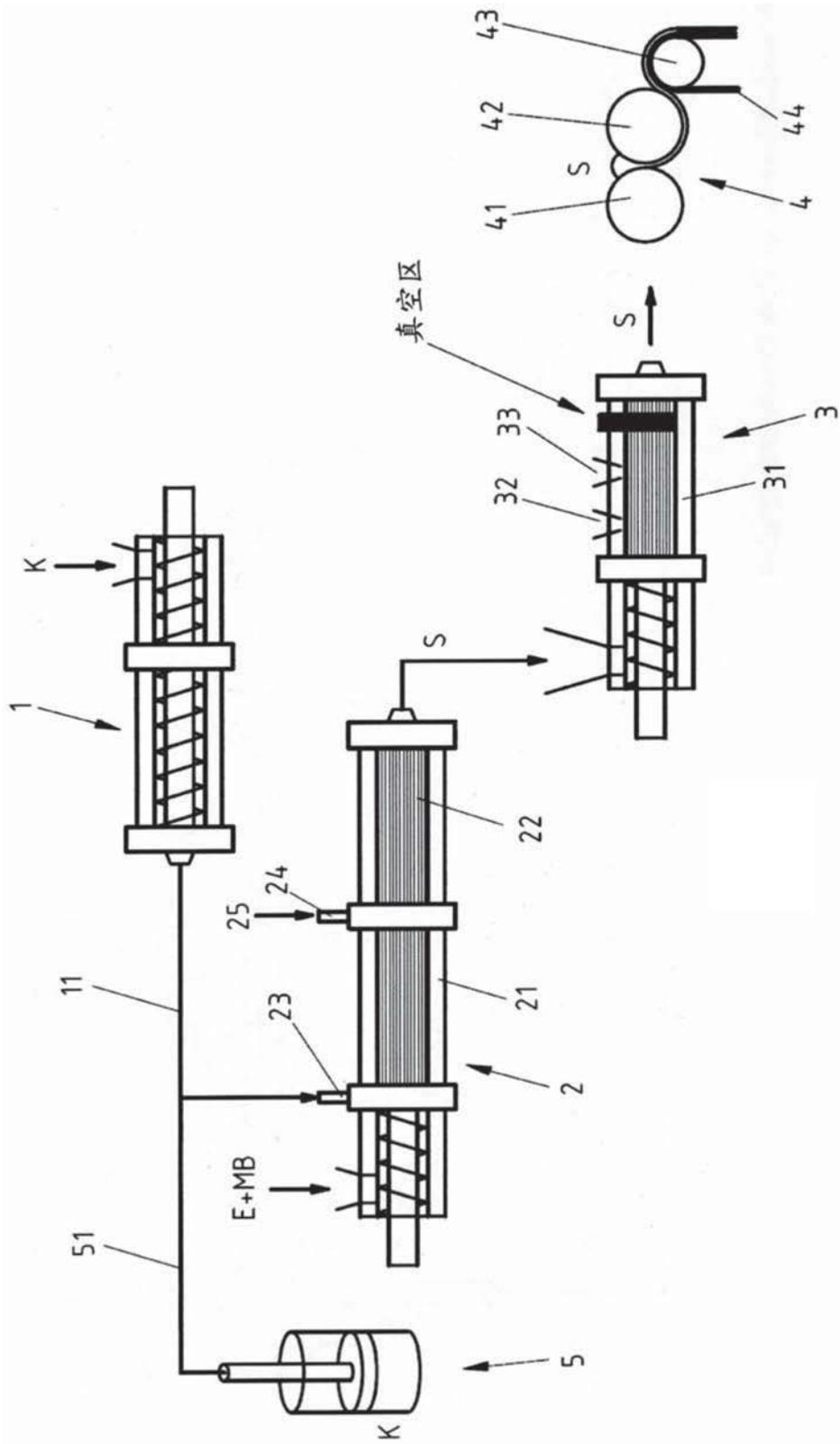


图1

