



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104479599 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 01

(21) 申请号 201410855590. 6

(22) 申请日 2014. 12. 31

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 李俊

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

C09J 133/04(2006. 01)

C09J 11/08(2006. 01)

C09J 11/06(2006. 01)

C09J 7/02(2006. 01)

B32B 7/12(2006. 01)

权利要求书3页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

多基材适应性拉伸移除型粘合剂制品、粘合剂组合物及组件

(57) 摘要

本发明提供了一种多基材适应性拉伸移除型粘合剂制品、粘合剂组合物及组件。所述粘合剂组合物包含丙烯酸类共聚物、增韧剂、增粘树脂和异氰酸酯类固化剂。所述粘合剂制品包括由该粘合剂组合物至少部分固化而形成的粘合剂层。所述组件是通过所述粘合剂层粘接而成的。本发明的粘合剂可以牢固地粘接各种基材,所述基材既包括高表面能基材,也包括低表面能基材;同时,所述粘合剂也能以大的角度从基材上拉伸移除。所述粘合剂尤其适合用于智能手机、平板电脑和新兴电子市场领域中。



1. 一种粘合剂组合物,包含:
 - 丙烯酸类共聚物,其含有(甲基)丙烯酸酯单体单元和乙烯基羧酸共聚单体单元;
 - 增韧剂,其含有选自羟基、羧基和氨基的官能团,并且具有非极性碳链;
 - 增粘树脂,其包含 Tg 至少为 20°C 的高 Tg 增粘树脂和 Tg 不超过 0°C 的低 Tg 增粘树脂;和
 - 异氰酸酯类固化剂。
2. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述丙烯酸类共聚物的数均分子量 Mn 低于 500,000,并且其 Tg 低于 -30°C。
3. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述丙烯酸类共聚物包含 3-8wt% 的所述乙烯基羧酸共聚单体单元。
4. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂组合物包含 20-50wt% 的所述丙烯酸类共聚物。
5. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述增韧剂的所述非极性碳链衍生自不饱和烯烃。
6. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述增韧剂包含端羟基聚丁二烯和 SBS 橡胶的组合。
7. 根据权利要求 6 所述的粘合剂组合物,其中所述端羟基聚丁二烯的羟基含量至少为 1mmol/g。
8. 根据权利要求 6 所述的粘合剂组合物,其中所述端羟基聚丁二烯的数均分子量 Mn 为 2300-4500。
9. 根据权利要求 6 所述的粘合剂组合物,其中相对于所述丙烯酸类共聚物的重量计算,所述端羟基聚丁二烯的量为 20-50wt%。
10. 根据权利要求 6 所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂组合物包含 5-35wt% 的所述 SBS 橡胶。
11. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂组合物包含总量不超过 65wt% 的所述增韧剂。
12. 根据权利要求 11 所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂组合物包含总量在 10-65wt% 之间的增韧剂。
13. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述高 Tg 增粘树脂的 Tg 至少为 85°C,所述低 Tg 增粘树脂的 Tg 不超过 -20°C。
14. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述高 Tg 增粘树脂与所述低 Tg 增粘树脂的重量比为 1:1 至 8:1。
15. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述高 Tg 增粘树脂与所述低 Tg 增粘树脂的重量比为 2:1 至 4:1。
16. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂组合物包含总量在 30-45wt% 范围内的所述增粘树脂。
17. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中相对于所述丙烯酸类共聚物的重量计算,所述异氰酸酯类固化剂的量为大于 0 至不超过 3wt%。
18. 根据权利要求 6 所述的粘合剂组合物,其中相对于所述端羟基聚丁二烯的重量计

算,所述异氰酸酯类固化剂的量至少为 5wt%。

19. 根据权利要求 1-18 中任意一项所述的粘合剂组合物,包含 :20-50wt%的所述丙烯酸类共聚物,10-65wt%的所述增韧剂,总量为 30-45wt%的所述增粘树脂,以及大于 0 至不超过所述丙烯酸类共聚物重量的 3wt%的异氰酸酯类固化剂。

20. 一种粘合剂制品,包括由权利要求 1-19 中任意一项所述的粘合剂组合物至少部分固化而形成的粘合剂层。

21. 根据权利要求 20 所述的粘合剂制品,还包括 :

载体,在所述载体的一侧上承载有所述粘合剂层,或者在所述载体的相对两侧上分别承载有所述粘合剂层 ;以及

任选地覆盖在所述粘合剂层的外露表面上的隔离层。

22. 根据权利要求 21 所述的粘合剂制品,其中所述载体包含具有非极性碳链的弹性体。

23. 根据权利要求 22 所述的粘合剂制品,其中所述弹性体选自 SBS、SEPS、SIS、以及异氰酸酯交联的端羟基聚丁二烯。

24. 根据权利要求 20 所述的粘合剂制品,其中根据初粘力测试标准 PSTC-6 进行测试,所述粘合剂制品在未拉伸状态下的初粘力与拉伸至 300%应变时的初粘力之比在 3 以上。

25. 根据权利要求 20 所述的粘合剂制品,其中根据初粘力测试标准 PSTC-6 进行测试,所述粘合剂制品在未拉伸状态下的初粘力与拉伸至 300%应变时的初粘力之比在 5 以上。

26. 根据权利要求 24 所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂制品在 65℃和 95%相对湿度的条件下老化 72 小时后,根据初粘力测试标准 PSTC-6 进行测试,所述粘合剂制品在未拉伸状态下的初粘力与拉伸至 300%应变时的初粘力之比在 2.4 以上。

27. 根据权利要求 25 所述的粘合剂制品,其中所述粘合剂制品在 65℃和 95%相对湿度的条件下老化 72 小时后,根据初粘力测试标准 PSTC-6 进行测试,所述粘合剂制品在未拉伸状态下的初粘力与拉伸至 300%应变时的初粘力之比保持在 5 以上。

28. 一种制备粘合剂制品的方法,包括以下步骤 :

- 提供处于液体介质中的权利要求 1-19 中任意一项所述的粘合剂组合物,得到涂布液 ;

- 将所述涂布液涂覆在载体的一侧或相对的两侧上,形成涂层 ;以及

- 将所述涂层至少部分固化,形成粘合剂层。

29. 根据权利要求 28 所述的方法,其中所述液体介质选自有机惰性溶剂,所述载体包含具有非极性碳链的弹性体。

30. 一种胶带,其包括 :

包含弹性体的载体,以及

位于所述载体的一侧或相对两侧上的粘合剂层,所述粘合剂层是由粘合剂组合物形成的,所述粘合剂组合物包含 :

-20-50wt%的丙烯酸类共聚物,其含有(甲基)丙烯酸酯单体单元和 3-8wt%的乙烯基羧酸共聚单体单元 ;

-10-65wt%的增韧剂,其包含端羟基聚丁二烯和 SBS 橡胶的组合 ;

-30-45wt%的增粘树脂,其包含 Tg 至少为 20℃的高 Tg 增粘树脂和 Tg 不超过 0℃的低

Tg 增粘树脂,其中所述高 Tg 增粘树脂与所述低 Tg 增粘树脂的重量比为 1:1 至 8:1;和
- 异氰酸酯类固化剂,其中所述异氰酸酯类固化剂的量不超过所述丙烯酸类共聚物重量的 3wt%,并且至少为所述端羟基聚丁二烯重量的 5wt%。

31. 根据权利要求 30 所述的胶带,其中所述丙烯酸类共聚物的数均分子量 Mn 低于 500,000, Tg 低于 -30℃。

32. 根据权利要求 30 或 31 所述的胶带,其中所述端羟基聚丁二烯的羟基含量为 1-1.5mmol/g,数均分子量 Mn 为 2300-4500,相对于所述丙烯酸类共聚物的重量计算,所述端羟基聚丁二烯的量为 20-50wt% ;

其中所述粘合剂组合物包含 5-35wt% 的所述 SBS 橡胶。

33. 根据权利要求 30-32 中任意一项所述的胶带,其中所述高 Tg 增粘树脂的 Tg 至少为 85℃,所述低 Tg 增粘树脂的 Tg 不超过 -20℃,所述高 Tg 增粘树脂与所述低 Tg 增粘树脂的重量比为 2:1 至 4:1。

34. 根据权利要求 30-33 中任意一项所述的胶带,其中所述弹性体选自 SBS、SEPS、SIS、以及异氰酸酯交联的端羟基聚丁二烯。

35. 一种组件,包括第一基材、第二基材、以及将所述第一基材和所述第二基材粘接到一起的粘合剂层,所述粘合剂层是由权利要求 1-19 中任意一项所述的粘合剂组合物至少部分固化而形成的。

36. 根据权利要求 35 所述的组件,其中所述第一基材和第二基材各自独立地选自表面能在 20-35dyne 范围内的低表面能基材、以及表面能高于 35dyne 的高表面能基材。

37. 根据权利要求 35 所述的组件,其中所述第一基材和第二基材各自独立地包括选自金属、陶瓷、聚合物、玻璃及油墨表面。

38. 根据权利要求 35-37 中任意一项所述的组件,其中所述粘合剂层能够通过拉伸而从所述第一基材和 / 或所述第二基材上移除。

多基材适应性拉伸移除型粘合剂制品、粘合剂组合物及组件

技术领域

[0001] 本发明涉及粘合剂。更具体而言,本发明涉及多基材适应性拉伸移除型粘合剂制品、可用于制备该粘合剂制品的粘合剂组合物、以及粘接而成的组件。

背景技术

[0002] 虽然已知可使用增粘剂和增塑剂来改善粘合剂的性能,并且粘合剂配方的各个组分可能是已知的,但是针对具体所需的最终使用的要求,如何选择特定的粘合剂组分的组合以及它们的相对量,却仍然面临着巨大的挑战,因为要达到所需性能的平衡往往是非常困难的。

[0003] 在粘合剂配方技术领域,一直存在着针对多种多样的基材实现粘合作用的需求,所述基材既包括低表面能的基材,又包括高表面能的基材。虽然有些现有的粘合剂可针对一些基材提供合适的性能,但是实际上仍然需要获得更多的选择,以满足某些关键的要求。例如,在有些应用场合,要求粘合剂对低表面能的基材和高表面能的基材都能表现出良好的适用性(即“多基材适应性”)。除此之外,在有些应用场合,可能还希望粘合剂能通过拉伸而移除,这就要求在沿着被粘附的基材拉伸粘合剂时,粘合剂的粘合强度可显著降低。在家居、电子、工业和其他领域中,都存在着对这样的多基材适应性拉伸移除型粘合剂的应用需求。

[0004] 在电子行业(尤其是智能手机、平板电脑)应用中还有一些新的要求。在这类应用中,涉及到多种多样的待粘附的基材,它们可能经历了不同的表面处理并且具有或高或低的表面能,它们在厚度上还具有超薄的特点。对于这类应用来说,关键的要求是:粘合剂既要能够可靠地经垂直拉伸被移除,同时粘合剂又要具有良好的耐湿/热老化性能。现有技术中的粘合剂的组成和结构难以满足电子行业应用的新要求。

[0005] 因此,需要一种新的可供选择的粘合剂。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种多基材适应性拉伸移除型粘合剂制品、可用于制备该粘合剂制品的粘合剂组合物、以及粘接而成的组件。所述粘合剂制品可以牢固地粘接各种基材,也能以大的角度从基材上拉伸移除,即,本发明的粘合剂具有“拉伸致粘结强度降低”的物理特性,因此能够通过拉伸而从被粘的基材上移除。另外,本发明的粘合剂可具有显著改善的耐湿/热老化性能。这种可拉伸移除的粘合剂可广泛应用于家居、电子、工业和其他领域中,特别是适合于智能手机、平板电脑和新兴电子市场的应用需求,例如可用于电池或电子部件(例如触摸屏等)的安装和拆卸(修理或更换)。

[0007] 在一个方面,本发明提供了一种粘合剂组合物,其包含:

[0008] - 丙烯酸类共聚物,其含有(甲基)丙烯酸酯单体单元和乙烯基羧酸共聚单体单元;