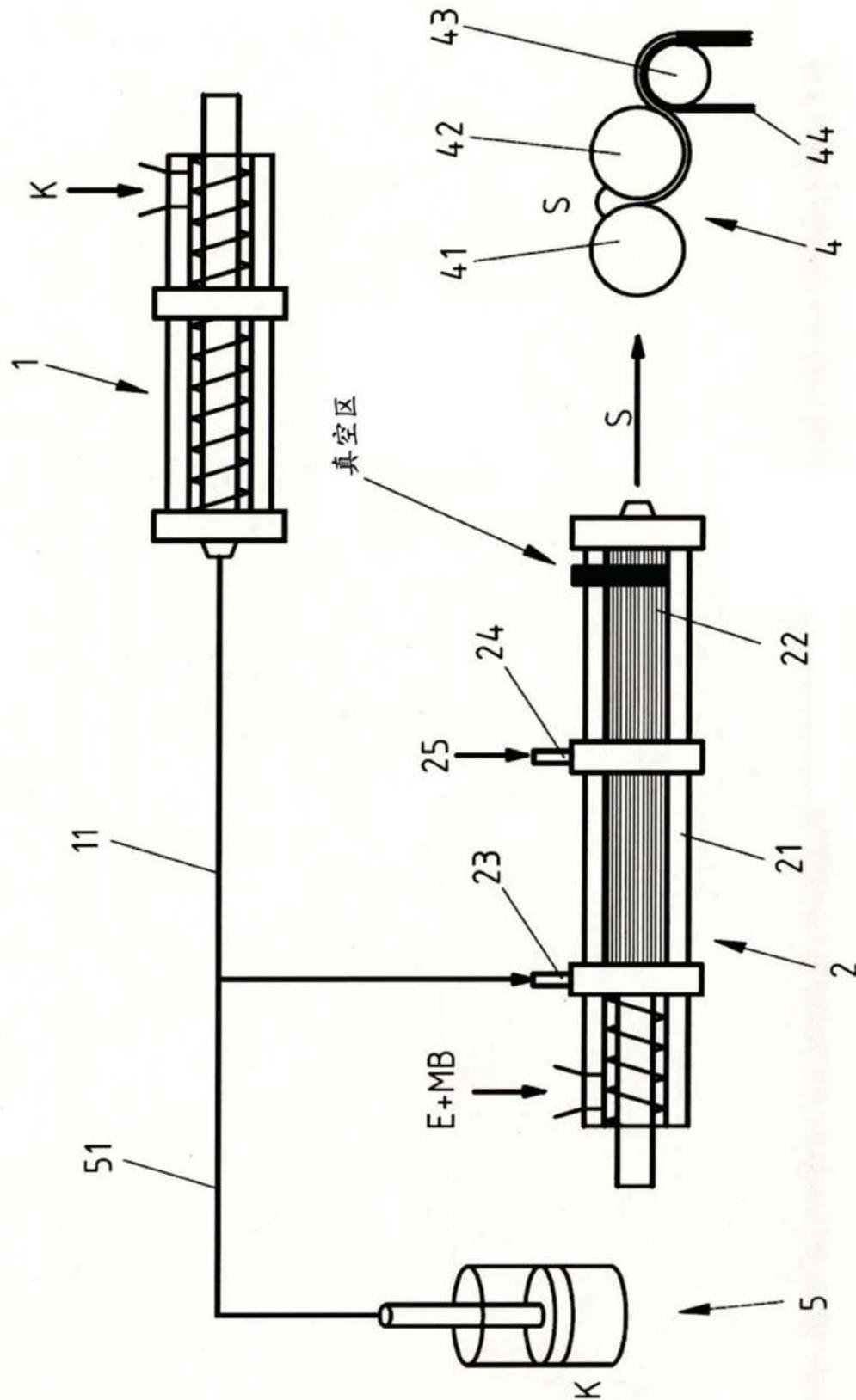


图2