- [0009] - 增韧剂,其含有选自羟基、羧基和氨基的官能团,并且具有非极性碳链;
- [0010] - 增粘树脂,其包含 Tg 至少为 20°C 的高 Tg 增粘树脂和 Tg 不超过 0°C 的低 Tg 增粘树脂;和
- [0011] - 异氰酸酯类固化剂。
- [0012] 在另一个方面,本发明提供了一种粘合剂制品,其包括由本发明的粘合剂组合物至少部分固化而形成的粘合剂层。
- [0013] 在另一个方面,本发明提供了一种制备粘合剂制品的方法,其包括以下步骤:
- [0014] - 提供处于液体介质中的本发明所述的粘合剂组合物,得到涂布液;
- [0015] - 将所述涂布液涂覆在载体的一侧或相对的两侧上,形成涂层;以及
- [0016] - 将所述涂层至少部分固化,形成粘合剂层。
- [0017] 在另一个方面,本发明提供了一种用于可移除地粘接基材的方法,其包括以下步骤:
- [0018] - 将可拉伸移除的粘合剂制品粘附到第一基材的表面的至少一部分上,其中所述粘合剂制品包括载体、以及位于所述载体的一侧或相对的两侧上的粘合剂层,所述粘合剂层是由本发明的粘合剂组合物至少部分固化而形成的;以及
- [0019] - 使第二基材与所述粘合剂层接触,使得所述第二基材通过所述粘合剂层与所述第一基材粘接,并且留有可供使用者抓握的把手。
- [0020] 在又一个方面,本发明提供了一种组件,其包括:第一基材、第二基材、以及将所述第一基材和所述第二基材粘接到一起的粘合剂层,其中所述粘合剂层是由本发明的粘合剂组合物至少部分固化而形成的。

附图说明

- [0021] 图 1 是本发明的粘合剂制品的一个实施方案的示意图。
- [0022] 图 2 是本发明测试抗跌落性能的装置的示意图。

具体实施方式

[0023] 以下结合附图和具体实施方式对本发明进行更详细的说明。这些实施方式旨在示例性地说明本发明,以便本领域技术人员能够更好地理解本发明,但是其细节不应视为对本发明的限制。

[0024] 粘合剂组合物

[0025] 本发明的粘合剂组合物包含丙烯酸类共聚物、增韧剂、增粘树脂和异氰酸酯类固化剂。

[0026] 丙烯酸类共聚物

[0027] 可用于本发明的丙烯酸类共聚物含有(甲基)丙烯酸酯单体单元和乙烯基羧酸共聚单体单元。

[0028] 术语“共聚物”是指由至少两种不同的单体共聚而得的聚合物,其包括无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物、交替共聚物或它们的混合。

[0029] 术语“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0030] 术语“单体单元”是指聚合物结构中由单个单体分子形成的最大结构单元。

[0031] 所述丙烯酸类共聚物的数均分子量 M_n 通常低于 500,000, 优选低于 400,000, 更优选在 250,000-350,000 的范围内。所述丙烯酸类共聚物的 T_g 优选低于 -30°C , 更优选低于 -35°C 。 T_g 表示玻璃化转变温度, 其可通过差示扫描量热法 (DSC) 测定。

[0032] 可用于本发明中的丙烯酸类共聚物包括通常用于粘合剂 (尤其是压敏粘合剂) 的那些丙烯酸酯-乙烯基羧酸共聚物, 其可以是按照文献制备的, 例如 US 2011/0104486 中所述的丙烯酸类共聚物; 也可以是市售的, 例如可得自 Soken Kagaku 公司的 SK-Dyne® 1717DT。

[0033] 可用于制备本发明的丙烯酸类共聚物的一些示例性 (甲基) 丙烯酸酯包括但不限于 (甲基) 丙烯酸烷基酯。术语“烷基”指烷烃的一价基团, 其可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 并且通常具有 1 至 20 个碳原子。在一些实施例中, 烷基含有 1 至 18 个、1 至 12 个、1 至 10 个、1 至 8 个、1 至 6 个或 1 至 4 个碳原子。烷基的例子包括但不限于: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基和乙基己基。

[0034] 可用于制备本发明的丙烯酸类共聚物的一些示例性乙烯基羧酸包括但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸和丙烯酸- β -羧乙酯。一般来讲, 本发明的丙烯酸类共聚物包含至少 3 重量% (wt%) 或至少 4wt% 的乙烯基羧酸共聚单体单元。通常, 该丙烯酸类聚合物包含不超过 10wt%、甚至不超过 8wt%、或者不超过 5wt% 的乙烯基羧酸共聚单体单元。优选的是, 所述丙烯酸类共聚物包含 3-8wt% 的所述乙烯基羧酸共聚单体单元。

[0035] 所述粘合剂组合物可包含 20-50wt% 的所述丙烯酸类共聚物。例如, 相对于所述粘合剂组合物的重量计算, 所述丙烯酸类共聚物的量可为 20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt% 或 50wt%。

[0036] 增韧剂

[0037] 可用于本发明的增韧剂含有选自羟基、羧基和氨基的官能团 (这些官能团均为极性的官能团), 并且具有非极性碳链。优选的是, 所述官能团位于增韧剂分子链的末端。

[0038] 术语“非极性碳链”是指以若干个相连的碳原子构成的碳链为基本骨架, 不含有极性官能团或侧链的多聚体链。所述增韧剂的非极性碳链优选衍生自不饱和烯烃, 例如丁二烯、乙烯、戊二烯、或它们的组合。

[0039] 在本发明中, 增韧剂除了改善固化产物的韧性以外, 还起到架桥剂的作用。分子的极性对物质溶解性有很大影响。极性分子易溶于极性溶剂, 非极性分子易溶于非极性溶剂, 也即“相似相溶”。其中, 所述增韧剂由于具有非极性碳链, 因而能很好地与组合物中的其他非极性成分相容。如果增韧剂还包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯橡胶 (SBS 橡胶), 则所述增韧剂的非极性碳链还能很好地与 SBS 橡胶相容。同时, 由于所述增韧剂包含选自羟基、羧基和氨基的官能团 (例如端官能团), 因而能够与交联剂反应, 化学结合到聚丙烯酸体系中。

[0040] 优选的是, 所述增韧剂包含端羟基聚二烯烃 (尤其是端羟基聚丁二烯, 即 HTPB) 和聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯橡胶 (SBS 橡胶) 的组合。

[0041] 端羟基聚二烯烃 (如 HTPB) 的羟基含量优选至少为 1mmol/g。通常, 端羟基聚二烯烃 (如 HTPB) 的羟基含量不超过 1.5mmol/g。术语“羟基含量”是指每克树脂中所含羟基的摩尔数。

[0042] 端羟基聚二烯烃（如 HTPB）的数均分子量 M_n 优选为 2300–4500，例如约 2500，2800，3000，3500，4000。

[0043] 端羟基聚二烯烃可以是市售的，例如可得自 Qilong Chemical 有限公司的 Qilong® HTPB。相对于所述丙烯酸类共聚物的重量计算，所述端羟基聚二烯烃（如 HTPB）的量可为 20–50wt%，例如为 20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt% 或 50wt%。

[0044] SBS 橡胶可以是市售的，例如可得自科腾 (Kraton) 公司的 Kraton® D1101K，其含有约 16wt% 的聚苯乙烯嵌段，并且含有约 31wt% 的二嵌段。所述粘合剂组合物可包含 5–35wt% 的 SBS 橡胶。例如，相对于所述粘合剂组合物的重量计算，所述 SBS 橡胶的量可为 5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%。

[0045] 在本发明的粘合剂组合物中，增韧剂的总量不超过 65wt%。优选的是，所述粘合剂组合物包含总量在 10–65wt% 之间的增韧剂。例如，相对于所述粘合剂组合物的重量计算，增韧剂的总量可为 10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、55wt%、60wt%、65wt%。

[0046] 增粘树脂

[0047] 可用于本发明的增粘树脂包含 T_g 至少为 20°C 的高 T_g 增粘树脂、以及 T_g 不超过 0°C 的低 T_g 增粘树脂。

[0048] 高 T_g 增粘树脂具有至少 20°C 的 T_g ，因而在室温下通常是固体，优选的是，其 T_g 至少为 40°C 或 60°C，更优选为 85°C 或更高。示例性的高 T_g 增粘树脂包括萜烯、脂肪族或芳香族改性的含 5–9 个碳原子的烃、以及松香酯。在一些实施例中，由于与丙烯酸类共聚物的相容性随烃分子量的增加而降低，因此可优选具有较低分子量的烃。在一些实施例中，高 T_g 增粘树脂的重均分子量 M_w 在 500 至 2000 之间。在一些实施例中，高 T_g 增粘树脂的重均分子量不大于 1500，在一些实施例中，不大于 1000，或者在一些实施例中甚至不大于 800。

[0049] 低 T_g 增粘树脂具有不超过 0°C 的 T_g ，例如不超过 -10°C，或者甚至不超过 -20°C。一般来讲，由于与丙烯酸类共聚物的相容性随分子量的增加而减小，因此可优选具有较低分子量的化合物。示例性的低 T_g 增粘树脂包括萜烯酚醛树脂、萜烯、脂肪族或芳香族改性的含 5–9 个碳原子的烃、以及松香酯。在一些实施例中，低 T_g 增粘树脂具有在 300 至 1500 之间的重均分子量 M_w 。在一些实施例中，低 T_g 增粘树脂的重均分子量不大于 1000，在一些实施例中不大于 800，或者甚至不大于 500。

[0050] 优选的是，在所述粘合剂组合物中，高 T_g 增粘树脂与低 T_g 增粘树脂的重量比为 1:1 至 8:1，更优选为 2:1 至 4:1。所述粘合剂组合物可包含总量在 30–45wt% 范围内的增粘树脂。例如，相对于所述粘合剂组合物的重量计算，增粘树脂的总量为 30wt%、35wt%、40wt%、45wt%。

[0051] 固化剂

[0052] 可用于本发明的固化剂为异氰酸酯类固化剂。所述异氰酸酯类固化剂包括本领域通常所用的那些具有至少 2 个异氰酸酯官能团的固化剂，例如二异氰酸酯和三异氰酸酯。例如，合适的二异氰酸酯的例子包括芳族二异氰酸酯，例如 2,6-甲苯二异氰酸酯、2,5-甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、亚甲基双（邻-氯苯基二异氰酸酯）、亚甲基二亚苯基-4,4'-二异氰酸酯、聚碳二亚胺改性的亚甲

基二亚苯基二异氰酸酯、(4,4-二异氰酸根合-3,3',5,5'-四乙基)二苯甲烷、4,4-二异氰酸根合-3,3'-二甲氧基联苯(邻-联甲氧基苯胺二异氰酸酯)、5-氯-2,4-甲苯二异氰酸酯和1-氯甲基-2,4-二异氰酸根合苯、芳族-脂族二异氰酸酯(例如间亚二甲苯基二异氰酸酯和四甲基-间亚二甲苯基二异氰酸酯)、脂族二异氰酸酯(例如1,4-二异氰酸根合丁烷、1,6-二异氰酸根合己烷、1,12-二异氰酸根合十二烷和2-甲基-1,5-二异氰酸根合戊烷)以及环脂族二异氰酸酯(例如亚甲基二亚环己基-4,4-二异氰酸酯、3-二异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯)和亚环己基-1,4-二异氰酸酯)。

[0053] 在本发明的粘合剂组合物中,固化剂提供丙烯酸类共聚物与增韧剂(如端羟基聚丁二烯)的交联。固化剂的用量根据具体的应用要求和体系而定,一般而言,如果固化剂的量过多,会导致丙烯酸类共聚物自交联;反之,如果固化剂的量过少,则增韧剂的极性官能团(如端羟基聚丁二烯的羟基)剩余,会导致体系粘性下降。因此,固化剂的量为能够有效地使粘合剂组合物固化的量。在所述粘合剂组合物中,相对于所述丙烯酸类共聚物的重量计算,所述异氰酸酯类固化剂的量通常不超过3wt%,例如为1wt%、1.25wt%、1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%。相对于所述含有选自羟基、羧基和氨基这些极性官能团的增韧剂(例如端羟基聚丁二烯)的重量,所述异氰酸酯类固化剂的量通常至少为5wt%。

[0054] 本发明的粘合剂组合物还可以任选地包含其他添加剂,例如白色颜料等,视应用情况而定。

[0055] 在一个实施方案中,本发明的粘合剂组合物包含:20-50wt%的丙烯酸类共聚物,总量不超过65wt%(优选10-65wt%)的增韧剂,总量为30-45wt%的增粘树脂,以及能够有效地使该组合物固化的量(优选为大于0至不超过丙烯酸类共聚物重量的3wt%)的异氰酸酯类固化剂。优选地,所述增韧剂包含端羟基聚丁二烯和SBS橡胶的组合,所述端羟基聚丁二烯的量优选为丙烯酸类共聚物重量的20-50wt%,SBS橡胶优选为粘合剂组合物重量的5-35wt%,异氰酸酯类固化剂的量优选为端羟基聚丁二烯重量的至少5wt%。