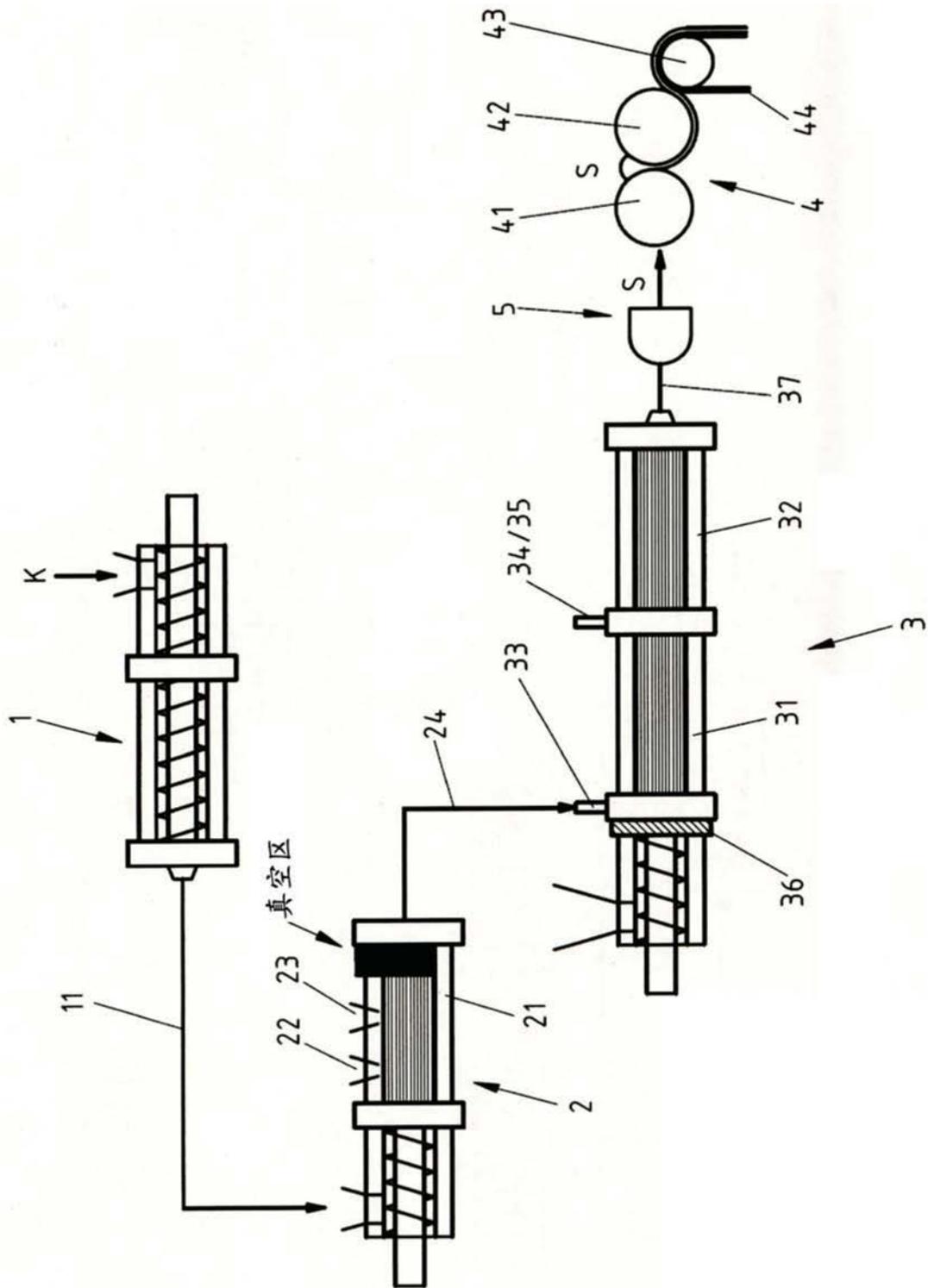


图3