[0056] 粘合剂制品及制备方法

[0057] 本发明的粘合剂制品包括由本发明的粘合剂组合物至少部分固化而形成的粘合剂层。可以采用本领域通常所用的固化条件,通过一定温度及时间,使异氰酸酯类固化剂中的异氰酸根与体系中的反应性官能团如羟基/羧基/氨基发生反应,形成氨基甲酸酯/酰胺/脲基团,由此将聚合物链之间至少部分交联,使得组合物固化。

[0058] 所述粘合剂制品还可包括用于承载粘合剂层的载体,在所述载体的一侧上承载有所述粘合剂层,或者在所述载体的相对两侧上分别承载有所述粘合剂层。所述载体可包含具有非极性碳链的弹性体,例如SBS、聚苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯弹性体(SEPS)和/或聚苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯弹性体(SIS)、异氰酸酯交联的HTPB。

[0059] 所述粘合剂制品还可包括隔离层,所述隔离层覆盖粘合剂层的外露表面。这样,在不使用的时候,所述隔离层可以起到保护所述粘合剂层的作用;而在使用时,可以将该隔离层剥离,以使其下面的粘合剂层暴露出来。

[0060] 隔离层可使用任何合适的隔离衬片。合适的隔离衬片的例子包括纸张,如离型纸(例如涂有聚乙烯的PCK离型纸),或聚合物膜,如聚乙烯、聚丙烯或聚酯。可将衬片的至少一个表面用隔离剂(例如有机硅、含氟化合物或其他低表面能的隔离材料)处理,从而形成

隔离衬片。

[0061] 根据初粘力测试标准 PSTC-6 进行测试,本发明的粘合剂在未拉伸状态下的初粘力与拉伸至 300%应变时的初粘力之比可在 3 以上,优选在 5 以上,甚至为 6 或 7 或更高。

[0062] 本发明的粘合剂在 65°C 和 95% 相对湿度的条件下老化 72 小时后,根据初粘力测试标准 PSTC-6 进行测试,所述粘合剂在未拉伸状态下的初粘力与拉伸至 300%应变时的初粘力之比可在 2.4 以上,优选在 5 以上,甚至为 6 或 7 或更高。

[0063] 本发明的粘合剂制品可以为单面胶带或双面胶带的形式。

[0064] 在一个实施方案中,本发明的胶带包括:包含弹性体的载体,以及位于所述载体的一侧或相对两侧上的粘合剂层,所述粘合剂层是由粘合剂组合物形成的,所述粘合剂组合物包含:

[0065] -20-50wt% 的丙烯酸类共聚物,其含有(甲基)丙烯酸酯单体单元和 3-8wt% 的乙烯基羧酸共聚单体单元;

[0066] -10-65wt% 的增韧剂,其包含端羟基聚丁二烯和 SBS 橡胶的组合;

[0067] -30-45wt% 的增粘树脂,其包含 T_g 至少为 20°C 的高 T_g 增粘树脂和 T_g 不超过 0°C 的低 T_g 增粘树脂,其中所述高 T_g 增粘树脂与所述低 T_g 增粘树脂的重量比为 1:1 至 8:1;和

[0068] -异氰酸酯类固化剂,其中所述异氰酸酯类固化剂的量不超过所述丙烯酸类共聚物重量的 3wt%,并且至少为所述端羟基聚丁二烯重量的 5wt%。

[0069] 优选的是,所述丙烯酸类共聚物的数均分子量 M_n 低于 500,000, T_g 低于 -30°C。

[0070] 优选的是,所述端羟基聚丁二烯的羟基含量为 1-1.5mmol/g,数均分子量 M_n 为 2300-4500,相对于所述丙烯酸类共聚物的重量计算,所述端羟基聚丁二烯的量可为 20-50wt%。

[0071] 优选的是,所述粘合剂组合物包含 5-35wt% 的所述 SBS 橡胶。

[0072] 优选的是,所述高 T_g 增粘树脂的 T_g 至少为 85°C,所述低 T_g 增粘树脂的 T_g 不超过 -20°C,所述高 T_g 增粘树脂与所述低 T_g 增粘树脂的重量比优选为 2:1 至 4:1。

[0073] 优选的是,所述弹性体选自 SBS、SEPS、SIS、以及异氰酸酯交联的端羟基聚丁二烯。

[0074] 图 1 示出了本发明粘合剂制品的一个实施方案的示意图。该粘合剂制品包括载体 1,位于载体 1 的上下两侧的粘合剂层 2,以及覆盖粘合剂层 2 的隔离层 3。

[0075] 本发明还提供了制备所述粘合剂制品的方法,其包括以下步骤:提供处于液体介质中的本发明所述的粘合剂组合物,得到涂布液;将所述涂布液涂覆在载体的一侧或相对的两侧上,形成涂层;以及将所述涂层至少部分固化,形成粘合剂层。

[0076] 所述液体介质可为任何合适的溶剂,一般为有机惰性溶剂,即,不与粘合剂组合物中的任意组分反应的有机溶剂,其实例包括但不限于甲苯。所述涂布液的固体含量根据粘合剂的配方以及涂布方法而定,通常在 10-50wt% 的范围内,更典型的为 20-40wt%,例如为 37-40wt%。所述载体包含具有非极性碳链的弹性体,例如 SBS、SEPS 和 / 或 SIS。

[0077] 可以采用本领域中通常所用的涂布方法和装置将所述涂布液涂覆在载体上。例如,这些涂布方法包括棒涂、刮涂、旋涂、辊涂、挤出涂覆、帘幕涂布等。

[0078] 涂层或粘合剂层的厚度视应用而定,例如,可为至少约 15 微米。载体的厚度可为 10 微米以上,例如为 40 微米。粘合剂(如双面胶带)的总厚度可在 0.1mm 以下。但是根据应用的需求,这些厚度也可以更高或更低。

[0079] 粘接基材的方法及所得的组件

[0080] 本发明提供了一种用于可移除地粘接基材的方法,其包括以下步骤:将可拉伸移除的粘合剂制品粘附到第一基材的表面的至少一部分上,其中所述粘合剂制品包括载体、以及位于所述载体的一侧或相对的两侧上的粘合剂层,所述粘合剂层是由本发明的粘合剂组合物至少部分固化而形成的;以及使第二基材与所述粘合剂层接触,使得所述第二基材通过所述粘合剂层与所述第一基材粘接,并且留有可供使用者抓握的把手。

[0081] 在所述粘合剂制品还包括隔离层的情况下,所述方法还包括在粘接之前,移除该隔离层以暴露出所述粘合剂层。

[0082] 所述方法还可包括通过抓握所述把手并进行拉伸,由此将所述粘合剂制品从所述第一基材和/或所述第二基材上拉伸移除。在修理或更换部件时,通过这样的拉伸移除操作,可以容易地按照需要将部件拆卸下来。所述拉伸的方向与所述第一基材和/或所述第二基材的表面之间的夹角可在 $0-90^{\circ}$ 的范围内,例如在 35° 以上、 50° 以上、 70° 以上。在电子行业中,由于受到操作空间的限制,所以大的拉伸移除角是特别有用的。

[0083] 本发明还提供了一种组件,其包括第一基材、第二基材、以及将所述第一基材和所述第二基材粘接到一起的粘合剂层,其中所述粘合剂层是由本发明的粘合剂组合物至少部分固化而形成的。

[0084] 本发明的粘合剂既适用于低表面能(20-35dyne)的基材,又适用于高表面能(高于35dyne)的基材。例如,所述基材的表面能可在20-65dyne的范围内。表面能可根据国际标准ISO 8296进行测定。

[0085] 本发明适用的基材可包括选自金属、陶瓷、聚合物、玻璃及各种油墨表面。因而,本发明可广泛应用于家居、电子、工业和其他领域中。由于本发明的粘合剂能够通过拉伸而从被粘的基材上移除,所以本发明特别适合应用于智能手机、平板电脑和其他新兴电子领域中,例如可用于电池或电子部件(例如触摸屏等)的安装和拆卸(修理或更换)。

[0086] 本发明人发现,通过选择特定丙烯酸类共聚物的种类和比例,同时与增韧剂结合,并添加高 T_g 和低 T_g 的增粘树脂,可以配制成 T_g 相对较宽的丙烯酸粘合剂,其对不同表面能的基材均能提供优良的粘接力。根据ASTM D3330进行 180° 剥离粘接强度测试(下文将进一步描述),本发明粘合剂的粘接强度可为至少0.5N/mm,优选为至少0.7N/mm,甚至为1N/mm或更高。根据抗跌落性能测试(下文将进一步描述),以粘合剂失效时的跌落高度表征粘接强度,本发明粘合剂的粘接强度可在15cm以上,优选为20cm以上,甚至为25cm、35cm或更高。

[0087] 本发明的粘合剂具有“拉伸致粘结强度降低”的特性(即,可拉伸移除性),因此能够拉伸移除。在拉伸过程中粘合剂的粘结强度越低,在脱粘过程中胶带就越不容易损坏。根据ASTM D3759进行拉伸强度测试(下文将进一步描述),本发明粘合剂的断裂拉伸强度可在20MPa以上,优选为30MPa以上;断裂伸长率可在750%以上,优选为1000%以上。根据PSTC-6进行初粘力测试(下文将进一步描述),本发明的粘合剂在未拉伸状态下的初粘力与拉伸至300%应变时的初粘力之比可在3以上,优选在5以上,甚至为6或7或更高。根据拉伸移除性能测试(下文将进一步描述),本发明的粘合剂的拉伸移除比可在80%以上,优选在90%以上,95%以上,甚至高达100%。

[0088] 本发明的粘合剂还具有显著改善的耐湿/热老化性能。在 65°C 和95%相对湿度

的条件下老化 72 小时后,本发明的粘合剂仍然能够基本上保持上述的粘结强度和可拉伸移除性。

[0089] 以上通过代表性而非限定性的方式描述了本发明的示例性实施方案。本领域技术人员可设计出其它多种改变形式和实施方案,它们也涵盖在本发明公开原理的范围和精神之内,因此也在本发明的保护范围内。

[0090] 本发明的各个方面、各个实施方式的技术特征可以相互组合,例如,涉及粘合剂组合物的各个特征也相应地适用于粘合剂制品和组件。本文引述的专利文献和出版物的全部公开内容以引用的方式并入本文,如同每一份被单独并入本文一样。另外,虽然有些实施方案和部件以标号“第一”、“第二”等来叙述,但是应当理解的是,使用这些标号是为了便于叙述,而不是暗示优先次序。在本文中,“粘合剂”和“粘合剂制品”可互换使用;另外,在提及含量百分比时,是基于固含量来说的,即,溶剂的量不计算在内。

[0091] 在本申请的说明书和权利要求书中,某一名词前所用的“一种”、“该”、“所述”或未指明数量的情况包括所指对象多于一个的情况,除非所述内容明确表示为其它含义。例如,组合物包含增韧剂包括将一种或多种增韧剂用于所述组合物中的情况。

[0092] 除非另外指明,否则本文中使用的表示特征尺寸、数量和物理特性的所有数字均应该理解为在所有情况下均是由术语“约”来修饰的。因此,除非有相反的说明,否则说明书和权利要求书中列出的数值参数均是近似值,本领域的技术人员能够利用本文所公开的教导内容寻求获得的所需特性,适当改变这些近似值。另外,除非特别指明,否则由端值表示的数值范围包括该端值、以及该范围内的所有子范围和数值(例如,20-50wt%包括20wt%、30wt%、50wt%、20-35wt%等)。

[0093] 除非特别指明,否则在实施例和本文的其余部分中所述的所有的份数、百分率、比例等都按重量计算。

[0094] 实施例

[0095] 测试方法

[0096] 拉伸强度测试:按照国际标准 ASTM D3759 进行拉伸强度测试,测试所用的仪器为 Instron(4465 型)拉伸仪,夹头速度为 304.8mm/min,粘合剂样品尺寸为 12.7mm×25.4mm。

[0097] 180° 剥离粘接强度测试:按照国际标准 ASTM D3330 进行 180° 剥离粘接强度测试,测试所用的仪器为 IMASS SP-200 滑动/剥离测试仪(可得自 IMASS, Inc., Accord, MA),测试速度为 12inch/min。