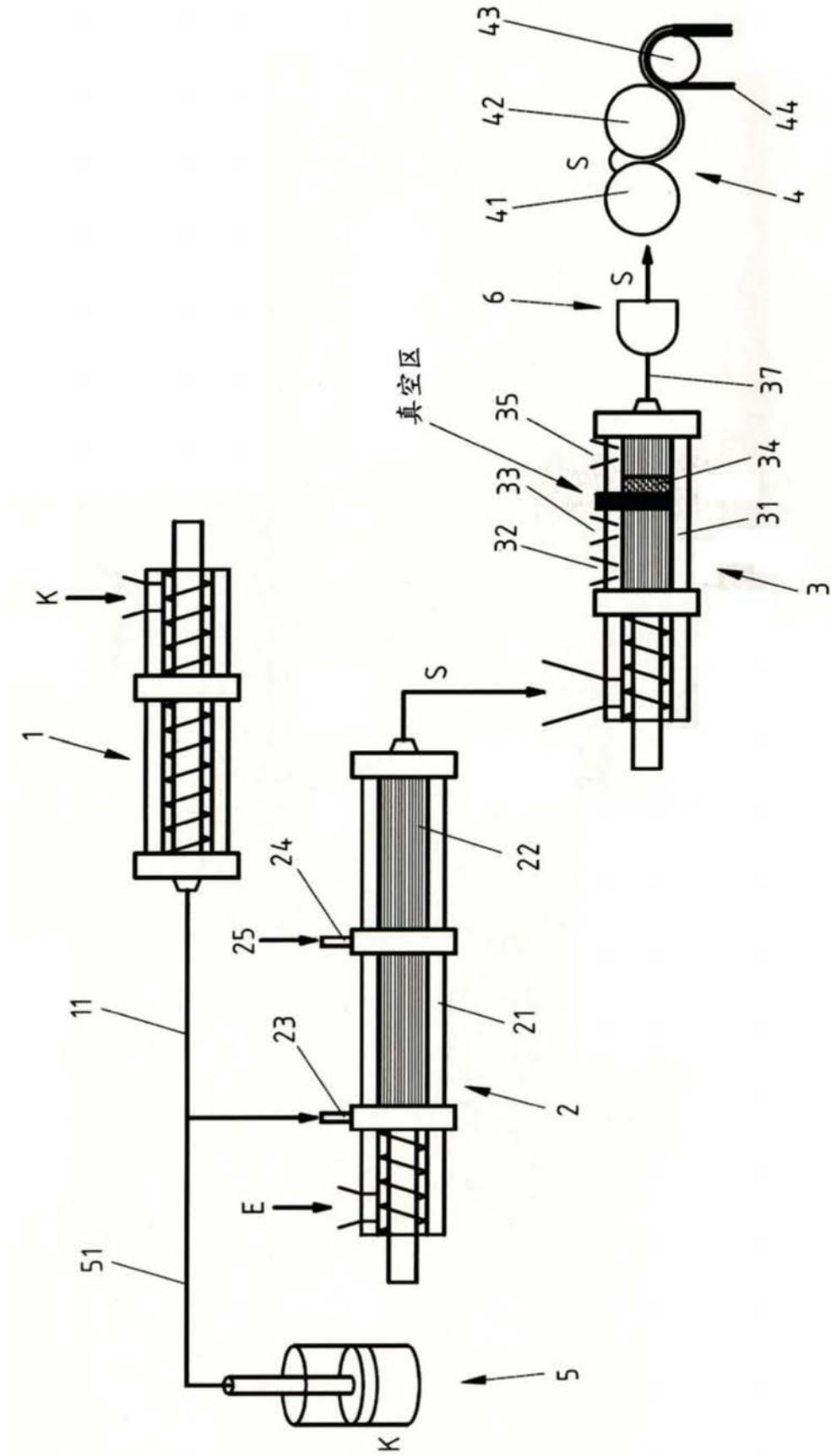


图4