[0098] 初粘力测试:根据测试标准 PSTC-6,采用滚球法(rolling ball method)进行初粘力测试(测量表面粘性)。测试所用的仪器主要有:斜面、钢球、以及规定的不锈钢基材。使 5.6g 的钢球(直径为 11mm)沿着该斜面(高度:65mm,倾斜角:21.5°)滚动到粘合剂样品上。由于粘合剂样品具有粘附作用,所以会阻碍钢球滚动,直至使钢球停止滚动。以钢球在粘合剂样品表面上滚过的距离(以下称为“钢球滚动距离”)来衡量初粘力。因此,初粘力与钢球滚动距离成反比。

[0099] 按照上述方法分别测试粘合剂样品在初始状态和拉伸至 300%应变时的钢球滚动距离,分别记为 L_{ini} 和 $L_{300\%}$,因此,粘合剂样品在未拉伸状态下的初粘力和拉伸至 300%应变时的初粘力之比为 $L_{300\%}/L_{ini}$ 。

[0100] 拉伸移除性能测试:用 90mm×20mm×0.1mm(长×宽×厚)的粘合剂样品粘接两

个测试块,并留出一个把手,采用 Instron(4465 型)拉伸仪,在夹头速度为 12inch/min 的条件下,以 90° 拉伸角对该粘合剂样品进行拉伸移除性能测试。以干净移除的样品相对于总的被测样品的百分比(%)来衡量拉伸移除的可靠性。在实施例 1 中,分别在以下两种条件下进行拉伸移除性能测试:1) 原始样品;2) 在 65°C 和相对湿度 (RH) 95% 的条件下老化 72 小时的样品。

[0101] 抗跌落性能测试:采用如图 2 所示的装置,用 60mm×20mm 的粘合剂样品进行抗跌落性能测试。所述装置包括底座 1,由底座 1 支撑的支杆 2,以及位于支杆 2 顶端的支撑块 6,底板 3 用固定螺丝 7 固定到支撑块 6 上,4 个 0.5kg 的重物由所述粘合剂样品粘接到底板 3 上。从初始高度 5cm 开始,以每次 5cm 的增量逐步加大跌落高度,观察样品失效时的跌落高度 (height of failure, 简称为 HOFF)。粘合剂样品如果有任何部分表现出失效/剥离均记为失效。

[0102] 材料说明

[0103] 以下实施例和对比例所用的材料说明如下:

[0104]

材料	说明
Sk-Dyne® 1717 DT	丙烯酸类共聚物, 得自 Soken Kagaku
Qilong® HTPB	端羟基聚丁二烯, Mn: 2300~2800, 羟基含量: 1mmol/g, 得自 Qilong Chemical
Regalite® C8010	氢化的液态 HC 树脂, 得自 Eastman
Kraton® D1101K	SBS, 含有 16% 的聚苯乙烯嵌段并含有约 31wt% 的二嵌段, 得自 Kraton
Piccolyte® A135	聚萘烯树脂, 软化点: 135°C, 得自 PINOVA
Desmodur® L-75	TDI 交联剂, 得自 Bayer
Thermogrip® H2187	SBS 树脂, 得自 Bostik
Kraton G1657	SEBS, 含有 13% 的聚苯乙烯嵌段和约 36% 的二嵌段, 得自 Kraton
Kraton G1650	SEBS, 含有 30% 的聚苯乙烯嵌段并且不含二嵌段, 得自 Kraton
Regalite S 1100	部分氢化的 HC 树脂, 软化点: 100°C, 得自 Eastman
Regalite R 1010	氢化的液态 HC 树脂, 得自 Eastman

[0105] 实施例 1-6

[0106] 按照表 1 所示的组成,制备实施例 1-6 的粘合剂样品。这些粘合剂样品的制备过程如下:除 TDI 交联剂以外,将其余所有成分加入到玻璃广口瓶中;加入甲苯制备出固体含量为 37-40% 的溶液,将广口瓶放在滚筒上过夜以进行混合;在涂布前将异氰酸酯交联剂加入到广口瓶中,并混合均匀,得到涂布液;用 15 厘米宽的刮刀式涂布机将涂布液涂覆在 40 微米厚的 SBS 载体 (D1101K, 可得自美国科腾公司) 的上下两侧上,将涂布机间隙设置成在干燥后形成每侧分别为 30 微米厚的粘合剂层;将样品置于烘箱中,在 90°C 下干燥 10-15

分钟,得到粘合剂样品,其为总厚度 100 微米的胶带。在进行测试前,将粘合剂样品用隔离衬片(涂有聚乙烯的 PCK 离型纸)覆盖,并且保存在 23℃、50% RH 的房间中 24 小时,然后剥离该隔离衬片进行性能测试。

[0107] 表 1 粘合剂的组成

[0108]

材料(wt%)\实施例	1	2	3	4	5	6
Sk-Dyne® 1717 DT	50	20	40	20	15	40
Qilong® HTPB	10	10	10	10	5.25	14.75
Regalite®C8010	10	10	20	5	5	10
Kraton® D1101K	5	0	5	0	0	10
Piccolyte® A135	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5
Desmodur® L-75	0.5	0.5	0.5	0.5	0.25	0.75
Thermogrip® H2187	0	35	0	40	50	0

[0109] 按照上文所述的测试方法对实施例 1-6 的粘合剂样品进行测试,测试结果如下表 2 和 3 所示。

[0110] 对比例 1

[0111] 按照实施例 1-6 所述的方式,采用专利文献 US2008/0271846A1 中所述的配方,用 70g 的 Kraton G1657、30g 的 Kraton G1650、65g 的 Regalite S 1100 和 85g 的 Regalite R1010 制成对比例 1 的粘合剂样品。按照与实施例 1-6 相同的方法进行测试,测试结果如下表 2 和 3 所示。

[0112]

表 2 室温条件下, 粘合剂的主要性能指标

例子	拉伸强度 MPa	伸长率 %	180°剥离粘接强度测试 N/mm				滚球测试 mm			拉伸移除性能测试 力(N)/可靠性(%)				HOFF cm	
			SS	AA	LSE	HSE	L _{ini}	L _{300%}	L _{300%/L_{ini}}	N	LSE+AA %	N	HSE+AA %	LSE+AA	HSE+AA
实施例 1	31.5	1105	1.1	0.89	0.81	1.03	4	27	6.75	5.5	100	5.8	100	35	45
实施例 2	35	1080	0.93	0.74	0.75	0.81	5	38	7.6	4.117	100	4.367	100	25	30
实施例 3	20	1100	0.91	0.75	0.66	0.8	3	9	3	5.1	80	5.3	80	15	30
实施例 4	41.75	750	0.65	0.51	0.53	0.623	8	35	4.375	4.65	100	4.886	100	15	15
实施例 5	32	820	0.5	0.42	0.67	0.45	9	45	5	4.2	80	3.6	80	10	5
实施例 6	35	1250	1	0.85	0.9	0.95	4	34	8.5	4.3	100	4.5	100	40	45
对比例 1	15	1300	0.8	0.7	0.65	0.8	5	35	7	3.2	100	3.1	100	15	15

[0113]

表 3 高温高湿条件 (65°C、90%RH) 老化 72 小时后, 粘合剂的主要性能指标

例子	拉伸强度 MPa	伸长率%	180°剥离粘接强度测试 N/mm				滚球测试 mm			拉伸移除性能测试力(N)/可靠性(%)				HOFF cm	
			SS	AA	LSE	HSE	L _{ini}	L _{300%}	L _{300%/L_{ini}}	LSE+AA	HSE+AA	LSE/AA	HSE/AA	LSE/AA	HSE/AA
实施例 1	27.5	1008	1.2	0.95	0.83	1.3	3	21	7.00	4.3	90	4.7	90	35	40
实施例 2	34.25	980	1.01	0.87	0.8	0.93	4	35	8.75	3.6	100	3.65	100	25	35
实施例 3	16.75	930	0.96	0.79	0.67	0.9	3	7.3	2.43	3.3	60	3.75	50	20	30
实施例 4	37.5	565	0.76	0.58	0.55	0.732	7	33	4.71	4.6	75	4.7	70	15	15
实施例 5	28	670	0.55	0.4	0.72	0.5	8	36	4.5	4.5	50	3.6	70	10	10
实施例 6	33	1090	1.1	0.9	1.1	1	4	32	8	4.5	100	4.5	100	45	45
对比例 1	9	900	0.85	0.73	0.7	0.9	5	24	4.8	3.5	50	3.5	40	15	15

注: 在表 2-3 中, SS: 不锈钢; AA: 阳极化处理的铝; LSE: 低表面能基材 (30~35dyne); HSE: 高表面能基材 (55~65dyne); 印刷油墨表面

[0114] 如上表所示, 各实施例对高、低表面能的基材均具有良好的粘接强度 (如 180° 剥离粘接强度测试结果所示)、以及良好的抗跌落性能, 并且表现出优于对比例 1 的拉伸强

度,即使经过苛刻的老化测试条件后也是如此。同时,它们都可以很容易地进行拉伸移除(如滚球测试结果所示),在一定的拉伸应变下粘合剂的初粘力显著下降,而且本发明的粘合剂样品在老化测试后显示出优于对比例 1 的拉伸移除性。

[0115] 因此,本发明的丙烯酸粘合剂适合于粘接多种多样的基材,包括低表面能基材和高表面能基材。所述粘合剂既能够提供足够的粘接强度,又可以通过拉伸而使其粘接强度明显下降,这样,在拉伸过程中,其粘接强度降低从而使拉伸移除容易实现,因此能够实现拉伸脱粘。另外,本发明的粘合剂还具有显著改善的抗老化性能。

[0116] 对本领域内的技术人员来说显而易见的是,可以在不脱离本发明范围和精神的前提下,对本发明进行各种修改和变化。



图 1

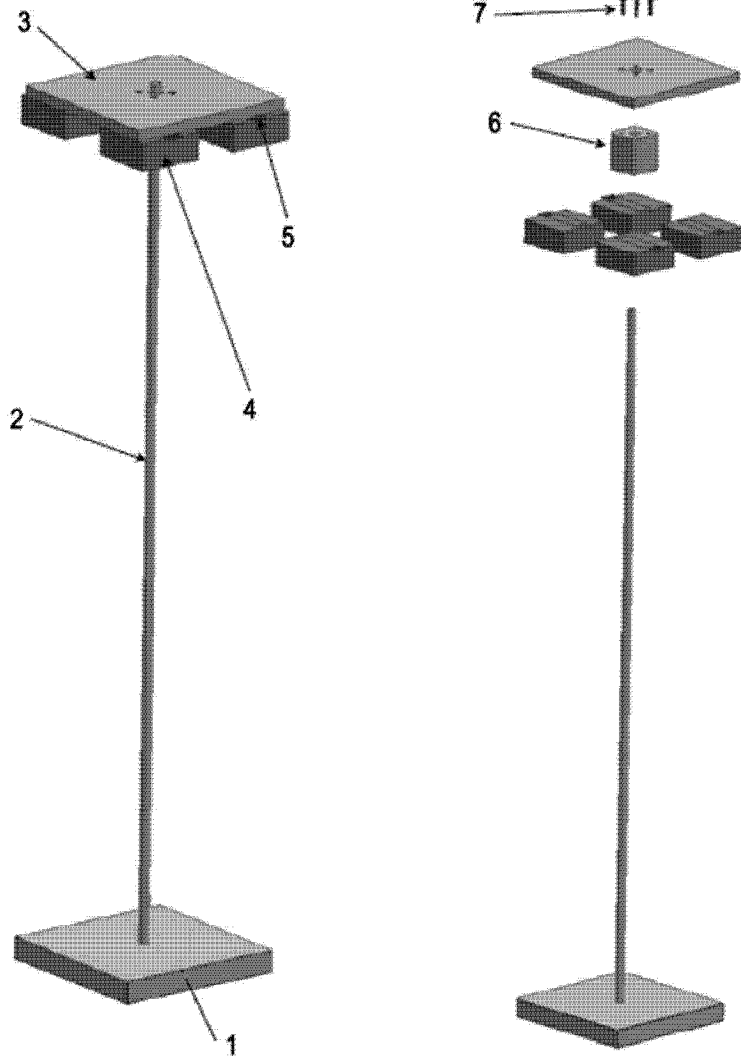


图 2